

**V**  
**ACETATOS**

### V. 1. Síntesis y caracterización de los complejos obtenidos a partir de los ligandos HL<sup>0</sup>, HL<sup>1</sup> y Acetatos metálicos

#### a). Presentación:

En el presente capítulo, se estudiarán los complejos obtenidos a partir de la reacción de diversos acetatos metálicos **Co(II)**, **Ni(II)**, **Cu(II)** y **Pd(II)** con los ligandos **HL<sup>0</sup>** y **HL<sup>1</sup>**.

Para la síntesis de los complejos de **Co(II)**, **Ni(II)** se ha utilizado una sola relación molar M:HL **1:2**, para el caso del **Cu(II)** dos relaciones M:HL **1:1** y **1:2** y para el caso de **Pd(II)**, se han utilizado también dos relaciones molares, esta vez M:HL **2:1** y **1:2**.

Se han utilizado **acetatos** metálicos como sales de partida, para ver la influencia del carácter básico de estos aniones sobre los ligandos estudiados en este trabajo (HL<sup>0</sup>, HL<sup>1</sup>).

Los diferentes complejos sintetizados, están agrupados en la tabla siguiente:

sal metálica	M:HL	complejos	
		HL <sup>0</sup>	HL <sup>1</sup>
Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	<b>1:2</b>	Co(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>
Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	<b>1:2</b>	Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	<b>1:1</b>	Cu(L <sup>0</sup> )(CH <sub>3</sub> COO)	Cu(L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> COO) · 2/3H <sub>2</sub> O
	<b>1:2</b>	[Cu(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> ]	
Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	2:1, <b>1:2</b>	Pd(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
			[Pd <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> ) <sub>4</sub> ]

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

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

1). No hay diferencias significativas de comportamiento cuando se trabaja con el ligando HL<sup>0</sup> o HL<sup>1</sup>, excepto cuando se utiliza como sal de partida Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

2). En estos compuestos y a diferencia de lo que ocurría con los haluros y nitratos, el ligando es aniónico (poniendo de manifiesto la influencia del carácter básico del acetato sobre los ligandos) excepto en los complejos sintetizados a partir de Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O en los que el ligando es neutro.

3). Se han obtenido estequiometrias diferentes según sea el ion metálico utilizado.

4). En los complejos sintetizados a partir de Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O y HL<sup>0</sup> se obtienen dos estequiometrias diferentes, dependiendo de la relación Cu(II) : HL<sup>0</sup> de partida, mientras que si se utiliza HL<sup>1</sup> se obtiene una sola estequiometría.



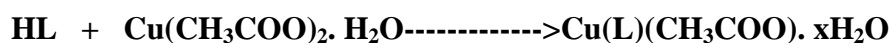
2). Para la síntesis de los compuestos  $\text{Cu(L)(CH}_3\text{COO)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $L = L^0, L^1$ , se utiliza como disolvente etanol previamente desoxigenado, y se preparan las soluciones de ligando y de sal por separado.

Al añadir la solución metálica sobre la de ligando, se forma inmediatamente un precipitado de color verde que se deja reaccionar 24 horas, siendo posteriormente filtrado al vacío y lavado varias veces con etanol y hexano.

Para  $\text{HL}^0$  la relación M:HL de partida, condiciona la estequiometría del producto final, mientras que para  $\text{HL}^1$  es independiente.

1:1	$\text{Cu(L}^0\text{)(CH}_3\text{COO)}$
1:2	$\text{Cu(L}^0\text{)}_2$
1:1, 1:2	$\text{Cu(L}^1\text{)(CH}_3\text{COO)} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$

*Etanol*



3). Para la preparación de compuestos con estequiometría  $\text{M(L)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Pd(II)}$ ;  $L = L^0$  y  $L^1$ ), se ha utilizado una relación molar metal : ligando **1:2** en el caso de  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Cu(II)}$  y **2:1, 1:2** en el caso de  $\text{Pd(II)}$ .

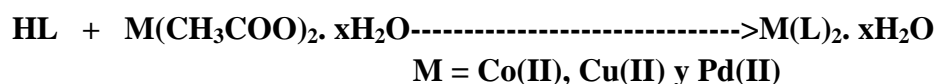
i). Para la síntesis del compuesto de **Co(II)**, se utiliza etanol como medio de reacción y se añade en sólido la sal sobre la solución orgánica, precipitando un producto de color marrón gris.

ii). En el caso del compuesto de **Cu(II)**, se preparan por separado dos soluciones etanólicas, y se adiciona la de la sal metálica sobre la de ligando, inmediatamente precipita un producto de color café.

Este producto ha sido recristalizado en DMSO, obteniéndose monocristales de color marrón intenso [ $\text{Cu(L}^0\text{)}_2$ ] aptos para su resolución por difracción de Rayos-X.

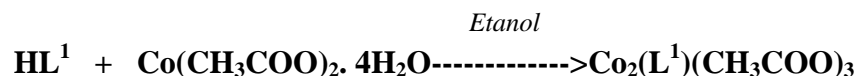
iii). En el caso de los compuestos de **Pd(II)**, se utiliza diclorometano como medio de reacción y se añade la solución de la sal sobre la del ligando, precipitando un producto de color amarillo.

En este caso, se han obtenido también monocristales por recristalización en acetonitrilo del compuesto  $\text{Pd(L}^1\text{)}_2$ . Estos cristales han sido aptos para su resolución por difracción de Rayos-X.



4). La reacción llevada a cabo con  $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{HL}^1$  utilizando la relación M:HL<sup>1</sup> **1:2** dió lugar a un producto de color salmón con estequiometría  $\text{Co}_2\text{(L}^1\text{)(CH}_3\text{COO)}_3$ .

La reacción, se ha realizado añadiendo en sólido la sal sobre la solución etanólica de ligando.



A la vista de los resultados se puede **concluir**:

- 1). En todos los casos, exceptuando los compuestos  $\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  el ligando está desprotonado.
- 2). En los complejos de  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$  la presencia o no de acetatos en el producto final, depende del ligando y de la relación estequiométrica M:HL de partida.

## V. 2. Conductividad de los complejos con Acetatos

### a). Introducción:

El objetivo de este estudio, es encontrar que tipo de electrolito forman estos compuestos, y así obtener más información sobre la coordinación o no de los **acetatos** en los complejos.

En este caso, se ha medido la conductividad de los complejos obtenidos con  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$ , no midiéndose el de **Pd(II)**, ya que no tiene contraiones.

Se han medido los compuestos  $\text{Co}(\text{L}^0)_2$  y  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  que aunque no contienen iones acetatos si que permiten comparar los valores hallados con los de los otros compuestos de  $\text{Co}(\text{II})$  y  $\text{Cu}(\text{II})$  sintetizados.

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

Estas medidas, se han registrado preparando soluciones del orden de  $10^{-3}$  M y comparando los valores obtenidos con los intervalos de  $\Lambda_M$  correspondientes a distintos tipos de electrolitos determinados por Geary, W.J. <sup>[1]</sup>, que se presentan en la siguiente tabla.

disolvente	tipo de electrolito			
	1:1	1:2	1:3	1:4
metanol	80 - 115	160 - 220	290 - 350	450 *
acetonitrilo	120 - 160	220 - 300	340 - 420	500 *
DMF	65 - 90	130 - 170	200 - 240	300 *
DMSO	50 - 70	***	109	***

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

\* - Indica poca fiabilidad en los valores dados.

**b). Experimental:**

**🍏 Complejos de Co(II):**

Se ha medido la conductividad de los complejos de **Co(II)** en *DMF*, *acetonitrilo* y *metanol*. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

complejo	disolvente	concentración molar x 10 <sup>3</sup> M	conductividad molar ( <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	tipo de electrolito
Co(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	acetonitrilo	0,53	5 - 6	(no)
	DMF	1,31	5 - 6	(no)
Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	acetonitrilo	0,63	15 - 18	(no)
	metanol	2,83	92 - 94	(1:1)

Tabla 3. Conductividad molar de los complejos de Co(II) en acetonitrilo, DMF y metanol

Comparando los valores de  $\kappa_M$  encontrados, con los de la *tabla 2*, se observa que los valores hallados son inferiores a los del intervalo correspondiente al electrolito (1:1), excepto para el complejo **Co<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>** en metanol que se encuentra dentro de este rango.

**🍏 Complejos de Ni(II):**

Se ha medido la conductividad de los complejos de **Ni(II)** en *metanol* y en *DMF*, presentando los valores que se muestran a continuación:

complejo	disolvente	concentración molar x 10 <sup>3</sup> M	conductividad molar ( <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	tipo de electrolito
Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	metanol	3,92	47 - 49	(no)
	DMF	2,03	4 - 5	(no)
Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . 1/2H <sub>2</sub> O	metanol	3,92	65 - 68	(no)
	DMF	5,08	4 - 5	(no)

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

Los valores encontrados en todos los compuestos permiten concluir que se está en presencia de una especie molecular, y por tanto los acetatos están unidos al metal.

**🍏 Complejos de Cu(II):**

Se ha medido la conductividad de los complejos de **Cu(II)** en soluciones de *DMF* y *DMSO*, los resultados obtenidos se presentan a continuación:

complejo	disolvente	concentración molar x 10 <sup>3</sup> M	conductividad molar ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ )	tipo de electrolito
Cu(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>	DMF	0,79	7 - 8	(no)
	DMSO	1,19	2 - 3	(no)
Cu(L <sup>0</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	DMF	1,17	6 - 7	(no)
	DMSO	1,17	5 - 6	(no)
Cu(L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ). 2/3H <sub>2</sub> O	DMF	1,08	7 - 8	(no)
	DMSO	1,08	5 - 6	(no)

Tabla 5. Conductividad molar de los complejos de Cu(II) en DMF y DMSO

De la observación de esta tabla, se deduce que los valores de conductividad son muy pequeños si se comparan con los dados en la *tabla 2* y muy próximos entre sí.

Estos valores indican claramente que los complejos son no conductores y que los acetatos están unidos al metal.

### V. 3. Espectroscopía IR de los complejos con Acetatos (4000-400 cm<sup>-1</sup>)

Los espectros infrarrojos de los complejos sintetizados a partir de los acetatos metálicos fueron registrados en estado sólido mediante:

- Pastilla de KBr entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>.
- Pastilla de polietileno entre 700 y 100 cm<sup>-1</sup>.

- Además de ésto, se ha hecho una ampliación de la zona (1650 - 1350 cm<sup>-1</sup>) para poder estudiar la coordinación del grupo CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> y comparar los datos obtenidos con los de la bibliografía.

A parte de las bandas correspondientes al grupo CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, que serán comentadas posteriormente, todos los espectros muestran las señales de los ligandos (*ver capítulo III, pag. 99*).

Para realizar un estudio más detallado, se ha dividido el espectro en varias zonas.

#### ⊗ Estudio entre 4000 - 2000 cm<sup>-1</sup>.

En esta zona, los espectros de los complejos con HL<sup>0</sup> presentan dos bandas: una ancha y de intensidad media centrada a ( 3390 cm<sup>-1</sup>), esta banda es debida al  $\nu(O-H)$  del agua. Otra es un conjunto de bandas de menor intensidad y agudas entre (3095 - 2990 cm<sup>-1</sup>) correspondientes a los grupos  $\nu(C-H)_{ar}$ ,  $\nu(C-H)_{al}$  (*Anexo A1.5, Fig. 1-5*).

Para los complejos con  $HL^1$  (Anexo A1.5, Fig. 6-9), se observan un conjunto de bandas bien definidas, agudas y de pequeña intensidad que aparecen entre  $3125$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  debidas a las vibraciones  $\nu(C-H)_{ar}$ ,  $\nu(C-H)_{al}$  y  $\nu(N-H)$  [2-5], ésta última, cuando el ligando está protonado (por ejemplo en el caso del complejo  $Ni(HL^1)_2(CH_3COO)_2$ , aparece a  $3119\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1)).

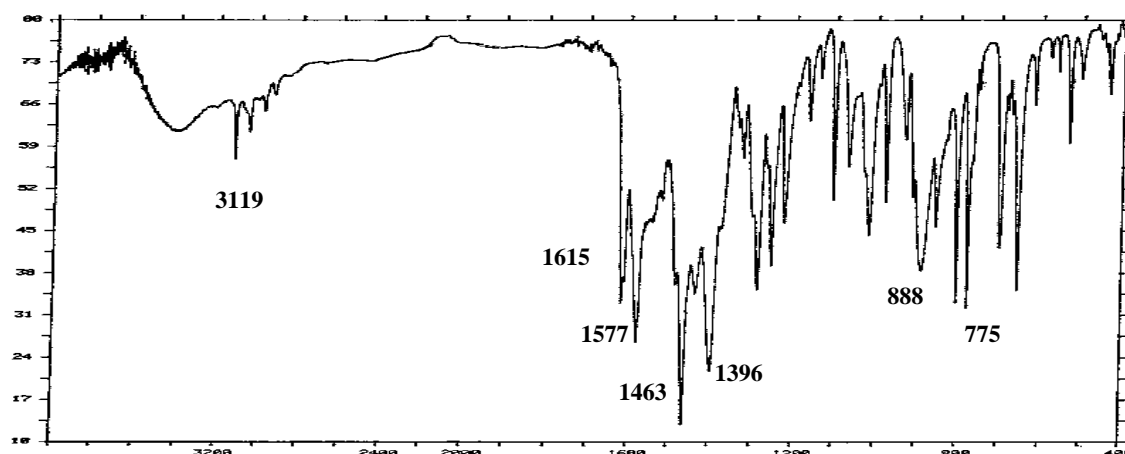


Fig. 1. Espectro IR del complejo  $Ni(HL^1)_2(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$

Del estudio de esta zona puede deducirse que en la mayoría de los complejos no aparece la banda  $\nu(N-H)$ , hecho coherente con las estequiometrias propuestas de acuerdo con los análisis elementales. Los ligandos son aniónicos en el caso de los complejos de  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  y  $Pd(II)$  y neutros en los de  $Ni(II)$ .

⊗ **Estudio entre  $1650 - 1350\text{ cm}^{-1}$ .**

El estudio de esta zona permitirá ver la coordinación de los acetatos al metal y hacer estudios comparativos con los de la bibliografía.

El ion acetato puede coordinarse al metal de diversas formas tal como se detalla en la siguiente tabla [6].

Monodetado	Bidentado-quelato	Bidentado-puente
$  \begin{array}{c}  \text{O}-\text{M} \\  \diagup \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\  \diagdown \\  \text{O}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{O} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C} \quad \text{O} \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{O} \quad \text{M}  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \text{O}-\text{M} \\  \diagup \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\  \diagdown \\  \text{O}-\text{M}  \end{array}  $

Esquema 1. Diferentes modos de coordinación del ion  $CH_3COO^-$  al metal

En la bibliografía se han encontrado estudios de IR sobre la forma de coordinación del acetato al metal [6]. Esto ha permitido correlacionar los valores de las frecuencias de



tensión asimétrica y simétrica ( $\nu_{as}(COO)$  y  $\nu_s(COO)$ ) de los complejos descritos en este trabajo, con los de la bibliografía.

En los compuestos iónicos (por ejemplo  $Na(CH_3COO)$ ), los valores referenciales para  $\nu_{as}(COO)$  y  $\nu_s(COO)$  y su diferencia  $\Delta(\nu_{as}(COO) - \nu_s(COO))$  son los siguientes (en  $cm^{-1}$ ):

$\nu_{as}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$(\nu_{as}(COO) - \nu_s(COO))$
1578	1414	164

1). Un acetato monodentado (*esquema 1*), muestra un valor de  $\Delta$  más grande que el correspondiente a los complejos iónicos, en general presentan un  $\Delta > 200\text{ cm}^{-1}$ .

2). Los acetatos bidentados-quelatos o bien compuestos en los que están presentes tanto grupos acetatos puente como quelatos (*esquema 1*), muestran un valor de  $\Delta$  significativamente más pequeño que el valor iónico ( $\Delta < 100\text{ cm}^{-1}$ ).

3). El valor de  $\Delta$  por los complejos que presentan acetatos puente (*esquema 1*), es próximo o menor al valor iónico y más grande que el de los quelatos.

Estos tres puntos llevan a la clasificación siguiente:

$$\text{bidentado-quelato} < \text{bidentado-puente} < \text{iónico} < \text{monodentado}$$

En otros estudios [7], se ha demostrado que, para los acetatos monodentados, se observan tres bandas correspondientes a la deformación  $\delta(COO)$  entre  $920$  y  $720\text{ cm}^{-1}$  y una banda intensa a  $540\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\pi(COO)$ , bandas que no se han encontrado en el caso de los complejos con acetatos puente y reducen su número en los acetatos bidentados [8].

Chen [9] y sus colaboradores resumen el estudio de las vibraciones de tensión del ion carboxilato de la siguiente manera (en  $cm^{-1}$ ).

	$\nu_{as}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$\Delta(\nu_{as}(COO) - \nu_s(COO))$
bidentado-puente	1580	1440	<b>140</b>
	---	1410	<b>170</b>
bidentado-quelato	1510	1470	<b>40</b>
	1550	1450	<b>100</b>
monodentado	1600	1380	<b>220</b>
	1725	1267	<b>468</b>
iónico	1578	1414	<b>164</b>

Tabla 6. Resumen de bandas  $\nu_{as}$ ,  $\nu_s$  y  $\Delta(\nu_{as} - \nu_s)$  encontradas en la bibliografía

El desplazamiento hacia frecuencias altas experimentado por las bandas del carboxilato en su coordinación a un centro metálico depende de la naturaleza de éste  $\text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Co(II)} < \text{Pd(II)} < \text{Cr(II)}$  [10-12].

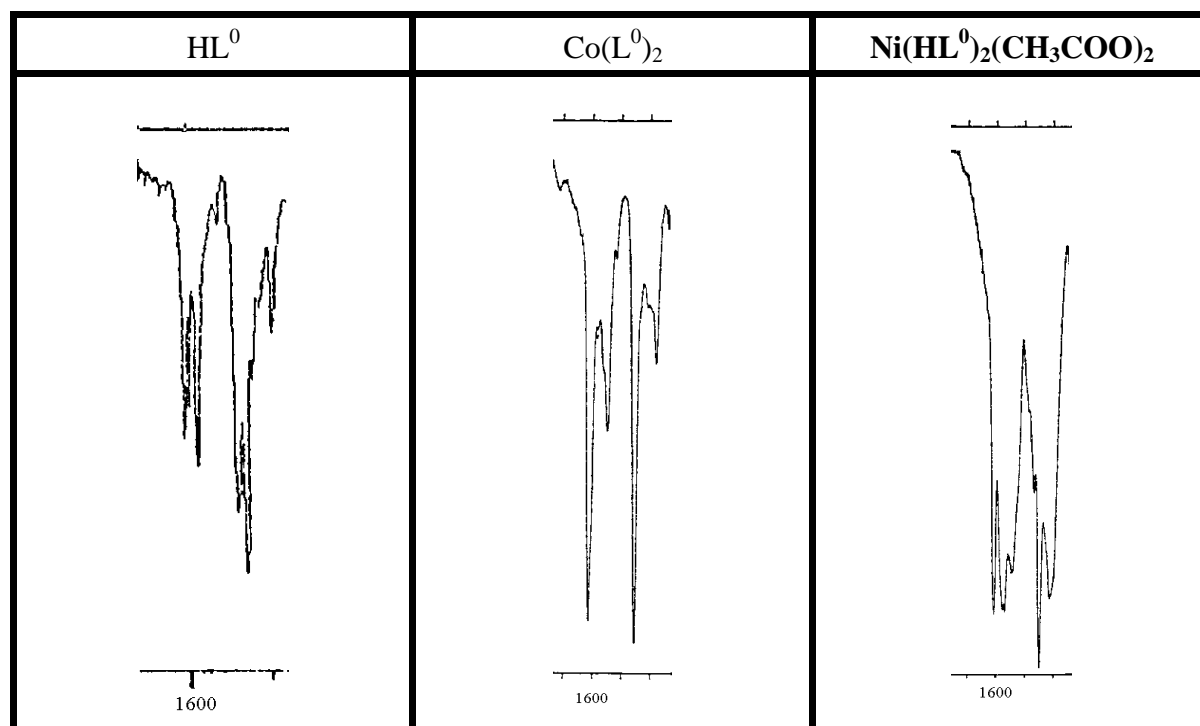
\* A continuación, se hará un estudio detallado de la zona de IR donde aparecen estas bandas para tratar de determinar, hasta donde sea posible, la coordinación que presenta el ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

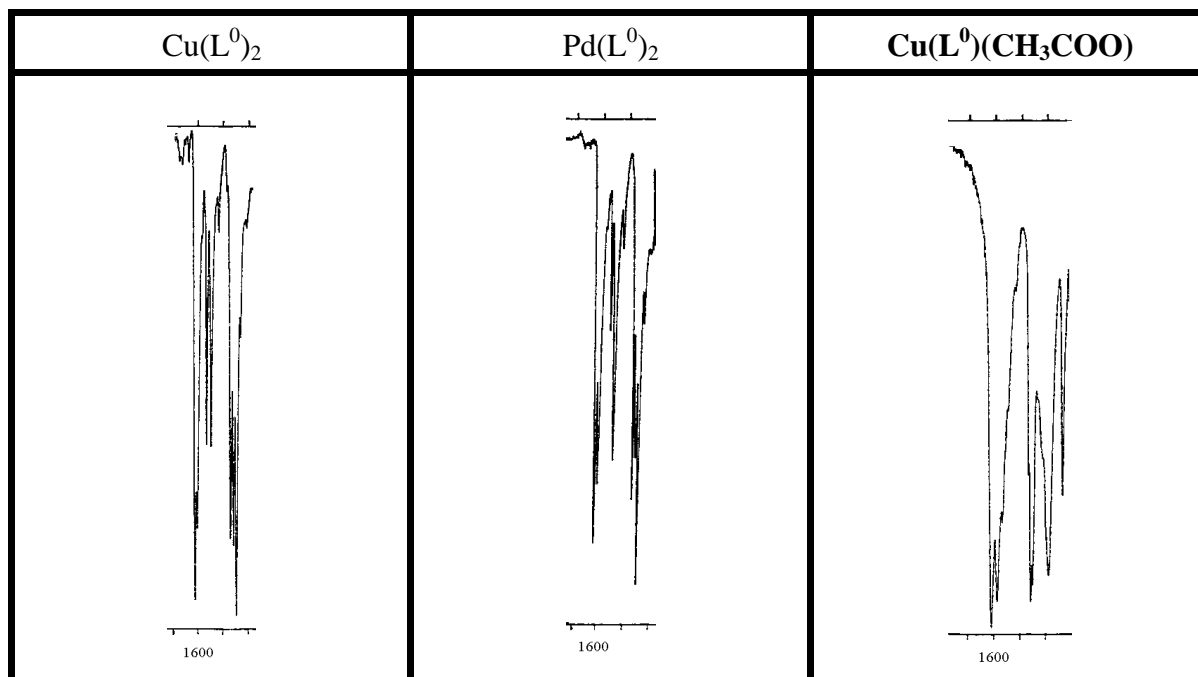
La dificultad añadida que presenta este estudio, en el caso de los complejos descritos en el presente capítulo, es que los ligandos tienen absorciones en este rango de frecuencias. Por ello, se examinará que señales aparecen en la zona de interés. Este estudio se hará comparando los espectros de los ligandos libres, los de los complejos que no contienen acetatos y los complejos objeto de estudio en este capítulo.

Una observación de los espectros muestra que hay un desplazamiento de las bandas  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\delta(\text{C}=\text{C})$ ,  $\delta(\text{C}=\text{N})$  en los complejos respecto al ligando libre. Por otro lado en esta misma zona se observa la aparición de nuevas bandas (o bandas más anchas) correspondientes a los iones acetatos.

A continuación se presentan los espectros en detalle de los complejos con  $\text{HL}^0$  y  $\text{HL}^1$  entre  $1650 - 1350 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 2, 3). También en las tablas 7 y 8 se detallan las bandas correspondientes a los ligandos  $\text{HL}^0$  y  $\text{HL}^1$  así como las de los acetatos.

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




 Fig. 2. Detalle de las bandas de los complejos con  $HL^0$  entre  $1650 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ 

$HL^0$	$Co(L^0)_2$	$Ni(HL^0)_2(CH_3COO)_2$	$Cu(L^0)(CH_3COO)$	$Cu(L^0)_2$	$Pd(L^0)_2$
1598	1613	1608	1612	1612-1602	1614-1602
---	---	---	<b>1590</b>	---	---
1582	---	---	---	---	---
---	---	<b>1573</b>	---	---	---
1565	---	1571	1570	1566	1563
---	1548	1546	---	1547	1546
1520	1518	---	---	1518	---
1471	---	1468	1470	1470	1471
---	---	---	1460	1459	1460
1450	1455	1450	1450	1448	1450
---	---	<b>1414</b>	<b>1390</b>	---	---
---	---	$\Delta\nu=159$	$\Delta\nu=200$	---	---
---	---	bidentado-puente	monodentado	---	---

 Tabla 7. Bandas de absorción (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de diversos compuestos con  $HL^0$ 

Los valores atribuidos a las bandas  $\nu(COO)_{as}$  y  $\nu(COO)_s$  <sup>[9, 13-15]</sup> están en negrita.

- Para los complejos con  $HL^1$ .

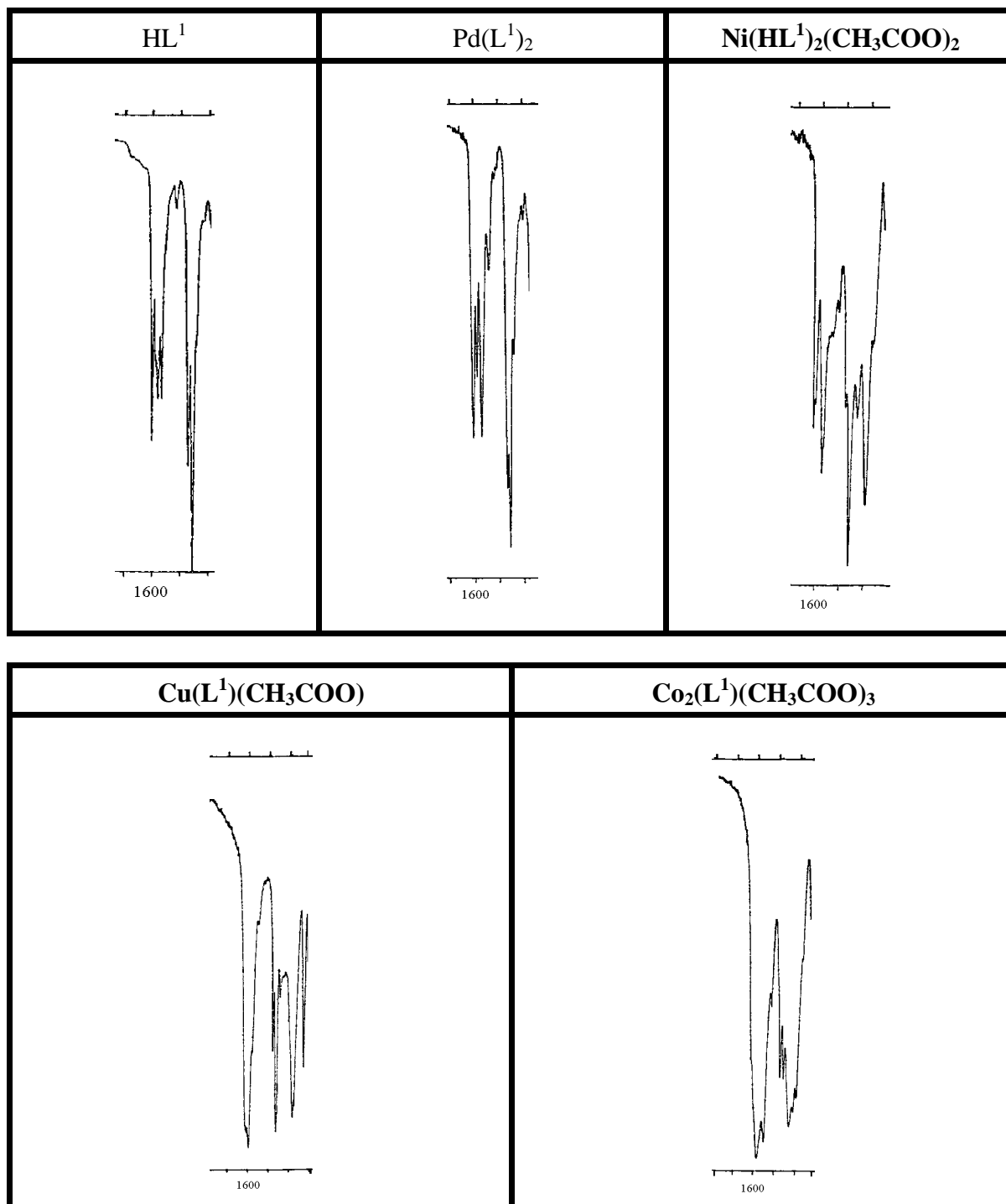


Fig. 3. Detalle de las bandas de los complejos con  $HL^1$  entre  $1650-1350\text{ cm}^{-1}$

HL <sup>1</sup>	Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(COO) <sub>3</sub>	Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (COO) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> )(COO)	Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
---	---	<b>1615</b>	---	---
---	---	1608	1608	1607
1598	----	---	<b>1596</b>	1590
1579	<b>1583</b>	<b>1577</b>	---	1572
1564	---	---	---	---
---	<b>1551</b>	---	---	---
---	---	1539	---	1540
1518	1520	1516	---	---
1470	1476	1483	1477	---
1459	1461	1463	1462	1468
---	<b>1431</b>	1436	1444	1457
---	1420	---	---	---
---	<b>1399</b>	<b>1396</b>	<b>1381</b>	---
---	$\Delta\nu=120, 184$	$\Delta\nu=181, 219$	$\Delta\nu=215$	---
---	bidentado-puente	monodentado	monodentado	---

 Tabla 8. Bandas de absorción (en cm<sup>-1</sup>) de diversos compuestos con HL<sup>1</sup>

Los valores atribuidos a las bandas  $\nu(\text{COO})_{as}$  y  $\nu(\text{COO})_s$  [9, 13 - 15] están en negrita.

De la observación de las *tablas 7 y 8* puede **deducirse**:

1). En todos los complejos, la banda correspondiente a la vibración asimétrica  $\nu_{as}(\text{COO})$  aparece entre 1596 y 1550 cm<sup>-1</sup>, excepto en el complejo Ni(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, que además de esta banda se observa otra a 1615 cm<sup>-1</sup>.

2). La banda correspondiente a la vibración simétrica sale entre 1400 - 1380 cm<sup>-1</sup>, excepto para el complejo Ni(HL<sup>0</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, que aparece a 1414 cm<sup>-1</sup>.

El estudio de esta zona permite dividir los complejos que tienen acetatos, según la coordinación de éstos, en dos grupos:

i). Los compuestos en los que el CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> es monodentado, Cu(L<sup>0</sup>)(CH<sub>3</sub>COO), Ni(HL<sup>1</sup>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y Cu(L<sup>1</sup>)(CH<sub>3</sub>COO), en todos ellos el valor de  $\nu_{as}(\text{COO})$  es próximo a 200 cm<sup>-1</sup>.

La comparación de estos valores con los encontrados en la bibliografía [9] *tabla 6*, y en particular con los del compuesto [Co(CH<sub>3</sub>COO)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>](Cl)ClO<sub>4</sub> [6], que tiene un valor

de  $\nu_{as}(\text{CH}_3\text{COO}) = 223 \text{ cm}^{-1}$  y por el que se demuestra por difracción de Rayos-X que el acetato es monodentado, permite **concluir** que los 3 compuestos antes nombrados posiblemente tengan acetatos monodentados.

ii). Los compuestos en los que el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  tiene coordinación bidentado-puente son  $\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y  $\text{Co}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})_3$  con unos valores de  $\nu_{as}(\text{CH}_3\text{COO}) = 159$  y  $120, 184 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Si se comparan los valores encontrados con los hallados en la bibliografía *tabla 9*, se observa que éstos son concordantes con los dados para la coordinación bidentada puente.

A continuación se presenta una tabla donde se recogen algunos valores de hallados en la bibliografía para complejos que contienen acetatos puente o quelatos.

	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{tet})\text{ClO}_4$	$[\text{Co}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{OH})\text{L}](\text{H}_2\text{O})\text{EtOH}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
$\nu_{as}(\text{CH}_3\text{COO})$	1550	1565	1525
$\nu_s(\text{CH}_3\text{COO})$	1448	1410	1414
	102	155	111
tipo de coordinación	bidentado-quelato	bidentado-puente	monoatómico-puente
referencia	[ 6 ]		

*Tabla 9. Valores de IR de algunos complejos que contienen acetatos hallados en la bibliografía*

Con: tet = C-rac-5,7,7,12,14,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano ;  $\text{H}_3\text{L}$  = 4-hidroxi-3,5-bis[N-(2'-hidroxifenil)formimidoil]tolueno ; EtOH = etanol.

Además, en el mismo grupo de investigación se ha podido resolver la estructura cristalina del compuesto de fórmula empírica  $[\text{Co}_5(\text{L}^6)_2(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{[16]}$  (con  $\text{HL}^6$  = 3,5-bis(6-metil-(2-piridil))pirazol), que presenta tres tipos de coordinaciones diferentes para los iones acetatos: monodentado, bidentado-quelato y bidentado-puente, el valor de encontrado en este caso es  $\Delta(\nu_{as}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})) = 1585 - 1420 = 165 \text{ cm}^{-1}$ , que según criterios expuestos anteriormente correspondería a un acetato iónico o bien puente.

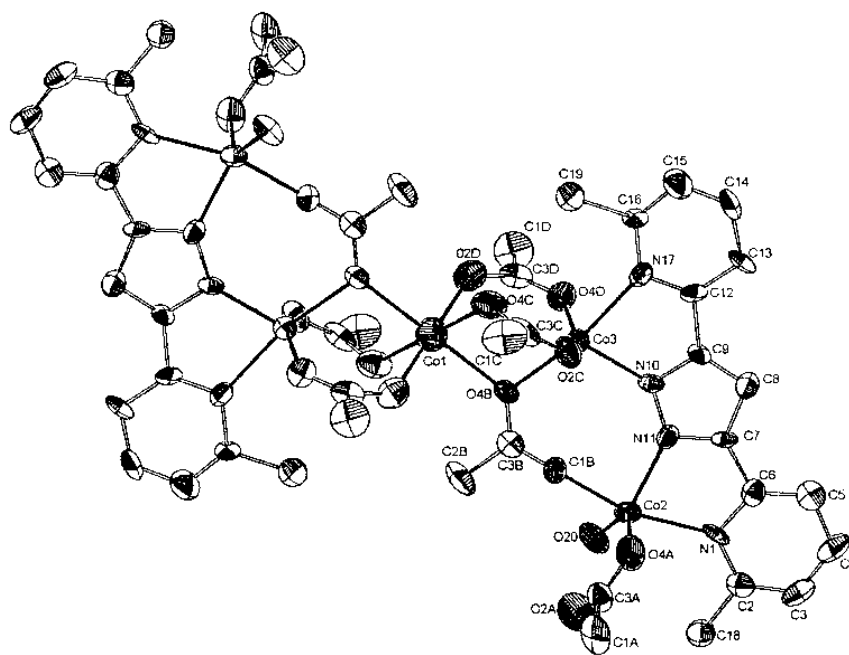


Fig. 4. Estructura cristalina del complejo  $[Co_5(L^6)_2(CH_3COO)_8(H_2O)_2]$

Después de todo lo dicho, es difícil asegurar con total seguridad el tipo de coordinación de los acetatos en los complejos en estudio, aunque todavía es más difícil aventurar que cada uno de los compuestos sólo contenga un tipo de acetatos.

En el capítulo de propuestas estructurales (*capítulo VII, pag. 293*), se analizarán las diferentes estructuras que pueden proponerse para los diferentes compuestos, teniendo en cuenta todos los datos experimentales.

#### ✿ Estudio entre $1350 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .

En esta zona, los espectros IR de los complejos son bastante similares, tanto los que contienen  $HL^0$  como  $HL^1$ , la posición de las bandas más importantes encontradas en dichos compuestos y su posible asignación se encuentran resumidas en la *tabla 10*, mientras que en (*Anexo AI.5, Fig. 1-9*) se muestran sus espectros.

Las bandas más destacables, son las  $\delta(C-H)_{ar}$  fuera del plano a  $760 \text{ cm}^{-1}$  y las  $\nu_{as}(M-O)$  y  $\nu_{as}(M-N)$ . Las primeras se observan alrededor de  $490 \text{ cm}^{-1}$  y las segundas a  $420/HL^0$  y  $434/HL^1 \text{ cm}^{-1}$  [4, 17].

Tabla 10. Frecuencias de las bandas más características de los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Pd(II) con acetatos, entre 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$

asignación	complejos con HL <sup>0</sup>					complejos con HL <sup>1</sup>			
	Co(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>	Ni(HL <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>0</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	Cu(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>	Pd(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>	Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
(O-H)	3392	3397	3409	3400	3367	---	3391	---	3434
(N-H)	---	---	---	---	---	---	3119	---	---
(C-H) <sub>ar</sub>	3095-3063	3064	3062	3088-3000	3055-2997	3061-3007	3049	3064-3030	3059
(C-H) <sub>al</sub>	---	---	---	---	---	2927-2852	2978-2927	2968-2924	---
(C=C, C=N)	1613	1608	1612	1612	1614	<b>1583</b>	<b>1615</b>	1608	1607
	1548	<b>1573</b>	<b>1590</b>	1566	1563	---	1608	<b>1596</b>	1590
	---	1571	1570	1547	1546	<b>1551</b>	<b>1577</b>	---	1572
	---	1546	---	---	---	---	---	---	---
(C=C; C=N)	1455	1450	1460	1470	1471	1476	---	1477	---
	---	---	1450	1459	1450	1461	1463	1462	1468
	---	<b>1414</b>	<b>1390</b>	1448	---	1431	1436	---	1457
	---	---	---	---	---	1420	---	---	---
	---	---	---	---	---	<b>1399</b>	<b>1396</b>	<b>1381</b>	---
r(CH <sub>3</sub> )	---	1055	1050	---	---	1022	1016	1095	1029
(COO)	---	988	1009	---	---	797	888	806	---
(C-H) <sub>ar</sub>	760	762	761	758	757	765	775	761	740
as(M-O)	---	491	498	---	---	530	533	---	---
as(M-N)	---	422	416	420	439	432	434	436	441

Los valores en negrita son característicos de los acetatos.



#### V. 4. Espectroscopía IR-lejano de los complejos con Acetatos ( $450-100\text{ cm}^{-1}$ )

En esta zona del espectro (*Anexo AI.6, Fig. 1-9*) y como se ha mencionado en los capítulos anteriores, es difícil asignar las bandas con una cierta garantía, debido a la gran cantidad de bandas que aparecen (*Fig. 5*).

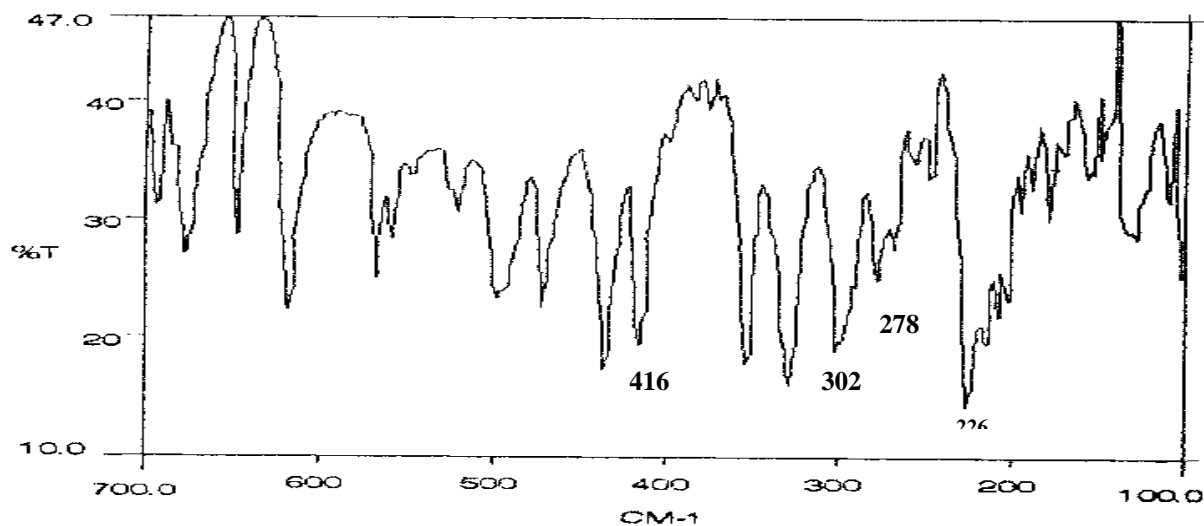


Fig. 5. Espectro IR del complejo  $\text{Cu}(\text{L}^0)(\text{CH}_3\text{COO})$

A continuación en la *tabla 11 y 12*, se muestran los diferentes complejos sintetizados, las correspondientes vibraciones  $\nu(\text{M-O})$  y  $\nu(\text{M-N})$  y ésto después de haber hecho una comparación de los espectros de los complejos que contienen acetatos, con los de los ligandos libres y los de los complejos sin acetatos. Además los datos obtenidos se han comparado con los dados en el (*capítulo IV*).

asignación	$\text{Co}(\text{L}^0)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{HL}^0)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{L}^0)(\text{CH}_3\text{CO}_2)$	$\text{Cu}(\text{L}^0)_2$	$\text{Pd}(\text{L}^0)_2$
$\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$	---	422	416	420	439
$\nu_{\text{s}}(\text{M-O})$	314	310	302	---	---
	---	260	278	---	---
$\nu_{\text{s}}(\text{M-N})$	228	230	226	250	238

Tabla 11. Frecuencias de las bandas  $\nu(\text{M-N})$ , y  $\nu(\text{M-O})$  más características de los complejos con  $\text{HL}^0$  ( $450-100\text{ cm}^{-1}$ )

asignación	Co <sub>2</sub> (L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Ni(HL <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(L <sup>1</sup> )(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	Pd(L <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>
as(M-N)	432	434	436	441
	370	378	386	369
s(M-O)	280	286	287	---
s(M-N)	228	244	228	227

Tabla 12. Frecuencias de las bandas  $\nu(M-N)$ , y  $\nu(M-O)$  más características de los complejos con HL<sup>1</sup> (450-100 cm<sup>-1</sup>)

Las bandas que aparecen próximas a 310 cm<sup>-1</sup> para los complejos con HL<sup>0</sup> tabla 11 y a 280 cm<sup>-1</sup> para los complejos con HL<sup>1</sup> tabla 12, y que se asignan a las vibraciones  $\nu_s(M-O)$ , no permiten distinguir si el oxígeno corresponde al grupo acetato o a una molécula de H<sub>2</sub>O.

Según datos hallados en la bibliografía [2] para el compuesto *trans*-[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Mebta)<sub>2</sub>] (con Mebta = 1-metilbenzotriazol) la banda que sale a 345 cm<sup>-1</sup> se asigna a la vibración  $\nu(Co-O(H_2O))$ , mientras que para el compuesto *trans*-[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MetOH)<sub>2</sub>(Mebta)<sub>2</sub>], la banda a 327 cm<sup>-1</sup> se asigna a  $\nu(Co-O(MetOH))$ .

También se ha hallado en la bibliografía información sobre la banda  $\nu(M-O(carboxilato))$  en particular para el compuesto [Zn(pic-H)(pic)Cl] (pic = Ácido picolínico) [18]. En este compuesto la banda que aparece a 360 cm<sup>-1</sup> se asigna a dicha vibración, mientras que la que aparece a 240 cm<sup>-1</sup> se atribuye a  $\nu(Zn-N(pic))$ .

### V. 5. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}(\text{L}^0)_2]$

La estructura cristalina del complejo  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  fue determinada por difracción de Rayos-X de un monocristal de color marrón intenso, obtenido por:

- Difusión de hexano a través de una solución del complejo  $\text{Cu}(\text{HL}^0)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$  disuelto en DMF.

- Recristalización, en *DMSO* del producto de fórmula empírica  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$ , obtenido a partir de la reacción de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HL}^0$  (relación molar **1M:2HL<sup>0</sup>**) en etanol previamente desoxigenado.

La confirmación de que en los dos casos se obtiene la misma estructura, ha sido por comparación de las celdas elementales de los monocristales obtenidos.

#### Datos cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3)_2]$
Peso molecular	504,054 g/mol
Tamaño	0,5 x 0,5 x 0,3 mm
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Parámetros de celda	$a = 13,045(1) \text{ \AA}$ $b = 5,296(6) \text{ \AA}$ $c = 16,384(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90,00(0)^\circ$ $\beta = 103,36(1)^\circ$ $\gamma = 90,00(0)^\circ$
Volumen de la celda	$1101,3 \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 2$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 10,2 \text{ cm}^{-1}$
Valor de $R(F)$ (con $I > 2I(I)$ )	$R(F) = 0,025$ $R_w(F^2) = 0,083$
$F(000)$	518,0
Densidad	$1,521 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	25 °C
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

Las coordenadas atómicas se dan en el (Anexo II.6, tablas 9, 10), y las distancias y ángulos más significativos en las tablas 13 y 14 del presente capítulo.

En la (Fig. 6) se muestra una perspectiva de la molécula  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$ , en la que los átomos están numerados de acuerdo con la notación usada en las (Anexo II.6, tablas 9, 10). El dibujo que se muestra en la figura fue obtenido mediante el programa para dibujar moléculas “éster” [19]. En esta figura se muestra la molécula, en la cual se observa un átomo de Cu coordinado a dos ligandos con una geometría esencialmente plana.

El átomo de Cu está en un centro de inversión.

Aplicando la transformación de inversión:

$$x' = 1-x ; y' = -y ; z' = 1-z$$

se generan los átomos equivalentes por simetría.

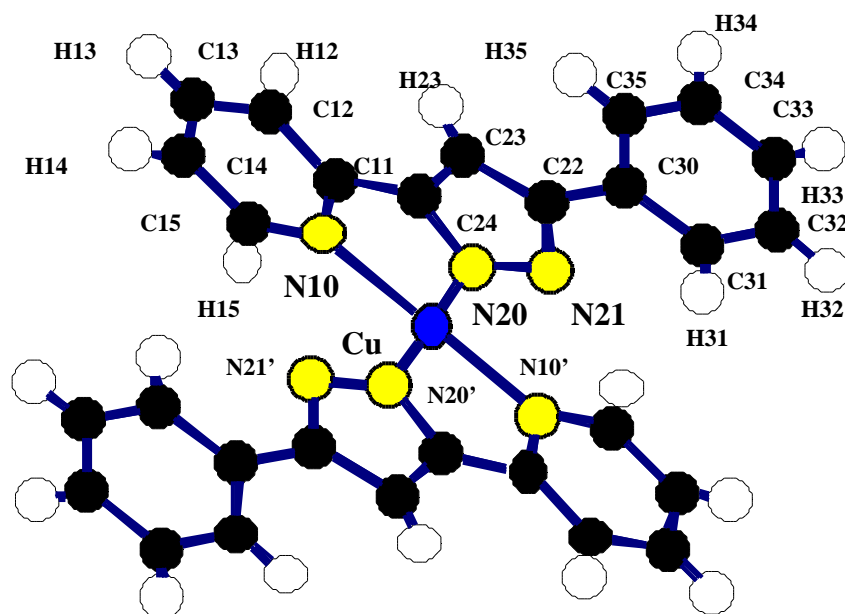


Fig. 6. Estructura cristalina del complejo  $[\text{Cu}(\text{L}^0)_2]$

### Descripción de la estructura:

La unidad cristalográfica independiente del complejo  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  está constituida por un átomo de cobre y un ligando. La otra parte de la molécula se genera a partir de un centro de inversión en el átomo de Cu, adoptando la molécula una geometría totalmente plana (Fig. 7).

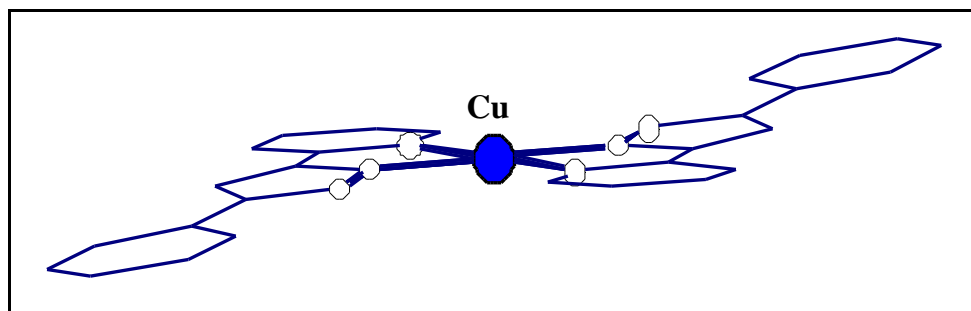


Fig. 7. Visión de la estructura del complejo  $Cu(L^0)_2$

El átomo de cobre está coordinado a 4 átomos de nitrógeno: 2 átomos de N de las piridinas y 2 átomos de N de los pirazoles, ocupando éstos 4 nitrógenos las vértices de un rombo. El entorno de coordinación del Cu es planocadrado distorsionado.

Una visión estructural (Fig. 6) muestra que la coordinación alrededor del cobre está distorsionada respecto a lo que sería una coordinación planocadrada, con un ángulo  $N10' - Cu - N20$  de  $99,05^\circ$  y un ángulo  $N20 - Cu - N10$  de  $80,95^\circ$ .

Otro efecto de la distorsión alrededor del centro metálico es la diferencia de distancias entre el enlace  $Cu - N20$ , que vale  $1,944 \text{ \AA}$ , y el enlace  $Cu - N10$ , que vale  $2,045 \text{ \AA}$ . Estas dos distancias son sólo ligeramente inferiores a la suma de radios covalentes ( $2,13 \text{ \AA}$ )<sup>[20]</sup> pero muy inferiores a la suma de radios de Van der Waals ( $2,98 \text{ \AA}$ )<sup>[20]</sup>. Los valores de estas distancias son concordantes con las distancias  $Cu - N$  encontradas en la bibliografía para compuestos semejantes<sup>[21-31]</sup>. Los valores de las distancias  $Cu - N$  (piridina) varían entre  $1,981 \text{ \AA}$  y  $1,997 \text{ \AA}$  y los valores de las distancias  $Cu - N$  (pirazol) oscilan entre  $2,005 \text{ \AA}$  y  $2,027 \text{ \AA}$ .

Otro hecho a destacar, es la posición de los anillos del ligando, están en posición anti respecto al centro metálico. Este hecho podría explicarse por el impedimento estérico de los grupos fenilo.

Comparando los valores encontrados en la bibliografía con los valores hallados para la estructura aquí descrita, se puede ver que en este caso el valor de la distancia  $Cu - N$  (pirazol) es sensiblemente inferior a los valores encontrados, mientras que el valor de la distancia  $Cu - N$  (piridina) es igual o sensiblemente superior. Esto indica una mayor interacción del Cu con el N del pirazol que con el N de la piridina. Esto podría explicarse por la desprotonación del anillo pirazol, lo que hace que aumente el efecto dador de este grupo y por tanto aumente el efecto dador del nitrógeno, lo que puede producir un mayor acercamiento metal-nitrógeno. Este mismo efecto, se describe en la bibliografía para el compuesto  $[Cu_4(L^4)_4(H_2O)_4](NO_3)_4 \cdot 4H_2O$  ( $HL^4 = 3,5\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{pirazol}$ )<sup>[32]</sup>, en el que los valores  $Cu - N$  (pirazol) son  $1,954(5)$  y  $1,942(5) \text{ \AA}$  y  $Cu - N$  (piridina) son  $2,074(5)$  y  $2,092(5) \text{ \AA}$ .

Se han descrito en la bibliografía muchos ejemplos de complejos derivados del pirazol, en los cuales el ion metálico interacciona significativamente con átomos de nitrógeno<sup>[ 22, 24 - 29, 32, 33 ]</sup>. Se ha comparado el compuesto descrito en este caso con diferentes compuestos encontrados en la bibliografía<sup>[ 22, 24, 30 - 32 ]</sup>, y en particular con aquellos que tienen como ligandos 2,2'-bipiridina (HL')<sup>[ 30, 31 ]</sup>, 3,5-bisfenil pirazol = (HL<sup>7</sup>)<sup>[ 26 ]</sup> y 3,5-bis(2-piridil)pirazol = (HL<sup>4</sup>)<sup>[ 32 ]</sup>.

Con el primer ligando (HL') se ha sintetizado el complejo bis(2,2'-bipiridil) cobre(II) bis(hexafluorofosfato)<sup>[ 30 ]</sup>. Esta molécula está formada por el catión [Cu(L')<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> y por el anión [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. En este caso el metal está unido a 4 N de piridina con coordinación tetraédrica, y con distancias Cu - N de 1,985(11) Å para todas ellas.

Con el segundo ligando (HL<sup>7</sup>), se ha sintetizado el complejo Cu(HL<sup>7</sup>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>[ 26 ]</sup>. Esta molécula presenta una geometría intermedia entre tetraédrica y planocuadrada. El átomo de Cu está coordinado a 2 N del pirazol y a 2 Br, con distancias N - Cu = 2,005(9) y 2,027(10) Å.

Con el ligando 3,5-bis(2-piridil)pirazol (HL<sup>4</sup>), ha sido posible aislar el compuesto de estequiometría [Cu<sub>4</sub>(L<sup>4</sup>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O<sup>[ 32 ]</sup>. En este caso el ligando es tetradentado, coordinándose a 2 átomos de cobre. Cada centro metálico presenta coordinación octaédrica distorsionada, coordinando a 2 N de piridinas, 2 N de pirazoles y terminando la coordinación con una molécula de H<sub>2</sub>O y un anillo pirazólico, éste a una distancia aproximada de 3,68 C.

Para cada Cu las distancias son:

$$\text{Cu - N (pirazol)} = 1,942(5) \text{ y } 1,954(5) \text{ \AA}$$

$$\text{Cu - N (piridina)} = 2,074(5) \text{ y } 2,092(5) \text{ \AA}$$

Siendo los ángulos en este caso:

$$\text{N(piridina) - Cu - N(pirazol)} = 79,20(2)^\circ, 79,80(2)^\circ$$

$$\text{N(piridina) - Cu - N(piridina)} = 107,70(2)^\circ$$

$$\text{N(pirazol) - Cu - N(pirazol)} = 91,70(2)^\circ$$

Y por último, uno de los pocos ejemplos hallados en la bibliografía similar al presentado en este trabajo, es el complejo [Cu(abpt)<sub>2</sub>(TCNQ)<sub>2</sub>]<sup>[ 34 ]</sup> siendo abpt = 3,5-bis(piridin-2-il)-4-amino-1,2,4-triazol, y TCNQ = 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano, donde los valores de las distancias y ángulos son comparables. El cobre está en un centro de simetría y se encuentra unido a dos ligandos abpt y a dos ligandos TCNQ, dando una geometría octaédrica distorsionada con dos distancias axiales Cu-N(TCNQ) = 2,442(5) Å. Las otras dos distancias Cu - N(triazol) y Cu - N(piridina), así como sus ángulos N - Cu - N que forman la base del cuadrado de este octaedro, se encuentran en la tabla siguiente:

	Cu - N(pz, tz) Å	Cu - N(py) Å	N-Cu-N (°)	N-Cu-N (°)
Cu(L <sup>0</sup> ) <sub>2</sub>	1,944(1)	2,045(1)	80,95(6)	99,05
Cu(abpt) <sub>2</sub> (TCNQ) <sub>2</sub>	1,987(5)	2,046(5)	80,50(2)	99,50(2)

Teniendo en cuenta todos los datos encontrados en la bibliografía, se puede asegurar que el ion Cu(II) con ligandos derivados del pirazol forma complejos mono, di, tri, tetra y en general polinucleares [23, 26, 32], siendo el compuesto estudiado en este trabajo un complejo mononuclear de Cu con estructura plano cuadrada distorsionada.

La estructura del complejo Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub> (HL<sup>0</sup>, ligando intermedio entre el 3,5-bisfenilpirazol = HL<sup>7</sup> y el 3,5-bis(2-piridil)pirazol = HL<sup>4</sup> es:

- Monomérica comparable con la estructura del complejo de Cu(II) obtenida a partir del primer ligando.
- Plano cuadrada y con el ligando aniónico comparable con la estructura del complejo de Cu(II) obtenida a partir del segundo ligando.

La **celda elemental** de este compuesto está formada por 2 moléculas de Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub>. Una molécula se genera a partir de la otra aplicando las relaciones de simetría correspondientes a un eje helicoidal 2<sub>1</sub>:

$$x, y + 1, z ; -x + 1, y + 1/2, -z + 1/2 ; -x + 1, y + 1/2, -z + 3/2$$

La (Fig. 8) da una visión de la disposición de las moléculas en la celda elemental.

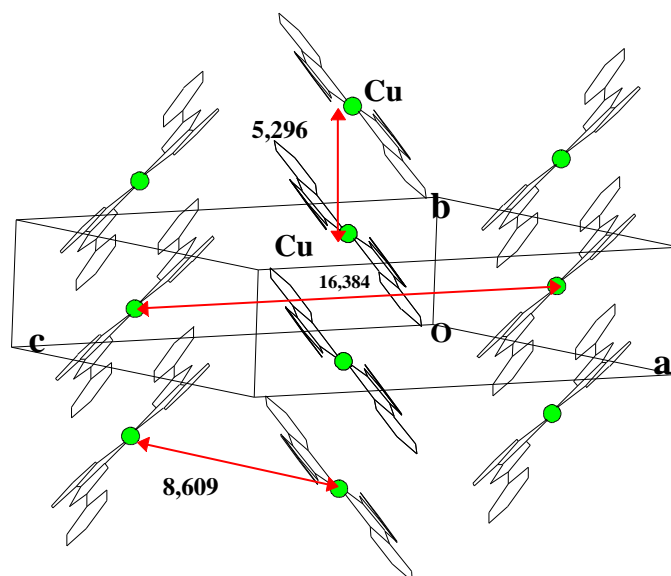


Fig. 8. Visión de la celda elemental del complejo [Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub>]

Tabla 13. Distancias de enlace (Å) de la molécula [Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub>].

Cu - N20	1,944(1)	N21 - C22	1,347(2)
Cu - N10	2,045(1)	C22 - C23	1,394(3)
N10 - C15	1,338(2)	C22 - C30	1,468(2)
N10 - C11	1,359(2)	C23 - C24	1,389(3)
C11 - C12	1,390(3)	C30 - C31	1,387(3)
C11 - C24	1,437(3)	C30 - C35	1,392(3)
C12 - C13	1,369(3)	C31 - C32	1,377(3)
C13 - C14	1,378(3)	C32 - C33	1,380(3)
C14 - C15	1,372(3)	C33 - C34	1,367(3)
N20 - C24	1,356(2)	C34 - C35	1,385(3)
N20 - N21	1,356(2)		

Tabla 14. Ángulos de enlace (°) de la molécula [Cu(L<sup>0</sup>)<sub>2</sub>].

N10 - Cu - N20	80,95(6)	C23 - C22 - N21	110,50(2)
N10' - Cu - N20	99,05	C30 - C22 - N21	119,90(2)
C11 - N10 - C15	118,87(2)	C30 - C22 - C23	129,54(2)
Cu - N10 - C15	127,85(1)	C22 - C23 - C24	104,40(2)
Cu - N10 - C11	113,22(1)	C23 - C24 - N20	108,77(2)
C12 - C11 - N10	121,04(2)	C11 - C24 - N20	116,35(2)
C24 - C11 - N10	113,96(2)	C11 - C24 - C23	134,76(2)
C24 - C11 - C12	124,98(2)	C35 - C30 - C31	118,02(2)
C11 - C12 - C13	119,14(2)	C22 - C30 - C31	120,39(2)
C14 - C13 - C12	119,59(2)	C22 - C30 - C35	121,58(2)
C13 - C14 - C15	119,13(2)	C30 - C31 - C32	120,93(2)
C14 - C15 - N10	122,23(2)	C33 - C32 - C31	120,62(2)
N21 - N20 - C24	109,38(1)	C32 - C33 - C34	119,01(2)
Cu - N20 - C24	115,38(1)	C35 - C34 - C33	120,99(2)
Cu - N20 - N21	134,65(1)	C30 - C35 - C34	120,40(2)
N20 - N21 - C22	106,95(2)		



## V. 6. Estructura Cristalina del complejo $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$

La estructura cristalina del complejo  $[\text{Pd}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3)_4]$  fue determinada por difracción de Rayos-X de un monocristal de color amarillo, obtenido por evaporación de una solución del producto de fórmula empírica  $\text{Pd}(\text{L}^1)_2$  disuelto en acetonitrilo.

### Datos Cristalográficos:

Fórmula	$[\text{Pd}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3)_4]$
Peso molecular	1149,92 g/mol
Tamaño	0,5 x 0,2 x 0,1
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}2_1/c$
Parámetros de la celda	$a = 13,448(2) \text{ \AA}$ $b = 21,605(1) \text{ \AA}$ $c = 18,855(1) \text{ \AA}$ $= 90,00(0)^\circ$ $= 110,02(7)^\circ$ $= 90,00(0)^\circ$
Volumen de la celda	$V = 5147,2(8,3) \text{ \AA}^3$
Moléculas por celda	$Z = 4$
Coefficiente de absorción lineal	$\mu = 7,519 \text{ cm}^{-1}$
Valor de R(F) (con $I > 2\sigma(I)$ )	$R(F) = 0,097$ $R_w(F^2) = 0,244$
F(000)	2336
Densidad	$1,4839 \text{ g/cm}^3$
Temperatura	$25^\circ\text{C}$
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$

El dibujo estructural de la molécula  $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$ , realizado mediante el programa para dibujar moléculas a partir de los datos cristalográficos “ester” [19] se presenta en la (Fig. 9). En esta figura, se representa la unión de los átomos del complejo numerados de acuerdo con el (Anexo II.7, tabla 11 y tabla 12).

Las distancias más importantes y los ángulos se encuentran en la tabla 15 y tabla 16 respectivamente. En todos los valores se indican entre paréntesis sus desviaciones estándar.

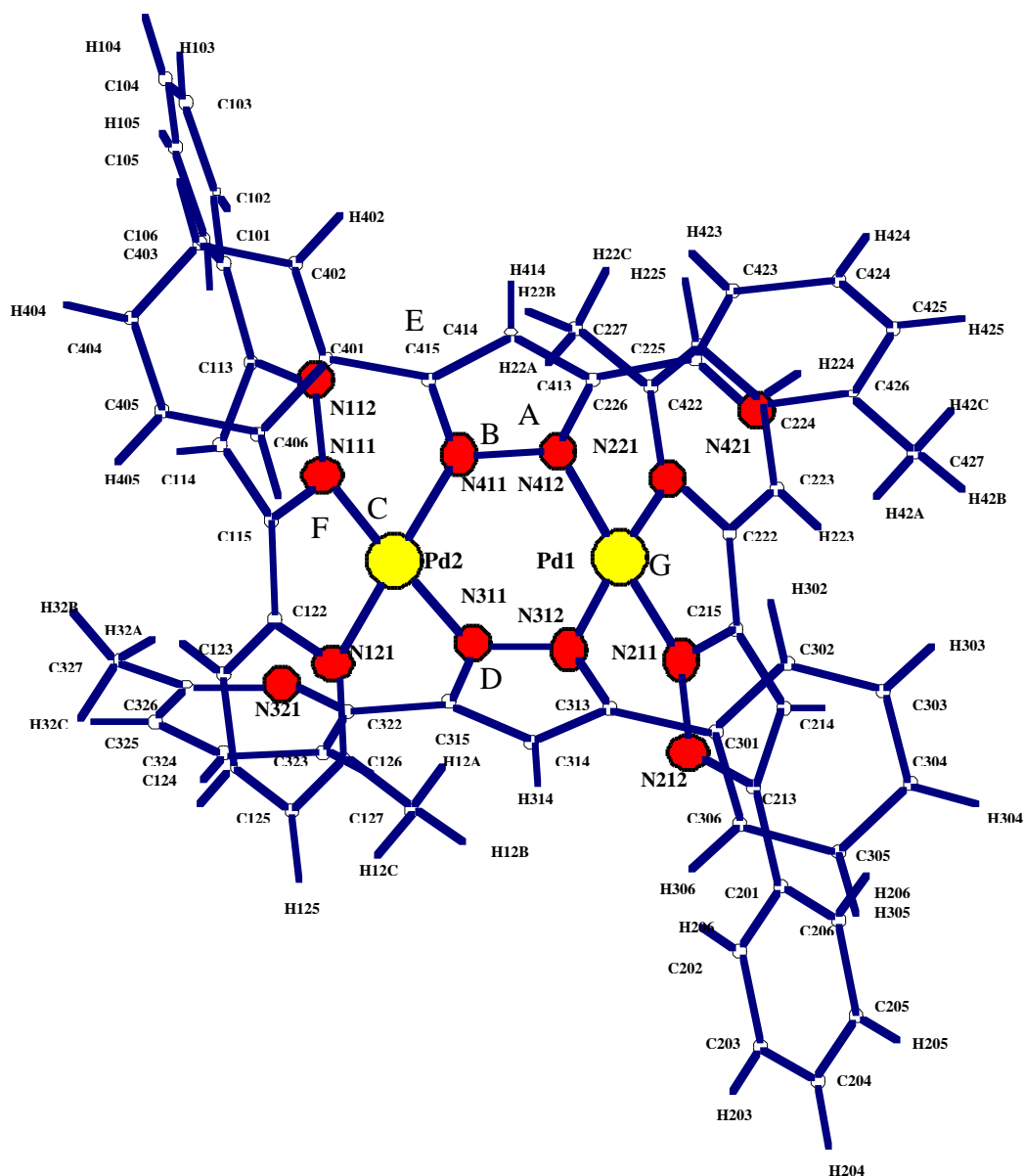


Fig. 9. Estructura cristalina de la molécula  $[Pd_2(L^1)_4]$

La estructura cristalina está formada por moléculas dinucleares  $[Pd_2(L^1)_4]$ , en la que cada Pd tiene coordinación cuatro. Los dos átomos de paladio son cristalográficamente independientes.

Aunque la molécula no tiene rigurosamente ningún elemento de simetría ( $C_1$ ), puede considerarse idealmente que el conjunto formado por los entornos de coordinación de los metales pertenece al grupo puntual ( $C_2$ )<sup>[35]</sup>, situado en el centro del plano formado por los cuatro nitrógenos del anillo de seis miembros Pd(N-N)<sub>2</sub>Pd.

La estructura cristalina consiste en unidades moleculares formadas por moléculas cíclicas no centrosimétricas del complejo  $[\text{Pd}_2(\text{L}^1)_4]$ , en la cual hay dos centros metálicos de paladio y cuatro ligandos ( $\text{L}^1$ ). Los ligandos son todos ellos iónicos. Cada centro metálico se enlaza a tres ligandos, de los cuales dos forman puente entre los dos metales mediante los dos nitrógenos del pirazol y se comportan como ligandos **diaptopirazólicos**; mientras que los otros dos se enlazan mediante un nitrógeno del piridil y un nitrógeno del pirazol comportándose como ligandos **monoaptopirazólicos**. Éstos últimos ligandos forman anillos quelatos de cinco miembros alrededor de cada uno de los átomos de paladio.

En consecuencia, los cuatro ligandos presentes actúan en general como bidentados vía (N N), y cada uno de los Pd es tetracoordinado tal como se indica en la (Fig. 10). Ambos entornos son plano cuadrados, pero diferentemente distorsionados.

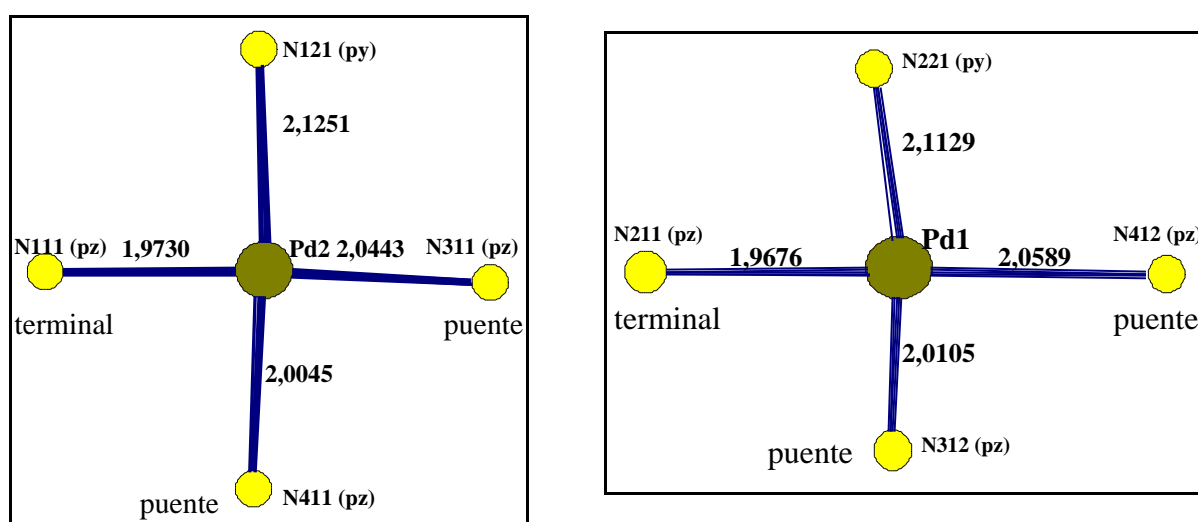


Fig. 10. Los entornos plano cuadrados de los Pd(II)

Las distancias entre el átomo de paladio y los nitrógenos enlazados son próximas a los 2,000 Å, valores concordantes con los hallados en la bibliografía para otros complejos de Pd(II) con un entorno similar <sup>[36-41]</sup>.

Una observación importante, es que las distancias Pd - N(pz) del ligando monoaptopirazólico (Pd1-N211 = 1,9676(101) Å; Pd2-N111 = 1,9730(115) Å) son más cortas que las Pd-N(pz) del ligando diaptopirazólico (Pd1-N412 = 2,0589(97) Å; Pd1-N312 = 2,0105(80) Å; Pd2-N411 = 2,0045(94) Å; Pd2-N311 = 2,0443(93) Å). Mientras que las distancias Pd - N(py) (Pd1-N221 = 2,1129(88) Å, Pd2-N121 = 2,1251(107) Å) son más largas que las Pd-N(pz). Ésta última observación es común en todas las estructuras resueltas en este trabajo.

Al comparar estos valores con los correspondientes radios covalentes (Pd-N = 2,06 Å) y de Van der Waals (Pd-N = 3,18 Å) [20], se observa que los valores Pd-N(pz) de los ligandos monoaptopirazólicos son algo inferiores a la suma de radios covalentes, mientras que las distancias restantes son ligeramente superiores, éste hecho indica la presencia de fuertes enlaces en los dos casos.

La distancia Pd1 - Pd2 = 3,0967(20) Å, valor superior a la suma de radios covalentes 2,62 Å y ligeramente inferior a la suma de radios de Van der Waals 3,26 Å.

La presencia de anillos quelatos de cinco miembros, producidos por los ligandos monoaptopirazólicos, impone una pequeña distorsión de la coordinación plano cuadrada de los Pd(II), que se refleja principalmente en los parámetros angulares alrededor del paladio, de manera que los dos ángulos determinados por los enlaces (N211-Pd1-N221 = 79,1(4)°, N111-Pd2-N121 = 80,2(5)°) son inferiores a 90°, en consecuencia, los otros dos ángulos N-Pd-N se abren hasta alcanzar valores mayores de 100° (N221-Pd1-N412 = 101,7(4)° y N121-Pd2-N311 = 103,0(4)°); éste hecho puede ser debido a impedimentos estéricos de los grupos terminales (metilpiridil y fenil) de los ligandos (Fig. 11).

Los ángulos N211-Pd1-N412 = 177,9(4)°, N221-Pd1-N312 = 172,1(4)° y N111-Pd2-N311 = 176,6(4)°; N411-Pd2-N121 = 170,2(4)° se desvian ligeramente de la linealidad.

Otro efecto de la distorsión, se manifiesta en la no planaridad del plano cuadrado determinado por cada centro metálico. Las distancias de los átomos al plano de regresión son (Å) (Fig. 10):

$$\text{Pd1} = -0,0157 ; \text{N211} = -0,0605 ; \text{N221} = 0,0485 ; \text{N312} = 0,0650 ; \text{N412} = -0,0373$$

$$\text{Pd2} = 0,0566 ; \text{N121} = -0,0671 ; \text{N311} = 0,0362 ; \text{N411} = -0,0712 ; \text{N111} = 0,0455$$

Estos cálculos permiten constatar que las desviaciones de dichos átomos en relación a los planos de regresión son comparables y que la geometría alrededor de los átomos de paladio es poco distorsionada. La mayor distorsión respecto a la geometría plano cuadrada es debida a la formación de anillos quelatos y a la distinta naturaleza de los átomos donadores (N(pz)<sub>p</sub>, N(pz)<sub>t</sub>, N(py)).

Además, los dos anillos quelatantes de cinco miembros mencionados anteriormente, no adoptan configuración plana.

Considerando los planos definidos por los átomos N (N221 Pd1 N211), (N121 Pd2 N111) (Fig. 9), las distancias de los átomos de carbono al plano de regresión determinado por mínimos cuadrado, así como los ángulos diédricos formados entre los dos planos constituyentes de estos anillos son:

	distancia (Å)		ángulo (°)	
Pd1	C215	-0,3199	(N221 Pd1 N211)^(N211 C215 C222 N221)	11,32
	C222	-0,2582		
Pd2	C115	0,0737	(N121 Pd2 N111)^(N111 C115 C122 N121)	4,28
	C122	0,1079		

A partir de estos cálculos, se puede concluir que el anillo quelato del Pd1 presenta una distorsión mayor que el anillo quelato del Pd2, y los anillos quelatos alrededor de Pd1 y Pd2 adoptan una conformación muy cercana a una de tipo “sobre” (Fig. 9).

Respecto a los dos ligandos **diaptopirazólicos**, sus grupos pirazoles no son coplanares con los dos planos que forman el anillo de seis miembros, los ángulos diédricos correspondientes valen (°) (Fig. 9 y 11):

$$(\text{Pd2 Pd1 N312 N311})^{(\text{N311 N312 C313 C314 C315})} = 4,61$$

$$(\text{Pd2 Pd1 N412 N411})^{(\text{N411 N412 C413 C414 C415})} = 3,24$$

El ángulo diédrico entre estos dos grupos diaptopirazólicos es de 87,46°, más abierto que el ángulo diédrico formado entre los dos medios planos constituyentes del anillo de seis miembros Pd(N-N)<sub>2</sub>Pd que es de 84,00° (Fig. 12), es decir que los grupos diaptopirazólicos se extienden fuera de este anillo.

También, para los ligandos **monoaptopirazólicos**, los grupos pirazoles no son coplanares con los planos cuadrados formados por Pd1 y Pd2 y los ángulos diédricos son (°) respectivamente (Fig. 9 y 11):

$$(\text{Pd1 N412 N221 N211 N312})^{(\text{N211 N212 C213 C214 C215})} = 11,38$$

$$(\text{Pd2 N111 N121 N311 N411})^{(\text{N111 N112 C113 C114 C115})} = 2,78$$

El ángulo diédrico formado entre estos dos grupos monoaptopirazólicos es de 79,00°, más abierto que el ángulo diédrico formado entre los triángulos Pd1-N312-N412 y Pd2-N311-N411 que es de 70,64° (Fig. 12). El valor encontrado en este caso es inferior que en el caso anterior.

Después de haber efectuado todos estos cálculos, se observa que los 4 ligandos están colocados de tal manera que minimizan los efectos estéricos de los extremos de los ligandos (Fig. 11).

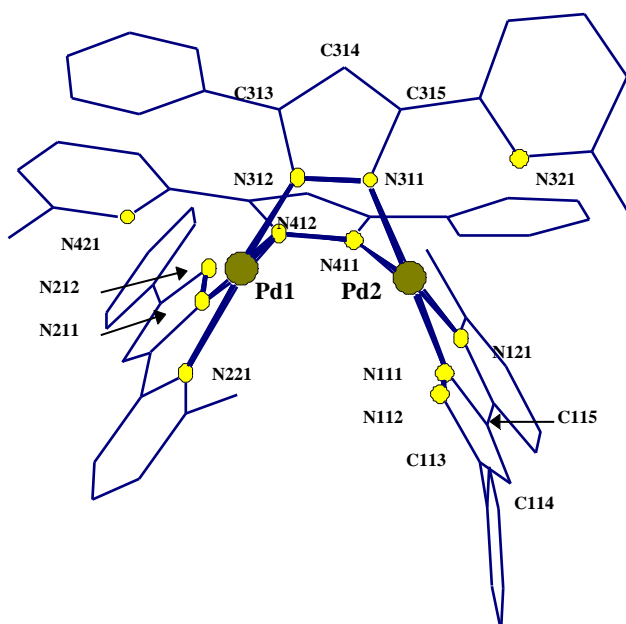


Fig. 11. Visión espacial de la estructura de  $[Pd_2(L^1)_4]$

Los dos paladios, se encuentran en dos vértices opuestos de un hexágono distorsionado, como se observa en la figura siguiente.

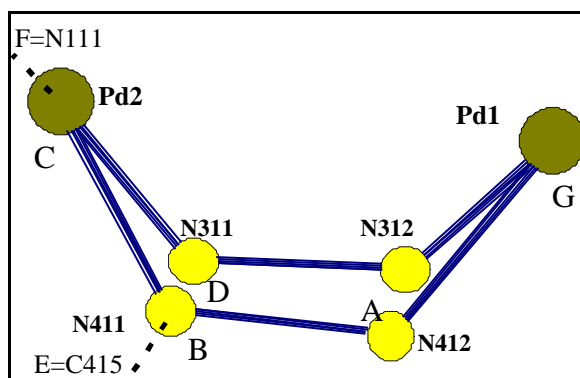


Fig. 12. El hexágono formado por el anillo  $[Pd_2N_4]$

Dentro de este anillo quelato de seis miembros, los cuatro ángulos Pd-N-N son muy próximos:

$$Pd1-N312-N311 = 113,20^\circ$$

$$Pd1-N412-N411 = 115,23^\circ$$

$$Pd2-N311-N312 = 118,08^\circ$$

$$Pd2-N411-N412 = 114,50^\circ$$

En este caso, el anillo de seis miembros Pd<sub>2</sub>N<sub>4</sub> que forma el esqueleto cíclico de la molécula adopta una disposición espacial no plana, en forma conformacional *barco (bote)* [35, 39, 42] (Fig. 12), de manera que el ángulo diédrico entre los dos planos cuadrados (N221 N211 Pd1 N412 N312)^(N111 N121 Pd2 N311 N411) determinados por Pd1 y Pd2 es de 65,63°, y donde los átomos de nitrógeno constituyentes del anillo están situados prácticamente en el mismo plano. Las desviaciones de estos átomos a su plano de regresión determinado por mínimos cuadrado son muy pequeñas:

$$N411 = -0,0246 \text{ \AA}; N412 = 0,0240 \text{ \AA}; N311 = 0,02279 \text{ \AA}; N312 = -0,0273 \text{ \AA}.$$

Considerando el mismo plano definido por los átomos de nitrógeno, los átomos de paladio se sitúan a distancias parecidas a un mismo lado de dicho plano:

$$Pd1 = 1,2309 \text{ \AA} \text{ y } Pd2 = 1,2230 \text{ \AA}.$$

Comparando los valores de las distancias y ángulos encontrados con los hallados en la bibliografía para otros compuestos plano cuadrados de Pd, tanto mononucleares con entorno [PdN<sub>4</sub>] [36, 37, 41] como dinucleares con diferentes entornos PdN(pz)<sub>4</sub> [39], PdN(tz)<sub>2</sub>C<sub>2</sub> [35], PdN(pz)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [43], PdN(pz)<sub>2</sub>PCl [42], PdN<sub>2</sub>PC [44], siendo (pz) pirazol y (tz) triazol, los valores hallados son concordantes ya que los valores de las distancias Pd-N oscilan entre 1,927 y 2,140 Å y los valores de los ángulos N-Pd-N están entre 80,4 y 99,6°.

Por otra parte, y según la nomenclatura usada en la (Fig. 13), se presenta una tabla, donde se recogen los ángulos entre los planos de los grupos constituyentes de los ligandos en el complejo.

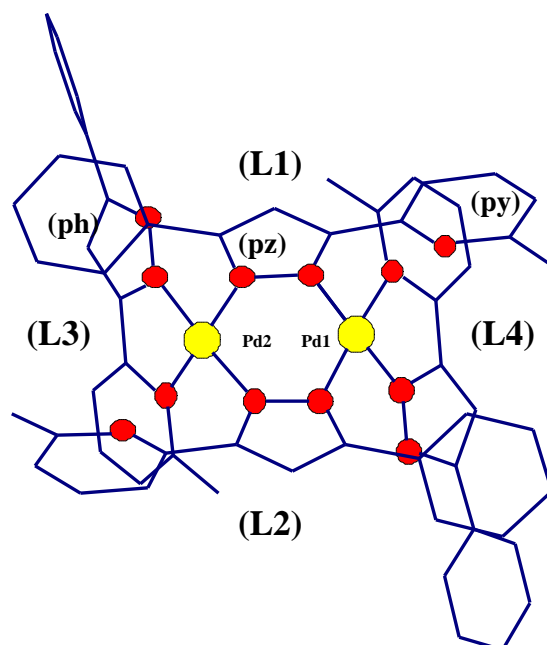


Fig. 13. Estructura cristalina del complejo Pd<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>

	ángulo (°)			
	L 1	L 2	L 3	L 4
(pz - ph)	36,73	35,58	32,47	5,41
(pz - py)	8,85	15,72	0,88	7,62
(ph - py)	43,63	50,91	32,36	10,87

Según estos valores, se observa que los ligandos no son planos y la desviación de la planaridad es diferente para cada uno de ellos. La no rigidez de estos ligandos crece de manera que  $(L2) > (L1) > (L3) > (L4)$ , es decir que los ligandos diatopirazólicos tienen más grados de rotación que los ligandos monoatopirazólicos, debido a las rotaciones libres de los anillos fenilos y metilpiridinas no coordinantes (L1) y (L2).

La estructura encontrada para esta molécula es diferente a la mayoría de estructuras halladas en la bibliografía con ligandos semejantes a los estudiados en este caso, siendo ésta la primera estructura de paladio resuelta en el propio grupo de investigación, y la primera estructura dinuclear de paladio descrita hasta el momento con ligandos macromoleculares derivados del pirazol con entorno de coordinación  $N_2Pd(N-N)_2PdN_2$ .

A continuación se comparará la estructura en estudio con otras descritas en la bibliografía.

Se trata de los complejos  $[Pd_2Cl_2(\mu\text{-dmpz})_2(PMe_2Ph)_2]$  [ 42 ], (dmpz = 3,5-dimetilpirazol) (**1**) (Fig. 14);  $[(^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2Pd_2Rh_2(\mu_3\text{-tz})_2Cl_2(CO)_4]$  [ 35 ], (tz = 1,2,4-triazol) (**2**) (Fig. 15);  $[(OC)_2Rh(\mu\text{-pz})_2Pd(\mu\text{-pz})_2Rh(CO)_2]$  [ 39 ], (pz = pirazol) (**3**) (Fig. 16).

Ninguno de los complejos que acabamos de enunciar tiene por esqueleto central  $N_2Pd(N-N)_2PdN_2$ , lo que constituye uno de los **aspectos novedosos** del trabajo presentado en esta memoria.

En el ejemplo (**1**), la molécula es dimérica, los dos Pd están unidos por dos puentes (dmpz). El centro de la molécula forma un anillo de seis miembros  $[Pd_2N_4]$  con conformación “bote”. Los dos centros metálicos están separados 3,115(1) Å, distancia parecida a la hallada para el complejo en estudio (3,0967(3) Å). El entorno de cada Pd es plano cuadrado formado por 2N del anillo pirazólico, un Cl y un P de la molécula ( $PMe_2ph$ ).

Un hecho a destacar en esta estructura es la desviación del plano cuadrado tanto de los átomos de Pd como de los de su entorno (N N Cl P). En concreto, las desviaciones de los átomos de Pd son 0,0569(4) y 0,0701(4) Å superiores a las halladas para el complejo en estudio (0,0157 y 0,0566 Å) (Fig. 10).



El ángulo diédrico formado por los dos planos cuadrados es de  $111,9(7)^\circ$  valor muy superior al hallado para la estructura en estudio ( $65,63^\circ$ ); mientras que el ángulo diédrico formado por los dos dmpz es de  $81,7^\circ$ , valor ligeramente inferior al formado por los 2pz (diatopirazólicos) ( $87,46^\circ$ ).

Los ligandos terminales están en trans, igual que en la estructura descrita.

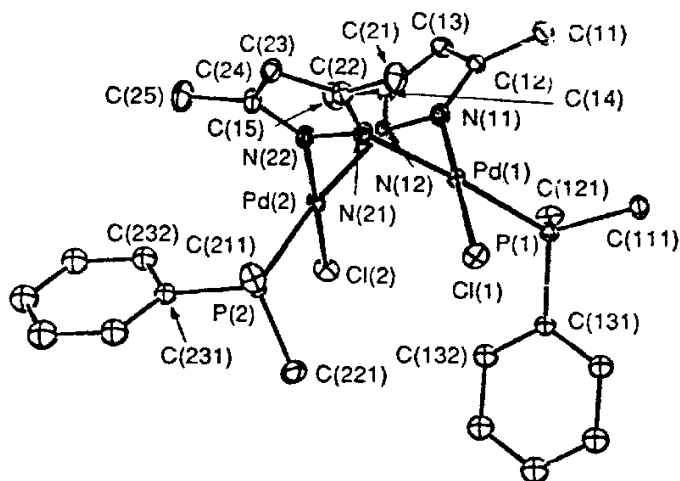


Fig. 14. Estructura cristalina de  $[Pd_2Cl_2(\mu\text{-dmpz})_2(PMe_2Ph)_2]^{[42]}$

El compuesto (2), es un tetrámero formado por: dos centros de Pd ( $C_3PdN_2$ ) y dos centros de Rh ( $ClCRhCN$ ). Los dos paladios están unidos mediante puentes triazol y se enlazan exclusivamente a dos átomos de nitrógeno adyacentes formando un anillo de seis miembros  $Pd_2N_4$  que adopta la misma conformación “bote” que el complejo objeto de esta discusión. Los dos paladios están a una distancia de  $0,916(3) \text{ \AA}$  del plano formado por los cuatro nitrógenos del anillo central  $N_4$ , esta distancia es inferior a las encontradas en este caso ( $1,2309$  y  $1,2230 \text{ \AA}$ ) (Fig. 12). El tercer nitrógeno del (tz) está enlazado a Rh. La coordinación del paladio termina con  ${}^3\text{-C}_3\text{H}_5$ .

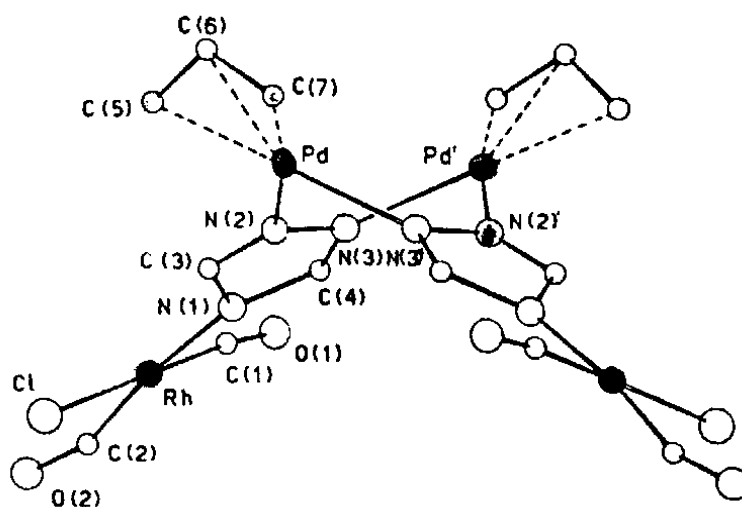


Fig. 15. Estructura cristalina de  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2Pd_2Rh_2(\mu_3\text{-tz})_2Cl_2(CO)_4]^{[35]}$

El anillo de 6 miembros (M N<sub>4</sub> M), no sólo se ha observado en complejos dinucleares homometálicos sino que también se ha encontrado en complejos heterometálicos de Pd y Rh. En particular, el complejo (3), es un trímero (2Rh y 1Pd). El paladio es centro simétrico, está enlazado a cuatro nitrógenos pirazólicos que forman puentes alternativos entre metales. Los tres metales tienen un entorno plano cuadrado. Las distancias Pd-Rh valen 3,5789(6) Å. El anillo de seis miembros Rh(N-N)<sub>2</sub>Pd tiene una conformación “bote” comparable a la estructura en estudio.

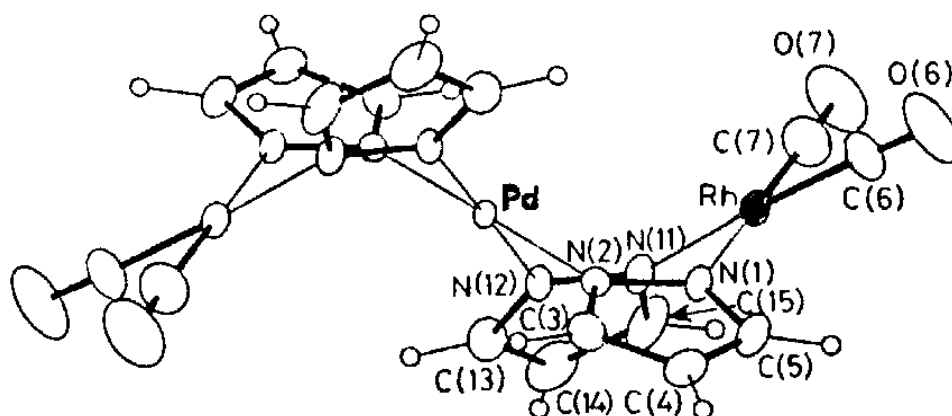


Fig. 16. Estructura cristalina de  $[(OC)_2Rh(\mu\text{-pz})_2Pd(\mu\text{-pz})_2Rh(CO)_2]$  [39]

La comparación del anillo (M N<sub>4</sub> M) puede extenderse también a otros compuestos que presentan una geometría diferente a la citada anteriormente, “bote”, de las cuales destacan las geometrías “mariposa (butterfly)” [44] (4) y “plana (D<sub>2h</sub>)” [43] (5).

Se ha encontrado en la bibliografía una estructura de Pd con esqueleto cíclico y que tiene como núcleo central un anillo de seis miembros Pd<sub>2</sub>N<sub>4</sub> que adopta, a diferencia del complejo aquí estudiado, una conformación “mariposa”. Se trata de la especie  $\{Pd[C_6H_4C(Me)=NNph][P(OMe)_3]\}_2$  [44] (4) (Fig. 17). La geometría alrededor de cada paladio es aproximadamente plano cuadrada. El anillo de seis miembros Pd(N-N)<sub>2</sub>Pd adopta un modelo conformacional de “mariposa (butterfly)” con el ángulo diédrico de 118,5° alrededor del eje N3-N4 (Fig. 17). La distancia Pd - Pd = 3,788(1) Å.

La gran diferencia conformacional de esta estructura en comparación con las otras comentadas, es debida a la planaridad del anillo quelato de cinco miembros, en el cual N1 y N2 tienen una hibridación *sp*<sup>2</sup> (plano), lo que obliga que el ángulo diédrico formado por N4-N1-Pd1-N3 y N3-N2-Pd2-N4 disminuya.

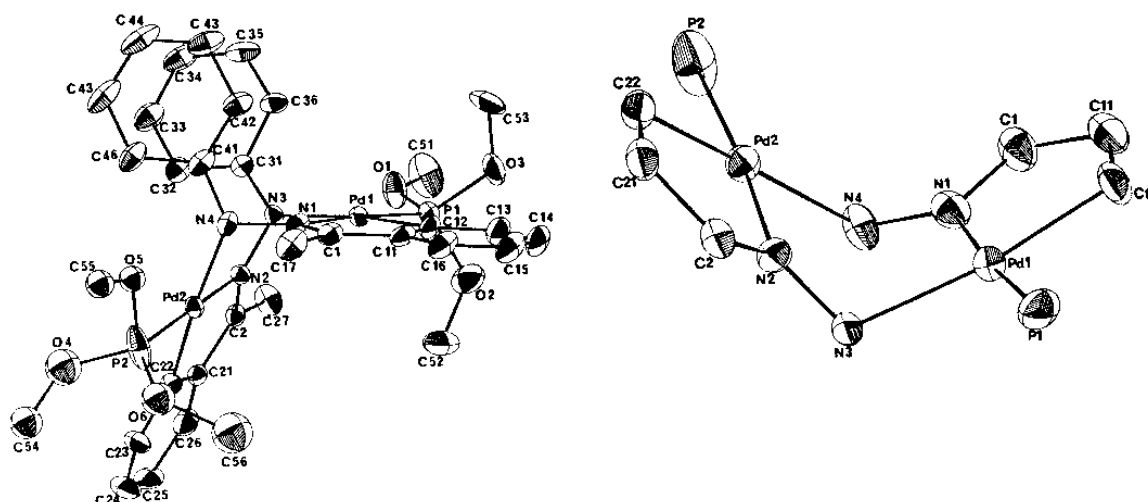


Fig. 17. Estructura cristalina del complejo  $\{Pd[C_6H_4C(Me)=NNPh][P(OMe)_3]\}_2$  [44]

Existe una relación entre las dos conformaciones descritas para el anillo de seis miembros “mariposa” y “bote”

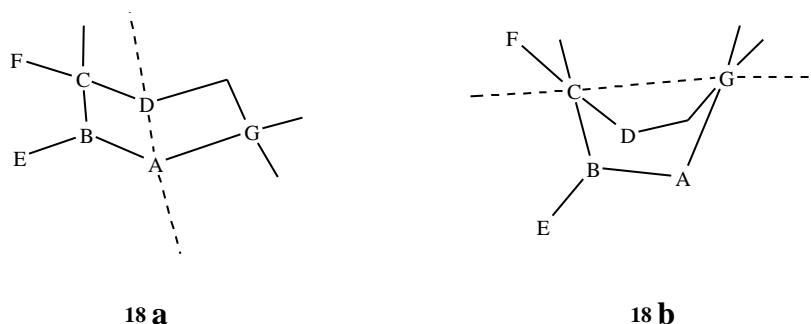


Fig. 18. Representación esquemática de los dos tipos de ciclos de paladio

Para pasar de (18a) a (18b), los dos Pd (C y G) tienen que acercarse, para esto es necesario que el ángulo diédrico AB-CD ((N412 N411)-(Pd2 N311) en la estructura en estudio) se abra. Debido a la coplanaridad forzada de los enlaces C(Pd2) y B(N411,  $sp^2$ ), el ángulo diédrico EB-CF(C415 N411)-(Pd2 N111) aumenta y esto es posible siempre que los átomos E(C415) y F(N111) no estén implicados en el mismo ciclo o tenga posiciones muy rígidas.

Por tanto, la estructura (18a) en el complejo en estudio está prohibida ya que los átomos E(C415) y F(N111) no forman parte del mismo ciclo [45, 46], hecho que hace que no haya la rigidez suficiente para tener conformación “mariposa” [44].

Para el caso límite ( $D_{2h}$ ), se ha encontrado una estructura dimérica de paladio, con un entorno  $O_2Pd(N-N)_2PdO_2$ , el complejo  $(NBu_4)_2[Pd_2(Dcp)_2]$  [43] (5) ( $H_3Dcp$  = ácido 3,5-dicarboxipirazol).

Este dímero es centrosimétrico con geometría plana (Fig. 19). La distancia de los átomos del ligando al plano de regresión es 0,1 Å. Los dos paladios están separados 3,89 Å.

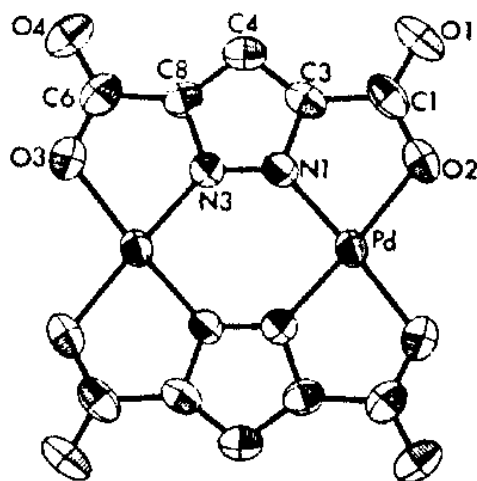


Fig. 19. Estructura cristalina de  $[(NBu_4)_2[Pd_2(Dcp)_2]]^{431}$

#### ⟨ Celda elemental:

La celda elemental contiene cuatro unidades dinucleares tal como muestra la (Fig. 20), en la que sólo se representan los átomos no hidrogenoides. Las tres moléculas se generan a partir de la otra aplicando las siguientes relaciones de simetría.

$$x, y, z; 1-x, 1/2+y, 1/2-z; 1-x, 1-y, 1-z; x, 1/2-y, 1/2+z.$$

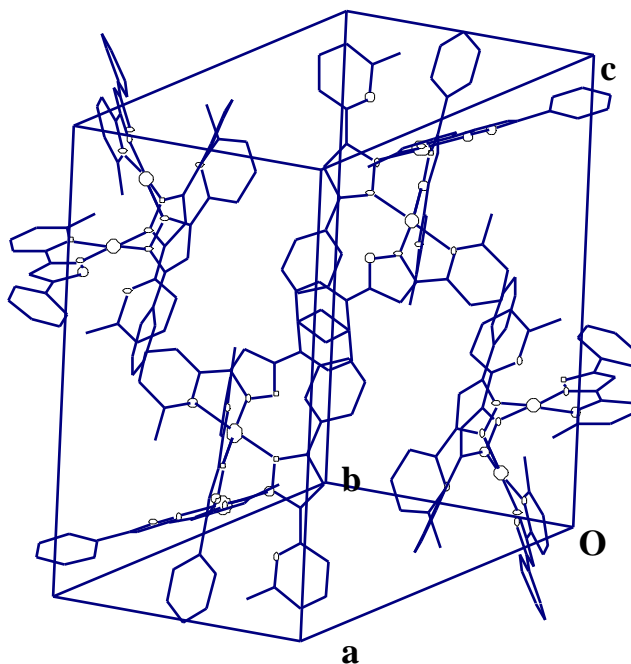


Fig. 20. Visión de la celda elemental del complejo  $[Pd_2(L^1)_4]$

Tabla 15. Distancias de enlace (Å) de la molécula [Pd<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>].

Pd1 - Pd2	3,09767(20)	C201 - C202	1,3900(117)
Pd1 - N211	1,96876(101)	C201 - C206	1,3901(124)
Pd1 - N221	2,1129(88)	C206 - C213	1,4315(167)
Pd1 - N312	2,0105(80)	C202 - C203	1,3902(152)
Pd1 - N412	2,0589(97)	C203 - C204	1,3899(168)
Pd2 - N111	1,9730(115)	C204 - C205	1,3900(141)
Pd2 - N121	2,1251(107)	C205 - C206	1,3900(157)
Pd2 - N311	2,0443(93)	C213 - C214	1,4323(175)
Pd2 - N411	2,0045(94)	C214 - C215	1,3804(192)
N111 - N112	1,3259(156)	C215 - C222	1,4103(176)
N211 - N212	1,3556(161)	C222 - C223	1,4078(174)
N311 - N312	1,3358(144)	C223 - C224	1,3226(253)
N411 - N412	1,3853(153)	C224 - C225	1,3703(252)
N111 - C115	1,3751(173)	C225 - C226	1,4419(180)
N112 - C113	1,3639(172)	C226 - C227	1,4794(208)
N121 - C122	1,3469(198)	C301 - C302	1,3899(126)
N121 - C126	1,3345(184)	C301 - C306	1,3901(133)
N211 - C215	1,2945(138)	C301 - C313	1,4952(173)
N212 - C213	1,3655(164)	C302 - C303	1,3900(170)
N221 - C222	1,3588(174)	C303 - C304	1,3899(188)
N221 - C226	1,3330(168)	C304 - C305	1,3900(184)
N311 - C315	1,3921(125)	C305 - C306	1,3901(181)
N312 - C313	1,3521(155)	C313 - C314	1,3792(163)
N321 - C322	1,3091(202)	C314 - C315	1,3487(199)
N321 - C326	1,3306(245)	C315 - C322	1,4705(180)
N411 - C415	1,3314(160)	C322 - C323	1,4221(165)
N412 - C413	1,3772(145)	C323 - C324	1,3955(253)
N412 - C422	1,3614(204)	C324 - C325	1,3578(371)
N412 - C426	1,3420(258)	C325 - C326	1,4171(239)
C101 - C102	1,3902(120)	C326 - C327	1,4946(339)
C101 - C106	1,3901(112)	C401 - C402	1,3902(153)
C101 - C113	1,4756(165)	C401 - C406	1,3901(145)
C102 - C103	1,3899(135)	C401 - C415	1,4972(172)
C103 - C104	1,3900(134)	C402 - C403	1,3901(192)
C104 - C105	1,3899(139)	C403 - C404	1,3900(208)
C105 - C106	1,3899(138)	C404 - C405	1,3899(210)
C113 - C114	1,4075(200)	C405 - C406	1,3900(183)
C114 - C115	1,4147(211)	C413 - C414	1,3702(209)
C115 - C122	1,4221(201)	C413 - C422	1,4626(226)
C122 - C123	1,4236(221)	C414 - C415	1,3615(193)
C123 - C124	1,3340(264)	C422 - C423	1,3470(189)
C124 - C125	1,3812(311)	C423 - C424	1,4739(350)
C125 - C126	1,4180(224)	C424 - C425	1,2873(369)
C126 - C127	1,4822(243)	C425 - C426	1,3878(291)

Tabla 16. Ángulos de enlace (°) de la molécula [Pd<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)<sub>4</sub>].

N312 - Pd1 - N412	85,1(4)	C201 - C202 - C203	120,0(9)
N221 - Pd1 - N412	101,7(4)	C202 - C203 - C204	120,0(9)
N221 - Pd1 - N312	172,1(4)	C203 - C204 - C205	120,0(11)
N211 - Pd1 - N412	177,9(4)	C204 - C205 - C206	120,0(10)
N211 - Pd1 - N312	94,2(4)	C201 - C206 - C205	120,0(8)
N211 - Pd1 - N221	79,1(4)	C201 - C213 - N212	122,2(11)
N311 - Pd2 - N411	83,8(4)	N212 - C213 - C214	105,9(11)
N121 - Pd2 - N411	170,2(4)	C201 - C213 - C214	131,9(12)
N121 - Pd2 - N311	103,0(4)	C213 - C214 - C215	106,5(11)
N111 - Pd2 - N411	92,9(4)	N211 - C215 - C214	107,7(11)
N111 - Pd2 - N311	176,6(4)	C214 - C215 - C222	133,8(12)
N111 - Pd2 - N121	80,2(5)	N211 - C215 - C222	117,4(11)
Pd2 - Pd1 - N412	64,0(3)	C222 - N221 - C226	121,3(11)
Pd2 - Pd1 - N312	65,8(2)	C215 - C222 - N221	115,8(11)
Pd2 - Pd1 - N221	113,4(3)	N221 - C222 - C223	118,3(11)
Pd2 - Pd1 - N211	117,4(3)	C215 - C222 - C223	125,9(13)
Pd1 - Pd2 - N411	66,2(3)	C222 - C223 - C224	122,1(15)
Pd1 - Pd2 - N311	62,6(2)	C223 - C224 - C225	120,1(16)
Pd1 - Pd2 - N121	110,4(3)	C224 - C225 - C226	118,3(14)
Pd1 - Pd2 - N111	115,4(3)	N221 - C226 - C225	119,8(12)
Pd2 - N111 - C115	115,5(9)	C225 - C226 - C227	116,6(12)
Pd2 - N111 - N112	132,0(9)	N221 - C226 - C227	123,5(12)
Pd2 - N121 - C126	129,4(9)	C306 - C301 - C313	116,8(9)
Pd2 - N121 - C122	110,7(9)	C302 - C301 - C313	123,1(8)
Pd1 - N211 - C215	115,2(8)	C302 - C301 - C306	120,0(8)
Pd1 - N211 - N212	130,8(8)	C301 - C302 - C303	120,0(9)
Pd1 - N211 - C226	129,2(9)	C302 - C303 - C304	120,0(10)
Pd1 - N221 - C222	109,5(8)	C303 - C304 - C305	120,0(12)
Pd2 - N311 - C315	134,5(8)	C304 - C305 - C306	120,0(10)
Pd2 - N311 - N312	118,1(7)	C301 - C306 - C305	120,0(9)
Pd1 - N312 - N311	113,2(6)	C301 - C313 - N312	122,4(11)
Pd1 - N312 - C313	136,6(8)	N312 - C313 - C314	106,8(10)
Pd2 - N411 - C415	137,6(8)	C301 - C313 - C314	130,7(10)
Pd2 - N411 - N412	114,5(7)	C313 - C314 - C315	108,5(11)
Pd1 - N412 - N411	115,2(7)	N311 - C315 - C314	107,3(11)
Pd1 - N412 - C413	136,8(8)	C314 - C315 - C322	133,9(11)
N112 - N111 - C115	112,4(11)	N311 - C315 - C322	118,8(9)
N111 - N112 - C113	106,0(11)	C322 - N312 - C326	122,0(14)
N212 - N211 - C215	112,3(10)	C315 - C322 - N312	117,7(12)
N211 - N212 - C213	107,2(10)	N312 - C322 - C323	123,0(13)

N312 - N311 - C315	107,4(8)	C315 - C322 - C323	119,3(10)
N311 - N312 - C313	109,9(9)	C322 - C323 - C324	115,2(12)
N412 - N411 - C415	107,9(9)	C323 - C324 - C325	121,1(18)
N411 - N412 - C413	107,9(9)	C324 - C325 - C326	120,0(20)
C106 - C101 - C113	119,2(9)	N312 - C326 - C325	118,7(15)
C102 - C101 - C113	120,8(9)	C325 - C326 - C327	123,0(19)
C102 - C101 - C106	120,0(8)	N321 - C326 - C327	118,0(17)
C101 - C102 - C103	120,0(8)	C406 - C401 - C415	120,6(9)
C102 - C103 - C104	120,0(9)	C402 - C401 - C415	119,3(9)
C103 - C104 - C105	120,0(9)	C402 - C401 - C406	120,0(10)
C104 - C105 - C106	120,0(9)	C401 - C402 - C403	120,0(10)
C101 - C106 - C105	120,0(8)	C402 - C403 - C404	120,0(11)
C101 - C113 - N112	122,2(11)	C403 - C404 - C405	120,0(14)
N112 - C113 - C114	111,1(12)	N412 - C413 - C422	119,8(11)
C101 - C113 - C114	126,7(12)	N412 - C413 - C414	106,3(10)
C113 - C114 - C115	104,0(12)	C414 - C413 - C422	133,4(13)
N111 - C115 - C114	106,5(12)	C413 - C414 - C415	108,9(11)
C114 - C115 - C122	137,6(13)	N411 - C415 - C414	108,9(11)
N111 - C115 - C122	115,9(12)	C401 - C415 - C414	128,6(11)
C122 - N121 - C126	119,8(13)	C401 - C415 - N411	122,5(10)
C115 - C122 - N121	117,4(13)	C422 - N412 - C426	118,6(14)
N121 - C122 - C123	121,4(14)	C413 - C422 - N421	117,1(13)
C115 - C122 - C123	121,0(13)	N421 - C422 - C423	121,5(13)
C122 - C123 - C124	119,2(16)	C413 - C422 - C423	121,3(13)
C123 - C124 - C125	119,4(19)	C422 - C423 - C424	117,1(14)
C124 - C125 - C126	120,4(17)	C423 - C424 - C425	120,8(23)
N121 - C126 - C125	119,7(13)	C424 - C425 - C426	118,7(21)
C125 - C126 - C127	117,3(15)	N421 - C426 - C425	123,0(18)
N121 - C126 - C127	122,8(13)	C425 - C426 - C427	119,3(18)
C206 - C201 - C213	120,2(9)	N412 - C426 - C427	117,7(16)
C202 - C201 - C213	119,7(9)	C404 - C405 - C406	120,0(11)
C202 - C201 - C206	120,0(8)	C401 - C406 - C405	120,0(10)

### V. 7. Voltametría Cíclica

El estudio de la reducción electroquímica de los compuestos  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  (**1**),  $\text{Cu}(\text{L}^0)(\text{CH}_3\text{COO})$  (**2**) y  $\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{COO})$  (**3**) en DMF, realizado con un método transitorio como la voltametría cíclica sobre un electrodo plano de Pt ( $r = 1 \text{ mm}$ ) y utilizando como electrolito TBABF<sub>4</sub> (0,1M). Los valores de potencial de pico están referenciados a un SCE (electrodo saturado de calomelanos) para conseguir sólo difusión lineal, ha permitido determinar:

- El potencial e intensidad de reducción de cada uno de los compuestos (cuán difícil es energéticamente la reacción de transferencia electrónica, así como el número de electrones que intervienen en la misma).

- El mecanismo de la reacción de la reducción electroquímica, a partir de las variaciones con la velocidad de variación de potencial ( $v$ ) del potencial de pico ( $E_p$ ), la anchura de pico ( $\Delta E_p$ ) y la función corriente ( $i_p \cdot c^{-1} \cdot v^{-1/2}$ ) [47].

Un voltagrama tipo se representa en la (Fig. 21). Las características de los voltagramas obtenidos para los compuestos (**1**), (**2**) y (**3**) se resumen en las tablas 17 a 19 y en las (Fig. 22 a 24).

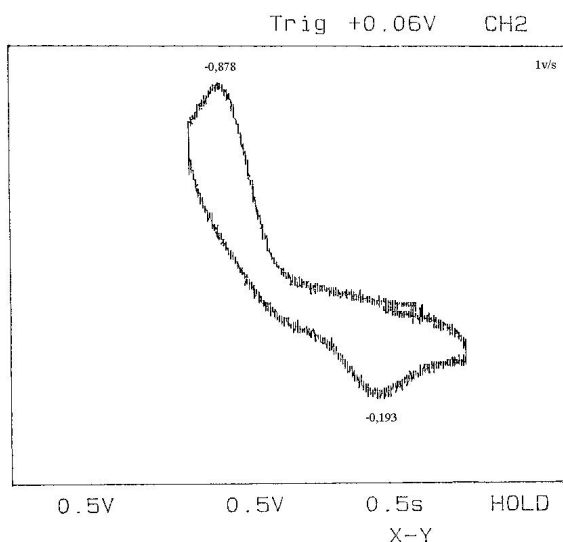


Fig. 21. Voltagrama del complejo  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$

1). Para  $\text{Cu}(\text{L}^0)_2$  (**1**), a  $c = 3,6 \text{ mM}$  y a  $T = 286 \text{ K}$ , los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

$v$ (V/s)	$E_p$ catódico (V)	$E_p$ anódico (V)	$E_p$ (mV)	$i_p \cdot c^{-1} \cdot v^{-1/2}$ [ $\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot (\text{V/s})^{-1/2}$ ]
0,05	-0,802	-0,315	111	1,04
0,10	-0,805	-0,291	126	1,05
1,00	-0,878	-0,193	140	0,93
5,00	-0,933	-0,132	140	0,85
10,00	-0,964	-0,110	155	0,93



Tabla 17. Comportamiento del complejo  $Cu(L^0)_2$

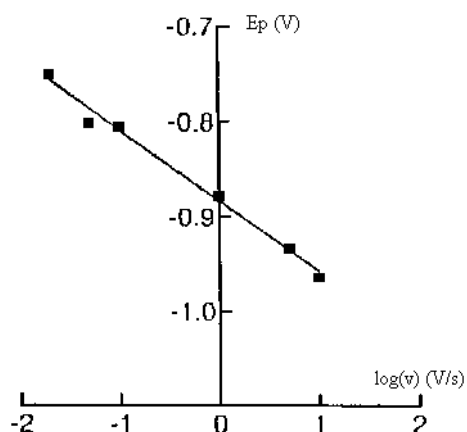


Fig. 22. Variación de  $E_p$  catódico con  $\log v$

Calculo de :  $E_p / \log v = (-30 / ) T / 302 = -28,4 / = -74 \text{ mV}, \alpha = 0,38.$

2). Para  $Cu(L^0)$  ( $CH_3COO$ ) (2), a  $c = 1,30 \text{ mM}$  y a  $T = 286 \text{ K}$ , los resultados se presentan en la siguiente tabla.

$v$ (V/s)	$E_p$ catódico (V)	$E_p$ (mV)	$i_p \cdot c^{-1} \cdot v^{-1/2}$ [ $\mu A \cdot mM^{-1} \cdot (V/s)^{-1/2}$ ]
0,10	-0,690	140	1,80
0,30	-0,770	133	1,70
0,50	-0,760	133	1,80
1,00	-0,840	148	1,80
10,00	-0,860	148	2,20

Tabla 18. Comportamiento del complejo  $Cu(L^0)(CH_3COO)$

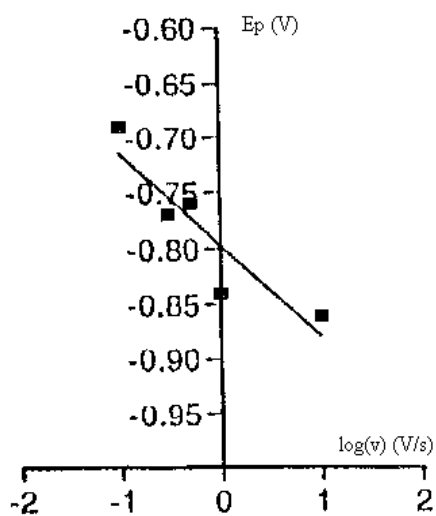


Fig. 23. Variación de  $E_p$  catódico con  $\log v$

Calculo de :  $E_p / \log v = (-30 / ) T / 302 = -28,4 / = -83 \text{ mV}, \alpha = 0,34$ .

3). Para  $\text{Cu(L}^1\text{)}(\text{CH}_3\text{COO)}$  (**3**), a  $c = 2,00 \text{ mM}$  y a  $T = 286 \text{ K}$ , los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla.

$v \text{ (V/s)}$	$E_p \text{ catódico (V)}$	$E_p \text{ (mV)}$	$i_p \cdot c^{-1} \cdot v^{-1/2} [\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot (\text{V/s})^{-1/2}]$
0,10	-0,430	192	2,20
1,00	-0,530	163	2,30
5,00	-0,590	192	2,90

Tabla 19. Comportamiento del complejo  $\text{Cu(L}^1\text{)}(\text{CH}_3\text{COO)}$

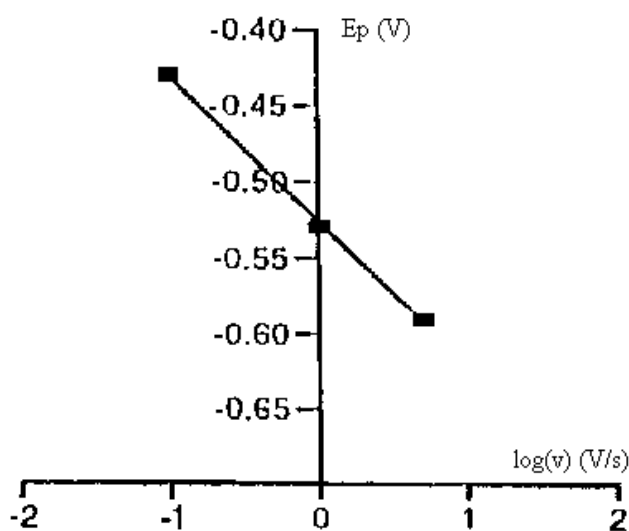


Fig. 24. Variación de  $E_p$  catódico con  $\log v$

Calculo de :  $E_p / \log v = (-30 / ) T / 302 = -28,4 / = -95 \text{ mV}, \alpha = 0,30$ .

Los compuestos  $\text{Cu(L}^0\text{)}_2$  (**1**),  $\text{Cu(L}^0\text{)}(\text{CH}_3\text{COO)}$  (**2**) y  $\text{Cu(L}^1\text{)}(\text{CH}_3\text{COO)}$  (**3**) presentan en su estudio de reducción electroquímica, en DMF, y mediante la técnica de voltametría cíclica (CV) el mismo tipo de comportamiento:

- Una onda monoelectrónica, como la representada en la (Fig. 21), que corresponde a una transferencia electrónica lenta (  $\alpha = 0,35$ ):  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu(I)}$ , cuyo potencial de pico catódico es de  $-0,88 \text{ V}$  para (**1**), de  $-0,84 \text{ V}$  para (**2**) y  $-0,53 \text{ V}$  para (**3**) (a  $1,0 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Además:

- Los ligandos  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{L}^0$ ,  $\text{L}^1$ , no son electroactivos en las zonas de potencial estudiadas.

- Una gran adsorción de la sustancia formada sobre la superficie del electrodo, que hace necesaria una limpieza sistemática abrasiva de dicha superficie después de cada barrido (este fenómeno es más importante en el compuesto **(3)**).

Este comportamiento, nos permite concluir (en los límites de la técnica y las condiciones experimentales utilizadas) que:

a). Reducir los compuestos **(1)** y **(2)** (sustituir un  $\text{L}^0$  por un ión acetato) es energéticamente muy parecido, sólo difieren en  $3,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $RT = 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298 k).

b). En cambio, la sustitución de un  $\text{L}^0$  por un  $\text{L}^1$ , compuestos **(2)** y **(3)**, hace que la reducción sea  $29,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  menos energética en **(3)** respecto de **(2)**. Hecho que debe ser atribuido a la diferencia de densidad electrónica alrededor del  $\text{Cu(II)}$ .

c). El  $\text{Cu(II)}$  de los compuestos **(1)**, **(2)** y **(3)** pasa formalmente a  $\text{Cu(I)}$  y como consecuencia, se debe reorganizar la esfera de coordinación del metal: cambios de geometría y / o cambios de ligandos por moléculas de disolvente, de electrolito de fondo, hecho que explicaría la lentitud de la reacción de transferencia electrónica (proceso de inner-sphere).

d). La intervención del electrodo, formando con el  $\text{Cu(I)}$  un cierto “enlace”, puede postularse debido a la adsorción observada, anormalmente alta si la comparamos con procesos parecidos en medios análogos <sup>[48]</sup>.

## V. 8. Bibliografía

- [1]- Geary,W.J.; *Coord. Chem.*; **1971**, 7, 81.
- [2]- Plakatauras,J.C.; Perlepes,S.P.; Mentzafos,D.; Terzis,A.; Bakas,T., and ; *Polyhedron*; **1992**, 11, 20, 2657.
- [3]- Carballo,R.; Castiñeiras,A.; Willer,W., and Straihle,J.; *Polyhedron*; **1993**, 12, 9, 1083.
- [4]- Rana,V.B.; Sinh,P.; Singh,D.P., and Tesia,M.P.; *Polyhedron*; **1982**, 1, 4, 377.
- [5]- Casabó,J.; Pons,J.; Siddiqui,K.S.; Teixidor,F.; Molins,E., and Miravittles,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1401.
- [6]- Deacon,G.B., and Phillips,R.J.; *Coord. Chem. Rev.*; **1980**, 33, 227.
- [7]- Stoilova,D.; Nikolov,G.; Balarev,K.; Izu Akad NaukSSSR.; *Ser Khim.*; **1976**, 9, 371.
- [8]- Busca,G., and Lorenzelli,V.; *Minerals Chem.*; **1982**, 7, 89.
- [9]- Chen,Q.; Lynch,J.; Gómez-Romero,P.; Ben-Hussein,A.; Jameson,G.B.; O'Connor,C.J., and Que,L.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 2673.
- [10]- Nakamoto,K.; *Infrared and raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4<sup>th</sup> edition, Wiley Inter Science, **1986**.
- [11]- Nakamoto,K.Y.; Morimoto., and Martell,A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1961**, 83, 4528.
- [12]- Contrate,R.A., and Nakamoto,K.; *J. Chem. Phys.*; **1965**, 42, 2540.
- [13]- Kay,A., and Mitchell,P.C.H.; *J. Chem. Soc. (A)*; **1970**, 2421.
- [14]- Baidya,N.; Ndreu,D.; Olmsted,M.M., and Mascharak,P.K.; *Inorg. Chem.*; **1991**, 30, 10, 2448.
- [15]- Niven,M.L., and Thorton,D.A.; *Inorg. Chim. Acta*; **1979**, 32, 205.
- [16]- Sánchez,F.J.; *Trabajo de Licenciatura*; Diciembre de **1995**.
- [17]- Shakir,M., and Varkey,S.P.; *Polyhedron*; **1994**, 13, 5, 791.
- [18]- Goher,M.A.S.; abu-Youssef,M.A.M., and Mautner,F.A.; *Polyhedron*; **1996**, 15, 3, 453.
- [19]- Gaete,W.; *Ester*; Unidad de Química Inorganica, U.A.B.
- [20] William,W.Porterfield; *Inorg. Chem.*; Approach, A.Unified, 2<sup>a</sup> Ed, Acad., Press, Inc., New York, **1993**.
- [21]- Munno,G.; Julve,M.; Lloret,F.; Faus,J.; Verdager,M., and Caneschi,A.; *Angew. Chem. Int. Engh.*; **1993**, 32, 7, 1046.
- [22]- Veldhuis,J.B.J.; Driessen,W.L., and Reedijk,J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 537.
- [23]- Koningsbruggen,P.J.; Müller,E.; Haasnoot,J.G., and Reedijk,J.; *Inorg. Chim. Acta*; 1993, 208, 37.
- [24]- Mernari,B.; Abraham,F.; Lagrennee,M.; Drillon,M., and Legoll,P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1993**, 11, 1707.
- [25]- Kamiyuki,J.; Ökawa,H.; Matsumoto,N., and Kida,S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1990**, 195.
- [26]- Murray,H.H.; Raptis,R.G., and Fackler,J.P.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 26.
- [27]- Abraham,F.; Lagrennee,M.; Sueur,S.; Bernari,B., and Bremard,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1991**, 1443.
- [28]- Ajò,D.; Bencini,A., and Mani.F.; *Inorg. Chem.*; **1988**, 27, 2437.
- [29]- Koomen-van Oudenniel,W.M.E.; Graaff,R.A.G.; Haasnoot,J.G.; Prins,R., and Reedijk,T; *Inorg. Chem.*; **1989**, 28, 1128.
- [30]- Foley,J.; Tyagi,S., and Hathaway,B.J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1984**, 1.
- [31]- Sletten,J.; Sorensen,A.; Julve,M., and Journaux,Y.; *Inorg. Chem.*; **1990**, 29, 5054.
- [32]- Pons,J.; Lopez,X.; Casabó,J.; Teixidor,F.; Caubet,A.; Rius,J., and Miravittles,C.; *Inorg. Chim. Acta*; **1992**, 195, 61.

- [33]- Kamiyuki,J.; Ökawa,H.; Kitaura,E.; Koikawa,M.; Matsomoto,N.; Kida,S., and Oshio,H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 2077.
- [34]- Cornelissen,J.P.; van Diemen,J.H.; Groeneveld,L.R.; Haasnoot,J.G.; Spek,A.L., and Reedijk.; *Inorg Chem*; **1992**, 31, 198.
- [35]- Tiripicchio,A.; Lahoz,F.J.; Oro,L.A.; Pinillos,M.T., and Tejel.C.; *Inorg. Chim. Acta*; **1985**, 100, L5-L6.
- [36]- Bandyopradhyay,D.; Bandyopradhyay,P.; Chakravorty,A.; Cotton,F.A., and Folvello,L.R.; *Inorg. Chem.*; **1984**, 23, 1785.
- [37]- Fehlhammes,W.R., and Lawrence,F.Dahl.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1972**, 94, 3377.
- [38]- Ruiz,J.; Colacio,E.; López-Gonzalez,J.; Sundberg,M., and Kivekäs,R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1990**, 2747.
- [39]- Pinillos,M.T.; Tejel,C.; Oro,L.A.; Apreda,M.C.; Foces-Foces,C., and Cano,F.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1133.
- [40]- Canty,A.J.; Minchin,N.J.; Engelhardt,L.M.; Skelton,B.W., and White,A.H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 645.
- [41]- Siedle,A.R., and Pignolet,L.H.; *Inorg. Chem.*; **1980**, 19, 1, 2052.
- [42]- Jain,V.K.; Kamman,S., and Tiekink,E.R.T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1992**, 2231.
- [43]- Bayón,J.C.; Esteban,P.; Net,G.; Rasmussen,P.G.; Baker,K.N.; Hahn,C.W., and Gumz,M.M.; *Inorg. Chem.*; **1991**, 30, 2572.
- [44]- Espinet,P.; Garcia,G.; Herrero,F.J.; Teannin,Y., and Philache-Levisalles,M.; *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4207.
- [45]- Usón,R.; Forniés,J.; Espinet,P.; Lalinda,E.; Jones,P.G., and Sheldrick,G.M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1982**, 2389.
- [46]- Usón,R.; Forniés,J.; Espinet,P.; Lalinda,E.; Garcia,A.; Jones,P.G.; Mayer-Bäse,K., and Sheldrick,G.M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1986**, 259.
- [47]- Bard,A.J.; Faulkner,L.R.; *Electrochemical Methods*; Ed. John Wiley & Sons Inc. New York, **1980**.
- [48]- Anhari,A, Comunicación privada; *Tesis Doctoral*; en Redacción.