

**IV**  
**NITRATOS**

**IV. 1. Síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de los ligandos  $HL^0$ ,  $HL^1$  y Nitratos metálicos**

**a). Presentación:**

En este capítulo se estudiarán los diferentes productos obtenidos a partir de los ligandos  $HL^0$ ,  $HL^1$ , y las sales  $M(NO_3)_2$  ( $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ).

Los diferentes complejos aislados en este trabajo pueden agruparse en función de los tres tipos de productos finales, tal como se muestra en la tabla siguiente:

sal metálica	M:HL	complejos	
		$HL^0$	$HL^1$
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:1, 2:1, <b>1:2</b>	$Co(HL^0)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$Co(HL^1)_2(NO_3)_2 \cdot EtOH \cdot 1/4H_2O$
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1:1, <b>2:1</b> , <b>1:2</b>	$Ni(HL^0)_2(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$	$Ni(HL^1)_2(NO_3)_2 \cdot EtOH \cdot 1/2H_2O$
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	1:1, <b>2:1</b>  <b>1:2</b>	$Cu(HL^0)(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$ [ $Cu(HL^0)(NO_3)(H_2O)_2$ ]( $NO_3$ ) $Cu(HL^0)_2(NO_3)_2 \cdot 1/4H_2O$ [ $Cu(L^0)_2$ ]	$Cu(HL^1)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Tabla 1. Esquema de los complejos obtenidos con nitratos de  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  y  $Cu(II)$

De la observación de esta tabla puede **deducirse**:

- 1). No hay grandes diferencias de comportamiento cuando se trabaja con  $HL^0$  o  $HL^1$  excepto en el caso del  **$Cu(II)$**  ya que con  $HL^0$  ha sido posible obtener productos con dos estequiometrías diferentes, mientras que con  $HL^1$  se obtiene una sola estequiometría.
- 2). En todos los complejos estudiados en este capítulo el ligando es neutro, excepto en el compuesto  **$Cu(L^0)_2$**  que es aniónico.
- 3). En todos los compuestos obtenidos el ligando actúa como bidentado vía (**N N**) obteniéndose compuestos mononucleares.
- 4). En el caso de los complejos de  **$Co(II)$**  y  **$Ni(II)$**  se obtiene una sola estequiometría (un átomo metálico por dos moléculas de ligando) independiente de la relación M:HL de partida.

5). En los complejos sintetizados a partir de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{HL}^0$  se obtienen dos estequiometrias diferentes, dependiendo de la relación  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{HL}^0$  de partida, mientras que si se utiliza  $\text{HL}^1$  se obtiene una sola estequiometría  $\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

**b). Síntesis general de los Complejos:**

Los compuestos aislados en este caso, pueden agruparse según tres tipos de estequiometrias diferentes:

- 1).  $\text{M}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (M = Co(II), Ni(II) y Cu(II)) para  $\text{HL}^0$  y  $\text{HL}^1$
- 2).  $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$   
-  $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$  (monocristal)
- 3).  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  (monocristal)

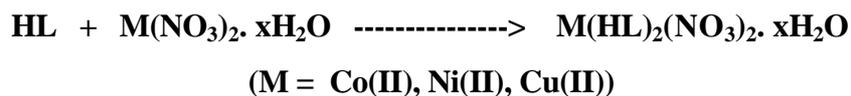
El método general empleado para la obtención de estos complejos, es el que aparece descrito en la literatura de nuestro grupo [1-3].

1). Para la síntesis de los complejos  $\text{M}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HL} = \text{HL}^0, \text{HL}^1$ ), se utiliza como disolvente etanol, el disolvente será siempre previamente desoxigenado en la línea de vacío.

Se preparan por separado las soluciones de ligando y de la sal metálica correspondiente.

Cuando se han preparado las dos soluciones, se añade la solución de la sal sobre la de ligando, se deja agitando bajo atmósfera de nitrógeno de 20 a 24 horas, para asegurar que la reacción sea completa.

*Etanol*



2). Para la preparación del compuesto  $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  se utiliza también como disolvente etanol, y se preparan las dos soluciones por separado.

Al añadir la solución de la sal sobre la solución que contiene el ligando, se forma inmediatamente un precipitado de color verde, que se deja en agitación (20 - 24) horas, a fin que la reacción sea completa.

Los productos finales se filtran, se lavan con etanol y se secan.

Este complejo puede obtenerse partiendo de una estequiometría metal : ligando **2:1** o **1:1**.

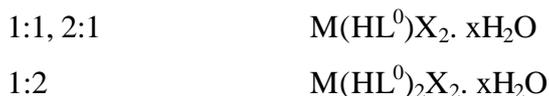
*Etanol*



3). El producto  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  es un producto cristalino, se ha obtenido a partir del compuesto  $\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en DMF, y por difusión en hexano durante (3 - 4) meses.

A la vista de estos resultados, se puede **concluir**:

- 1). Todos los compuestos tienen una nuclearidad igual a uno.
- 2). La relación M:HL utilizada para la síntesis de compuestos de Cu(II) condiciona la estequiometría del producto final en el caso de  $\text{HL}^0$ :



Mientras que en el caso de Co(II) y Ni(II) se obtiene una sola estequiometría sea cual sea la relación molar de partida.

- 3). Es de destacar la importancia del disolvente en la obtención de los productos finales.
- 4). La mayoría de los complejos con  $\text{HL}^1$ , cristalizan con una molécula de etanol.

## IV. 2. Conductividad de los complejos con Nitratos

### a). *Introducción:*

La determinación de la conductividad molar en solución, de un compuesto de coordinación en un disolvente conocido, se ha utilizado para obtener más información de la eventual implicación de los iones **nitrato** en la esfera de coordinación.

El trabajo experimental llevado a cabo para hallar la conductividad molar de los complejos con **nitratos**, es el mismo que el utilizado para los complejos con **haluros**.

Tal como se ha comentado en el capítulo anterior, los problemas esenciales, en el uso de esta técnica, es la influencia del disolvente a utilizar, ya que en algunos casos puede intervenir en la coordinación desplazando aniones. Por tanto hay que tener en cuenta las propiedades físicas y químicas de éstos, como son la constante dieléctrica, la viscosidad, la conductividad específica y la pureza<sup>[4]</sup>.

Diferentes estudios<sup>[5]</sup> indican que los valores de conductividad, dependen también del tamaño y de la carga de los iones presentes en solución. Por tanto hay que tener en cuenta todas las propiedades físicas y químicas de los iones en estudio, así como del disolvente, para poder dar resultados concluyentes.

Para poder saber a que tipo de electrolito pertenecen los complejos estudiados en este trabajo, ha sido necesario conocer los intervalos de conductividad característicos para cada tipo de electrolito y los criterios de utilización de un determinado disolvente.

Usando como disolventes *DMF* y *metanol*, según Geary, W.J. [ 6 ] los intervalos de conductividad molar según el tipo de electrolito son los siguientes.

disolvente	tipo de electrolito			
	1:1	1:2	1:3	1:4
metanol	80 - 115	160 - 220	290 - 350	450 *
DMF	65 - 90	130 - 170	200 - 240	300 *
DMSO	50 - 70	***	109	***

Tabla 2. Valores  $\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$  para diferentes tipos de electrolitos en solución  $10^{-3} \text{M}$

\* - Indica poca fiabilidad o no se encuentran valores determinantes.

**b). Experimental:**

**\* Complejos de Co(II):**

Se han hecho medidas de conductividad de los complejos de **Co(II)** en *metanol*, los resultados hallados se encuentran agrupados en la siguiente tabla:

complejo	disolvente	concentración molar x $10^3 \text{ M}$	conductividad molar ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	tipo de electrolito
$\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	metanol	0,99	150 - 154	(1:2)
$\text{Co}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$	metanol	2,27	103 - 109	(1:1)

Tabla 3. Conductividad molar de los complejos de **Co(II)** en *metanol*

Con los datos de conductividad obtenidos, se puede concluir que los complejos de **Co(II)** tanto con  $\text{HL}^0$  como  $\text{HL}^1$  son conductores, lo cual indica la no coordinación de los nitratos al metal.

**🍏 Complejos de Ni(II):**

Se han hecho medidas de conductividad de los complejos de **Ni(II)** en *metanol* y en *DMF*, los resultados hallados se encuentran agrupados en la siguiente tabla:

complejo	disolvente	concentración molar x $10^3 \text{ M}$	conductividad molar ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )	tipo de electrolito
$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	metanol	0,99	152 - 161	(1:2)
$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	metanol	3,11	101 - 106	(1:1)
	DMF	2,79	115 - 120	(?)

Tabla 4. Conductividad molar de los complejos de **Ni(II)** en *metanol* y *DMF*

? - los valores encontrados no son determinantes.

Con los datos de conductividad obtenidos, se puede concluir que los compuestos de **Ni(II)** son conductores, lo cual indica la no coordinación de los nitratos al metal.

En la bibliografía [5] se han encontrado numerosos estudios sobre diferentes tipos de electrolitos, usando como disolvente *metanol*. Algunos de los compuestos estudiados son los que se muestran a continuación (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SI (1) [7], Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (2) [8], [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br<sub>2</sub> (3) [9], [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]I<sub>2</sub> (4) [9], LaBr<sub>3</sub> (5) [5] cuyos valores de conductividad se encuentran agrupados en la *tabla 5*.

	compuesto N°:				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
tipo de electrolito	1:1	1:2	1:2	1:2	1:3
$\kappa_M$ ( $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	98 - 116	126 - 176	107 - 127	100 - 125	84 - 153

*Tabla 5. Intervalos de conductividad molar de algunos electrolitos en metanol*

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo *tabla 4* con los dados en la *tabla 2* y *tabla 5*, se ve que los valores de conductividad hallados para los complejos estudiados son concordantes con los hallados en la bibliografía.

### 🍏 Complejos de Cu(II):

Se han realizado medidas de conductividad en *DMF* y *DMSO* de todos los complejos de **Cu(II)**, los resultados hallados se encuentran agrupados en la siguiente tabla.

complejo	disolvente	concentración molar x 10 <sup>3</sup> M	conductividad molar ( $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	tipo de electrolito
Cu(HL <sup>0</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	DMF	0,98	94 - 98	( ? )
	DMSO	1,22	65 - 71	(1:1)
Cu(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 1/4H <sub>2</sub> O	DMF	0,99	93 - 97	( ? )
	DMSO	1,10	76 - 81	(1:1)
Cu(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	DMF	1,18	123 - 128	( ? )
	DMSO	2,36	76 - 78	(1:1)

*Tabla 6. Conductividad molar de los complejos de Cu(II) en DMF y DMSO*

? - Los valores encontrados no son determinantes.

Tal como se observa en la *tabla 6*, las medidas de conductividad en *DMF*, no aportan información definitiva sobre el tipo de electrolito presente en estos compuestos ya que los valores hallados para todos ellos están entre el electrolito (1:1) y el (1:2).

Por eso se han repetido las medidas de conductividad usando como disolvente *DMSO*, los resultados obtenidos son los que se muestran en la *tabla 6*.

Es necesario comparar los valores de conductividad encontrados experimentalmente con los dados en la bibliografía [2], pero no ha sido posible hallar intervalos bien definidos de conductividad cuando se usa como disolvente *DMSO*. En particular no ha sido posible encontrar en la bibliografía valores de conductividad de compuestos de **Cu(II)** en *DMSO*, que hayan hecho posible la comparación total de resultados.

Diferentes autores dan valores diferentes para los distintos electrolitos. Por ejemplo Greenwood y sus colaboradores [10] han dado para los electrolitos (1:1), un intervalo de 50 - 70  $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ; para electrolitos (1:2) no se encuentran datos y para los (1:3) el rango de  $\kappa_M$  tiene un valor medio de 109  $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$  [2].

A diferencia de los resultados hallados con *DMF* (no concluyentes) en el caso de utilizar como disolventes *DMSO*, y a pesar de todas las limitaciones, los valores hallados son próximos a los dados en la bibliografía para un electrolito (1:1).

### IV. 3. Espectroscopía IR de los complejos con nitratos (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ )

Los espectros IR de los complejos obtenidos a partir de los nitratos metálicos fueron registrados en estado sólido mediante:

- Pastilla de KBr entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Dispersión en nujol entre 1800 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ .
- Pastilla de polietileno entre 700 y 100  $\text{cm}^{-1}$ .

Todos estos espectros muestran las bandas características de los ligando ( $\text{HL}^0$ ,  $\text{HL}^1$ ), así como de los nitratos.

La presencia o no del ion nitrato en los complejos se pone de manifiesto en el conjunto de bandas centradas a 1385  $\text{cm}^{-1}$  (tal como se muestra, como ejemplo, en la (*Fig. 1*)).

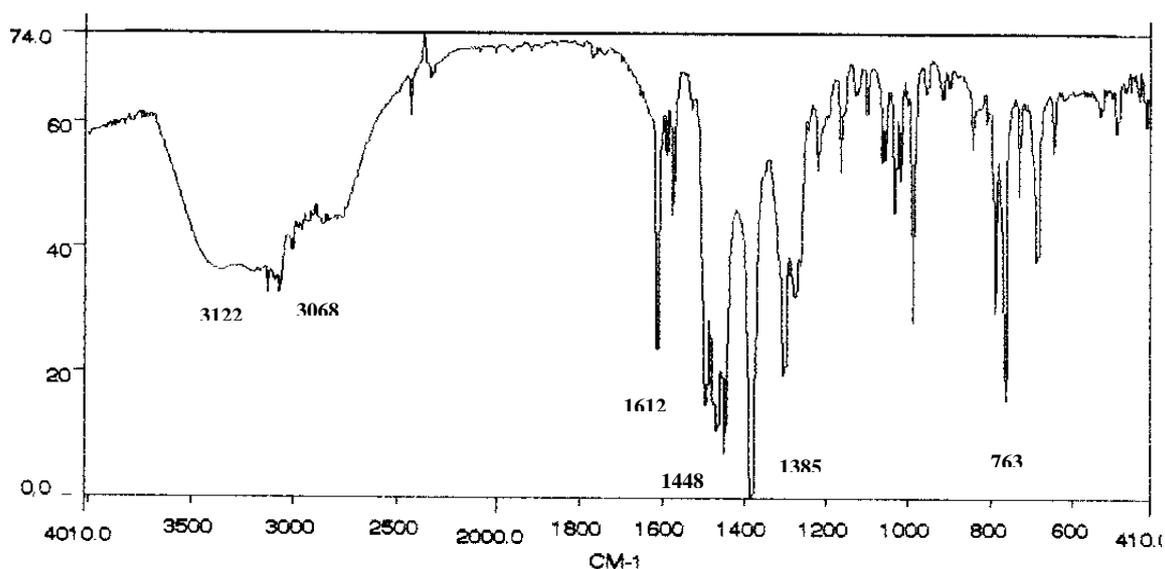


Fig. 1. Espectro IR del complejo  $\text{Co}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El estudio en detalle de las pequeñas bandas que aparecen entre  $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , son las que permitirán dilucidar cual es el tipo de coordinación que presenta el ion nitrato.

Para facilitar la interpretación, se analizan los espectros IR de los compuestos por zonas.

⊗ **Estudio entre  $4000\text{ - }2500\text{ cm}^{-1}$ .**

En esta zona, se observa en todos los casos una banda de intensidad media y bastante ancha. Esta banda se extiende desde  $3600\text{ cm}^{-1}$  hasta  $2500\text{ cm}^{-1}$ , superponiéndose las bandas de tensión:

Del grupo (O-H) del agua <sup>[11]</sup>.

Del grupo (N-H) del pirazol <sup>[1,2]</sup>.

De los enlaces (C-H) aromáticos y alifáticos <sup>[1,2]</sup>.

Este hecho dificulta la asignación de cada una de ellas, y especialmente de la banda  $\nu(\text{N-H})$ .

De todas ellas, sólo pueden destacarse, unas bandas débiles y agudas a  $3200\text{ - }3100\text{ cm}^{-1}$  y a  $3065\text{ cm}^{-1}$  (Anexo A1.3, Fig. 1 - 7), excepto en el compuesto  $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$  en el que estas bandas aparecen desplazadas a frecuencias superiores ( $3212$  y  $3096\text{ cm}^{-1}$ ) (Anexo A1.3, Fig. 4).

Las de mayor frecuencia se asocian a las vibraciones  $\nu(\text{N-H})$  <sup>[11, 12]</sup>, y las de menor a las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$  aromáticas <sup>[1, 2, 13]</sup>.

⊗ **Estudio entre 2500 - 1600 cm<sup>-1</sup>.**

El estudio de esta zona permite conocer las bandas relacionadas con los aniones nitratos, y determinar el tipo de coordinación que presenta este ión en cada complejo.

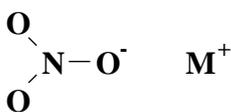
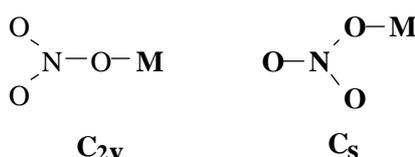
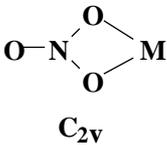
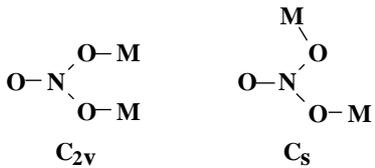
Lever, Mantovani y Ramaswamy <sup>[14]</sup>, han hecho numerosos estudios sobre el número y las energías relativas de las combinaciones de las frecuencias de los grupos **nitrato** en varios complejos.

Para hacer un estudio completo, se ha de tener en cuenta la naturaleza del metal, su número de oxidación, así como la geometría de la molécula <sup>[15]</sup>. Los estudios llevados a cabo hasta el momento muestran la existencia de dos zonas bien definidas <sup>[14-15]</sup>:

- La primera aparece entre 2400 cm<sup>-1</sup> y 2000 cm<sup>-1</sup>, y se caracteriza por la presencia de bandas débiles y anchas, difícilmente asignables en la mayoría de los casos.

- En la segunda región, las bandas son mas intensas y bien definidas, apareciendo alrededor de 1750 cm<sup>-1</sup>.

Un estudio más detallado de las diferentes coordinaciones del ión nitrato al metal, muestra la existencia de cinco coordinaciones diferentes <sup>[14-16]</sup>:

Iónico		D <sub>3h</sub>
Monodentado		C <sub>2v</sub> o C <sub>s</sub>
Bidentado		C <sub>2v</sub>
Puente		C <sub>2v</sub> o C <sub>s</sub>

Esquema 1. Diferentes formas de coordinación del ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

1). Iónico: se observa una sola banda aguda y relativamente intensa alrededor de  $1760\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2) que se asigna a la combinación de tensión simétrica  $\nu_1(A_1', D_{3h})$  y a la de flexión doblemente degenerada en el plano  $\nu_4(E', D_{3h})$  [17, 18].

2)- Monodentado, bidentado: se observan dos bandas. Cuando el ión nitrato se coordina, disminuye la simetría de ( $D_{3h}$ ) a ( $C_{2v}$ ) o a ( $C_s$ ), la doble degeneración bending en el plano  $\nu_4(E', D_{3h})$  se desdobra en dos componentes  $\nu_4(A_1$  y  $B_2, C_{2v})$ , y la combinación de los dos modos con el stretching simétrico  $\nu_1(A_1, C_{2v})$  o  $\nu_1(A_1', D_{3h})$  se refleja con la aparición de dos frecuencias de absorción (Fig. 2).

En este caso, para diferenciar entre estos modos, hay que tener en cuenta la separación de las bandas, siguiendo el orden [14].

$$\text{bidentado} > \text{monodentado} > \text{mixto}$$

También hay que tener en cuenta la diferencia en la intensidad de estas bandas, las cuales decrecen en el siguiente orden.

$$\text{iónico} > \text{monodentado} > \text{bidentado}.$$

3). Mixto: aparecen además de las dos bandas ya comentadas, otras bandas a mas baja frecuencia [14].

4). Por último, este ion podría intervenir como puente intra o intermolecular haciendo de vínculo de unión entre dos centros metálicos o entre un centro metálico y otro átomo (Esquema 1).

Las bandas correspondientes a los distintos tipos de coordinación del ion nitrato en diferentes complejos se muestran en la siguiente figura [14]:

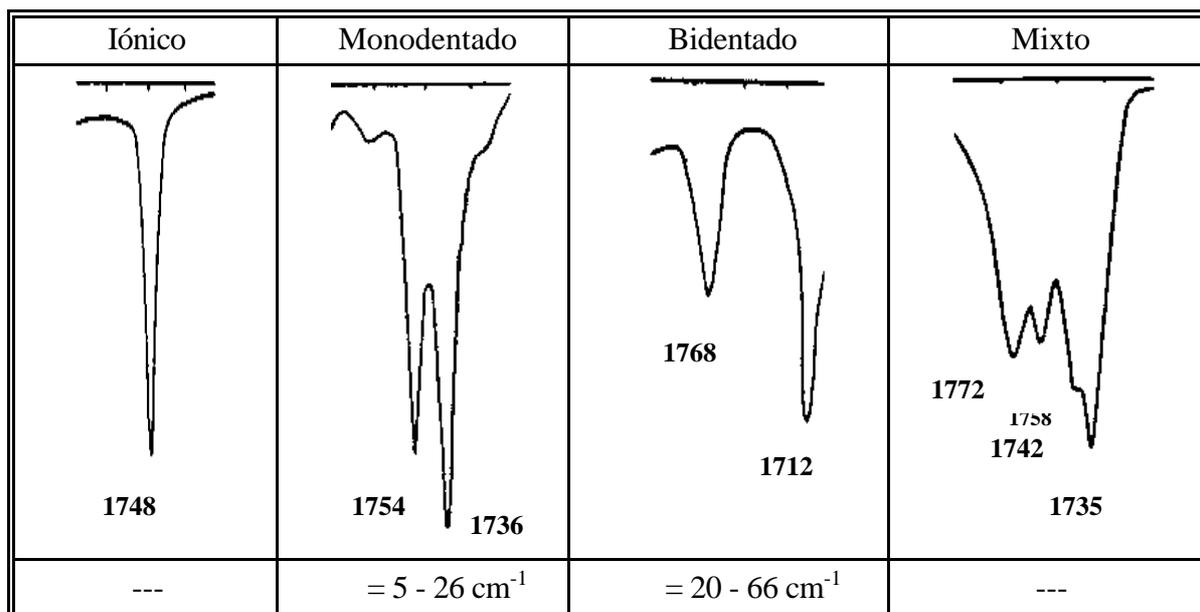


Fig. 2. Bandas que presentan los distintos tipos de coordinación del ion  $\text{NO}_3^-$

A continuación se hará un estudio, para averiguar el tipo de coordinación que presenta el ion nitrato en los complejos estudiados en este trabajo.

Para profundizar en el estudio de la coordinación de este ion nitrato, ha sido necesario registrar la zona entre 1800 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  con soporte de nujol.

Las diferentes bandas que han sido identificadas se muestran en las (Fig. 3 y 4).

- Para los compuestos con  $\text{HL}^0$ .

$\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$
<b>1769, 1741</b>	<b>1769</b>	1770, 1749, 1735, 1715	<b>1767, 1750, 1734, 1717</b>
=28	---	=21, 14	=17, 16
monodentado	iónico	mixto	mixto
$1(A_1) + 4(A_1)$ y $B_2$ en $C_{2v}$	$1(A_1') + 4(E')$ en $D_{3h}$	$3(E') + 4(E')$ en $D_{3h}$	$1(A_1') + 4(E')$ en $D_{3h}$

Fig. 3. Bandas observadas en los diferentes complejos aislados con  $\text{HL}^0$

- Para los compuestos con HL<sup>1</sup>.

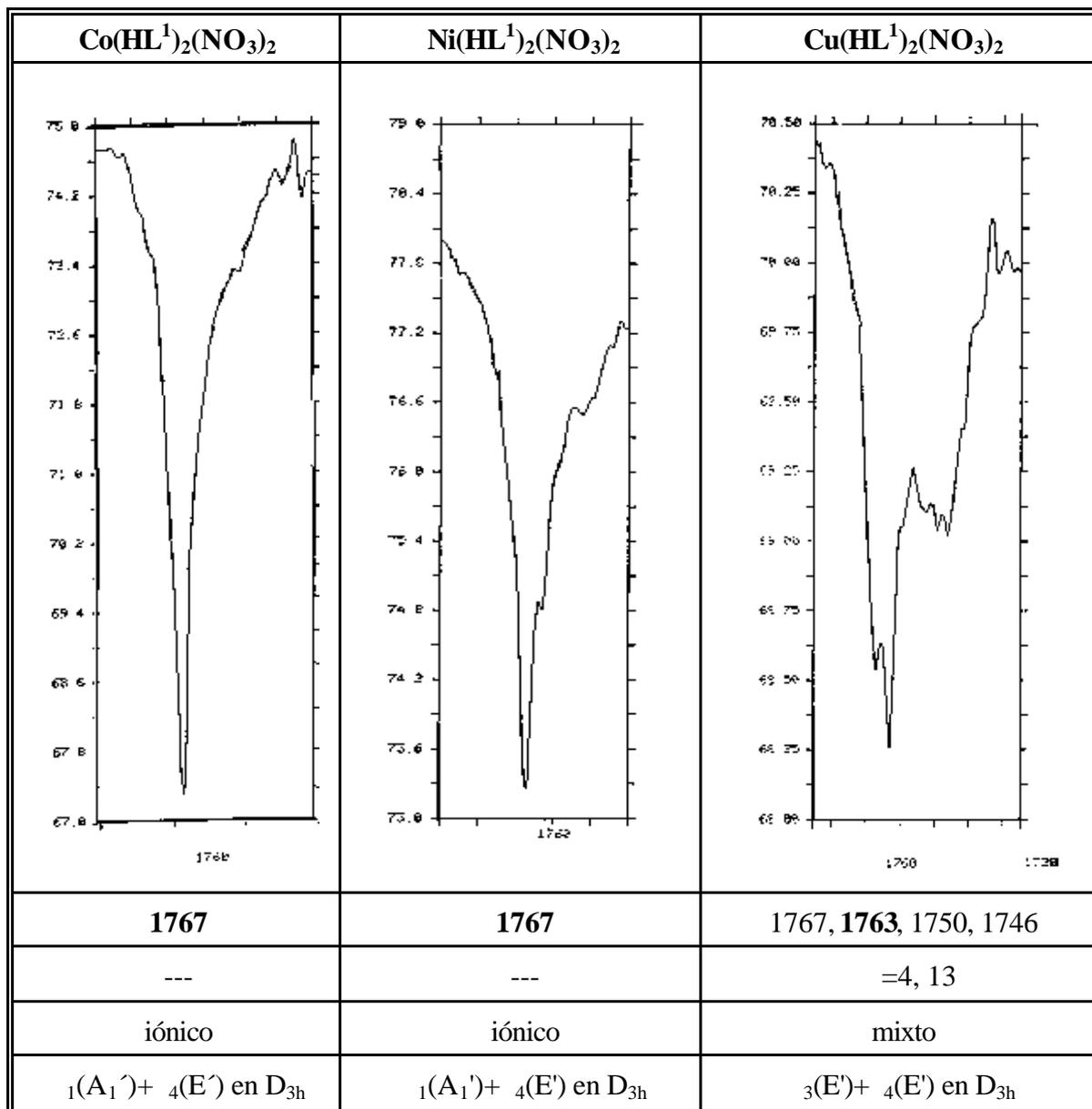


Fig. 4. Bandas observadas en los diferentes complejos aislados con HL<sup>1</sup>

El estudio de esta zona permite dividir los complejos según la coordinación del ion nitrato en 3 grupos:

- 1). Los compuestos en los que el NO<sub>3</sub><sup>-</sup> es iónico Ni(HL<sup>0</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en todos ellos se observa una banda centrada a 1767 cm<sup>-1</sup>.
- 2). Los compuestos en los que hay NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con diferentes tipos de coordinación (mixtos), Cu(HL<sup>0</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(HL<sup>0</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Cu(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Entre todos ellos hay que destacar el compuesto  $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$  para el cual ha sido posible resolver la estructura cristalina por difracción de Rayos-X, y se ha podido demostrar la existencia de dos tipos de  $\text{NO}_3^-$ , iónico y monodentado. La presencia de  $\text{NO}_3^-$  iónico por espectroscopía IR se pone de manifiesto en la banda intensa que aparece a  $1767\text{ cm}^{-1}$ , no siendo posible por esta técnica distinguir que otro tipo de  $\text{NO}_3^-$  hay presente si monodentado o bidentado.

Por comparación de los espectros IR, puede decirse que la coordinación de los  $\text{NO}_3^-$  en el  $\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$  es similar a la ya comentado para  $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$ .

Un caso diferente lo presenta el compuesto  $\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$ , que aunque en la zona entre  $1800 - 1700\text{ cm}^{-1}$  aparecen un gran conjunto de bandas (mixto), no se observa la banda intensa centrada a  $1767\text{ cm}^{-1}$ , por tanto parece factible poder descartar la no presencia de  $\text{NO}_3^-$  iónico en este compuesto, y por tanto podría tratarse de un compuesto con nitratos monodentados y bidentados e incluso puentes.

3). Por último queda por comentar el compuesto  $\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$ , en el espectro IR de este compuesto aparecen dos bandas ( $1769, 1741\text{ cm}^{-1}$ ) con  $\nu = 28\text{ cm}^{-1}$ , este valor de  $\nu$  es frontera entre los encontrados para los monodentados y los bidentados, por tanto no permite distinguir cual de los dos tipos de  $\text{NO}_3^-$  hay presentes. Además una de las bandas aparece a  $1769\text{ cm}^{-1}$  (característica de los iónicos), por lo que tampoco puede destacarse la presencia de  $\text{NO}_3^-$  iónico.

De todo lo dicho, es de destacar la diferencia de comportamiento según el ion metálico, ya que cuando éste es Co(II) o Ni(II) parece que los  $\text{NO}_3^-$  presentan un sólo tipo de coordinación (iónico o monodentado), mientras que para los de Cu(II) la coordinación es mucho mas complicada, y ésto independientemente del ligando presente.

#### 🍷 Estudio entre $1650 - 800\text{ cm}^{-1}$ .

Entre  $1650$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ , los IR de los complejos son bastante similares, tanto los que contienen  $\text{HL}^0$  como  $\text{HL}^1$ . En esta zona aparecen las bandas más significativas del ligando. La posición de estas bandas y su posible asignación se encuentran resumidas en la *Tabla 12*.

Las bandas que se observan alrededor de ( $1616 - 1610\text{ cm}^{-1}$ ) y a ( $1577 - 1570\text{ cm}^{-1}$ ) intensas y agudas, se asignan a las vibraciones de tensión stretching de los anillos aromáticos  $\nu((C=C), (C=N))_{ar}^{[1,2]}$ . En los ligandos libres, estas bandas aparecen a números de onda superiores.

Por otra parte, se observan un conjunto de bandas distribuidas a lo largo del intervalo  $1516 - 900\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{HL}^0$  y  $1480 - 900\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{HL}^1$ . En este intervalo salen las vibraciones que caracterizan los anillos aromáticos y el anión  $\text{NO}_3^-$  <sup>[11]</sup>.

En todos los complejos, aparece una banda de intensidad media alrededor de  $1470\text{ cm}^{-1}$  debida a las vibraciones bending  $\delta(C=C)$  y  $\delta(C=N)$ .

Entre 1463 - 1384  $\text{cm}^{-1}$  aparecen bandas muy intensas, que junto a las que aparecen en el intervalo 1321 - 900  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen a diferentes vibraciones del grupo nitrato *Tabla 7, 8*.

La banda más intensa del espectro (1384  $\text{cm}^{-1}$ ), en todos los complejos, se asigna a la vibración de tensión stretching simétrica del citado grupo en su estado iónico  $\nu_3(E', \text{ en } D_{3h})$ .

Las otras bandas se asignan a las diferentes vibraciones de tensión stretching simétrica y asimétrica del grupo  $\text{NO}_3^-$  [11, 15, 16, 19]. Todas estas bandas se agrupan en las *Tablas siguientes*:

Frecuencias del ión nitrato en $\text{cm}^{-1}$				
Modo de vibración	$\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$
$3(E', D_{3h})$	1385	1386	1384	1384
$1(A_1, C_{2v})$	1304	1305	1306	1319
$4(B_2, C_{2v})$	1284	1273	1282	1283
$2(B_1, C_{2v})$	1033	1034	1031	1023

*Tabla 7. Frecuencias IR del grupo  $\text{NO}_3^-$  entre 1400-1000  $\text{cm}^{-1}$  para complejos con  $\text{HL}^0$*

Frecuencias del ión nitrato en $\text{cm}^{-1}$			
Modo de vibración	$\text{Co}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$
$3(E', D_{3h})$	1387	1384	1384
$1(A_1, C_{2v})$	1335	1335	1321
$4(B_2, C_{2v})$	1279	1278	1283
$2(B_1, C_{2v})$	1025	1024	1029

*Tabla 8. Frecuencias IR del grupo  $\text{NO}_3^-$  entre 1400-1000  $\text{cm}^{-1}$  para complejos con  $\text{HL}^1$*

Además, Sutton y Addison [16], estudiaron las vibraciones del  $\text{NO}_3^-$  en la zona 1500 - 1250  $\text{cm}^{-1}$  para sus distintas coordinaciones, en esta parte del espectro se distingue el grupo  $\text{NO}_3^-$  monodentado del bidentado.

Los datos se encuentran resumidos en la tabla siguiente:

$\text{NO}_3^-$ (monodentado)	$\text{NO}_3^-$ (bidentado)
1478 - 1410	1493 - 1476
1307 - 1278	1290 - 1263

Se ha intentado hacer una correlación entre los datos teóricos [16] y los hallados experimentalmente, pero en esta zona hay solapamiento de las bandas correspondientes a las

vibraciones de los ligandos con las del grupo  $\text{NO}_3^-$ , este hecho ha dificultado la interpretación total de los espectros.

🍏 **Estudio entre 800 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .**

En esta zona (*Anexo AI.3, Fig. 1-8*), los espectros presentan una notable similitud entre ellos, siendo de destacar en este caso dos bandas intensas y agudas alrededor de 785, 763  $\text{cm}^{-1}$  y 798, 766  $\text{cm}^{-1}$  para los complejos con  $\text{HL}^0$ ,  $\text{HL}^1$  respectivamente, estas vibraciones se asignan al bending  $\delta(\text{C-H})_{ar}$  fuera del plano <sup>[20]</sup>. Estas bandas se desplazan hacia frecuencias altas respecto a las mismas en los ligandos libres (781, 759 /  $\text{HL}^0$ , 789, 762 /  $\text{HL}^1$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Es de destacar que en todos los complejos aparecen bandas pequeñas, agudas y bien definidas, las cuales se encuentran entre 600-400  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se asignan a las vibraciones de tensión stretching  $\nu_{as}(\text{M-O})$  y  $\nu_{as}(\text{M-N})$  <sup>[10, 20 - 22]</sup> *Tabla 9*.

	M( $\text{HL}^0$ ) <sub>2</sub> ( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )			Cu( $\text{HL}^0$ )( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub>	M( $\text{HL}^1$ ) <sub>2</sub> ( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub> ( $\text{cm}^{-1}$ )			Cu( $\text{L}^0$ ) <sub>2</sub>
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)		Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	
(M-O) <sub>as</sub>	491	491	490	488	495	495	498	---
(M-N) <sub>as</sub>	---	---	---	---	440	438	439	---
	416	423	412	417	---	---	---	<b>420</b>

*Tabla 9. Frecuencias de las bandas  $\nu(\text{M-O})_{as}$  y  $\nu(\text{M-N})_{as}$  entre 600-400  $\text{cm}^{-1}$*

**IV. 4. Espectroscopía IR-lejano de los complejos con Nitratos (450 - 100  $\text{cm}^{-1}$ )**

Esta zona del espectro es difícil de interpretar (*Anexo AI.4, Fig. 1-8*), ya que las bandas que aparecen son en general poco definidas (tal como se muestra, como ejemplo, en la (*Fig. 5*)).

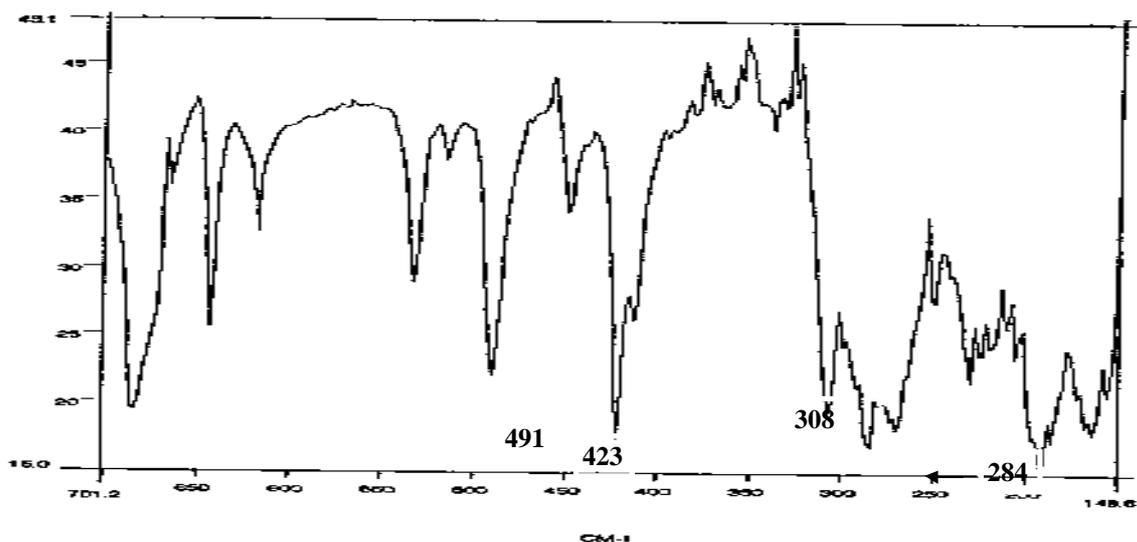


Fig. 5. Espectro IR del complejo  $Ni(HL^0)_2(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$

En este caso se intentará asignar las bandas  $\nu(M-ONO_2)$  y  $\nu(M-N)$ .

Nakamoto <sup>[19]</sup> da una clasificación general para la asignación de la banda  $\nu_s(M-N)$  en función del metal y del estado de oxidación.

- Co(III), Fe(II, III), Cr(I, II, III), V(0, II) y Ti(-I, 0) las frecuencias  $\nu_s(M-N)$  aparecen entre 390 - 300  $cm^{-1}$ .

- Co(0, I, II), Mn(-I, 0, II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)) las frecuencias  $\nu_s(M-N)$  aparecen entre 290 - 180  $cm^{-1}$ .

Por otra parte, J.H.Takemoto <sup>[23]</sup> localiza esta vibración a 230  $cm^{-1}$ , para Ni-N(piridina).

Veldhuis y sus colaboradores <sup>[24]</sup> la observan entre 235 y 210  $cm^{-1}$  para los metales (Co(II), Ni(II), Cu(II)) y el ligando N.N-bis-(pirazol-1-ilmetilo)aminoetano.

Existen en la bibliografía ejemplos <sup>[11, 12, 25]</sup>, en los que intervienen iones nitratos, los cuales muestran que las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(M-ONO_2)$  aparecen situadas a mayor número de onda que las  $\nu_s(M-N)$ .

A continuación se presenta una tabla, en la que se muestran diferentes complejos hallados en la bibliografía con sus respectivas vibraciones  $\nu(M-O)$  y  $\nu_s(M-N)$  y  $\nu(M-L)$ .

	(M-O)	(M-N)	(M-L)	Referencias
<i>cis</i> -[Co(Mebta) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	328, 300, 278, 266	245, 228	---	
<i>trans</i> -[Co(Mebta) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	265	206	345	[11]
<i>trans</i> -[Co(Mebta) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> ]	263	206	327	
[Ni(pdmp) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	335, 300, 260			[26]
Ni(M) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	---	368, 364	---	[27]
Ni(M) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)	271	---	---	
Cu(2-Mepy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	328, 281, 273, 266	247	---	[19]
Cu(2-Clpy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	340, 265, 261	253	---	
Cu(2-Brpy) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	339, 253, 247	240	---	

 Tabla 10. Datos bibliográficos de IR de diferentes complejos entre 400-100 cm<sup>-1</sup>

con: py = piridina ; Mebta = 1-metilbenzotriazol ; pdmp = 1-fenil-3,5-dimetilpirazol ; M = 2-metilaminopiridina N-óxido ; L = H<sub>2</sub>O, Metanol.

Haciendo una comparación entre los espectros de los complejos, los de los ligandos libres, el del complejo Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub> (sin nitratos ni H<sub>2</sub>O) y [Cu(HL<sup>0</sup>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>) se han realizado las siguientes asignaciones:

	M(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )			Cu(HL <sup>0</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	M(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )			Cu(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>
	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)		Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	
as(M-N)	---	---	---	---	440	438	439	---
	414	423	412	417	---	---	---	<b>420</b>
	---	---	--	---	374	378	376	---
s(M-O)	---	308	304	306	---	---	---	---
	284	284	284	---	---	284	---	---
	----	270	272	278	274	---	278	---
s(M-N)	256	250	244	250	---	240	248	<b>250</b>

 Tabla 11. Frecuencias de las bandas más características de los complejos entre 450-100 cm<sup>-1</sup>

De la observación de las *tablas 9 y 11* es de **destacar**:

1). Las bandas  $\nu(M-N)_{as}$  y  $\nu(M-N)_s$  halladas en estos complejos tienen la misma forma y posición que las ya comentadas en el *capítulo III*.

2). Respecto a las bandas  $\nu(M-O)$  son difíciles de identificar e imposible distinguir si se trata de la banda  $\nu(M-ONO_2)$  o  $\nu(M-O(H_2O))$ , ya que si se comparan los datos hallados en la bibliografía aparecen prácticamente en la misma posición *Tabla 10*.

De todos los complejos estudiados, es de destacar el compuesto  $[Cu(HL^0)(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)$  (estructura cristalina resuelta por difracción de Rayos-X), el cual contiene un  $NO_3^-$  iónico y un  $NO_3^-$  monodentado así como dos moléculas de  $H_2O$  coordinadas al metal.

### **Conclusión:**

Los estudios de IR son muchas veces incompletos, ya que es muy difícil discernir a partir de estos datos la coordinación del grupo en estudio, a causa de la superposición de diferentes bandas.

En el caso estudiado hay dos hechos a destacar:

a) En todos los espectros aparecen las bandas de ligando, con un cierto desplazamiento respecto a las correspondientes en los ligandos libres, hecho indicativo de que los ligandos están coordinados al metal.

b) Con respecto a los datos recopilados en este estudio, se ve que se han obtenido distintos tipos de coordinación del ion nitrato.

Por la forma, número de bandas, frecuencias a las que aparecen estos iones y comparándolos con los datos hallados en la bibliografía, se puede llegar a las siguientes conclusiones:

#### - Complejos con $HL^0$ .

-  $Co(HL^0)_2(NO_3)_2$  coordinación monodentada.

-  $Ni(HL^0)_2(NO_3)_2$  coordinación iónica.

-  $Cu(HL^0)_2(NO_3)_2$  y  $Cu(HL^0)(NO_3)_2$ , en ambos complejos, la coordinación del anión es mixta, aunque en el segundo de los complejos hay una fuerte componente iónica.

#### - Complejos con $HL^1$ .

-  $Co(HL^1)_2(NO_3)_2$  coordinación iónica

-  $Ni(HL^1)_2(NO_3)_2$  coordinación iónica

-  $Cu(HL^1)_2(NO_3)_2$ , la coordinación del anión es mixta, aunque en este caso se manifiesta una fuerte componente iónica.

Tabla 12. Frecuencias de las bandas más características de los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con nitratos, entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

Asignación	$\text{HL}^0$				$\text{HL}^1$		
	$\text{Co}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{HL}^1)_2(\text{NO}_3)_2$
(O-H)	3368	---	3436	3442	---	---	3436
(N-H)	3122	3122	3121	3212	3143-3105	3306-3200	3105
(C-H) <sub>ar</sub>	3068	3065	3065	3096	3063	3064	3064
(C-H) <sub>al</sub>	---	---	---	---	2870	2878	2870
((C=C), (C=N)) <sub>ar</sub>	1612	1613	1610	1616	1614	1615	1616
	1574	1574	1575	1573	1571	1571	1575
((C=C), (C=N)) <sub>ar</sub>	1494	---	---	1516	---	1495	---
	1466	1467	1468	1470	1474	1474	1476
	1448	1448	1450	1448	1462	1463	1463
$3(\text{E}', \text{D}_{3h})(\text{NO}_3^-)$	1385	1386	1384	1384	1387	1384	1384
$1(\text{A}_1, \text{C}_{2v})(\text{NO}_3^-)$	1304	1305	1306	1319	1335	1335	1321
$4(\text{B}_2, \text{C}_{2v})(\text{NO}_3^-)$	1284	1273	1282	1283	1279	1278	1283
$2(\text{B}_1, \text{C}_{2v})(\text{NO}_3^-)$	1033	1034	1031	1023	1025	1024	1029
(C-H) <sub>ar</sub>	785	785	786	787	798	798	798
	763	763	763	763	766	766	767
$as(\text{M-O})$	491	491	490	488	495	495	498
$as(\text{M-N})$	414	423	412	417	440	438	439

#### IV. 5. Estructura Cristalina del complejo $[\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$

La estructura cristalina del complejo  $[\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$  fue determinada por difracción de Rayos-X de un monocristal de color verde intenso, obtenido por evaporación del producto de fórmula empírica  $\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  disuelto en  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

##### Datos Cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$
Peso molecular	444,847 g/mol
Tamaño	0,5 x 0,2 x 0,1 mm
Sistema	Triclínico
Grupo espacial	$P \bar{1}$
Parámetros de la celda	$a = 8,349(3) \text{ \AA}$ $b = 10,362(1) \text{ \AA}$ $c = 10,689(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 66,52(1)^\circ$ $\beta = 88,12(1)^\circ$ $\gamma = 88,98(1)^\circ$
Volumen de la celda	$847,7(3) \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 2$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 13,5 \text{ cm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2\text{IF}(I)$ )	$R(F) = 0,034$ $R_w(F^2) = 0,095$
F(000)	454,0
Densidad	$1,743 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	$25 \text{ }^\circ\text{C}$
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

La vista en perspectiva de la estructura molecular del catión complejo  $[\text{Cu}(\text{HL}^0)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  se muestra a continuación (Fig. 6), en la que los átomos están numerados de acuerdo con la notación usada en el (Anexo II.5, tabla 8). Este dibujo está realizado mediante el programa “éster” [28]. Las distancias más significativas se encuentran recogidas en la tabla 13, mientras que en la tabla 14 se hallan los ángulos más relevantes.

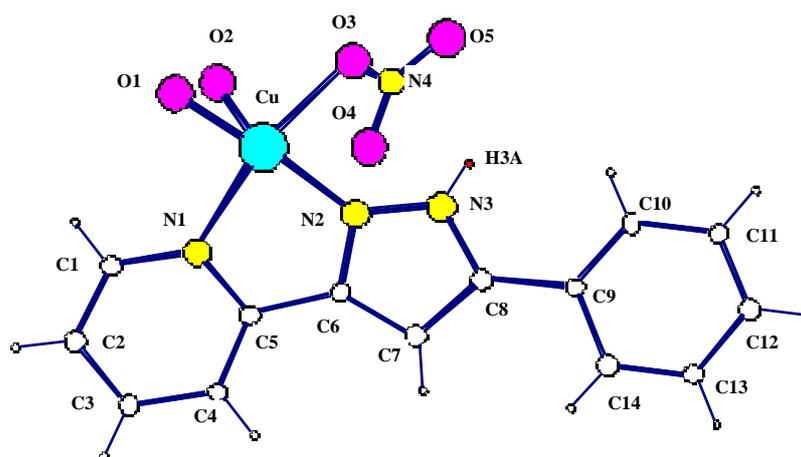


Fig. 6. Estructura del catión  $[Cu(HL^0)(NO_3)(H_2O)_2]^+$

La unidad cristalográfica independiente del ion complejo  $[Cu(HL^0)(NO_3)(H_2O)_2]^+$  está formada por un átomo de  $Cu^{2+}$ , un ligando  $(HL^0)$ , un anión  $NO_3^-$  y dos moléculas de  $H_2O$ .

El ligando está unido al centro metálico mediante un nitrógeno pirazólico y uno piridínico actuando en conjunto como un ligando bidentado. El grupo nitrato está unido al cobre, presentando una coordinación monodentada. El cobre está además coordinado a dos moléculas de  $H_2O$ .

Existe un segundo ion nitrato iónico que se estudiará más adelante.

El átomo de cobre de la molécula presenta número de coordinación cinco: dos enlaces Cu - N provienen del ligando, dos enlaces Cu - O provienen de las dos moléculas de  $H_2O$  y un quinto enlace Cu - O perteneciente al grupo nitrato.

Muchas estructuras pentacoordinadas de Cu presentan geometría intermedia entre la pirámide de base cuadrada (PBC) y la bipirámide de base trigonal (BPT) [29].

El paso de una estructura a otra suele seguir el mecanismo de Berry, por lo que se han desarrollado métodos para cuantificar dicho grado de distorsión y de esta manera desarrollar una descripción más precisa de la estructura (ver capítulo de los Haluros, pag. 152).

La relación de los dos ángulos basales  $\omega$ , definida como  $\omega = [(180 - \theta) / 60] \cdot 100$ , representa el porcentaje de distorsión trigonal que presenta la geometría de PBC. Para una PBC ideal,  $\omega = 0$ , mientras que para una BPT ideal,  $\omega = 100$ .

El valor de  $\omega$  encontrado para el complejo estudiado es:

átomo	(°)	(°)	$\omega$ (%)
Cu	167,56	161,90	<b>9,43</b>

Con:  $N2 - Cu - O1 = 167,56$  y  $N1 - Cu - O3 = 161,90$

De este modo, la geometría se puede describir como una pirámide de base cuadrada distorsionada con un porcentaje de distorsión del 9,43 %.

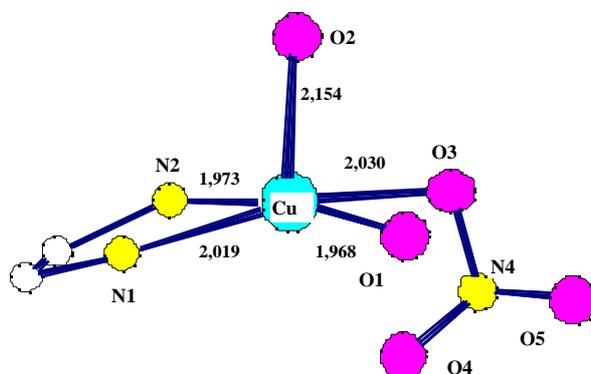


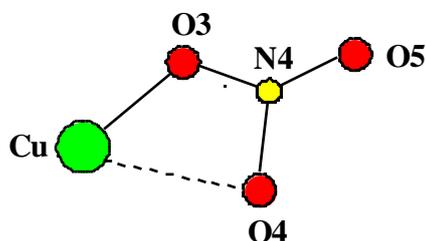
Fig. 7. Una visión simplificada de la esfera de coordinación del Cu(II)

Las distancias entre el átomo de Cu y los nitrógenos de la piridina y del pirazol son 2,019 y 1,973 Å respectivamente, valores concordantes con los que se encuentran en la bibliografía (1,996 - 2,092 Å) para Cu - N piridina<sup>[3, 30 - 32]</sup> y (1,929 - 2,056 Å) para Cu - N pirazol<sup>[3, 31, 33]</sup>.

Las distancias Cu - O(H<sub>2</sub>O) son 2,154 y 1,968 Å respectivamente. El primero es un valor comparable con los hallados en la bibliografía (2,001 - 2,430 Å) para otros complejos de cobre con ligandos semejantes<sup>[30, 31]</sup>, mientras que el segundo es ligeramente inferior al rango indicado.

La distancia Cu-ONO<sub>2</sub> es de 2,030 Å concordante con las que se encuentran en la bibliografía para nitratos monodentados<sup>[34 - 37]</sup>, que presentan valores entre 1,940 y 2,075 Å.

Para terminar, hay que hacer referencia a las distancias Cu - O4 y Cu - O5 (Fig. 10) (segundo y tercer oxígeno del grupo nitrato) 2,614 y 3,908 Å respectivamente.



Se han encontrado en la bibliografía compuestos en los que el átomo de cobre está rodeado por **a** átomos de N y **b** átomos de O, estos últimos correspondientes a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O o OH, siendo los valores de **a** y **b** variables entre 2 y 4.

En este trabajo se presentan diferentes valores de distancias y ángulos para algunos complejos hallados en la bibliografía.

Para  $a = 2$  y  $b = 3$  se estudian dos complejos:

	$[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bpym = 2,2'-bipirimidina) [30].	$[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hpz = pirazol) [36].	$[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$
Cu - O3	2,298; 2,320 Å	2,042; 2,494 Å	<b>2,030 Å</b>
Cu...O4	2,900; 3,100 Å	2,869 Å	<b>2,614 Å</b>
O3 - Cu - O4	---	49 °	<b>53,85 °</b>
tipo de interacción	monodentados	monodentados	?

Como ejemplo de  $a = 3$ ,  $b = 2$  [34], hay el complejo:  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\mu_2\text{-N}_3)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH}$ , siendo PAP6Me = 1,4-bis((6'-metil-2-piridil)amino)ftalazin, que es un dímero de cobre con puente  $\text{OH}_2$  y  $\text{N}_3$  entre los dos metales. Cada centro metálico completa su entorno piramidal de base cuadrada con un nitrato actuando como ligando monodentado.

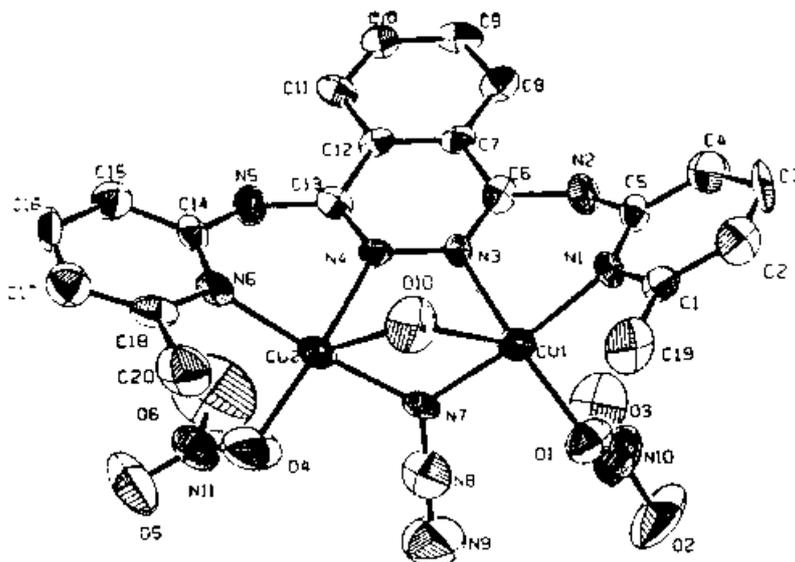


Fig. 8. Representación estructural de  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\mu_2\text{-N}_3)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3) \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH}$

Las distancias Cu - O de los grupos nitrato son de 1,985 y 1,940 Å respectivamente. Los segundos oxígenos más cercanos al Cu están a 2,568 y 2,666 Å. No se han considerado como interacciones importantes.

Para el caso  $a = 2$ ,  $b = 4$ , complejos tipo  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , se han encontrado en la bibliografía dos estructuras diméricas del mismo compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{PAP6Me})(\text{OH})(\text{NO}_3)_3] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  [35] siendo PAP6Me = 1,4-bis((6-metil-2-piridil)amino)ftalazin.

En la primera estructura los tres nitratos están actuando como ligandos bidentados, uno de ellos forma puente entre dos cobres. Las distancias Cu - O son: (2,013 y 2,566 Å), (2,500 y 2,680 Å) y (2,049 y 2,615 Å). Comparando estas distancias con la de la estructura estudiada (2,614 Å), se observa que la interacción Cu - O4 es importante.

En la segunda estructura descrita, dos nitratos están actuando como bidentados uno por cada átomo de cobre, con distancias (2,032 y 2,668 Å) y (1,976 y 2,554 Å) mientras el tercer nitrato actúa como ligando monodentado con una distancia Cu -  $\text{ONO}_2 = 2,519$  C Å. Los ángulos O - Cu - O que forma el cobre con los grupos nitratos bidentados varían entre 51 y 61 °.

La distancia Cu - O4 de la estructura estudiada es 2,614 Å, este valor cae dentro del rango de enlace de los bidentados, así como el valor del ángulo ( $\text{O}_3 - \text{Cu} - \text{O}_4 = 53,85$  °). Por esta razón, es posible considerar que hay interacción entre dicho oxígeno y el cobre.

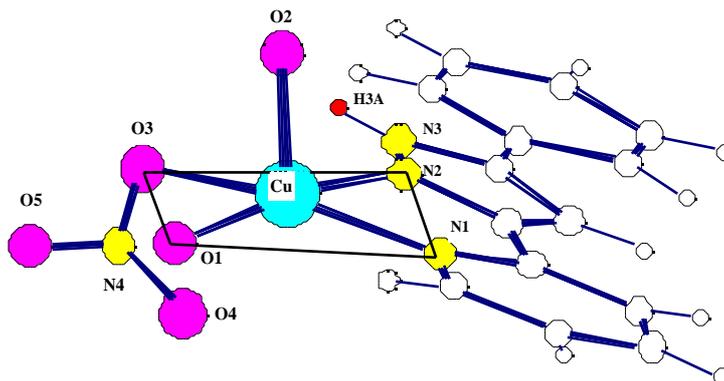
Además, la disposición del ligando impone al anillo quelato de cinco miembros una distorsión significativa de la coordinación pirámide de base cuadrada. Los átomos N1 N2 Cu se encuentra en un plano imaginario (N1 N2 O1 O3), como muestra la (Fig. 9), este plano es aproximadamente perpendicular al eje Cu - O2 de manera que los ángulos *axial - Cu - ecuatorial* que se forman varían entre 91,84 y 105,69 °, valores todos ellos un poco superiores a los de una PBC ideal, mientras que los ángulos *ecuatorial - Cu - ecuatorial*, varían entre 80,38 y 95,25 °.

Por otra parte, el grupo fenilo forma un ángulo de 5,63 ° con el grupo pirazol y 2,54 ° con el piridil. Además, los anillos pirazol y piridina forman entre ellos un ángulo de 5,73 °, todos estos valores indican que el ligando no es plano.

La distancia de los diferentes átomos (N1, N2, Cu, O1, O3) al plano basal de la PBC son (Å):

N1	N2	Cu	O1	O3
-0,094	-0,015	0,205	0,007	-0,103

La disposición de los diferentes átomos coordinantes da lugar a una geometría piramidal de base cuadrada distorsionada:


 Fig. 9. Geometría del catión  $[Cu(HL^0)(H_2O)_2(NO_3)]^+$ 

Por otra parte, debido a la buena resolución del cristal, ha sido posible encontrar la posición del hidrógeno enlazado al nitrógeno pirazólico H3A, y los hidrógenos de las aguas coordinadas. A partir de ellos se ha podido comprobar la no existencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares [34, 36, 38 - 40].

También, se estudió la posible formación de puentes de hidrógeno entre el grupo  $NO_3$  y las aguas coordinadas. Se calcularon las distancias siguientes:

distancia experimental (Å)				distancias covalentes (Å)		distancias Van der Waals(Å)	
X-H.....Y	H...Y	X...Y	ángulo(°)				
O2-H22...O1	2,842	2,973	91,42	H...O	1,10	H...O	2,72
O1-H110...O2	2,973	„	83,61				
O1-H110...O3	3,317	2,790	33,36	O...O	1,46	O...O	3,04
O1-H120...O3	3,069	„	60,83				
O1-H120...O4	2,995	3,152	96,03				

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que las distancias O2...O1, O1...O3 y O1...O4 son mayores que la suma de radios covalentes y ligeramente inferiores a la suma de radios de Van der Waals [41].

Además, comparando los valores encontrados con los dados en la bibliografía, se observa que estos valores se sitúan entre los valores mínimos y máximos encontrados (2,72-3,19 Å para  $O(H_2O)...O(NO_3)$  [3, 34, 39, 42], 2,735 - 2,950 Å para  $O(H_2O)...O(H_2O)$  [39, 42, 43] y para  $O(H_2O)...O(OH)$  2,693 y 2,950 Å [38, 44]). Pero, comparando los valores H...O1, H...O2, H...O3 o H...O4, se encuentra que todos ellos son superiores a la suma de radios de Van der Waals, además los ángulos están muy alejados de la linealidad.

Si se observa la (Fig. 10), se ve que los hidrógenos están orientados en direcciones contrarias a los oxígenos, y por lo tanto, no se puede aventurar una posible formación de puente de hidrógeno entre las dos moléculas de H<sub>2</sub>O y entre estas últimas y el grupo nitrato.

Además del nitrato ya comentado, se observa un grupo nitrato fuera de la esfera de coordinación. Este grupo se encuentra a 7,242 Å (Cu - N5) del centro metálico. Se han determinado también las distancias entre éste y diferentes átomos para averiguar las posibles interacciones interatómicas. Las distancias N-H...O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) son mayores que 6,5 Å y las O-H...O(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) son todas ellas mayores que 7,8 Å.

Según el cálculo hecho, se observa que todas las distancias experimentales, son mucho mayores que la suma de radios de Van der Waals, lo que indica que no hay interacción, poniendo de manifiesto que este grupo es independiente del catión (Fig. 10).

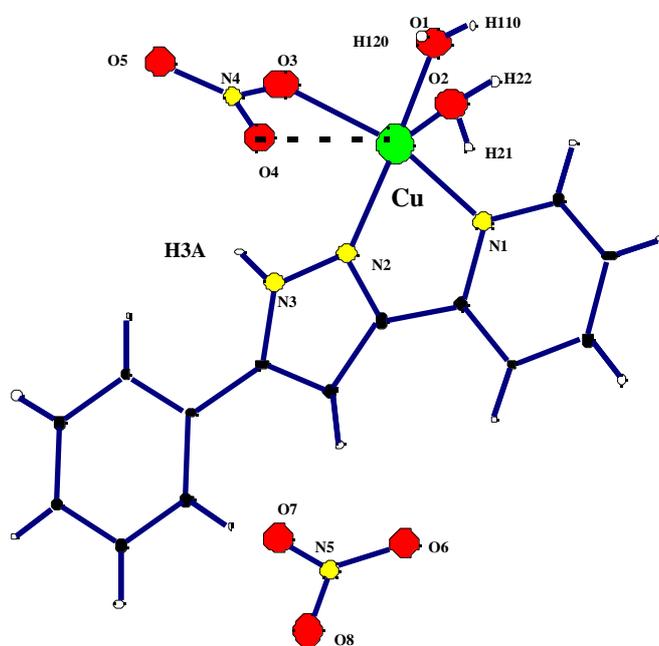


Fig. 10. Perspectiva de la molécula  $[Cu(C_{14}H_{11}N_3)(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)$

La **celda elemental** de este compuesto está formada por dos moléculas. Una molécula se genera a partir de la otra aplicando la relación correspondiente al centro de inversión.

Además, se estudiaron las interacciones en diferentes direcciones, aplicando relaciones de traslación a las dos moléculas de la celda. Se han observado enlaces intermoleculares entre las moléculas mediante puentes de hidrógeno a través de los aniones nitratos.

Por traslación a lo largo del eje x,  $x' = x \pm 1$ ,  $y' = y$ ,  $z' = z$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = 1-z$ ;  $x' = 2-x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = 1-z$ ;  $x' = -x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = 1-z$ , se originan cadenas paralelas a dicho eje, en las cuales cada molécula interacciona con los dos grupos nitratos vecinos mediante formación de enlace de hidrógeno entre la molécula de agua  $H(H_2O)$  y el  $O(NO_3^-)$  no coordinado.

Las distancias y ángulos de dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 11).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (Å)	Dador-H...Aceptor (°)
O1-H12 0,718	O1...O6 3,348	<b>H12...O6 2,951</b>	O1-H12...O6 117,91
O2-H21 0,798	O2...O6 2,993	<b>H21...O6 2,330</b>	O2-H21...O6 141,06
O2-H21 0,798	O2...O8 3,124	<b>H21...O8 2,771</b>	O2-H21...O8 108,93

La distancia H12...O6 es algo superior a la suma de los radios de Van der Waals (2,72 Å), mientras que H21...O8 es comparable con este valor y H21...O6 es inferior a éste. Todos estos valores ponen pues de manifiesto que hay unidades  $[Cu(HL^0)(H_2O)_2(NO_3)]^+$  relacionadas por traslación dando lugar a la formación de cadenas infinitas (Fig. 11).

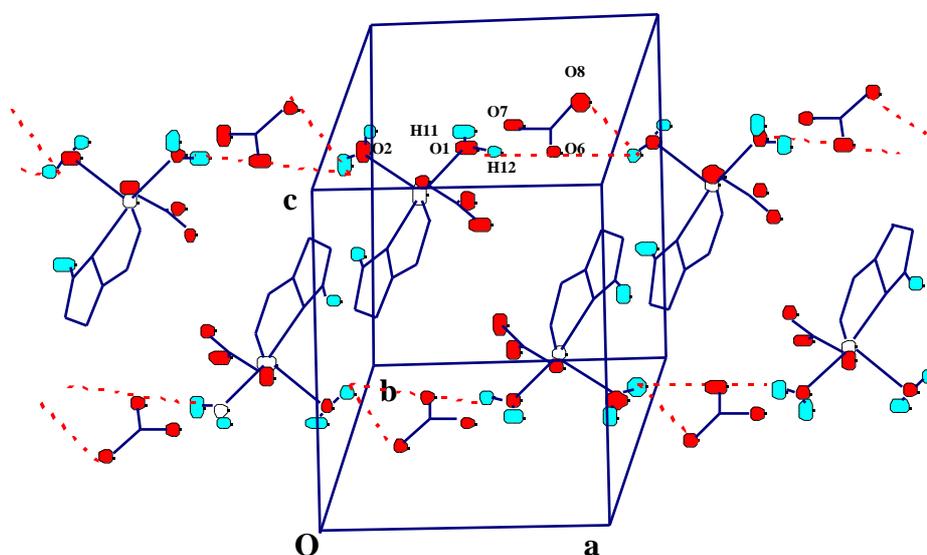


Fig. 11. Traslación de la celda según la dirección a

Por traslación a lo largo del eje y,  $x' = x$ ,  $y' = y \pm 1$ ,  $z' = z$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = 1-z$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = 2-y$ ,  $z' = 1-z$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = -y$ ,  $z' = 1-z$ , se generan moléculas situadas dos a dos en cadenas vecinas, las cuales interaccionan entre ellas mediante formación de puentes de hidrógeno entre el hidrógeno de una molécula de agua y el nitrato coordinado.

Las distancias y los ángulos de dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 12).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (Å)	Dador-H...Aceptor (°)
O1-H12 0,718	O1...O4 3,406	<b>H12...O4 2,868</b>	O1-H12...O4 134,00
O1-H12 0,718	O1...O5 3,048	<b>H12...O5 2,345</b>	O1-H12...O5 166,60

La distancia H12...O4, tiene un valor ligeramente mayor que la suma de radios de Van der Waals (2,72 Å), mientras que H12...O5 tiene un valor inferior a éste. Estos valores indican la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

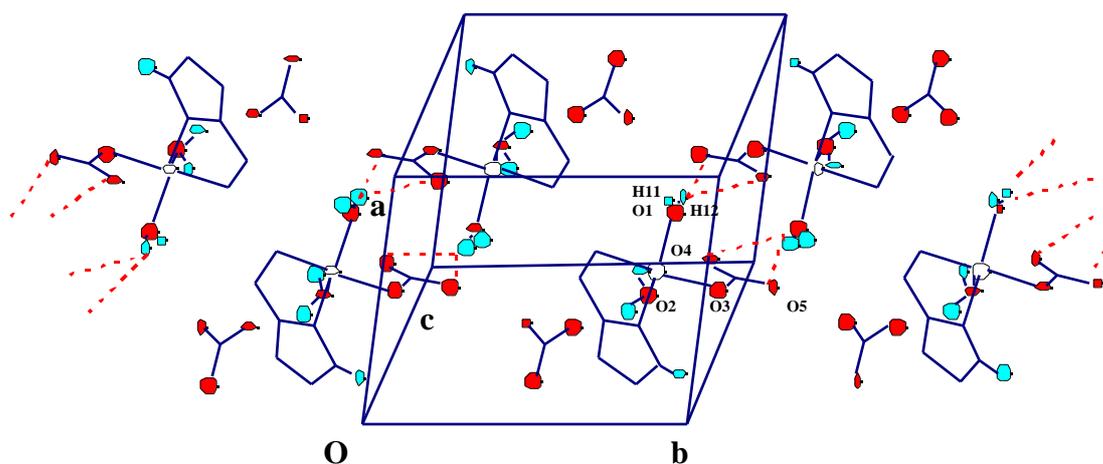


Fig. 12. Traslación de la celda según la dirección b

Por traslación a lo largo de eje z,  $x' = x$ ,  $y' = y$ ,  $z' = z \pm 1$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = 1-z$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = 2-z$ ;  $x' = 1-x$ ,  $y' = 1-y$ ,  $z' = -z$ , se generan moléculas situadas dos a dos en cadenas vecinas, las cuales interactúan entre ellas mediante formación de puentes de hidrógeno entre los hidrógenos de las dos moléculas de agua y el nitrato no coordinado. Cada nitrato está formando puente entre las dos aguas de la misma molécula y el agua de la molécula vecina.

Las distancias y los ángulos de dichas interacciones se encuentran en la tabla siguiente, según la notación usada en la (Fig. 13).

Dador-H (Å)	Dador...Aceptor (Å)	H...Aceptor (Å)	Dador-H...Aceptor (°)
O1-H12 0,718	O1...O6 3,348	<b>H12...O6 2,951</b>	O1-H12...O6 117,91
O1-H11 0,659	O1...O7 2,696	<b>H11...O7 2,038</b>	O1-H11...O7 176,32
O2-H22 0,804	O1...O8 2,769	<b>H22...O8 1,990</b>	O2-H22...O8 163,45

La distancia H12...O6 tiene un valor sólo ligeramente superior a la suma de radios de Van der Waals, mientras que las distancias H11...O7 y H22...O8 son inferiores a éste, lo

cual indica la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo nitrato y las moléculas de agua.

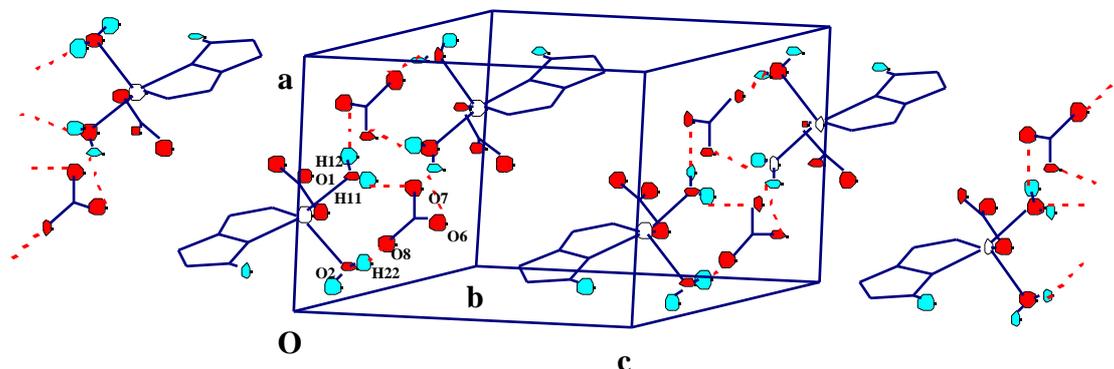


Fig. 13. Traslación de la celda según la dirección *c*

Así pues, las moléculas consideradas inicialmente discretas, interaccionan de manera que cada molécula de una determinada cadena interacciona con otras moléculas pertenecientes a la misma cadena y con las moléculas de la cadena vecina, ésto mediante los dos grupos nitratos y las dos moléculas de agua. Como resultado se origina una estructura polimérica bidimensional en forma de capas en los planos (022) como se observa en la (Fig. 14).

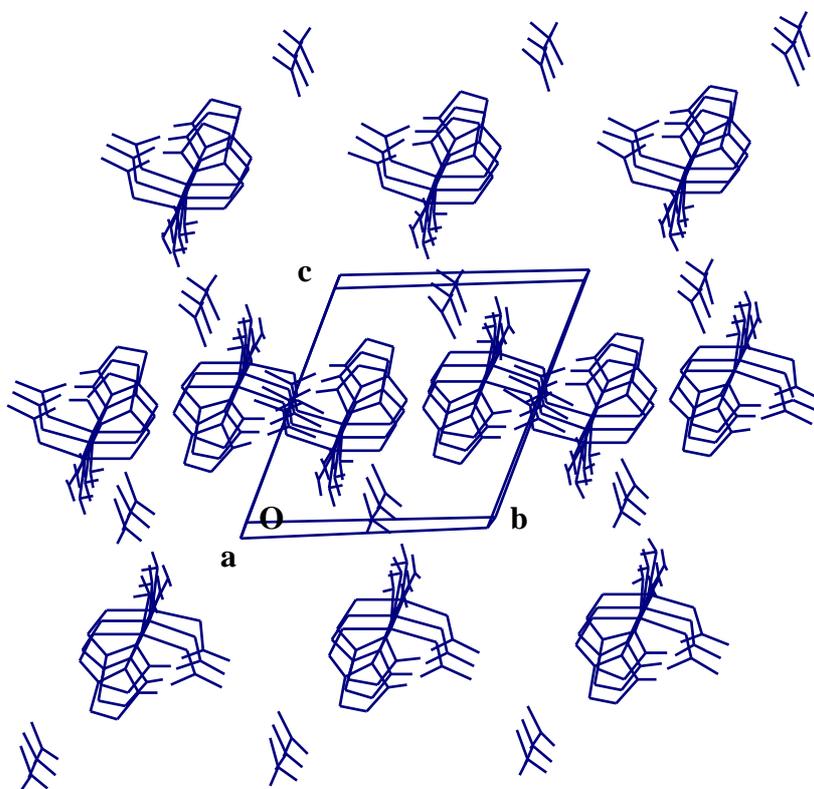


Fig. 14. Visión general de la celda del complejo  $[Cu(HL^0)(NO_3)(H_2O)_2](NO_3)$  proyectada sobre el plano (b, c)

Tabla 13. Distancias de enlace (Å) de la molécula [Cu(HL<sup>0</sup>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>).

Cu - O2	2,154(20)	C5 - N1	1,355(33)
Cu - O1	1,968(21)	C5 - C6	1,467(26)
Cu - O3	2,030(15)	C6 - N2	1,337(33)
Cu - N2	1,973(21)	C6 - C7	1,383(33)
Cu - N1	2,019(20)	C7 - C8	1,385(31)
N4 - O3	1,292(23)	C8 - N3	1,356(34)
N4 - O4	1,231(29)	N3 - N2	1,350(23)
N4 - O5	1,232(24)	N3 - H3A	0,860(28)
N5 - O6	1,229(24)	C8 - C9	1,466(28)
N5 - O7	1,239(31)	C9 - C10	1,384(35)
N5 - O8	1,222(39)	C10 - C11	1,383(36)
N1 - C1	1,341(26)	C11 - C12	1,351(49)
C1 - C2	1,377(37)	C12 - C13	1,379(45)
C2 - C3	1,370(41)	C13 - C14	1,379(35)
C3 - C4	1,392(29)	C14 - C9	1,392(42)
C4 - C5	1,379(35)		

Tabla 14. Ángulos de enlace (°) de la molécula [Cu(HL<sup>0</sup>)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>).

O2 - Cu - O1	92,16(0,76)	O3 - Cu - N1	161,90(0,76)
O2 - Cu - O3	92,84(0,78)	N4 - O3 - Cu	107,18(*)
O2 - Cu - N2	100,23(0,75)	N2 - Cu - N1	80,38(0,79)
O2 - Cu - N1	105,69(0,82)	Cu - N2 - N3	136,94(*)
O1 - Cu - O3	88,46(0,77)	Cu - N1 - C1	127,14(1,62)
O1 - Cu - N2	167,56(0,77)	Cu - N1 - C5	113,97(1,54)
O1 - Cu - N1	95,25(0,82)	Cu - N2 - C6	114,92(*)
O3 - Cu - N2	92,26(0,74)		

(\*) no están determinados

## IV. 6. Bibliografía

- [1]- Pons,J.; Lopez,X.; Benet,E.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Sanchez,F.J.; *Polyhedron*; **1990**, 9, 23, 2839.
- [2]- Casabó,J.; Pons,J.; Siddiqui,K.S.; Teixidor,F.; Molins,E., and Miravittles,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1401.
- [3]- Pons,J.; Lopez,X.; Casabó,J.; Teixidor,F.; Caubet,A.; Rius,J., and Miravittles,C.; *Inorg. Chim. Acta*; **1992**, 195, 61.
- [4]- Headridge,J.B.; *Electronical Technique for Inorganic Chemists*; Academic Press, New York, **1969**.
- [5]- Handbook Janz and Jomkins.; *Non aqueous Electrolytes*; vol.I, Academic Press, New York, **1972**.
- [6]- Geary,W.J.; *Coord. Chem. rev.*; 1971, 7, 81.
- [7]- Evan,D.F., and Broadwater,T.L.; *J. Phys. Chem.*; **1968**, 72, 1037.
- [8]- Carper,W.R.; *Ibid*, **1964**, 25, 119.
- [9]- Brody,O.V., and Fuoss,R.M.; *J. Phys. Chem.*; **1956**, 60, 156.
- [10]- Greenwood,N.N.; Stroughan,B.P., and Wilson,A.E.; *J. Chem. Soc. (A)*; **1968**, 2209.
- [11]- Plakatouras,J.C.; Perlepes,S.P.; Mentzafos,D.M.; Terzis,A.; Bakas,T., and Papaefthmiou.; *Polyhedron*; **1992**, 11, 20, 2657.
- [12]- Rana,V.B.; Singh,P.; Singh,D.P., and Teotia,M.P.; *Polyhedron*; **1982**, 1, 4, 377.
- [13]- Cotton and Wilkinson.; *Quim. Inorg. Avanzada*; 4<sup>ta</sup> Ed, **1986**.
- [14]- Lever,A.B.P.; Mantovani,E., and Ramaswamy.; *Canadian Journal Chem*; **1971**, 49, 1957.
- [15]- Curtis,N.F., and Curtis,Y.M.; *Inorg. Chem.*; **1965**, 4, 6, 804.
- [16]- Addison,C.C., and Sutton,D.; *Progress in Inorg. Chem.*; **1967**, 8, 195 y 247.
- [17]- Addison,C.C., and Sutton,D.; *J. Chem. Soc.*; **1960**, 613.
- [18]- Campus,A.E., and Gatehouse,B.M.; *J. Chem. Soc.*; **1960**, 3965.
- [19]- Nakamoto,K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coord Compound*; 4<sup>ta</sup> Ed, John Wiley, New York, **1986**.
- [20]- Shakir,M., and Varkey,S.P.; *Polyhedron*; **1994**, 13, 5, 791.
- [21]- Carballo,R.; Castiñeiras,A.; Hiller,W., and Strähle,J.; *Polyhedron*; **1993**, 12, 9, 1083.
- [22]- Rosenthal,M.R.; *J. Chem. Ed.*; **1973**, 50, 5, 331.
- [23]- Takamoto,J.H.; *Inorg. Chem.*; **1973**, 12, 4, 949.
- [24]- Veldhuis,J.B.J.; Driessen,W.L., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 537.
- [25]- McWhinnie,W.R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1965**, 27, 253.
- [26]- Dalponte Mattioli,M.P.; Melios,C.B.; Massabni,A.C., and Molina,M.; *Revue de Chimie mineral*; **1984**, 21, 45.
- [27]- West,D.X., and Hulslander.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **1981**, 43, 11, 2713.
- [28]- Gaete,W.; *Ester*; Unidad de Química Inorgánica, U.A.B.
- [29]- Sánchez,F.J.; *Trabajo de Licenciatura*; Diciembre de **1995**.
- [30]- Munno,G.; Julve,M.; Lloret,F.; Faus,J.; Verdager,M., and Caneschi,A.; *Angew. Chem. Int. Engh.*; **1993**, 32, 7, 1046.
- [31]- Van Koningsbruggen,P.J.; Gatteschi,D.; de Graaff,R.A.G.; Haasnoot,J.G.; Reedijk,J., and Zanchini,C.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34, 5175.
- [32]- Castro,I.; Faus,J.; Julve,M.; Bois,C.; Real, J.A., and Lloret,F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1992**, 47.

- [33]- Munakata,M.; Ping Wu,J.; Yamamoto,M.; Kuroda-Sowa,T.; Maekawa,M.; Kawata,S., and Kitagawa,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 4099.
- [34]- Thompson,L.K.; Tandon,S.S., and Manuel,M.E.; *Inorg. Chem.*; **1995**, 34, 2356.
- [35]- Thompson,L.K.; Lee,F.L., and Gabe,E.J.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 39.
- [36]- Hulsbergen,F.B.; Verschoor,R.W.M., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1983**, 539.
- [37]- Gorn,S.M.; Stibray,R.T.; Katritzky,A.R.; Slawinski,J.J.; Hassan.Faid-Allah., and Bunner,F.; *Inorg. Chem.*; **1996**, 35, 3.
- [38]- Mernori,B.; Abraham,F.; Lagrenee,M.; Drillan,M., and Legool,P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1993**, 11, 1707.
- [39]- Douglas,A.S., and Gus,J.P.; *Inorg. Chem.*; **1977**, 16, 5, 1127.
- [40]- Wingchan,C.; Michael,D.; Mingos,P.; Andrew,J.P., White and Williams,D.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1995**, 2469.
- [41]- William,W.Porterfield; *Inorg. Chem.*; Approach,A. Unified, 2<sup>a</sup> Ed, Acad, Press, Inc., New York, **1993**.
- [42]- Monge,M.; Martinez Ripoll,M.; Gutiérrez Puebla,E., and García-Blanca,S.; *Acta Cryst.*; **1979**, B35, 3062.
- [43]- Catalan,K.J.; Jackson,S.; Zubkowski,J.D.; Perry,D.L.; Valente,E.J.; Feliu,L.A., and Polanco,A.; *Polyhedron*; **1995**, 4, 15-16, 2165.
- [44]- Abraham,F.; Lagrenee-M.; Sueur,S.; Mernari,B., and Bremard,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1991**, 1443.