

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE FARMACIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



TESIS DOCTORAL

Quelatos de cobre(II) con EGTA y ligandos
heterocíclicos nitrogenados.
Síntesis y estudio estructural y de propiedades.

CAROLINA ALARCÓN PAYER

GRANADA, 2006

JUAN NICLÓS GUTIÉRREZ, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA INORGÁNICA
DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA EN LA FACULTAD DE
FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA

CERTIFICA:

Que la Srta. Lda. Carolina Alarcón Payer ha realizado bajo mi dirección el trabajo *Quelatos de cobre(II) con EGTA y ligandos heterocíclicos nitrogenados. Síntesis y estudio estructural y de propiedades*, del que ahora presenta esta Memoria para optar al grado de Doctora en Farmacia por la Universidad de Granada.

Granada, a 14 de Julio de 2006.

Juan Niclós Gutiérrez

Director

Memoria presentada por la Licenciada
Carolina Alarcón Payer para optar al
grado de Doctora en Farmacia por la
Universidad de Granada.

Granada, 14 de Julio de 2006.

Carolina Alarcón Payer

*Dedico esta Tesis Doctoral a mi hermano Santos y
a mis padres, que me han dado la fuerza necesaria
para superar las dificultades del camino.*

*La dedico también a Duane y a mis hermanos,
por su apoyo y cariño, que me han sido imprescindibles.*

*Finalmente, a mi ahijado Pedro, por los momentos
de alegría que me brinda en todo momento.*

Quiero expresar un gran sentimiento de gratitud a las siguientes personas:

A mi director de Tesis Doctoral, el Prof. D. Juan Niclós Gutiérrez, por ser el alma de este proyecto, una persona sencilla, fuente de motivación, que sin apenas conocerme, confió en mí y, durante todos estos años de trabajo, me ha aportado una buena formación científica, convirtiéndose en un gran maestro para mí.

A la Prof. D^a. Josefa María González Pérez, que con su apoyo incondicional, implicación constante e inmejorable disposición, me ha facilitado el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Duane Choquesillo Lazarte, una de las personas más trabajadoras, generosas, humildes y valiosas que me he encontrado en el camino, cuyos acertados consejos, desde mis comienzos en la investigación, y su excelente colaboración y aportaciones, han sido imprescindibles en el desarrollo de esta Tesis Doctoral.

A mis compañeros de laboratorio: M^a José, Elena, Pilar, Gema, Ricardo, Malen y Carlos, con los que he compartido muchas horas de trabajo y han hecho posible agradables momentos.

A los demás miembros del Departamento de Química Inorgánica, en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada, por su cálida acogida y su apoyo desinteresado en los momentos que han sido necesarios.

Al Prof. D. Alfonso Castiñeiras Campos, del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela que, con su gran apoyo a nuestro Grupo de Investigación y su magnífica colaboración en la resolución estructural de los monocristales de los compuestos investigados, ha permitido la elaboración de la presente Tesis Doctoral.

Al Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por permitirme llevar a cabo el estudio por difracción de rayos X de monocristal de algunos de los compuestos incluidos en la presente Memoria.

Al personal técnico del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, en particular a D. José Romero Garzón y a D. Miguel Ángel Salas Peregrín, por la excelente disposición con que han contribuido a hacer posible esta investigación.

A mis hermanos, cuñados y sobrinos, por creer en mí y estar siempre a mi lado.

A mis amigos, que a pesar de la distancia, han estado cerca de mí, apoyándome en todo momento.

Esta Tesis Doctoral incluye resultados que sustentan el Proyecto de Investigación CTQ2006-15329-C02-02, a día de hoy, en proceso de evaluación por la Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva y por el Ministerio de Educación y Ciencia, del que es investigador principal el Director de este trabajo.

Relación de abreviaturas	1
Introducción	3
ANTECEDENTES	11
I. El ácido H ₄ EGTA y sus quelatos metálicos.	13
I.1. Estructura cristalina del ácido H ₄ EGTA.	15
I.2. Quelatos metálicos con EGTA octadentado	18
I.2.1. Quelatos M ^{II} (EGTA) con M = Ca, Sr, Ba, Mn o Cd.	18
I.2.2. Quelatos M ^{III} (EGTA) con M = La, Ce, Nd, Gd, Dy, Ho o Er.	24
I.2.3. Quelatos M ^{IV} (EGTA) con M = Zr o Hf.	28
I.2.4. Consideraciones generales sobre quelatos con EGTA octadentado.	30
I.3. Quelatos metálicos con μ ₂ -EGTA puente.	30
I.3.1. Quelatos de μ ₂ -EGTA sin enlace O(éter)-metal.	31
a. Estructura de [(H ₂ O) ₃ Mg(μ ₂ -EGTA)Mg(H ₂ O) ₃] · 5H ₂ O.	31
b. Estructura de Na ₄ [W ₆ (μ ₃ -S) ₂ (μ ₂ -S) ₆ (μ ₂ -EGTA) ₃] · 29H ₂ O.	32
I.3.2. Quelatos de μ ₂ -EGTA con enlace O(éter)-metal.	34
a. Estructura de [(H ₂ O)Cu(μ ₂ -EGTA)Cu(H ₂ O)] · H ₂ O.	34
b. Estructura de [(en)Cu(μ ₂ -EGTA)Cu(en)] · 4H ₂ O.	35
I.3.3. Consideraciones generales sobre complejos dinucleares con μ ₂ -EGTA puente.	37
I.4. Objetivos e interés del presente estudio.	37

MATERIALES Y MÉTODOS	41
II.1. Síntesis de complejos.	44
Síntesis de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	44
Síntesis de compuestos ternarios conteniendo Cu(II), EGTA y un ligando auxiliar.	45
II.2. Estudios cristalográficos.	53
II.3. Otras técnicas experimentales.	56
Análisis elemental.	56
Análisis termogravimétrico e identificación de los gases de descomposición y pirólisis.	56
Espectros de infrarrojo.	56
Espectros electrónicos (reflectancia difusa).	56
Espectros de resonancia de espín electrónico (RSE).	57
Susceptibilidad magnética.	57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
III.1. Síntesis, estructura y propiedades de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	62
III.2. Compuestos ternarios que incorporan un nitrógeno heterocíclico de ligando auxiliar por átomo metálico al quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$.	72
III.2.1. Síntesis, estructura y propiedades de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	72
III.2.2. Estructura y propiedades de compuestos ternarios derivados de $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ conteniendo metal penta y hexacoordinado.	83
a. $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})]\}_n$	83
b. $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$	92

c. $[Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H_2O)(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot nH_2O$	102
III.2.3. Estructura y propiedades de compuestos ternarios derivados de $Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu$ conteniendo metal hexacoordinado.	112
a. $[(H_2O)(H2iPrim)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H2iPrim)(H_2O)] \cdot 4H_2O$	112
b. $\{[(H5Meim)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H5Meim)] \cdot 2H_2O\}_n$ y $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$	120
c. $[(H_2O)(Hbim)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(Hbim)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ y $[Cl(H_22AMBim)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H_22AMBim)Cl] \cdot 10H_2O$	136
d. $[(H_2O)(dapyr)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(dapyr)(H_2O)] \cdot 6H_2O$, $\{[(2,4'\text{-bipy})Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5H_2O\}_n$ y $\{[(H_2O)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H_2O)(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 5H_2O\}_n$	152
III.3. Compuestos ternarios que incorporan dos átomos de nitrógeno heterocíclico aportados por el ligando auxiliar a cada centro metálico del quelato $Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu$.	175
III.3.1. $[(Him)_2Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(Him)_2] \cdot 4H_2O$	176
III.3.2. $[(2,2'\text{-bipy})Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(2,2'\text{-bipy})] \cdot nH_2O$, $[(phen)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(phen)] \cdot 15H_2O$ y $[(TMphen)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(TMphen)] \cdot 8H_2O$	184
$[(2,2'\text{-bipy})Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(2,2'\text{-bipy})] \cdot nH_2O$	184
$[(phen)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(phen)] \cdot 15H_2O$	192
$[(TMphen)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(TMphen)] \cdot 8H_2O$	200
III.4. $[(HisNH_2)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(HisNH_2)] \cdot 7H_2O$	208
CONSIDERACIONES FINALES	217
CONCLUSIONES	233
BIBLIOGRAFÍA	239

Relación de abreviaturas

ADA	N-(2-carboximetil)-iminodiacetato(2-)
2,2'-bipy	2,2'-bipiridina
2,4'-bipy	2,4'-bipiridina
4,4'-bipy	4,4'-bipiridina
crea	creatinina
CSD	Cambridge Structural Database
dapyr	2,4-diaminopirimidina
EGTA	3,12-bis(carboximetil)-6,9-dioxa-3,12-diazatetradecanodioato(4-)
en	etilendiamina o 1,2-diaminoetano
EtOH	etanol
FT	Transformada de Fourier
H2Ambim	2-aminometilbencimidazol
H22Ambim	2-aminometilbencimidazolio
Hbim	bencimidazol
Hdap	2,6-diaminopurina
H4EGTA	ácido 3,12-bis(carboximetil)-6,9-dioxa-3,12-diazatetradecanodioico
Heida	N-(2-hidroxietyl)-iminodiacetato(2-)
H2IDA	ácido iminodiacético
Him	imidazol
HisNH ₂	histamina
H5fim	5-fenilimidazol
H2iPrim	2-isopropilimidazol
H4Meim	4-metilimidazol
H5Meim	5-metilimidazol
IC	índice de coordinación
IDA	iminodiacetato(2-)
IR	infrarrojo
L	ligando
M	metal
MB	magnetón de Bohr
MIDA	N-metiliminodiacetato(2-)
NBzIDA	N-benciliminodiacetato(2-)
NBzim	N-bencilimidazol

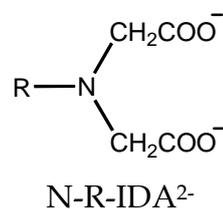
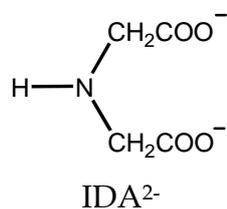
oda	oxodiacetato(2-)
o-MOFIDA	N-(o-metoxifenil)-iminodiacetato(2-)
pheida	N-fenetiliminodiacetato(2-)
phen	1,10-fenantrolina
pmda	N-(2-piridilmetil)-iminodiacetato(2-)
RSE	resonancia de espín electrónico
TCC	tetrakis(carboximetil)-cistaminato(4-)
TG	termogravimetría, análisis termogravimétrico
TMphen	3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina

INTRODUCCIÓN

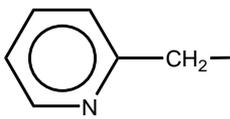
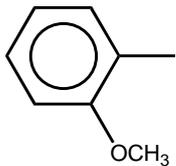
En el amplio contexto de los compuestos de coordinación existen innumerables ejemplos donde un centro metálico es coordinado por dos o más tipos de ligandos diferentes, constituyendo el ámbito de los complejos con mezcla de ligandos. El estudio estructural de este tipo de combinaciones despierta un notable y variado interés, destacando aquellos casos donde la implicación de un ligando denominado “auxiliar” modula o influye decisivamente en la conformación de un ligando quelante, considerado como principal. En este sentido, particular atención suscitan los estudios relativos a quelatos de cobre(II) en ausencia o presencia de un ligando auxiliar. Buena parte de los compuestos investigados, a este respecto, lo son como consecuencia de la configuración electrónica $3d^9$ de este ion metálico, que confiere una plasticidad singular a sus entornos de coordinación, además de estar determinantemente influenciada por las distorsiones asociadas al efecto Jahn-Teller. Como consecuencia de este efecto, con carácter general, los átomos dadores del entorno de un centro metálico de cobre(II) se pueden catalogar como proximales o distales. La química de coordinación del cobre(II) está también condicionada por el carácter de ácido intermedio de Pearson de este ion, circunstancia que es común para los otros cationes divalentes en la segunda mitad de la primera serie de transición. Conforme al criterio de Pearson, los cationes metálicos se clasifican como ácidos duros, intermedios o blandos, con afinidad por ligandos con átomos dadores con carácter de base dura, intermedia o blanda, respectivamente. Sobre esta base, el cobre(II) tiene una marcada afinidad con bases nitrogenadas heterocíclicas, que son, desde ese punto de vista, típicas bases intermedias.

Una de las líneas de investigación que, desde hace bastante tiempo, se desarrolla por el Grupo de Investigación del que es responsable el Director de esta Tesis Doctoral, consiste en la síntesis, el estudio estructural cristalográfico y la caracterización de propiedades de complejos de cobre(II) con mezclas de

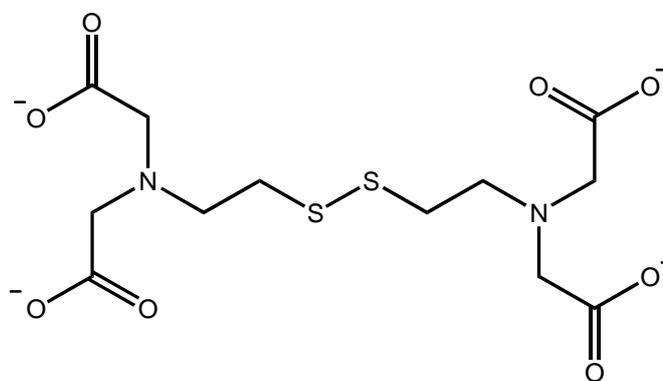
ligandos consistentes en la presencia de un quelante tipo N-carboximetil-glicinato(2-) o iminodiacetato(2-) (IDA) en ausencia o presencia de ligandos auxiliares, que son heterociclos nitrogenados (imidazoles, bipyridinas, fenantrolinas y bases púricas, entre otros). La formación de tales complejos con mezcla de ligandos se ve obviamente favorecida con el uso de quelantes insaturantes para las exigencias de coordinación del ion metálico, como es el caso del propio IDA y de una variada serie de ligandos relacionados de tipo N-R-IDA, conteniendo un sustituyente R que puede o no implicarse en la quelación del átomo metálico. La implicación de R en la denticidad del quelante tipo N-R-IDA lo transforma en un quelante tetradentado trípode. A este tipo de quelantes pertenecen, entre otros, ligandos como N-(2-hidroxiethyl)-IDA (heida), N-(2-amidometil)-IDA (ADA), N-(2-piridilmetil)-IDA (pmda) y N-(o-metoxifenil)-IDA (o-MOFIDA).



R	Quelante
CH ₃ -	MIDA
φ-CH ₂ -	NBzIDA
φ-CH ₂ CH ₂ -	pheida

R	Quelante
HO-CH ₂ CH ₂ -	heida
H ₂ NCO-CH ₂ -	ADA
	pmda
	o-MOFIDA

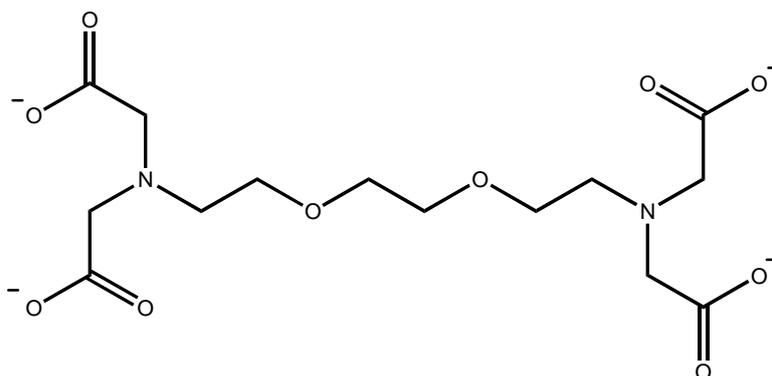
Amén de alguna aportación puntual con el quelante heida, dos Tesis Doctorales recientes [1, 2] se ocupan de un amplio estudio estructural de complejos tipo $M^{II}(ADA)L$ y $M^{II}(pmda)L$ (M^{II} = catión de la primera serie de transición y L = ligando auxiliar nitrogenado). Sorprendentemente, sólo se conoce la estructura del complejo $[Cu(o-MOFIDA)(H_2O)_2]$ [3]. En este caso, donde el anillo aromático aporta cierta rigidez al quelante, la distancia Cu-O(éter) es significativamente corta (2.337(5) Å). Además del estudio de este tipo de complejos mononucleares con mezcla de ligandos, se han hecho aportaciones interesantes de otros complejos análogos donde el quelante es capaz de actuar como ligando dinucleante puente, entre dos centros metálicos, ejerciendo cada semi-ligando quelante, para cada uno de ellos, un papel de ligando tetradentado trípode. A este tipo de combinaciones pertenecen varios quelatos dinucleares de cobre(II) derivados de N,N,N',N' -tetrakis(carboximetil)-cistaminato(4-) (TCC) [4].



TCC

Además de esta circunstancia, que ahora no viene al caso, la ausencia o presencia de un ligando imidazólico repercute de forma notoria sobre la distancia del enlace Cu-S(disulfuro). Al hilo de estas investigaciones, nos planteamos la posibilidad de realizar un amplio estudio de complejos dinucleares de cobre(II) con el quelante 3,12-bis(carboximetil)-6,9-dioxa-3,12-

diazatetradecanodioato(4-) (EGTA), particularmente conocido por su capacidad para formar un complejo de Ca(II), con una constante de estabilidad ($\log K_{ML}$) varios ordenes de magnitud mayor que la correspondiente al quelato de EGTA con Mg(II) [5].



EGTA

El conocimiento de datos de disolución y, sobretodo, de tipo estructural que se tiene acerca de complejos de EGTA, con una considerablemente amplia gama de iones metálicos, revela la esperable capacidad de este quelante para actuar como octadentado en complejos mononucleares de iones tales como Ca(II), Sr(II), Ba(II) o de cationes trivalentes lantánidos, además de Cd(II) y de algunos iones de metales de transición, como Mn(II), Zr(IV) o Hf(IV). Una circunstancia interesante, que debe observarse en esta química, es que los referidos iones metálicos tienen, todos ellos menos Cd(II), en común la propiedad de ser ácidos duros de Pearson y, por tanto, con una marcada afinidad por átomos dadores que sean bases duras de Pearson, como es el caso del nitrógeno amínico y de los oxígenos carboxilato y éter que son dadores en el EGTA. Se conocen unos pocos ejemplos de compuestos donde el EGTA actúa como quelante dinucleante puente, con iones metálicos tales como Mg(II), Cu(II) o W(IV). Estos compuestos contienen EGTA octadentado puente, actuando cada semi-ligando como una agrupación quelante tetradentada trípode [derivados de Cu(II)] o como tridentada [tipo IDA N-sustituido, sin

enlace metal-O(éter), en derivados de Mg(II) o W(IV)]. Se conoce, también, la estructura di-zwitteriónica del ácido H₄EGTA. Además de estas observaciones, de carácter general, la comparación estructural entre el quelato dinuclear de EGTA con cobre(II) y un derivado que contiene, también, etilendiamina como ligando auxiliar, revela sugestivos cambios en la conformación de cada semi-ligando EGTA, en ausencia o presencia de la referida diamina quelante. El conocimiento de estos pormenores es sugestivo en tanto que permite plantearse la conveniencia de sintetizar, cristalizar y estudiar complejos tipo LCu(EGTA)CuL con diversos ligandos auxiliares, con el fin de tratar de concluir acerca de su implicación en la distancia del enlace coordinado o la interacción Cu-O(éter, EGTA). Este es el objetivo fundamental, aunque no el único, del presente trabajo de Tesis Doctoral.

ANTECEDENTES

Antecedentes

I. El ácido H₄EGTA y sus quelatos metálicos.

El ácido H₄EGTA es un ácido aminopolicarboxílico que incorpora en su estructura molecular una agrupación etilenglicol, estratégicamente dispuesta de tal modo que sus dos átomos dadores O(éter) pueden implicarse en la formación de uno o dos anillos quelato de cinco átomos, según cada uno de ellos participe de un anillo con su nitrógeno amínico más próximo y de otro anillo más con el O(éter) adyacente. Es bien sabido que los anillos quelato de cinco o seis miembros son, en general, mucho más estables que otros menores (tensionados) o mayores que éstos (inestables, a menos que se trate de macroanillos quelatos formados por ligandos polidentados muy flexibles). Por la referida estructura de EGTA, se puede considerar un ligando octadentado, aunque su denticidad efectiva depende también de otros factores, entre los que caben destacar las características cristalquímicas de los iones metálicos (carga, radio iónico y configuración electrónica) así como factores que afectan a la afinidad ion metálico-ligando o átomo dador. A este respecto, debe tenerse bien presente que los átomos dadores de EGTA (N amínico alifático, O carboxilato y O éter) son bases duras de Pearson, es decir, átomos dadores de elementos marcadamente electronegativos, poco polarizables. Dada la mutua afinidad de ácidos y bases duras o blandas o intermedias de Pearson, los átomos dadores de EGTA deben manifestar particular afinidad por iones metálicos que correspondan a los ácidos duros de Pearson, entre los que figuran los cationes alcalinos, alcalinotérreos y muchos cationes metálicos trivalentes o de carga aún mayor, además del protón (H⁺) que, por su enorme coeficiente carga/radio, es el ácido duro por excelencia.

La figura 1 muestra los elementos, resaltados en la tabla periódica, para los cuales se dispone de datos termodinámicos de la formación de complejos en

H₄EGTA disocia solapadamente dos protones en medios moderadamente ácidos y de forma completamente separada de la disociación de los otros dos restantes, que ocurre solapadamente, pero en medios claramente alcalinos. La separación de estos procesos es consecuencia de que la diferencia $pK_3 - pK_2$ es $6.20 \gg 4$. Por otra parte, es interesante notar que las diferencias $pK_2 - pK_1$ ($\Delta pK = 0.65$) o $pK_4 - pK_3$ ($\Delta pK = 0.61$) arrojan valores muy próximos a $\Delta pK = 0.60$, factor estadístico que se deduce para la disociación sucesiva y solapada de dos grupos equivalentes y no interactuantes. La molécula H₄EGTA es un diaminotetraácido que contiene dos agrupaciones iminodiacéticas (tipo IDA-N-sustituidas), separadas entre sí por una cadena polimetilénica que incluye la agrupación 1,4-dioxa típica del puente etilenglicol. En consecuencia, cabe esperar dos cosas. En primer lugar, que H₄EGTA exista en disolución como un doble ion dipolar. Y en segundo lugar, que sendas agrupaciones iminodiacéticas se disocien como agrupaciones independientes y no interactuantes.

Aún cuando trasladar la información que se tiene en disolución a lo que se encuentra en estado sólido (o viceversa) debe hacerse con suma cautela, puesto que se trata de dos ambientes químicos sustancialmente diferentes, en lo que concierne a la estructura del ácido H₄EGTA en estado cristalino [9], existe una apreciable consonancia entre lo que se deduce de los referidos valores de pK_a y la estructura de ion dipolar establecida para este ácido aminopolicarboxílico (figura 3a). El examen de esta estructura revela que el doble ion dipolar, que es centrosimétrico, contiene un hidrógeno disociable sobre cada uno de sus nitrógenos amínicos, que está implicado en dos enlaces de hidrógeno intra-moleculares con átomos de oxígeno de sendos grupos carboxi de su misma agrupación iminodiacética. El protón amónico no se asocia por enlace de hidrógeno con los átomos de oxígeno éter. Más bien, al contrario, se implica en un tercer enlace de hidrógeno, ahora inter-molecular, asociándose

a un O(carboxi) adicional, que pertenece a un ion dipolar adyacente en el cristal (figura 3b). Conviene resaltar que, en las condiciones propias del cristal, cada protón amónico resulta alojado en un hueco tetraédrico distorsionado, en cuyos vértices se disponen el N(amínico) y dos O(carboxi) de la misma agrupación tipo IDA más otro O(carboxi) de una unidad H₄EGTA adyacente. Evidentemente, este último enlace de hidrógeno no parece tener sentido en disolución y, en cierta lógica, el valor promedio de pK₃ y pK₄ (9.24) es muy próximo al valor de pK₃ para el ácido H₂IDA (en las mismas condiciones, pK₃ = 9.31 [10]). En consecuencia, del comportamiento ácido de H₄EGTA se infiere que, tanto en disolución como en estado sólido, sus agrupaciones iminodiacéticas expresan sus características independientemente, como si la cadena 3,6-dioxa-octametilénica actuara meramente como un espaciador. Obviamente, la flexibilidad conformacional de esta cadena y la posición estratégica de sus dos dadores O(éter) pueden y deben enriquecer las propiedades coordinantes de EGTA, en particular cuando éste forme complejos mononucleares con iones metálicos que tengan un carácter de ácido duro de Pearson.

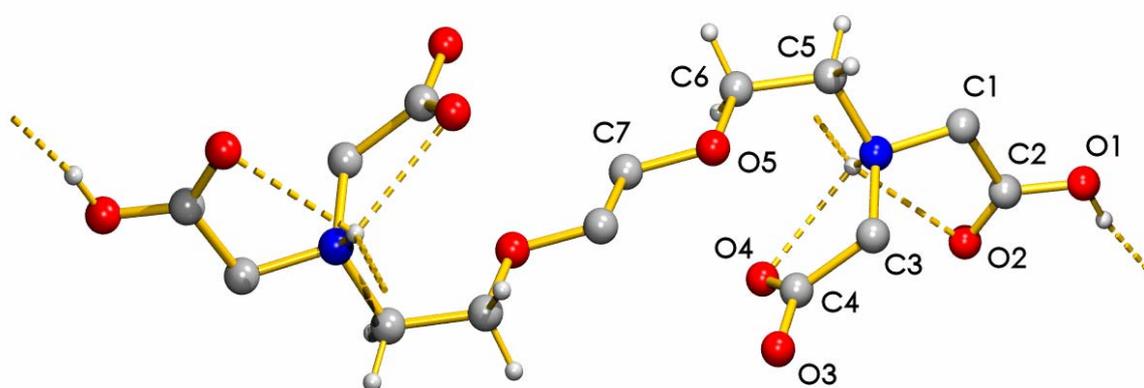


Figura 3. a. Doble ion dipolar en el cristal del ácido H₄EGTA.

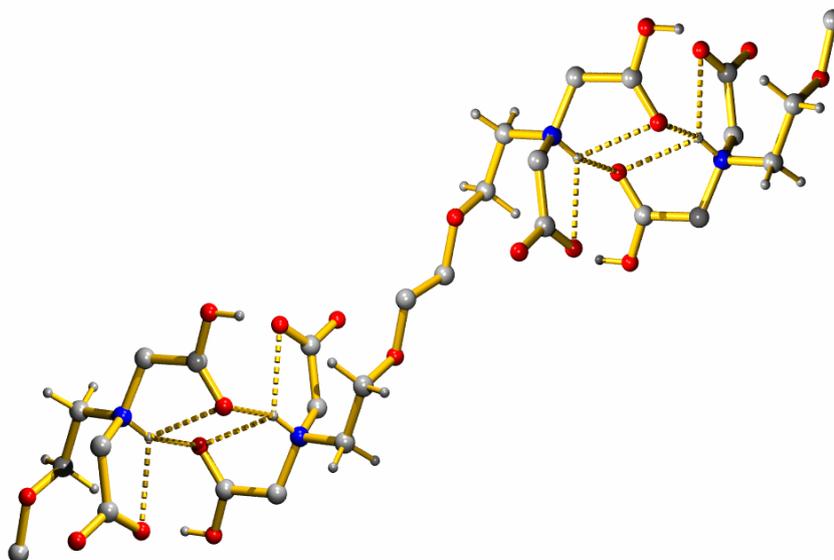


Figura 3. b. Asociación de dobles zwitteriones en el cristal del ácido H_4EGTA , completando los entornos tetraédricos distorsionados de sus protones “amónicos”.

I.2. Quelatos metálicos con EGTA octadentado.

Hasta la fecha, en la base cristalográfica CSD, se han descrito 16 estructuras cristalinas que corresponden a complejos con cationes divalentes (tabla 1), trivalentes (tabla 2) o tetravalentes (tabla 3) quelados por un ligando EGTA.

I.2.1. Quelatos $M^{II}(EGTA)$ con $M = Ca, Sr, Ba, Mn$ o Cd .

Los quelatos de EGTA con cationes divalentes (tabla 1) incluyen a metales alcalinotérreos representativos (Ca, Sr o Ba) y también un derivado de Mn(II) y dos más de Cd(II). Es interesante observar, en estos compuestos, el conocimiento estructural sobre dos quelatos de Ca(II) con EGTA (figura 4), que difieren en la ausencia [11] o presencia [12] de Sr(II) como “catión acompañante”. Ambos compuestos tienen en común el índice de coordinación 8 para el Ca(II) y que, de algún modo, el quelante EGTA actúa, además, como

ligando puente utilizando grupos carboxilato, de modo que resultan compuestos polímeros. Los compuestos análogos derivados de Sr(II) (figura 5) y Ba(II) (figura 6) [12] contienen también EGTA quelante y puente, pero el índice de coordinación del metal alcalinotérreo es 9 y 10, respectivamente.

Tabla 1. Quelatos de cationes M(II) con EGTA octadentado y estructura cristalina establecida (IC = índice de coordinación, M(II) = catión quelado, M'(II) = catión acompañante).

M(II)	M'(II)	Fórmula	IC M	IC M'	Acrónimo CSD	Ref.
Ca	-	$\{[\text{Ca}_6(\mu\text{-EGTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$	7, 8	-	FUHZIR	11
Ca	Sr	$\{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Ca}(\mu\text{-EGTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	8	8	GEYSOS	12
Sr	Mg	$\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Sr}(\mu\text{-EGTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	9	6	GEYSUY	12
Ba	Mg	$\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Ba}(\mu\text{-EGTA})] \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$	10	6	GEYTAF	12
Mn*	Sr	$\{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Mn}(\mu\text{-EGTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	8	8	GIJKEP	13
Cd*	Sr	$\{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Cd}(\mu\text{-EGTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	8	9	FUHZOX	11
Cd	Mn	$\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Cd}(\mu\text{-EGTA})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	8	6	SUKYIG	15

* Compuestos isoestructurales.

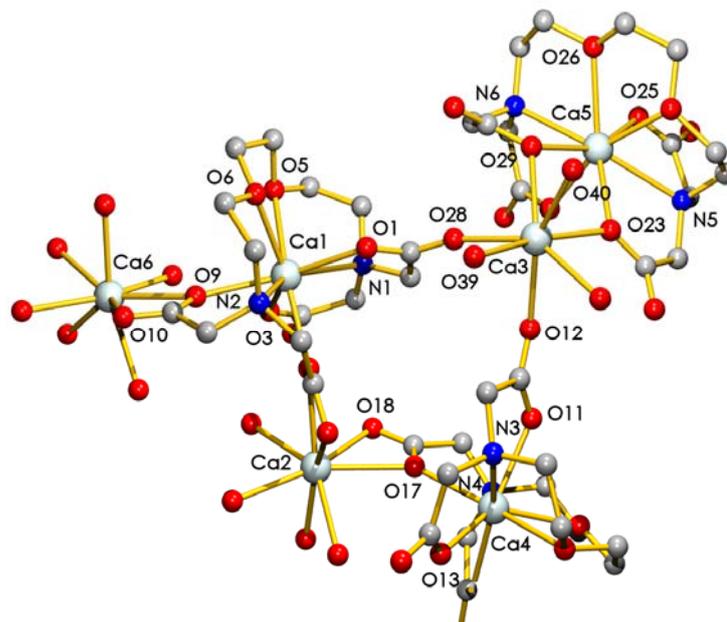


Figura 4. Quelatos de Ca(II) con EGTA. a. Estructura del fragmento $[\text{Ca}_6(\mu\text{-EGTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ en el cristal de $\{[\text{Ca}_6(\mu\text{-EGTA})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}_n$ (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos) [11].

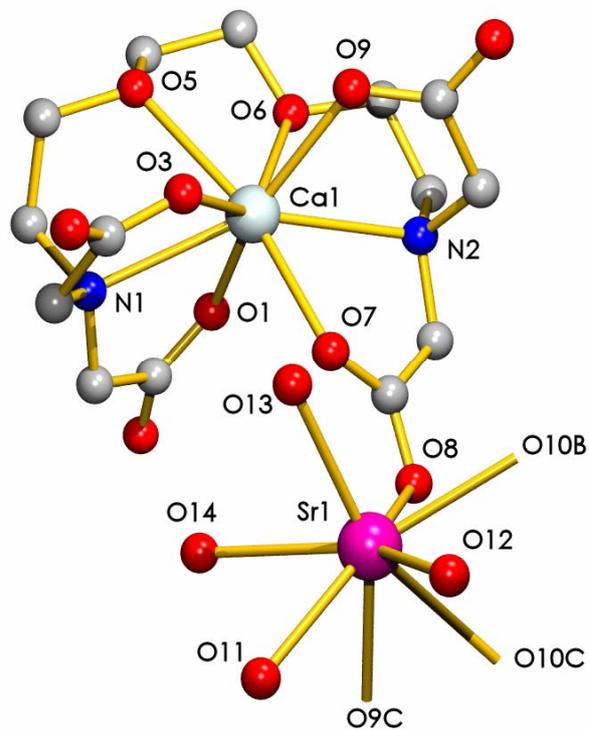


Figura 4. b. Estructura del fragmento $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Ca}(\mu\text{-EGTA})]$ en el cristal de $\{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Ca}(\mu\text{-EGTA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [12] (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos).

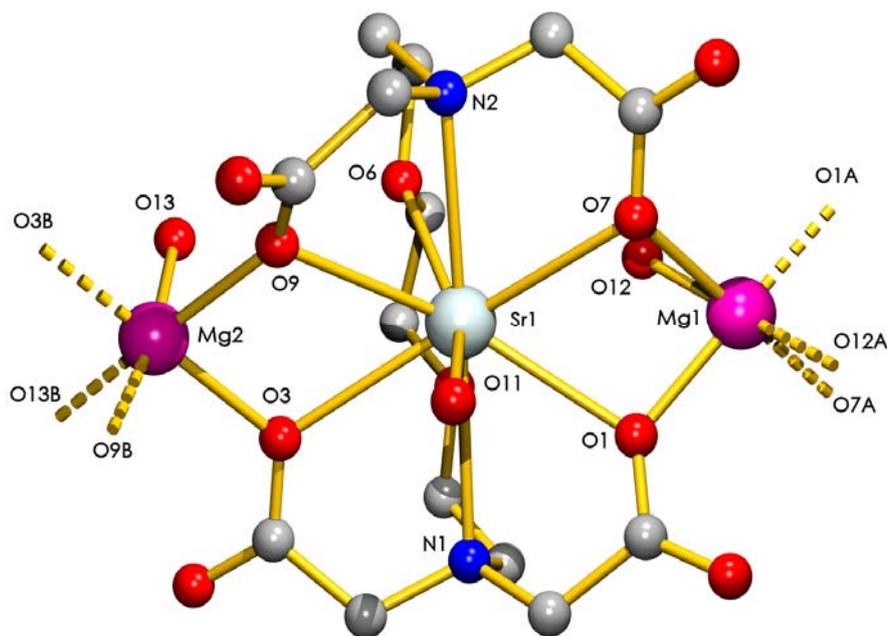


Figura 5. Fragmento de la estructura de $\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Sr}(\mu\text{-EGTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [12] (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos).

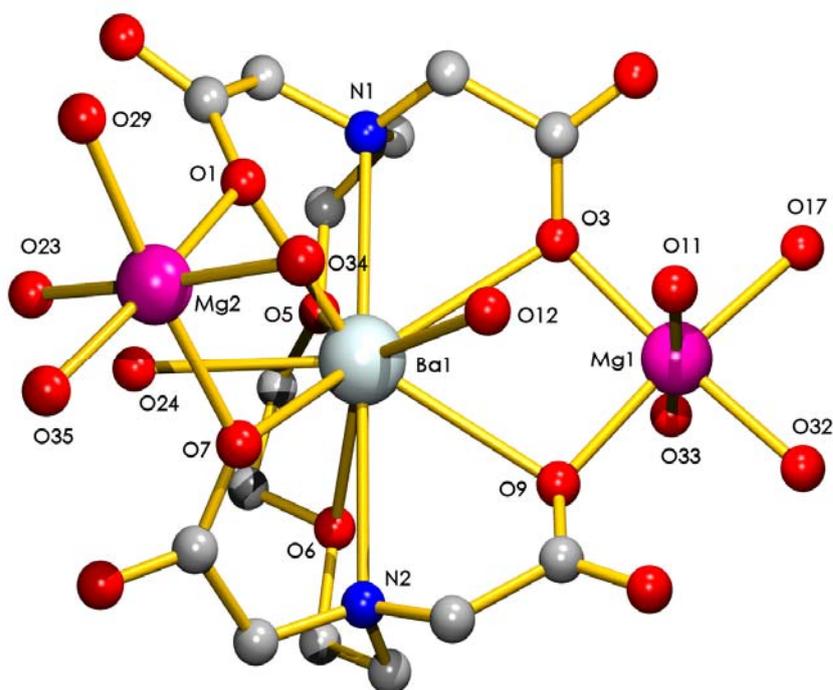


Figura 6. Fragmento de la estructura de $\{[Mg(H_2O)_2 \cdot Ba(\mu\text{-EGTA})] \cdot CH_3COCH_3 \cdot 8H_2O\}_n$ [12] (agua no coordinada, CH_3COCH_3 y átomos de hidrógeno omitidos).

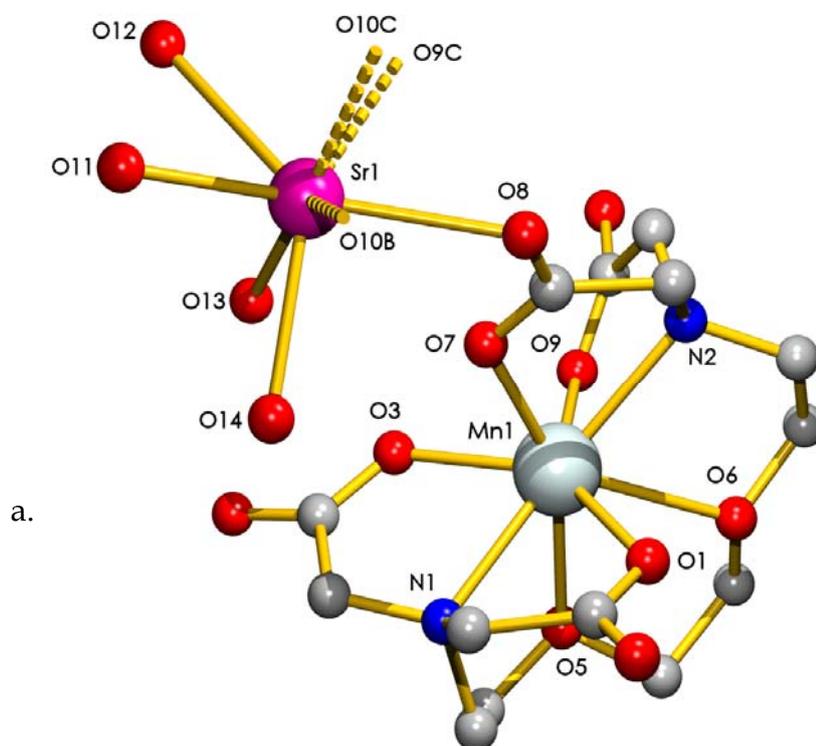


Figura 7. Fragmento de las estructuras de los compuestos isoestructurales: a. $\{[Sr(H_2O)_4 \cdot Mn(\mu\text{-EGTA})] \cdot 3H_2O\}_n$ [13] (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos).

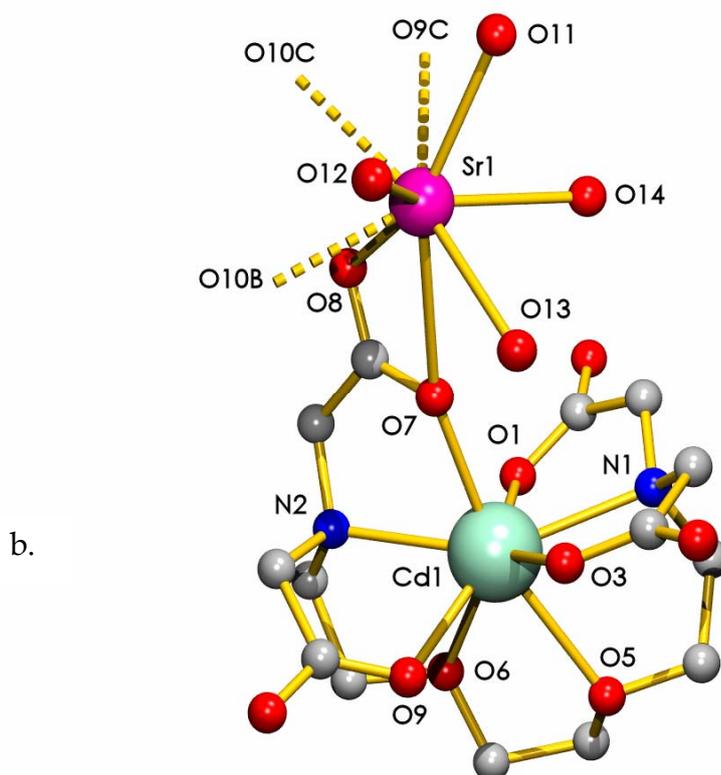


Figura 7. Fragmento de las estructuras de los compuestos isoestructurales: b. $\{[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Cd}(\mu\text{-EGTA})\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [11] (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos).

La tabla 1 incluye la fórmula de un quelato de EGTA con Mn(II) (figura 7a) [13] que contiene también Sr(II) como catión acompañante. Este compuesto es interesante porque el índice de coordinación del catión quelado es 8, el EGTA actúa como quelante y como puente, y porque ambos iones metálicos están considerados como ácidos duros de Pearson (ver radios iónicos). El índice de coordinación 8 es poco usual para un catión como el Mn(II), divalente y con un radio iónico (en la escala de Pauling) de sólo 0.80 Å [14].

Los derivados de Cd(II) [11, 15] también son polímeros, donde el EGTA octadentado quela a este catión de post-transición, mientras que en la red existen Sr(II) (figura 7b) o Mn(II) (figura 8) como cationes acompañantes. La estructura de estos compuestos resulta ciertamente sorprendente dado el

carácter de ácido blando del ion Cd(II) que contrasta con el carácter de base dura de todos los átomos dadores (y grupos coordinantes) del EGTA, mientras que los cationes acompañantes son también ácidos duros de Pearson. Una explicación a esta circunstancia se puede tener en la tendencia del Cd(II) para adoptar índices de coordinación superiores a 6 (8 en ambos compuestos) y en la implicación de EGTA como ligando puente para la coordinación del correspondiente ion acompañante. La sal de Mn(II) (figura 8) muestra a este catión en índice de coordinación 6, que se satisface por tres ligandos agua y otros tres oxígenos carboxilato procedentes de tres ligandos EGTA diferentes. La sal de Sr(II) (figura 7b) muestra a este catión en índice de coordinación 9 que se obtiene por coordinación de cuatro ligandos agua y cinco oxígenos carboxilato procedentes de cuatro ligandos EGTA diferentes (uno de estos ligandos quelantes coordina los dos oxígenos de un mismo grupo carboxilato al Sr(II), además de al Cd(II) que quela, resultando un papel tridentado puente).

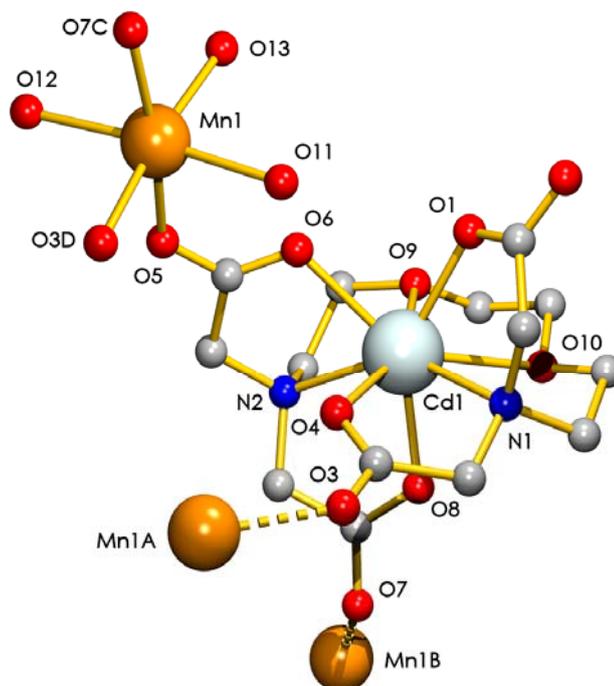


Figura 8. Fragmento de la estructura de $\{[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Cd}(\mu\text{-EGTA})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ [15] (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos).

I.2.2. Quelatos M^{III}(EGTA) con M = La, Ce, Nd, Gd, Dy, Ho o Er.

La tabla 2 muestra la fórmula de los siete quelatos de EGTA con iones lantánido(III), para los que se dispone de información estructural. Menos una sal sódica, todos contienen Ca(II) o Sr(II) como catión acompañante. Los complejos de La(III) (figura 9), Ce(III) [16] y Nd(III) [17] son isomorfos y contienen al metal lantánido en un entorno de índice de coordinación 10, que se refiere como antiprisma cuadrado bicúspide distorsionado. Este índice de coordinación se satisface por el carácter octadentado de EGTA, un ligando aqua y un oxígeno carboxilato procedente de un quelante EGTA adyacente. El Ca(II) adopta un índice de coordinación 6, coordinándose por dos ligandos aqua y cuatro oxígenos carboxilato de ligandos EGTA adyacentes. Estos tres compuestos son polímeros.

Tabla 2. Quelatos de cationes M(III) con EGTA octadentado y estructura cristalina establecida (IC = índice de coordinación, Ln(II) = catión lantánido quelado, M(I ó II) = catión acompañante).

Ln(III)	M(I ó II)	Fórmula	IC Ln	IC M	Acrónimo CSD	Ref.
La*	Ca	$\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{La}(\text{EGTA})(\text{H}_2\text{O}))_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$	10	6	IQURUH	16
Ce*	Ca	$\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Ce}(\text{EGTA})(\text{H}_2\text{O}))_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$	10	6	IQUSAO	16
Nd*	Ca	$\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Nd}(\text{EGTA})(\text{H}_2\text{O}))_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$	10	6	VEGWOT	17
Gd	Na	$\text{Na}_2[\text{Gd}(\mu\text{-EGTA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Gd}(\text{EGTA})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9	9	FAFGEZ	18
Dy**	Sr	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{Dy}(\text{EGTA})(\mu\text{-H}_2\text{O}))_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9	9	IQUSES	16
Ho**	Sr	$[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{Ho}(\text{EGTA})(\mu\text{-H}_2\text{O}))_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9	9	IQUSIW	16
Er	Ca	$\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{Er}(\text{EGTA})(\mu\text{-H}_2\text{O}))_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$	9	8	VEGWIN	17

*, ** Compuestos isoestructurales.

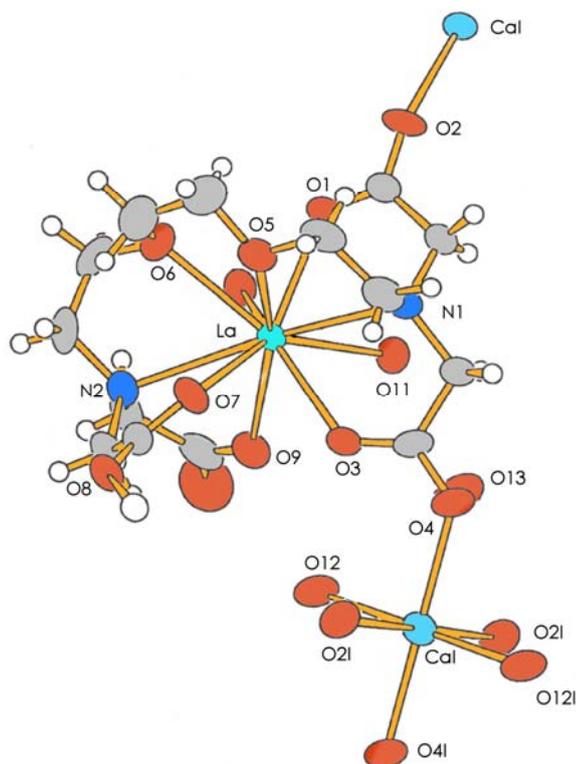


Figura 9. Fragmento de la estructura de $\{[Ca(H_2O)_2 \cdot (La(EGTA)(H_2O))_2] \cdot 8H_2O\}_n$ [16] (agua no coordinada omitida).

El quelato derivado de Gd(III) (figura 10) [18], que es una sal sódica, tiene cierta complejidad estructural como consecuencia de que el carácter nonacoordinado del Gd(III) se satisface de dos formas diferentes. Uno de los átomos de Gd(III) está quelado por un ligando EGTA octadentado y además coordinado por un ligando agua monodentado. El otro átomo de Gd(III) obtiene su nonacoordinación con un ligando EGTA quelante y un oxígeno carboxilato procedente del ligando EGTA que quela al átomo metálico antes referido. De esta manera, el EGTA que quela a un primer átomo metálico actúa además como puente, mientras que el EGTA que quela al segundo átomo lantánido no ejerce función puente.

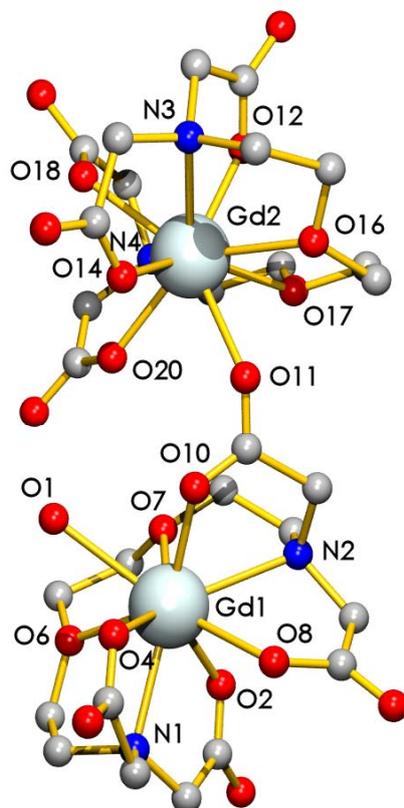


Figura 10. Estructura del anión $[\text{Gd}(\mu\text{-EGTA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Gd}(\text{EGTA})]$ en el cristal de $\text{Na}_2[\text{Gd}(\mu\text{-EGTA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Gd}(\text{EGTA})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [18] (átomos de hidrógeno omitidos).

Los quelatos de Dy(III) (figura 11) y Ho(III) [16] con EGTA son isotípicos y contienen al ion lantánido(III) también como nonacoordinado, índice de coordinación que en estos casos se obtiene, para cada átomo metálico, mediante un ligando EGTA octadentado y un ligando aqua que, además, hace de puente entre el ion lantánido y el catión acompañante Sr(II). También este ion alcalinotérreo adopta la nonacoordinación, que resulta de tres ligandos aqua monodentados, dos ligandos aqua puentes y cuatro oxígenos carboxilatos procedentes de los dos ligandos EGTA que, a su vez, quelan a los dos correspondientes iones lantánidos que componen la fórmula. Estos compuestos son, por consiguiente, moleculares (no polímeros).

Figura 11. Estructura de $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{Dy}(\text{EGTA})(\text{PH}_2\text{O}))_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos). Reproducida de [16].

La estructura del quelato de EGTA con Er(III) (figura 12) [17] está estrechamente relacionada con la de los referidos derivados de Dy(III) y Ho(III), sobretodo en lo relativo al número de coordinación del ion lantánido y a la forma en que éste resulta. Amén de que el cristal resuelto para el derivado de Er(III) contiene acetona y abundante agua de cristalización, la diferencia esencial con los compuestos análogos de Dy(III) o de Ho(III) es que el catión acompañante adopta un número de coordinación diferente (8 para el Ca(II) y 9 para el Sr(II)) como consecuencia de contener dos o tres ligandos aqua monodentados, además de dos ligandos aqua puente y cuatro oxígenos carboxilatos procedentes de dos ligandos EGTA.

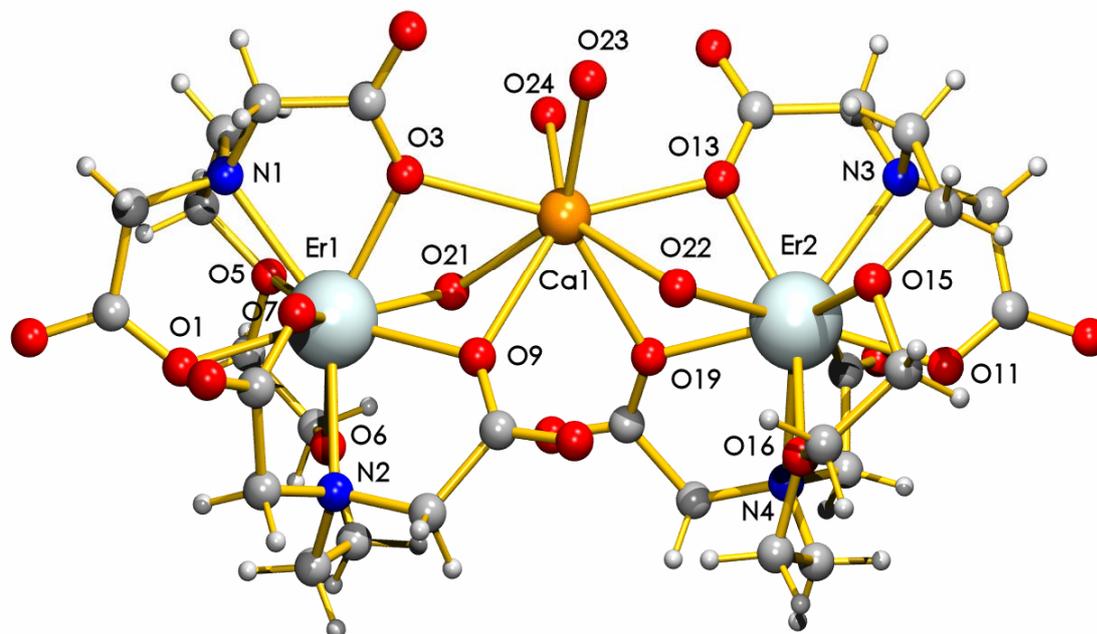


Figura 12. Fragmento de la estructura de $\{[Ca(H_2O)_2 \cdot (Er(EGTA)(\mu-H_2O))_2] \cdot 10H_2O\}_n$ [17] (agua no coordinada omitida).

I.2.3. Quelatos $M^{IV}(EGTA)$ con $M = Zr$ o Hf .

Los quelatos de EGTA con $Zr(IV)$ (figura 13) y $Hf(IV)$ [19] son moleculares, trihidratos e isoestructurales (tabla 3) y contienen al átomo metálico octacoordinado, quelado por un ligando EGTA (figura 13). La isoestructuralidad de ambos compuestos está de acuerdo con lo esperado de la semejanza del radio iónico cristalino (escala de Pauling) del $Zr(IV)$ (0.80 \AA) y del $Hf(IV)$ (0.81 \AA) [14].

Tabla 3. Quelatos de cationes M(IV) con EGTA octadentado y estructura cristalina establecida: $[M^{IV}(EGTA)] \cdot 3H_2O$.

M(IV)	I.C.	Fórmula	Acrónimo CSD	Ref.
Zr*	8	$[Zr(EGTA)] \cdot 3H_2O$	YAGNID	19
Hf*	8	$[Hf(EGTA)] \cdot 3H_2O$	YAGNEZ	19

* Compuestos isoestructurales.

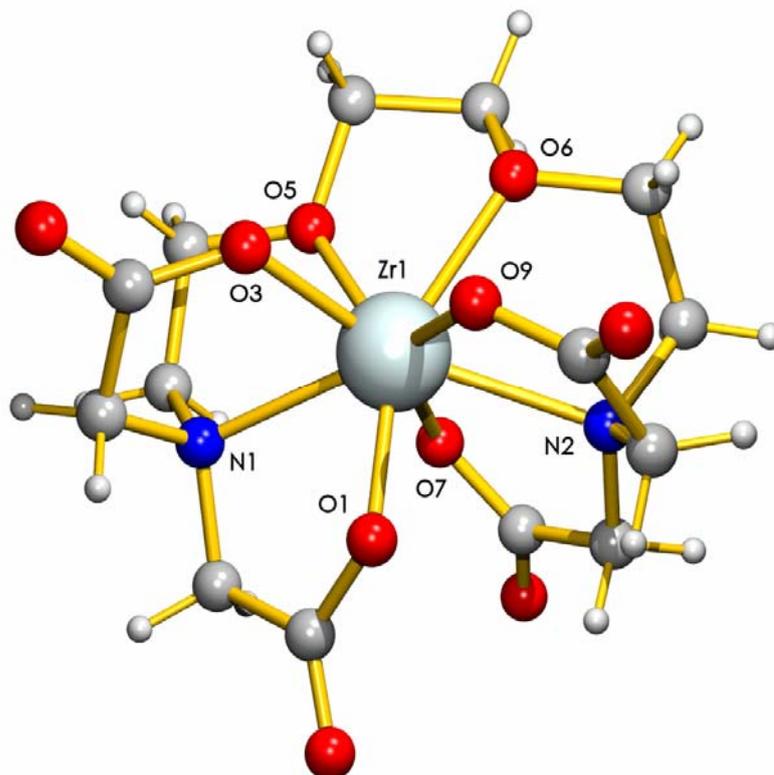


Figura 13. Estructura de $[Zr(EGTA)] \cdot 3H_2O$ [19] (agua no coordinada omitida).

I.2.4. Consideraciones generales sobre quelatos con EGTA octadentado.

La estructura molecular o cristalina de los quelatos donde EGTA actúa como quelante octadentado para un mismo ion metálico corresponde a derivados de cationes divalentes [Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mn(II) o Cd(II)], trivalentes lantánidos [La(III), Ce(III), Gd(III), Dy(III), Ho(III) o Er(III)] o tetravalentes [Zr(IV) y Hf(IV)] de radio iónicos (Å) comprendidos en los intervalos 0.80 (Mn) a 1.35 (Ba), 0.96 (Er) a 1.115 (La) y 0.80 (Zr) a 0.81 (Hf), respectivamente [14]. Con la sola excepción del Cd(II), se trata siempre de iones metálicos considerados como ácidos duros de Pearson, con una clara apetencia por bases duras de Pearson, a las que se unen dando enlaces coordinados de marcado carácter iónico, como es el caso de los átomos dadores del EGTA. En estos quelatos el ion metálico presenta siempre un elevado índice de coordinación, que resulta ser 8 para M = Ca(II), Mn(II) o Cd(II), 9 para M = Sr(II), Gd(III), Dy(III), Ho(III) y Er(III) ó 10 para M = Ba(II), La(III), Ce(III) y Nd(III), en consonancia con el tamaño de los correspondientes iones metálicos. Los referidos quelatos que adoptan un índice de coordinación superior a 8 lo satisfacen mediante la función complementaria de EGTA puente, a través de uno o más de sus grupos carboxilatos y/o implicando a un ligando aqua, que puede actuar como mono- o bi-dentado puente.

I.3. Quelatos metálicos con μ_2 -EGTA puente.

El esqueleto del quelante EGTA sugiere la posibilidad de que actúe como ligando puente para dos centros metálicos coordinando todos o parte de sus átomos dadores de cada semi-ligando a un centro metálico, en una función que podemos referir en términos sencillos como μ_2 -EGTA. En contraste con la amplia información relativa a la estructura de quelatos donde EGTA actúa como octadentado para un mismo centro metálico, la información disponible,

con anterioridad al presente estudio, referida a quelatos dinucleares con μ_2 -EGTA puente se centra en un derivado de Mg(II), dos complejos de Cu(II) y un compuesto conteniendo W(IV). Los resultados estructurales de estos compuestos revelan dos situaciones que conviene diferenciar, desde un principio, en función de la ausencia o presencia de coordinación de los átomos dadores O-éter al ion metálico.

I.3.1. Quelatos de μ_2 -EGTA sin enlace O(éter)-metal.

En contra de lo que pudiera esperarse del carácter de ácido duro de los iones Mg(II) y W(IV), son los derivados de estos iones metálicos los que presentan μ_2 -EGTA de modo que cada semi-ligando ejerce una función quelante tridentada, de tipo iminodiacetato, sin que por consiguiente exista enlace O(éter)-metal.

a. Estructura de $[(H_2O)_3Mg(\mu_2-EGTA)Mg(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$.

La figura 14 muestra la estructura molecular del derivado de Mg(II) con EGTA, caracterizado por Schauer y Anderson [12]. El complejo molecular contiene a los átomos de Mg(II) con índice de coordinación 6, estando cada uno de ellos quelado por una agrupación iminodiacética N-sustituída de EGTA y tres ligandos aqua. Los dos anillos quelato que comparten el enlace Mg-N están en disposición casi perpendicular, de modo que la agrupación iminodiacética de cada semi-ligando EGTA quela a un ion Mg(II) en conformación *fac*-NO₂. La formación de este quelato dinuclear conteniendo μ_2 -EGTA contrasta con el conocimiento que se tiene, desde hace mucho tiempo, de la estructura de la sal $[Mg(H_2O)_6][Mg(EDTA)(H_2O)] \cdot nH_2O$ [20] donde el anión etilendiaminotetraacetato actúa como hexadentado y donde la heptacoordinación del átomo

de Mg(II) se obtiene por la quelación de EDTA y la incorporación de un ligando aqua.

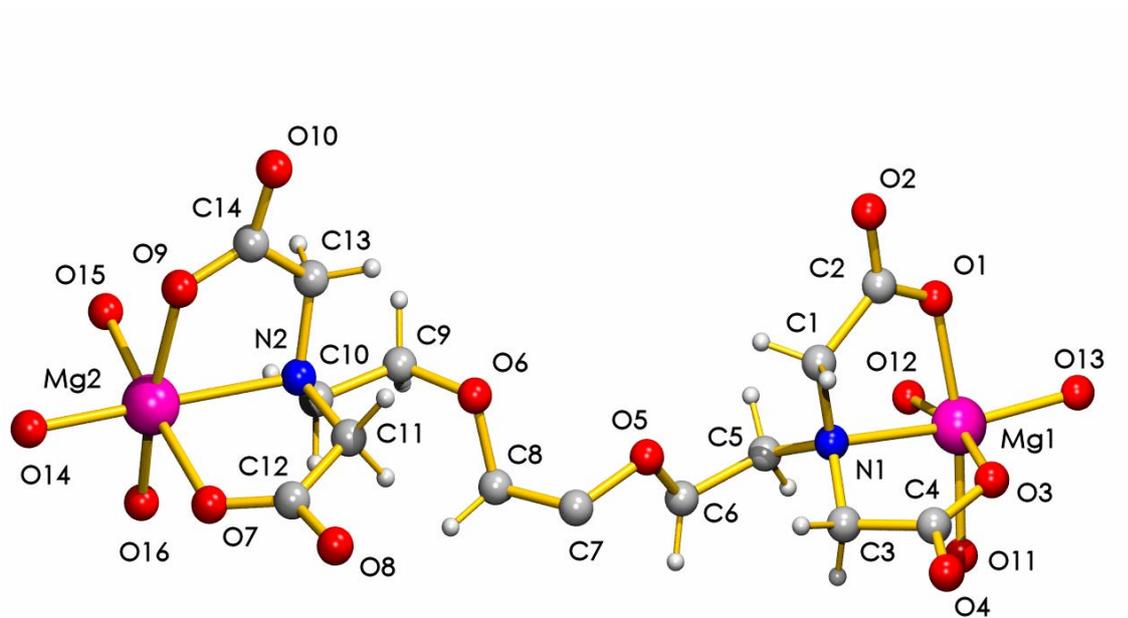


Figura 14. Estructura de $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Mg}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [12] (agua no coordinada omitida).

b. Estructura de $\text{Na}_4[\text{W}_6(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_6(\mu_2\text{-EGTA})_3] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$.

La figura 15 representa la estructura del anión complejo $[\text{W}_6(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_6(\mu_2\text{-EGTA})_3]^{4-}$ [21] donde puede verse que cada átomo de W(IV) está coordinado por la agrupación iminodiacética de un semi-ligando EGTA, en conformación *fac*-NO₂, además de por tres ligandos sulfuro. De estos últimos, dos actúan de puente entre dos centros metálicos (tipo $\mu_2\text{-S}$) mientras que uno hace de puente entre tres átomos de W(IV) (tipo $\mu_3\text{-S}$). La estructura de este complejo, que resulta sorprendente por implicar al ácido duro W(IV) con la base blanda S²⁻, debe contemplarse como consecuencia de la reacción del aquacación $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ y EGTA en dimetilformamida, a 165 °C, seguido de

un complejo procedimiento de purificación, que incluye varias etapas de cromatografía por columnas Sephadex®, para finalmente cristalizar el producto purificado desde su disolución acuosa. Nuevamente resulta sorprendente la ausencia del enlace coordinado W-O(éter), aunque en este caso el agregado W_3S_4 tipo cubano incompleto condiciona la disponibilidad de posiciones de coordinación por cada átomo de W(IV).

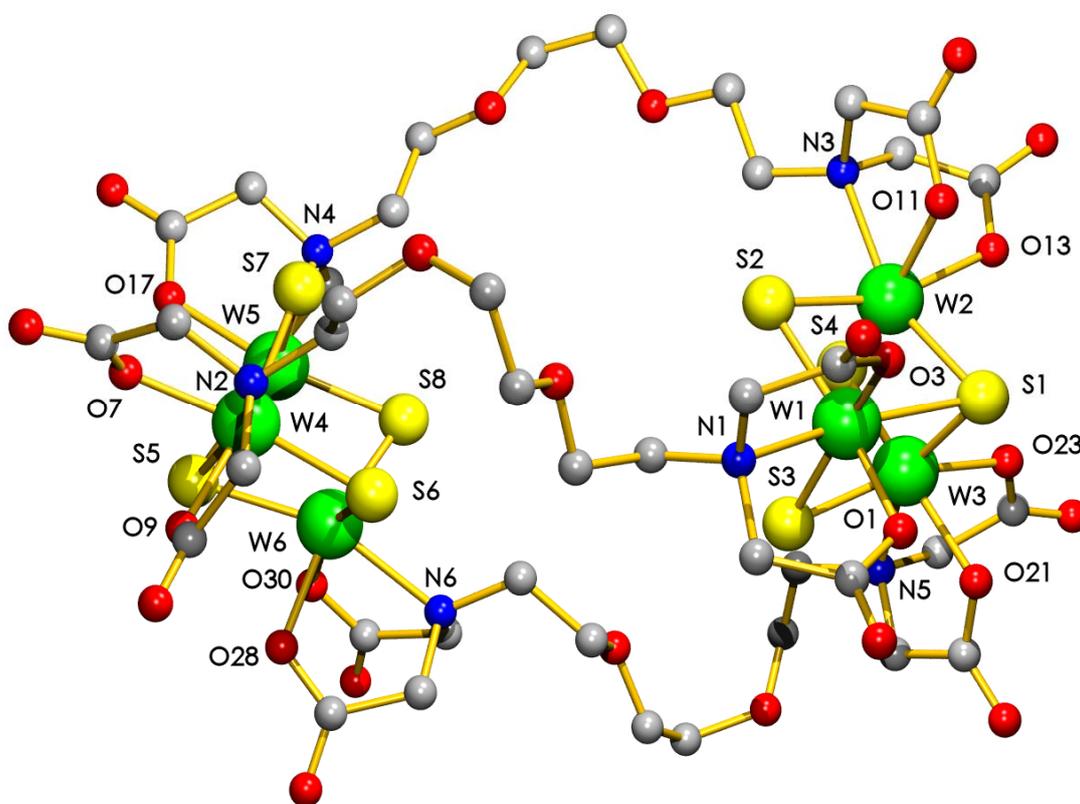


Figura 15. Estructura de $Na_4[W_6(\mu_3-S)_2(\mu_2-S)_6(\mu_2-EGTA)_3] \cdot 29H_2O$ [21] (agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos).

Dado que sólo tres átomos dadores de cada semi-ligando EGTA pueden coordinarse a un centro metálico, su agrupación iminodiacética, que contiene dos grupos aniónicos carboxilato, compite con ventaja frente al átomo O(éter), que queda relegado de la coordinación al referido centro metálico.

I.3.2. Quelatos de μ_2 -EGTA con enlace O(éter)-metal.

En la bibliografía se encuentran descritas las estructuras de dos quelatos conteniendo μ_2 -EGTA puente entre dos centros metálicos de Cu(II), compuestos estrechamente relacionados con el presente trabajo.

a. Estructura de $[(H_2O)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(H_2O)] \cdot H_2O$.

En 1988, Schauer y Anderson [13] describieron la estructura molecular de este compuesto, que fue investigado a 143 K, afinándose la resolución hasta $R = 0.031$. Poco después, Dyatlova y cols. [22] determinaron nuevamente la estructura de este compuesto con datos tomados a temperatura ambiente (figura 16). Los resultados de ambos grupos son esencialmente concordantes y muestran la estructura molecular del quelato dinuclear con cada semi-ligando actuando como quelante del Cu(II) en conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical) completando la coordinación 4+1, tipo pirámide de base cuadrada, con la formación de un enlace Cu-O(aqua, ecuatorial). La distancia intermetálica dentro del complejo dinuclear es algo superior a 7 Å. La estructura de este complejo sugiere que, cuanto menos, el ligando aqua puede ser sustituido por un ligando monodentado, sin que se deba descartar la incorporación de un ligando auxiliar bidentado, que no sólo desplace al ligando aqua sino que, de algún modo, eleve el índice de coordinación del metal a seis. La conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical) puede entenderse como una consecuencia “lógica” de la preferencia del metal por situar entre los cuatro dadores más próximos de su entorno al nitrógeno amínico y a los dos oxígenos de sendos grupos carboxilato, relegando el dador O(éter) a una posición apical-distal, dando una distancia de enlace Cu-O(éter) próxima a 2.40 Å. En este compuesto, cada semi-ligando μ_2 -EGTA actúa como quelante tetradentado trípode.

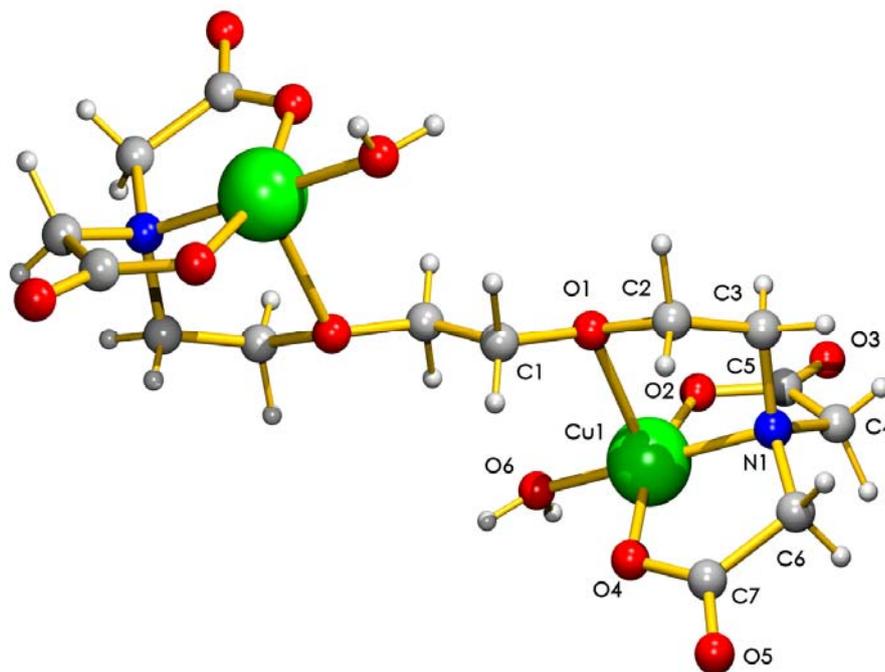


Figura 16. Estructura de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [22].

b. Estructura de $[(\text{en})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En un interesante trabajo, publicado en 1998, Escrivá y otros investigadores españoles [23] aportaron la estructura de un compuesto dinuclear de Cu(II) con μ_2 -EGTA puente donde cada centro metálico completa la hexacoordinación mediante un ligando etilendiamina (figura 17). La comparación de la estructura de este compuesto con la de aquel referido anteriormente en ausencia de etilendiamina como ligando auxiliar, revela dos circunstancias particularmente importantes. En primer lugar debe notarse que la etilendiamina quela al Cu(II) formando un anillo de cinco átomos muy estable y ocupando dos de las cuatro posiciones más próximas de su entorno de coordinación. En segundo lugar, es interesante notar que la incorporación del ligando en al entorno de cada Cu(II) modifica la conformación de cada semi-ligando μ_2 -EGTA desde *mer*-NO₂+O(éter, apical) a una conformación NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical). En este compuesto, que es

centrosimétrico, las distancias a los dadores apicales carboxilato y éter son 2.323(3) y 2.756(3) Å, respectivamente, de modo que el poliedro de coordinación del Cu(II) es un octaedro asimétricamente alargado, de tipo 4+1+1*, donde el enlace más largo se aproxima significativamente a la suma de radios de van der Waals del cobre y del oxígeno (2.90 Å). Como consecuencia, resulta evidente que la función tetradentada trípode de cada semi-ligando μ_2 -EGTA puede ejercerse con un cambio sustancial en la conformación de la agrupación tridentada tipo iminodiacetato N-sustituido, sin relegar al átomo dador O(éter) de la coordinación del Cu(II), lo que sin duda conlleva una notable flexibilidad conformacional del ligando EGTA. Es evidente que la incorporación del ligando auxiliar en “fuerza” la conformación de cada semi-ligando μ_2 -EGTA, lo que repercute en un significativo incremento de la distancia del enlace apical Cu-O(éter), desde 2.409 hasta 2.756(3) Å. También la distancia intermetálica entre los átomos de cobre(II) del complejo dinuclear se incrementa con la incorporación de en como ligando auxiliar, desde 7.052(1) hasta 7.688(1) Å.

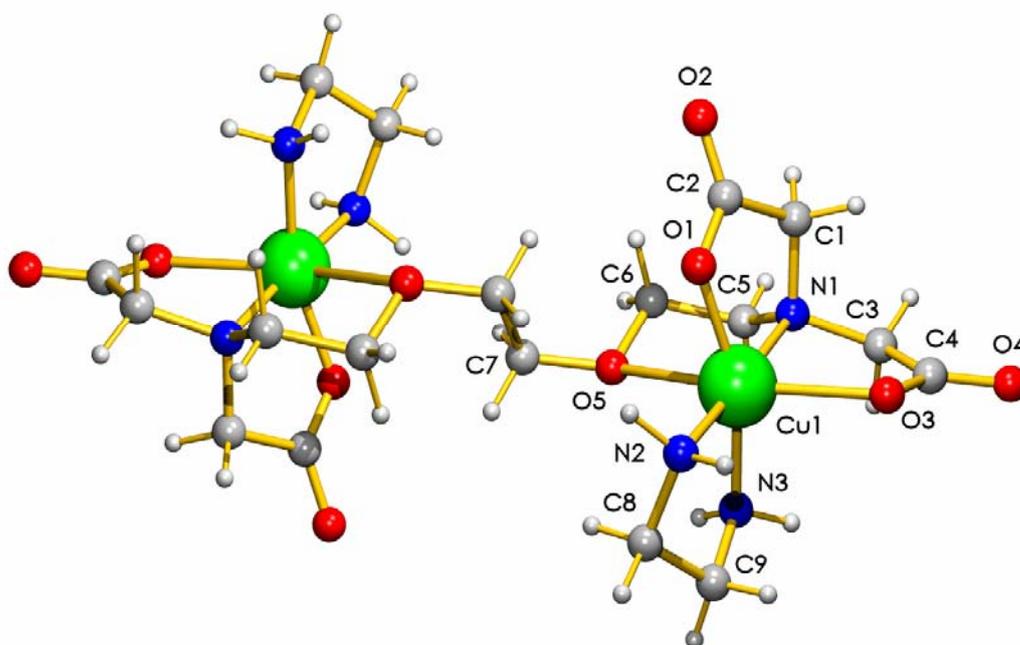


Figura 17. Estructura de $[(en)Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(en)] \cdot 4H_2O$ [23] (agua no coordinada omitida).

I.3.3. Consideraciones generales sobre complejos dinucleares con μ_2 -EGTA puente.

La información estructural disponible sobre quelatos dinucleares con μ_2 -EGTA puente es francamente limitada. No obstante, revela la posibilidad de que cada ligando actúe como quelante tridentado tipo IDA-N-sustituido para cada centro metálico o como quelante tetradentado trípode, como sucede para los referidos derivados dinucleares de Cu(II). La comparación de las estructuras de estos complejos de cobre(II) permite, también, vislumbrar la posibilidad de incorporar al entorno de este metal dos átomos dadores procedentes de ligandos auxiliares y que ocupen posiciones próximas al centro metálico, forzando la conformación de cada semi-ligando μ_2 -EGTA a una conformación NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical).

I.4. Objetivos e interés del presente estudio.

Los antecedentes relativos a la química del EGTA y sus complejos en estado sólido muestran un panorama bastante restringido y poco homogéneo, que incluye, como se ha dicho, el conocimiento de la estructura zwitteriónica de H_4EGTA , un variado grupo de quelatos conteniendo EGTA octadentado para cationes divalentes, trivalentes o tetravalentes y un limitado número, de tan sólo cuatro compuestos, conteniendo μ_2 -EGTA puente, quelando dos iones metálicos. A este último grupo de combinaciones pertenecen los dos derivados de EGTA con Cu(II). No menos interesante resulta señalar la casi total ausencia de información estructural sobre quelantes y quelatos metálicos estrechamente relacionados con EGTA y sus derivados metálicos. Además de la estructura de un par de ligandos en forma ácida o de éster metílico con potencial comportamiento octadentado o dinucleante, análogos del EGTA, que se encuentran en la base CSD (acrónimos ERIXEI y GASDAF), desde hace cierto

tiempo se conoce la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{o-MOFIDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura 18) [3], donde el anillo aromático interpuesto entre el nitrógeno amínico y el oxígeno-éter del grupo metóxido, ambos en *orto*, representa una restricción conformacional importante, que lleva a la quelación del metal por o-MOFIDA en una conformación *mer-NO₂+O(éter, apical)*, de tipo tetradentado trípode, y a una distancia Cu-O(éter) de sólo 2.337(5) Å, significativamente más corta que la distancia Cu-O(éter) establecida para el quelato dinuclear de Cu(II) con EGTA (2.408 [13], 2.409 [22] Å).

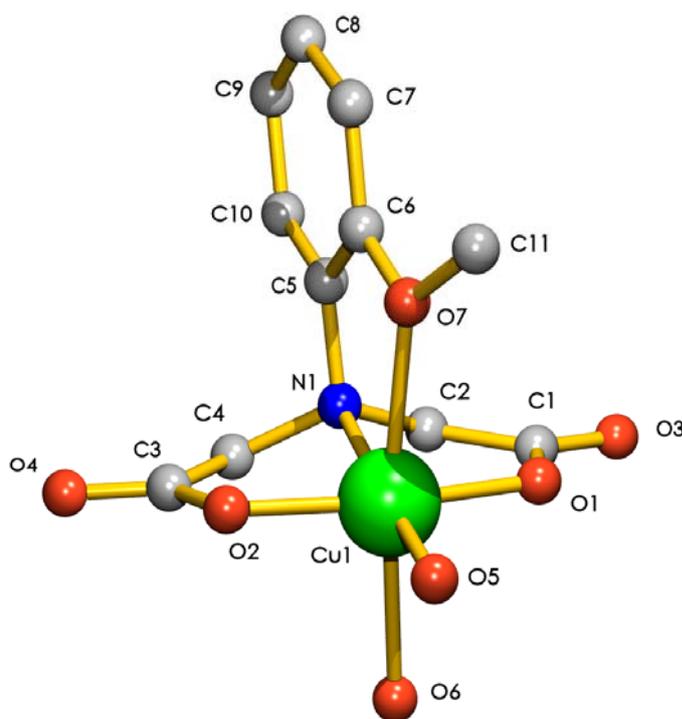


Figura 18. Estructura de $[\text{Cu}(\text{o-MOFIDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [3] (átomos de hidrógeno omitidos).

Los datos disponibles para el complejo $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ver figura 16) sugieren la posibilidad de sustitución del ligando agua, que ocupa una posición ecuatorial-proximal en el entorno de cada átomo metálico, por un ligando auxiliar monodentado, como puede ser el imidazol (Him) y diversos derivados sustituidos de éste, hecho que no ha sido esclarecido en la bibliografía. En este sentido, además del propio imidazol pueden usarse el

bencimidazol (Hbim) o derivados tautoméricos 4/5-disustituidos de imidazol, que tienden, por razones estéricas, a coordinarse como Him-5-sustituidos (generando el “isómero remoto”) en vez de Him-4-sustituidos, que originaría el “isómero próximo”, afectado de un mayor factor estérico. Pueden, también, usarse derivados 1- o 2-sustituidos de Him, donde el heterociclo contiene un sustituyente sobre el nitrógeno 1 o el carbono 2, en situaciones que representan diferentes implicaciones del factor estérico y que pueden también afectar a la contribución o no del N-H imidazólico a la formación de enlaces de hidrógeno. A estas posibilidades se pueden añadir otras, muy diversas, en las que heterociclos nitrogenados aromáticos puedan aportar uno de sus nitrógenos heterocíclicos al entorno del metal, así como otros ligandos más o menos relacionados con éstos.

La posibilidad de incorporar una diamina quelante como 1,2-diaminoetano (en) al entorno de cobre(II) en su quelato de EGTA sugiere la conveniencia de investigar compuestos ternarios donde el quelato Cu_2EGTA incorpore al entorno de cada átomo metálico dos dadores N-heterocíclicos. En este sentido, cabe considerar dos situaciones sustancialmente diferentes, como pueden ser la incorporación de dos ligandos imidazólicos (monodentados) a cada cobre(II) quelado por un semi-ligando EGTA o la coordinación de una α,α' -diamina aromática quelante a cada uno de los centros metálicos del quelato Cu_2EGTA .

De cuanto se viene diciendo, en estas consideraciones de carácter general, se desprende el perfil del objetivo esencial de la presente Tesis Doctoral, que consiste en ampliar los horizontes de la formación de compuestos ternarios de tipo general $\text{LCu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{CuL}$, utilizando ligandos auxiliares de tipo N-heterocíclico dador y estructura diversa e investigando su estructura molecular y cristalina, para establecer, en la medida de lo posible, correlaciones

estructurales. En este sentido, deberá prestarse particular atención a la influencia de la coordinación del ligando auxiliar sobre el índice de coordinación del metal en el compuesto ternario resultante y sobre la distancia del enlace o interacción Cu-O(éter), así como a la repercusión del número de átomos N-dadores aportados por ligandos auxiliares a un centro metálico sobre la conformación del semi-ligando EGTA.

El interés que se desprende de los propios objetivos del presente estudio reside en la posibilidad de ampliar correlaciones estructurales previamente establecidas para quelatos de Cu(II) con diversos iminodiacetatos y una amplia serie de ligandos N-heterociclos dadores, monodentados y/o bidentados, así como de ligandos auxiliares relacionados con éstos (creatinina, picolinamida, 2-aminometilbencimidazol, histamina).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

El ácido H₄EGTA constituye un caso particular entre los muy diversos ácidos aminopolicarboxílicos capaces de reaccionar con carbonatos o hidroxicarbonatos metálicos para producir los correspondientes quelatos metálicos, dejando como subproducto dióxido de carbono, que es fácilmente removido de la disolución con agitación, calefacción suave y vacío controlado. La reactividad de los diferentes carbonatos e hidroxicarbonatos metálicos frente a este tipo de ligandos difiere considerablemente de unos casos a otros. Incluso, para el cobre(II), se dispone de dos tipos diferentes de hidroxicarbonato, uno azulado y de aspecto amorfo (Probus, Panreac) y otro de color verde claro (tipo malaquita, Aldrich). El primero reacciona con ácidos aminopolicarboxílicos con relativa facilidad, pero tiene el inconveniente de ir mezclado con una pequeña proporción de óxido de cobre(II) que exige prolongar la reacción (sólo con calefacción y vacío) durante un tiempo prolongado. La malaquita reacciona con este tipo de ácidos más lentamente, presentando el inconveniente de que la disolución coloreada resultante, generalmente azul, impide apreciar pequeñas cantidades de este hidroxicarbonato que puedan no haber reaccionado. Según el tipo de carbonato básico de cobre que se utilice, la filtración sin vacío de la mezcla de reacción por un embudo filtrante (número 3 ó 4) retendrá óxido de cobre de aspecto negruzco o malaquita, con su característico color verde claro. Teniendo en cuenta estas circunstancias, puede procederse a repetir el ensayo de síntesis prolongando el tiempo de reacción entre H₄EGTA y el hidroxicarbonato de cobre(II) hasta comprobar que la reacción entre ambos ha sido completa.

II.1. Síntesis de complejos.

El procedimiento general de síntesis de los compuestos que se aportan en esta Memoria de Tesis Doctoral consiste en la reacción de cantidades equimolares de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ y H_4EGTA , en agua, seguido de la adición del ligando auxiliar en la proporción adecuada. La reacción entre el ácido H_4EGTA y el carbonato básico de cobre se hace sistemáticamente en medio acuoso, iniciándola con calefacción moderada (temperatura $< 50\text{ }^\circ\text{C}$), agitación constante y vacío (trompa de agua), teniendo ambos productos en un matraz kitasato de 500 mL, tapado, y con un volumen de agua de 100 mL o algo menos. Cuando la reacción parece completa y no se observan visualmente reactivos, se suprime el vacío y se prolonga la agitación y calefacción durante una media hora. Nuestras experiencias ponen de manifiesto que el ácido H_4EGTA reacciona bien con ambos tipos de carbonato básico de cobre (azulado o malaquita), por lo que hemos usado uno u otro indistintamente teniendo en cuenta las precauciones relativas a su diferente reactividad, según se ha indicado más arriba.

Síntesis de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Se hacen reaccionar $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (2 mmoles, Probus o Aldrich) y H_4EGTA (2 mmol) en 100 mL de agua con agitación, calefacción y vacío. La disolución azul resultante se filtra sin vacío sobre un cristalizador y se deja evaporar a temperatura ambiente. Cristales azules del compuesto deseado, bien formados, se recogen en dos o más fracciones, lavándolos con agua fría y secándolos al aire. El rendimiento práctico de esta síntesis alcanza fácilmente el 75%.

Síntesis de compuestos ternarios conteniendo Cu(II), EGTA y un ligando auxiliar.

Con carácter general, los compuestos ternarios incluidos en la presente Tesis Doctoral han sido obtenidos preparando una disolución del compuesto “binario” $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la que se ha incorporado la cantidad molar adecuada de ligando auxiliar, resultando una disolución que se ha dejado evaporar hasta producir cristales únicos y/o agregados de cristales del compuesto ternario que, después, ha sido sistemáticamente caracterizado por difracción de rayos X y por otras técnicas, que se describen más abajo. Con objeto de no alargar en exceso la Memoria de esta Tesis, a continuación se hace referencia, compuesto por compuesto, a la fórmula establecida por el estudio cristalográfico, la fórmula empírica correspondiente, separando su contenido en agua (sin distinguir entre coordinada y no coordinada), los datos de análisis elemental orgánico experimentales y calculados (entre paréntesis), la cantidad de milimoles de $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, H_4EGTA y ligando auxiliar empleados para 100 mL de agua y el rendimiento práctico de uno o varios ensayos de síntesis (valor medio), así como comentarios apropiados para cada caso. En todos los casos se han obtenido productos cristalinos de color azul, sin que el tono de este color sea apreciablemente distinto de unos compuestos a otros.

Compuesto: $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: C 29.15% (29.22%); H 5.33% (4.90%); N 4.94% (4.87%)

Mmol reactivos: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ / H_4EGTA / L auxiliar = 2 / 2 / 0

Rendimiento: 70%

Compuesto: [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 5H₂O

Fórmula empírica: C₂₂H₃₄Cu₂N₈O₁₂ · 5H₂O

Análisis elemental: C 31.95% (32.23%); H 5.39% (5.41%); N 13.70% (13.67%)

Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 0.5 / 0.5 / 2

Rendimiento: 76.5%

Comentarios: crea (Acros)

Compuesto: {[Him)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(Him)]}_n

Fórmula empírica: C₂₀H₂₈Cu₂N₆O₁₀

Análisis elemental: C 37.78% (37.56%); H 4.88% (4.41%); N 13.22% (13.14%)

Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 2 / 2 / 4

Rendimiento: 40%

Comentarios: Him (Merck, Aldrich)

Compuesto: [(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)]

Fórmula empírica: C₃₄H₄₀Cu₂N₆O₁₀ · H₂O

Análisis elemental: C 49.17% (48.74%); H 6.02% (5.05%); N 10.35% (10.03%)

Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 0.5 / 0.5 / 1

Rendimiento: 75%

Comentarios: NBzim (Merck, Aldrich)

Compuesto: [Cu(μ_2 -EGTA)Cu(H₂O)(μ_2 -Hdap)]₂ · nH₂O

Fórmula empírica: C₃₈H₄₆Cu₄N₁₆O₂₀ · (n+2) H₂O

Análisis elemental: C 29.02% (30.69%); H 4.84% (4.87%); N 16.31% (15.07%)

Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 0.5 / 0.5 / 1

Rendimiento: 70%

Comentarios: Hdap (Acros), datos de A.E. se ajustan mejor con n = 8

Compuesto: [(H₂O)(H2iPrim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(H2iPrim)(H₂O)] · 4H₂O

Fórmula empírica: C₂₆H₄₀Cu₂N₆O₁₀ · 6H₂O

Análisis elemental: C 37.59% (37.54%); H 6.59% (6.50%); N 10.17% (10.10%)

Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 1 / 1 / 2

Rendimiento: 60%

Comentarios: H2iPrim (Aldrich)

Compuesto: $\{[(H5Meim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5Meim)] \cdot 2H_2O\}_n$

Fórmula empírica: $C_{22}H_{32}Cu_2N_6O_{10} \cdot 2H_2O$

Análisis elemental: C 37.65% (37.55%); H 5.62% (5.16%); N 11.94% (11.94%)

Mmol reactivos: $Cu_2CO_3(OH)_2 / H_4EGTA / L$ auxiliar = 1 / 1 / 2

Rendimiento: 36%

Comentarios: H5Meim (Aldrich)

Compuesto: $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$

Fórmula empírica: $C_{32}H_{36}Cu_2N_6O_{10} \cdot 3H_2O$

Análisis elemental: C 43.91% (43.59%); H 5.39% (5.26%); N 9.63% (9.53%)

Mmol reactivos: $Cu_2CO_3(OH)_2 / H_4EGTA / L$ auxiliar = 0.5 / 0.5 / 1

Rendimiento: 50%

Comentarios: H5 ϕ im (Aldrich)

Compuesto: $[(H_2O)(Hbim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(Hbim)(H_2O)] \cdot 2H_2O$

Fórmula empírica: $C_{28}H_{32}Cu_2N_6O_{10} \cdot 4H_2O$

Análisis elemental: C 41.81% (41.43%); H 5.50% (4.96%); N 10.44% (10.35%)

Mmol reactivos: $Cu_2CO_3(OH)_2 / H_4EGTA / L$ auxiliar = 0.5 / 0.5 / 1

Rendimiento: 50%

Comentarios: Hbim (Aldrich)

Compuesto: $[Cl(H_2AMbim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H_2AMbim)Cl] \cdot 10H_2O$

Fórmula empírica: $C_{30}H_{40}Cl_2Cu_2N_8O_{10} \cdot 10H_2O$

Análisis elemental: C 35.93% (35.51%); H 5.56% (5.56%); N 10.70% (11.04%)

Mmol reactivos: $Cu_2CO_3(OH)_2 / H_4EGTA / L$ auxiliar = 1 / 1 / 2

Rendimiento: 60%

Comentarios: H2AMbim \cdot 2HCl (Aldrich), datos de A.E. se ajustan mejor con n = 8

Compuesto: $[(H_2O)(dapyr)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(dapyr)(H_2O)] \cdot 6H_2O$

Fórmula empírica: $C_{22}H_{32}Cu_2N_{10}O_{10} \cdot 8H_2O$

Análisis elemental: C 33.72% (33.97%); H 4.73% (4.93%); N 17.98% (18.01%)

Mmol reactivos: $Cu_2CO_3(OH)_2 / H_4EGTA / L$ auxiliar = 1 / 1 / 2

Rendimiento: 40%

Comentarios: dapyr (Aldrich), datos de A.E. se ajustan mejor para n = 3

Compuesto: $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$

Fórmula empírica: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: C 45.80% (45.08%); H 4.97% (5.12%); N 9.51% (9.28%)

Mmol reactivos: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_4\text{EGTA} / \text{L auxiliar} = 1.33 / 1.33 / 2.66$

Rendimiento: 80%

Comentarios: 2,4'-bipy (Aldrich)

Compuesto: $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$

Fórmula empírica: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: C 35.07% (36.69%); H 4.35% (5.39%); N 7.58% (7.13%)

Mmol reactivos: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_4\text{EGTA} / \text{L auxiliar} = 1.33 / 1.33 / 2.66$

Rendimiento: 70%

Comentarios: 4,4'-bipy (Aldrich), datos de A.E. no se ajustan mejor cambiando n

Compuesto: $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: C 37.07% (36.84%); H 5.84% (5.23%); N 16.82% (16.52%)

Mmol reactivos: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_4\text{EGTA} / \text{L auxiliar} = 1 / 1 / 8.8$

Rendimiento: 56%

Comentarios: Him (Merck)

Compuesto: $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: C 40.28% (40.27%); H 5.92% (5.76%); N 8.32% (8.28%)

Mmol reactivos: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_4\text{EGTA} / \text{L auxiliar} = 2 / 2 / 4$

Rendimiento: 78%

Comentarios: 2,2'-bipy (Aldrich), datos de A.E. se ajustan mejor con n = 11

Compuesto: $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica: $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

Análisis elemental: C 44.35% (44.49%); H 5.47% (5.31%); N 8.21% (8.19%)

Mmol reactivos: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_4\text{EGTA} / \text{L auxiliar} = 2 / 2 / 4$

Rendimiento: 44%

Comentarios: phen (Aldrich), mejores resultados de A.E. con n = 9

Compuesto: [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H₂O

Fórmula empírica: C₄₆H₅₂Cu₂N₆O₁₀ · 8H₂O

Análisis elemental: C 46.35% (46.34%); H 6.74% (6.43%); N 7.13% (7.05%)

Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 1 / 1 / 2

Rendimiento: 77%

Comentarios: TMphen (Acros), datos de A.E. se ajustan para n = 12

Compuesto: [(HisNH₂)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(HisNH₂)] · 7H₂O

Fórmula empírica: C₂₄H₃₈Cu₂N₈O₁₀ · 7H₂O

Análisis elemental: C 41.31% (39.72%); H 3.71% (5.27%); N 16.64% (15.44%)

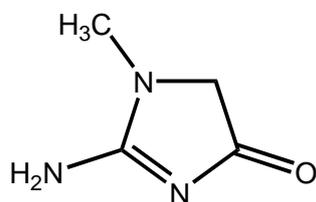
Mmol reactivos: Cu₂CO₃(OH)₂ / H₄EGTA / L auxiliar = 1 / 1 / 2

Rendimiento: 30%

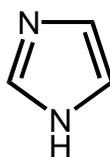
Comentarios: HisNH₂ (Aldrich), datos de A.E. no se ajustan ni con n = 0

Relación de ligandos auxiliares

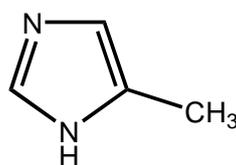
Creatinina, (crea)



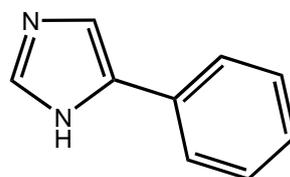
Imidazol, (Him)



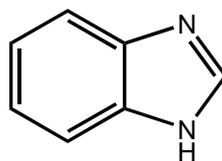
5-Metilimidazol, (H4/5Meim)



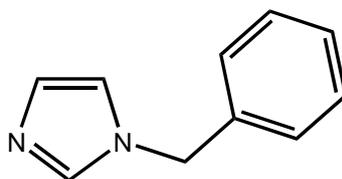
5-fenilimidazol, (H4/5φim)



Bencimidazol, (Hbim)

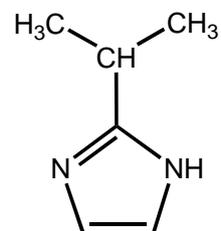


N-Bencilimidazol, (NBzim)

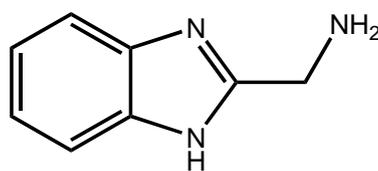


Relación de ligandos auxiliares (continuación)

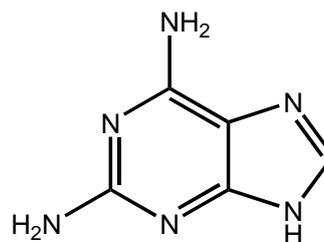
2-Isopropilimidazol, (H2iPrim)



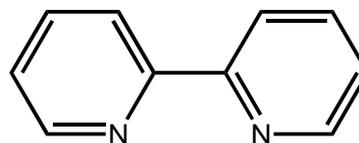
2-Aminometilbencimidazol, (H2AMbim)



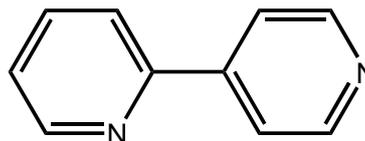
2,6-Diaminopurina, (Hdap)



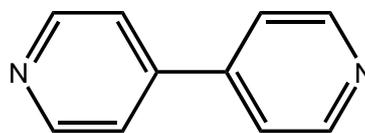
2,2'-Bipiridina, (2,2'-bipy)



2,4'-Bipiridina, (2,4'-bipy)

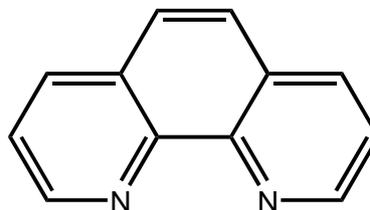


4,4'-Bipiridina, (4,4'-bipy)

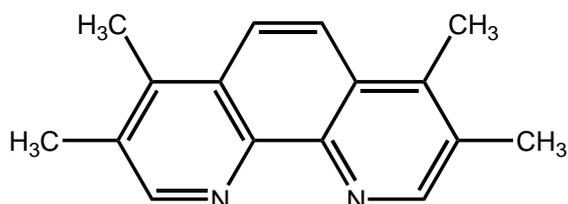


Relación de ligandos auxiliares (continuación)

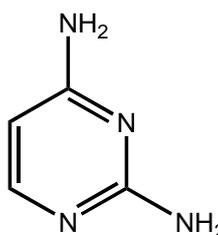
1,10-Fenantrolina, (phen)



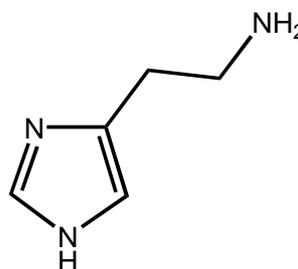
3,4,7,8-Tetrametil-1,10-Fenantrolina,
(TMphen)



2,4-Diaminopirimidina, (dapyr)



Histamina, (HisNH₂)



II.2. Estudios cristalográficos.

Considerando que la cristalización es un proceso de purificación, en la labor de síntesis se puso el máximo interés en obtener cristales apropiados para realizar estudios estructurales. Con todo, buena parte de los intentos resultaron infructuosos por una o varias de las siguientes circunstancias:

a) Cristalizar en forma de agrupaciones de cristales extremadamente macladas, dando policristales que no se ajustaban a una ley de macla.

b) Originar cristales altamente hidratados, muy bien formados, incluso de gran tamaño, pero que fuera de la disolución resultan extremadamente eflorescentes, volviéndose traslúcidos o desmoronándose en muy escaso tiempo, hasta el extremo de no hacer viable el estudio cristalográfico.

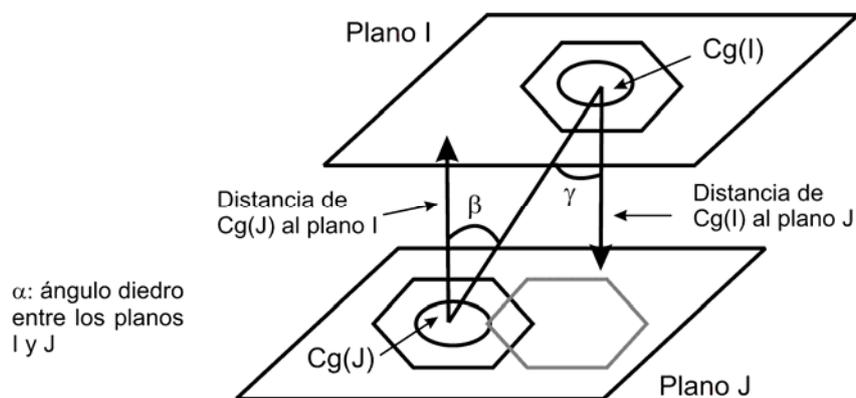
c) Formar cristales aparentemente únicos, de variable tamaño, estables o cuanto menos suficientemente estables para abordar su estudio cristalográfico. Sin embargo, algunos de los compuestos incluidos en esta casuística, abortaron su estudio cristalográfico por tratarse de maclas, no difractar o por no mantenerse estables durante el tiempo suficiente para realizar las medidas de difracción.

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, éste se llevo a cabo en los difractómetros ENRAF NONIUS CAD4 (Universidad de Santiago de Compostela), BRUKER SMART CCD 1000 (Universidad de Vigo), BRUKER SMART APEX (Universidad de Granada) o BRUKER X8 PROTEUM (Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

Los datos se tomaron a 293 K y, en aquellos casos en los que fue necesario, a baja temperatura, utilizando radiación MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o CuK_α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y de polarización y, también, de absorción por métodos semiempíricos (barrido ψ [24] o SADABS [25]). Las estructuras se resolvieron por métodos directos [26], refinándose sobre F^2 , utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados con parámetros de desplazamientos anisotrópicos para los átomos diferentes de hidrógeno [27]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos apropiados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X [28]. Los cálculos geométricos se han realizado con el programa PLATON [29]. Las representaciones gráficas fueron generadas usando los programas SHELXTL [30] y PLATON [29]. En aquellos casos donde los datos obtenidos no son de buena calidad y las moléculas de disolvente están muy desordenadas se ha empleado la aplicación SQUEEZE del programa PLATON [29], eliminando la contribución del disolvente del archivo que contiene los datos de las reflexiones medidas, mejorándose así el refinamiento estructural.

Teniendo en cuenta la naturaleza de los ligandos empleados en la síntesis de los compuestos estudiados y su contribución, mediante interacciones intermoleculares no covalentes, en la construcción de los cristales obtenidos, se procedió al análisis de las referidas interacciones intermoleculares empleando el programa PLATON [29].

El esquema siguiente muestra los parámetros que se tienen en cuenta al evaluar la existencia de interacciones de apilamiento π,π [31] entre anillos aromáticos en los compuestos estudiados. Se considera una interacción efectiva cuando la distancia entre centroides (d_{c-c}) es inferior a 4 Å, el ángulo diedro (α) entre los planos que contienen los anillos aromáticos es próximo a 0° y los ángulos de deslizamiento (β y γ) son menores de 30°.



II.3. Otras técnicas experimentales.

Análisis elemental.

El contenido de C, H, y N se determinó en el Servicio de Microanálisis Elemental del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, utilizando el analizador Fisons-Carlo Erba EA 1108.

Análisis termogravimétrico e identificación de los gases de descomposición y pirólisis.

El estudio de la pirólisis de los complejos se realizó en el rango de temperatura (25-575 °C) en corriente de aire (flujo de 100 mL/min), usando una termobalanza Shimadzu TGA-DTG-50H, con una interfase TGA Nicolet que permite, además, el registro de espectros FT-IR de muestras de los gases producidos durante sucesivos intervalos de tiempo, en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magma 550 en el Centro de Instrumentación Científica de esta Universidad de Granada.

Espectros de infrarrojo.

Los espectros infrarrojos de muestras sólidas se prepararon por la técnica del comprimido (KBr, Urvasol®, Merck) y se registraron en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 20SXB (Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada) o Jasco FT-IR 410, promediando de 150 a 300 barridos.

Espectros electrónicos (reflectancia difusa).

Los espectros electrónicos de muestras policristalinas se registraron por la técnica de reflectancia difusa en el rango 175-3300 nm, sin dilución de la muestra, usando un espectrofotómetro Cary 5E (UV-VIS-NIR) del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Espectros de resonancia de espín electrónico (RSE).

Los espectros de resonancia de espín electrónico (RSE) de muestras policristalinas se investigaron, operando en banda X (9300 MHz), a temperatura ambiente y sin dilución magnética, en un espectrofotómetro Bruker ESP 300E del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Susceptibilidad magnética.

Los estudios de susceptibilidad magnética de los compuestos investigados se realizaron con un equipo Manics DSM-8 (Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada) a temperatura ambiente. En todos los casos se calibró con tetrakis(tiocianato)-cobaltato(II) de mercurio. Las correcciones para el diamagnetismo se estimaron con datos de las tablas de Pascal [32, 33]. Las susceptibilidades experimentales fueron también corregidas del paramagnetismo independiente de la temperatura ($60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ por cobre) [32b].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados y discusión

El contenido de los resultados que aporta la Memoria de la presente Tesis Doctoral incluye, además de información relativa a la labor de síntesis, referida en la parte experimental, una abundante información estructural, que se acompaña también de datos de la caracterización de las propiedades de la mayor parte de los compuestos investigados. Puesto que el objetivo esencial de esta Tesis Doctoral reside en la investigación de compuestos con mezcla de ligandos, que contienen al menos Cu(II), EGTA y un ligando nitrogenado auxiliar, el soporte de sus conclusiones es fundamentalmente de tipo estructural. Debe tenerse siempre presente que el camino más riguroso para la investigación de complejos con mezcla de ligandos (ternarios o de mayor complejidad) es el estudio cristalográfico, toda vez que ésta es la metodología experimental que nos posibilita distinguir con mayor seguridad científica este tipo de combinaciones (por ejemplo, de composición [MAB]) de otras con igual composición pero que no son realmente complejos con mezclas de ligandos (por ejemplo, una sal de fórmula general $[MA_2][MB_2]$). Con objeto de no extender más allá de lo razonable la presentación y discusión de los resultados, la Memoria se acompaña de un CD conteniendo una presentación amplia de la información estructural de cada uno de los compuestos investigados. De ese modo, tanto los datos técnicos del estudio cristalográfico como los datos de distancias y ángulos de enlaces de coordinación o los relativos a interacciones inter-ligandos de tipo intra- o intermolecular se reducen al mínimo necesario para la adecuada comprensión del significado de las estructuras moleculares y/o cristalinas que se aportan.

En este mismo estilo, la información relativa a la caracterización de estabilidad térmica y de propiedades fisicoquímicas de los distintos

compuestos, se presenta de forma sucinta, recurriendo con carácter general a una presentación gráfica acompañada de los oportunos comentarios.

La definición de un tema de Tesis Doctoral puede abordarse desde muy diversos ángulos. El presente trabajo se decidió con la intención de que su realización introdujera a la doctoranda en una investigación concreta, formativa y de estructura previsiblemente metodológica. Los antecedentes presentados tratan de encajar el tema general en el que esta Tesis “se abre hueco”. Así las cosas, puede parecer fácil vislumbrar el punto final, aunque resulte menos evidente perfilar sus horizontes y, más aún, presentir su alcance. No es extraño experimentar la sensación de que la Tesis carece de punto final y, menos aún, resulta acertado continuar hurgando al tiempo que se redacta la Memoria preceptiva. En el momento de redactar estas líneas, se tiene en mente avanzar unas “consideraciones finales” (antes de concluir y de aportar las referencias bibliográficas).

III.1. Síntesis, estructura y propiedades de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Al margen de los resultados que se aportan en este trabajo de Tesis Doctoral, se han realizado diversos intentos que, hasta la fecha, no han dado resultados satisfactorios. Uno de ellos consistió en la preparación de un compuesto de fórmula hipotética $\text{Cu}(\text{H}_2\text{EGTA}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es decir, un quelato conteniendo la forma diprotonada $\text{H}_2\text{EGTA}^{2-}$. De una de estas experiencias, entre otras, se obtuvieron cristales de extraordinario aspecto (figura 19) que, tras ser investigados por difracción de rayos X, resultaron ser identificados como $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

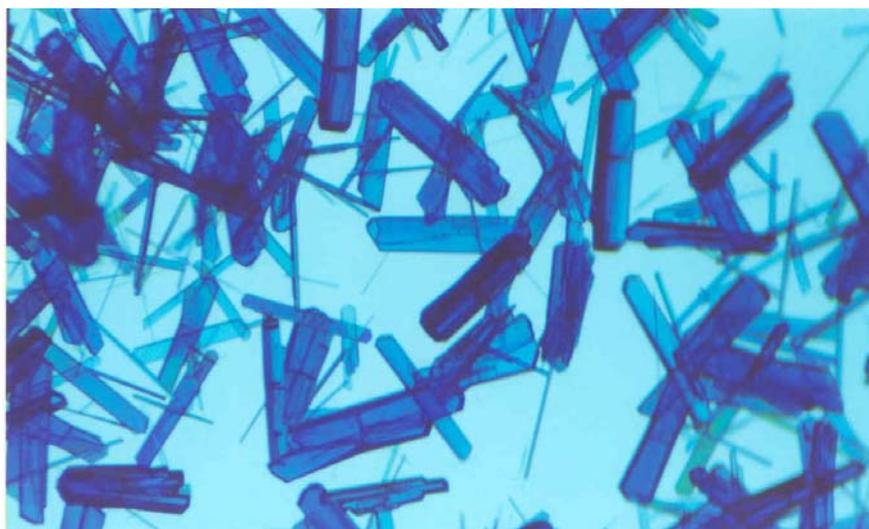


Figura 19. Cristales de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Este compuesto, que cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial $C2/c$, cuenta con dos referencias en la base cristalografica CSD, que corresponden con un estudio a baja temperatura ($T = 143 \text{ K}$ [13]) y otro a temperatura ambiente (figura 16) [22]. Nuestros resultados corresponden a $T = 293(2) \text{ K}$ y serán los utilizados, con carácter general, como punto de referencia y comparación con los de los demás compuestos nuevos (tablas 4 y 5). Se trata, según se ha indicado en los antecedentes, de un compuesto molecular, dinuclear, donde el ligando EGTA actúa como quelante y puente, coordinando cada semi-ligando como tetradentado-trípode para cada uno de los átomos metálicos (figura 20). La molécula es centrosimétrica y cada átomo metálico completa su pentacoordinación con un ligando aqua, que satisface una de las cuatro posiciones más próximas al metal, mientras que el dador O-éter es relegado a la posición apical del entorno de coordinación tipo 4+1. Los cuatro enlaces más cortos son algo inferiores a 2 \AA , mientras que el enlace Cu-O(éter) es de $2.413(2) \text{ \AA}$. El parámetro de Addison (τ) [34] estimado por la expresión $\tau(\%) = 199[(\theta-\varphi)/60]$, a partir de los ángulos *trans*-basales θ y φ de coordinación es de 23.5%, indicando una apreciable distorsión del entorno de pirámide de

base cuadrada hacia la bipirámide trigonal. La tetragonalidad (T) estimada por el cociente entre el promedio de las cuatro distancias más cortas y el valor de la distancia del enlace más largo es de 0.81. El átomo metálico está desplazado hacia el quinto átomo dador 0.13 Å con respecto al plano medio basal. Los cuatro dadores más próximos al cobre(II) distan de este plano medio 0.12 ± 0.01 Å, quedando N1 y O1 desplazados al mismo lado que el cobre(II), mientras que los oxígenos carboxilato O4 y O8 se desvían hacia el otro lado del referido plano. Debe notarse que el enlace Cu-O(aqua) tiene una distancia comprendida entre la longitud de ambos enlaces Cu-O(carboxilato), siendo estos enlaces más cortos que Cu-N(amino). La conformación de cada semi-ligando EGTA en este compuesto es referida como de tipo *mer*-NO₂+O(éter, apical). La presencia de un ligando aqua entre los cuatro dadores más próximos al metal induce a pensar en la posibilidad de su sustitución por un ligando auxiliar monodentado más básico que el agua, como bien puede ser un ligando imidazólico capaz de actuar como base de Pearson intermedia, apropiada para su unión al Cu(II), que es un ácido de Pearson intermedio. Esta hipótesis de trabajo ha sido en repetidas ocasiones corroborada por estructuras de quelatos de Cu(II) o de otros cationes divalentes de la primera serie de transición (también ácidos intermedios) con quelantes tridentados tipo iminodiacetato y varios quelantes de tipo tetradentado trípode, además de un ligando imidazólico o similar que actúe como monodentado. Curiosamente, los antecedentes ponen de manifiesto la ausencia de referencias estructurales a quelatos dinucleares de Cu(II) y EGTA, conteniendo ligandos auxiliares monodentados distintos de aqua (aunque se conoce un compuesto ternario con etilendiamina como ligando auxiliar).

Tabla 4. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_{14}$
Peso molecular	575.46
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
a (Å)	20.983(4)
b (Å)	7.5299(15)
c (Å)	13.561(3)
α (°)	90
β (°)	90.785(4)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2142.5(7)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.784
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.060
F(000)	1184
Dimensiones del cristal (mm³)	0.21 x 0.17 x 0.04
Reflexiones medidas / independientes	2183 / 2183
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	2183 / 0 / 145
Bondad del ajuste sobre F²	1.064
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0340$, $wR_2 = 0.0691$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.386 y -0.634

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-O(8)	1.925(2)	O(8)-Cu(1)-O(1)	91.78(10)
Cu(1)-O(1)	1.938(2)	O(8)-Cu(1)-O(4)	163.00(10)
Cu(1)-O(4)	1.941(2)	O(1)-Cu(1)-O(4)	96.77(10)
Cu(1)-N(1)	1.996(3)	O(8)-Cu(1)-N(1)	85.34(10)
Cu(1)-O(12)	2.413(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	177.09(10)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.054	O(4)-Cu(1)-N(1)	85.92(10)
		O(8)-Cu(1)-O(12)	103.71(9)
		O(1)-Cu(1)-O(12)	99.33(9)
		O(4)-Cu(1)-O(12)	89.40(9)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	81.76(9)
#1 -x+1, -y, -z			

Tabla 5 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2B)··O(5)	0.81	2.02	2.777(3)	156.6
O(2)-H(2A)··O(5)#2	0.87	1.89	2.762(3)	171.1
O(1)-H(1B)··O(9)#3	0.77	1.94	2.627(3)	148.4
O(1)-H(1A)··O(2)#4	0.89	1.80	2.668(3)	166.3

#2 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2; #3 x,y-1,z; #4 -x+1/2,-y+1/2,-z

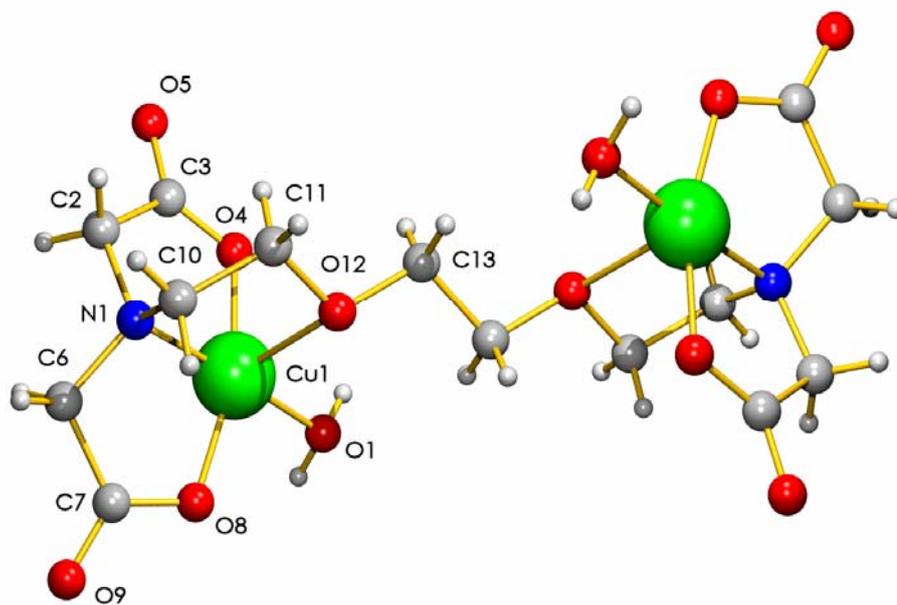


Figura 20. Unidad asimétrica de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua omitidas por claridad.

En el cristal de este compuesto, la molécula de agua coordinada invierte un protón (H1B) en la formación de enlaces de hidrógeno O1-H1B \cdots O9#1 (2.627 Å, 148.4° #3 = x, -y+1, -z) para generar cadenas, que se extienden a lo largo del eje *b* (figura 21). Estas cadenas se asocian por sendos enlaces de hidrógeno generados por el agua no coordinada y átomos O5 carboxilato (O2-H2A \cdots O5#2 2.762 Å, 171.0°, #2 = -x+1/2, y+1/2, -z+1/2; O2-H2B \cdots O5 2.777 Å, 156.6°), como doble aceptor, para construir capas estabilizadas por enlaces de hidrógeno y paralelas al plano *ab* (figura 22). El protón H1A de las moléculas de agua coordinada se asocia con un átomo O2 de una unidad asimétrica adyacente (O1-H1A \cdots O2#4 2.668 Å, 166.3°, #4 = -x+1/2, -y+1/2, -z), implicándose de este modo en la asociación de las referidas capas en una red 3D (figura 23).

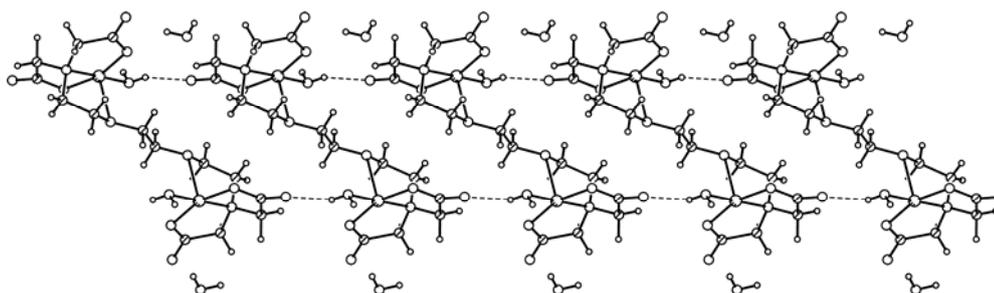


Figura 21. Cadena de moléculas complejas generada por enlaces de hidrógeno O(aqua)-H \cdots O(carboxilato) en el cristal de [(H₂O)Cu(μ ₂-EGTA)Cu(H₂O)] \cdot 2H₂O.

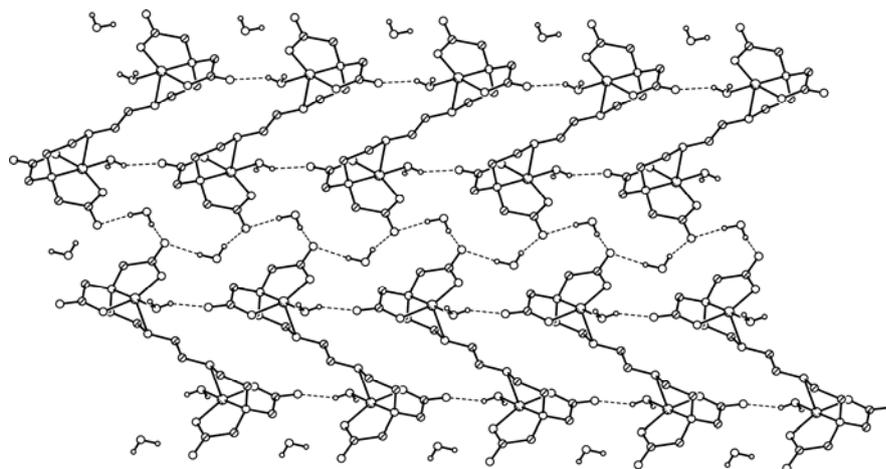


Figura 22. Proyección en el plano *ab* de la estructura 2D en el cristal de [(H₂O)Cu(μ ₂-EGTA)Cu(H₂O)] \cdot 2H₂O.

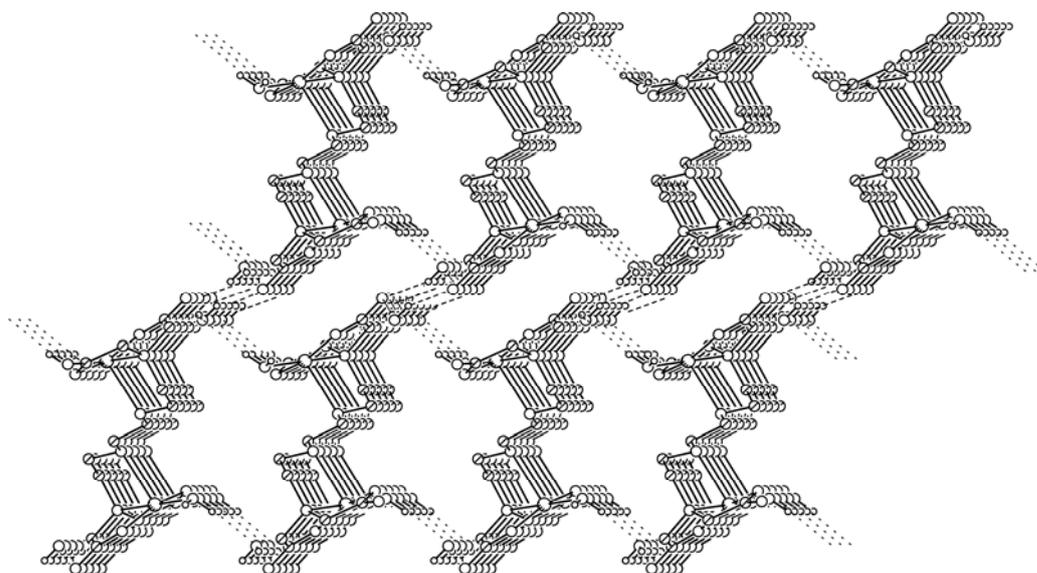


Figura 23. Asociación de capas mediante enlaces de hidrógeno con participación de las moléculas de agua coordinada y no coordinada en el cristal de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 24) muestra tres etapas de pérdida de peso. Los gases emitidos durante la primera etapa (85 °C) son H_2O y CO_2 (trazas). Los cálculos relativos al contenido de agua en el compuesto y al residuo de CuO final sugieren que, en la muestra investigada por TG, la composición “actual” debe formularse como $\text{Cu}_2(\text{EGTA}) \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ (% H_2O experimental 13.612% y calculado 13.604%; % CuO experimental 26.338% y calculado 27.304%). Además de la pérdida de H_2O de la primera etapa, la pirólisis del ligando orgánico en $\text{Cu}_2(\text{EGTA})$ ocurre en dos etapas (185-210 °C y 210-400 °C) con producción de CO_2 , H_2O y CO o estos gases más N_2O , NO y trazas de CH_4 , para dejar un residuo de CuO .

El espectro FT-IR de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 25) muestra bandas de los modos de tensión ν_{as} y ν_{s} de H_2O a 3345 y 3115 cm^{-1} , respectivamente, frecuencias que sugieren su implicación en enlaces de hidrógeno. Se observan en el espectro “dos categorías de grupos metileno” que producen bandas del modo ν_{as} a 2981 y 2946 cm^{-1} , mientras que el modo de

tensión simétrica correspondiente origina una única absorción centrada a 2892 cm^{-1} . Entorno a 1600 cm^{-1} , se observa una intensa absorción en la que se solapan la banda de deformación de tijera del H_2O (1626 cm^{-1}) y $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (1603 cm^{-1}). La tensión simétrica $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ produce una banda a 1395 cm^{-1} , con un hombro a 1376 cm^{-1} . Entorno a 1100 cm^{-1} se observa otra importante absorción, definida a 1085 cm^{-1} , que debe asignarse a la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C de la función éter, conteniendo al “átomo dador apical” del entorno de coordinación del Cu(II) en el compuesto que ahora se discute. La posición de esta banda, fácilmente identificable en espectros de oxidiacetatos, ha sido sugerida como criterio para identificar la conformación *mer* (1150-1120 cm^{-1}) o *fac* (~ 1100 cm^{-1}) en complejos de este ligando quelante tridentado (oda) en diversos derivados de cationes divalentes de la primera serie de transición, por A. Galindo y A. Grirrane [35].

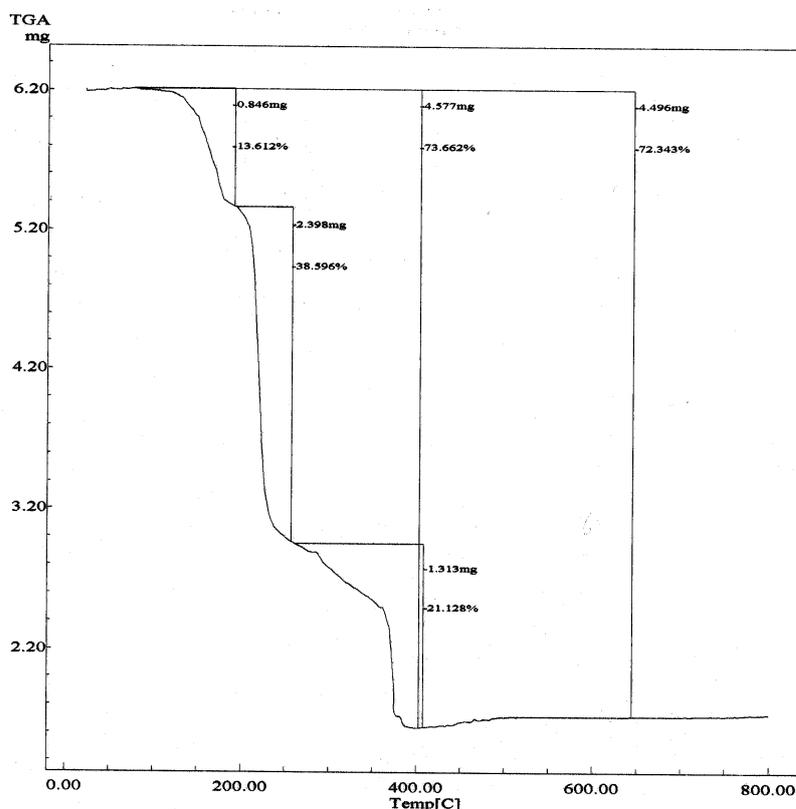


Figura 24. Análisis termogravimétrico de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

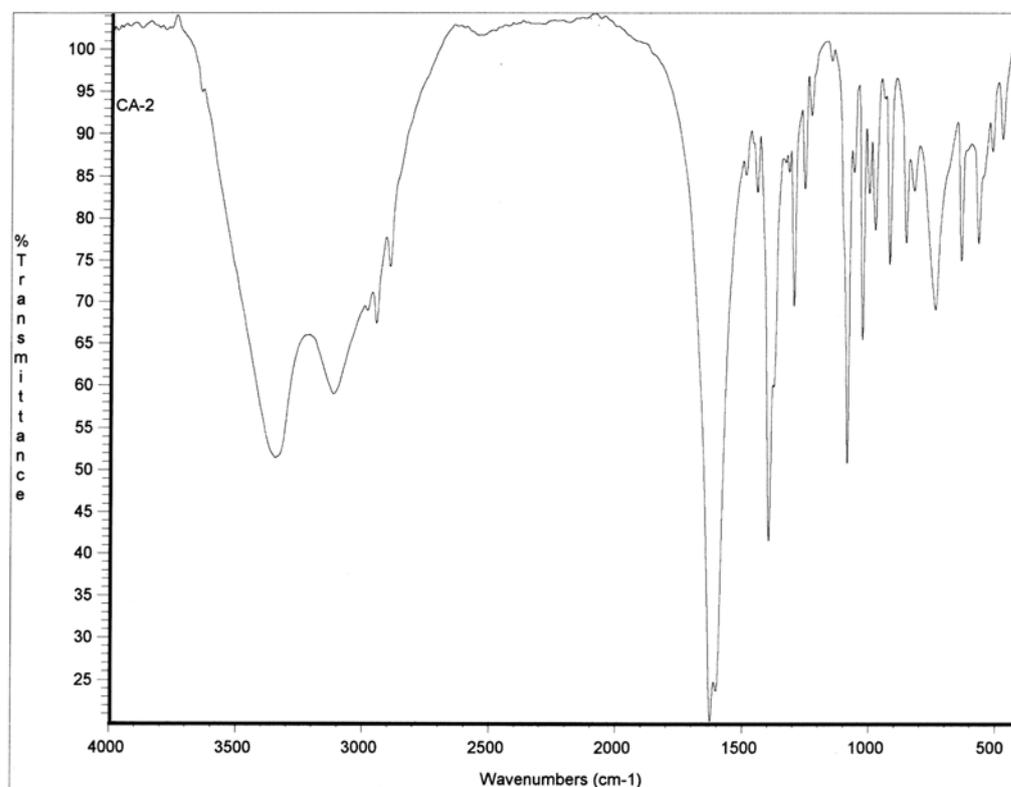


Figura 25. Espectro FT-IR de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro electrónico de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 26) muestra una banda d-d algo asimétrica con máxima absorción a 712 nm o 14045 cm^{-1} , que corresponde al cromóforo $\text{CuNO}_3+\text{O}(\text{éter, apical})$. El espectro RSE de una muestra policristalina de este compuesto (figura 27) es típicamente axial, con $g_{//} 2.26$ y $g_{\perp} 2.06$, que se corresponden con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$, en un entorno tipo 4+1 cuyos cromóforos mantienen sus ejes moleculares locales desalineados y distancias intermetálicas que permiten débiles interacciones antiferromagnéticas. En consonancia con ésto, y teniendo en cuenta la dinuclearidad del compuesto, a temperatura ambiente, se ha encontrado $\mu_{\text{Cu}} = 1.76 \text{ MB}$.

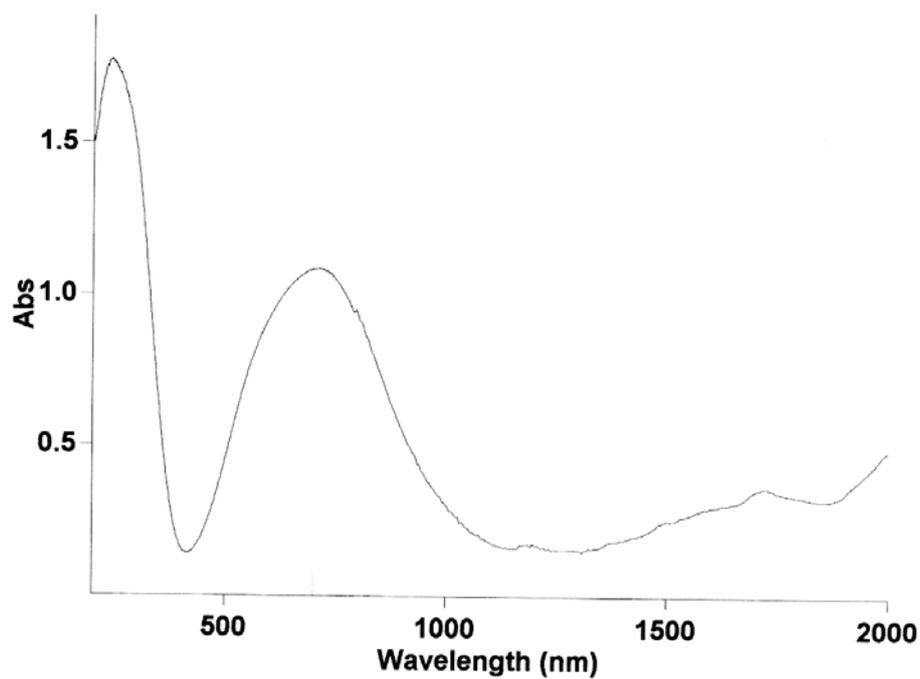


Figura 26. Espectro electrónico de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

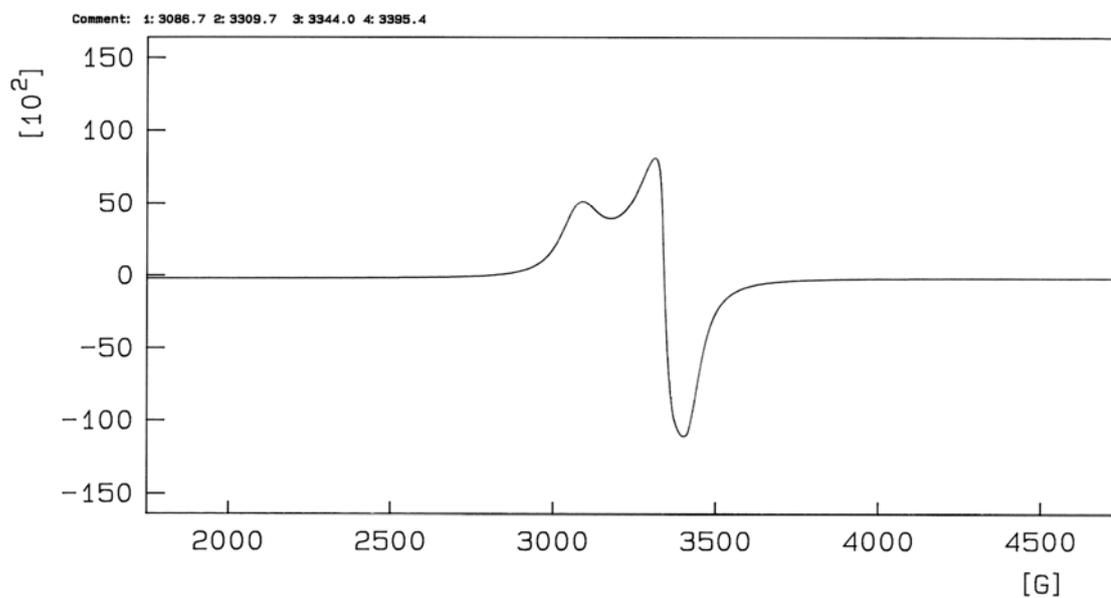


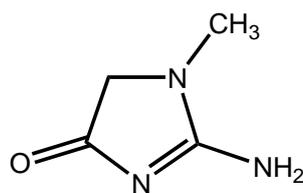
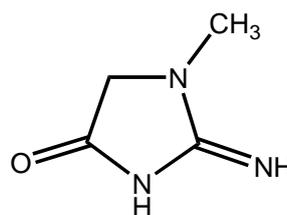
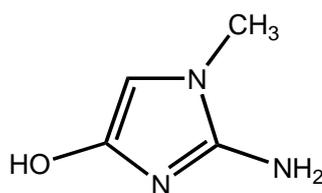
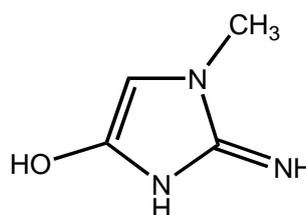
Figura 27. Espectro RSE de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III.2. Compuestos ternarios que incorporan un nitrógeno heterocíclico de ligando auxiliar por átomo metálico al quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$.

En este apartado de la Memoria de Tesis Doctoral se describen los resultados relativos a doce nuevos compuestos que tienen en común la incorporación de un átomo de nitrógeno heterocíclico, aportado por un ligando auxiliar, a cada centro metálico del quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$. Con fines sistemáticos y comparativos, los compuestos se agrupan tomando como criterio principal el índice de coordinación del cobre(II), que puede ser cinco o seis para ambos centros metálicos o bien uno de cada tipo para cada uno de los dos átomos de cobre(II) quelados por un mismo EGTA. A su vez, como criterio secundario, se ha considerado la similitud estructural del ligando secundario, lo que aconseja agrupar los compuestos donde ambos centros metálicos son hexacoordinados en cuatro grupos diferentes.

III.2.1. Síntesis, estructura y propiedades de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La creatinina es un bioligando interesante por sus posibilidades tautoméricas y de coordinación, que fueron revisadas no hace mucho por M. Mitewa [36]. Un artículo reciente publicado por nuestro Grupo de Investigación resume los modos de coordinación de este ligando auxiliar establecidos sobre la base de estudios cristalográficos.

**A****B****C****D**

En su tautómero más representativo (2-amino-1,5-dihidro-1-metil-4H-imidazol-4-ona, **A**), la creatinina contiene un nitrógeno heterocíclico que se comporta razonablemente como un dador N-heterocíclico, como consecuencia de la conjugación del grupo carbonilo con el doble enlace del ciclo de la molécula. En esta forma tautómera, la coordinación del nitrógeno heterocíclico puede reforzarse mediante enlaces de hidrógeno en donde crea actúe como dador (a través del grupo amino exocíclico) o como aceptor de hidrógeno (por el oxígeno carbonílico exocíclico) [37].

Conforme a las sugerencias de M. Mitewa, el compuesto que ahora se discute se preparó adicionando a una disolución acuosa del bisquelato de cobre(II) con EGTA otra conteniendo la cantidad requerida de creatinina en alcohol de 96°, de modo que la relación H₂O:EtOH fuese muy próxima a 1:4. A partir de esta disolución se obtuvieron cristales aciculares bien formados, apropiados para estudios cristalográficos. El compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1 y el estudio cristalográfico a partir de datos

tomados a 100 K permitió establecer su estructura molecular y cristalina afinada a un valor de $R_1 = 0.027$ (tablas 6 y 7). El compuesto consiste en una molécula compleja dinuclear, centrosimétrica, ternaria, además de cinco moléculas de H_2O de cristalización (figura 28). El entorno de coordinación del átomo de Cu(II) es una pirámide de base cuadrada, distorsionada, de tipo 4+1, donde los cuatro dadores más próximos al metal los aportan una unidad tipo IDA tridentada del EGTA (en conformación *mer*) y el nitrógeno heterocíclico dador del ligando creatinina. La distancia del enlace Cu-N(crea) 1.963(1) Å es intermedia entre las dos distancias Cu-O(carboxilato). Para cada cobre(II), el quinto dador es el O(éter) que complementa la conformación *mer-NO₂+O(éter, apical)* de cada semi-ligando EGTA en este compuesto. La pentacoordinación del Cu(II) en este compuesto se encuentra avalada por la circunstancia de que el átomo candidato a ocupar la sexta posición de coordinación, en *trans* al enlace Cu-O(éter) es un átomo O5 de una molécula adyacente, que queda a 2.95 Å, distancia mayor que la suma (2.90 Å) de los radios de van der Waals para el O (1.40 Å) y el Cu (1.50 Å). Se trata, por consiguiente, de un compuesto estrechamente comparable al complejo precursor, conteniendo ligandos aqua en vez de creatinina. Sobre esta base, puede observarse que la distancia del enlace axial Cu-O(éter) es (2.320(1) Å) algo más corta, aunque similar a la establecida para el compuesto precursor (2.413(2) Å, a temperatura ambiente). Asimismo, la tetragonalidad $T = 0.85$ y el parámetro de Addison $\tau = 21.2\%$ en el derivado de creatinina son comparables a los correspondientes valores para el compuesto precursor (0.81 y 23.5%, respectivamente).

Tabla 6. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 5H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₄₄ Cu ₂ N ₈ O ₁₇
Peso molecular	819.73
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a (Å)	6.7580(3)
b (Å)	10.1420(5)
c (Å)	11.9390(6)
α (°)	86.2160(10)
β (°)	81.9110(10)
γ (°)	83.2390(10)
Volumen (Å³)	803.50(7)
Z; densidad (g cm⁻³)	1; 1.694
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.413
F(000)	426
Dimensiones del cristal (mm³)	0.32 x 0.14 x 0.09
Reflexiones medidas / independientes	9428 / 3636
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	3636 / 0 / 224
Bondad del ajuste sobre F²	1.054
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0268, wR ₂ = 0.0693
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.663 y -0.249

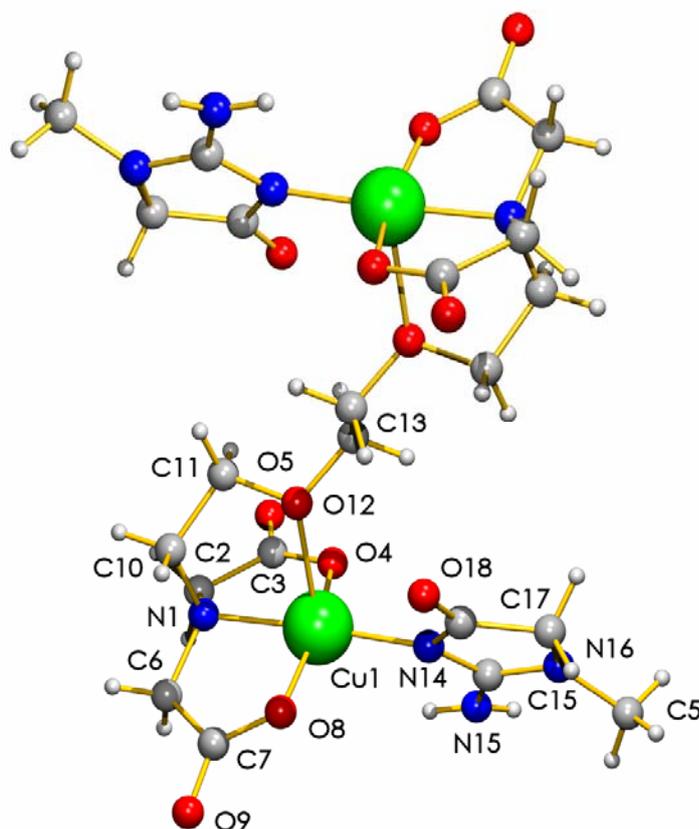
Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 5H₂O.

Cu(1)-O(8)	1.958(1)	O(8)-Cu(1)-N(14)	97.98(5)
Cu(1)-N(14)	1.963(1)	O(8)-Cu(1)-O(4)	163.54(5)
Cu(1)-O(4)	1.974(1)	N(14)-Cu(1)-O(4)	93.51(5)
Cu(1)-N(1)	2.024(1)	O(8)-Cu(1)-N(1)	85.64(5)
Cu(1)-O(12)	2.320(1)	N(14)-Cu(1)-N(1)	176.23(5)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.809	O(4)-Cu(1)-N(1)	82.74(5)
		O(8)-Cu(1)-O(12)	87.68(5)
		N(14)-Cu(1)-O(12)	100.03(5)
		O(4)-Cu(1)-O(12)	101.93(5)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	81.11(5)
#1 -x+1, -y+2, -z+1			

Tabla 7 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 5H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2W)-H(2WB)··O(9)#2	0.91	1.87	2.776(2)	178.1
O(1W)-H(1WB)··O(2W)#3	0.85	1.94	2.769(2)	165.7
O(1W)-H(1WA)··O(4)	0.83	2.02	2.842(2)	168.1
N(15)-H(15B)··O(5)#4	0.86	2.03	2.864(2)	163.1
N(15)-H(15A)··O(18)#3	0.86	2.03	2.868(2)	164.8

#2 x-1, y-1, z; #3 x+1, y, z; #4 -x+2, -y+2, -z

**Figura 28.** Unidad asimétrica de [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 5H₂O. Molécula de agua no coordinada omitidas por claridad.

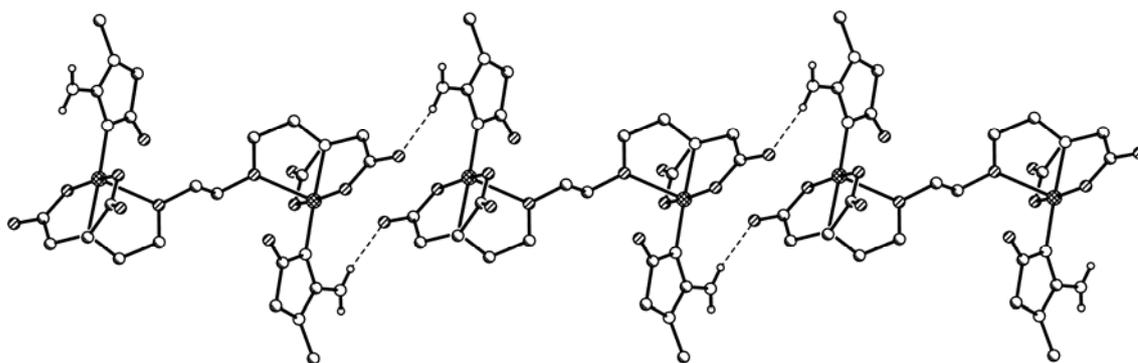


Figura 29. Cadena de moléculas complejas asociadas por enlaces de hidrógeno N(amino)-H \cdots O(carboxilato) en el cristal de [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] \cdot 5H $_2$ O.

En la estructura del cristal, complejos adyacentes parecen formar cadenas donde cada extremo de la molécula compleja establece con un extremo de la molécula adyacente “dos contactos” de tipo Cu \cdots O5#4 ($-x+2, -y+2, -z$) si bien estos contactos son más bien consecuencia de los enlaces de hidrógeno de tipo N15-H15B \cdots O5#4 (2.864(2) Å, 163.1 $^\circ$), según se ilustra en la figura 29. Aún cuando el reconocimiento molecular entre la creatinina y el semiquelato de Cu^{II}(EGTA) representa la formación de un enlace coordinado Cu-N(crea), pero no reforzado directa o indirectamente por un puente de hidrógeno intramolecular interligandos (EGTA-crea), la formación de los referidos enlaces de hidrógeno inter-moleculares tipo N-H(crea) \cdots O(EGTA adyacente) contribuyen a la disposición casi perpendicular del plano de crea con el plano basal de coordinación del Cu(II) al que se coordina (ángulo diedro 61.4 $^\circ$). No obstante, la información disponible revela la implicación del otro enlace N-H del ligando crea en un enlace de hidrógeno N15-H15A \cdots O18#3 (#3 $x+1, y, z$), con parámetros estructurales (2.868(2) Å, 164.8 $^\circ$) similares al referido con anterioridad. La implicación en enlaces de hidrógeno de las moléculas de H $_2$ O entre sí o con oxígenos carboxilato de EGTA contribuye a la construcción de una red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno.

El análisis termogravimétrico de una muestra (7.036mg) del compuesto considerado (figura 30), en corriente de aire seco, revela una primera etapa de pérdida de peso 3.494% entre temperatura ambiente y 110 °C, separada de otras cuatro etapas de pirólisis de los ligandos orgánicos, entre 225-525 °C. La pérdida de peso experimental de la primera etapa se corresponde razonablemente con una composición “actual” de la muestra de tipo [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 1.5H₂O (peso molecular: 756.57; %calc. para 1.5H₂O = 3.517%). La pérdida de sólo H₂O durante la primera etapa se ha confirmado por espectros de los gases emitidos durante ella. La segunda etapa produce CO₂, H₂O y algo de CO, sin que pueda descartarse la formación de trazas de N₂O. La tercera etapa revela la formación de estos cuatro gases más NH₃, N₂O, NO, NO₂ y una cantidad pequeña, pero significativa, de CH₄. A título meramente ilustrativo, la figura 31 reproduce el espectro de gases emitidos a t = 42.572 min., que es uno de los cuatro espectros registrados para la cuarta etapa. En ella se indican las bandas que permiten identificar inequívocamente los ocho gases producidos tanto en esta etapa como en la siguiente. La figura 32 muestra los espectros correspondientes a cada uno de estos ocho gases. Estos mismos gases se identifican en la quinta y última etapa de pirólisis, que debe conducir a la formación de un residuo de CuO (experimental 22.485%, calculado 21.025%).

El espectro IR de [(crea)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(crea)] · 5H₂O (figura 33) muestra una ensanchada banda por encima de 3000 cm⁻¹ de la que sobresalen picos, más o menos definidos, asignables a ν_{as} H₂O (3435 cm⁻¹), ν_{as} -NH₂ (3346 cm⁻¹), ν_s H₂O (3279 cm⁻¹) y ν_s -NH₂ (3216 cm⁻¹). La absorción a 3168 cm⁻¹ puede ser un sobretono o más probablemente una banda de combinación de otras observadas a 1654 y 1505 cm⁻¹. Por debajo de 3000 cm⁻¹ se observan una serie de picos correspondientes a modos de tensión antisimétrica y simétrica o degenerado de los cromóforos metilo y metileno. La banda del grupo carbonilo absorbe hacia

1720 cm^{-1} , mostrando dos picos a 1724 y 1712 cm^{-1} . La deformación $\delta(\text{NH}_2)$ absorbe con intensidad a 1654 cm^{-1} y $\delta(\text{H}_2\text{O})$ produce un pico a 1621 cm^{-1} en una banda que muestra otro, a 1609 cm^{-1} , asignable al modo $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$. Un pico evidente a 1505 cm^{-1} es de origen incierto, pero sin duda vinculado al carácter de amida cíclica o lactama que tiene la creatinina (en el espectro IR de esta biomolécula se observa una intensa banda a 1507 cm^{-1} , algo ensanchada, lo que sugiere un origen vinculado a cromóforos implicados en la formación de enlaces de hidrógeno). La complejidad de los espectros IR de amidas es de sobra conocida [38]. La presencia de grupos carboxilato de EGTA se confirma por la banda debida a $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, que absorbe a 1385 cm^{-1} . Esta banda, cuya situación es poco influenciada por interacciones intermoleculares, se observa en el espectro del compuesto ternario ahora discutido pero no en el espectro de creatinina, donde las bandas razonablemente intensas más próximas aparecen a 1419 y 1334 cm^{-1} . El modo de tensión $\nu(\text{COC})$ vinculado al O(éter) aparece en este espectro a 1089 cm^{-1} (1085 cm^{-1} en el espectro del compuesto precursor con agua en vez de creatinina).

El espectro electrónico de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (figura 34) muestra una banda d-d algo asimétrica con máximo a 734 nm o 13625 cm^{-1} , que debe corresponder al cromóforo $\text{CuN}_2\text{O}_2+\text{O}(\text{éter})$. Estos valores son próximos, aunque no directamente comparables con los del compuesto precursor (712 nm o 14045 cm^{-1}), dado que una comparación rigurosa sólo debiera hacerse sobre la base de una precisa determinación de los baricentros de intensidad en ambos espectros. El espectro de RSE de una muestra policristalina del compuesto (figura 35) muestra un hábito de tendencia axial, no tan evidente como en el caso del compuesto precursor. Los valores estimados para $g_{//}$ y g_{\perp} son 2.16 y 2.06, respectivamente, en consonancia con la coordinación tipo 4+1 y un estado fundamental para el átomo de cobre(II) $d_{x^2-y^2}$, con un marcado desalineamiento

de los ejes moleculares locales en este compuesto. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es, para este compuesto, $\mu_{Cu} = 1.83$ MB.

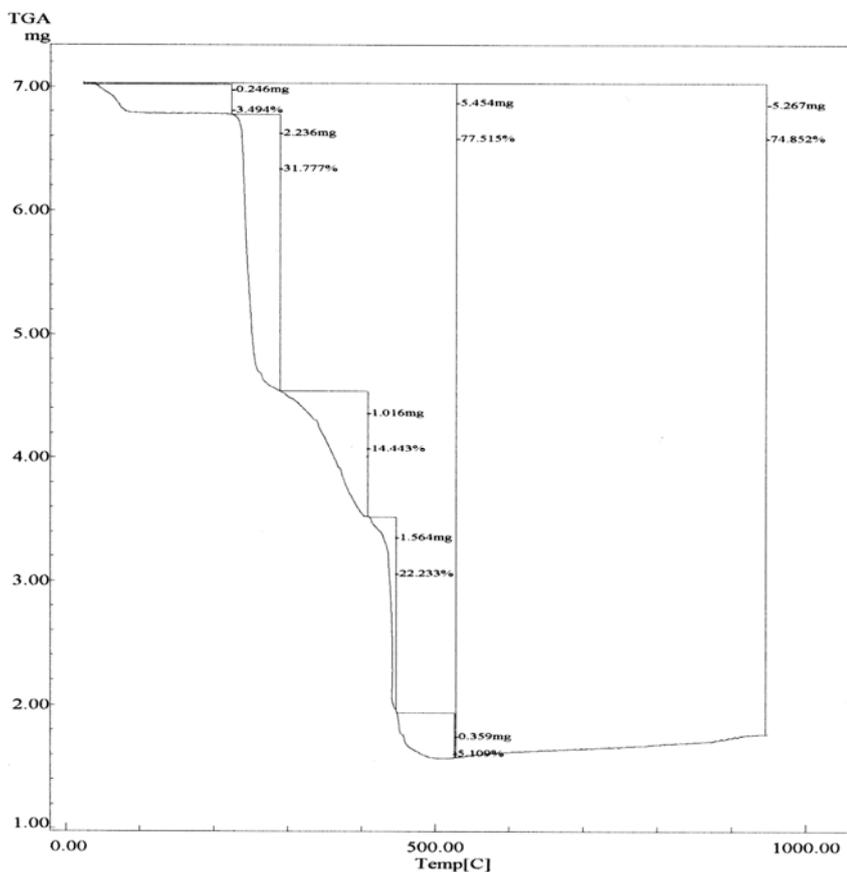


Figura 30. Análisis termogravimétrico de $[(crea)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(crea)] \cdot 5H_2O$. Curva de TG en función de la temperatura.

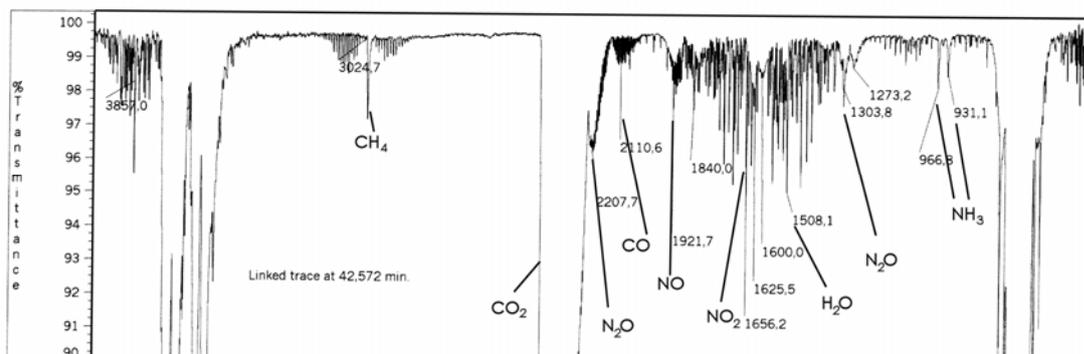


Figura 31. Análisis termogravimétrico de $[(crea)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(crea)] \cdot 5H_2O$. Espectro FT-IR de gases emitidos a $t = 42.572$ min correspondiente a una etapa de descomposición y pirólisis.

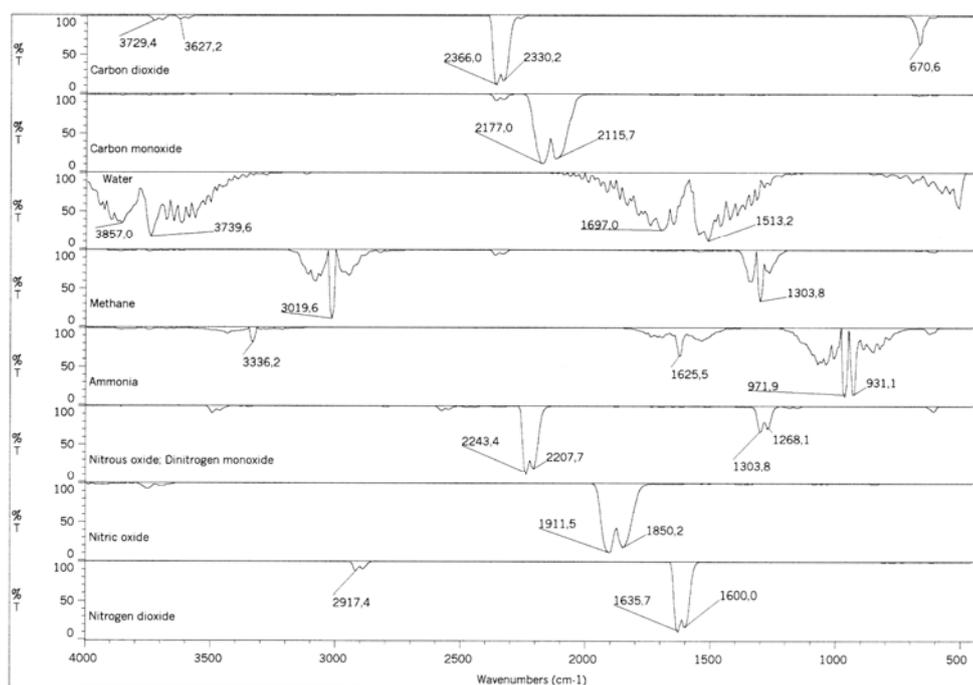


Figura 32. Análisis termogravimétrico de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Patrón de referencia de gases emitidos.

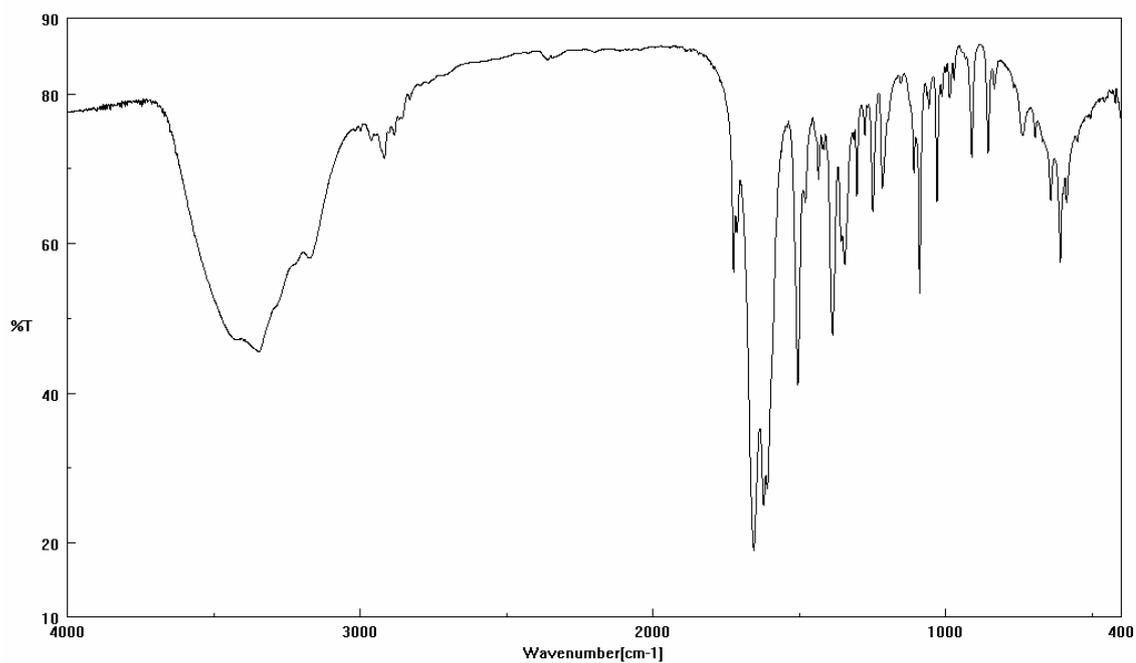


Figura 33. Espectro FT-IR de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

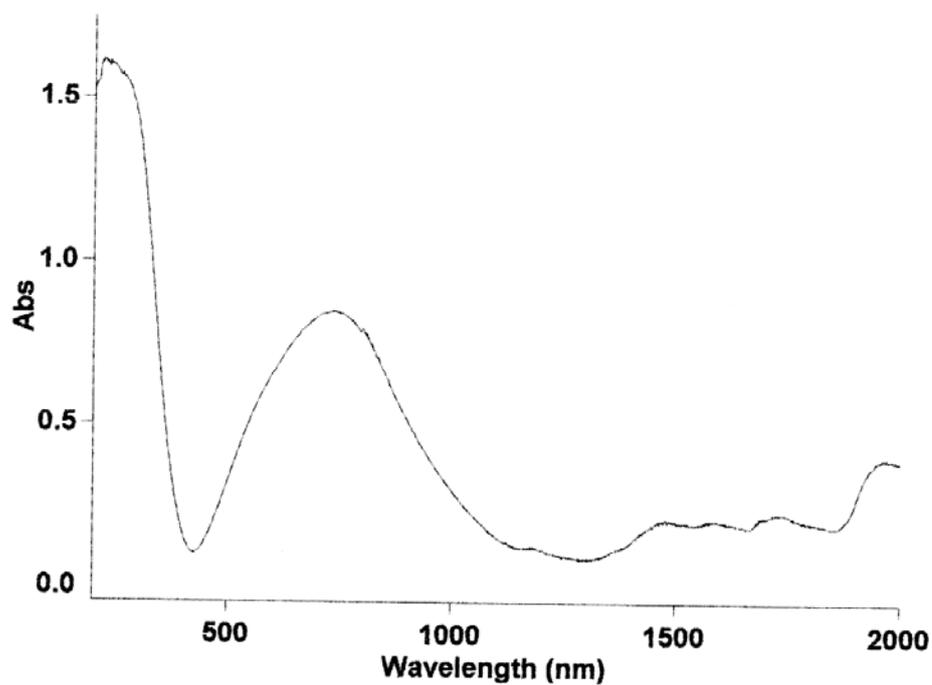


Figura 34. Espectro electrónico de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

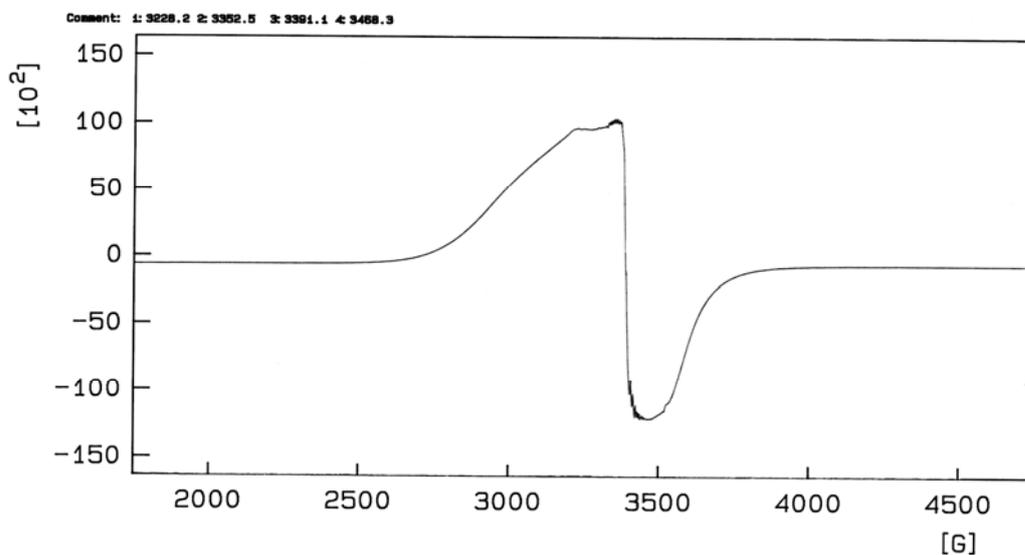
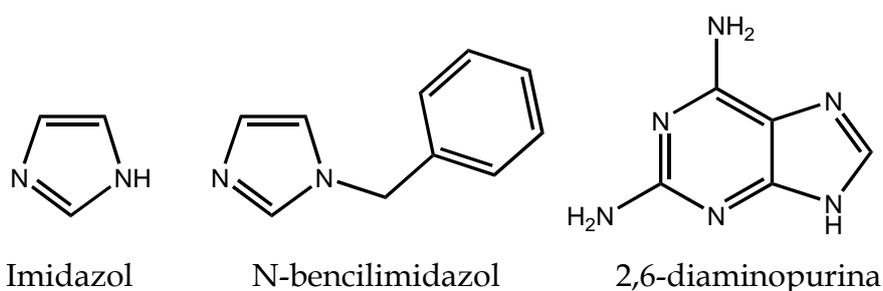


Figura 35. Espectro RSE de $[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

III.2.2. Estructura y propiedades de compuestos ternarios derivados de $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ conteniendo metal penta y hexacoordinado.

Con fines comparativos, en este epígrafe se incluyen tres compuestos derivados del quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ conteniendo como ligandos auxiliares imidazol (Him), N-bencilimidazol o 1-bencilimidazol (NBzim) o bien 2,6-diaminopurina (Hdap).



a. $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})]\}_n$

Este compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial $P2_12_12_1$. Su estructura se ha afinado con datos tomados a temperatura ambiente (293(2) K) hasta un valor final de $R_1 = 0.027$ (tabla 8, figura 36). El compuesto consiste en cadenas poliméricas que se extienden a lo largo del eje a del cristal (figura 37), asociándose por interacciones $\text{N-H}\cdots\text{O}$ para generar macroestructuras 2D paralelas al plano ab (figura 38). Éstas se apilan a lo largo del eje c por interacciones hidrofóbicas. La figura 36 muestra un fragmento de la cadena polimérica, donde puede apreciarse la pentacoordinación del Cu1 y la hexacoordinación del Cu2 (tabla 9), que resulta de la implicación del oxígeno O5 como átomo puente del grupo carboxilato C3-O4O5 del EGTA. La conformación de este grupo carboxilato puente es de tipo *syn-anti*. La pentacoordinación del átomo de Cu1 es de tipo pirámide de base cuadrada

distorsionada o 4+1, con el enlace apical Cu1-O12(éter) de 2.480(3) Å. El parámetro de Addison es $\tau = 24.5\%$ y la tetragonalidad $T = 0.79$. El poliedro de coordinación del átomo Cu2 es octaédrico, asimétricamente alargado, con las distancias *trans*-apicales Cu2#1-O15(éter) de 2.614(3) Å y Cu2#1-O5#1(carboxilato adyacente) de 2.858(3) Å (#1 $x+1/2, -y+3/2, -z$). Esta última es, desde luego, una interacción muy débil, dado que la suma de radios de van der Waals de O y Cu importa 2.90 Å. La tetragonalidad en el entorno de coordinación de Cu2 es $T = 0.72$, lo que significa un mayor alargamiento de su poliedro de coordinación, conforme con el valor medio (2.736 Å) de sus enlaces *trans*-apicales.

Tabla 8. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$.

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₈ Cu ₂ N ₆ O ₁₀
Peso molecular	639.56
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	1.54184
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrómbico, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a (Å)	10.800(2)
b (Å)	10.524(3)
c (Å)	21.412(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2433.6(11)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.746
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.767
F(000)	1312
Dimensiones del cristal (mm³)	0.52 x 0.44 x 0.12
Reflexiones medidas / independientes	3050 / 2798
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	2798 / 0 / 345
Bondad del ajuste sobre F²	1.126
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0273, wR ₂ = 0.0794
Parámetro de Flack	0.00169(3)
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.413 y -0.359

Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$.

Cu(1)-N(31)	1.945(3)	Cu(2)#1-N(41)#1	1.931(3)	
Cu(1)-O(8)	1.949(2)	Cu(2)#1-O(21)	1.962(3)	
Cu(1)-O(4)	1.960(2)	Cu(2)#1-O(25)	1.971(2)	
Cu(1)-N(1)	2.000(2)	Cu(2)#1-N(18)	1.995(3)	
Cu(1)-O(12)	2.480(3)	Cu(2)#1-O(15)	2.614(3)	
Cu(1)-Cu(2)	6.694	Cu(2)#1-O(5)#1	2.858(3)	
N(31)-Cu(1)-O(8)	92.89(10)	N(41)#1-Cu(2)#1-O(21)	95.35(12)	
N(31)-Cu(1)-O(4)	97.89(10)	N(41)#1-Cu(2)#1-O(25)	96.80(11)	
O(8)-Cu(1)-O(4)	161.73(10)	O(21)-Cu(2)#1-O(25)	166.26(11)	
N(31)-Cu(1)-N(1)	176.40(11)	N(41)#1-Cu(2)#1-N(18)	173.46(11)	
O(8)-Cu(1)-N(1)	83.64(10)	O(21)-Cu(2)#1-N(18)	83.46(11)	
O(4)-Cu(1)-N(1)	85.24(10)	O(25)-Cu(2)#1-N(18)	85.17(10)	
N(31)-Cu(1)-O(12)	100.36(10)	N(41)#1-Cu(2)#1-O(5)#1	90.84(10)	
O(8)-Cu(1)-O(12)	103.20(10)	O(21)-Cu(2)#1-O(5)#1	77.45(10)	
O(4)-Cu(1)-O(12)	89.38(11)	O(25)-Cu(2)#1-O(5)#1	95.95(9)	
N(1)-Cu(1)-O(12)	81.42(10)	N(18)-Cu(2)#1-O(5)#1	95.17(9)	
#1 $x+1/2, -y+3/2, -z$; #2 $x-1/2, -y+3/2, -z$				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(43)-H(43)...O(26)#3	0.86	1.87	2.726(4)	172.6
N(33)-H(33)...O(5)#4	0.86	2.02	2.834(4)	157.4
#3 $x-1, y, z$; #4 $x+1/2, -y+1/2, -z$				

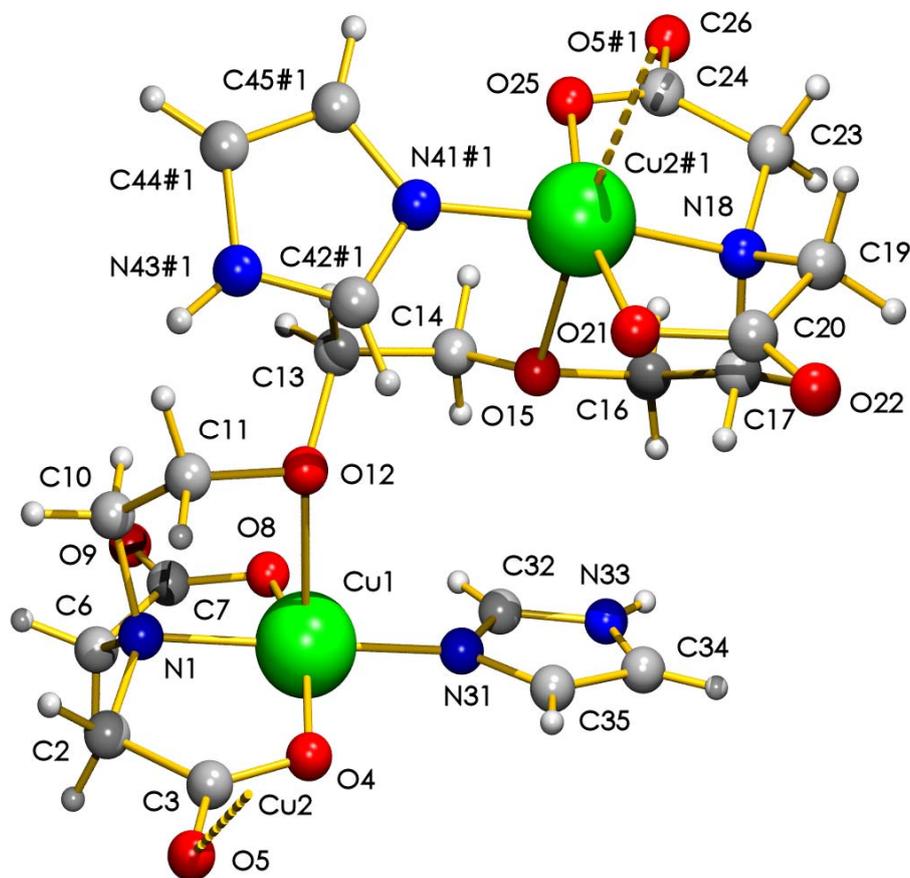


Figura 36. Fragmento de la cadena polímera del compuesto $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})]\}_n$.

Al margen de la singularidad que supone la presencia de dos entornos de coordinación diferentes para los átomos de cobre(II) del compuesto (tabla 9) que ahora se discute, lo esencial es que este compuesto puede considerarse como el resultado del desplazamiento de los ligandos agua del compuesto precursor por ligandos imidazólicos. Una estimación somera revela que, en la disolución resultante para la síntesis del compuesto conteniendo imidazol, la concentración molar del H_2O ($> 55 \text{ M}$) es inconmensurablemente mayor que la del ligando imidazólico (0.02 M). El hecho de que el imidazol desplace con tanta eficiencia al ligando agua del entorno del $\text{Cu}(\text{II})$ puede entenderse sobre la base de su mutua afinidad, según el criterio de Pearson, que clasifica los ligandos N-heterocíclicos dadores entre las bases intermedias y los iones metálicos $\text{M}(\text{II})$ de la segunda mitad de la primera serie de transición como ácidos intermedios,

mientras que el H₂O y muchas otras especies químicas con ella relacionadas son bases O-dadoras duras de Pearson. Estas consideraciones, de carácter general, deben también ser tenidas en cuenta en la generalidad de las síntesis de otros compuestos ternarios contenidos entre los resultados originales de la presente Tesis Doctoral, aunque no se expliciten en cada caso, evitando una innecesaria reiteración. Es interesante notar que el distinto índice de coordinación de los átomos de cobre(II) en este compuesto debe tener su origen en el empaquetamiento del cristal. No sólo en la formación de las cadenas poliméricas (figura 37) sino en su implicación para generar macroestructuras 2D (figura 38) por la implicación de los enlaces N-H de los ligandos imidazólicos en puentes de hidrógeno con O(carboxilato) de ligandos EGTA adyacentes: N33-H33··O5#4 2.834(4) Å, 157.4° (#4 x+1/2, -y+1/2, -z) y N43-H43··O26#3 2.726(4) Å, 172.6° (#3 x-1, y, z). La no equivalencia de estos enlaces de hidrógeno, implicando a los ligandos imidazólicos de Cu1 y Cu2A, respectivamente, se corresponde con la notable desigualdad del valor del ángulo diedro definido por el plano medio del ligando imidazólico y el plano medio de los cuatro dadores más próximos a cada átomo metálico, que son de 8.3 y 32.8°, respectivamente. Es también interesante notar la desigualdad del enlace Cu-O(éter), que es más corta para Cu1 pentacoordinado que para Cu2 hexacoordinado. El valor de la distancia Cu1-O12 (2.480(3) Å) es comparable al del compuesto precursor (Cu1-O31 2.413(2) Å) y bastante similar al de ese mismo enlace en el derivado conteniendo creatinina (2.320(1) Å), ambos conteniendo cobre(II) pentacoordinado en entornos tipo 4+1.

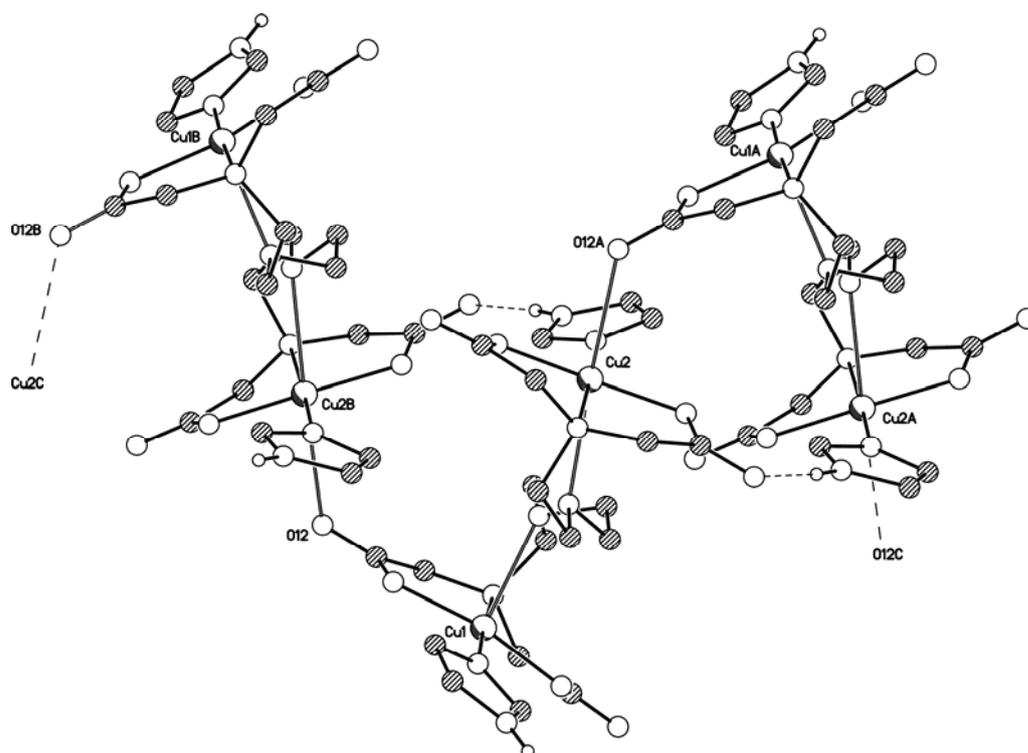


Figura 37. Cadena polimérica reforzada por enlaces de hidrógeno de tipo N(imidazol)-H··O(carboxilato) en el cristal de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$.

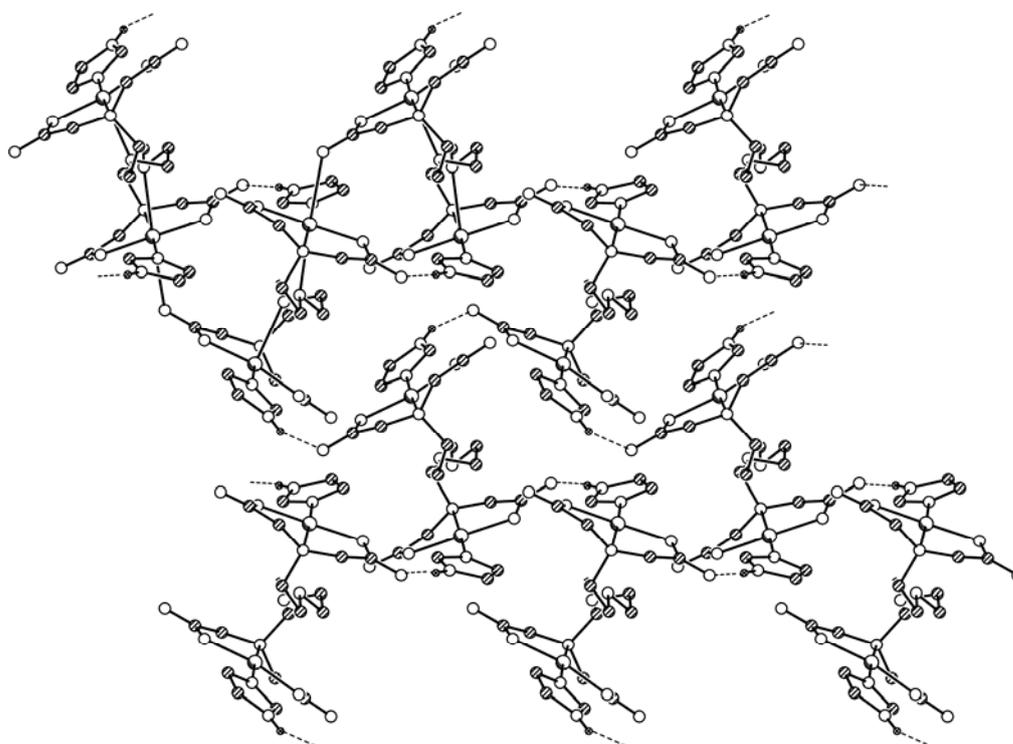


Figura 38. Estructura 2D generada por asociación de cadenas poliméricas mediante enlaces de hidrógeno N(imidazol)-H··O(carboxilato) en el cristal de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$.

El análisis termogravimétrico del compuesto $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$ (figura 39) muestra la estabilidad del compuesto hasta temperaturas algo superiores a los 200 °C, como corresponde a su naturaleza anhidra, sin agua coordinada o no coordinada. La pirólisis de los ligandos orgánicos ocurre en tres etapas (220-260, 260-345 y 345-444 °C), que conducen a la formación de CuO (a 465 °C, experimental 25.510%, calculado 24.875%). Los espectros IR de los gases emitidos revelan el desprendimiento de CO₂, H₂O y CO, pero no de productos nitrogenados, lo que sugiere que esta etapa afecta a la descarboxilación pirolítica de brazos carboximéticos de EGTA. La segunda etapa produce, además, N₂O, mientras la tercera incluye la formación de varios óxidos de nitrógeno (N₂O, NO y pequeñas cantidades de NO₂) y también de trazas de CH₄.

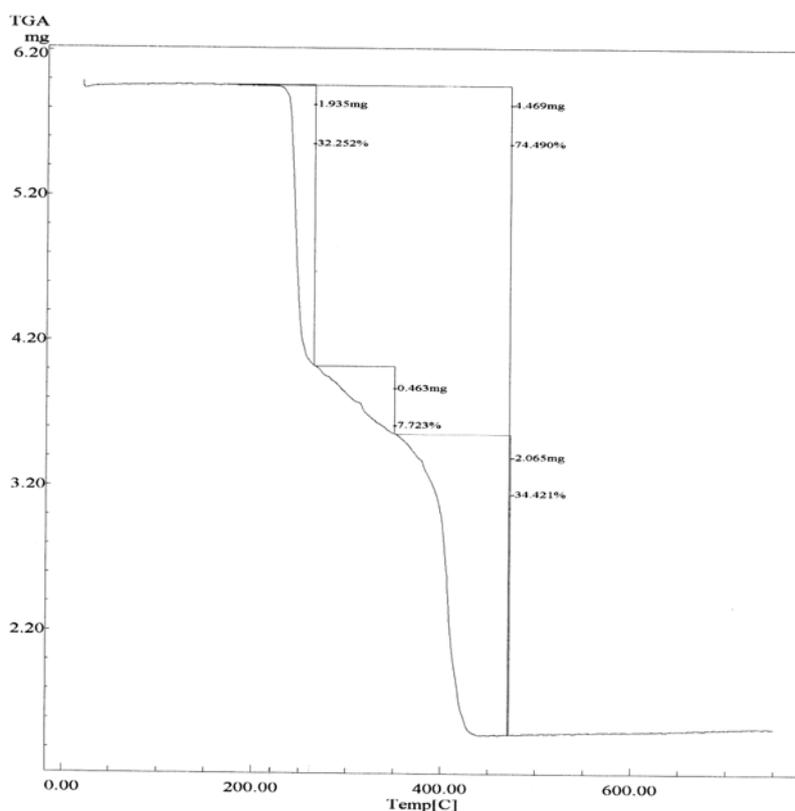


Figura 39. Análisis termogravimétrico de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR (figura 40) corresponde a una muestra algo húmeda del compuesto. Interesa, no obstante, notar varias peculiaridades difíciles de explicar, entre las que resaltamos la presencia de tres picos en una banda próxima a 3150 cm^{-1} que sólo parece asignable al modo $\nu(\text{N-H})$ de los ligandos imidazólicos. La presencia de una serie de picos entre 2800 y 2500 cm^{-1} para la que carecemos de una justificación razonable (ya que sería indicativa de la agrupación catiónica $-\text{N}^+-\text{H}$ o $-\text{N}^+\text{H}_3$) y una banda intensa a 1644 cm^{-1} que sólo parece asignable a la deformación de tijera del H_2O . Por lo demás, dos bandas a 2966 y 2932 cm^{-1} deben asignarse a $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, mientras que el correspondiente al modo $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ absorbe a 2858 cm^{-1} en una banda algo ensanchada. La tensión antisimétrica ν_{as} de grupos carboxilato produce dos picos a 1609 y 1593 cm^{-1} de una banda próxima a 1600 cm^{-1} , mientras que el correspondiente modo simétrico absorbe en la banda a 1383 cm^{-1} con un suave hombro algo más próximo a 1400 cm^{-1} . Este comportamiento sugiere la presencia de dos categorías (monodentado y puente) de grupos carboxilato, en consonancia con lo establecido por el estudio cristalográfico. La deformación “en el plano” $\delta(\text{N-H})$ del imidazol produce un pico próximo a 1550 cm^{-1} . Una vez más, el modo de tensión $\nu(\text{C-O-C})$ absorbe a 1080 cm^{-1} , produciendo la banda definida y más intensa entre 1000 y 1200 cm^{-1} .

El espectro de reflectancia difusa (figura 41) muestra una banda d-d a 557 nm o 15200 cm^{-1} , algo asimétrica con un baricentro de intensidad próximo a 14900 cm^{-1} , que debe atribuirse a la contribución global de ambos cromóforos, penta- y hexa-coordinados en el compuesto. El espectro RSE de una muestra policristalina de este compuesto (figura 42) es de tipo quasi-isotrópico, sin diferenciar sendos cromóforos y con un valor de $g_{1/2}$ próximo a 2.07.

El momento magnético efectivo estimado para el metal en este compuesto, a temperatura ambiente, teniendo en cuenta su dinuclearidad, es $\mu_{\text{Cu}} = 1.90 \text{ MB}$.

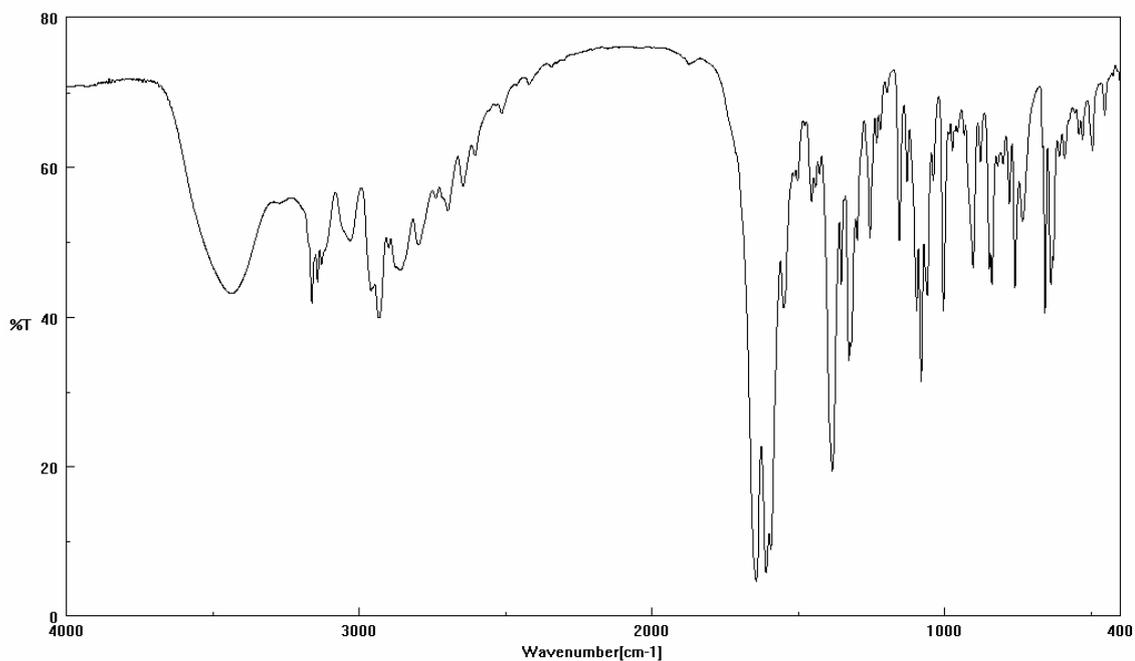


Figura 40. Espectro FT-IR de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

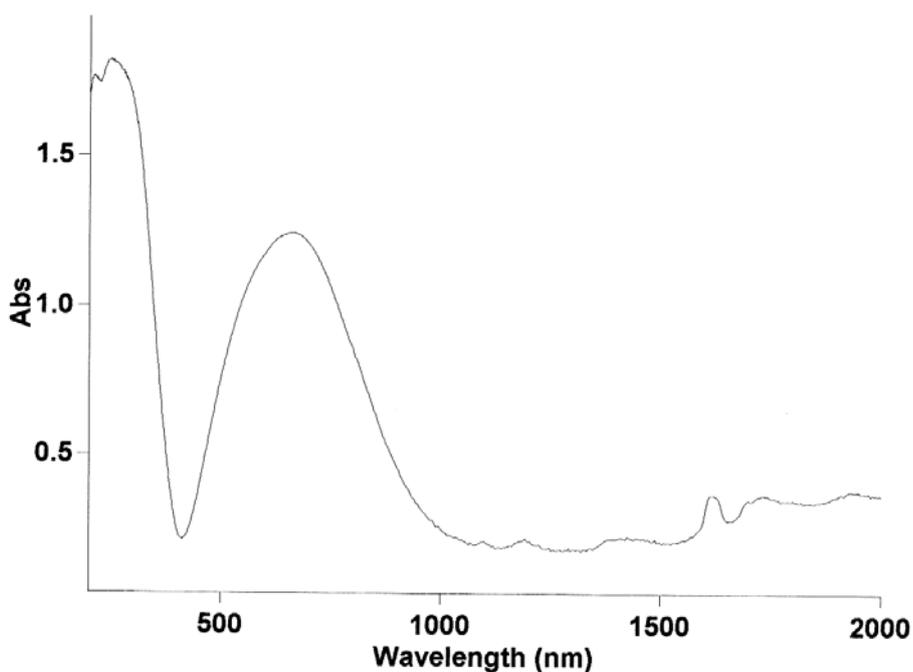


Figura 41. Espectro electrónico de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]_n\}$.

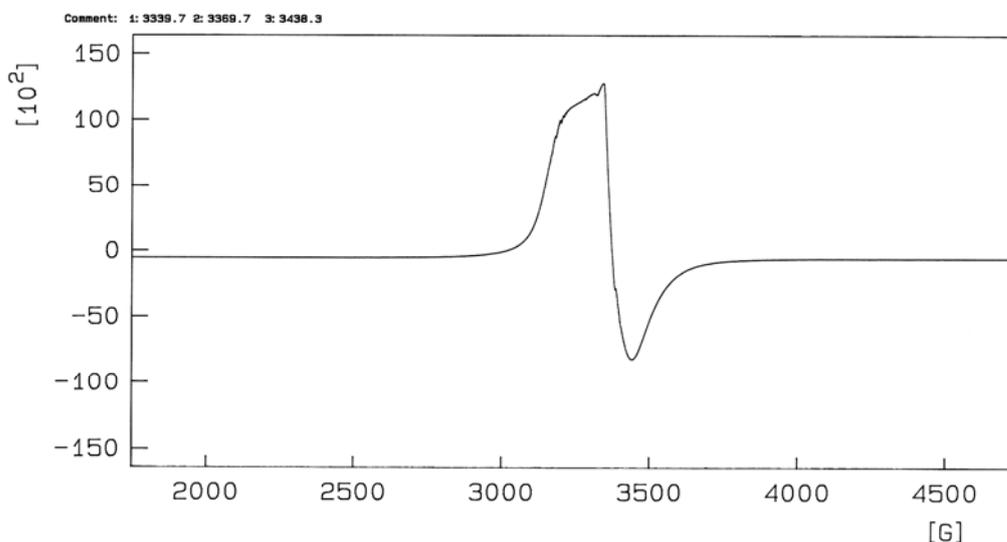


Figura 42. Espectro RSE de $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]\}_n$.

b. $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$

La fórmula indicada para este compuesto sugiere el diferente número de coordinación de ambos átomos de cobre(II). El cristal del compuesto se investigó a temperatura ambiente (293(2) K), afinando su estructura hasta un valor final de R_1 de 0.036 (tabla 10). Se trata de un cristal triclinico, grupo espacial P-1. El cristal consiste en moléculas que responden a la composición de la fórmula (figura 43) donde el átomo Cu2 debe ser considerado como pentacoordinado (tabla 11), puesto que el átomo más próximo al cobre(II) que pudiera considerarse como sexto dador es O14, que dista del cobre(II) 2.929(2) Å, por encima de la suma (2.90 Å) de los radios de van der Waals para O (1.40 Å) y Cu (1.50 Å). En consecuencia, la relación entre Cu2 y O14 debe interpretarse como un mero contacto. Sobre esta base, el entorno de

coordinación del Cu2 en la molécula es de tipo 4+1, donde los cuatro dadores más próximos a este átomo metálico los aportan la coordinación *mer*-tridentada de un extremo tipo IDA de EGTA y el nitrógeno tipo piridínico del ligando auxiliar NBzim. El dador apical es el O(éter) del mismo semi-ligando EGTA, que produce un enlace de 2.585(2) Å, aproximadamente un 30% más largo que los cuatro enlaces más cortos. El entorno tipo 4+1 tiene una tetragonalidad de 0.75 y un parámetro de Addison $\tau = 20\%$. Por otra parte, la coordinación del átomo Cu1 (tabla 11) en esta molécula dinuclear debe ser descrita como un entorno hexacoordinado, asimétricamente alargado, tipo 4+1+1*, donde "*" representa al más débil de los enlaces, Cu1-O15(éter) de 2.743(2) Å. Además de los cuatro enlaces más próximos al Cu1, que son de unos 2 Å, y la referida interacción, el quinto enlace es Cu1-O1(aqua). La tetragonalidad de este entorno es también $T = 0.75$. En este extremo de la molécula los enlaces *trans*-apicales quedan ambos significativamente por debajo de 2.90 Å, aunque notablemente por encima de la distancia media de los cuatro enlaces formados con los otros tantos dadores más próximos al Cu1. Desde el punto de vista de la coordinación, la situación de esta molécula es comparable a la referida para el compuesto anterior, $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]\}_n$, no obstante, debe notarse una diferencia sustancial. En la molécula dinuclear que ahora se discute el enlace más largo o interacción es Cu1-O15(éter), mientras que en el compuesto $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]\}_n$ el enlace más largo del cobre(II) hexacoordinado es la interacción Cu2#1-O5#1 (#1 $x+1/2$, $-y+3/2$, $-z$) con un oxígeno carboxilato de un ligando EGTA adyacente. En contraste, el cobre(II) hexacoordinado de la molécula dinuclear tiene por quinto dador al átomo de oxígeno del ligando aqua apical (monodentado), mientras que en el polímero relacionado $\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him}))]\}_n$ el quinto átomo dador para el centro metálico hexacoordinado es un oxígeno éter, con el que resulta el enlace Cu2#1-O15(éter) de 2.614(3) Å.

Tabla 10. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)].

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₄₂ Cu ₂ N ₆ O ₁₁
Peso molecular	837.82
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	1.54184
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a (Å)	12.4365(7)
b (Å)	12.5027(6)
c (Å)	13.5198(9)
α (°)	87.003(5)
β (°)	65.334(5)
γ (°)	74.996(5)
Volumen (Å³)	1841.52(18)
Z; densidad (g cm⁻³)	2; 1.511
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.999
F(000)	868
Dimensiones del cristal (mm³)	0.48 x 0.28 x 0.16
Reflexiones medidas/independientes	8106 / 7497
Corrección de absorción	PSI-SCANS
Datos/restricciones/parámetros	7497 / 0 / 479
Bondad del ajuste sobre F²	1.056
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.1025
Mayores diferencias entre pico y hueco (e Å⁻³)	1.127 y -0.470

Tabla 11. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en [(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)].

Cu(1)-N(21)	1.953(2)	Cu(2)-O(31)#1	1.936(2)
Cu(1)-O(13)	1.955(2)	Cu(2)-N(41)	1.941(2)
Cu(1)-O(11)	1.961(2)	Cu(2)-O(33)#1	1.942(2)
Cu(1)-N(1)	2.016(2)	Cu(2)-N(2)#1	2.000(2)
Cu(1)-O(1)	2.543(2)	Cu(2)-O(35)#1	2.585(2)
Cu(1)-O(15)	2.743(2)	Cu(2)-O(14)	2.929(2) (?)
Cu(1)-Cu(2)	7.326		
N(21)-Cu(1)-O(13)	95.75(7)	O(31)#1-Cu(2)-N(41)	94.97(7)
N(21)-Cu(1)-O(11)	95.76(7)	O(31)#1-Cu(2)-O(33)#1	164.27(7)
O(13)-Cu(1)-O(11)	168.36(7)	N(41)-Cu(2)-O(33)#1	95.53(7)
N(21)-Cu(1)-N(1)	173.66(7)	O(31)#1-Cu(2)-N(2)#1	85.61(7)
O(13)-Cu(1)-N(1)	83.82(7)	N(41)-Cu(2)-N(2)#1	176.29(8)
O(11)-Cu(1)-N(1)	84.93(7)	O(33)#1-Cu(2)-N(2)#1	84.67(7)
N(21)-Cu(1)-O(1)	95.68(7)	O(31)#1-Cu(2)-O(35)#1	93.11(7)
#1 x+1, y, z			

Tabla 11 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en [(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)].

O(13)-Cu(1)-O(1)	93.44(7)	N(41)-Cu(2)-O(35)#1	98.24(7)
O(11)-Cu(1)-O(1)	83.70(6)	O(33)#1-Cu(2)-O(35)#1	96.94(7)
N(1)-Cu(1)-O(1)	90.67(6)	N(2)#1-Cu(2)-O(35)#	78.06(7)
N(21)-Cu(1)-O(15)	98.38(7)	O(31)#1-Cu(2)-O(14)	82.99(6)
O(13)-Cu(1)-O(15)	100.84(7)	N(41)-Cu(2)-O(14)	98.60(7)
O(11)-Cu(1)-O(15)	79.17(6)	O(33)#1-Cu(2)-O(14)	83.88(6)
N(1)-Cu(1)-O(15)	75.53(6)	N(2)#1-Cu(2)-O(14)	85.11(7)
O(1)-Cu(1)-O(15)	158.79(6)	O(35)#1-Cu(2)-O(14)	162.98(7)

#1 x+1, y, z

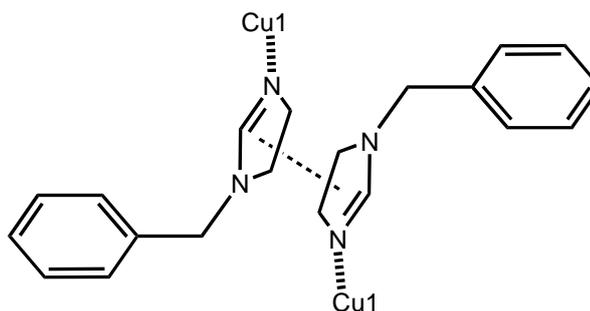
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)#3	0.91	1.92	2.807(2)	163.5
O(1)-H(1B)...O(32)#1	0.92	1.88	2.788(3)	170.1

#1 x+1, y, z; #3 -x+1, -y+2, -z+1

Interacciones- π, π de apilamiento en
[(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)]

imidazol, NBzim / imidazol, NBzim Intermolecular

Código de simetría	1-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.70 / 0.03
dc _j - \perp P _i (Å) / β (°)	3.49 / 19.50
dc _i - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.49 / 19.50



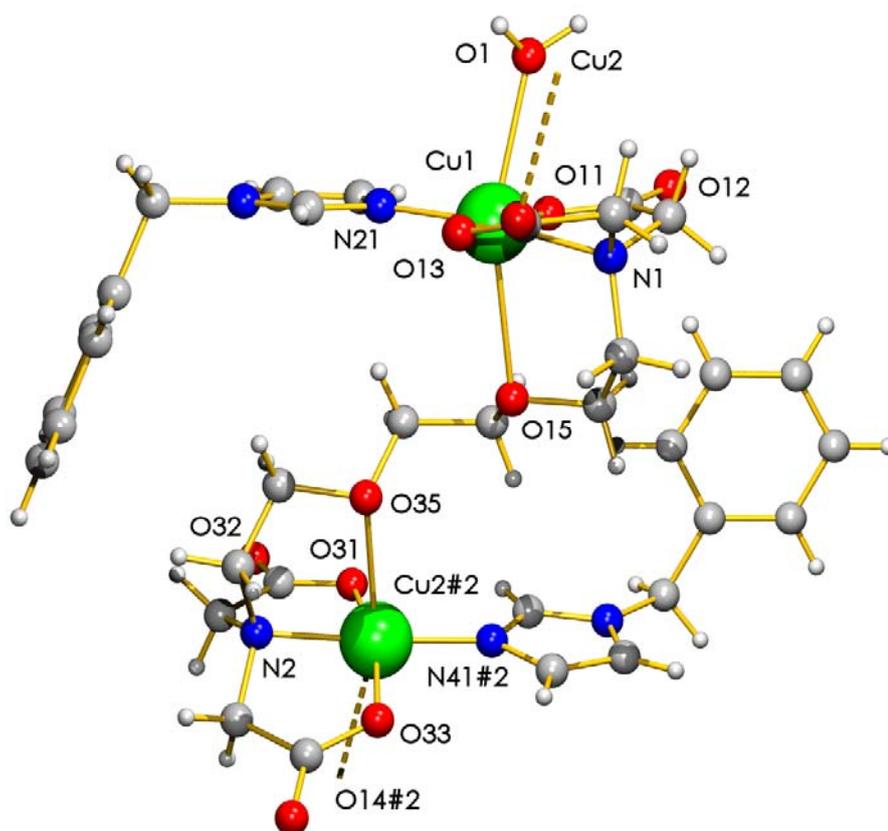


Figura 43. Fragmento de la cadena polimérica del compuesto [(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)].

Los ligandos agua apicales de moléculas adyacentes en el cristal (relacionadas por el código de simetría #3 $-x+1, -y+2, -z+1$) se asocian por dos enlaces simétricos de tipo O1-H1A \cdots O12#3 (2.81 Å, 163.5°). Cada uno de estos extremos hexacoordinados invierte su enlace O1-H1B del ligando agua para asociarse con un átomo de oxígeno coordinado a un átomo de cobre(II) de tipo Cu2 pentacoordinado de sendas moléculas adyacentes, estableciendo puentes de hidrógeno O1-H1B \cdots O32(adyacente). En definitiva, los enlaces de hidrógeno establecidos mediante los átomos de hidrógeno de los ligandos agua con oxígenos carboxilato se invierten en la asociación de moléculas dinucleares para generar superestructuras de tipo cinta (figura 44), que se extienden a lo largo del eje *a* del cristal, de tal modo que hacia el interior de éstas quedan orientados los ligandos NBzim coordinados a átomos de tipo Cu2 (pentacoordinado), mientras que hacia los bordes externos de estas estructuras quedan orientados

los ligandos NBzim unidos a átomos de cobre(II) tipo Cu1 (hexacoordinado). El análisis de las posibles interacciones π,π entre partes aromáticas de los ligandos NBzim revela, sorprendentemente, una interacción de este tipo sólo para los anillos imidazólicos de los ligandos auxiliares coordinados a Cu1 (hexacoordinado). Los anillos implicados se disponen casi en paralelo ($\alpha = 0.03^\circ$), a una distancia interplanar de 3.49 Å y con ángulos de deslizamiento $\beta = \gamma = 19.50^\circ$. Estas interacciones asocian cintas en estructuras 2D (figura 45), que se extienden conteniendo al eje *a* pero no paralelas a un plano que involucre dos ejes de la celda unidad. Estas macroestructuras 2D se apilan cohesionadas sólo por débiles fuerzas de van der Waals.

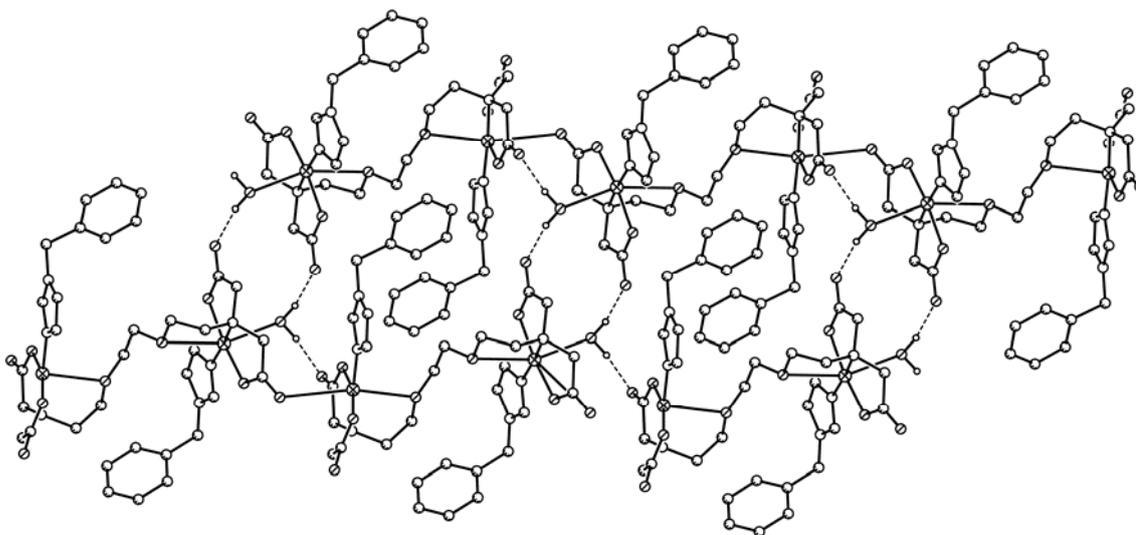


Figura 44. Estructura de tipo cinta extendida a lo largo del eje *a* del cristal de [(NBzim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(NBzim)(H₂O)]. Enlaces de hidrógeno O(aqua)-H \cdots O(carboxilato) simétricos cohesionan esta estructura.

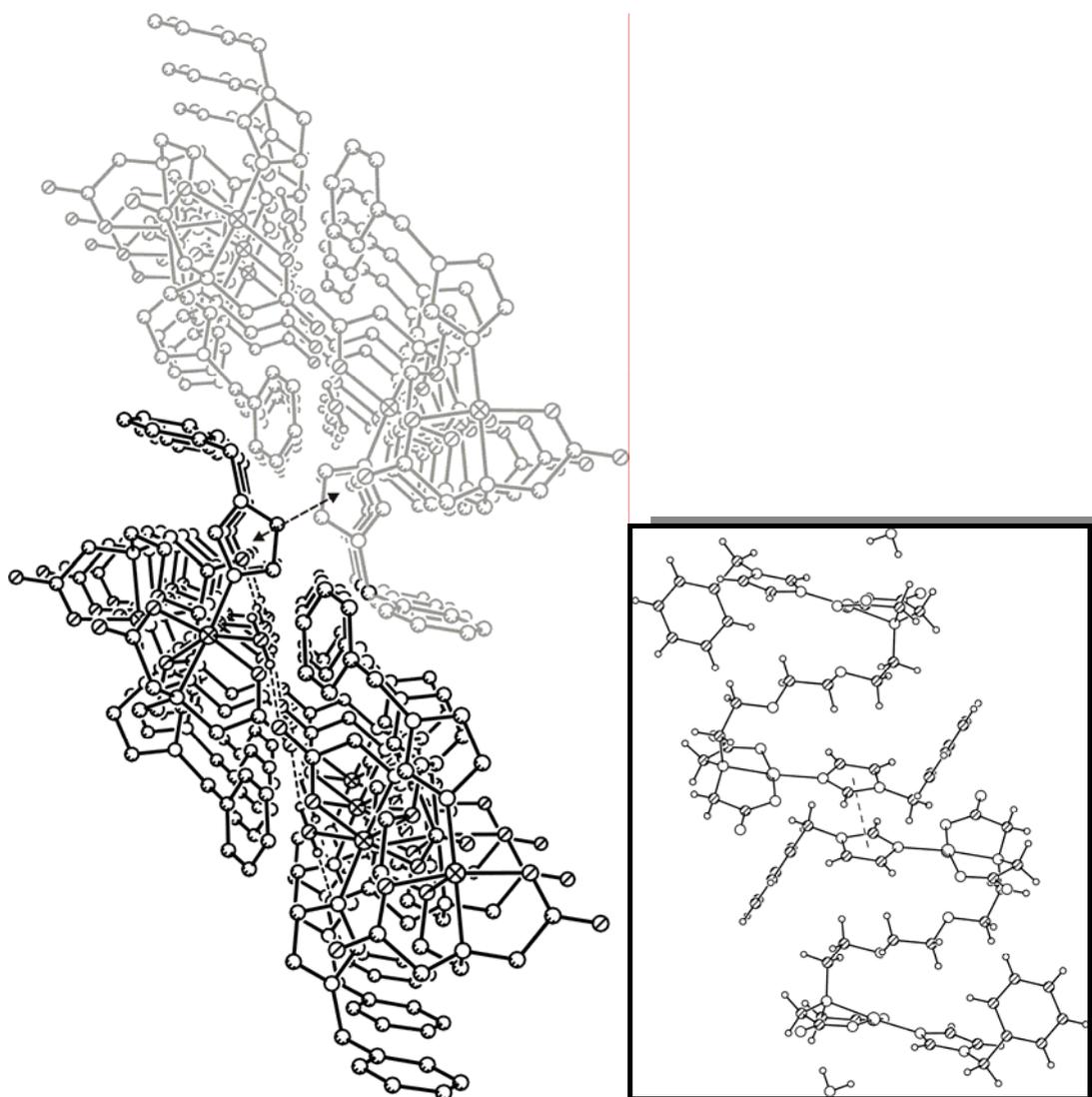


Figura 45. Asociación de estructuras de tipo cinta mediante interacciones π,π de apilamiento entre anillos imidazólicos de ligandos auxiliares NBzim en el cristal de $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$. En el recuadro se observa la referida interacción entre anillos imidazólicos de ligandos coordinados a $\text{Cu}1$.

El análisis termogravimétrico de este compuesto (figura 46) revela la pérdida de peso en tres etapas sucesivas. La primera, entre 75 y 135 °C, corresponde a la pérdida del ligando agua (experimental 1.987%, calculado 2.150%). El compuesto se mantiene, entonces, estable hasta unos 200 °C, temperatura a la que se inicia un proceso de pérdida de peso vertiginoso, que termina a 275 °C con una pérdida algo superior al 60%. Durante este proceso sólo se produce H_2O , CO_2 y CO . La tercera etapa, entre 275 y 465 °C, produce

estos gases y tres óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y trazas de NO_2), además de cantidades insignificantes de CH_4 . Es interesante notar que la abrupta pérdida de peso de la segunda etapa excede con creces a lo estimado para la descarboxilación de los grupos carboximéticos de EGTA. Dado que en esta etapa no se observa la formación de gases nitrogenados, puede pensarse en la eliminación de los cuatro grupos carboximéticos de EGTA y de los dos sustituyentes bencilo de sendos ligandos NBzim. La pérdida de peso estimada para ello (49.46%) es, no obstante, sensiblemente inferior al 61.613% de pérdida de peso observado en esta etapa. Sobre esta base, parece claro que ambos ligandos orgánicos entran en procesos pirolíticos solapados, de naturaleza bastante compleja. El residuo experimental (20.037%) es razonablemente comparable al valor calculado (18.988%) para la formación de CuO a 465 °C.

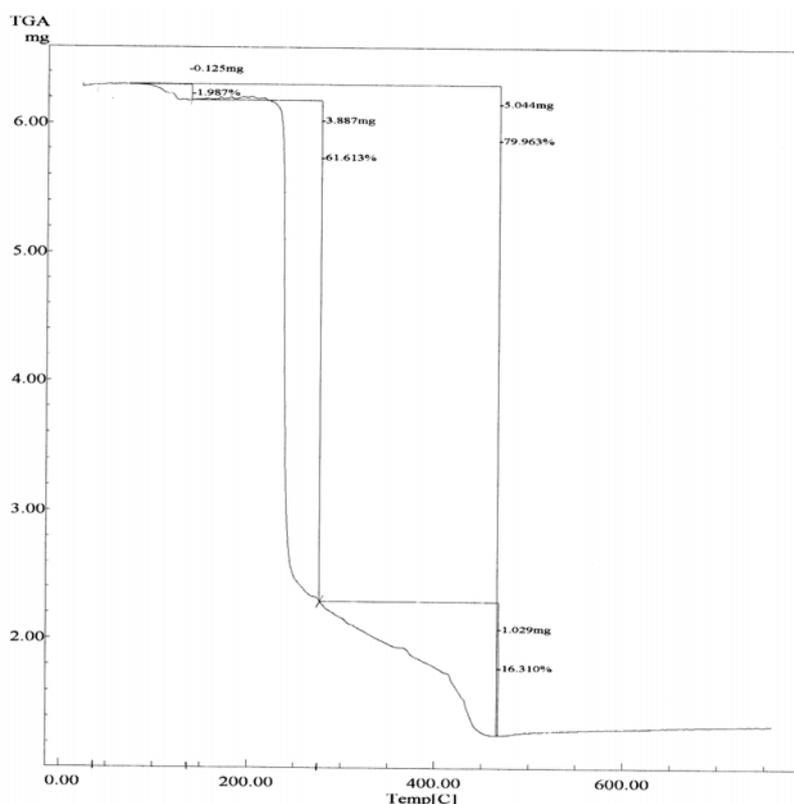


Figura 46. Análisis termogravimétrico de $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR (figura 47) muestra en la región de altas frecuencias una intensa banda, algo asimétrica, debida a los modos de tensión del agua, tanto antisimétrica como simétrica. Un pico pronunciado a 3129 cm^{-1} no es asignable a tensiones de los grupos presentes en el compuesto, por lo que probablemente sea una banda de combinación de otras, probablemente de origen esquelético ligadas al ligando NBzim. Una posibilidad sería la combinación de la banda a 1530 cm^{-1} con otra a 1599 cm^{-1} , que tan sólo se observa como un suave hombro de la banda más intensa en esa zona, con absorción a 1618 cm^{-1} . Ésta es debida a la tensión antisimétrica de grupos carboxilato y aparece solapada con otra, centrada a 1647 cm^{-1} , que debe incluir la deformación de tijera del agua, además de modos esqueléticos. La presencia de aromáticos en la composición de este compuesto se deduce también de la serie de pequeños picos entre 1800 y 2000 cm^{-1} . La tensión simétrica de grupos carboxilato produce una banda a 1373 cm^{-1} . En la zona de más bajas frecuencias, dos picos a 1110 y 1094 cm^{-1} serían atribuibles a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ y otros dos a 735 y 721 cm^{-1} , corresponden a la deformación “fuera del plano” de los C-H aromáticos, $\pi(\text{CH})$.

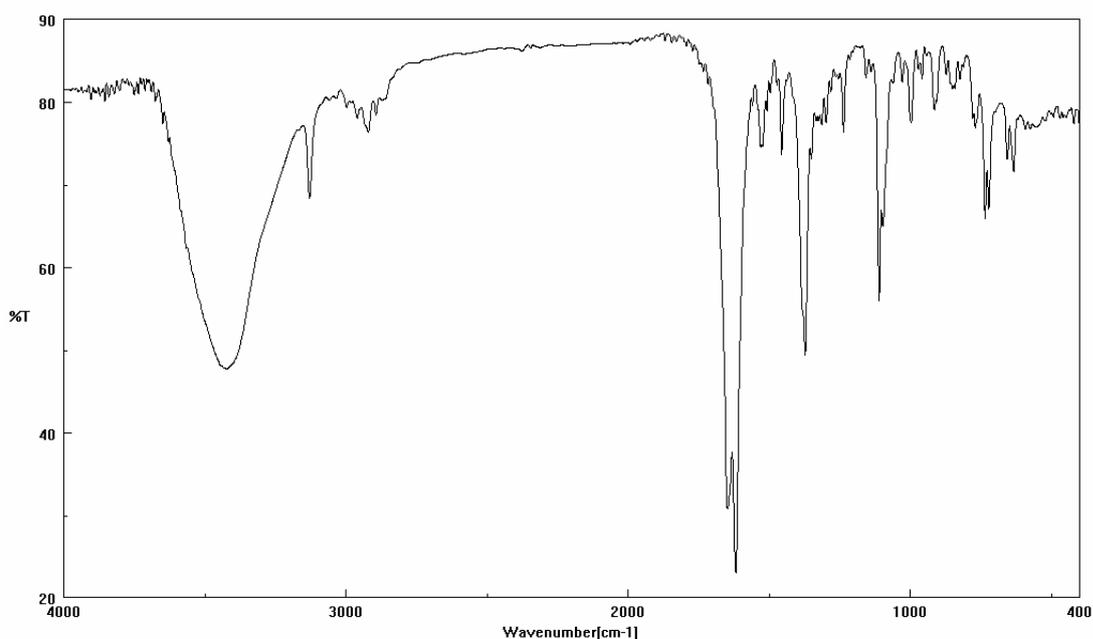


Figura 47. Espectro FT-IR de $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro de reflectancia difusa (figura 48) muestra una banda d-d asimétrica con máximo a 658 nm, que corresponden a 15200 cm^{-1} . No obstante, el baricentro de intensidad se sitúa entorno a los 750 nm o 13300 cm^{-1} . El espectro RSE de una muestra policristalina del compuesto (figura 49) es de tipo axial con $g_{//}$ 2.22 y g_{\perp} próximo a 2, acorde con la superposición de las contribuciones de los cromóforos y el desalineamiento marcado de sus ejes moleculares locales en la red cristalina, donde la menor distancia intermetálica es de 5.899 \AA , entre centros penta y hexacoordinados de moléculas adyacentes en el cristal. El estado fundamental del Cu(II) en ambos centros es $d_{x^2-y^2}$. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.70\text{ MB}$.

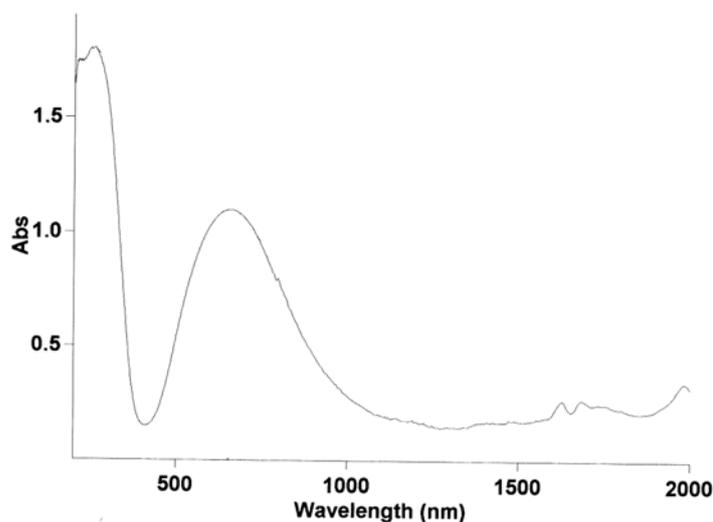


Figura 48. Espectro electrónico de $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$.

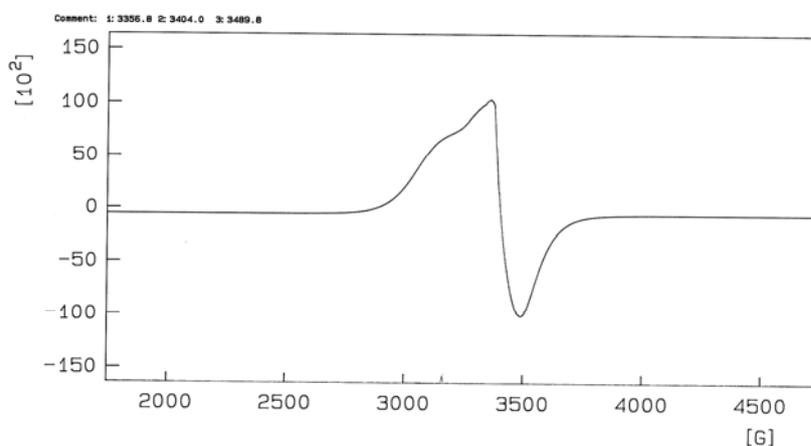


Figura 49. Espectro RSE de $[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$.

c. $[Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

La reacción del quelato dinuclear de cobre(II) con EGTA y nucleobases se inició investigando su reconocimiento molecular con adenina (6-aminopurina) que, hasta el presente no ha producido resultados satisfactorios. Sin embargo, utilizando como ligando auxiliar la 2,6-diaminopurina (Hdap) se obtuvieron cristales paralelepípedos de intenso color azul que, en principio, parecían apropiados para su estudio cristalográfico. El compuesto obtenido contiene un importante número de moléculas de agua, resultando fácil observar la fragmentación de sus cristales expuestos al aire moderadamente seco de nuestros laboratorios y a temperatura ambiente. Como consecuencia se decidió abordar su estudio cristalográfico a baja temperatura (tabla 12). Aún así, dadas las dificultades apreciadas en este estudio cristalográfico, se investigaron tres cristales diferentes. Los resultados obtenidos difieren en detalles de menor importancia con respecto a la composición molecular y coordinación del metal del cobre(II) en este compuesto, pero exigieron eliminar todas las moléculas de agua no coordinada, que se mostraban muy desordenadas. Con respecto a la composición y estructura molecular, en primer lugar, debe señalarse que se trata de una molécula tetranuclear construida sobre la base de dos ligandos $\mu\text{-N7,N9-Hdap}$ puente que ejercen esta función entre dos quelatos $\text{Cu}_2(\text{EGTA})$, de tal modo que una de las nucleobases puente resulta unida a dos átomos de Cu(II) hexacoordinados, mientras la otra lo hace entre dos átomos de Cu(II) pentacoordinados (tabla 13, figura 50). La hexacoordinación resulta del carácter tetradentado-trípode de un semiquelante EGTA, que adopta la conformación *mer-NO₂+O*(éter, apical), la incorporación de N7 o N9 del ligando Hdap puente y de un ligando aqua, coordinado en una posición *trans*-apical distal al dador O(éter) procedente de EGTA. De ese modo, resulta que los cuatro átomos de cobre(II) de la molécula $[Cu(\mu_2\text{-EGTA})Cu(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son no

equivalentes desde el punto de vista cristalográfico. Los cuatro átomos de cobre(II) tienen en común el disponer de un entorno aproximadamente cuadrado que lo integran los tres dadores procedentes de un extremo tipo IDA del quelante EGTA y un nitrógeno heterocíclico procedente de un ligando Hdap. Es particularmente interesante notar que, para los cuatro átomos de cobre(II), las distancias Cu-O(éter) son comparativamente más cortas que las observadas para los compuestos análogos, en particular los descritos más arriba que contienen Him o NBzim como ligando auxiliar, siempre teniendo la precaución de establecer comparaciones para entornos penta- o hexacoordinados por separado. De ese modo, puede verse que en el compuesto que ahora se discute, el enlace Cu2-O(éter) (2.392(3) Å) y el enlace Cu3-O(éter) (2.303 (3) Å) son bastante más cortos que los referidos para el entorno pentacoordinado de los compuestos análogos con Him (2.480(3) Å) o para su análogo con NBzim (2.585(2) Å). En este mismo sentido, se tiene que las distancias de los enlaces Cu1-O(éter) (2.409(3) Å) y Cu4-O(éter) (2.520(3) Å) son más cortas que la correspondiente distancia Cu-O(éter) para el cobre(II) hexacoordinado en el compuesto relacionado conteniendo Him (2.614(3) Å) o en su análogo conteniendo NBzim (2.743(2) Å). Siendo los enlaces Cu-O(éter) más cortos para entornos pentacoordinados que para sus análogos hexacoordinados, en los compuestos que aquí se consideran, también debe notarse que esta diferencia resulta mínima para los centros de Cu1 y Cu2 asociados a un mismo EGTA, mientras es mucho más pronunciada para los centros metálicos de Cu3 y Cu4 unidos a otro EGTA. Es difícil buscar una explicación satisfactoria a la diferencia en la distancia de enlace Cu2-O(éter) y Cu3-O(éter), puesto que ambos son entornos pentacoordinados donde, además del semi-ligando EGTA, contienen un nitrógeno procedente de Hdap, pero debe observarse que, para los entornos hexacoordinados, cuanto más larga resulta la distancia Cu-O(aqua) apical más corto resulta el enlace *trans*-apical Cu-O(éter), como corresponde para el átomo Cu1 en el compuesto investigado,

donde estas distancias son 2.476(3) y 2.409(3) Å, respectivamente. Por el contrario, cuanto más corto es el enlace Cu-O(aqua, apical), más largo resulta el enlace *trans*-apical Cu-O(éter), como se observa para el entorno del átomo Cu4, donde las distancias correspondientes son 2.441(3) y 2.520(3) Å. En esta molécula tetranuclear, los átomos hexa- o pentacoordinados no se disponen en *trans* aunque los ligandos Hdap hacen de puentes de forma inversa, de modo que la unidad molecular es asimétrica y el origen de su asimetría debe vincularse a la coordinación de ligandos aqua apicales en cobres Cu1 y Cu4 adyacentes en el tetrámero. Los centros Cu2 (pentacoordinado) y Cu4 (hexacoordinado) se unen con dadores N7 de Hdap, reforzando esta unión Cu-N7(Hdap) con un enlace de hidrógeno intra-molecular interligando que constituye un anillo de siete átomos. Los átomos Cu1 (hexacoordinado) y Cu4 (pentacoordinado) se unen con dadores N9 de Hdap, reforzando este enlace Cu-N9(Hdap) con un enlace de hidrógeno intra-molecular interligando que constituye un anillo de seis átomos.

Tabla 12. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{Cu}_4\text{N}_{16}\text{O}_{22}$
Peso molecular	1337.10
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a (Å)	12.8870(10)
b (Å)	13.0840(11)
c (Å)	19.4050(16)
α (°)	105.1000(10)
β (°)	93.8700(10)
γ (°)	95.3100(10)
Volumen (Å³)	3131.1(4)
Z; densidad (g cm⁻³)	2; 1.418
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.419
F(000)	1364
Dimensiones del cristal (mm³)	0.46 x 0.24 x 0.07
Reflexiones medidas / independientes	35046 / 13959
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	13959 / 0 / 721
Bondad del ajuste sobre F²	1.109
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0552, wR ₂ = 0.1464
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	1.008 y -1.292

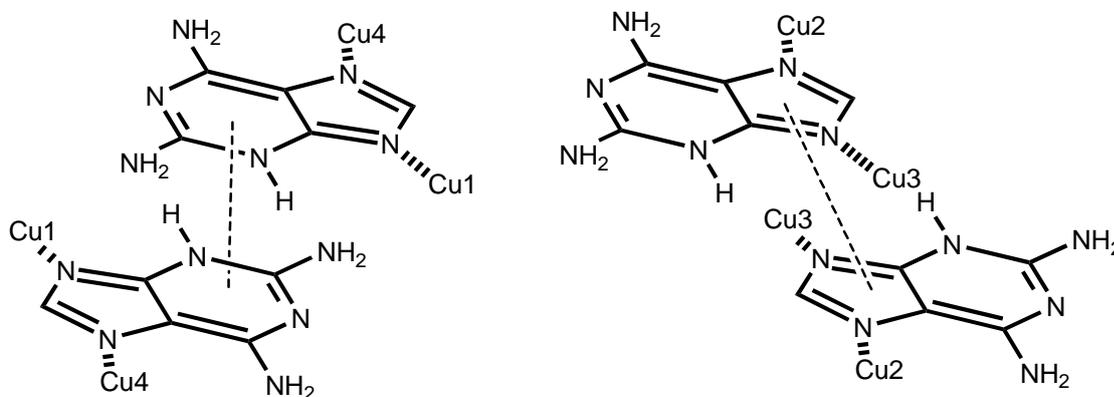
Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(79)	1.939(3)	Cu(2)-O(21)	1.941(3)
Cu(1)-O(8)	1.958(2)	Cu(2)-O(25)	1.951(3)
Cu(1)-O(4)	1.983(2)	Cu(2)-N(37)	1.971(4)
Cu(1)-N(1)	1.989(3)	Cu(2)-N(18)	2.005(4)
Cu(1)-O(12)	2.409(3)	Cu(2)-O(15)	2.392(3)
Cu(1)-O(1)	2.476(3)		
Cu(3)-O(44)	1.939(4)	Cu(4)-O(61)	1.965(2)
Cu(3)-O(48)	1.939(4)	Cu(4)-N(77)	1.967(3)
Cu(3)-N(39)	1.952(3)	Cu(4)-O(65)	1.972(2)
Cu(3)-N(41)	1.995(4)	Cu(4)-N(58)	2.005(3)
Cu(3)-O(52)	2.303(3)	Cu(4)-O(2)	2.441(3)
		Cu(4)-O(55)	2.520(3)
Cu(1)-Cu(2)	7.188	Cu(3)-Cu(4)	7.367
Cu(1)-Cu(4)	5.658	Cu(2)-Cu(3)	5.793
N(79)-Cu(1)-O(8)	96.00(10)	O(21)-Cu(2)-O(25)	163.78(13)
N(79)-Cu(1)-O(4)	95.27(10)	O(21)-Cu(2)-N(37)	92.59(15)
O(8)-Cu(1)-O(4)	168.29(10)	O(25)-Cu(2)-N(37)	100.03(14)
N(79)-Cu(1)-N(1)	172.27(13)	O(21)-Cu(2)-N(18)	83.37(16)
O(8)-Cu(1)-N(1)	85.76(10)	O(25)-Cu(2)-N(18)	84.68(15)
O(4)-Cu(1)-N(1)	83.49(10)	N(37)-Cu(2)-N(18)	174.30(14)
N(79)-Cu(1)-O(12)	91.49(11)	O(21)-Cu(2)-O(15)	103.81(13)
O(8)-Cu(1)-O(12)	86.18(10)	O(25)-Cu(2)-O(15)	85.45(11)
O(4)-Cu(1)-O(12)	96.73(10)	N(37)-Cu(2)-O(15)	94.42(12)
N(1)-Cu(1)-O(12)	81.10(11)	N(18)-Cu(2)-O(15)	82.69(13)
N(79)-Cu(1)-O(1)	93.78(12)		
O(8)-Cu(1)-O(1)	88.24(11)	O(61)-Cu(4)-N(77)	92.80(10)
O(4)-Cu(1)-O(1)	87.84(11)	O(61)-Cu(4)-O(65)	166.63(9)
N(1)-Cu(1)-O(1)	93.80(12)	N(77)-Cu(4)-O(65)	99.97(10)
O(12)-Cu(1)-O(1)	172.69(9)	O(61)-Cu(4)-N(58)	82.54(11)
		N(77)-Cu(4)-N(58)	171.49(13)
O(44)-Cu(3)-O(48)	158.14(17)	O(65)-Cu(4)-N(58)	85.25(11)
O(44)-Cu(3)-N(39)	94.33(16)	O(61)-Cu(4)-O(2)	87.96(10)
O(48)-Cu(3)-N(39)	97.11(16)	N(77)-Cu(4)-O(2)	91.05(11)
O(44)-Cu(3)-N(41)	86.2(2)	O(65)-Cu(4)-O(2)	87.88(10)
O(48)-Cu(3)-N(41)	83.8(2)	N(58)-Cu(4)-O(2)	95.88(11)
N(39)-Cu(3)-N(41)	175.46(16)	O(61)-Cu(4)-O(55)	96.78(10)
O(44)-Cu(3)-O(52)	95.79(13)	N(77)-Cu(4)-O(55)	93.77(10)
O(48)-Cu(3)-O(52)	101.96(14)	O(65)-Cu(4)-O(55)	86.36(10)
N(39)-Cu(3)-O(52)	93.75(12)	N(58)-Cu(4)-O(55)	79.78(11)
N(41)-Cu(3)-O(52)	81.71(14)	O(2)-Cu(4)-O(55)	173.05(8)

Tabla 13 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(76)-H(76B)··O(65)	0.88	1.96	2.829(4)	170.8
N(72)-H(72A)··O(62)#1	0.88	2.06	2.717(4)	130.8
N(36)-H(36B)··O(25)	0.88	2.03	2.861(5)	157.3
N(36)-H(36A)··O(66)#2	0.88	2.08	2.907(4)	157.4
N(33)-H(33A)··O(44)	0.88	1.97	2.709(4)	138.0
N(73)-H(73A)··O(4)	0.88	1.99	2.746(4)	140.0

#1 x-1, y, z; #2 x, y+1, z



Interacciones- π,π de apilamiento en $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.	
Anillo 5(N37), Hdap / Anillo 5(N37), Hdap	Intermolecular
Código de simetría	1-x, 2-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.49 / 0.03
dc _r - \perp P ₁ (Å) / β (°)	3.23 / 22.10
dc _r - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.23 / 22.10
Anillo 6(N71), Hdap / Anillo 6(N71), Hdap	Intermolecular
Código de simetría	-x, 1-y, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.47 / 0.02
dc _r - \perp P ₁ (Å) / β (°)	3.21 / 22.38
dc _r - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.21 / 22.38

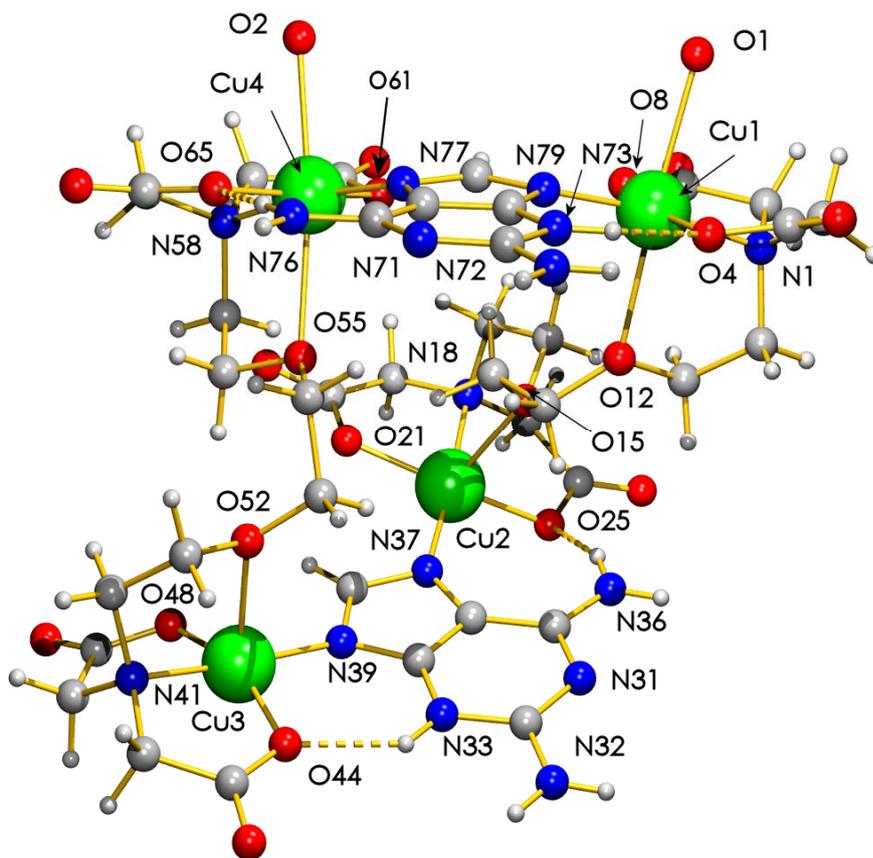


Figura 50. Unidad asimétrica de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Desde el punto de vista de lo que significa el reconocimiento molecular quelato-nucleobase, debe observarse que ambos ligandos Hdap desempeñan una función similar, actuando como puentes por formación de enlaces coordinados Cu-N7 y Cu-N9 que se refuerzan por las correspondientes interacciones intra-moleculares interligandos de tipo N6-H \cdots O(carboxilato, coordinado) y N3-H \cdots O(carboxilato, coordinado), respectivamente.

La construcción del cristal, hasta el alcance de nuestros conocimientos, representa la implicación del agua coordinada y los grupos amino exocíclicos de Hdap en enlaces de hidrógeno inter-moleculares y, también, la participación de los anillos aromáticos del ligando Hdap, no equivalentes, en interacciones de tipo π, π con otros pertenecientes a moléculas adyacentes (figura 51). Estas

interacciones representan la participación del anillo de seis miembros del ligando Hdap puente entre Cu1 y Cu4 (hexacoordinados) con otro análogo de una molécula vecina, de modo que ambos quedan dispuestos casi en paralelo ($\alpha = 0.02^\circ$), a una distancia interplanar de 3.21 Å y significativamente deslizados entre sí ($\beta = \gamma = 22.38^\circ$). Por otra parte, el anillo de 5 átomos del ligando Hdap que puentea los átomos de cobre(II) pentacoordinados Cu2 y Cu3 establece una interacción π, π con otro ligando Hdap de este mismo tipo perteneciente a una molécula adyacente, quedando apilados a una distancia interplanar de 3.23 Å en una disposición aproximadamente paralela ($\alpha = 0.03^\circ$) y con un moderado deslizamiento ($\beta = \gamma = 22.10^\circ$).

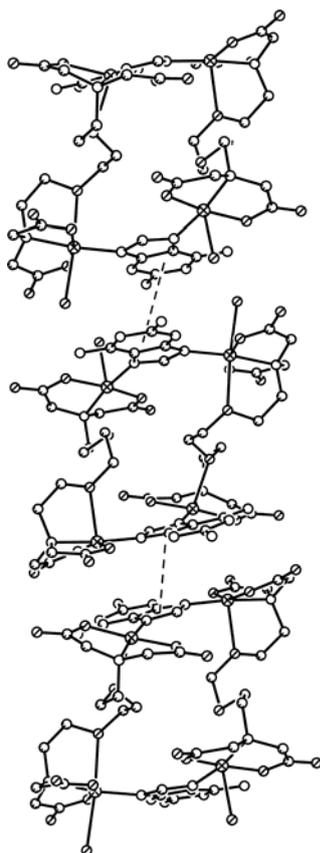


Figura 51. Cadena formada por apilamiento π, π de unidades tetranucleares en el cristal de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que asocian por un lado anillos de seis miembros de Hdap y anillos de cinco miembros de Hdap, por el otro.

Aunque el análisis elemental del compuesto sugiere una fórmula $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $n = 8$, que representa un contenido total de 10 moléculas de H_2O en la fórmula (dos en coordinación apical y 8 no coordinadas), la extremada facilidad con que pierde agua en corriente de aire seco se refleja en una fórmula próxima a $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 4.5$ (peso molecular 1424.20). El compuesto produce una curva de pérdida de peso en cuatro desiguales etapas (figura 52). Durante las dos primeras (30-140 °C y 140-210 °C) se pierde sólo agua o agua y trazas de CO_2 . La suma de pérdidas de peso de estas etapas (8.089%) es próxima a la del contenido total de agua en la muestra investigada (6.5 H_2O , 8.22%). La primera etapa de pirólisis (210-310 °C) produce sólo CO_2 , H_2O y trazas de CO , mientras la etapa final (310-500 °C) produce estos mismo gases y óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2), además de trazas de CH_4 . El residuo final, estimado a 650 °C (22.107%), es bastante superior al calculado para la formación de CuO (11.17%), por lo que probablemente se trate de un oxinitrato de cobre(II).

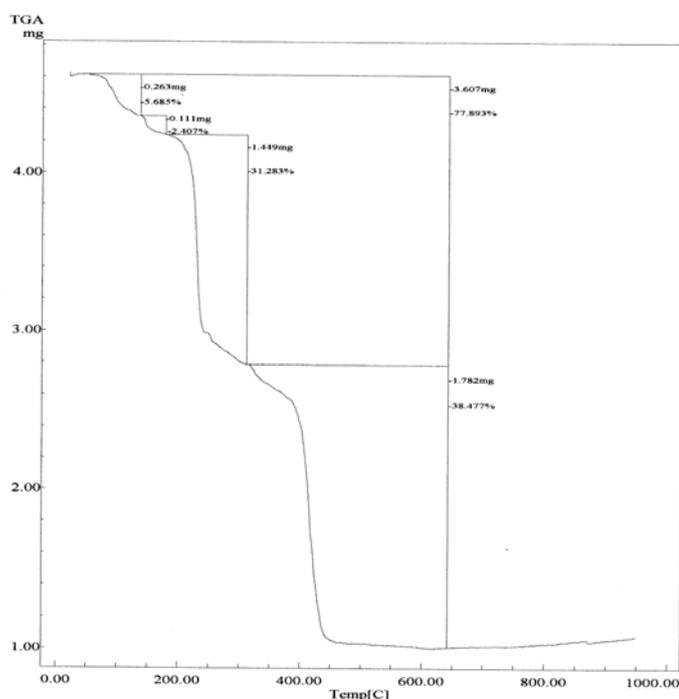


Figura 52. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR (figura 53) muestra con manifiesta evidencia el elevado estado de hidratación de este compuesto, observándose una intensa banda con máxima absorción a 3422 cm^{-1} con un hombro próximo a 2200 cm^{-1} que refleja las contribuciones de los modos de tensión antisimétrico y simétrico del agua, que enmascaran casi por completo las absorciones esperadas para los modos de tensión de los grupos -NH_2 y NH de la nucleobase Hdap. Por debajo de 3000 cm^{-1} se aprecian bandas debidas a la tensión antisimétrica (2963 y 2929 cm^{-1}) y simétrica (2885 y un hombro próximo a 2850 cm^{-1}) de grupos metileno. La deformación de tijera del agua absorbe con máxima intensidad próxima a 1650 cm^{-1} en una intensa absorción que enmascara a varios modos esqueléticos de la nucleobase, al modo de deformación de tijera de los grupos -NH_2 e incluso a la tensión antisimétrica de los grupos carboxilato que apenas se muestran como un hombro entorno a 1600 cm^{-1} . También la deformación “en el plano” $\delta(\text{N-H})$, esperada entre 1500 y 1550 cm^{-1} , está enmascarada. Se observa con claridad la banda debida a la tensión simétrica de grupos carboxilato a 1384 cm^{-1} y con menos evidencia absorciones poco intensas a 1113 y 1087 cm^{-1} atribuibles a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$. La banda a 735 cm^{-1} es asignable a la deformación “fuera del plano” $\pi(\text{C-H})$ de los enlaces C-H aromáticos.

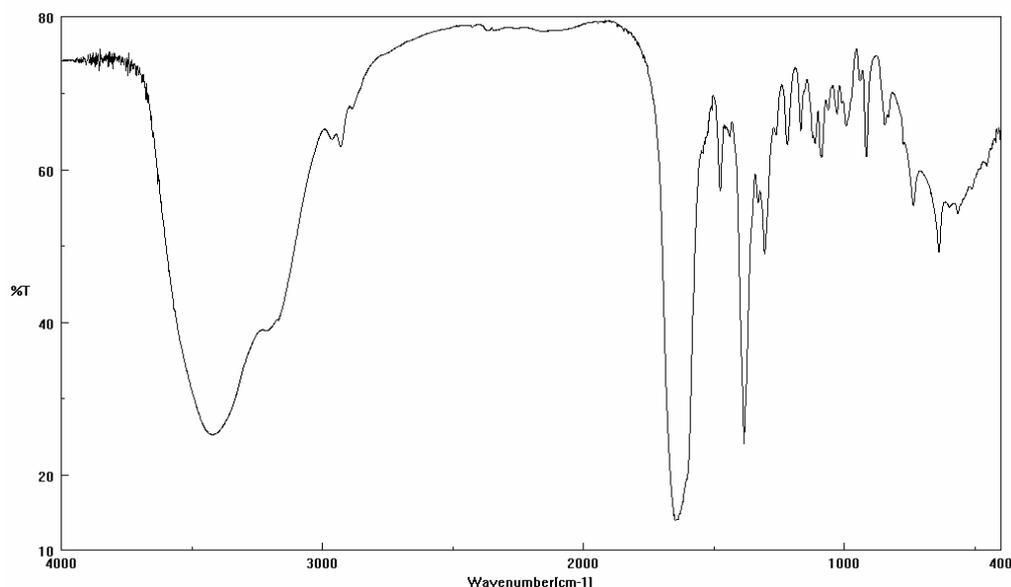


Figura 53. Espectro FT-IR de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro electrónico (figura 54) muestra una banda asimétrica debida a transiciones d-d con máxima absorción a 689 nm o 14500 cm^{-1} , que debe representar la contribución global de los cromóforos hexa- y pentacoordinados del compuesto, donde los iones metálicos presentan un estado fundamental de tipo $d_{x^2-y^2}$. El espectro RSE de una muestra policristalina del compuesto (figura 55) es típicamente axial, con $g_{//} = 2.19$ y $g_{\perp} = 2.05$, que corresponde a cromóforos desalineados en la red cristalina tanto penta- como hexacoordinados. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética.

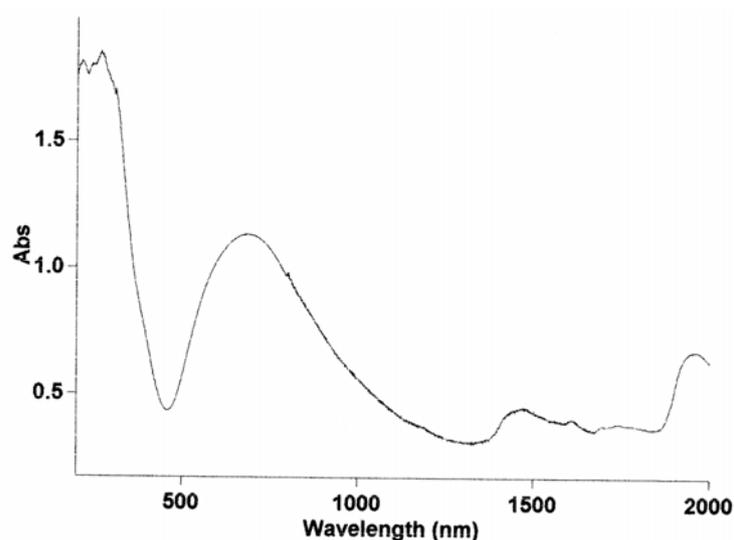


Figura 54. Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

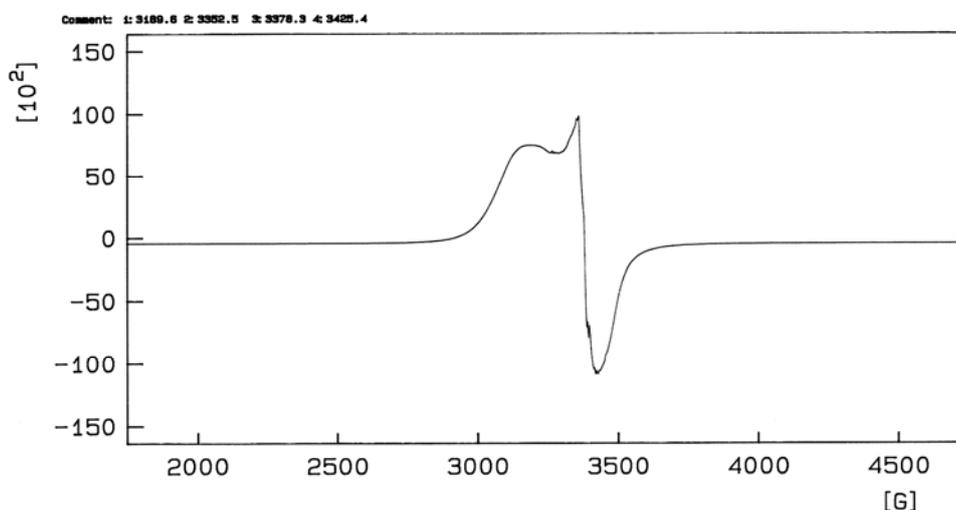


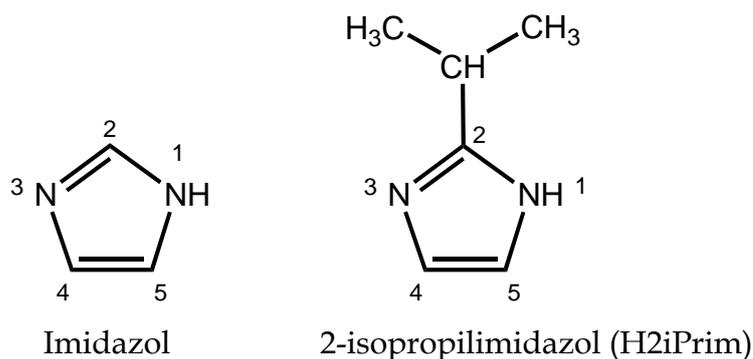
Figura 55. Espectro RSE de $[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

III.2.3. Estructura y propiedades de compuestos ternarios derivados de $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ conteniendo metal hexacoordinado.

El desarrollo experimental de este trabajo de Tesis Doctoral ha permitido establecer la estructura molecular y/o cristalina de ocho compuestos ternarios conteniendo el fragmento $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ y ligandos heterocíclicos nitrogenados, con el denominador común de presentar el átomo metálico en un entorno hexacoordinado. Estos compuestos cubren un significativo abanico de situaciones, que aconsejan considerarlos conforme a los epígrafes que se describen a continuación.

a. $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H2iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H2iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Este compuesto ternario representa una situación donde el ligando auxiliar contiene el sustituyente moderadamente voluminoso isopropilo en una posición adyacente del heterociclo imidazólico con respecto a su átomo dador N3 (conforme a la notación convencional):



El cristal de este compuesto, investigado a 153(2) K, contiene moléculas dinucleares centrosimétricas [(H₂O)(H2iPrim)Cu(μ₂-EGTA)Cu(H2iPrim)(H₂O)] y moléculas de agua no coordinadas (figura 56). Se trata de un cristal monoclinico, del grupo espacial P2₁/c y su estructura ha sido afinada hasta un valor de R₁ = 0.032 (tabla 14). El entorno hexacoordinado de cada centro metálico lo integran un semi-ligando EGTA, que actúa como quelante tetradentado-trípode [en conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical)], el ligando auxiliar H2iPrim, que aporta su nitrógeno “piridínico” como uno de los cuatro dadores más próximos al Cu(II), y un ligando aqua apical (tabla 15). El enlace más corto corresponde al formado con el ligando auxiliar, Cu1-N21 1.963(2) Å. Los enlaces *trans*-apicales corresponden a los formados con el ligando aqua apical (2.385(2) Å) y al enlace Cu1-O12(éter) 2.783(2) Å. Es interesante notar que el ángulo *trans* más lineal es el constituido con sendos dadores nitrogenados, N1-Cu1-N21(EGTA) 169.6°, mientras que el ángulo *trans* menos abierto implica al ligando aqua y al oxígeno éter, O1-Cu-O12 163.9°. El ángulo diedro entre el plano medio de los cuatro dadores más próximos al metal y aquel del anillo imidazólico del ligando auxiliar definen un ángulo de 36.0(1)°. Este valor puede compararse con los ángulos correspondientes en el compuesto análogo conteniendo imidazol (no sustituido) como ligando auxiliar, para el que se obtienen datos de 8.3(1)° y 32.8(1)° relativos a los centros metálicos penta- y hexa-coordinados, respectivamente. Parece claro que la naturaleza esencialmente σ del enlace Cu-N(imidazol) permite libre giro, optimizando un ángulo diedro entre los planos medios de los cuatro dadores más próximos al metal y del anillo imidazólico, de tal modo que se favorezca el desarrollo del cristal más apropiado. A este respecto, es interesante notar cómo en el compuesto que ahora se discute, el enlace N-H de H2iPrim forma un enlace de hidrógeno bastante robusto y abierto con una de las moléculas de agua no coordinadas (2.797(3) Å, 172.9°), mientras que en el compuesto análogo con

imidazol no sustituido, sendos ligandos Him actúan como dadores implicando su enlace N-H con un O(carboxilato) de un EGTA adyacente, como aceptor. El cristal ahora considerado consiste en una red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno donde todos los enlaces polares (N-H de H2iPrim u O-H de agua coordinada o no coordinada) están implicados en puentes de hidrógeno con átomos de oxígeno carboxilato o aqua, como aceptores (figura 57). Todos menos uno (O3-H3A \cdots O12#4, #1: -x+1, y-1/2, -z+1/2, 3.035 Å, 145.0°) de estos puentes son significativamente abiertos, con ángulos en el hidrógeno, comprendidos entre 172.9 y 177.1°, y distancias comprendidas entre 2.73 y 2.90 Å.

Tabla 14. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(H₂O)(H2iPrim)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(H2iPrim)(H₂O)] \cdot 4H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₆ H ₅₂ Cu ₂ N ₆ O ₁₆
Peso molecular	831.82
Temperatura (K)	153(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a (Å)	12.181(2)
b (Å)	10.416(2)
c (Å)	15.013(3)
α (°)	90
β (°)	108.09(3)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1810.7(6)
Z; densidad (g cm⁻³)	2; 1.526
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.251
F(000)	872
Dimensiones del cristal (mm³)	0.25 x 0.22 x 0.15
Reflexiones medidas / independientes	10563 / 4150
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4150 / 0 / 226
Bondad del ajuste sobre F²	0.824
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0324, wR ₂ = 0.0534
Mayores diferencias entre pico y hueco (e \cdot Å⁻³)	0.287 y -0.311

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en [(H₂O)(H₂iPrim)Cu(μ₂-EGTA)Cu(H₂iPrim)(H₂O)] · 4H₂O.

Cu(1)-N(21)	1.963(2)	N(21)-Cu(1)-O(8)	93.07(7)
Cu(1)-O(8)	1.981(1)	N(21)-Cu(1)-O(4)	100.13(7)
Cu(1)-O(4)	1.985(1)	O(4)-Cu(1)-O(8)	166.75(6)
Cu(1)-N(1)	2.021(2)	N(1)-Cu(1)-N(21)	169.63(7)
Cu(1)-O(1)	2.385(2)	O(8)-Cu(1)-N(1)	82.55(6)
Cu(1)-O(12)	2.783(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	84.24(6)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.945	N(21)-Cu(1)-O(1)	97.78(7)
		O(8)-Cu(1)-O(1)	91.67(6)
		O(4)-Cu(1)-O(1)	87.75(6)
		N(1)-Cu(1)-O(1)	91.75(6)
		N(21)-Cu(1)-O(12)	96.03(6)
		O(12)-Cu(1)-O(8)	95.78(6)
		O(12)-Cu(1)-O(4)	81.74(5)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	75.18(6)
		O(1)-Cu(1)-O(12)	163.92(5)
#1 -x+1, -y+1, -z+1			

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)··O(9)#1	0.74	2.08	2.818(2)	173.0
O(1)-H(1B)··O(5)#2	0.73	2.05	2.774(2)	175.6
N(23)-H(23)··O(3)	0.80	2.00	2.797(3)	172.9
O(2)-H(2A)··O(9)#3	0.91	1.93	2.840(2)	177.1
O(2)-H(2B)··O(4)	0.70	2.20	2.900(2)	172.8
O(3)-H(3A)··O(12)#4	0.72	2.59	3.035(2)	145.0
O(3)-H(3B)··O(2)#5	0.99	1.75	2.736(3)	175.0
#1 -x, y-1/2, -z+1/2; #2 -x, y+1/2, -z+1/2; #3 x, y-1, z; #4 -x+1, y-1/2, -z+1/2; #5 x, -y+1/2, z-1/2				

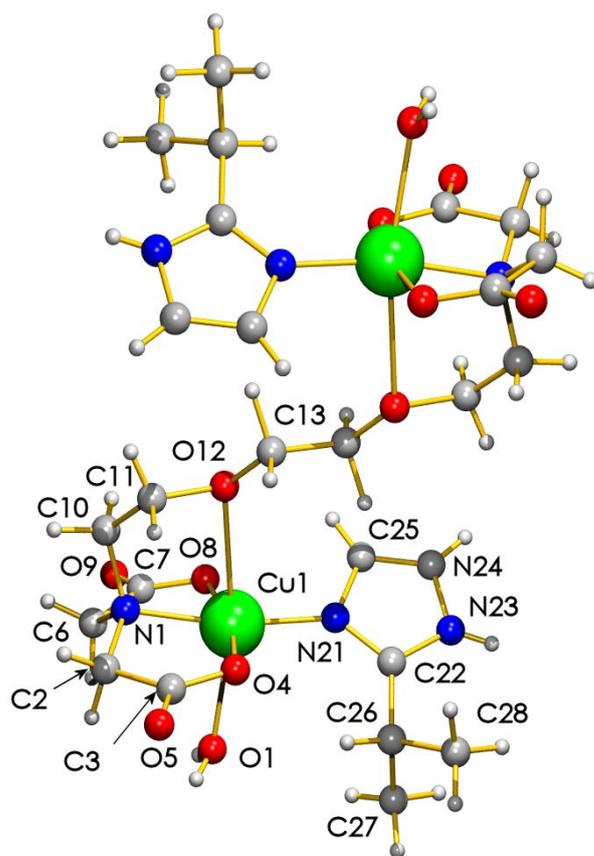


Figura 56. Unidad asimétrica de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H2iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H2iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

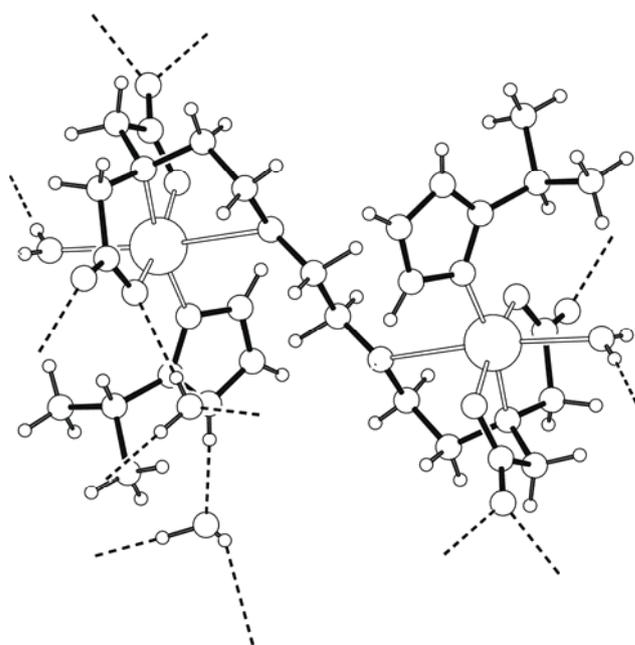


Figura 57. Contribución de los enlaces de hidrógeno en la construcción del cristal de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H2iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H2iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico (5.770 mg) muestra tres etapas (figura 58) que conducen a un residuo de 22.279% hacia 500 °C. La pérdida de peso experimental de la primera etapa (12.194%, 60-165 °C) es algo inferior a lo estimado para la completa eliminación de las seis moléculas de agua (dos en coordinación apical y cuatro no coordinadas). Sobre esta base, se puede ajustar una “fórmula-TG” (representativa para el comportamiento termogravimétrico observado) de tipo $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3.58\text{H}_2\text{O}$. El valor calculado correspondiente a la pérdida de 5.58 H_2O es de 12.196%, acorde con el porcentaje de pérdida de peso de esta primera etapa, en la que los espectros FT-IR de gases emitidos muestran sólo la eliminación de agua. Durante las segunda (165-315 °C) y tercera (315-470 °C) etapas se pierden H_2O , CO_2 , CO y N_2O o estos gases más NO, NO_2 y CH_4 (trazas), en proporción que sugiere la pirólisis solapada de los ligandos orgánicos y la formación de un residuo de CuO impuro (calculado 19.301%).

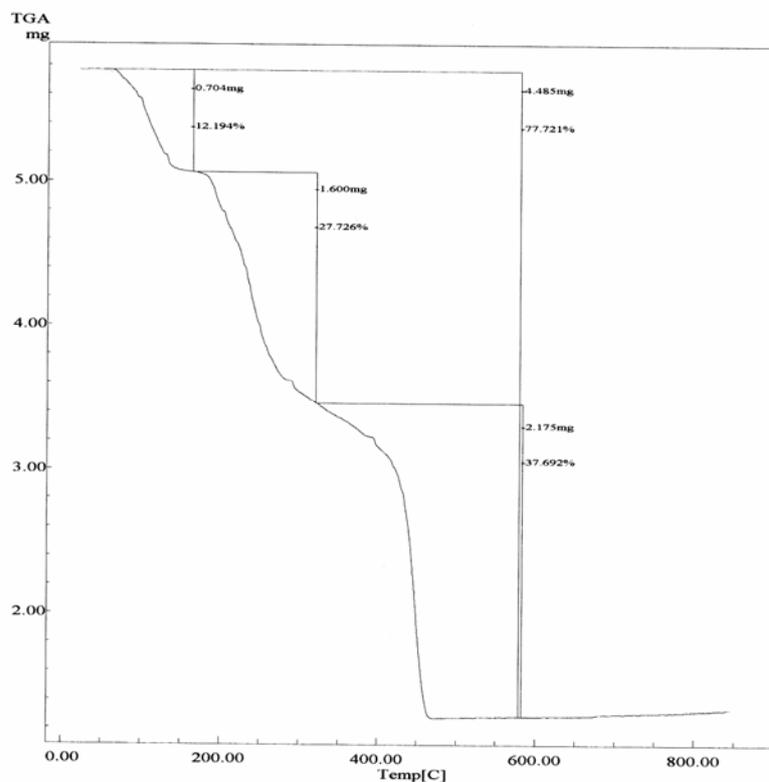


Figura 58. Análisis termogravimétrico de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}2\text{iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}2\text{iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro infrarrojo de este compuesto (figura 59) muestra, por encima de 3000 cm^{-1} , varias absorciones solapadas en una intensa banda, que incluyen los modos de tensión de las moléculas de agua (coordinadas y no coordinadas) y la tensión del enlace N-H de H2iPrim, al que puede adscribirse el pico a 3142 cm^{-1} . Hacia 3100 cm^{-1} se observa una banda que, probablemente, se deba a un sobretono o a una banda de combinación. Es interesante observar en esta región espectral la presencia de distintas bandas y hombros en zonas donde sólo cabe esperar las absorciones de las tensiones antisimétrica (hacia 3450 cm^{-1}) y simétrica (hacia 3250 cm^{-1}) debidas al agua, circunstancia que refleja de algún modo los efectos de la estructura del cristal sobre los referidos modos vibracionales de este cromóforo tipo AB_2 angular. Entre 3050 y 2800 cm^{-1} se observa un considerable número de picos debidos a modos de tensión asociados a los cromóforos CH, CH_2 y CH_3 . Entorno a 1600 y 1700 cm^{-1} se observa una importante banda con máximos a 1650 , 1614 y 1576 cm^{-1} . Esta banda debe incluir las absorciones esqueletal de anillo imidazólico, deformación de tijera del agua y tensión antisimétrica del grupo carboxilato, que pueden adscribirse a los referidos picos en el orden indicado. La deformación “en el plano” del N-H imidazólico produce un pico a 1498 cm^{-1} , no asignable a deformaciones de cromóforos alquílicos. La absorción de la tensión simétrica de grupos carboxilato se muestra como una intensa banda centrada a 1390 cm^{-1} . La presencia relevante de cromóforos alquílicos dificulta notoriamente la identificación de la banda del modo de tensión $\nu(\text{C-O-C})$ asociada a la función éter, observándose picos a 1112 , 1093 y 1067 cm^{-1} , que deben incluir la referida absorción. La deformación “fuera del plano” de los CH imidazólicos, $\pi(\text{C-H})$, se observa como un pico definido a 742 cm^{-1} .

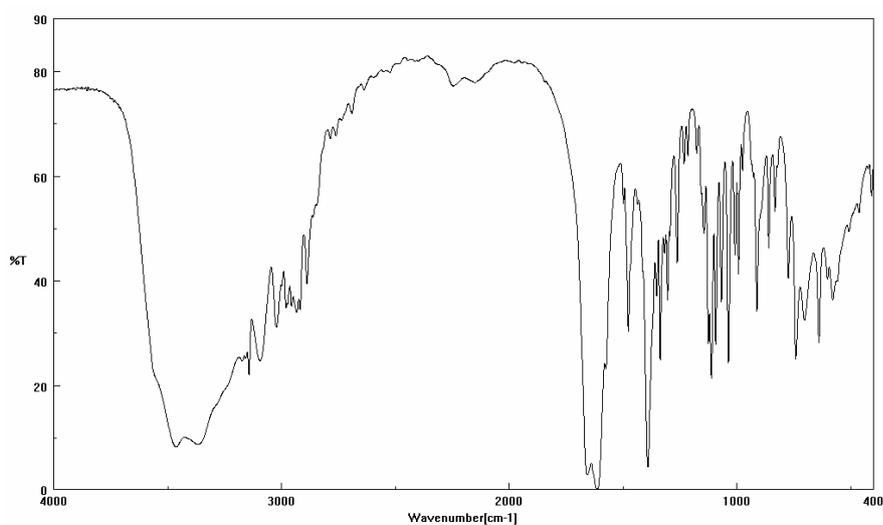


Figura 59. Espectro FT-IR de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}2\text{iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}2\text{iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro electrónico de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}2\text{iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}2\text{iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 60) muestra una banda d-d asimétrica con máxima absorción a 13700 cm^{-1} , mientras que el espectro RSE (figura 61) de una muestra policristalina, probablemente contaminada con trazas de otro metal, muestra, no obstante, un hábito típicamente axial con $g_{//} 2.27$ y $g_{\perp} 2.05$, consistente con un estado fundamental de tipo $d_{x^2-y^2}$ para el átomo de cobre(II) y acorde con cromóforos $\text{CuN}_2\text{O}_2+\text{O}+\text{O}$ que mantienen sus ejes moleculares locales significativamente desalineados. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética.

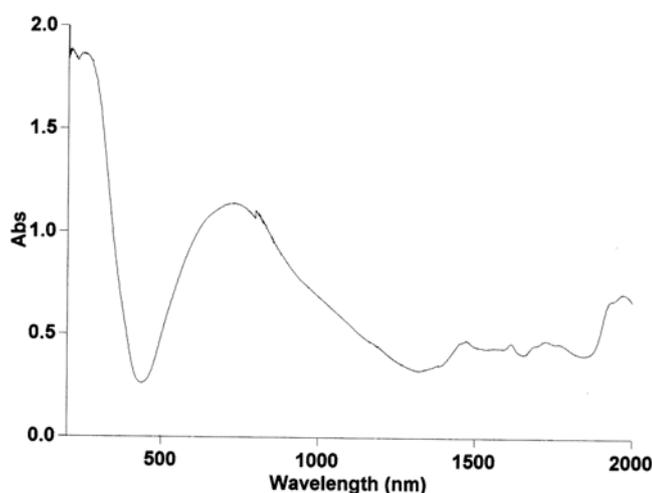


Figura 60. Espectro electrónico de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}2\text{iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}2\text{iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

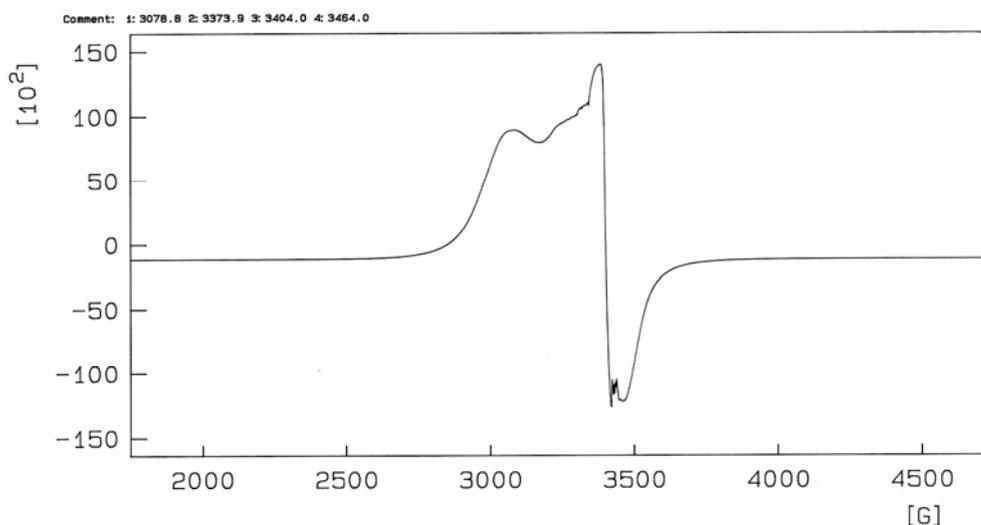
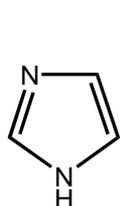


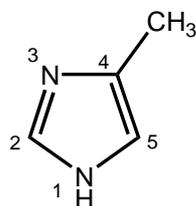
Figura 61. Espectro RSE de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

b. $[(\text{H}_5\text{Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_5\text{Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[(\text{H}_5\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_5\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

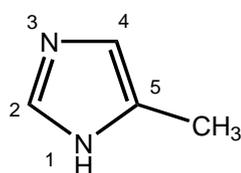
Los compuestos que ahora se describen fueron sintetizados con la intención de corroborar, una vez más, que el ligando H4/5Meim se coordina, en razón de la minimización del factor estérico, como H5Meim, de modo que produce el denominado isómero remoto, en vez del isómero adyacente que contendría coordinado el tautómero H4Meim:



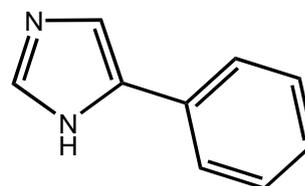
Imidazol



4-metilimidazol



5-metilimidazol



5-fenilimidazol

De hecho, esta circunstancia ha sido comprobada con anterioridad por nuestro grupo en un trabajo que, entre otras cosas, se ocupa de la estructura molecular y cristalina de $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H5Meim})(\text{H}_2\text{O})]$ [39]. Este compuesto es de naturaleza polímera, generando cadenas mediante puentes carboxilato *syn-anti*.

El compuesto $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (monoclínico, $P2_1/c$, $R_1 = 0.040$, 293(2) K, tabla 16, figura 62) consiste en un polímero de cadenas conteniendo unidades dinucleares centrosimétricas que se asocian por puentes carboxilatos de tipo *syn-anti* (figura 63), a uno y otro lado de la unidad. Esta asociación por coordinación genera una macroestructura 2D (figura 64) reforzada por pares de enlaces de hidrógeno, relacionados por simetría, de tipo $\text{N-H} \cdots \text{O}(\text{carboxilato})$ (2836(3) Å, 170°). Estas estructuras se asocian mediante la implicación del agua no coordinada, que establece puentes de hidrógeno $\text{O-H} \cdots \text{O}(\text{carboxilato})$ entre dos ligandos EGTA adyacentes, generando así una red 3D (figura 65). Cada centro metálico consiste en un cromóforo hexacoordinado tipo 4+1+1* (tabla 17) donde un semi-ligando EGTA actúa como quelante tetradentado-trípode en conformación *mer-NO₂+O*(éter, apical) y el ligando imidazólico complementa el conjunto de los cuatro dadores más próximos al Cu(II). Las distancias *trans*-apicales, distales, desiguales, están constituidas por un oxígeno carboxilato de un EGTA adyacente (Cu1-O9#1, #1 - x+2, y+1/2, -z+1/2, 2.437(2) Å) y el oxígeno éter (Cu1-O12, 2.705(2) Å). Los planos medios del ligando imidazólico y de los cuatro dadores más próximos al metal definen un ángulo diedro de 22.4°, comprendido entre el valor medio de este parámetro para el compuesto análogo con Him (valor medio 20.6°) y el compuesto relacionado, derivado de H2iPrim (36.0°). Esta secuencia se muestra de acuerdo con el creciente factor estérico de los correspondientes ligandos imidazólicos, según la serie Him < H5Meim < H2iPrim.

Tabla 16. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$
Peso molecular	703.64
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	1.54184
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	9.7229(4)
b (Å)	7.1121(5)
c (Å)	22.9214(13)
α (°)	90
β (°)	114.033(5)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1447.62(14)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.614
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.435
F(000)	728
Dimensiones del cristal (mm³)	0.40 x 0.32 x 0.12
Reflexiones medidas / independientes	3119 / 2941
Corrección de absorción	PSI-SCANS
Datos / restricciones / parámetros	2941 / 0 / 191
Bondad del ajuste sobre F²	1.101
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.1161$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.631 y -1.100

Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Cu(1)-N(21)	1.954(2)	N(21)-Cu(1)-O(4)	95.74(7)
Cu(1)-O(4)	1.963(2)	N(21)-Cu(1)-O(8)	96.51(7)
Cu(1)-O(8)	1.964(2)	O(4)-Cu(1)-O(8)	167.48(7)
Cu(1)-N(1)	2.012(2)	N(1)-Cu(1)-N(21)	168.99(8)
Cu(1)-O(9)#1	2.437(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	85.16(7)
Cu(1)-O(12)	2.705(2)	O(8)-Cu(1)-N(1)	83.32(7)
Cu(1)-Cu(1)#2	7.630	N(21)-Cu(1)-O(9)#1	100.09(8)
		O(4)-Cu(1)-O(9)#1	87.07(6)
		O(8)-Cu(1)-O(9)#1	88.25(7)
		N(1)-Cu(1)-O(9)#1	90.91(7)
		N(21)-Cu(1)-O(12)	93.10(7)
		O(4)-Cu(1)-O(12)	79.46(6)
		O(8)-Cu(1)-O(12)	102.42(7)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	76.24(6)
		O(9)#1-Cu(1)-O(12)	162.02(6)
#1 -x+2, y+1/2, -z+1/2; #2 -x+1, -y, -z			

Tabla 17 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(23)-H(23A)...O(5)#4	0.92	1.93	2.836(3)	169.8
O(1)-H(1A)...O(5)	0.91	2.00	2.860(3)	156.4
O(1)-H(1B)...O(8)#5	0.94	2.01	2.855(2)	148.6

#4 -x+1, -y+1, -z; #5 x-1, y, z

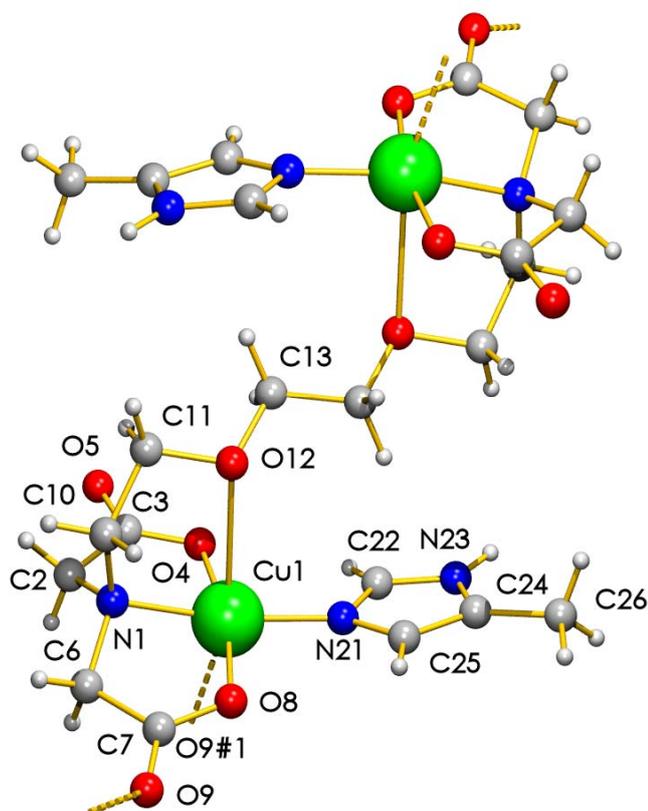


Figura 62. Fragmento de la cadena polímera del compuesto $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

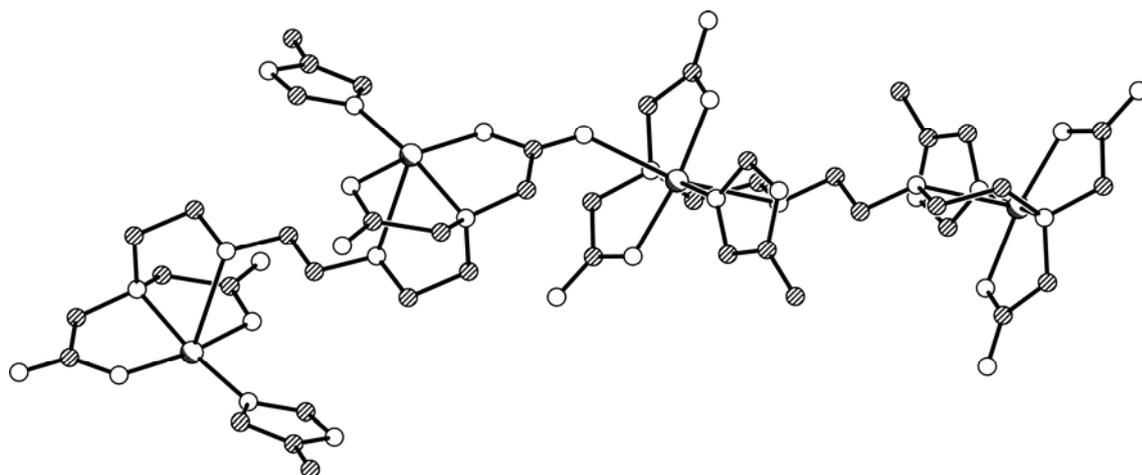


Figura 63. Cadena polimérica asociada por puentes carboxilato *syn-anti* en el cristal de $\{[(H5Meim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5Meim)] \cdot 2H_2O\}_n$.

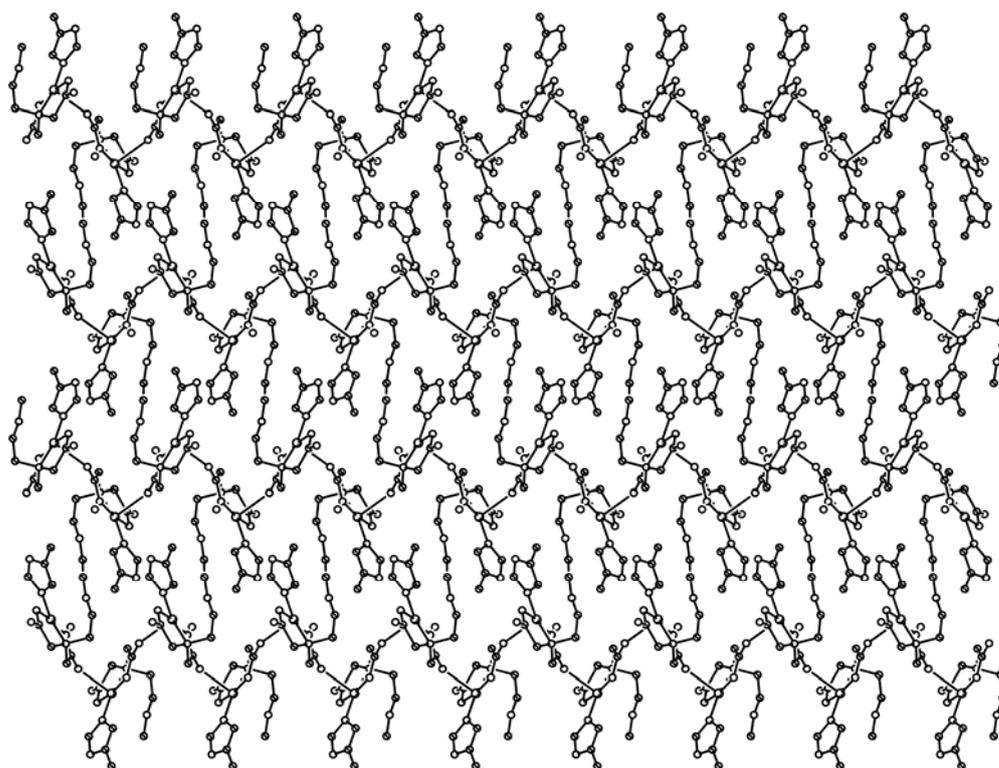


Figura 64. Estructura 2D polimérica reforzada por enlaces de hidrógeno simétricos de tipo N(imidazólico)-H \cdots O(carboxilato) en el cristal de $\{[(H5Meim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5Meim)] \cdot 2H_2O\}_n$.

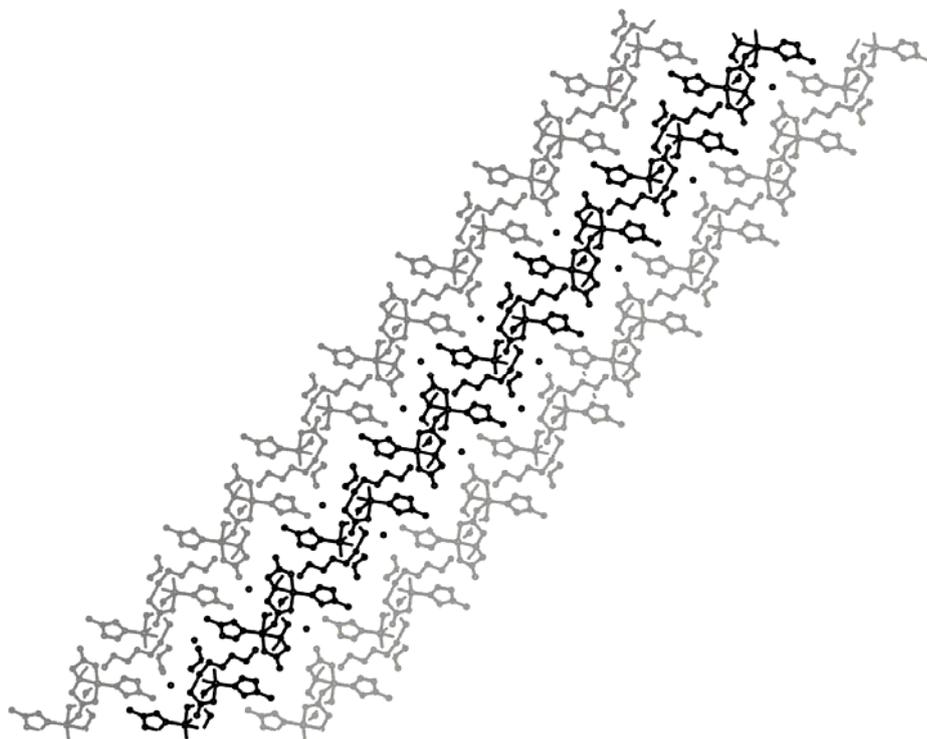


Figura 65. Asociación de capas poliméricas implicando a las moléculas de agua no coordinadas para generar una estructura 3D en el cristal de $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

El cristal de $\{[(\text{H5}\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5}\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (monoclínico, $P2_1/n$, $R_1 = 0.042$, 293(2) K, tabla 18, figura 66) consiste también en un polímero donde las unidades dinucleares se asocian por puentes carboxilato, de tipo *syn-anti*, para generar una estructura 2D (figura 67), reforzada por enlaces de hidrógeno tipo $\text{N-H} \cdots \text{O}(\text{carboxilato})$. A diferencia del compuesto análogo $\{[\text{Cu}_2(\text{EGTA})(\text{H5Meim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, en este caso el cristal contiene dos moléculas dinucleares centrosimétricas que no son equivalentes. Ambas moléculas contienen dos centros de Cu1 o de Cu2 que son de tipo octaédrico (tabla 19), asimétricamente alargado, $4+1+1^*$, donde las distancias *trans*-apicales son de tipo Cu-O(carboxilato adyacente) o de tipo Cu-O(éter). Los primeros son más cortos: Cu1-O42#1, 2.414(1) Å (#1 x, y-1, z) y Cu2-O12 2.506(1) Å. Los enlaces tipo Cu-O(éter) son Cu1-O31 2.677(1) Å y Cu2-O32 2.685(1) Å, respectivamente. Es interesante notar que, pese a la diferencia de 0.1 Å en los enlaces Cu-O(carboxilato adyacente), los enlaces Cu-O(éter) son muy similares entre sí. Los

ligandos H5 ϕ im son razonablemente planos y forman ángulos diedros con el plano medio de los cuatro dadores más próximos al metal que importan 17.9 y 23.3° para los entornos de las moléculas conteniendo átomos Cu1 o Cu2, respectivamente. En la macroestructura 2D, antes referida para este cristal, los grupos fenilo de estos ligandos apuntan a uno y otro lado de las láminas. Anillos fenilo pertenecientes a ligandos de Cu1 y de Cu2 de láminas adyacentes se implican en multiapilamientos π,π que conducen a una red 3D en donde las moléculas de agua no coordinada se alojan en canales (figura 68). Pese a que dos datos independientes de análisis elemental orgánico concuerdan con la fórmula pentahidrato de este compuesto, los datos de rayos X tomados a temperatura ambiente sólo permiten localizar los oxígenos de tres de estas moléculas de agua y no permiten encontrar sus correspondientes átomos de hidrógeno. Esta circunstancia indica una manifiesta labilidad del agua no coordinada.

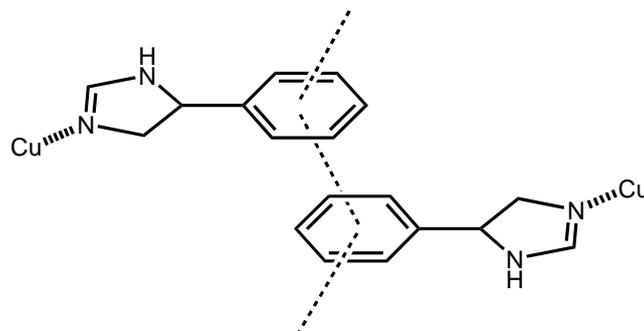
Tabla 18. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₃₆ Cu ₂ N ₆ O ₁₃
Peso molecular	839.75
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /n
a (Å)	22.953(3)
b (Å)	7.2211(11)
c (Å)	23.888(4)
α (°)	90
β (°)	106.571(3)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	3795.0(10)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.470
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.190
F(000)	1728
Dimensiones del cristal (mm³)	0.21 x 0.06 x 0.04
Reflexiones medidas / independientes	32798 / 8696
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	8696 / 0 / 479
Bondad del ajuste sobre F²	0.862
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.0773
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	2.964 y -0.753

Tabla 19. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$.

Cu(1)-N(61)	1.939(1)	Cu(2)-N(71)	1.915(1)	
Cu(1)-O(21)	1.959(1)	Cu(2)-O(41)	1.942(1)	
Cu(1)-N(1)	1.974(1)	Cu(2)-O(51)	1.964(1)	
Cu(1)-O(11)	1.983(1)	Cu(2)-N(2)	2.001(1)	
Cu(1)-O(42)#1	2.414(1)	Cu(2)-O(12)	2.506(1)	
Cu(1)-O(31)	2.677(1)	Cu(2)-O(32)	2.685(1)	
Cu(1)-Cu(1)	7.647	Cu(2)-Cu(2)	7.626	
N(61)-Cu(1)-O(21)	96.15(4)	N(71)-Cu(2)-O(41)	94.76(3)	
N(61)-Cu(1)-N(1)	169.74(4)	N(71)-Cu(2)-O(51)	96.28(3)	
O(21)-Cu(1)-N(1)	84.97(3)	O(41)-Cu(2)-O(51)	168.67(3)	
N(61)-Cu(1)-O(11)	96.43(4)	N(71)-Cu(2)-N(2)	170.43(4)	
O(21)-Cu(1)-O(11)	167.13(3)	O(41)-Cu(2)-N(2)	84.00(3)	
N(1)-Cu(1)-O(11)	83.13(4)	O(51)-Cu(2)-N(2)	85.53(3)	
N(61)-Cu(1)-O(42)#1	100.71(4)	N(71)-Cu(2)-O(12)	102.97(4)	
O(21)-Cu(1)-O(42)#1	84.52(3)	O(41)-Cu(2)-O(12)	90.30(3)	
N(1)-Cu(1)-O(42)#1	89.55(4)	O(51)-Cu(2)-O(12)	84.74(3)	
O(11)-Cu(1)-O(42)#1	90.47(4)	N(2)-Cu(2)-O(12)	86.54(3)	
N(61)-Cu(1)-O(31)	92.80(4)	N(71)-Cu(2)-O(32)	95.70(4)	
O(21)-Cu(1)-O(31)	78.46(3)	O(41)-Cu(2)-O(32)	103.48(4)	
N(1)-Cu(1)-O(31)	77.40(3)	O(51)-Cu(2)-O(32)	77.97(3)	
O(11)-Cu(1)-O(31)	103.61(4)	N(2)-Cu(2)-O(32)	75.44(3)	
O(42)#1-Cu(1)-O(31)	159.31(3)	O(12)-Cu(2)-O(32)	155.80(3)	
#1 x, y-1, z				
D-H...A				
	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(62)-H(62)··O(22)#5	0.86	1.94	2.7995(13)	172.7
N(72)-H(72)··O(52)#6	0.86	1.93	2.7845(13)	175.7
N(72)-H(72)··O(52)#6	0.86	1.93	2.7845(13)	175.7
N(62)-H(62)··O(22)#5	0.86	1.94	2.7995(13)	172.7
#5 -x+1, -y-1, -z; #6 -x, -y, -z				

Tabla 19 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$.



Interacciones- π,π de apilamiento en $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$	
Anillo fenilo (Cu1) / Anillo fenilo (Cu1)	Intermolecular
Código de simetría	$1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$
	$1/2+x, 5/2-y, 1/2+z$
dc-c (Å) / α (°)	4.13 / 2.51
	3.88 / 2.51
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.48 / 31.91
	3.42 / 30.81
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.51 / 32.54
	3.33 / 28.34

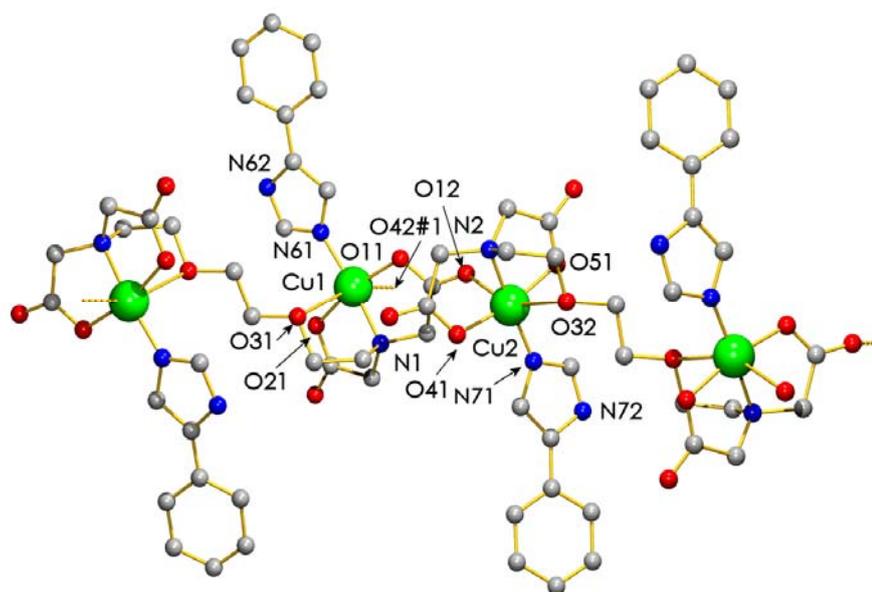


Figura 66. Fragmento de la cadena polimérica del compuesto $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$. Moléculas de agua no coordinada y átomos de hidrógeno omitidos por claridad.

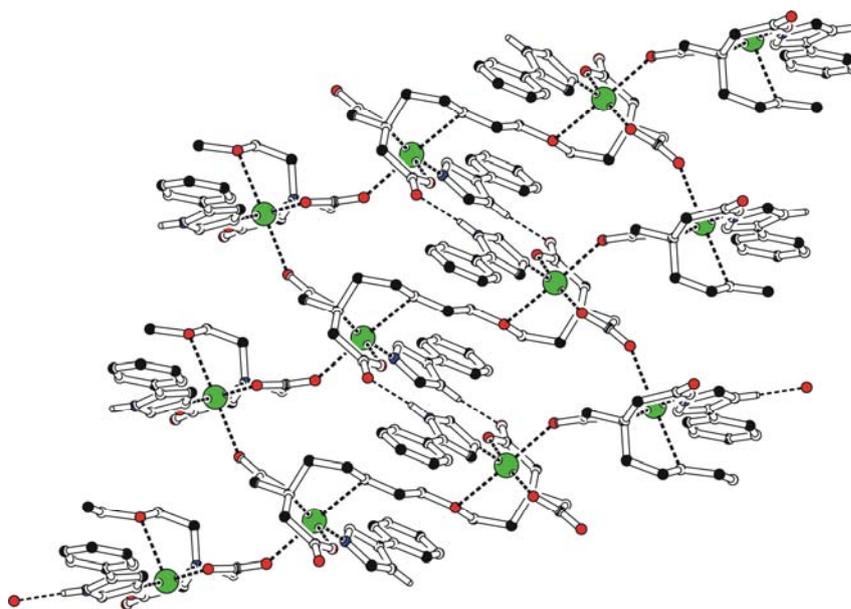


Figura 67. Estructura 2D polimérica por asociación de unidades dinucleares por puente carboxilato en el cristal de $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$.

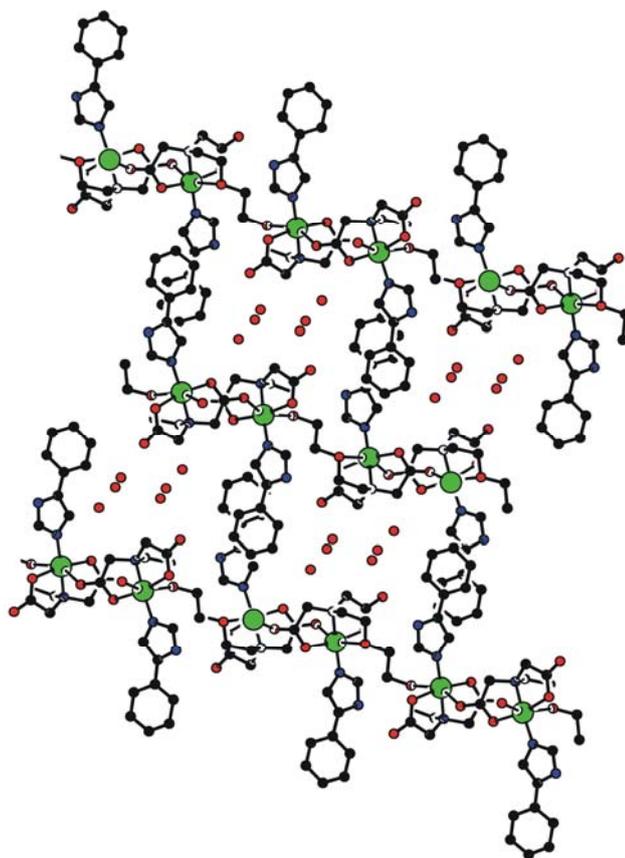


Figura 68. Asociación de láminas 2D por multiapilamientos π,π entre grupos fenilo de ligando H5φim en el cristal de $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$. Las moléculas de agua no coordinada se alojan en canales en la estructura 3D formada.

El análisis termogravimétrico de $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 69) muestra tres etapas de pérdida de peso. La primera (105-180 °C) corresponde sólo a la pérdida de agua, con un porcentaje (5.298%) muy próximo al calculado para la pérdida de dos moléculas de agua (5.121%). Las dos etapas restantes (180-285 °C y 285-470 °C) producen CO_2 y H_2O o estos gases más CO , CH_4 (trazas) y óxidos de nitrógeno (N_2O , NO , NO_2), correspondiendo a la pirólisis de los ligandos orgánicos que conduce a la formación de CuO (experimental 21.300 %, calculado 22.609%). En contraste, el análisis termogravimétrico de $\{[(\text{H5}\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5}\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 70) revela que la muestra investigada en corriente de aire seco conduce a un peso estable que se mantiene así hasta los 185 °C. A partir de aquí, las tres etapas pirolíticas (185-255 °C, 255-360 °C y 360-500 °C) producen CO_2 y H_2O , estos gases más CO y N_2O o los referidos gases más NO , NO_2 y trazas de CH_4 , conduciendo a un residuo de CuO hacia 630 °C (experimental 20.181%, calculado 20.009%). Es interesante notar que este compuesto pierde toda el agua no coordinada en atmósfera de aire seco, lo que debe ser tenido en cuenta en relación con la labilidad apuntada en el estudio cristalográfico (*vide supra*).

El espectro IR del compuesto $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 71) muestra una ensanchada absorción hacia 3450 cm^{-1} , con dos picos definidos a 3493 y 3415 cm^{-1} . Ambas absorciones deben adscribirse a los efectos de la simetría del cristal sobre el modo de tensión antisimétrica de la molécula de agua, esperado hacia 3450 cm^{-1} . Un suave hombro próximo a 3250 cm^{-1} corresponde al modo de tensión simétrico del H_2O , cuya deformación de tijera se observa como un pico intenso a 1617 cm^{-1} . La tensión del N-H imidazólico puede corresponderse con un pico a 3144 cm^{-1} . Una serie de picos entre 3000 y 2800 cm^{-1} corresponden a modos de tensión de los cromóforos alquílicos presentes en el compuesto. A 1656 cm^{-1} aparece un pico que

probablemente es de origen esquelético, asociado al ligando imidazólico. La tensión antisimétrica de grupos carboxilato se observa como un pico a 1591 cm^{-1} y el correspondiente modo simétrico absorbe en una banda con picos a 1400 y 1385 cm^{-1} . Es bien sabido que el modo de tensión simétrica de grupos carboxilato es poco influenciado por interacciones intermoleculares, por lo que los dos picos asociados a la banda próxima a 1400 cm^{-1} deben interpretarse como una diferenciación de dos categorías de grupos carboxilato, monodentado y puente *syn-anti*, en consonancia con lo establecido por el estudio cristalográfico. Nuevamente se hace difícil asignar una banda al modo $\nu(\text{C-O-C})$ de la función éter, observándose una banda de mediana intensidad a 1120 cm^{-1} seguida de dos picos a 1095 y 1070 cm^{-1} . El espectro IR del compuesto $\{[(\text{H5}\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5}\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 72) muestra una banda intensa, ensanchada y asimétrica, con máxima absorción a 3422 cm^{-1} y un hombro cerca de 3250 cm^{-1} , correspondientes a los modos de tensión antisimétrica y simétrica, respectivamente, de moléculas de agua. La forma de esta banda es característica de muestras apreciablemente hidratadas, en razonable concordancia con la fórmula pentahidrato establecida para este compuesto por datos de análisis elemental. La tensión $\nu(\text{N-H})$ del ligando imidazólico produce un pico a 3158 cm^{-1} , mientras que la deformación “en el plano” $\delta(\text{N-H})$ se observa como un pico a 1497 cm^{-1} . Entre 3050 y 2800 cm^{-1} se observan bandas asignables a los modos de tensión del cromóforo C-H aromático y de los cromóforos alquílicos presentes en el compuesto. Dos picos definidos a 755 y 686 cm^{-1} son asignables a la deformación “fuera del plano”, $\pi(\text{C-H})$ de aromáticos. Próximo a 1600 cm^{-1} se observa una intensa absorción, con picos a 1656 , 1618 y 1597 cm^{-1} , que deben tener un origen esquelético o de los modos de deformación de tijera del agua y de tensión antisimétrica de grupos carboxilato, respectivamente. El modo de tensión simétrica de grupos carboxilato produce una banda definida a 1398 cm^{-1} que, en este caso, no permite apreciar diferencias en los grupos carboxilatos presentes en este

compuesto. Nuevamente, el modo de tensión $\nu(\text{C-O-C})$ asociado a la función éter puede absorber en la banda definida a 1133 cm^{-1} o en otras menos intensas, a 1118 , 1097 o 1070 cm^{-1} .

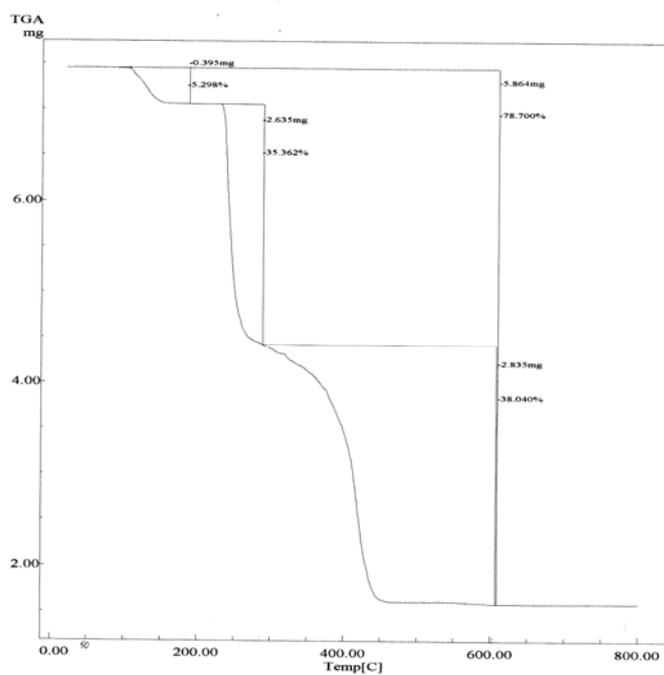


Figura 69. Análisis termogravimétrico de $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Curva de TG en función de la temperatura.

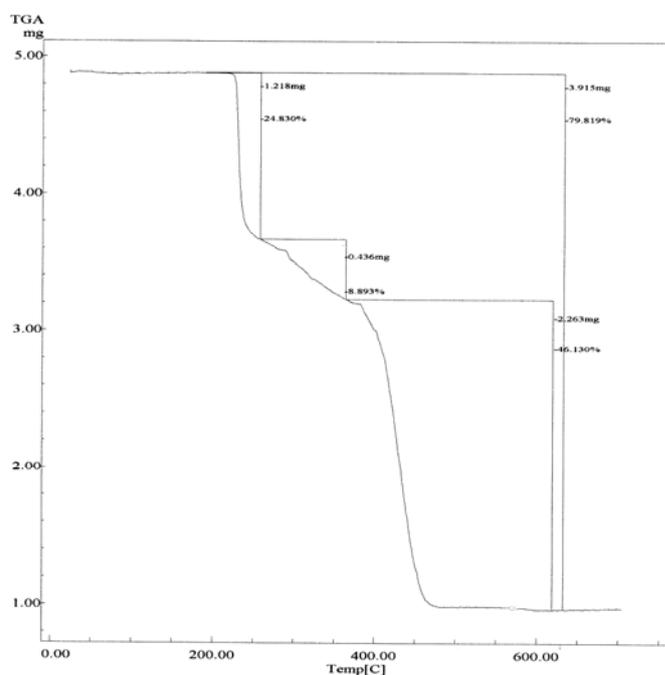


Figura 70. Análisis termogravimétrico de $\{[(\text{H5}\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5}\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$. Curva de TG en función de la temperatura.

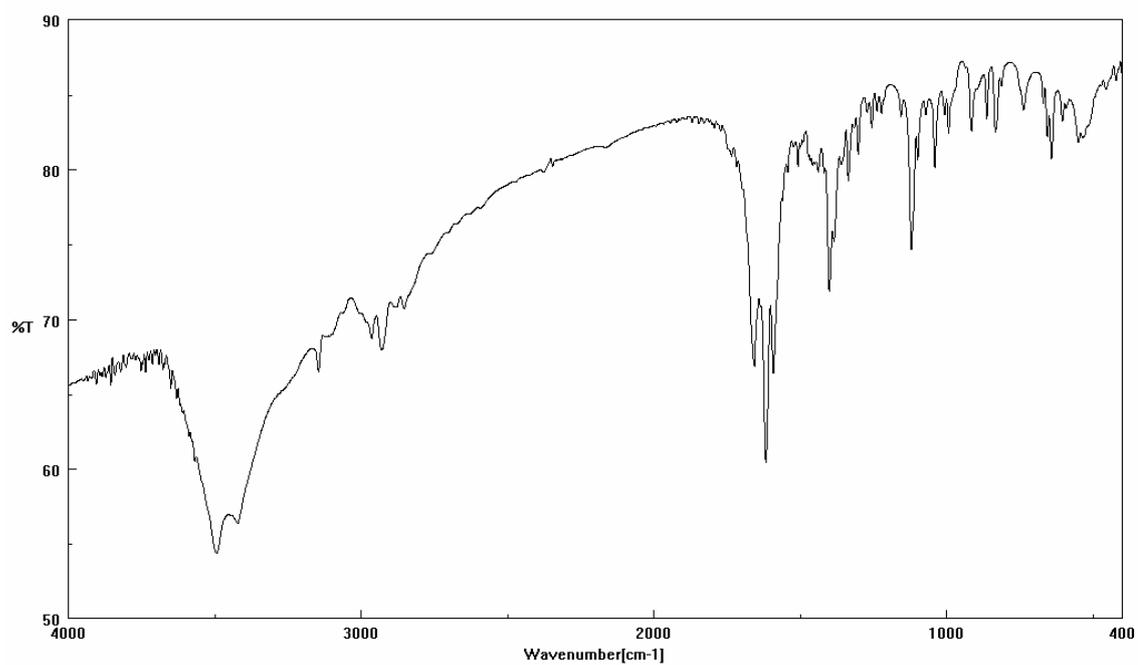


Figura 71. Espectro FT-IR de $\{[(H5Meim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5Meim)] \cdot 2H_2O\}_n$. * bandas asignables a $\nu_{as}(C-O-C)$.

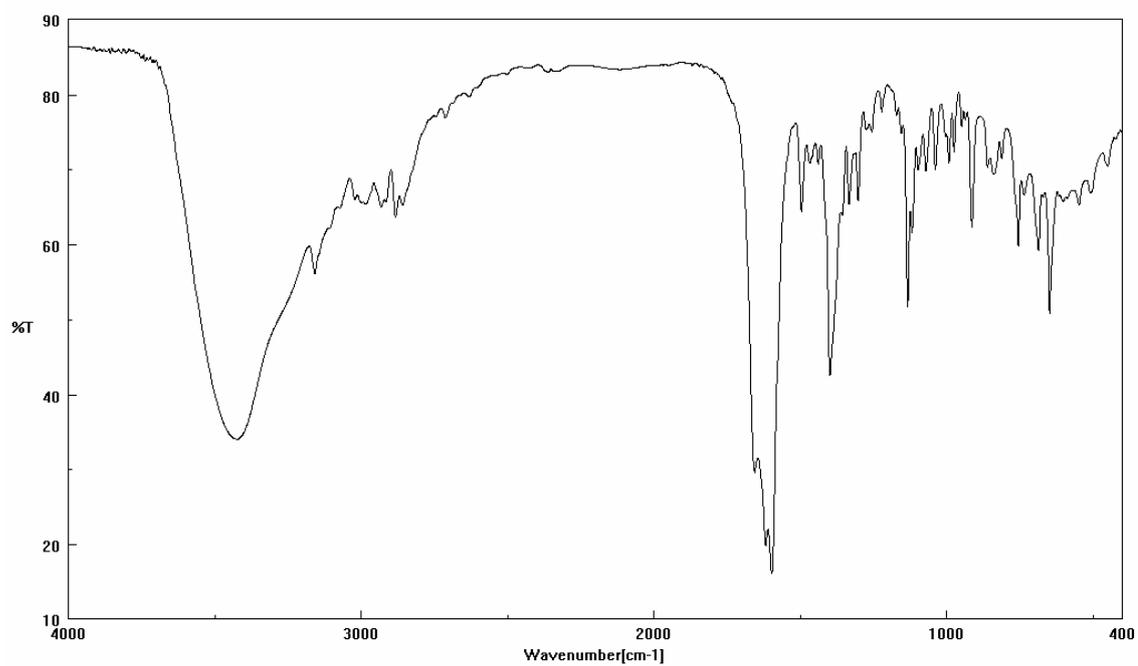


Figura 72. Espectro FT-IR de $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$. * bandas asignables a $\nu_{as}(C-O-C)$.

Los espectros electrónicos de ambos compuestos aquí considerados (figuras 73 y 74) son extraordinariamente similares entre sí, mostrando una banda d-d algo asimétrica con máximos de absorción a 14685 cm^{-1} . También son extremadamente similares los espectros RSE de sus muestras policristalinas (figuras 75 y 76), ambos de tipo quasi-isotrópico, con $g_{1/2} 2.12\pm 0.01$. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.76\text{ MB}$ para el compuesto con H5Meim y $\mu_{\text{Cu}} = 1.78\text{ MB}$ para el compuesto con H5 ϕ im.

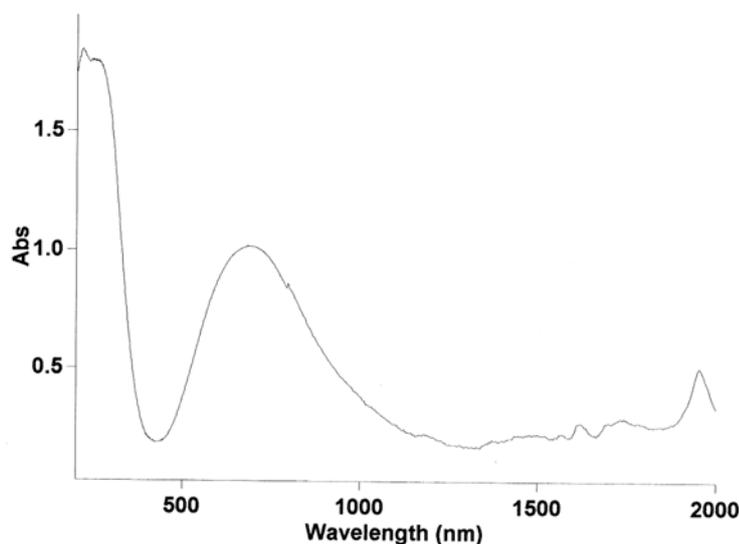


Figura 73. Espectro electrónico de $\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

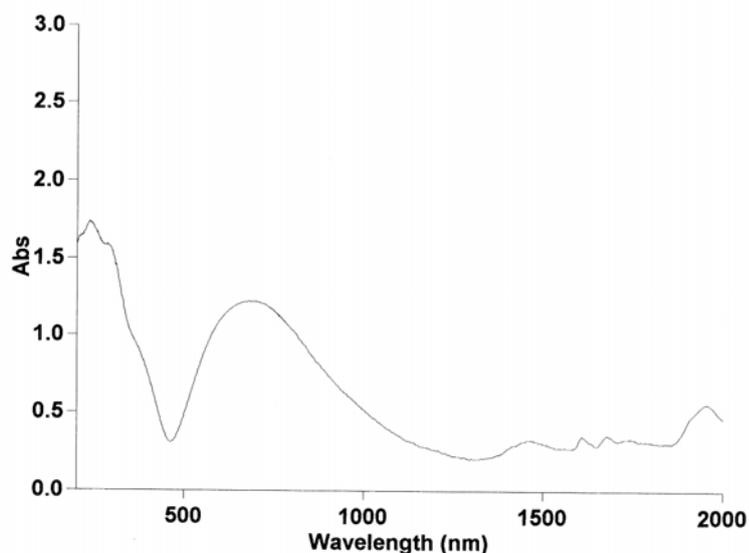


Figura 74. Espectro electrónico de $\{[(\text{H5}\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5}\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$.

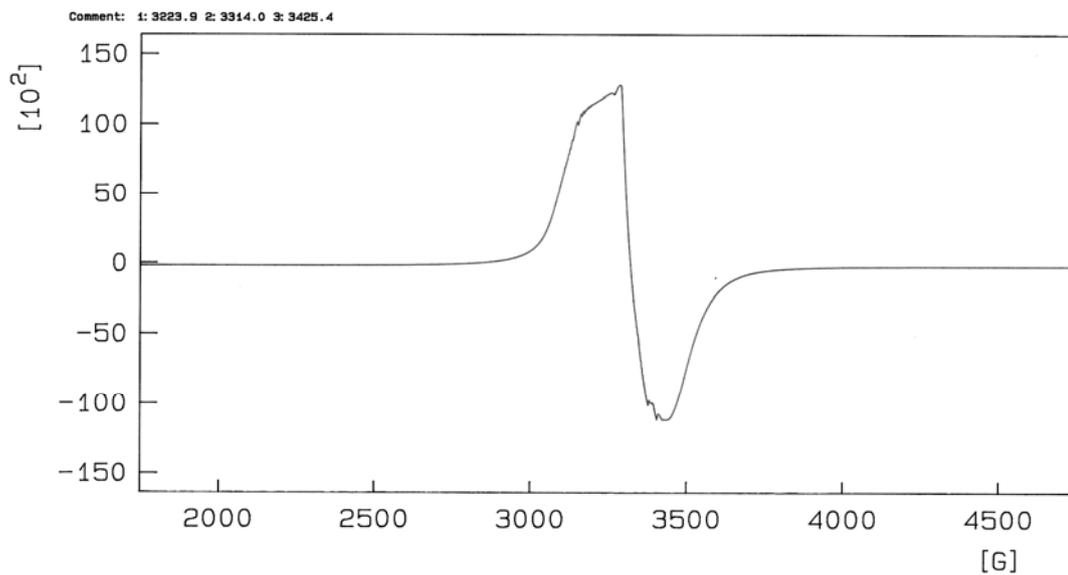


Figura 75. Espectros RSE de $\{[(H5Meim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5Meim)] \cdot 2H_2O\}_n$.

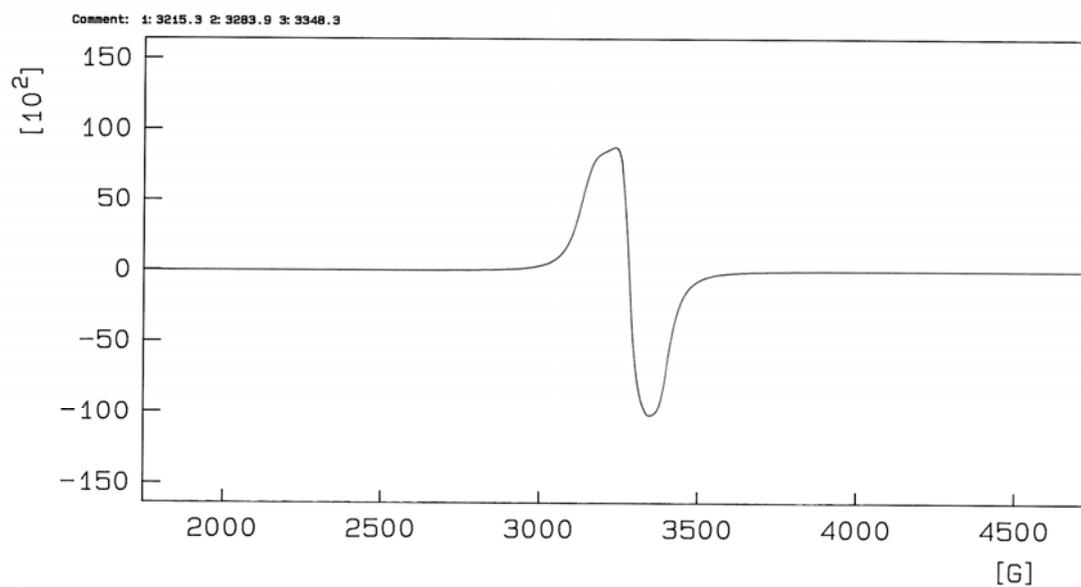
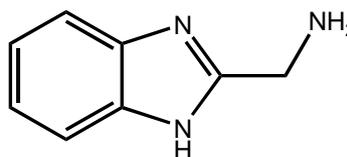
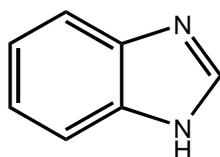


Figura 76. Espectros RSE de $\{[(H5\phi im)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H5\phi im)] \cdot 3H_2O\}_n$.

En la presente Tesis Doctoral se aportan dos compuestos donde, además de la hexacoordinación del metal, se da la circunstancia común de contener bencimidazol (Hbim) o un derivado de éste como ligando auxiliar monodentado. En un estudio anterior, producido por nuestro Grupo de Investigación, se hizo una detallada descripción de síntesis, estructura y propiedades del polímero diaqua(iminodiacetato)cobre(II) y del compuesto molecular aqua(bencimidazol)(iminodiacetato)cobre(II) [40] donde se pormenorizan las analogías y diferencias entre el imidazol y sus análogos o el bencimidazol, como ligandos auxiliares del quelato Cu(IDA).



Bencimidazol (Hbim) 2-aminometilbencimidazol (H2AMBim)

c. $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

El compuesto $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ y su estructura, resuelta con datos tomados a 293(2) K, ha sido afinada hasta $R_1 = 0.027$ (tabla 20). Se trata de una molécula centrosimétrica donde la hexacoordinación de cada centro de cobre(II) se completa por el carácter tetradentado trípole de un semi-ligando EGTA, en conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical), además de un

ligando Hbim y un ligando aqua apical (figura 77), que establece un enlace Cu1-O1 de 2.349(1) Å, sensiblemente más corto que el enlace *trans*-apical Cu-O(éter) 2.707(1) Å. El enlace Cu1-N1 formado con Hbim es el más corto de los enlaces coordinados (1.960(1) Å). El entorno de coordinación del metal es, por consiguiente, de tipo octaédrico asimétricamente alargado o 4+1+1* (tabla 21). Este entorno es bastante próximo a la coordinación 4+1 establecida para [Cu(IDA)(Hbim)(H₂O)] donde el quelante IDA adopta la conformación *mer*-NO₂, el ligando Hbim ocupa una posición entre las cuatro más próximas al metal y el ligando aqua apical forma un enlace de 2.36(1) Å. En el nuevo compuesto el ángulo diedro definido entre el plano medio del ligando auxiliar y el plano medio de los cuatro dadores más próximos al metal es de 41.1°, aún más abierto que el valor de este ángulo (31.3°) para el compuesto ternario análogo con IDA como quelante. El compuesto que ahora nos ocupa carece de interacciones π,π de apilamiento entre anillos aromáticos y construye una red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno donde el enlace N-H de Hbim interacciona con el oxígeno de la molécula no coordinada de agua, correspondiente a una unidad asimétrica adyacente (figura 78). Las moléculas de agua coordinada y no coordinada de cada unidad asimétrica implican sus átomos de hidrógeno con oxígenos carboxilato de moléculas adyacentes del complejo, dándose la circunstancia de que el oxígeno O12 no coordinado actúa doblemente como aceptor, mientras los oxígenos O21 y O22 del otro brazo acetato de cada semi-ligando EGTA aceptan un hidrógeno procedente de agua no coordinada o del ligando aqua.

Tabla 20. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{14}$
Peso molecular	811.74
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	11.508(2)
b (Å)	10.4882(19)
c (Å)	15.151(3)
α (°)	90
β (°)	109.544(3)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1723.3(6)
Z; densidad (g cm⁻³)	2; 1.564
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.309
F(000)	840
Dimensiones del cristal (mm³)	0.70 x 0.54 x 0.19
Reflexiones medidas / independientes	21549 / 4187
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4187 / 0 / 226
Bondad del ajuste sobre F²	1.054
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0266$, $wR_2 = 0.0661$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.313 y -0.295

Tabla 21. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(1)	1.960(1)	N(1)-Cu(1)-O(11)	92.59(6)
Cu(1)-O(11)	1.973(1)	N(1)-Cu(1)-O(21)	99.80(6)
Cu(1)-O(21)	1.981(1)	O(11)-Cu(1)-O(21)	167.61(5)
Cu(1)-N(11)	2.010(1)	N(1)-Cu(1)-N(11)	169.73(6)
Cu(1)-O(1)	2.349(1)	O(11)-Cu(1)-N(11)	82.96(6)
Cu(1)-O(31)	2.707(1)	O(21)-Cu(1)-N(11)	84.86(5)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.617	N(1)-Cu(1)-O(1)	92.57(6)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	91.97(5)
		O(21)-Cu(1)-O(1)	87.21(5)
		N(11)-Cu(1)-O(1)	96.82(6)
		N(1)-Cu(1)-O(31)	95.87(5)
		O(11)-Cu(1)-O(31)	99.79(5)
		O(21)-Cu(1)-O(31)	79.36(5)
		N(11)-Cu(1)-O(31)	75.88(5)
		O(1)-Cu(1)-O(31)	165.17(5)
#1 -x+2, -y+1, -z+1			

Tabla 21 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en [(H₂O)(Hbim)Cu(μ₂-EGTA)Cu(Hbim)(H₂O)] · 2H₂O.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)··O(12)#2	0.77	1.98	2.736(2)	168.7
O(1)-H(1B)··O(22)#3	0.69	2.02	2.7069(19)	174.4
N(2)-H(2)··O(2)#4	0.78	1.99	2.769(2)	169.2
O(2)-H(2A)··O(12)#2	0.78	1.97	2.754(2)	177.9
O(2)-H(2B)··O(21)#3	0.74	2.23	2.9628(19)	176.0
O(2)-H(2B)··O(21)#3	0.74	2.23	2.9628(19)	176.0
O(2)-H(2A)··O(12)#2	0.78	1.97	2.754(2)	177.9
N(2)-H(2)··O(2)#4	0.78	1.99	2.769(2)	169.2
O(1)-H(1B)··O(22)#3	0.69	2.02	2.7069(19)	174.4
O(1)-H(1A)··O(12)#2	0.77	1.98	2.736(2)	168.7

#2 -x+1, y+1/2, -z+1/2; #3 -x+1, y-1/2, -z+1/2; #4 x+1, y, z

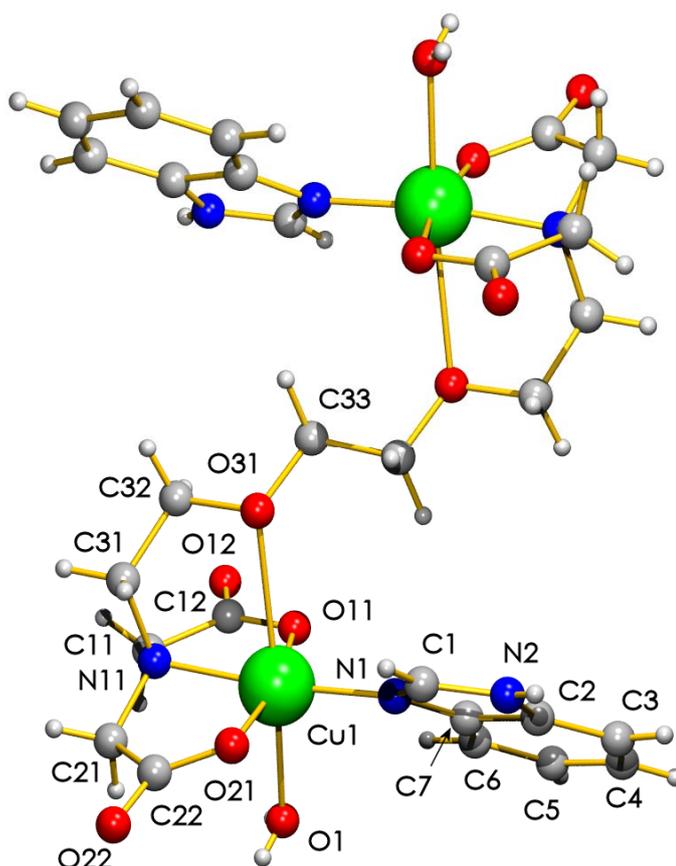


Figura 77. Unidad asimétrica de [(H₂O)(Hbim)Cu(μ₂-EGTA)Cu(Hbim)(H₂O)] · 2H₂O. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

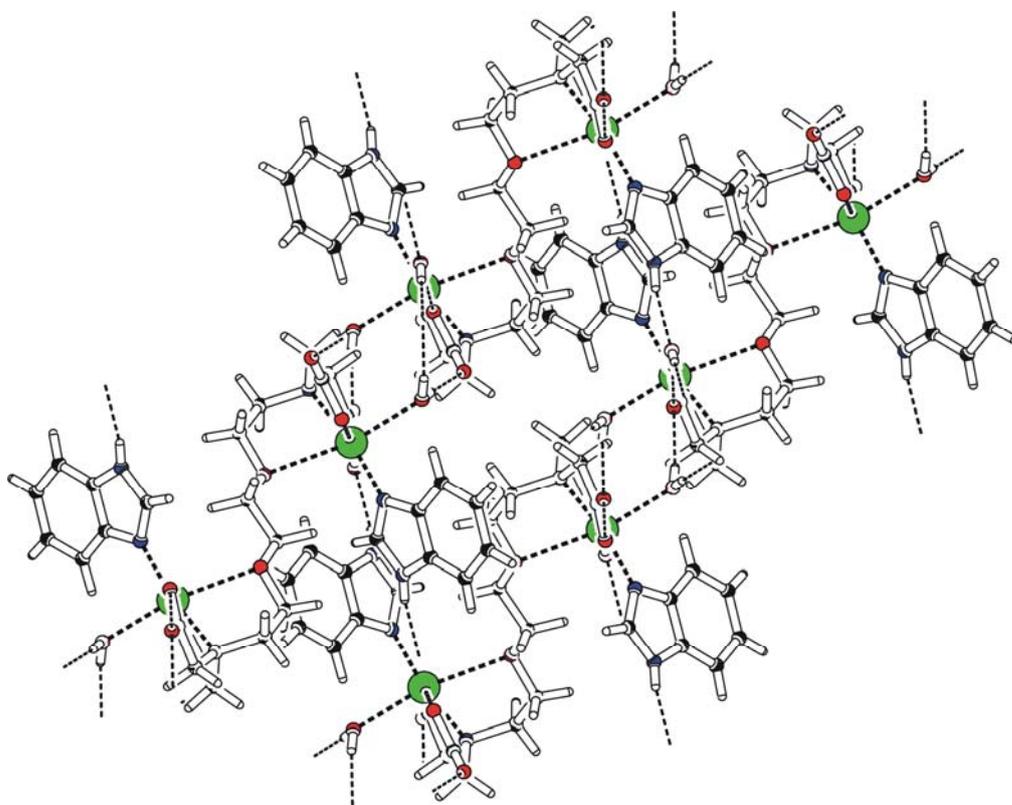


Figura 78. Red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno en el cristal de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El cristal de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (triclínico, grupo espacial P-1) pierde agua con relativa facilidad, por lo que fue investigado a 100(2) K, afinándose su estructura hasta un valor de $R_1 = 0.033$ (tabla 22). Se trata de una molécula centrosimétrica, donde la coordinación tipo 4+1+1* resulta del carácter tetradentado trípode de cada semi-ligando EGTA, complementado por un ligando 2-aminometilbencimidazolio(1+), que actúa como monodentado por un nitrógeno imidazólico, y además, por un ligando cloro apical (figura 79). El enlace Cu-N(bencimidazólico) es (1.974(2) Å) el más corto del entorno de coordinación (tabla 23) y comparable al enlace Cu-N(Hbim) del compuesto análogo, descrito antes. En realidad, ambos

compuestos manifiestan un extraordinario parecido estructural, con la no desdeñable diferencia de que en el compuesto que ahora nos ocupa el enlace Cu-O(éter), de 2.557(1) Å, es significativamente más corto y el enlace *trans*-apical a éste Cu-Cl (2.822(1) Å) es claramente menor que la suma de los radios de van der Waals para el cobre (1.40 Å) y para el cloro (valor medio 1.80 Å). Otra interesante diferencia estructural surge de la contribución del grupo 2-amoniometil con un enlace N-H··O(carboxilato) intra-molecular interligandos (2.785(2) Å, 155.8°). El ángulo diedro entre los planos medios de la parte bencimidazol de H₂2AMbim y el definido por los cuatro dadores más próximos al metal es de 47.8°. Pese al alto estado de hidratación de este compuesto, la agrupación bencimidazólica implica sus dos anillos en interacciones π,π entre pares de ligandos catiónicos, que se disponen casi en paralelo ($\alpha = 0.79^\circ$), en orientación opuesta, apreciablemente deslizados (β o $\gamma = 21.63$ ó 22.05°) y a una distancia interplanar $d_{\pi,\pi} = 3.30$ Å. Estas interacciones π,π conducen a la formación de cadenas en el cristal (figura 80), que, mediante interacciones N-H··Cl (3.234(2) Å, 159.9°) generan macroestructuras 2D (figura 81). Adicionales interacciones de tipo N-H··O(carboxilato) (2.756(2) Å, 171.4°) y N-H··O(agua) (2.762(2) Å, 171.1°), además de la implicación asumible del agua no coordinada, contribuyen finalmente a generar un entramado 3D de enlaces de hidrógeno. Este complicado sistema de enlaces de hidrógeno incluye también dos interacciones de tipo O-H··Cl (3.220(2) Å, 174.8° y 3.154(2) Å, 174.5°). Aunque se han descrito estructuras con H₂AMbim (neutro) como quelante bidentado para el cobre(II), la base de datos CSD no aporta antecedente alguno donde el catión 2-amoniometilbencimidazolío(1+) actúe como ligando.

Tabla 22. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{20}$
Peso molecular	1050.86
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a (Å)	9.2733(5)
b (Å)	11.1143(6)
c (Å)	12.1534(7)
α (°)	63.5610(10)
β (°)	82.6000(10)
γ (°)	79.5350(10)
Volumen (Å ³)	1101.30(11)
Z; densidad (g cm ⁻³)	1; 1.584
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.172
F(000)	548
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.31 x 0.28 x 0.08
Reflexiones medidas / independientes	12954 / 5011
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5011 / 0 / 280
Bondad del ajuste sobre F²	1.048
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0329, wR ₂ = 0.0868
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å ⁻³)	0.502 y -0.803

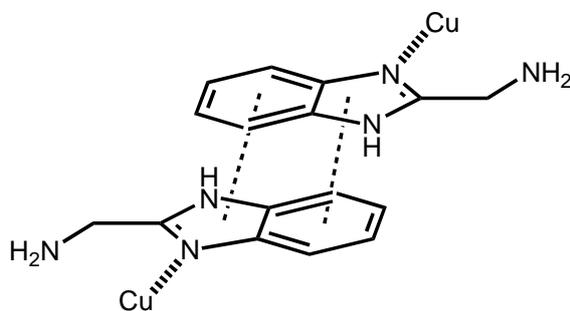
Tabla 23. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(14)	1.974(2)	N(14)-Cu(1)-O(4)	97.18(6)
Cu(1)-O(4)	1.978(1)	N(14)-Cu(1)-O(8)	96.08(6)
Cu(1)-O(8)	1.981(1)	O(4)-Cu(1)-O(8)	166.74(6)
Cu(1)-N(1)	2.007(2)	N(14)-Cu(1)-N(1)	171.36(7)
Cu(1)-O(12)	2.557(1)	O(4)-Cu(1)-N(1)	82.93(6)
Cu(1)-Cl(1)	2.822(1)	O(8)-Cu(1)-N(1)	84.04(6)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.311	N(14)-Cu(1)-O(12)	92.57(6)
		O(4)-Cu(1)-O(12)	94.80(5)
		O(8)-Cu(1)-O(12)	85.09(5)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	78.82(6)
		N(14)-Cu(1)-Cl(1)	98.68(5)
		O(4)-Cu(1)-Cl(1)	91.63(4)
		O(8)-Cu(1)-Cl(1)	85.87(4)
		N(1)-Cu(1)-Cl(1)	89.95(5)
		O(12)-Cu(1)-Cl(1)	166.25(4)
#1 -x+1,-y,-z+1			

Tabla 23 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(16)-H(16)··O(2W)	0.84	1.92	2.762(2)	171.1
N(24)-H(24A)··O(5)#2	0.83	1.94	2.756(2)	171.4
N(24)-H(24B)··O(8)	0.84	1.99	2.785(2)	155.8
N(24)-H(24C)··Cl(1)#3	0.82	2.45	3.234(2)	159.9
O(1W)-H(1A)··O(2W)	0.85	2.11	2.950(3)	172.6
O(1W)-H(1B)··O(5W)#4	0.85	2.01	2.865(4)	178.5
O(2W)-H(2A)··O(4)#5	0.86	2.03	2.890(2)	172.0
O(2W)-H(2B)··O(2W)#6	0.85	2.02	2.860(4)	169.8
O(3W)-H(3A)··O(1W)	0.87	2.00	2.787(3)	149.7
O(3W)-H(3B)··Cl(1)#2	0.90	2.32	3.220(2)	174.8
O(4W)-H(4A)··O(9)	0.84	1.92	2.756(2)	176.8
O(4W)-H(4B)··Cl(1)#3	0.85	2.30	3.154(2)	174.5
O(5W)-H(5A)··O(4W)	0.85	1.88	2.731(2)	175.4
O(5W)-H(5B)··O(9)#7	0.92	1.87	2.778(2)	169.2

#2 $x-1, y, z$; #3 $-x+1, -y+1, -z$; #4 $x, y+1, z$; #5 $-x+1, -y+1, -z+1$; #6 $-x, -y+1, -z+1$;
#7 $-x+1, -y, -z$



Interacciones- π, π de apilamiento en $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.	
Anillo 5, H ₂ 2AMBim / Anillo C ₆ , H ₂ 2AMBim	Intermolecular
Código de simetría	1-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.55 / 0.79
dc _j - \perp P _i (Å) / β (°)	3.29 / 21.63
dc _i - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.30 / 22.05

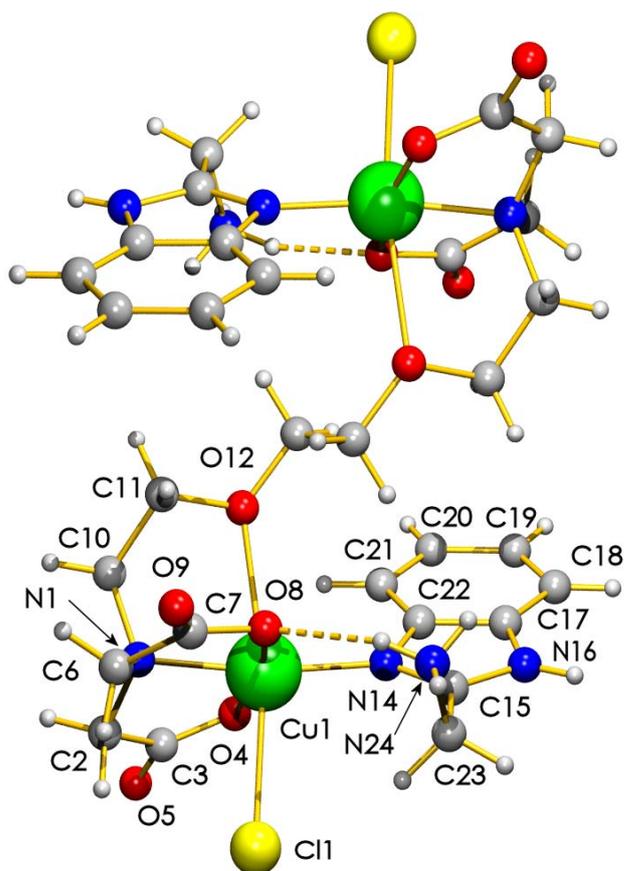


Figura 79. Unidad asimétrica de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

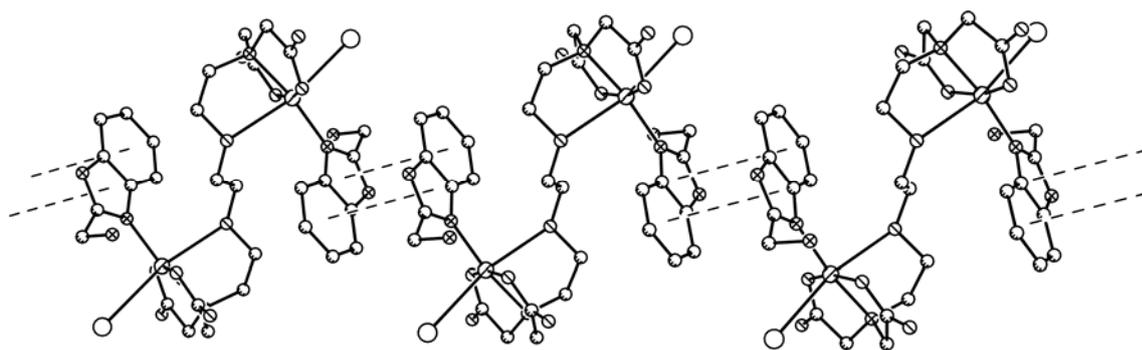


Figura 80. Cadena formada por asociación de moléculas complejas mediante apilamiento π, π entre ligandos H_2AMBim en el cristal de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

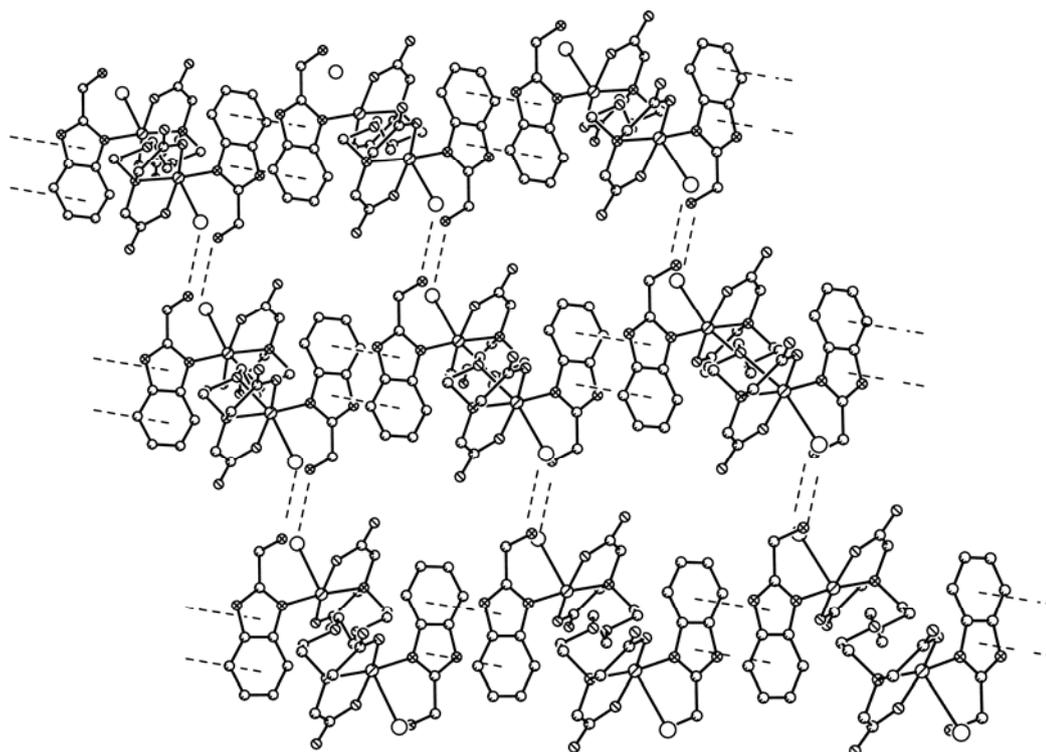


Figura 81. Construcción de una superestructura 2D por cooperación del apilamiento π,π y de interacciones $N-H\cdots Cl$ entre ligandos $H_22AMBim$ en el cristal de $[Cl(H_22AMBim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H_22AMBim)Cl] \cdot 10H_2O$.

El análisis termogravimétrico de $[(H_2O)(Hbim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(Hbim)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ revela tres etapas de pérdida de peso (figura 82). En la primera (45-160 °C), que corresponde sólo a la pérdida de agua, el porcentaje experimental de pérdida de peso es 8.189%, próximo al calculado para la eliminación de 4 H_2O (8.877%), revelando que el agua no coordinada y el ligando aqua apical se pierden en procesos solapados, como suele ser habitualmente observado. Las otras dos etapas (160-250 y 250-390 °C) son debidas a la pirólisis de los ligandos orgánicos, que conducen a un residuo de CuO (experimental 19.276%, calculado 19.599%). La primera etapa pirolítica produce H_2O , CO_2 y CO , mientras que la segunda produce estos gases más N_2O y NO , por lo que la descomposición pirolítica probablemente se inicie afectando a $EGTA$. La curva termogravimétrica de $[Cl(H_22AMBim)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(H_22AMBim)Cl] \cdot 10H_2O$ (figura 83) es claramente más compleja, mostrando hasta seis etapas comprendidas entre temperatura ambiente y 950

°C. En la primera etapa (20-175 °C) se pierde sólo agua, con un porcentaje experimental 9.055% próximo al calculado para una fórmula pentahidrato (9.376%), peso molecular 960.76. Esta circunstancia pone de manifiesto la labilidad del decahidrato que, en corriente de aire seco, pierde aproximadamente la mitad de su contenido en agua, no coordinada. Las etapas pirolíticas de los ligandos producen inicialmente CO₂ y H₂O, manifestando después la pérdida de NH₃ y óxidos de nitrógeno (N₂O, NO y NO₂) además de trazas de CO y CH₄. La pérdida de peso acumulada en las cuatro primeras etapas (una de eliminación de agua y tres pirolíticas) conduce a un residuo a 610 °C (experimental 21.835%), razonablemente próximo al calculado para la formación del oxiclورو Cu₂OCl₂ (calculado 22.274%). Este producto se descompone térmicamente de tal manera que, a 950 °C, el residuo observado (experimental 14.025%) es incluso algo inferior a lo estimado para la formación de CuO (calculado 16.559%).

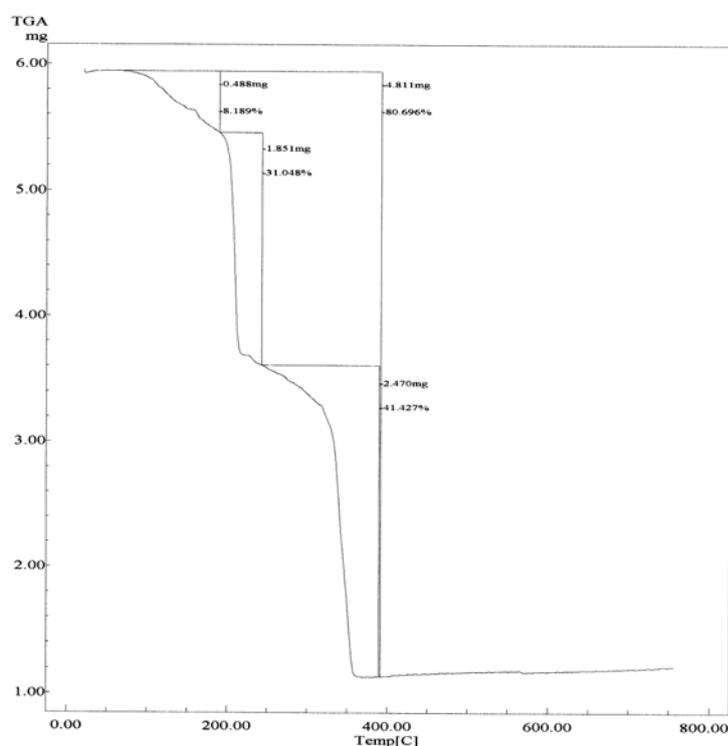


Figura 82. Análisis termogravimétrico de [(H₂O)(Hbim)Cu(μ₂-EGTA)Cu(Hbim)(H₂O)] · 2H₂O. Curva de TG en función de la temperatura.

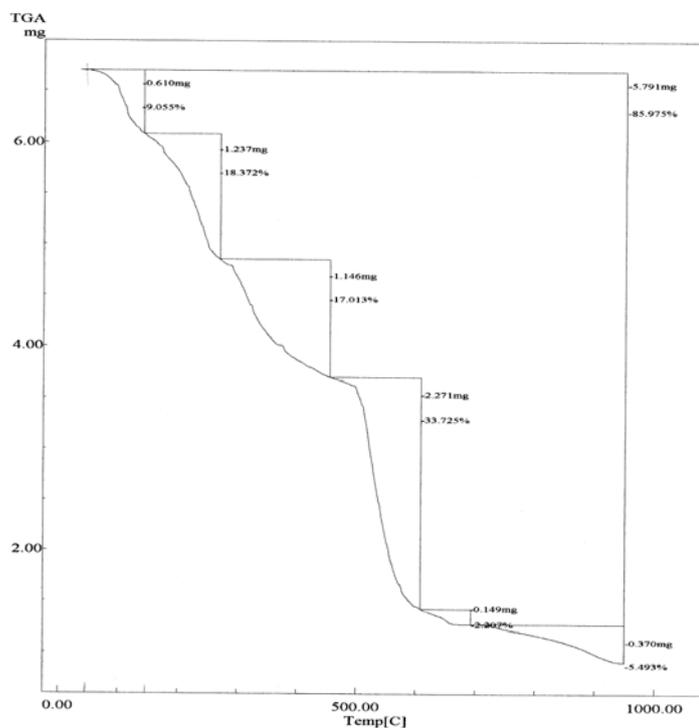


Figura 83. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro IR de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 84) muestra, en la región de más altos números de onda, una banda intensa y algo asimétrica que incluye las tensiones antisimétrica y simétrica del agua (coordinada y no coordinada), algo afectada por los efectos de la simetría del cristal. Entorno a 3000 cm^{-1} se observan una considerable cantidad de picos, que deben incluir la tensión $\nu(\text{N-H})$ del ligando Hbim a 3142 cm^{-1} , así como tensiones $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos en dos picos próximos a 3050 cm^{-1} , tensión antisimétrica de grupos metileno ($2991, 2969$ y 2921 cm^{-1}) y las correspondientes tensiones simétricas ($2899, 2881$ y 2849 cm^{-1}). Entre 1800 y 2000 cm^{-1} , una pequeña serie de picos pone de manifiesto la presencia de cromóforos aromáticos. Una intensa banda, algo asimétrica, próxima a 1600 cm^{-1} , incluye la deformación de tijera del agua (hombro hacia 1625 cm^{-1}) y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato (1615 cm^{-1}), además de bandas esqueléticas.

La deformación “en el plano” del enlace N-H de Hbim debe ser responsable de un pequeño pico a 1544 cm^{-1} , mientras que el pico pronunciado a 1506 cm^{-1} es probablemente debido a un modo esquelético de este ligando aromático. La presencia de aromáticos se confirma también por dos picos muy próximos a 768 y 757 cm^{-1} , debidos a la deformación “fuera del plano” de sus correspondientes enlaces C-H. En este espectro, la tensión simétrica de grupos carboxilato produce la intensa banda definida a 1395 cm^{-1} , mientras que la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C debe ser responsable de una de las bandas definidas a 1123 , 1097 ó 1073 cm^{-1} , sin que se pueda aventurar una interpretación segura al respecto. El espectro FT-IR del compuesto $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (figura 85), altamente hidratado, muestra, por encima de 3000 cm^{-1} , una intensa absorción centrada a 3434 cm^{-1} , con un hombro próximo a 3240 cm^{-1} , que corresponden a los modos de tensión antisimétrica y simétrica de las moléculas de agua. Próximos a 3000 cm^{-1} se observa una amplia serie de picos, que incluye tensiones de los cromóforos C-H aromático y CH_2 . La presencia de cromóforos aromáticos queda bastante disimulada en el intervalo espectral de 1800 a 2000 cm^{-1} , donde debe esperarse una serie de débiles picos. La deformación de tijera del agua produce una intensa absorción centrada hacia 1620 cm^{-1} , que enmascara otras relevantes contribuciones como modos esqueléticos de cromóforos aromáticos, la tensión antisimétrica de grupos carboxilato y la deformación del cromóforo amónico $-\text{NH}_3^+$. Este cromóforo debe también contribuir a la serie de bandas observadas entre 3000 y 2500 cm^{-1} . La deformación “en el plano” del cromóforo N-H imidazólico debe ser responsable de una muy débil absorción a 1521 cm^{-1} . El modo de tensión simétrica de grupos carboxilato produce una intensa y definida banda a 1384 cm^{-1} , mientras que la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C, asociado a la función éter, debe ser responsable de la banda definida a 1086 cm^{-1} .

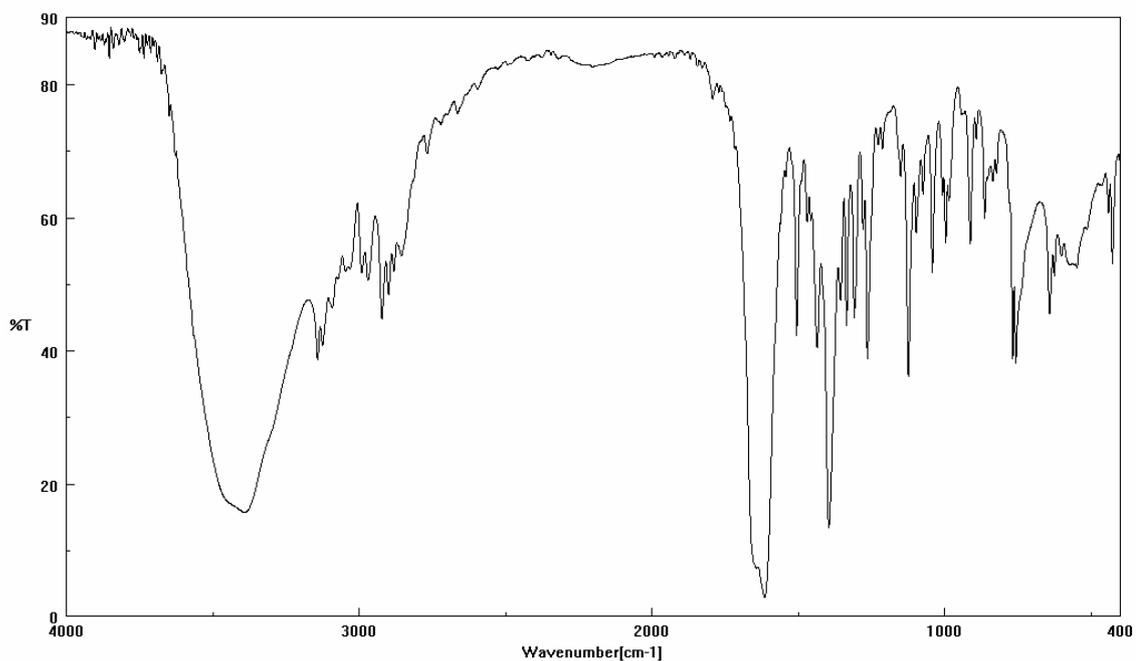


Figura 84. Espectro FT-IR de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

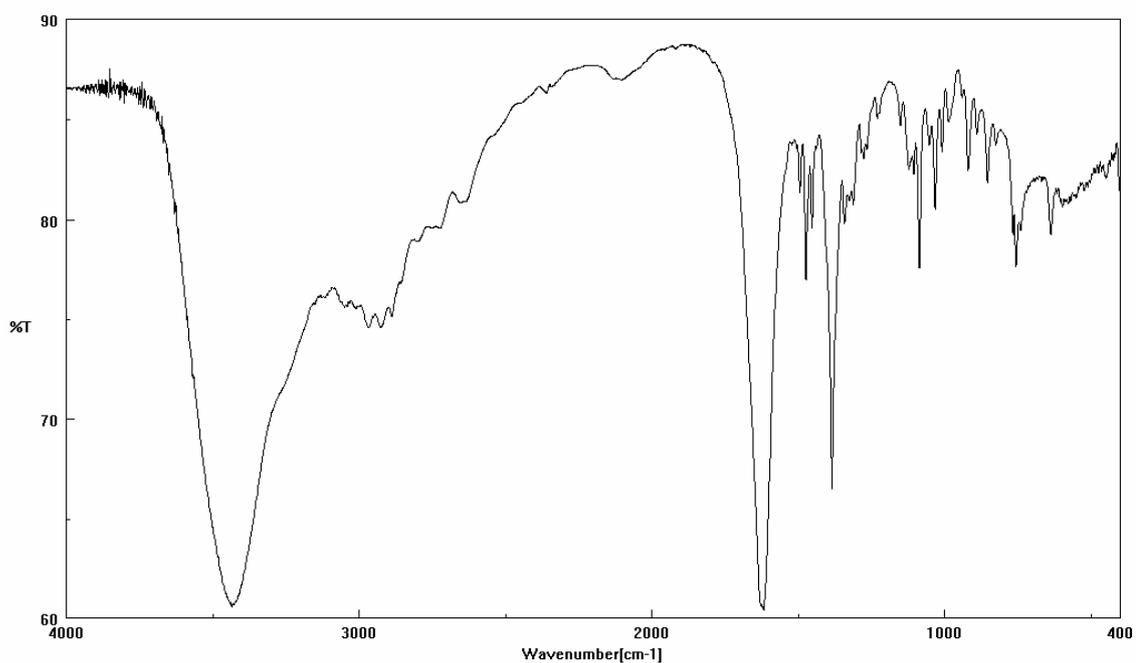


Figura 85. Espectro FT-IR de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

Los espectros electrónicos de los compuestos que ahora se consideran (figuras 86 y 87) producen una banda d-d asimétrica, con máxima absorción hacia 13700 cm^{-1} , con un hombro próximo a 12000 cm^{-1} . Muestras policristalinas de estos compuestos dan un espectro RSE (figuras 88 y 89) de tipo axial, con $g_{//}$ 2.26 ± 0.01 y g_{\perp} próximo a 2.06, acorde con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ para Cu(II) así como con el desalineamiento de los cromóforos. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.74\text{ MB}$ para el compuesto con Hbim. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética para el compuesto con H₂2AMbim.

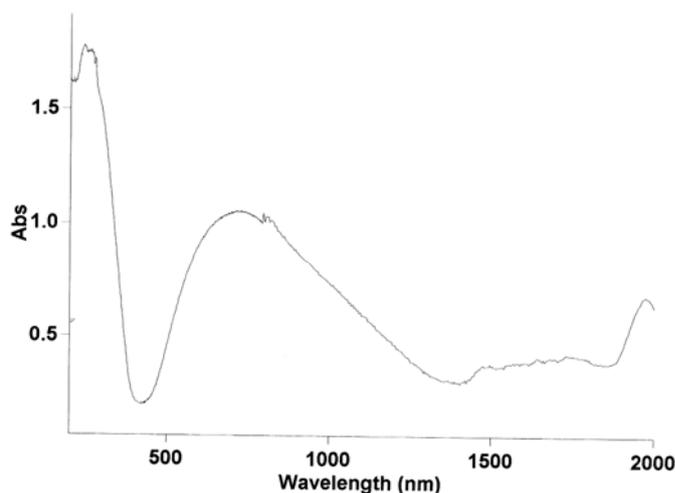


Figura 86. Espectro electrónico de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

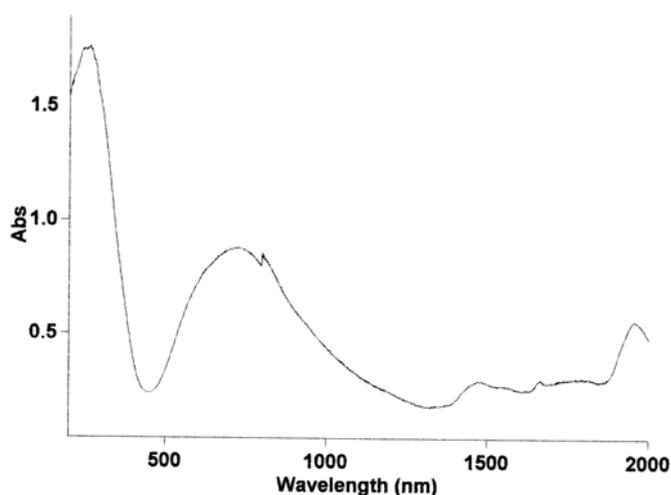


Figura 87. Espectro electrónico de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

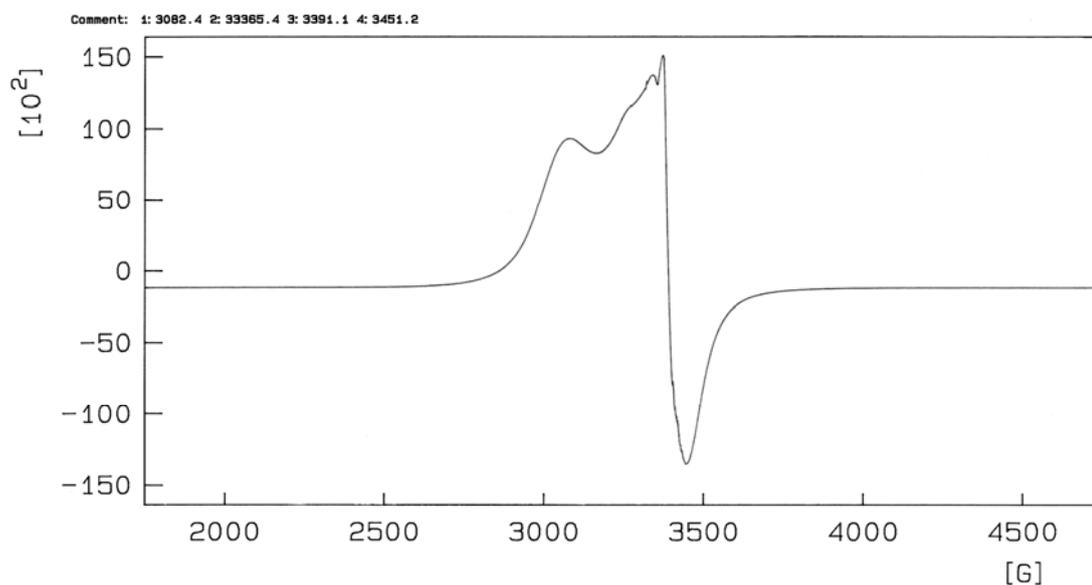


Figura 88. Espectro RSE de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

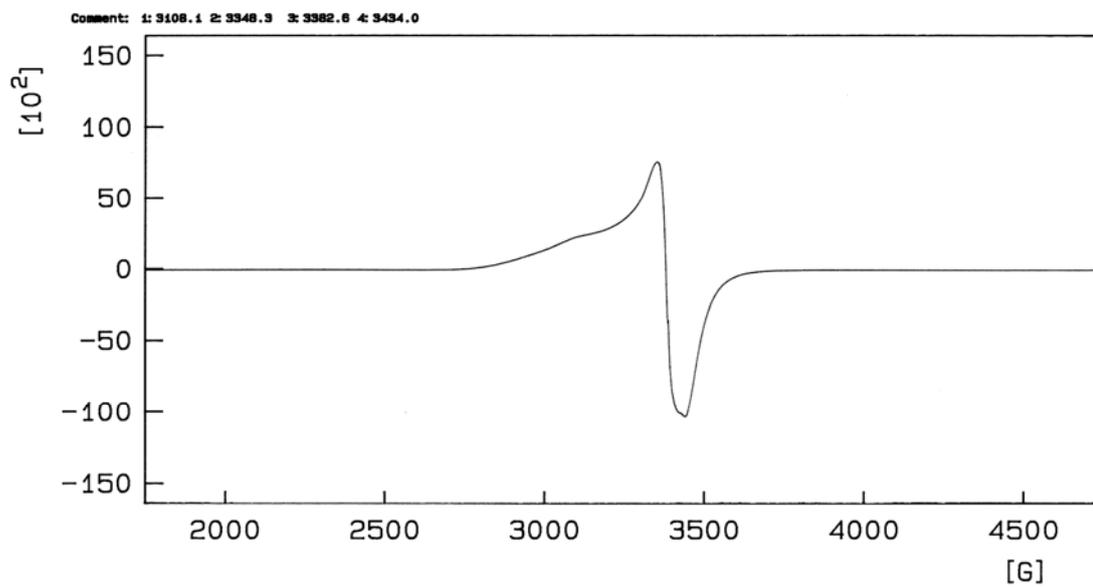
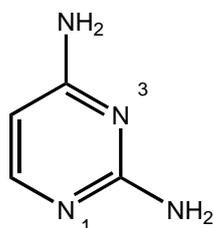


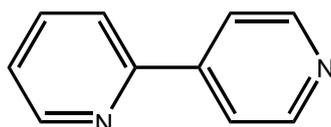
Figura 89. Espectro RSE de $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{AMBim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{AMBim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

d. $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$

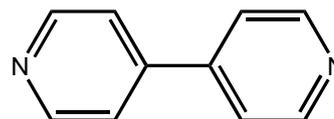
Los compuestos que se reúnen en este apartado tienen en común, además de la hexacoordinación del cobre(II), el contener como dador procedente del ligando auxiliar un nitrógeno de tipo piridínico, aportado por 2,4-diaminopirimidina (dapyr), 2,4'-bipiridina (2,4'-bipy) o 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy), este último actuando como puente entre dos centros metálicos, según se describe con detalle más adelante.



2,4-diaminopirimidina



2,4'-bipiridina



4,4'-bipiridina

La estructura del compuesto $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ha establecido tomando datos a 100 K. El cristal es tetragonal y pertenece al grupo espacial $I4_1/a$, con ocho unidades asimétricas o cuatro moléculas centrosimétricas por celda unidad, habiéndose afinado su estructura hasta un valor de $R_1 = 0.039$ (tabla 24). En la molécula de este compuesto, cada átomo de cobre(II) exhibe una hexacoordinación octaédrica, asimétricamente alargada, tipo $4+1+1^*$, con cada semi-ligando EGTA en conformación *mer*- $\text{NO}_2+\text{O}(\text{éter}, \text{apical})$ (figura 90, tabla 25). En *trans* al débil enlace $\text{Cu}-\text{O}(\text{éter})$ (2.621(2) Å) se encuentra coordinado un ligando aqua (2.301(2) Å). El ligando dapyr se coordina por su nitrógeno N1, según la notación convencional (*vide supra*), dando el enlace $\text{Cu1}-\text{N1}$ (1.969(2) Å) que es el más corto constituido por los cuatro dadores más próximos al metal. El reconocimiento molecular de este ligando auxiliar con el quelato de cobre(II) implica, además, la formación de un enlace de hidrógeno intra-molecular

interligandos de tipo N₂₂-H₂₂B ··· O₈(carboxilato coordinado), establecido entre el grupo amino exocíclico del carbono C2 de dapyr y un oxígeno carboxilato de EGTA (datos del enlace de hidrógeno 2.868(3) Å, 139.5°). Este compuesto tiene una tetragonalidad $T = 0.81$, lo que significa una moderada distorsión tetragonal a lo largo del eje que relaciona los átomos dadores apicales con el átomo metálico. Nótese que las distancias Cu-O(aqua, apical) y Cu-O(éter, apical) son más cortas que en otros compuestos análogos aportados en el presente trabajo y que la tetragonalidad T viene determinada por el cociente de las medias de los cuatro enlaces más cortos y de los dos enlaces más largos en el entorno del metal. Por tanto, como las distancias de los cuatro enlaces más cortos son muy próximas a 2 Å, la tetragonalidad T arroja un valor tanto más bajo cuanto más largos sean los enlaces *trans*-apicales, distales. El cristal de este compuesto consiste en una red 3D de enlaces de hidrógeno, implicando a las moléculas dinucleares complejas y el agua no coordinada.

Tabla 24. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(H₂O)(dapyr)Cu(μ₂-EGTA)Cu(dapyr)(H₂O)] · 6H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₄₈ Cu ₂ N ₁₀ O ₁₈
Peso molecular	867.78
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Tetragonal, I ₄ /a
a (Å)	20.8828(7)
b (Å)	20.8828(7)
c (Å)	16.6119(11)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å³)	7244.3(6)
Z; densidad (g cm⁻³)	8; 1.591
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.262
F(000)	3616
Dimensiones del cristal (mm³)	0.43 x 0.33 x 0.18
Reflexiones medidas / independientes	22772 / 4283
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4283 / 0 / 251
Bondad del ajuste sobre F²	1.106
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0389, wR ₂ = 0.0990
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.713 y -0.364

Tabla 25. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en [(H₂O)(dapyr)Cu(μ₂-EGTA)Cu(dapyr)(H₂O)] · 6H₂O.

Cu(1)-N(21)	1.969(2)	N(21)-Cu(1)-O(8)	95.70(7)	
Cu(1)-O(8)	1.998(2)	N(21)-Cu(1)-O(4)	97.87(7)	
Cu(1)-O(4)	1.998(2)	O(8)-Cu(1)-O(4)	166.34(7)	
Cu(1)-N(1)	2.003(2)	N(21)-Cu(1)-N(1)	173.91(8)	
Cu(1)-O(1)	2.301(2)	O(8)-Cu(1)-N(1)	82.30(7)	
Cu(1)-O(12)	2.621(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	84.36(7)	
Cu(1)-Cu(1)#1	7.443	N(21)-Cu(1)-O(1)	92.90(7)	
		O(8)-Cu(1)-O(1)	90.59(7)	
		O(4)-Cu(1)-O(1)	87.15(7)	
		N(1)-Cu(1)-O(1)	92.88(7)	
		N(21)-Cu(1)-O(12)	97.52(7)	
		O(8)-Cu(1)-O(12)	100.36(6)	
		O(4)-Cu(1)-O(12)	79.46(6)	
		N(1)-Cu(1)-O(12)	77.26(7)	
		O(1)-Cu(1)-O(12)	164.01(7)	
<hr/>				
#1 -x+1, -y+1, -z				
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2W)-H(2WB)··O(9)#2	0.94	2.02	2.956(3)	175.5
O(2W)-H(2WA)··O(5)	0.92	1.98	2.876(3)	165.6
O(1W)-H(1WB)··O(2W)#3	0.83	2.11	2.855(3)	150.6
N(22)-H(22B)··O(8)	0.88	2.14	2.868(3)	139.5
O(1)-H(1B)··O(1W)	0.79	1.97	2.746(3)	169.0
O(1)-H(1A)··O(5)#4	0.62	2.18	2.771(3)	161.2
<hr/>				
#2 x+1/2, y, -z+1/2; #3 x-1/2, y, -z+1/2; #4 -x+1, -y+1/2, z				

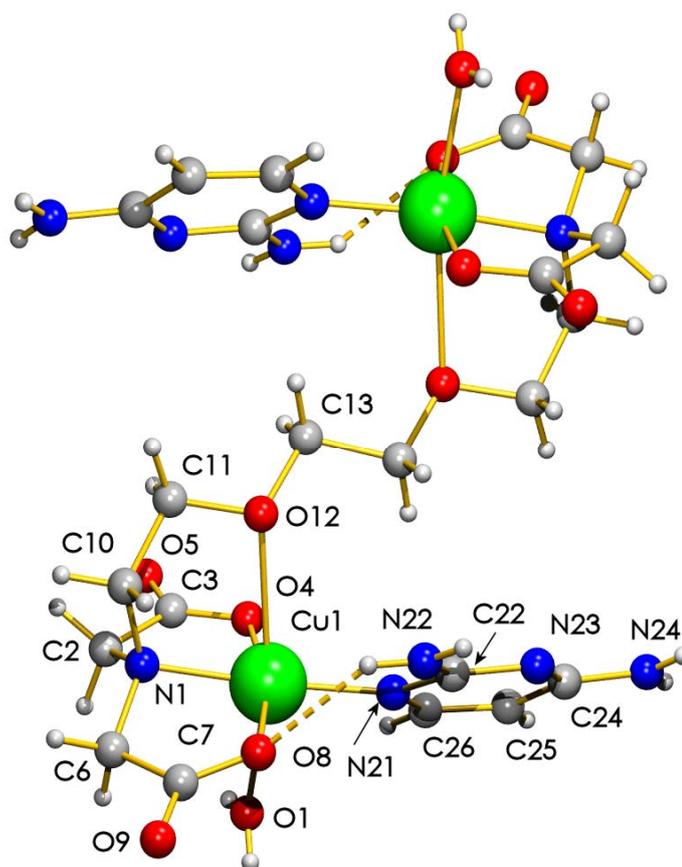


Figura 90. Unidad asimétrica de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

Una revisión de estructuras conteniendo dapyr y cobre(II), hecha en fecha reciente con la base CSD, revela una total ausencia de antecedentes. No obstante, se han descrito dos estructuras con un 5-derivado de dapyr coordinado a cobre(II) (5-sustituyente = 3',4',5'-trimetoxibencilo, trimetoprim). Una de ellas (figura 91) contiene dos unidades de este ligando auxiliar coordinadas a las posiciones apicales de los átomos de cobre(II) en el *core* dinuclear $\text{Cu}_2(\text{acetato})_4$, con distancias Cu-N(dapyr sustituido) de 2.170 Å [41]. La otra (figura 92), más relacionada con la aportada en esta Tesis Doctoral, consiste en un complejo dinuclear, con dos puentes metóxido, donde cada cobre(II) completa su tetracoordinación con un ligando cloro y el dapyr

sustituido, formando con este último un enlace Cu-N de 1.964 Å muy próximo al enlace Cu1-N21 (1.969(2) Å) aportado en este estudio [42].

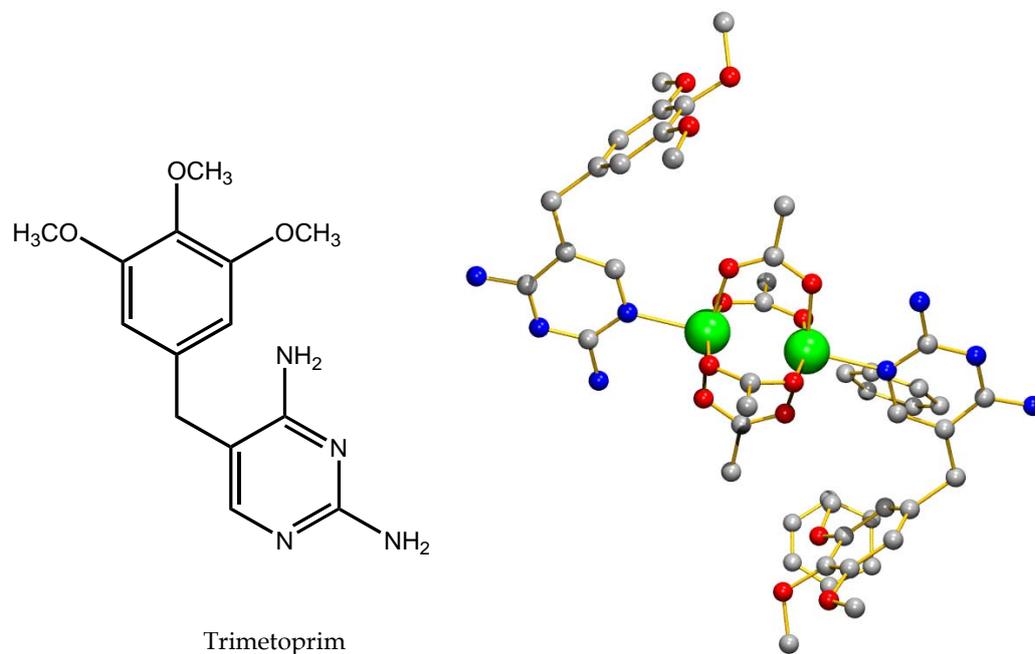


Figura 91. Unidad asimétrica de $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{trimetoprim})_2]$ [41].

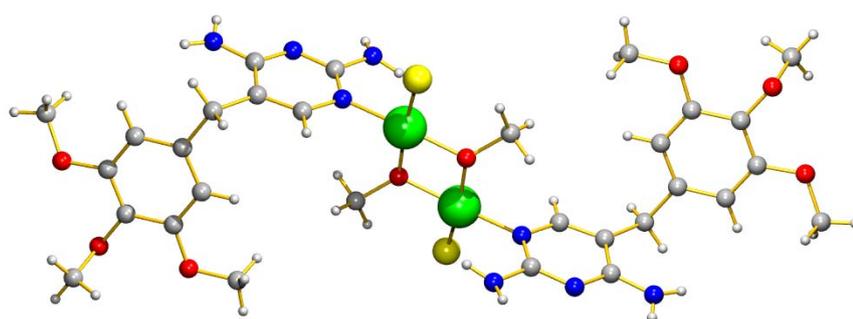


Figura 92. Unidad asimétrica de $[\text{CuCl}(\mu\text{-OCH}_3)(\text{trimetoprim})_2]$ [42].

La estructura del compuesto $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 93) se ha investigado también con datos tomados a 100(2) K, afinándola hasta un valor de $R_1 = 0.045$ (tabla 26). Este cristal monoclinico, del grupo espacial $P2_1/c$, consiste en una macroestructura 2D polimérica (figura 94), resultante de la implicación de un grupo carboxilato de cada semi-ligando EGTA en un puente tipo *syn-anti* entre dos centros de cobre(II) pertenecientes a fragmentos dinucleares adyacentes del polímero. La consistencia de esta macroestructura está reforzada por un multiapilamiento π,π , en el que se implican ambos anillos del ligando auxiliar 2,4'-bipy con los correspondientes anillos de otro ligando 2,4'-bipy de una unidad dinuclear adyacente de la misma cadena polimérica. Es decir, el ligando auxiliar de un átomo Cu1 se apila con el ligando auxiliar unido al Cu2 de la unidad dinuclear adyacente del polímero, de modo que los anillos implicados o no en la coordinación al cobre(II) se apilan entre sí. El apilamiento entre los anillos tipo 2-piridina (coordinados) se cuantifica con los siguientes parámetros: $\alpha = 9.68^\circ$, $\beta = 24.97$ ó 32.98° , $\gamma = 32.96$ ó 24.23° , distancia de apilamiento $d_{\pi,\pi} = 3.35$ Å. El apilamiento entre los anillos 4'-piridina (no coordinados) conduce a los parámetros: $\alpha = 3.13^\circ$, $\beta = 22.06$ ó 23.01° , $\gamma = 20.30$ ó 24.80° , $d_{\pi,\pi} = 3.40$ Å. Estas macroestructuras 2D (figura 95) se superponen a lo largo del eje *c* del cristal cohesionadas por enlaces de hidrógeno, que implican a las moléculas de agua no coordinadas, entre sí o con oxígenos carboxilato de EGTA. Cada unidad dinuclear compleja del polímero contiene cobre(II) con una coordinación octaédrica asimétricamente alargada, de tipo 4+1+1*, donde los enlaces Cu-N(2,4'-bipy) son de 1.988(2) ó 1.979(2) Å, para Cu1 y Cu2, respectivamente, situándose entre los cuatro enlaces más cortos de cada centro metálico, pero sin ser el correspondiente enlace más corto de cada caso (tabla 27). En ambos centros metálicos, la distancia Cu-O(éter) es próxima a 2.60 Å y sensiblemente más corta que la correspondiente débil coordinación de tipo Cu-O(carboxilato de EGTA adyacente): 2.742(2) y 2.866(2) Å para los enlaces *trans*-apicales más largos de

los centros de Cu1 y Cu2. La coordinación de cobre(II) al nitrógeno N4' de 2,4'-bipy ha sido previamente establecida por nuestro grupo de trabajo para el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{IDA})(2,4'\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (Cu-N4' 1.972(7) Å, [43]).

Tabla 26. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₄₆ Cu ₂ N ₆ O ₁₅
Peso molecular	905.85
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a (Å)	6.9360(4)
b (Å)	17.9930(10)
c (Å)	29.9190(16)
α (°)	90
β (°)	91.6360(10)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	3732.4(4)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.612
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.220
F(000)	1880
Dimensiones del cristal (mm³)	0.58 x 0.26 x 0.09
Reflexiones medidas/independientes	23366 / 8492
Corrección de absorción	SADABS
Datos/restricciones/parámetros	8492 / 0 / 524
Bondad del ajuste sobre F²	1.018
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0450, wR ₂ = 0.1064
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.822 y -0.992

Tabla 27. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Cu(1)-O(4)	1.933(2)	Cu(2)-O(25)	1.933(2)
Cu(1)-O(8)	1.940(2)	Cu(2)-N(39)	1.979(2)
Cu(1)-N(27)	1.988(2)	Cu(2)-O(21)	1.926(2)
Cu(1)-N(1)	2.017(2)	Cu(2)-N(18)	2.020(2)
Cu(1)-O(12)	2.594(2)	Cu(2)-O(15)	2.585(2)
Cu(1)-O(22)#1	2.742(2)	Cu(2)-O(5)#2	2.866(2)
Cu(1)-Cu(2)	8.350		
O(4)-Cu(1)-O(8)	165.96(8)	O(21)-Cu(2)-O(25)	165.32(8)
O(4)-Cu(1)-N(27)	93.07(9)	O(21)-Cu(2)-N(39)	93.21(9)
#1 -x,y-1/2,-z+3/2 #2 -x+1,y+1/2,-z+3/2			

Tabla 27 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

O(8)-Cu(1)-N(27)	98.02(8)	O(25)-Cu(2)-N(39)	97.41(8)
O(4)-Cu(1)-N(1)	84.07(8)	O(21)-Cu(2)-N(18)	84.15(8)
O(8)-Cu(1)-N(1)	86.09(8)	O(25)-Cu(2)-N(18)	86.53(8)
N(27)-Cu(1)-N(1)	171.54(9)	N(39)-Cu(2)-N(18)	172.29(9)
O(4)-Cu(1)-O(12)	104.73(7)	O(21)-Cu(2)-O(15)	105.00(7)
O(8)-Cu(1)-O(12)	82.99(7)	O(25)-Cu(2)-O(15)	84.12(7)
N(27)-Cu(1)-O(12)	94.71(7)	N(39)-Cu(2)-O(15)	95.35(8)
N(1)-Cu(1)-O(12)	78.40(7)	N(18)-Cu(2)-O(15)	78.41(7)
O(4)-Cu(1)-O(22)#1	83.05(7)	O(21)-Cu(2)-O(5)#2	83.11(7)
O(8)-Cu(1)-O(22)#1	85.48(7)	O(25)-Cu(2)-O(5)#2	83.97(7)
N(27)-Cu(1)-O(22)#1	107.03(7)	N(39)-Cu(2)-O(5)#2	108.21(8)
N(1)-Cu(1)-O(22)#1	80.58(7)	N(18)-Cu(2)-O(5)#2	78.72(7)
O(12)-Cu(1)-O(22)#1	156.61(6)	O(15)-Cu(2)-O(5)#2	154.76(6)

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

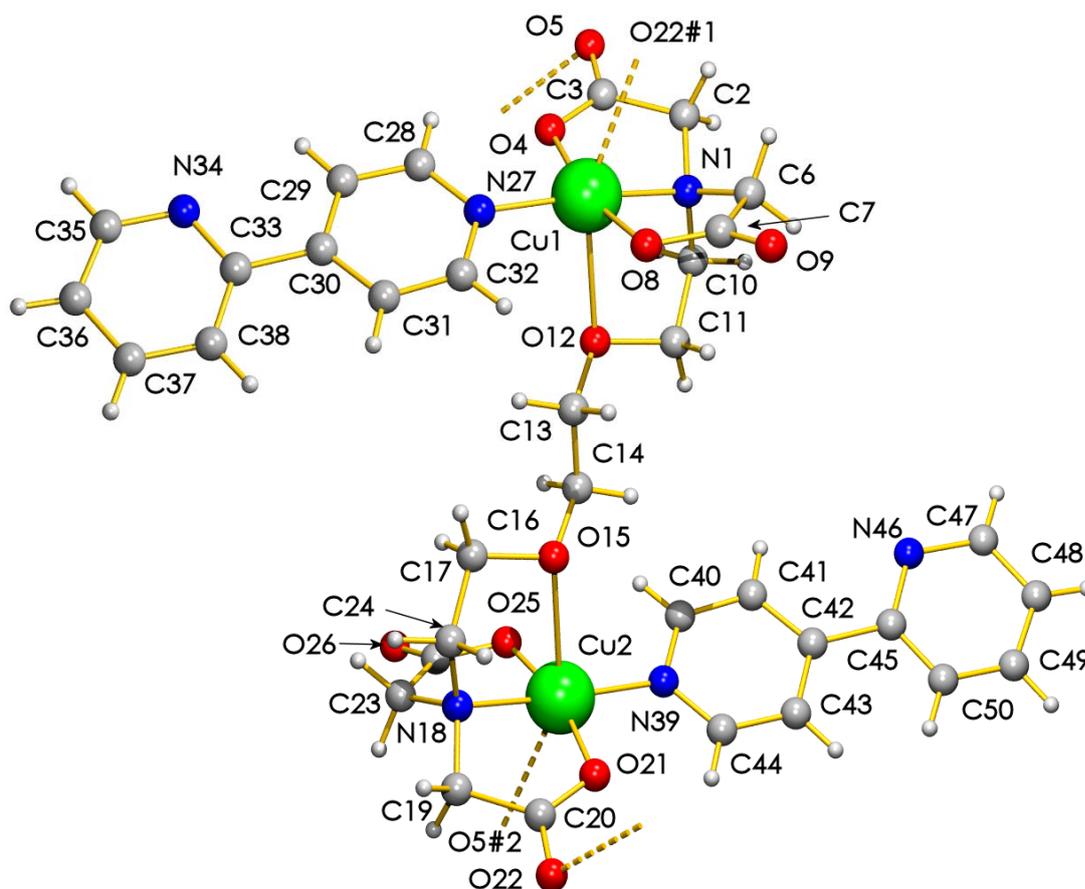
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5W)-H(5WB)··O(1W)#3	0.87	1.91	2.764(3)	166.5
O(5W)-H(5WA)··O(5)#4	0.85	1.95	2.765(3)	161.4
O(4W)-H(4WB)··O(5W)	0.86	1.92	2.752(3)	162.6
O(4W)-H(4WA)··O(22)#5	0.86	1.94	2.773(3)	162.3
O(3W)-H(3WB)··O(1W)#6	0.86	1.98	2.838(3)	171.3
O(3W)-H(3WA)··O(4W)	0.84	1.94	2.758(4)	164.8
O(2W)-H(2WB)··O(3W)#3	0.85	1.94	2.769(3)	165.0
O(2W)-H(2WA)··O(9)#7	0.85	1.97	2.803(3)	168.9
O(1W)-H(1WB)··O(26)#8	0.82	1.95	2.769(3)	176.1
O(1W)-H(1WA)··O(2W)	0.85	1.93	2.763(3)	165.8

#3 $-x+1, -y+1, -z+1$; #4 $x, y+1, z$; #5 $x, -y+3/2, z-1/2$; #6 $-x+2, -y+1, -z+1$; #7 $x+1, y, z$;
#8 $x, -y+1/2, z-1/2$

Interacciones- π,π de apilamiento en $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	
Anillo 2-piridina / Anillo 2-piridina	Intermolecular
Código de simetría	1-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.84 / 9.68
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.22 / 24.97
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.48 / 32.96
Anillo 2-piridina / Anillo 2-piridina	Intermolecular
Código de simetría	1-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.79 / 9.68
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.46 / 32.98
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.18 / 24.23

Tabla 27 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Interacciones- π, π de apilamiento en	
$\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	
Anillo 4'-piridina / Anillo 4'-piridina	Intermolecular
Código de simetría	1-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.66 / 3.13
dc _r - \perp P ₁ (Å) / β (°)	3.43 / 23.01
dc _r - \perp P ₁ (Å) / γ (°)	3.37 / 20.30
Anillo 4'-piridina / Anillo 4'-piridina	Intermolecular
Código de simetría	1-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.70 / 3.13
dc _r - \perp P ₁ (Å) / β (°)	3.36 / 22.06
dc _r - \perp P ₁ (Å) / γ (°)	3.43 / 24.80

**Figura 93.** Fragmento de la cadena polímera del compuesto $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

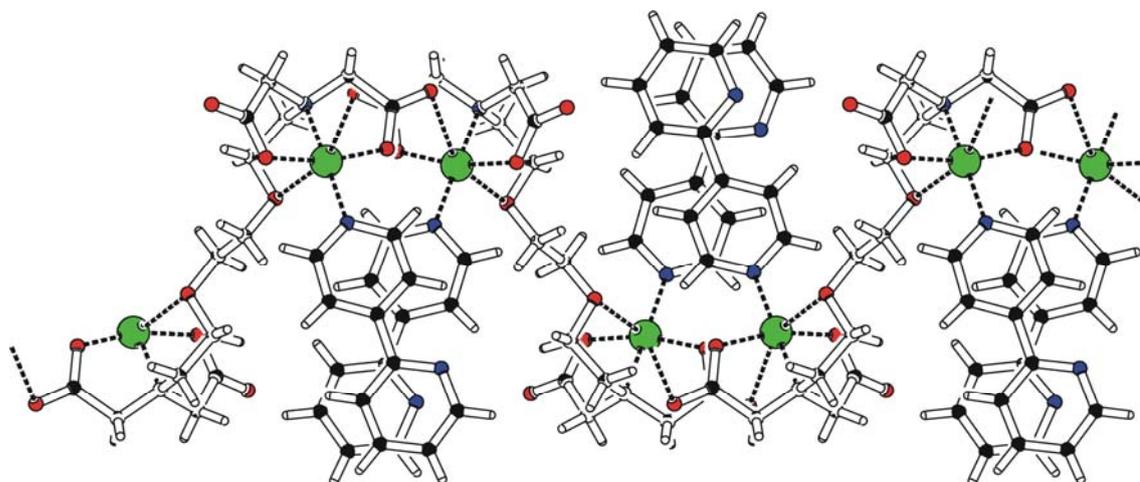


Figura 94. Macroestructura 2D polimérica por asociación de unidades dinucleares por puentes carboxilato *syn-anti* y reforzada por multiempalme π,π en el cristal de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

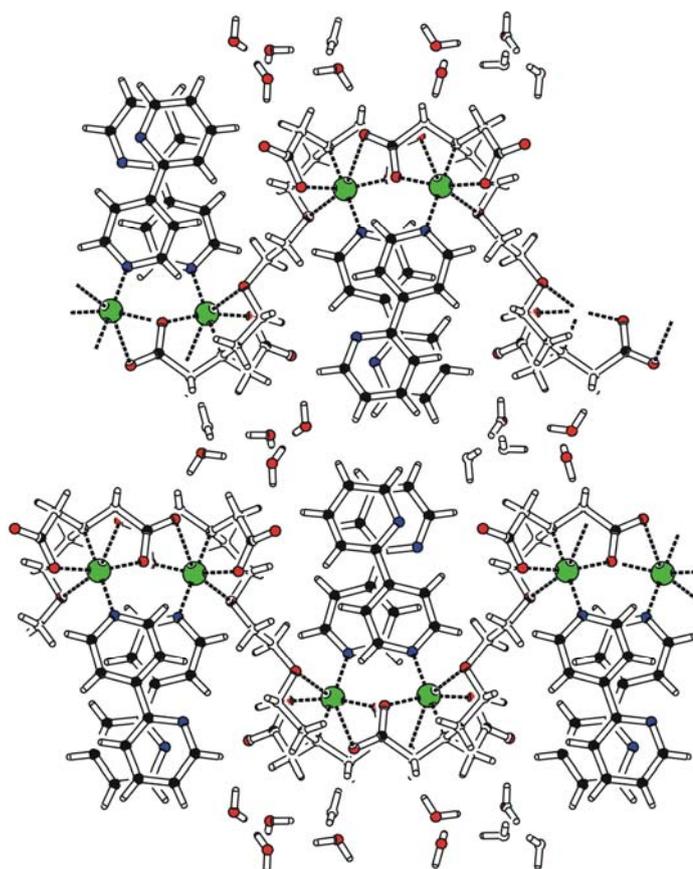


Figura 95. Capas poliméricas se superponen a lo largo del eje *c* del cristal de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ y se asocian por enlaces de hidrógeno implicando las moléculas de agua no coordinada.

El cristal del compuesto $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4}'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ha sido, también, investigado con datos tomados a 100(2) K. Este cristal monoclinico, del grupo espacial $P2_1/c$, condujo a un afinamiento estructural hasta $R_1 = 0.035$ (tabla 28). El compuesto, de naturaleza polímera (figura 96), genera hélices que se extienden a lo largo del eje c (figura 97), donde unidades quelato $(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})$ se unen con ligandos puente $\mu_2\text{-4,4}'\text{-bipy}$, de modo que cada átomo de cobre(II) recibe como ligando auxiliar un semi-ligando 4,4'-bipy. Los centros metálicos quelados por el mismo ligando EGTA no son equivalentes y las distancias Cu-N(piridínico) son 2.002(2) y 1.979(2) Å, para los centros de Cu1 y Cu2, respectivamente (tabla 29). Ambos centros metálicos tienen en común que sus distancias Cu-O(carboxilato) son las dos más cortas, que los enlaces con los dadores nitrogenados son similares entre sí, pero respetando la desigualdad Cu-N(piridínico) < Cu-N(alifático), y que los ligandos *trans*-apicales dan distancias de enlace tales que Cu-O(aqua) es menor que Cu-O(éter). A este último respecto, es interesante observar que una menor distancia de enlace con el quinto átomo dador (O aqua) no guarda relación con una mayor distancia de enlace con el sexto dador (O éter): Cu1-O(aqua) 2.316(2) y Cu1-O(éter) 2.500(2) Å; Cu2-O(aqua) 2.444(2) y Cu2-O(éter) 2.670(2) Å. La función del ligando puente para 4,4'-bipy está ampliamente documentada en la bibliografía y ha sido objeto de buena parte de una revisión reciente, realizada por H. W. Roesky y M. Andruh [44]. En el compuesto que nos ocupa, esta función $\mu\text{-4,4}'\text{-bipy}$ genera cadenas polímeras, que se asocian por pares, implicando a los hidrógenos de los ligandos aqua de los centros metálicos de una cadena con oxígenos carboxilato de EGTA perteneciente a la otra: O10-H10A \cdots O26#3 2.794(3) Å, 166.8°, O10-H10B \cdots O21#4 2.719(2) Å, 176.9°, O20-H20A \cdots O9#5 2.983(3) Å, 153.3°, O20-H20B \cdots O4#6 2.695(3) Å, 168.7°; #3 $x, -y+3/2, z-1/2$; #4 $x, -y+1/2, z-1/2$; #5 $x, -y+1/2, z+1/2$; #6 $x, -y+3/2, z+1/2$. El cristal se construye mediante enlaces de hidrógeno que implican a las moléculas

de agua no coordinadas entre sí o con oxígenos aceptores procedentes de ligandos EGTA.

Tabla 28. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4' -bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{17}$
Peso molecular	785.70
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	17.6056(8)
b (Å)	9.6951(5)
c (Å)	19.7196(10)
α (°)	90
β (°)	108.6150(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3189.8(3)
Z; densidad (g cm ⁻³)	4; 1.636
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.416
F(000)	1632
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.64 x 0.31 x 0.11
Reflexiones medidas / independientes	17798 / 6248
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	6248 / 0 / 424
Bondad del ajuste sobre F²	1.045
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0943$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å ⁻³)	1.298 y -0.435

Tabla 29. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4' -bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Cu(1)-O(4)	1.975(2)	Cu(2)-O(25)	1.959(2)
Cu(1)-O(8)	1.988(2)	Cu(2)-O(21)	1.966(2)
Cu(1)-N(27)	2.002(2)	Cu(2)-N(33)	1.972(2)
Cu(1)-N(1)	2.017(2)	Cu(2)-N(18)	1.987(2)
Cu(1)-O(10)	2.316(2)	Cu(2)-O(20)	2.444(2)
Cu(1)-O(12)	2.500(2)	Cu(2)-O(15)	2.670(2)
Cu(1)-Cu(2)	7.904		
O(4)-Cu(1)-O(8)	166.22(7)	O(25)-Cu(2)-O(21)	167.60(7)
O(4)-Cu(1)-N(27)	96.34(8)	O(25)-Cu(2)-N(33)	94.55(8)
O(8)-Cu(1)-N(27)	97.34(8)	O(21)-Cu(2)-N(33)	97.41(8)
O(4)-Cu(1)-N(1)	82.38(8)	O(25)-Cu(2)-N(18)	84.16(8)
O(8)-Cu(1)-N(1)	84.01(8)	O(21)-Cu(2)-N(18)	84.62(8)
N(27)-Cu(1)-N(1)	177.70(9)	N(33)-Cu(2)-N(18)	169.91(9)

Tabla 29 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4}'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

O(4)-Cu(1)-O(10)	87.13(7)	O(25)-Cu(2)-O(20)	96.71(7)
O(8)-Cu(1)-O(10)	91.16(7)	O(21)-Cu(2)-O(20)	78.91(7)
N(27)-Cu(1)-O(10)	90.25(8)	N(33)-Cu(2)-O(20)	95.74(8)
N(1)-Cu(1)-O(10)	91.59(7)	N(18)-Cu(2)-O(20)	94.35(8)
O(4)-Cu(1)-O(12)	94.45(7)	O(25)-Cu(2)-O(15)	103.72(7)
O(8)-Cu(1)-O(12)	85.03(7)	O(21)-Cu(2)-O(15)	79.25(6)
N(27)-Cu(1)-O(12)	99.06(7)	N(33)-Cu(2)-O(15)	91.52(7)
N(1)-Cu(1)-O(12)	79.17(7)	N(18)-Cu(2)-O(15)	79.11(7)
O(10)-Cu(1)-O(12)	170.32(6)	O(20)-Cu(2)-O(15)	157.70(6)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(10)-H(10A)··O(26)#3	0.81	2.00	2.794(3)	166.8
O(10)-H(10B)··O(21)#4	0.88	1.84	2.719(2)	176.9
O(20)-H(20A)··O(9)#5	0.86	2.19	2.983(3)	153.3
O(20)-H(20B)··O(4)#6	0.81	1.89	2.695(3)	168.7
O(1W)-H(1WA)··O(25)#7	0.98	1.92	2.888(3)	169.5
O(1W)-H(1WB)··O(2W)#8	0.85	2.10	2.824(3)	142.4
O(2W)-H(2WA)··O(4W)#9	0.85	1.91	2.764(3)	179.1
O(2W)-H(2WB)··O(5W)#10	0.95	1.87	2.804(3)	167.5
O(3W)-H(3WA)··O(8)	0.98	1.89	2.848(3)	165.2
O(3W)-H(3WB)··O(1W)	0.85	2.03	2.824(3)	155.3
O(4W)-H(4WA)··O(1W)#11	0.85	1.94	2.761(3)	161.5
O(4W)-H(4WB)··O(3W)	0.85	1.99	2.824(4)	167.6
O(5W)-H(5WA)··O(9)#12	0.96	1.85	2.797(3)	169.3
O(5W)-H(5WB)··O(15)	0.99	2.00	2.955(3)	160.1

#3 $x, -y+3/2, z-1/2$; #4 $x, -y+1/2, z-1/2$; #5 $x, -y+1/2, z+1/2$; #6 $x, -y+3/2, z+1/2$;
 #7 $x, y-1, z$; #8 $x-1, y, z$; #9 $x+1, y, z$; #10 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #11 $-x, y+1/2, -z+1/2$;
 #12 $x, y+1, z$

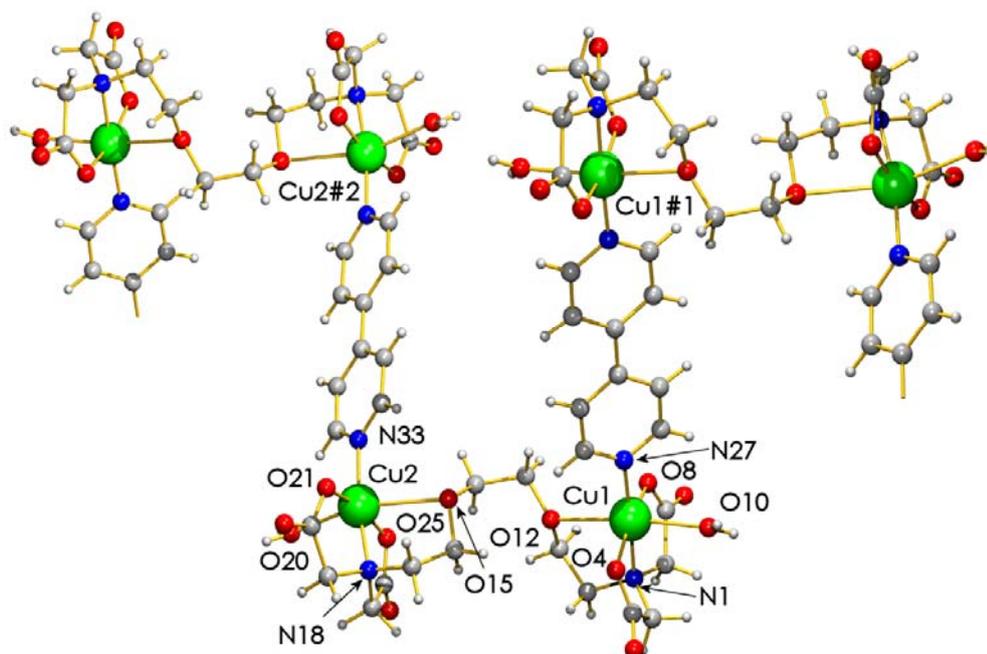


Figura 96. Fragmento de la cadena polímera del compuesto $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4}'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad. #1 $-x, -y+1, -z$; #2 $-x, -y+1, -z+1$.

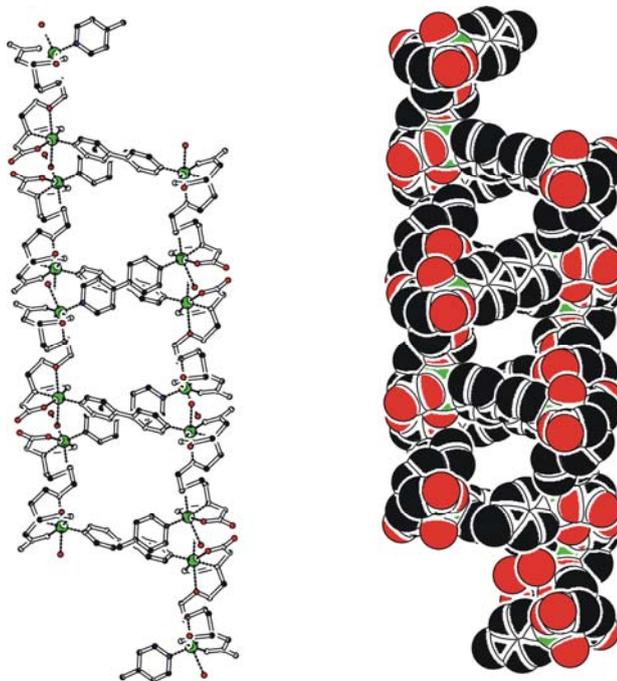


Figura 97. Estructura de tipo hélice en el cristal de $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4}'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (izquierda). Representación de tipo CPK (derecha).

Los datos de análisis elemental de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sugieren, de por sí, la labilidad térmica de buena parte del agua contenida en este compuesto. El análisis termogravimétrico, en atmósfera de aire seco, muestra tres etapas (figura 98). La primera (45-215 °C) corresponde sólo a la pérdida de agua, identificada por espectros FT-IR, pero en una proporción (experimental 4.609%) muy próxima a lo esperado para una fórmula $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})]$ sin agua no coordinada (calculado para los dos ligandos aqua 4.743%). Por lo demás, la descomposición pirolítica de los ligandos se hace en dos etapas (215-270 y 270-540 °C) perdiéndose H_2O , CO_2 y CO o estos gases más óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2), pero no amoníaco, hasta dejar un residuo de CuO (experimental 22.977 %, calculado 20.942%). El compuesto $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ pierde también parte del agua no coordinada en corriente de aire seco. El análisis termogravimétrico muestra tres etapas muy desiguales (figura 99). La primera (35-200 °C) produce sólo H_2O en proporción correspondiente con un estado de hidratación $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 1.9 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (experimental 4.007%, calculado 4.027%). Las etapas pirolíticas (200-295 y 295-435 °C, con pérdidas experimentales próximas a 60 y 15%) producen H_2O , CO_2 , CO y N_2O o estos gases más NO y trazas de etileno, para dejar, a 475 °C, un residuo de CuO (experimental 20.455%, calculado 18.716%). El análisis termogravimétrico del compuesto $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4'\text{-bipy}})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ muestra cinco etapas desiguales (figura 100). La primera, entre 25-120 °C, tiene una pérdida de peso (7.709%) próxima a lo calculado (7.573%) para un contenido global de tres moléculas de agua por unidad compleja dinuclear (de las cuales, dos serían ligandos aqua, y la restante, agua no coordinada). Las etapas pirolíticas, comprendidas entre 180 y 425 °C, producen CO_2 , H_2O , CO y N_2O , además de pequeñas cantidades de CH_4 , formaldehído y NO , para dejar finalmente un residuo de CuO , hacia 550 °C (experimental 23.724%, calculado 22.293%).

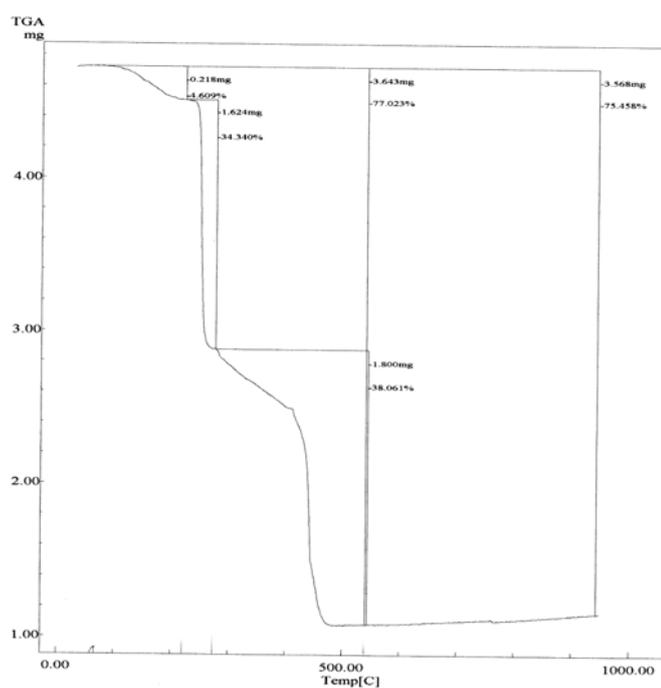


Figura 98. Análisis termogravimétrico de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

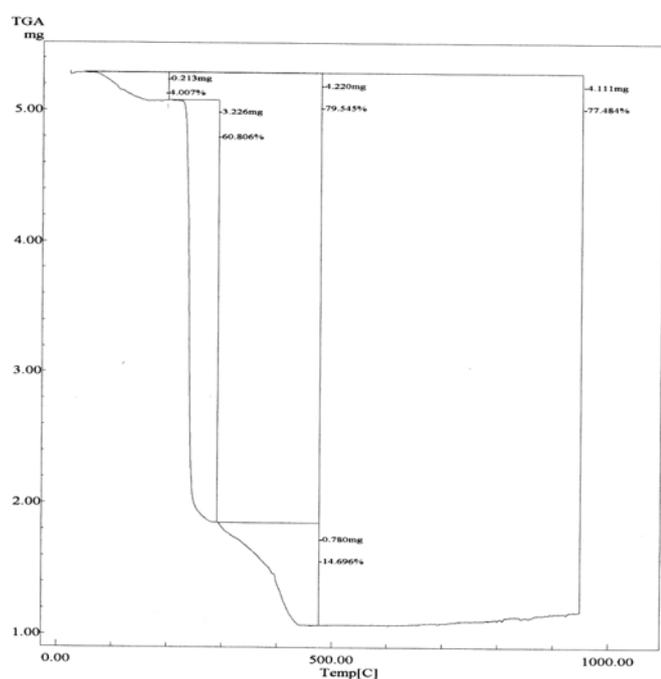


Figura 99. Análisis termogravimétrico de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Curva de TG en función de la temperatura.

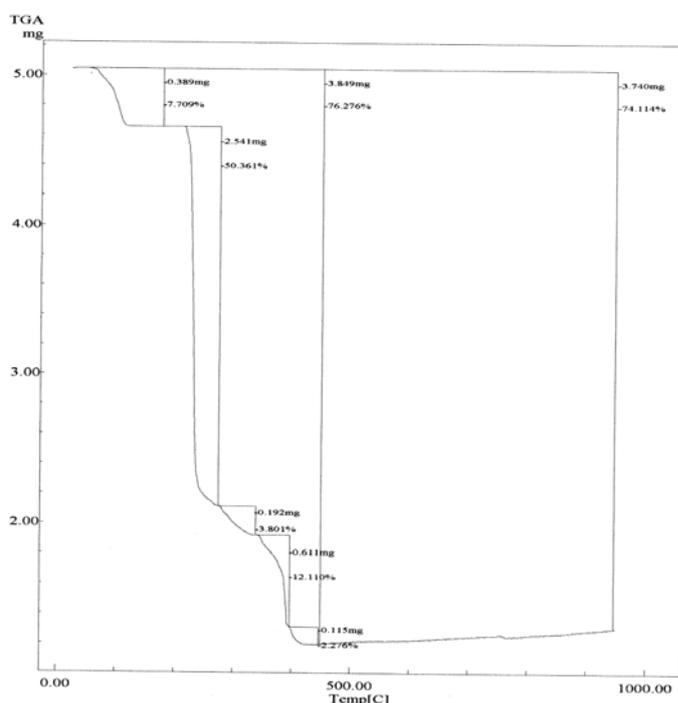


Figura 100. Análisis termogravimétrico de $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4}'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figura 101) muestra por encima de 3000 cm^{-1} un aspecto singular con un ensanchada absorción que contiene picos u hombros a 3501 , 3431 y 3428 cm^{-1} , entre otros, que deben corresponderse con las tensiones, antisimétrica y simétrica de H_2O y /o de los grupos amino exocíclicos de dapyr. La banda con máxima absorción a 3181 cm^{-1} puede ser una combinación de otras observadas a 1550 y 1631 cm^{-1} , esta última como un suave hombro de una banda con máxima absorción 1609 cm^{-1} . Una serie de picos entre 2975 y 2852 cm^{-1} corresponden a tensiones de los cromóforos C-H aromáticos y CH_2 . Además de una serie de diminutos picos entre 1800 y 2000 cm^{-1} , que sugieren la presencia de aromáticos, el espectro muestra dos bandas, a 1662 y 1550 cm^{-1} , que son probablemente de origen esquelético. Las deformaciones de tijera de H_2O y cromóforos $-\text{NH}_2$ deben absorber con la tensión antisimétrica de grupos carboxilato en la banda con máxima absorción a 1609 cm^{-1} . La tensión antisimétrica de grupos carboxilato absorbe en una banda definida a 1385 cm^{-1} .

Es probable que la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C absorba en la banda definida a 1093 cm^{-1} . Dos picos agudos, pero poco intensos, a 796 y 784 cm^{-1} , son asignables a deformaciones “fuera del plano”, $\pi(\text{C-H})$, de aromáticos. El espectro infrarrojo del compuesto $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 102) muestra, por encima de 3000 cm^{-1} , una ensanchada banda con máxima absorción a 3422 cm^{-1} y un suave hombro hacia 3250 cm^{-1} , debidos a las tensiones antisimétrica y simétrica de agua, respectivamente. Dos pequeños picos observados algo por encima de 3000 cm^{-1} pueden ser sobretonos. La tensión $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos se observa a 2989 cm^{-1} , mientras que las tensiones antisimétrica y simétrica de grupos CH_2 absorben a 2926 y 2871 cm^{-1} . Una vez más, débiles y algo disimuladas absorciones entre 2000 y 1800 cm^{-1} sugieren la presencia de cromóforos aromáticos. A 1618 cm^{-1} , se observa una intensa absorción esencialmente atribuible a la deformación de tijera del agua, banda que tiene un suave hombro hacia 1590 cm^{-1} en el que se enmascara la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. El correspondiente modo simétrico se identifica fácilmente con la banda a 1394 cm^{-1} , así como la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C debe ser responsable de la banda débil a 1088 cm^{-1} . Bandas agudas y definidas, a 776 y 729 cm^{-1} , son asignables a la deformación $\pi(\text{C-H})$ de aromáticos. El espectro FT-IR del compuesto $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 103) muestra, también, por encima de 3000 cm^{-1} , una intensa y ensanchada banda, con máxima absorción a 3421 cm^{-1} y un suave hombro hacia 3250 cm^{-1} , debidos a las tensiones simétrica y antisimétrica de las moléculas de agua, coordinadas o no coordinadas. La tensión $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos puede ser responsable del pico a 2966 cm^{-1} , mientras los modos simétrico y antisimétrico de cromóforos CH_2 deben vincularse a las bandas a 2925 y 2883 cm^{-1} , respectivamente. Con cierta dificultad, se observan diminutas bandas en la región $2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, indicativas de la presencia de aromáticos. Una intensa banda, por encima de 1600 cm^{-1} , tiene un pico ensanchado a 1637 cm^{-1} , esencialmente atribuible a la

deformación de tijera del agua, así como un pico definido a 1614 cm^{-1} , que puede deberse a la tensión antisimétrica de grupos carboxilato, a menos que tenga un origen esquelético. La tensión simétrica de grupos carboxilato es bien patente en la banda centrada a 1384 cm^{-1} , mientras que la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C puede vincularse a la banda menos intensa con máxima absorción a 1086 cm^{-1} . La deformación “fuera del plano”, $\pi(\text{C-H})$, de aromáticos debe ser responsable de la banda a 732 cm^{-1} .

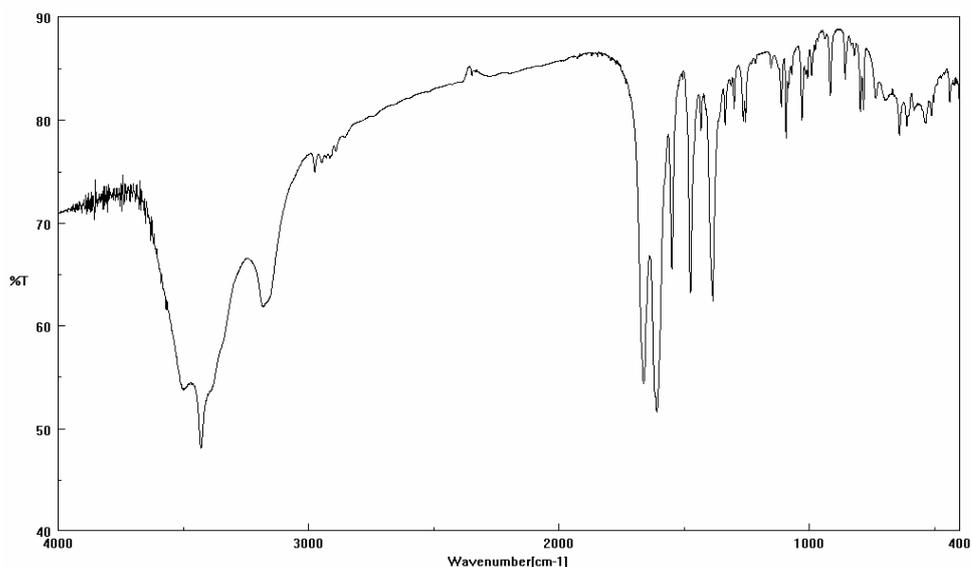


Figura 101. Espectro FT-IR de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

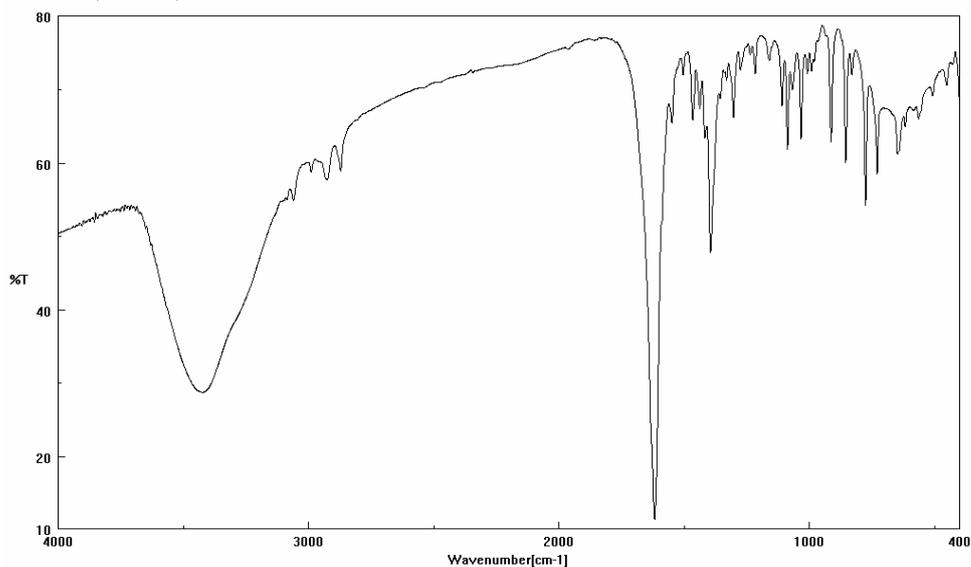


Figura 102. Espectro FT-IR de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

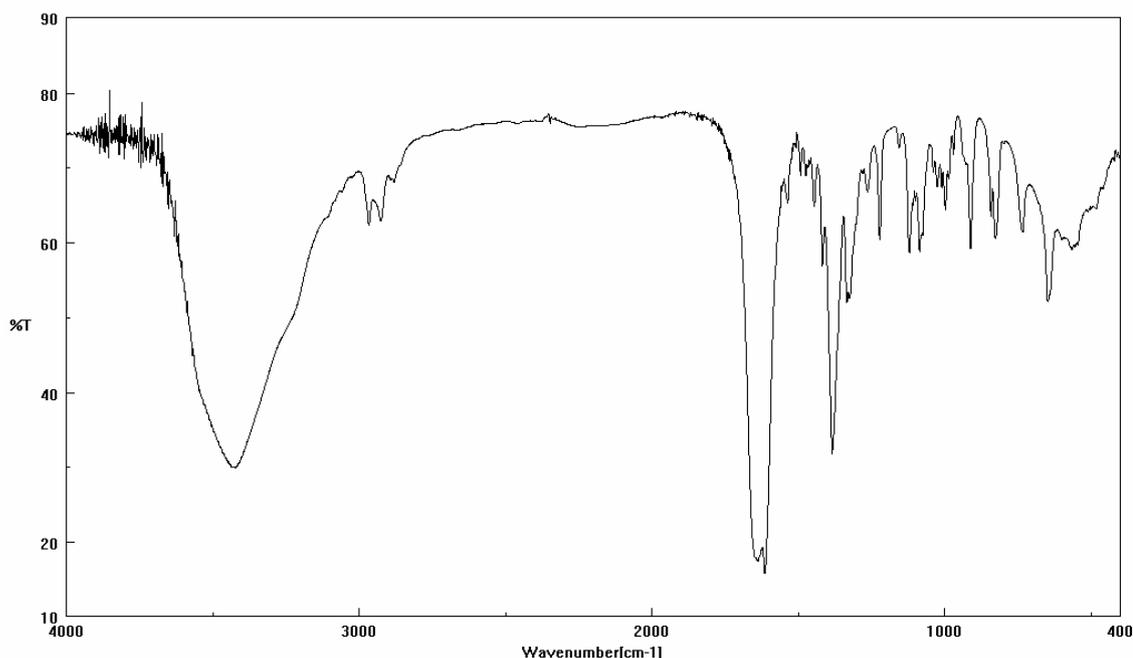


Figura 103. Espectro FT-IR de $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$. * banda asignable a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

Los espectros electrónicos de los tres compuestos, discutidos en este apartado de la Memoria, muestran una banda d-d más o menos asimétrica con máximo comprendido entre 15150 y 13370 cm^{-1} (figuras 104, 105 y 106). La banda más simétrica corresponde al compuesto $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, centrada a 15150 cm^{-1} . El espectro RSE de una muestra policristalina del compuesto $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figura 107) es de tipo axial “invertido”, con $g_{\perp} 2.16 > g_{//} 2.05$, valores que se corresponden con cromóforos totalmente desalineados con el cobre(II) en estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. Es bien sabido que espectros axiales invertidos de muestras policristalinas de compuestos de cobre(II) pueden significar un estado fundamental de tipo d_z^2 , propio de un cromóforo octaédrico “achatado”, lo que a su vez se manifiesta en el espectro RSE por un valor de $g_{//}$ muy próximo a 2.00. El hecho de que en el compuesto que ahora se discute el valor de $g_{//}$ sea próximo a 2.06 (“significativamente” por encima de 2.03) y la evidencia de los resultados cristalográficos, que

implican cromóforos con coordinación 4+1+1, sólo son interpretables sobre la base de un estado fundamental de tipo $d_{x^2-y^2}$. El espectro RSE de una muestra policristalina de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 108) es de tipo quasi-isotrópico ($g_{1/2}$ 2.08) mientras que el correspondiente al compuesto $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 109) es axial con $g_{//}$ 2.22 y g_{\perp} 2.06. Ambos espectros son compatibles con compuestos octaédricos distorsionados, con sus cromóforos más o menos desalineados, estando el cobre(II) en estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética.

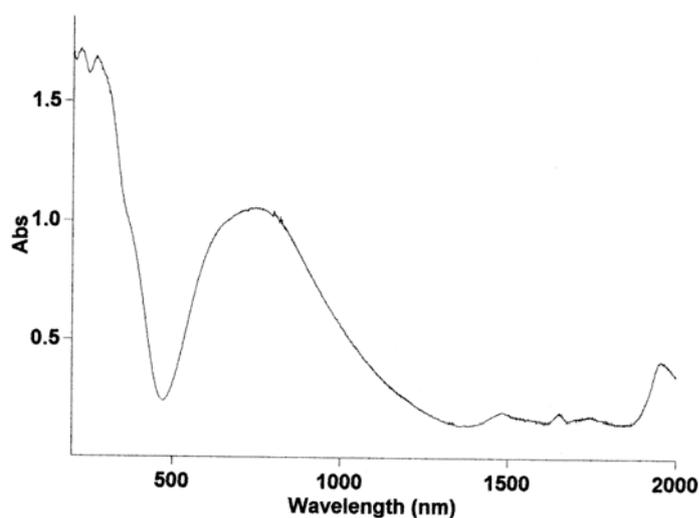


Figura 104. Espectro electrónico de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

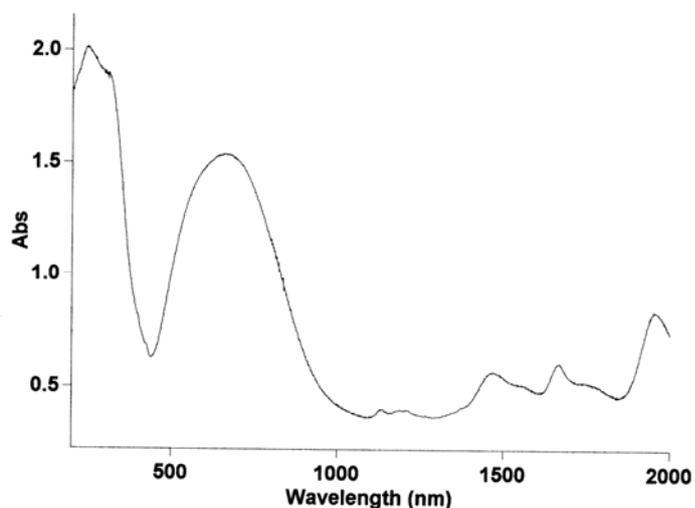


Figura 105. Espectro electrónico de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

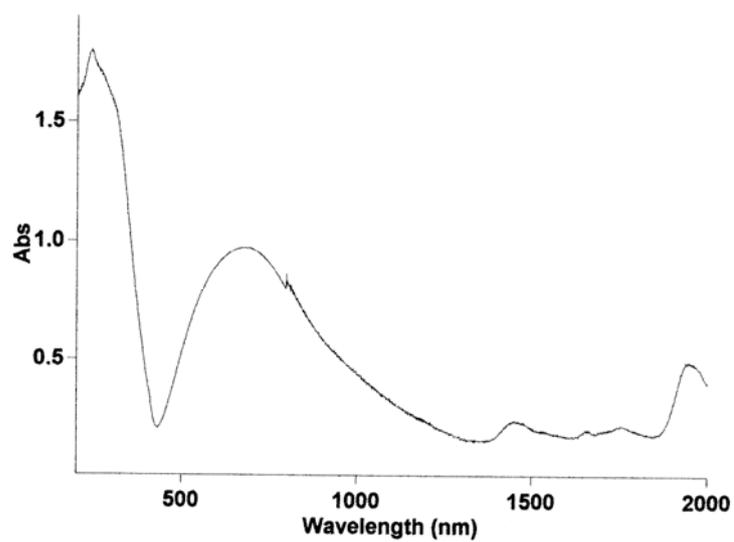


Figura 106. Espectro electrónico de $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4'-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

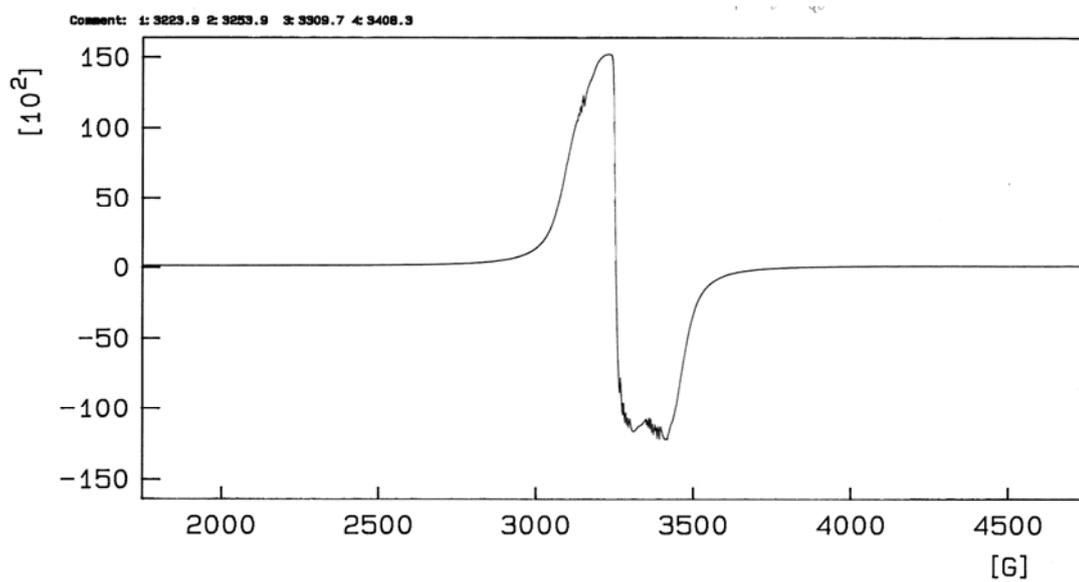


Figura 107. Espectro RSE de $[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

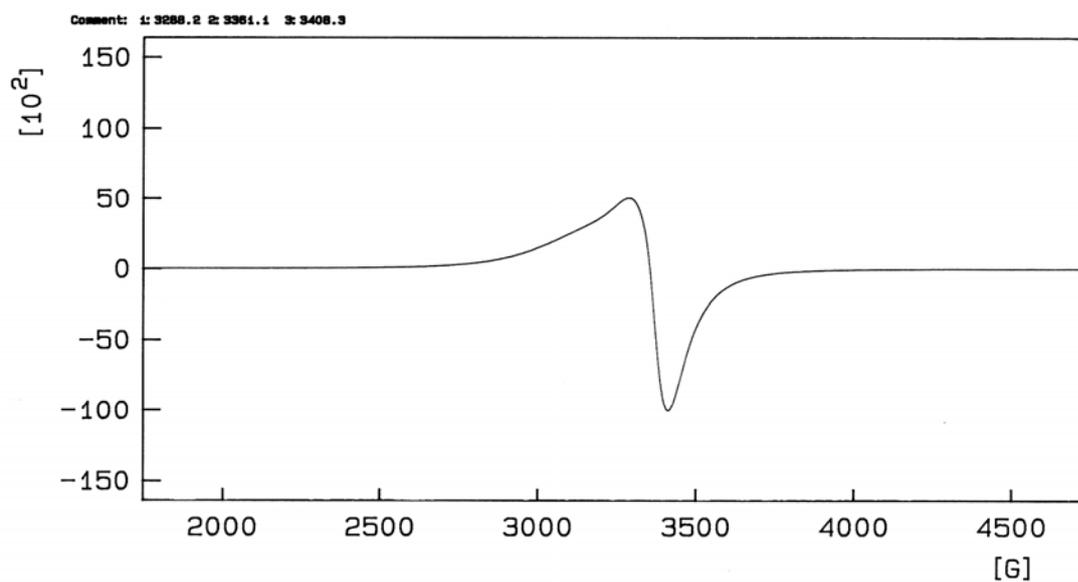


Figura 108. Espectro RSE de $\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

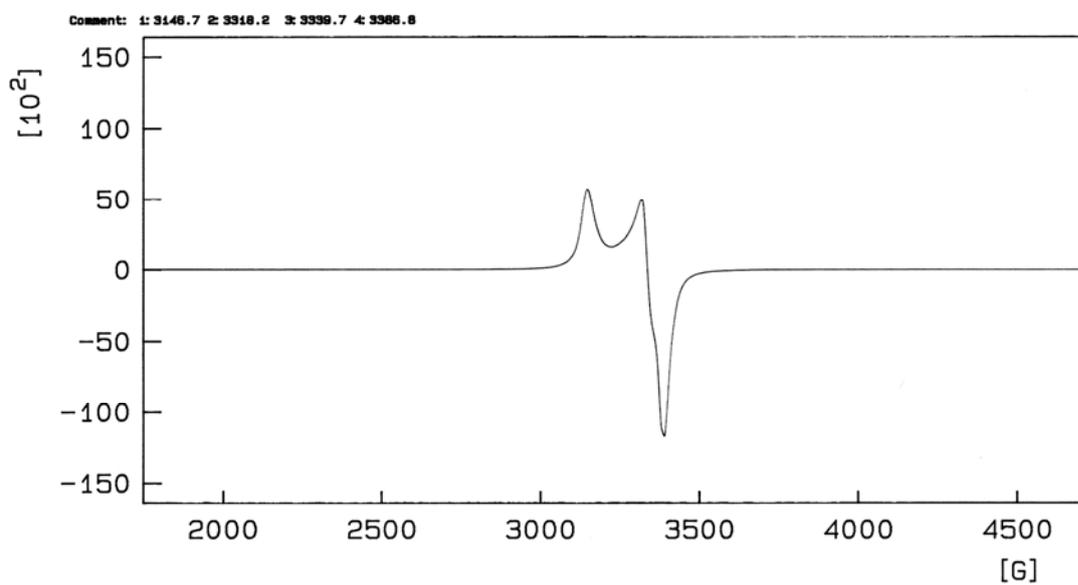
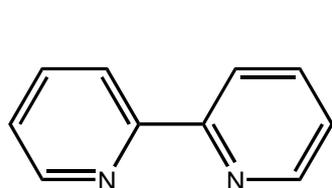


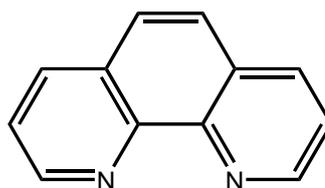
Figura 109. Espectro RSE de $\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-4,4'}\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

III.3. Compuestos ternarios que incorporan dos átomos de nitrógeno heterocíclico aportados por el ligando auxiliar a cada centro metálico del quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$.

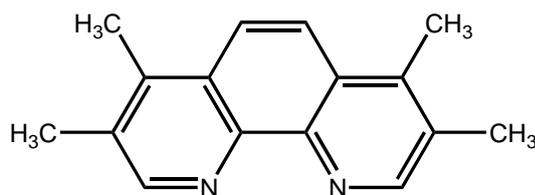
En lo que sigue, se presentan y discuten los resultados relativos a cinco compuestos que tienen en común el detalle que se indica en el enunciado de este epígrafe. Desde un punto de vista sistemático, estos compuestos se agrupan en tres apartados, dependiendo de que los nitrógenos heterocíclicos incorporados por el ligando auxiliar a cada centro metálico de la unidad dinuclear $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ procedan de dos ligandos imidazólicos (monodentados), una α,α' -diimina aromática o un ligando bidentado asimétrico, que aporte un nitrógeno heterocíclico y otro alifático. Estos compuestos guardan una estrecha relación con $[(\text{en})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23], donde el ligando quelante bidentado etilendiamina (en) incorpora dos átomos de nitrógeno alifáticos al entorno de cada átomo de cobre(II) quelados por el mismo ligando EGTA.



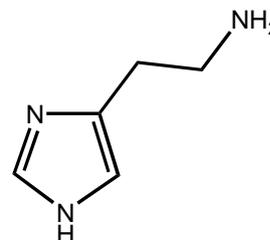
2,2'-Bipiridina (2,2'-bipy)



1,10-Fenantrolina (phen)



3,4,7,8-Tetrametil-1,10-fenantrolina (TMphen)

Histamina (HisNH₂)

III.3.1. $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

El conocimiento de la estructura del compuesto $[(\text{en})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sugería la posibilidad de incorporar dos nitrógenos heterocíclicos a cada centro metálico del quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$. Los antecedentes disponibles con compuestos relacionados de tipo mononuclear, como por ejemplo, utilizando el quelato iminodiacetatocobre(II), $\text{Cu}(\text{IDA})$, sugieren la viabilidad de incorporar dos nitrógenos heterocíclicos que, presumiblemente, ocuparían dos de las cuatro posiciones más próximas al entorno de cada centro de cobre(II), utilizando ligandos monodentados, como es el caso del imidazol, o bien ligandos bidentados, tipo α, α' -diimina aromática (tipo 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina o ligandos análogos). No menos interesante resulta usar diaminas "asimétricas" (arilalquílicas), capaces de aportar un nitrógeno heterocíclico y otro alifático. La incorporación de dos ligandos imidazólicos al quelato $\text{Cu}(\text{IDA})$ produce un compuesto dinuclear, extremadamente soluble en agua, que ha sido obtenido usando un considerable exceso de ligando imidazólico. En el presente estudio se optó por iniciar los ensayos de síntesis del pretendido compuesto usando como ligando auxiliar el imidazol (Him) en cantidad estequiométrica con respecto al quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ (resultante de la apropiada reacción entre carbonato básico de cobre y H_4EGTA). También se llevó a cabo una estrategia similar con un 10% de exceso de ligando imidazólico. Ambos ensayos de síntesis permitieron obtener el compuesto que se describe en este apartado, con un rendimiento aceptable (próximo al 60%).

El compuesto $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$, 293(2) K, $R_1 = 0.029$, tabla 30) consiste en moléculas dinucleares centrosimétricas donde cada átomo de cobre(II) tiene una hexacoordinación octaédrica asimétricamente alargada, tipo 4+1+1* (figura 110, tabla 31). Este entorno, donde los ligandos Him aportan dos de los cuatro átomos más próximos al metal, se complementa con la coordinación tetradentada trípode de cada semi-ligando EGTA, en conformación forzada NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical). Esta conformación contrasta con la referida como *mer*-NO₂+O(éter, apical), que corresponde al quelato dinuclear sin ligando auxiliar (ver epígrafe III.1) y a todos los compuestos descritos en la parte III.2, donde sólo un átomo de nitrógeno es aportado por el ligando auxiliar al entorno de cada centro metálico del quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$. Por el contrario, también en el compuesto $[(\text{en})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ la conformación de cada semi-ligando EGTA es NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical). Interesa también notar que en ambos quelatos relacionados, con dos nitrógenos del ligando auxiliar por metal, las distancias de los enlaces *trans*-apicales son desiguales conforme a $\text{Cu-O}(\text{carboxilato, apical}) < \text{Cu-O}(\text{éter, apical})$, lo que debe atribuirse a la carga formal negativa del grupo carboxilato y a la electroneutralidad del dador O(éter) y, también, a la diferente elasticidad de los anillos quelato Cu(II)-glicinato (casi plano) y Cu(II)-(1,2-aminoetiléter) (plegable), ambos de cinco miembros. En el compuesto que nos ocupa la tetragonalidad es $T = 0.81$. El carácter “forzado” de la conformación NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical) se deduce de la distancia de sus enlaces Cu1-N1(EGTA) 2.086(2) Å, significativamente más larga que las de los enlaces Cu-N(Him) en este compuesto (1.981(2) y 2.012(2) Å), así como de las distancias Cu-N(EGTA) en aquellos compuestos donde cada semiquelante EGTA adopta la conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical) (1.974 - 2.024 Å). Por otra parte, como cabe esperar de la *cis*-coordinación de los dos

ligandos imidazólicos, que representa un notable factor estérico, se tiene que ambos ligandos se disponen aproximadamente perpendiculares entre sí en el compuesto investigado (ángulo diedro 87.8°) y, además, definen ángulos diedros abiertos con el plano medio definido por los cuatro dadores más próximos al átomo metálico (32.85° y 78.34°). Una revisión reciente de compuestos conteniendo el fragmento *cis*-Cu(Him)₂ revela que los planos de ambos ligandos definen ángulos comprendidos entre 52.3° y 89.2° (doce casos conocidos). En contraste, la mayor parte de los numerosos compuestos conteniendo el fragmento *trans*-Cu(Him)₂ contiene sus ligandos imidazólicos dispuestos de manera aproximadamente coplanar. La estructura del cristal consiste en una red 3D (figura 111) estabilizada por enlaces de hidrógeno, donde los grupos polares -N-H de Him y O-H de agua actúan como dadores para átomos de oxígeno de grupos carboxilato (coordinados o no coordinados) o de una molécula de agua no coordinada.

Tabla 30. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(Him)₂Cu(μ₂-EGTA)Cu(Him)₂] · 4H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₆ H ₄₄ Cu ₂ N ₁₀ O ₁₄
Peso molecular	847.79
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a (Å)	8.6573(10)
b (Å)	18.391(2)
c (Å)	11.7850(13)
α (°)	90
β (°)	108.549(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1778.9(3)
Z; densidad (g cm⁻³)	2; 1.583
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.275
F(000)	880
Dimensiones del cristal (mm³)	0.43 x 0.13 x 0.11
Reflexiones medidas/independientes	3641 / 3641
Corrección de absorción	SADABS
Datos/restricciones/parámetros	3641 / 0 / 235
Bondad del ajuste sobre F²	1.059
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0291, wR ₂ = 0.0711
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.522 y -0.308

Tabla 31. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en [(Him)₂Cu(μ₂-EGTA)Cu(Him)₂] · 4H₂O.

Cu(1)-O(4)	1.962(2)	O(4)-Cu(1)-N(21)	87.85(8)
Cu(1)-N(21)	1.981(2)	O(4)-Cu(1)-N(31)	166.13(8)
Cu(1)-N(31)	2.013(2)	N(21)-Cu(1)-N(31)	93.56(8)
Cu(1)-N(1)	2.086(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	83.70(7)
Cu(1)-O(8)	2.337(2)	N(21)-Cu(1)-N(1)	169.70(8)
Cu(1)-O(12)	2.609(2)	N(31)-Cu(1)-N(1)	96.05(8)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.266	O(4)-Cu(1)-O(8)	99.18(7)
		N(21)-Cu(1)-O(8)	100.21(7)
		N(31)-Cu(1)-O(8)	94.16(7)
		N(1)-Cu(1)-O(8)	75.43(7)
		O(4)-Cu(1)-O(12)	82.84(7)
		N(21)-Cu(1)-O(12)	110.66(7)
		N(31)-Cu(1)-O(12)	83.75(7)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	74.18(6)
		O(8)-Cu(1)-O(12)	149.12(6)
#1 -x+1, -y, -z+1			

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(33)-H(33)··O(9)#2	0.85	2.02	2.806(3)	153.0
N(23)-H(23)··O(1)#1	0.89	1.93	2.805(3)	165.6
O(2)-H(2B)··O(4)#1	1.00	2.05	3.047(3)	169.3
O(2)-H(2A)··O(9)#2	0.94	1.99	2.899(3)	160.0
O(1)-H(1B)··O(8)#3	0.84	1.98	2.796(3)	163.2
O(1)-H(1A)··O(5)#4	0.88	2.01	2.811(3)	150.7
#1 -x+1, -y, -z+1; #2 x-1, -y+1/2, z-1/2; #3 x, y, z-1; #4 -x+2, -y, -z+1				

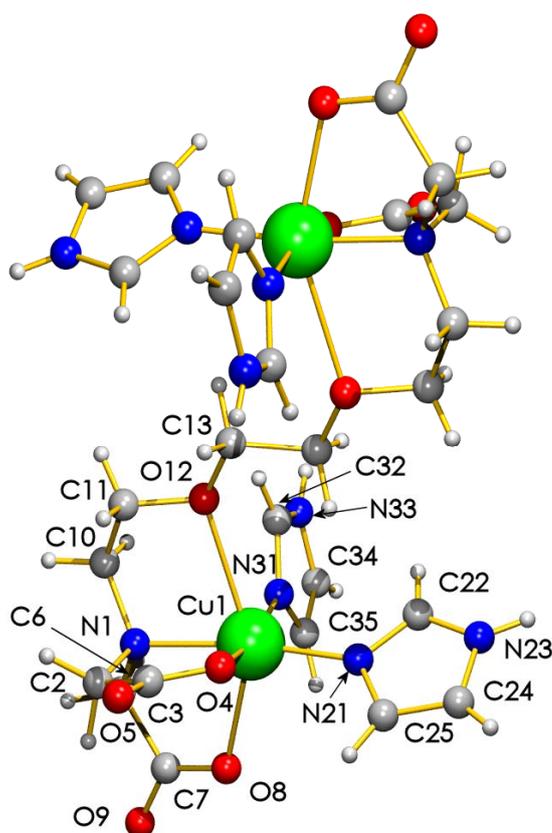


Figura 110. Unidad asimétrica de $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

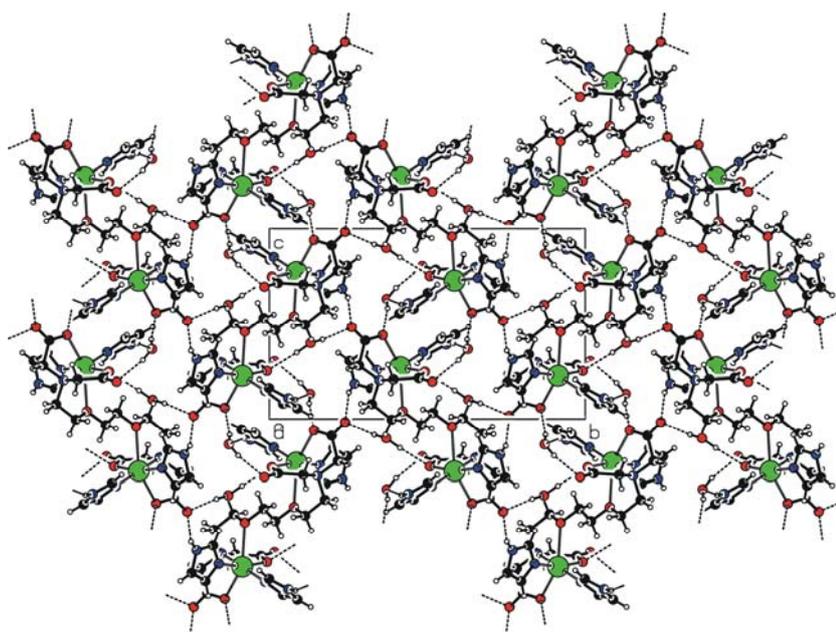


Figura 111. Contribución de los enlaces de hidrógeno en la construcción del cristal de $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El comportamiento termogravimétrico del compuesto $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ muestra cuatro etapas desiguales (figura 112). En la primera (93-165 °C) se pierde sólo agua (9.869%) en proporción algo superior a lo estimado para la eliminación de 4 H_2O (8.500%). La segunda etapa (165-285 °C) es la más cuantiosa (pérdida experimental del orden del 40%) y produce sólo H_2O , CO_2 y CO , mientras que las dos restantes etapas pirolíticas (285-420 y 420-510 °C) producen estos gases más N_2O y trazas de CH_4 o también NO y NO_2 , para dar un residuo de CuO (calculado 18.766%, experimental 17.858%). Este comportamiento sugiere que la pirólisis de los ligandos orgánicos se inicia afectando a la descarboximetilación pirolítica de brazos carboximetílicos de EGTA, sin implicar a su contenido en nitrógeno, aunque evidentemente la combustión de ambos ligandos orgánicos acaba solapándose.

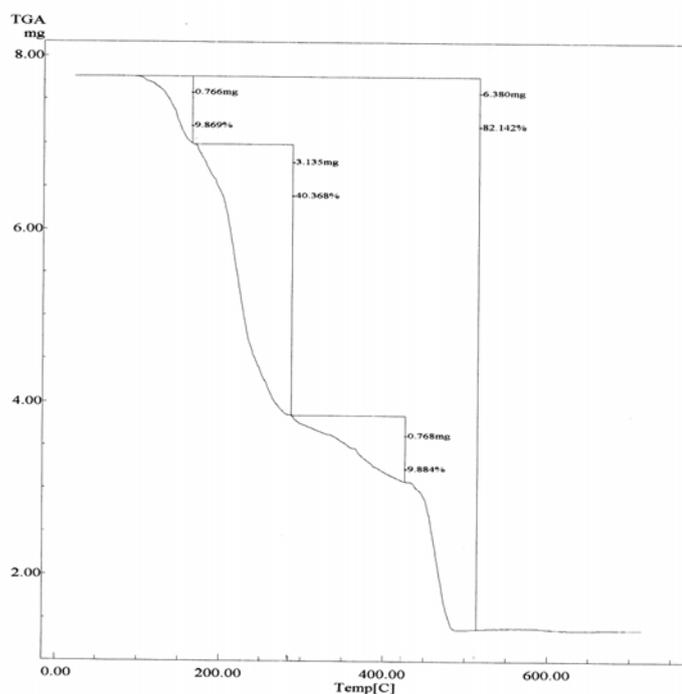


Figura 112. Análisis termogravimétrico de $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR de este compuesto (figura 113) muestra por encima de 3000 cm^{-1} , una intensa y ensanchada absorción, donde contribuyen los modos de tensión antisimétrica y simétrica del agua. Un pico a 3115 cm^{-1} puede asignarse a la tensión del enlace N-H imidazólico. La tensión $\nu(\text{C-H})$ de Him da un pico débil a 2973 cm^{-1} adosado a una banda más intensa con máxima absorción a 2952 cm^{-1} , con un hombro próximo a 2925 cm^{-1} , debida a la tensión antisimétrica de grupos CH_2 . El correspondiente modo simétrico debe ser responsable de absorciones menos intensas, centradas a 2887 y 2862 cm^{-1} . Próxima a 1600 cm^{-1} , se observa una intensa y ensanchada banda, con picos a 1661 y 1586 cm^{-1} , de origen esquelético, asociados a Him, además de otros, a 1623 y 1608 cm^{-1} asignables a la deformación de tijera del agua y a la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. La deformación del cromóforo N-H "en el plano" del ligando imidazólico, $\delta(\text{N-H})$, es responsable de una banda débil que se observa con claridad a 1539 cm^{-1} . Es interesante notar cómo la banda correspondiente a la tensión simétrica de grupos carboxilato muestra dos picos, a 1399 y 1385 cm^{-1} , indicando la posibilidad de que existan dos "categorías" de grupos carboxilato, lo que se corresponde con la existencia de grupos carboxilato coordinados al cobre(II) en posiciones ecuatorial y apical, según revela el estudio cristalográfico. Es probable que el modo de tensión antisimétrico del cromóforo C-O-C absorba a 1070 cm^{-1} , en una banda de moderada intensidad que presenta un hombro o pico a 1100 cm^{-1} .

El espectro electrónico de este compuesto (figura 114) muestra una banda d-d con máxima absorción a 12500 cm^{-1} , que se acompaña de un hombro hacia 10000 cm^{-1} . El espectro RSE (figura 115) es de tipo quasi-isotrópico con $g_{1/2}$ 2.08, acorde con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ para el cobre(II) y una disposición desalineada de los cromóforos próximos en la red cristalina. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.68\text{ MB}$.

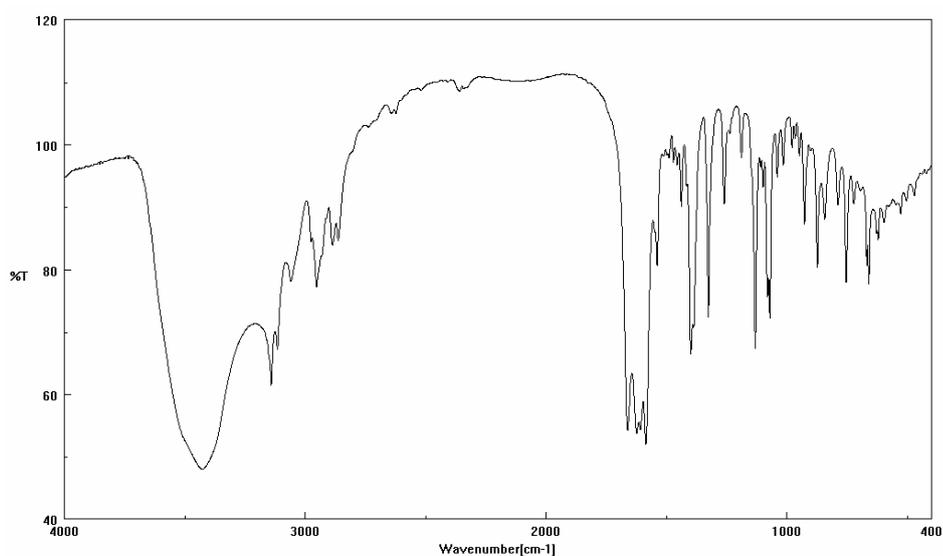


Figura 113. Espectro FT-IR de $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

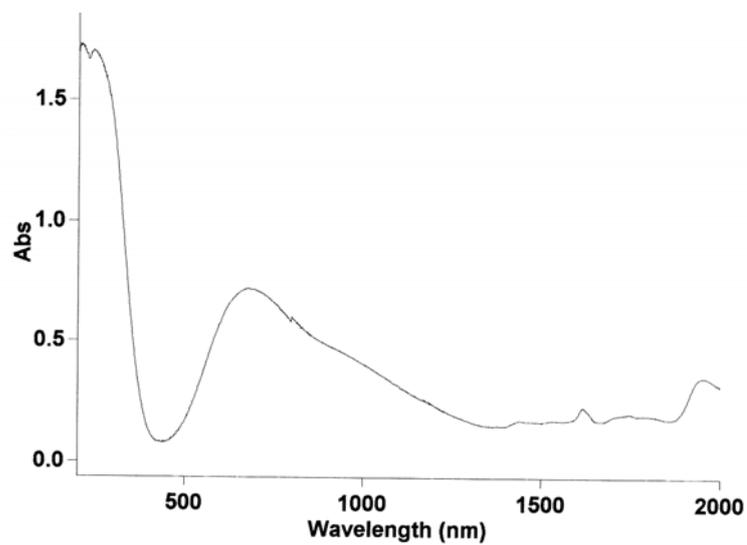


Figura 114. Espectro electrónico de $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

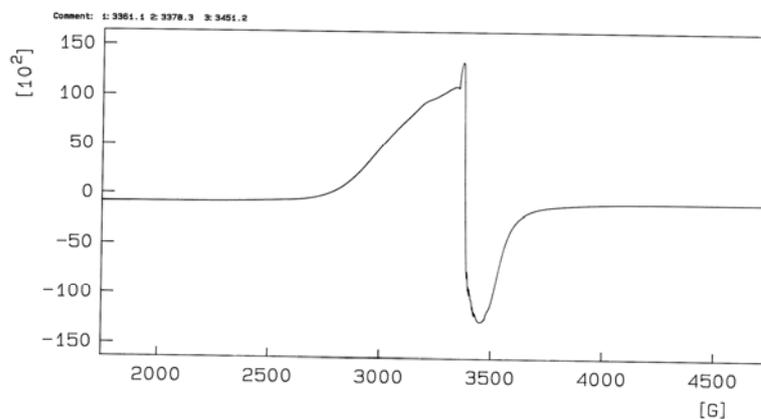


Figura 115. Espectro RSE de $[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

III.3.2. [(2,2'-bipy)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(2,2'-bipy)] · nH₂O, [(phen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(phen)] · 15H₂O y [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H₂O

[(2,2'-bipy)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(2,2'-bipy)] · nH₂O

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo en repetidas ocasiones, obteniendo abundancia de cristales entre los que, a priori, había algunos apropiados para un estudio cristalográfico. Los datos de análisis elemental (ver parte experimental) están de acuerdo con un valor de $n = 11$. Los datos cristalográficos del mejor cristal único investigado, hasta el momento de escribir estas líneas, que fueron tomados a 293(2) K, revelan una alta hidratación del compuesto y sugieren un considerable desorden de buena parte de las moléculas de agua. La resolución estructural dio los primeros resultados aceptables cuando se suprimió parte del agua desordenada hasta un estado octahidrato. No obstante, el afinamiento estructural sólo fue posible prescindiendo de la contribución de todas las moléculas de agua, lo que condujo a un afinamiento hasta $R_1 = 0.10$ (tabla 32). Se trata de un cristal monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, que contiene moléculas dinucleares no centrosimétricas, donde el entorno hexacoordinado de cada centro metálico lo integran un semi-ligando EGTA, tetradentado-trípode, y un ligando auxiliar quelante 2,2'-bipiridina (figura 116, tabla 33). Aún cuando los resultados estructurales disponibles para este compuesto son, desde luego, provisionales, permiten averiguar que la conformación de cada semi-ligando EGTA es de tipo NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical), en consonancia con lo establecido para los compuestos relacionados conteniendo dos ligandos imidazólicos o un quelante etilendiamina como ligando auxiliar para cada centro metálico del fragmento Cu(μ_2 -EGTA)Cu. Con los datos disponibles, es también posible proponer que la construcción del cristal consiste en cadenas generadas por traslación, a lo largo del eje c , donde las moléculas dinucleares se asocian

apilando sus ligandos 2,2'-bipy (figura 117). Este apilamiento implica al ligando 2,2'-bipy del centro Cu1 de una molécula con el ligando 2,2'-bipy del centro Cu2 de la molécula siguiente, en la cadena multiapilada. La disposición de los anillos implicados no es paralela ($\alpha = 3.5$ ó 9.3°) pero los ángulos de deslizamiento son inferiores a 25° y la distancia media interplanar es del orden de 3.4 ó 3.6 Å, respectivamente, estando las distancias centroide-centroide por debajo de 3.8 Å. El cristal debe consistir en una asociación de estas cadenas por enlaces de hidrógeno, implicando a las moléculas de agua entre sí y/o con oxígenos carboxilatos de EGTA como aceptores.

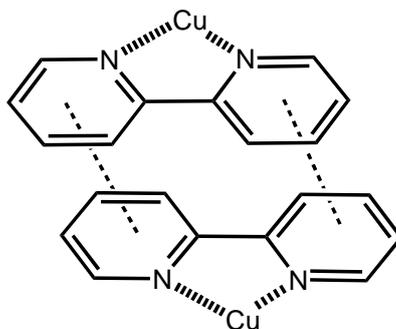
Tabla 32. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{10}$
Peso molecular	814.11
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	12.5998(13)
b (Å)	17.9074(18)
c (Å)	20.255(2)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	105.100(2)
γ ($^\circ$)	90
Volumen (Å ³)	4412.3(8)
Z; densidad (g cm ⁻³)	4; 1.445
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.041
F(000)	2000
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.35 x 0.27 x 0.18
Reflexiones medidas / independientes	27730 / 10129
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	10129 / 72 / 469
Bondad del ajuste sobre F²	1.027
Índices R finales [I > 2σ(I)]	$R_1 = 0.1019$, $wR_2 = 0.2220$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å ⁻³)	1.456 y -1.703

Tabla 33. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-O(8)	1.954(5)	Cu(2)-O(25)	1.940(6)
Cu(1)-N(38)	1.975(5)	Cu(2)-N(50)	1.994(7)
Cu(1)-N(27)	2.030(4)	Cu(2)-N(39)	2.059(8)
Cu(1)-N(1)	2.048(6)	Cu(2)-N(18)	2.065(6)
Cu(1)-O(4)	2.261(4)	Cu(2)-O(21)	2.322(6)
Cu(1)-O(12)	2.664(4)	Cu(2)-O(15)	2.538(4)
Cu(1)-Cu(2)	6.470		
O(8)-Cu(1)-N(38)	90.1(2)	O(25)-Cu(2)-N(50)	90.3(3)
O(8)-Cu(1)-N(27)	154.7(2)	O(25)-Cu(2)-N(39)	162.4(2)
N(38)-Cu(1)-N(27)	81.44(18)	N(50)-Cu(2)-N(39)	81.7(3)
O(8)-Cu(1)-N(1)	84.8(3)	O(25)-Cu(2)-N(18)	85.3(2)
N(38)-Cu(1)-N(1)	167.2(2)	N(50)-Cu(2)-N(18)	170.3(2)
N(27)-Cu(1)-N(1)	107.9(2)	N(39)-Cu(2)-N(18)	104.8(3)
O(8)-Cu(1)-O(4)	108.70(18)	O(25)-Cu(2)-O(21)	102.9(2)
N(38)-Cu(1)-O(4)	93.51(18)	N(50)-Cu(2)-O(21)	97.2(3)
N(27)-Cu(1)-O(4)	95.69(17)	N(39)-Cu(2)-O(21)	93.7(2)
N(1)-Cu(1)-O(4)	77.1(2)	N(18)-Cu(2)-O(21)	75.4(2)
O(8)-Cu(1)-O(12)	78.87(18)	O(25)-Cu(2)-O(15)	84.15(16)
N(38)-Cu(1)-O(12)	117.27(18)	N(50)-Cu(2)-O(15)	113.13(19)
N(27)-Cu(1)-O(12)	83.89(16)	N(39)-Cu(2)-O(15)	84.6(2)
N(1)-Cu(1)-O(12)	73.29(19)	N(18)-Cu(2)-O(15)	75.12(16)
O(4)-Cu(1)-O(12)	148.64(17)	O(21)-Cu(2)-O(15)	149.0(2)

Tabla 33 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Interacciones- π,π de apilamiento en $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Anillo (N27), 2,2'-bipy / Anillo (N50), 2,2'-bipy	Intermolecular
Código de simetría	$x, 3/2-y, -1/2+z$
dc-c (Å) / α (°)	3.79 / 9.26
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.54 / 11.57
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.71 / 20.77
Anillo (N38), 2,2'-bipy / Anillo (N39), 2,2'-bipy	Intermolecular
Código de simetría	$x, 3/2-y, -1/2+z$
dc-c (Å) / α (°)	3.68 / 3.48
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.36 / 23.20
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.38 / 24.01
Anillo (N39), 2,2'-bipy / Anillo (N38), 2,2'-bipy	Intermolecular
Código de simetría	$x, 3/2-y, 1/2+z$
dc-c (Å) / α (°)	3.68 / 3.48
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.38 / 24.01
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.36 / 23.20
Anillo (N50), 2,2'-bipy / Anillo (N27), 2,2'-bipy	Intermolecular
Código de simetría	$x, 3/2-y, 1/2+z$
dc-c (Å) / α (°)	3.79 / 9.26
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.71 / 20.77
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.54 / 11.57

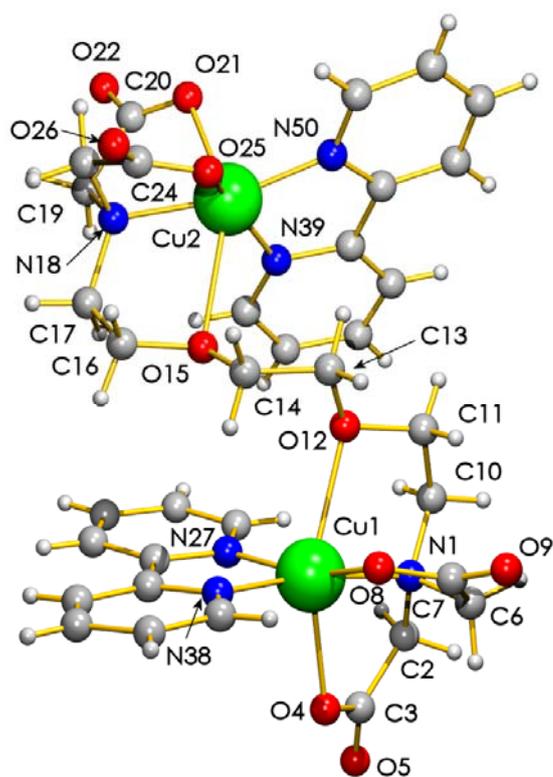


Figura 116. Unidad asimétrica de $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

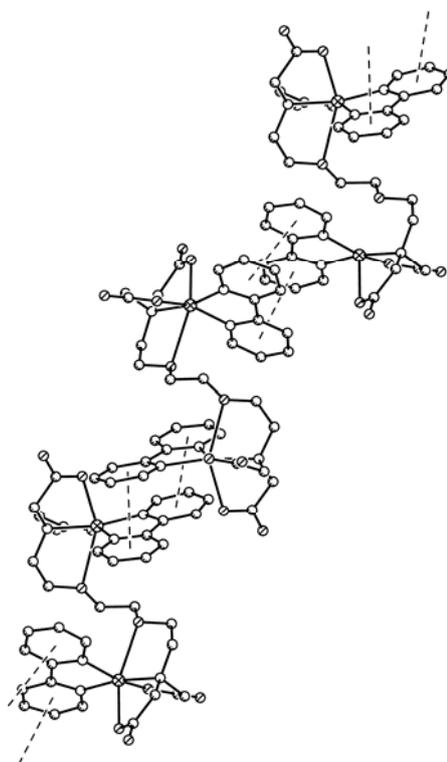


Figura 117. Cadena formada por asociación de unidades dinucleares mediante apilamiento π, π entre ligandos 2,2'-bipy en el cristal de $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La curva termogravimétrica de una muestra de este compuesto muestra cuatro etapas (figura 118). Durante las dos primeras (50–135 y 135–185 °C), se pierde H₂O o H₂O y algo de CO₂, con un peso global próximo al 14%, acorde con un grado de hidratación $n = 7.5$. La tercera etapa (185–265 °C) es la más importante (pérdida 50.8%) y produce CO₂, H₂O, CO y, tal vez, algo de N₂O. Se sigue de una etapa adicional pirolítica donde, además, se produce NO y deja un residuo de CuO (calculado 18.20%, experimental 19.23%).

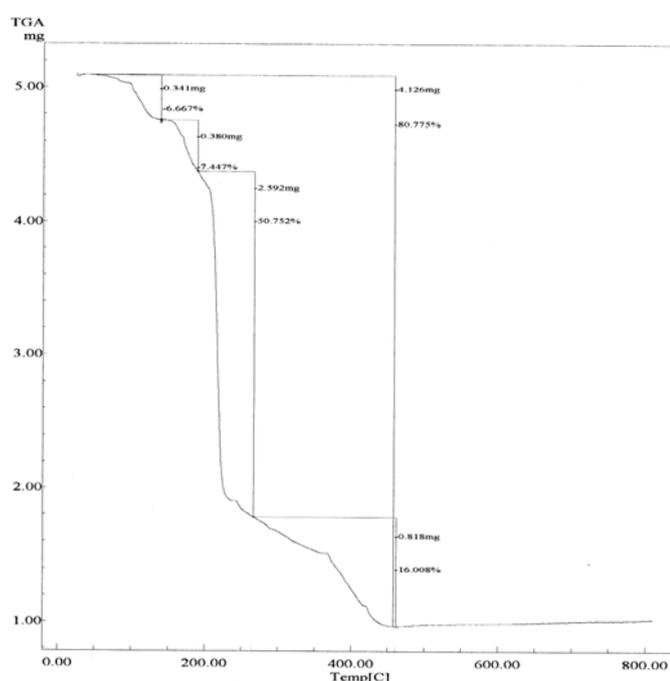


Figura 118. Análisis termogravimétrico de [(2,2'-bipy)Cu(μ₂-EGTA)Cu(2,2'-bipy)] · nH₂O. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR de este compuesto (figura 119) muestra con claridad el elevado estado de hidratación del compuesto, con la presencia de una intensa y ensanchada banda por encima de 3000 cm⁻¹ con máxima absorción a 3434 cm⁻¹ y un hombro próximo a 3250 cm⁻¹. Próxima a 1600 cm⁻¹, se observa una intensa y ensanchada banda con picos a 1645, 1610 y 1593 cm⁻¹, que deben asignarse a un origen esquelético vinculado al ligando 2,2'-bipy, la deformación de tijera del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. El modo de tensión

simétrico de este último cromóforo produce una banda con máxima absorción a 1386 cm^{-1} acompañada de un hombro próximo a 1380 cm^{-1} , que, una vez más, sugiere la presencia de dos categorías o tipos de grupos carboxilato. La tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C asociado a la función éter puede ser responsable de dos bandas definidas con similar intensidad a 1106 y 1088 cm^{-1} . Dos picos definidos, a 775 y 733 cm^{-1} , pueden ser atribuidos a la deformación “fuera del plano” de cromóforos C-H aromáticos.

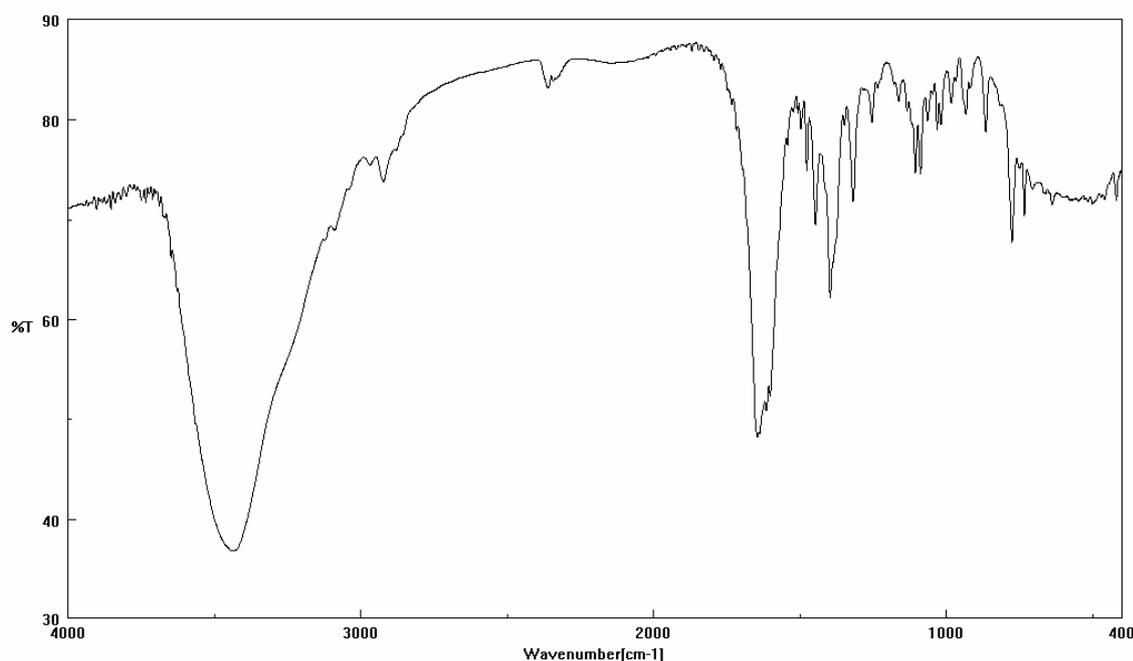


Figura 119. Espectro FT-IR de $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro electrónico (figura 120) muestra una banda d-d con máxima absorción a 14685 cm^{-1} y un hombro a 10775 cm^{-1} . El espectro RSE de una muestra policristalina (figura 121) de este compuesto es de tipo quasi-isotrópico con $g_{1/2}$ 2.08, acorde con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ para el átomo de cobre(II) y con un desalineamiento de los ejes moleculares locales en el cristal. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética.

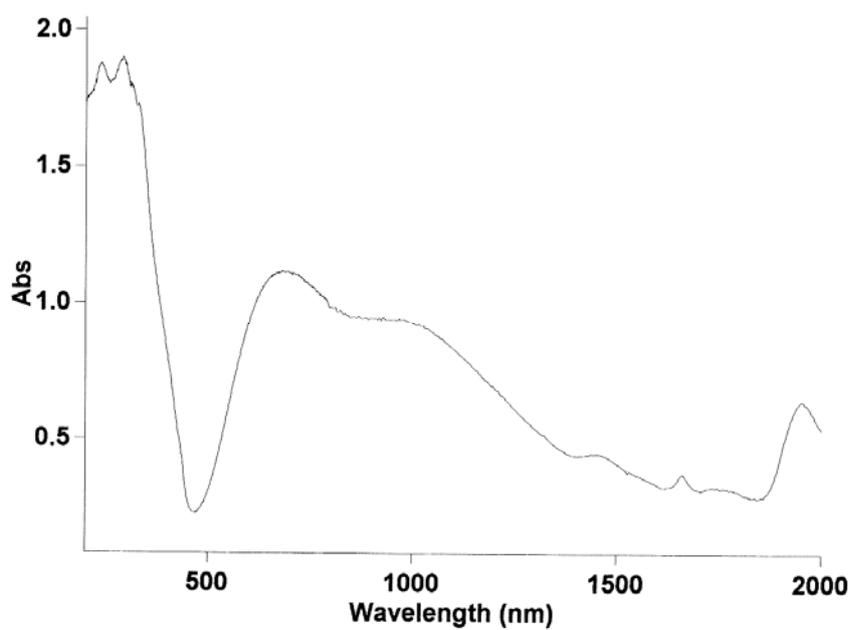


Figura 120. Espectro electrónico de $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

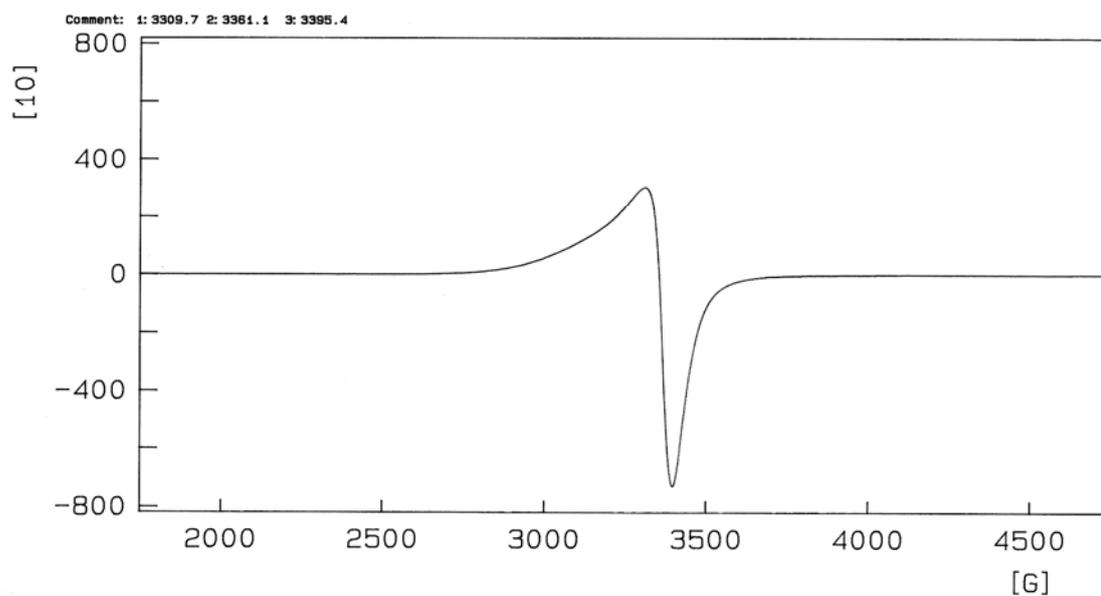


Figura 121. Espectro RSE de $[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

[(phen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(phen)] · 15H₂O

El cristal de $[(phen)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(phen)] \cdot 15H_2O$ ha sido investigado a 200(2) K. Se trata de un cristal monoclinico, grupo espacial C2/c y la estructura ha sido afinada hasta un valor de $R_1 = 0.042$ (tabla 34). El cristal consiste en moléculas dinucleares centrosimétricas, donde la hexacoordinación de cada átomo de cobre(II) la integran un semi-ligando EGTA, tetradentado-trípode, en conformación NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical) y los dos nitrógenos de 1,10-fenantrolina, que producen dos de los cuatro enlaces más cortos del entorno del cobre(II) (figura 122, tabla 35). Es interesante notar que ambos enlaces Cu-N(phen) son algo desiguales, de modo que el enlace Cu-N(EGTA) está comprendido entre ambos, muy próximo al más largo enlace Cu-N(phen). También debe notarse que los enlaces *trans*-apicales son relativamente cortos. La tetragonalidad es, por consiguiente, un poco menor que en los compuestos estrechamente relacionados ($T = 0.83$). El ángulo diedro entre el ligando plano phen y el plano medio de los cuatro dadores más próximos al cobre(II) es de 11.05° . El cristal consiste en cadenas multiapiladas donde los ligandos phen de moléculas adyacentes se involucran en interacciones π, π , apilando sus anillos-C₆ a lo largo del eje *c* (figura 123). Los parámetros de esta interacción revelan la disposición paralela de los anillos apilados ($\alpha = 0.00^\circ$), un moderado deslizamiento ($\beta = \gamma = 17.75^\circ$) y una distancia interplanar de apilamiento de 3.50 Å. La distancia entre centroides de los anillos apilados es 3.67 Å. Estas cadenas se conectan en una red, implicando las quince moléculas de agua por molécula dinuclear del complejo que se asocian entre sí o con oxígenos carboxilato coordinados o no coordinados. Una de las moléculas de agua (O8W) ocupa una posición especial.

Tabla 34. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(phen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(phen)] · 15H₂O.

Fórmula empírica	C ₃₈ H ₆₆ Cu ₂ N ₆ O ₂₅
Peso molecular	1134.05
Temperatura (K)	200(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
a (Å)	14.006(3)
b (Å)	19.174(3)
c (Å)	19.176(4)
α (°)	90
β (°)	99.498(5)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	5079.1(17)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.483
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.927
F(000)	2376
Dimensiones del cristal (mm³)	0.43 × 0.29 × 0.15
Reflexiones medidas / independientes	11478 / 5225
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5225 / 0 / 321
Bondad del ajuste sobre F²	1.074
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0418, wR ₂ = 0.0866
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.657 y -0.583

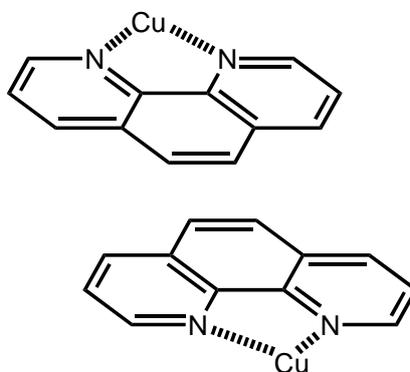
Tabla 35. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en [(phen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(phen)] · 15H₂O.

Cu(1)-O(21)	1.971(2)	O(21)-Cu(1)-N(12)	91.53(11)
Cu(1)-N(12)	1.997(3)	O(21)-Cu(1)-N(1)	85.16(11)
Cu(1)-N(1)	2.054(3)	N(12)-Cu(1)-N(1)	175.65(12)
Cu(1)-N(11)	2.056(3)	O(21)-Cu(1)-N(11)	161.49(11)
Cu(1)-O(11)	2.227(2)	N(12)-Cu(1)-N(11)	81.85(12)
Cu(1)-O(31)	2.630(2)	N(1)-Cu(1)-N(11)	102.14(12)
Cu(1)-Cu(1)#1	6.580	O(21)-Cu(1)-O(11)	99.58(10)
		N(12)-Cu(1)-O(11)	100.89(10)
		N(1)-Cu(1)-O(11)	76.94(10)
		N(11)-Cu(1)-O(11)	98.64(10)
		O(21)-Cu(1)-O(31)	80.93(9)
		N(12)-Cu(1)-O(31)	107.31(10)
		N(1)-Cu(1)-O(31)	74.99(10)
		N(11)-Cu(1)-O(31)	84.56(9)
		O(11)-Cu(1)-O(31)	151.78(9)
#1 -x, y, -z+1/2			

Tabla 35 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)··O(21)	0.96	1.95	2.873(4)	162.6
O(1)-H(1A)··O(22)	0.96	2.60	3.373(4)	138.0
O(1)-H(1B)··O(11)#2	0.92	1.80	2.719(3)	174.0
O(2)-H(2A)··O(12)#3	0.98	1.83	2.801(4)	170.5
O(2)-H(2B)··O(5)	0.77	2.18	2.781(5)	135.6
O(3)-H(3A)··O(1)	0.86	1.93	2.738(4)	156.8
O(3)-H(3B)··O(3)#1	0.79	2.00	2.785(6)	167.3
O(4)-H(4A)··O(3)	0.88	1.96	2.836(5)	171.8
O(4)-H(4B)··O(22)	0.76	2.16	2.865(4)	154.2
O(5)-H(5A)··O(6)	0.97	1.84	2.801(5)	168.5
O(5)-H(5B)··O(2)	0.76	2.03	2.781(5)	170.8
O(6)-H(6A)··O(4)	0.93	1.94	2.841(5)	161.0
O(6)-H(6B)··O(7)	1.14	1.73	2.791(5)	152.5
O(7)-H(7A)··O(1)#1	0.99	1.92	2.873(5)	158.8
O(7)-H(7B)··O(12)#4	0.99	1.78	2.741(5)	161.8
O(8)-H(8A)··O(5)	1.00	1.74	2.725(4)	165.5

#1 -x, y, -z+1/2; #2 -x+1/2, -y+1/2, -z+1; #3 x, -y+1, z-1/2; #4 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2



Interacciones- π, π de apilamiento en $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	
Anillo C_6 , phen / Anillo C_6 , phen	Intermolecular
Código de simetría	-x, 1-y, 1-z
dc-c (Å) / α (°)	3.67 / 0.00
dc _j - \perp P _i (Å) / β (°)	3.50 / 17.75
dc _i - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.50 / 17.75

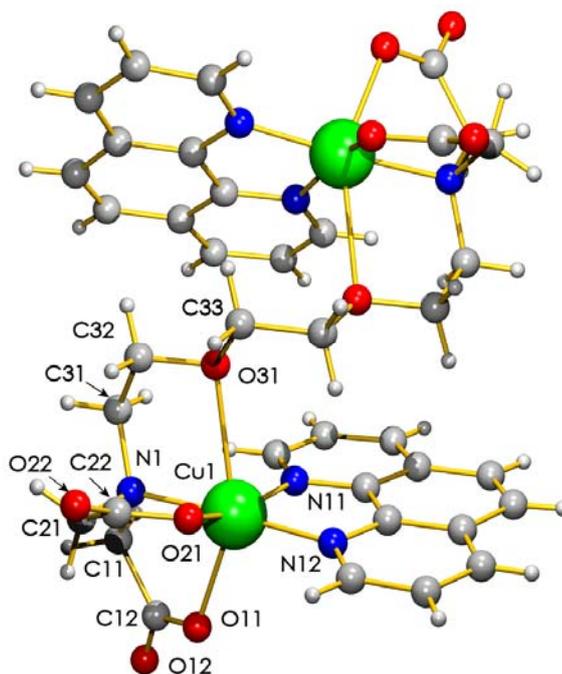


Figura 122. Unidad asimétrica de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

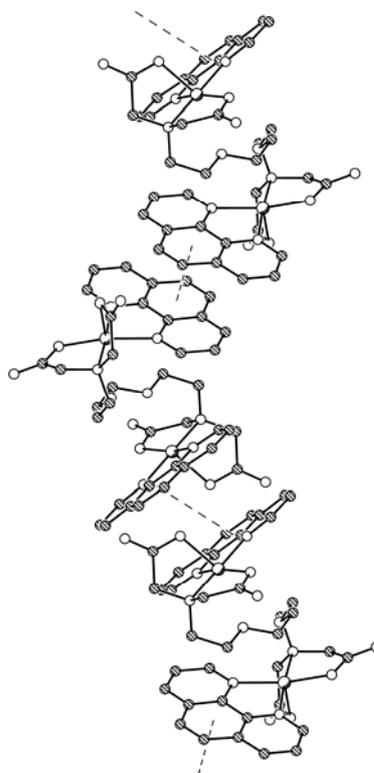


Figura 123. Cadena formada por asociación de moléculas complejas mediante interacciones π, π apilando anillos C_6 de ligandos phen en el cristal de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

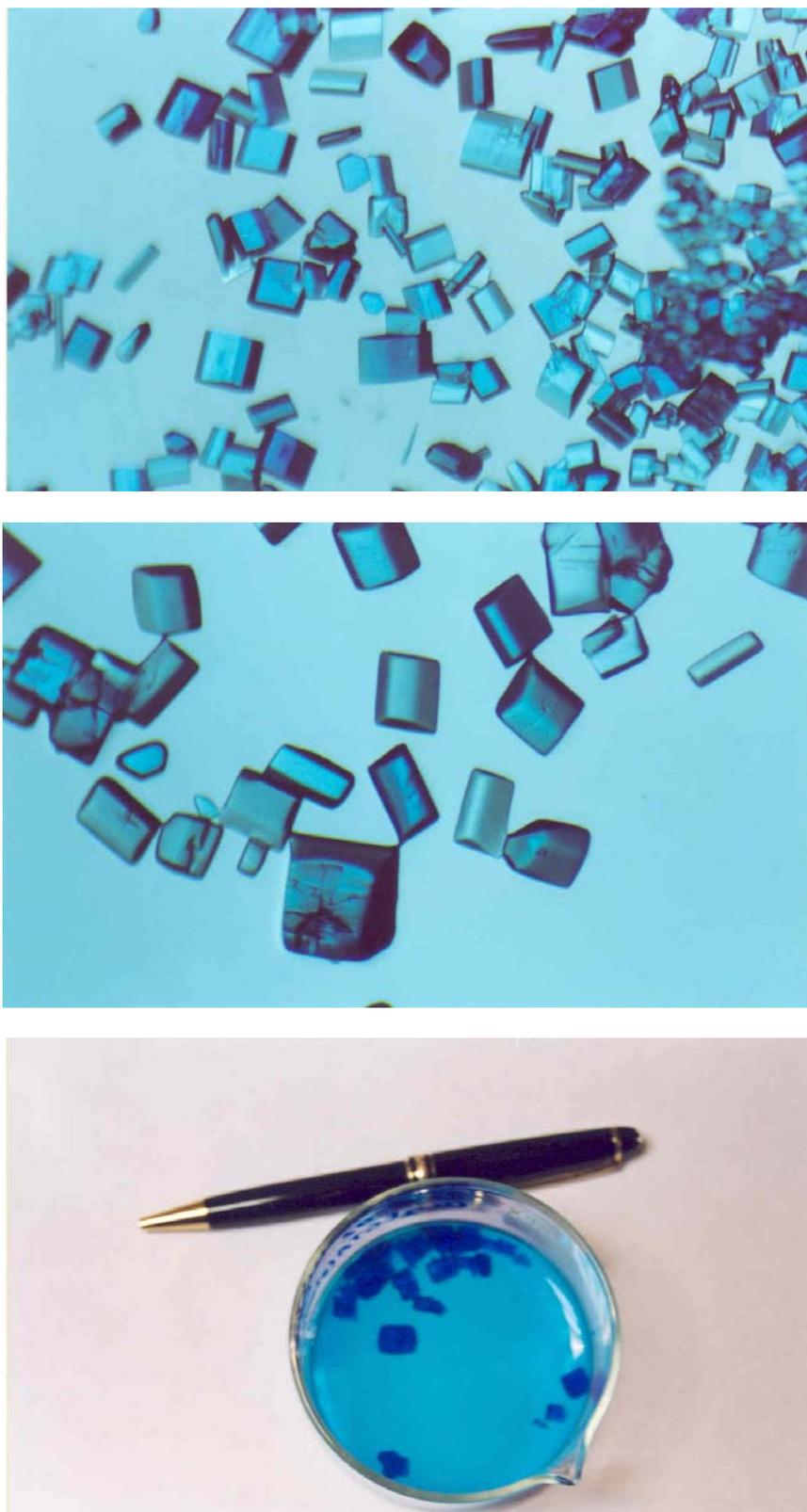


Figura 124. Cristales con aristas definidas (foto superior), romas (foto central) y de tamaño apreciable (foto inferior) de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

El cristal de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ es altamente hidratado y su contenido en agua se muestra tan lábil que, incluso en el seno de la disolución donde se forma, el calor del foco de luz de la lupa con que se observa produce una redisolución parcial del producto de modo que los cristales resultan con aristas apreciablemente más romas. No obstante, los cristales se desarrollan hasta tamaños muy considerables (figura 124). La labilidad del agua contenida en este cristal se pone también de manifiesto en los resultados del análisis elemental, acordes con un estado de hidratación con $n = 9$ (ver parte experimental) así como en la curva termogravimétrica de una muestra del producto en corriente de aire seco (figura 125), que presenta cuatro etapas, de las que las dos primeras corresponden a la pérdida de agua (sólo) o de agua y algo de CO_2 . Los porcentajes experimentales de pérdida de peso en estas etapas (35-140 y 140-210 °C; 9.422 y 6.238%) son próximos a los calculados para las pérdidas de seis y de tres moléculas de agua, respectivamente (10.536 y 5.268%). Las etapas pirolíticas (210- 340 y 340-535 °C) producen CO_2 , H_2O , CO y, tal vez, N_2O o estos gases más NO y trazas de NO_2 y CH_4 , para dejar un residuo de CuO (experimental 16.259%, calculado 16.681%). Nótese que la pérdida global de las dos primeras etapas (15.660%) es muy próxima a la calculada (15.804%) para la eliminación de nueve moléculas de agua.

El espectro FT-IR de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (figura 126) muestra, por encima de 3000 cm^{-1} , la intensa, ensanchada y asimétrica banda debida esencialmente a los modos de tensión simétrica y antisimétrica de agua, con máxima absorción a 3418 cm^{-1} y un hombro hacia 3280 cm^{-1} . Por debajo de 3000 cm^{-1} absorbe la tensión $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos y los modos de tensión antisimétrica y simétrica de grupos metileno, a 2973, 2925 y 2880 cm^{-1} . Entre 1600 y 1700 cm^{-1} se observa una intensa banda con picos a 1656 , 1632 y 1606 cm^{-1} , asignables a un modo esquelético del ligando phen, la deformación de tijera del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. A 1394 cm^{-1} se

observa la banda de la tensión simétrica de grupos carboxilato, acompañada de un hombro, hacia 1380 cm^{-1} , que sería indicativa de la presencia de dos categorías de grupos carboxilato. Dos bandas definidas, algo solapadas, con máxima absorción a 1107 y 1090 cm^{-1} , serían atribuibles a la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C de la función éter. Dos picos definidos a 856 y 724 cm^{-1} son atribuibles a la deformación “fuera del plano”, $\pi(\text{C-H})$, de los cromóforos de fenantrolina (los dos H adyacentes y los tres H adyacentes, respectivamente [38]).

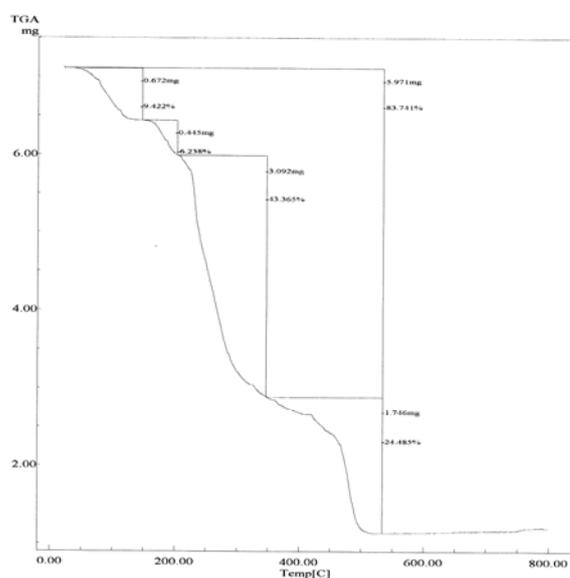


Figura 125. Análisis termogravimétrico de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

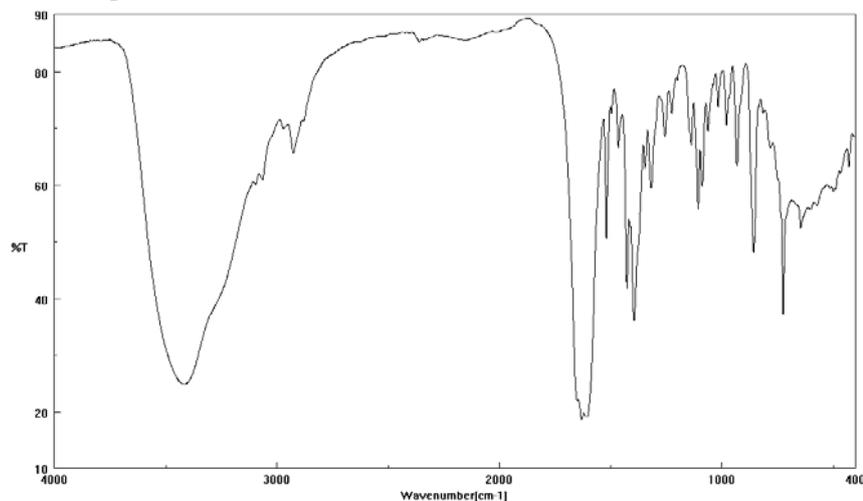


Figura 126. Espectro FT-IR de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro electrónico de este compuesto (figura 127) muestra una banda d-d con máximos a 14600 y 10040 cm^{-1} y el espectro RSE (figura 128) es de tipo isotrópico con g_{iso} 2.13, acorde con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ para el cobre(II) y una disposición no alineada de los ejes moleculares locales en el cristal. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.73$ MB.

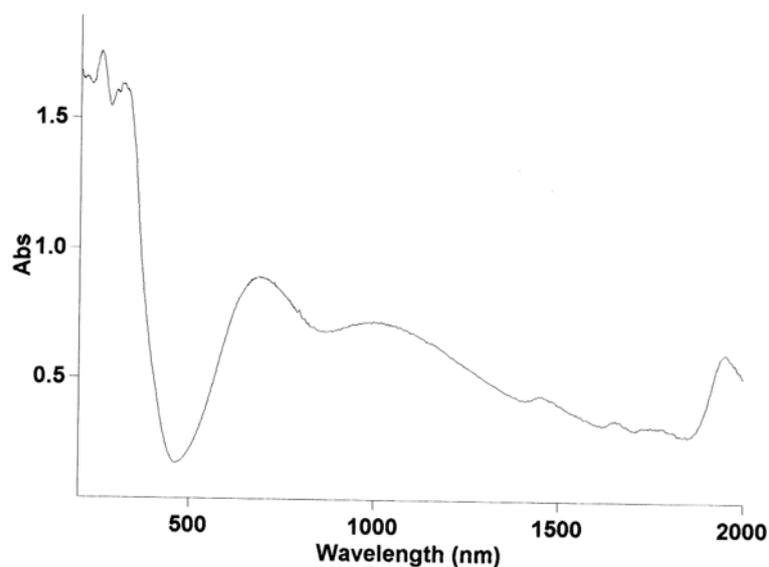


Figura 127. Espectro electrónico de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

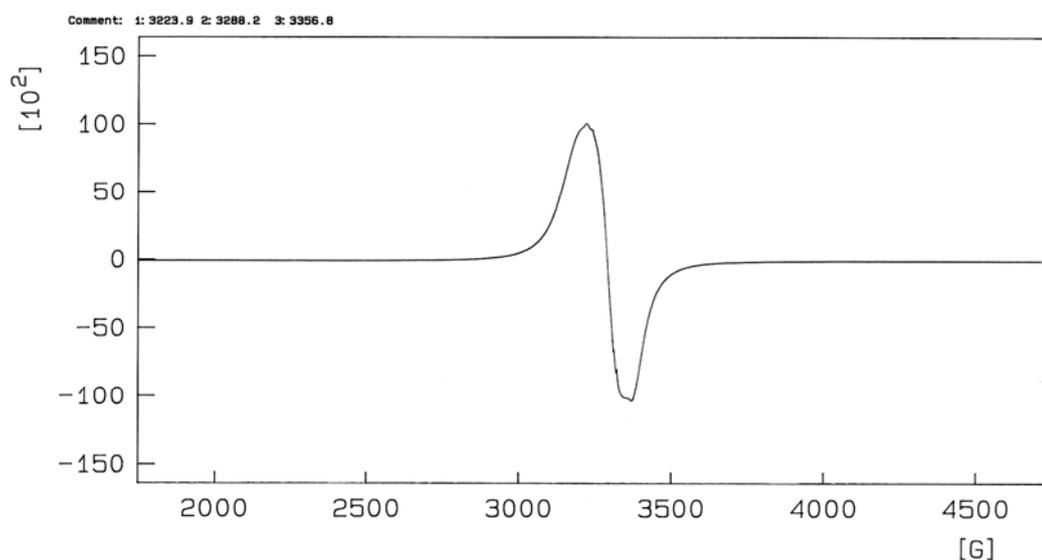


Figura 128. Espectro RSE de $[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

$[(TMphen)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(TMphen)] \cdot 8H_2O$

El cristal de $[(TMphen)Cu(\mu_2-EGTA)Cu(TMphen)] \cdot 8H_2O$ (figura 129) ha sido estudiado con datos tomados a 150(2) K. Pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ y la estructura ha sido afinada hasta un valor de $R_1 = 0.041$ (tabla 36). Los datos cristalográficos revelan que el compuesto consiste en moléculas dinucleares centrosimétricas que se acompañan de agua no coordinada, hasta satisfacer un estado octahidrato (figura 130). El átomo de cobre(II) presenta una coordinación tipo 4+1+1* (tabla 37), integrada por un semi-ligando EGTA en conformación NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical) y por el ligando auxiliar 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina (TMphen), que satisface con sus nitrógenos dos posiciones de coordinación entre las cuatro más próximas al centro metálico. Los enlaces Cu-N(TMphen) son algo desiguales, pero menos que en el compuesto análogo derivado de phen y ambos más cortos que el enlace Cu-N(EGTA). La magnitud de este último enlace (2.081(2) Å) revela la conformación tensionada del semi-ligando EGTA como consecuencia de la afinidad de los átomos N fenantrolínicos por ocupar dos de entre las cuatro posiciones más próximas del entorno del metal. Una vez más, el enlace *trans*-apical Cu-O(carboxilato) (2.291(2) Å) es significativamente más corto que el enlace Cu-O(éter) (2.720(2) Å), que se aproxima lo bastante a la suma de los radios de van der Waals de Cu y de O como para ser considerado una débil interacción. La tetragonalidad de este entorno es $T = 0.80$. En esta molécula el ángulo diedro entre el plano de TMphen y el plano medio de los cuatro dadores más próximos al cobre(II) es de tan sólo 3.58°. El cristal consiste en cadenas de moléculas dinucleares que se extienden a lo largo del eje *a*, implicadas en un multiapilamiento que involucra ligandos TMphen de dos semimoléculas adyacentes (figura 131). En este multiapilamiento participan el anillo C₆ de una

semimolécula y uno de los anillos nitrogenados de la molécula adyacente, de modo que dos ligandos TMphen se implican en una doble interacción π,π . Cada una de estas interacciones dispone los anillos implicados casi en paralelo ($\alpha = 0.72^\circ$) y moderadamente deslizados (β y $\gamma = 21.14$ y 21.74° o viceversa), con una distancia interplanar de apilamiento 3.54 \AA y distancia entre centroides de 3.81 \AA . Finalmente, el cristal se construye, probablemente, involucrando estas cadenas y el agua no coordinada en una red de enlaces de hidrógeno.

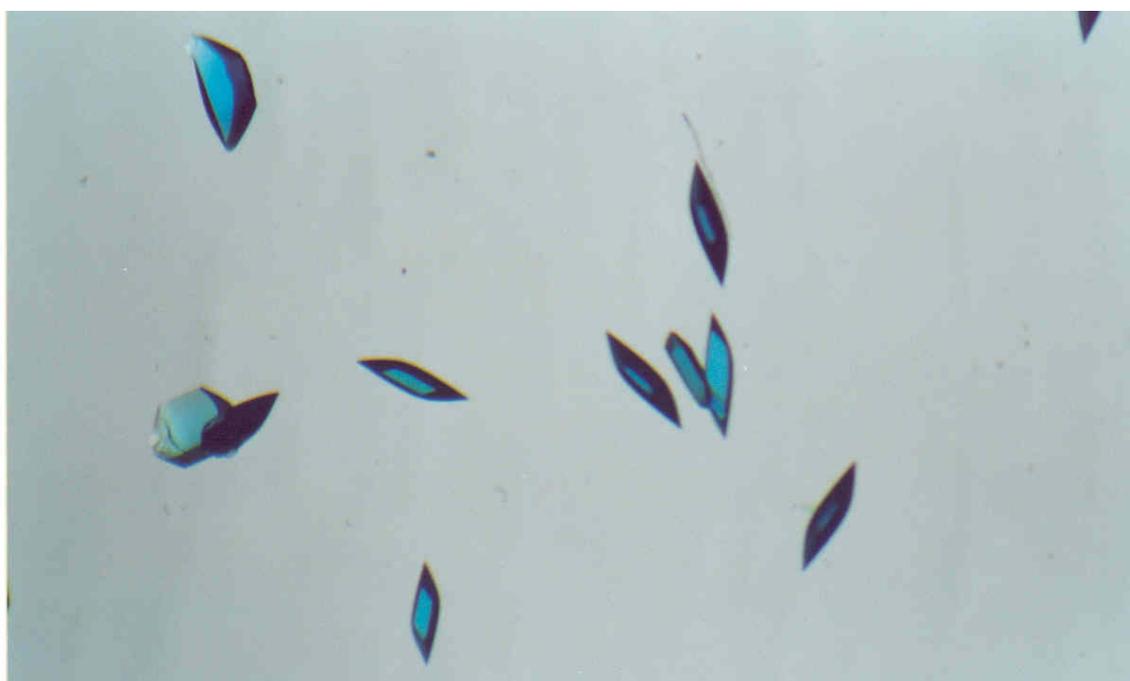


Figura 129. Cristales de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 36. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H₂O.

Fórmula empírica	C ₄₆ H ₆₈ Cu ₂ N ₆ O ₁₈
Peso molecular	1120.14
Temperatura (K)	150(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a (Å)	11.867(3)
b (Å)	23.335(5)
c (Å)	10.050(2)
α (°)	90
β (°)	101.776(3)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2724.5(10)
Z; densidad (g cm⁻³)	2; 1.365
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	0.854
F(000)	1176
Dimensiones del cristal (mm³)	0.77 x 0.58 x 0.20
Reflexiones medidas / independientes	16467 / 6183
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	6183 / 0 / 325
Bondad del ajuste sobre F²	1.084
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.1461
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	0.664 y -0.864

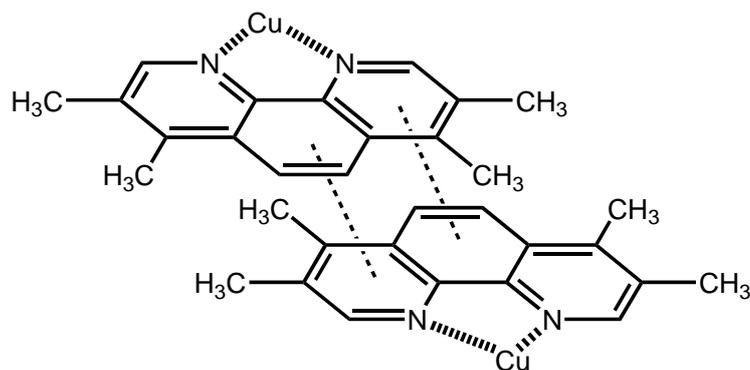
Tabla 37. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H₂O.

Cu(1)-O(21)	1.940(1)	O(21)-Cu(1)-N(42)	87.53(6)
Cu(1)-N(42)	1.992(2)	O(21)-Cu(1)-N(41)	166.98(7)
Cu(1)-N(41)	2.039(2)	N(42)-Cu(1)-N(41)	81.53(7)
Cu(1)-N(1)	2.081(2)	O(21)-Cu(1)-N(1)	84.95(6)
Cu(1)-O(11)	2.291(2)	N(42)-Cu(1)-N(1)	172.05(7)
Cu(1)-O(31)	2.720(2)	N(41)-Cu(1)-N(1)	105.59(7)
Cu(1)-Cu(1)#1	7.558	O(21)-Cu(1)-O(11)	99.62(6)
		N(42)-Cu(1)-O(11)	107.51(6)
		N(41)-Cu(1)-O(11)	90.43(6)
		N(1)-Cu(1)-O(11)	76.37(6)
		O(21)-Cu(1)-O(31)	85.31(6)
		N(42)-Cu(1)-O(31)	101.85(6)
		N(41)-Cu(1)-O(31)	90.02(6)
		N(1)-Cu(1)-O(31)	74.99(6)
		O(11)-Cu(1)-O(31)	150.37(5)
#1 -x,-y,-z+2			

Tabla 37 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)··O(11)	0.81	2.09	2.862(2)	159.2
O(1)-H(1B)··O(12)#2	0.87	1.97	2.817(3)	163.7
O(2)-H(2B)··O(3)#3	1.13	1.92	2.802(3)	131.5
O(3)-H(3A)··O(1)	1.03	1.97	2.786(2)	134.1
O(4)-H(4A)··O(22)#4	0.94	1.82	2.742(2)	164.8

#2 x, -y+1/2, z-1/2; #3 x+1, y, z; #4 x+1, -y+1/2, z-1/2



Interacciones- π,π de apilamiento en [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H ₂ O	
Anillo (N41), TMphen / Anillo C ₆ , TMphen	Intermolecular
Código de simetría	x, 3/2-y, -1/2+z
dc-c (Å) / α (°)	3.81 / 0.72
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.54 / 21.14
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.55 / 21.74
Anillo C ₆ , TMphen / Anillo (N41), TMphen	Intermolecular
Código de simetría	x, 3/2-y, -1/2+z
dc-c (Å) / α (°)	3.81 / 0.72
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.55 / 21.74
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.54 / 21.14

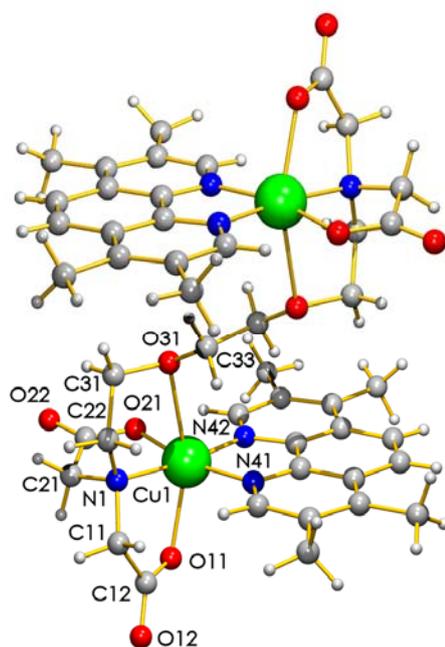


Figura 130. Unidad asimétrica de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

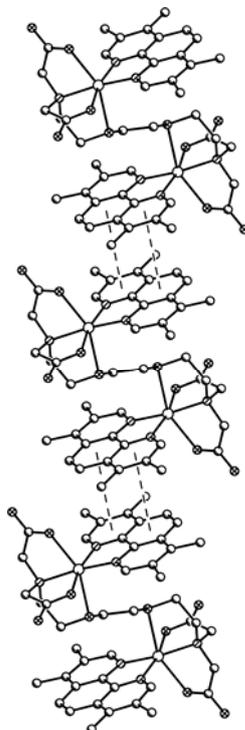


Figura 131. Cadena formada por asociación de unidades dinucleares mediante apilamiento π,π entre ligandos TMphen en el cristal de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La labilidad térmica del compuesto $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se pone, entre otras cosas, de manifiesto en la curva termogravimétrica (figura 132) de una experiencia realizada en corriente de aire seco, que revela una primera pérdida, entre temperatura ambiente y unos $70\text{ }^\circ\text{C}$, separada de dos etapas pirolíticas muy desiguales ($170\text{-}250$ y $250\text{-}440\text{ }^\circ\text{C}$) que conducen a un residuo de CuO (calculado 15.548% , experimental 15.703%). La pérdida de peso de la primera etapa (experimental 4.64%), en la que sólo se pierde agua, permite calcular una fórmula-TG (válida para esta experiencia) acorde con un estado de hidratación $n = 2.66\text{ H}_2\text{O}$ (calculado para la pérdida de esta cantidad de agua 4.613%). Por lo demás, la primera etapa pirolítica produce CO_2 , H_2O y cantidades menores de CO , mientras que la segunda produce estos gases, óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2), además de una pequeña cantidad de CH_4 .

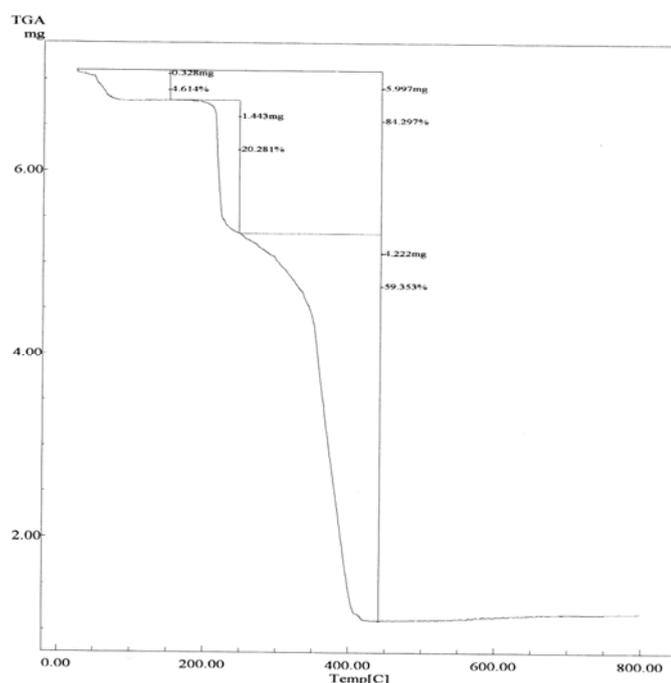


Figura 132. Análisis termogravimétrico de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR del compuesto [(TMphen)Cu(μ_2 -EGTA)Cu(TMphen)] · 8H₂O (figura 133) muestra, por encima de 3000 cm⁻¹, una intensa, ensanchada y asimétrica banda debida a los modos de tensión antisimétrica y simétrica del agua que absorbe hacia 3450 y 3250 cm⁻¹. Por debajo de 3000 cm⁻¹ se observan tres picos a 2960, 2926 y 2879 cm⁻¹ debidos a modos de tensión de cromóforos conteniendo enlaces C-H, sin que la resolución de esta zona recomiende asignaciones más detalladas. Una intensa y ensanchada banda, con máximos a 1622 y 1600 cm⁻¹, debe asignarse a la deformación de tijera del agua y a la tensión antisimétrica de grupos carboxilato, respectivamente, aunque, sin duda, esta banda enmascara contribuciones esqueléticas que, junto con un pico definido a 1531 cm⁻¹, tienen este origen vinculado al ligando TMphen. La tensión simétrica de grupos carboxilato sólo se manifiesta como una banda bastante intensa y máxima absorción 1391 cm⁻¹. Dos picos de bandas de intensidad media a, 1110 y 1088 cm⁻¹, son asignables a la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C de la función éter y picos de bandas muy definidas a 876 y 827 cm⁻¹ pueden corresponder a la deformación “fuera del plano” de los enlaces C-H de TMphen (el primero a cromóforos C-H no adyacentes en C2 y C9 y el segundo a los cromóforos C-H adyacentes de C4 y C5, respectivamente) [38].

El espectro de reflectancia de este compuesto (figura 134) muestra una banda d-d con máxima absorción a 15040 cm⁻¹ que se acompaña de un hombro próximo a 11000 cm⁻¹. El correspondiente espectro RSE de una muestra policristalina (figura 135) es típicamente axial, con $g_{//}$ 2.20 y g_{\perp} 2.06, compatible con cromóforos octaédricos distorsionados, desalineados en la red cristalina, conteniendo al ion metálico en el estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética.

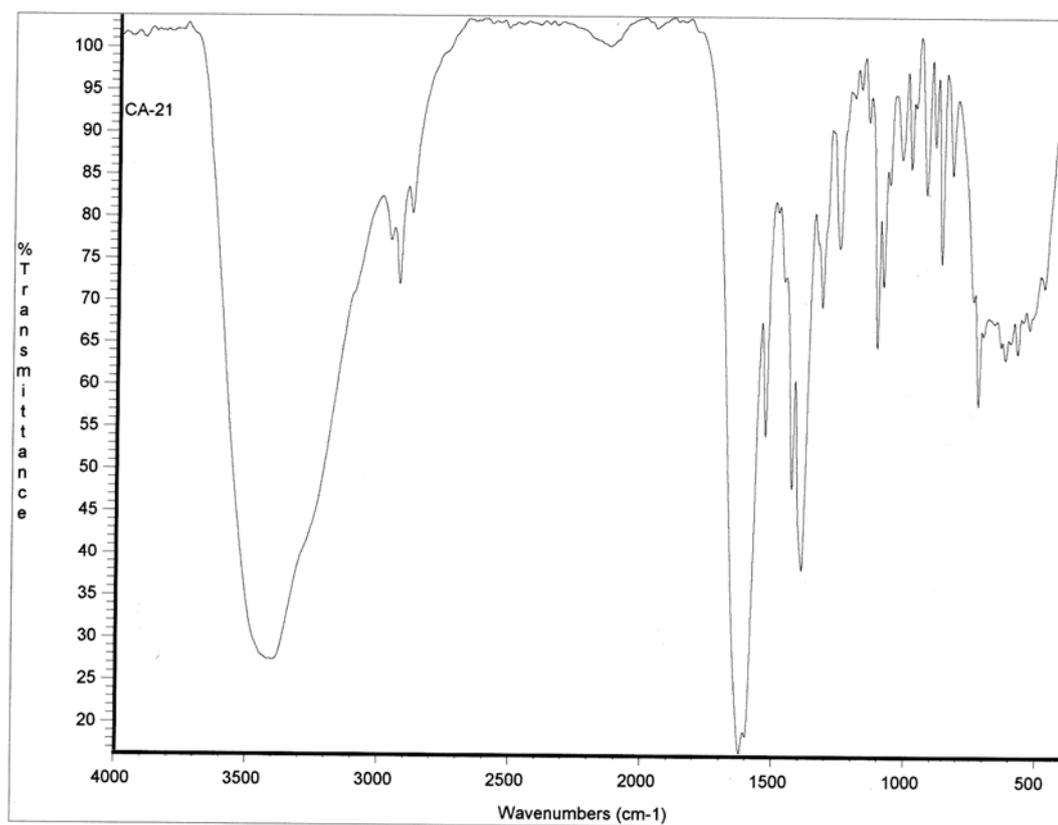


Figura 133. Espectro FT-IR de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

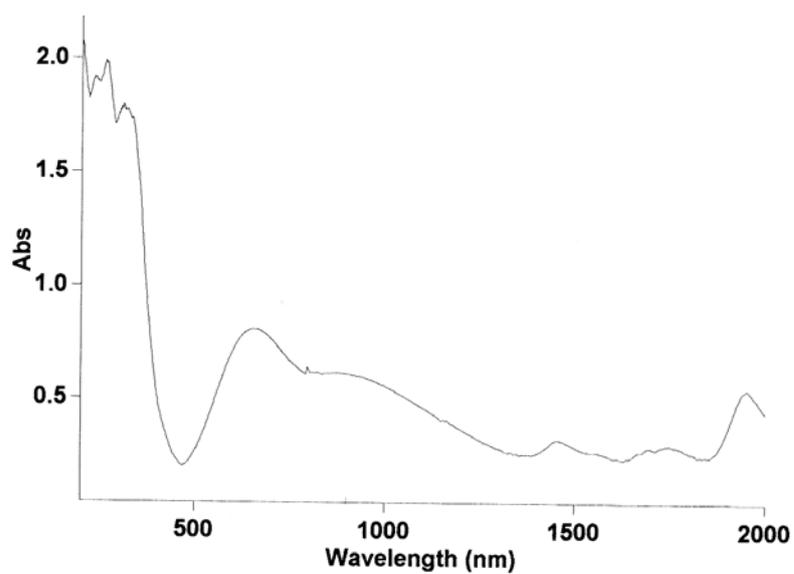


Figura 134. Espectro electrónico de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

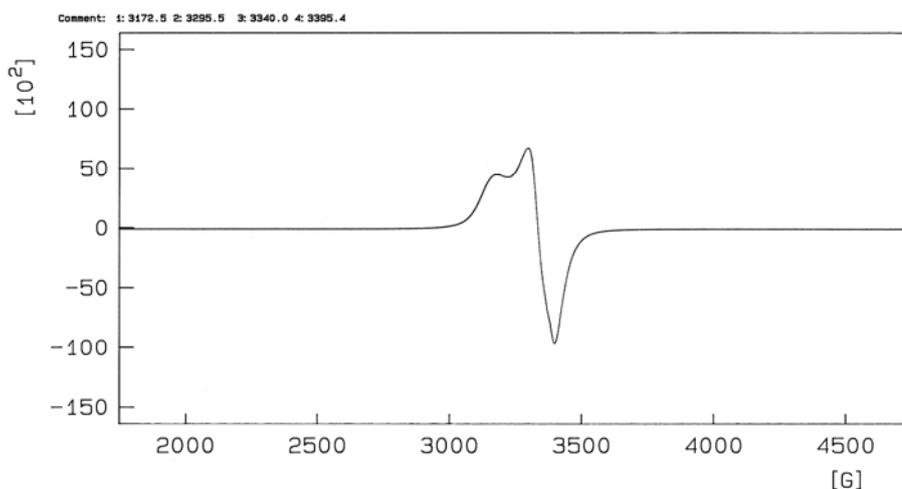


Figura 135. Espectro RSE de $[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

III.4. $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

La estructura de este compuesto ha sido establecida con datos tomados a 130(2) K, se trata de un cristal monoclinico, del grupo espacial $C2/c$, cuya resolución se ha afinado hasta un valor $R_1 = 0.047$ (tabla 38). El cristal consiste en moléculas centrosimétricas acompañadas de agua no coordinada hasta formar un compuesto heptahidrato (figura 136). La labilidad de estas moléculas de agua es tal que la fórmula de este compuesto ha sido sólo establecida a partir de este estudio cristalográfico. El interés estructural de este compuesto es particularmente notable, toda vez que la histamina (HisNH_2) actúa como un quelante dinitrogenado “asimétrico”, en el sentido de que aporta un nitrógeno heterocíclico imidazólico y un nitrógeno amino alifático, átomos dadores que son considerados bases intermedia y dura, respectivamente, en la clasificación de Pearson. En efecto, la estructura de la molécula de este compuesto establece la preferencia coordinante del nitrógeno imidazólico del ligando auxiliar HisNH_2 por la posición *trans* al enlace $\text{Cu-N}(\text{EGTA})$. Esta forma de coordinación representa de por sí una preferencia coordinante que viene ha

confirmar lo establecido con anterioridad por estudios cristalográficos llevados a cabo en nuestro Grupo de Investigación [45, 46, 47]. Tal preferencia coordinante debe explicarse por el carácter de ácido intermedio que tiene el cobre(II) y por la mutua afinidad de ácidos y bases ambos duros o blandos o intermedios, según el esquema de Pearson. Por otra parte, el átomo de cobre(II) presenta, en esta molécula, un entorno de coordinación tipo 4+1+1* (tabla 39), integrado por un semi-ligando EGTA que actúa como tetradentado trípode en conformación forzada NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical) y por el quelante bidentado HisNH₂, que satisface dos de las cuatro posiciones de coordinación más próximas al metal. Un examen más minucioso de las distancias de enlace en el entorno del cobre(II) revela que éstas crecen en el orden Cu-N(imidazólico) \approx Cu-O(carboxilato) < Cu-N(alifático de HisNH₂) < Cu-N(alifático de EGTA) \ll Cu-O(carboxilato) < Cu-O(éter). Es decir, la distancia de enlace Cu-N(alifático, base dura) (2.018(3) Å) es intermedia entre las distancias Cu-N(imidazólico, base intermedia) (1.967(3) Å) y Cu-N(alifático, EGTA), siendo la de este enlace 2.073(3) Å, como consecuencia de la conformación “forzada” con que cada semi-ligando EGTA quela a un centro de cobre(II). En la construcción del cristal, cada semimolécula dinuclear compleja conecta, como dadora y como aceptora de hidrógeno, con dos semimoléculas adyacentes, involucrando cada enlace N-H imidazólico con un O carboxilato-adyacente. De ese modo, cada molécula dinuclear se asocia a cuatro semimoléculas adyacentes, extendiendo tales interacciones hasta generar capas 2D paralelas al plano *ab* del cristal (figura 137). La superposición de estas capas en el sentido del eje *c* origina canales, donde se alojan las moléculas de agua no coordinada, involucradas en enlaces de hidrógeno con oxígenos carboxilato. El grupo amino alifático de los ligandos HisNH₂ utiliza uno de sus hidrógenos para interactuar con un oxígeno O13 de agua, al tiempo que actúa como aceptor de hidrógeno de otra molécula de agua del mismo tipo, pero de una unidad asimétrica adyacente.

Tabla 38. Datos del cristal y de la resolución y afinamiento estructural de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$
Peso molecular	851.82
Temperatura (K)	130(2)
λ (Å)	1.54178
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c
a (Å)	16.7113(16)
b (Å)	10.4738(10)
c (Å)	21.158(2)
α (°)	90
β (°)	108.259(6)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	3516.8(6)
Z; densidad (g cm⁻³)	4; 1.609
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.239
F(000)	1784
Dimensiones del cristal (mm³)	0.35 x 0.15 x 0.15
Reflexiones medidas/independientes	7488 / 2377
Corrección de absorción	SADABS
Datos/restricciones/parámetros	2377 / 0 / 235
Bondad del ajuste sobre F²	1.070
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0467, wR ₂ = 0.1244
Mayores diferencias entre pico y hueco (e · Å⁻³)	1.026 y -0.455

Tabla 39. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(14)	1.967(3)	N(14)-Cu(1)-O(8)	90.06(11)
Cu(1)-O(8)	1.970(2)	N(14)-Cu(1)-N(18)	91.14(12)
Cu(1)-N(18)	2.018(3)	O(8)-Cu(1)-N(18)	168.18(12)
Cu(1)-N(1)	2.073(3)	N(14)-Cu(1)-N(1)	174.57(11)
Cu(1)-O(4)	2.313(2)	O(8)-Cu(1)-N(1)	84.52(10)
Cu(1)-O(12)	2.636(2)	N(18)-Cu(1)-N(1)	94.20(11)
Cu(1)-Cu(1)#1	6.758	N(14)-Cu(1)-O(4)	104.43(10)
		O(8)-Cu(1)-O(4)	99.42(9)
		N(18)-Cu(1)-O(4)	91.67(11)
		N(1)-Cu(1)-O(4)	76.43(10)
		N(14)-Cu(1)-O(12)	103.62(9)
		O(8)-Cu(1)-O(12)	81.68(9)
		N(18)-Cu(1)-O(12)	86.61(11)
		N(1)-Cu(1)-O(12)	75.76(9)
		O(4)-Cu(1)-O(12)	151.93(8)
#1 -x, y, -z+1/2			

Tabla 39 (cont.). Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(20)-H(20)...O(5)#2	0.94	1.84	2.749(4)	163.2
N(18)-H(18A)...O(13)#3	0.98	2.04	2.952(5)	154.2
O(14)-H(14B)...O(4)#4	0.86	2.30	3.031(4)	143.1
O(14)-H(14A)...O(11)#5	0.85	2.43	2.701(5)	99.0
O(13)-H(13B)...N(18)#6	0.72	2.33	2.952(5)	145.9
O(13)-H(13A)...O(10)	0.85	2.09	2.882(5)	154.7
O(11)-H(11A)...O(13)	0.85	1.95	2.747(5)	154.8
O(10)-H(10B)...O(4)#7	0.98	1.97	2.936(4)	166.7
O(10)-H(10A)...O(9)	0.85	1.95	2.758(4)	159.5

#2 $x-1/2, y+1/2, z$; #3 $x, y-1, z$; #4 $-x+1, -y+1, -z$; #5 $x+1, y, z$; #6 $x, y+1, z$
#7 $-x, -y+1, -z$

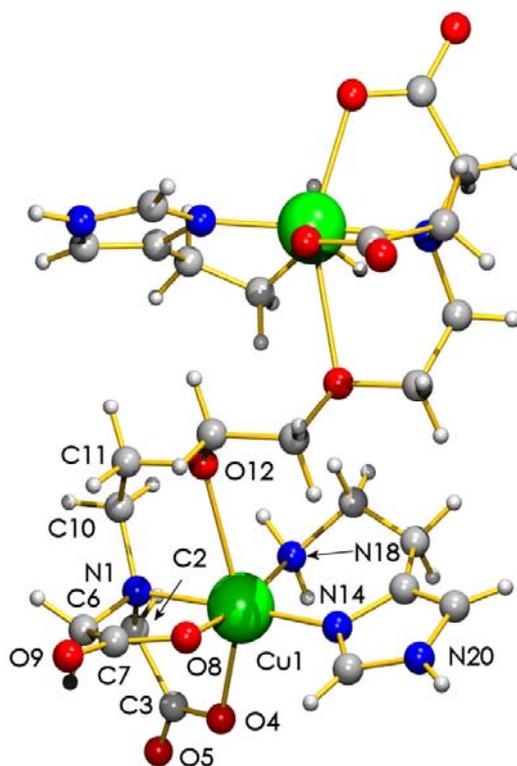


Figura 136. Unidad asimétrica de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

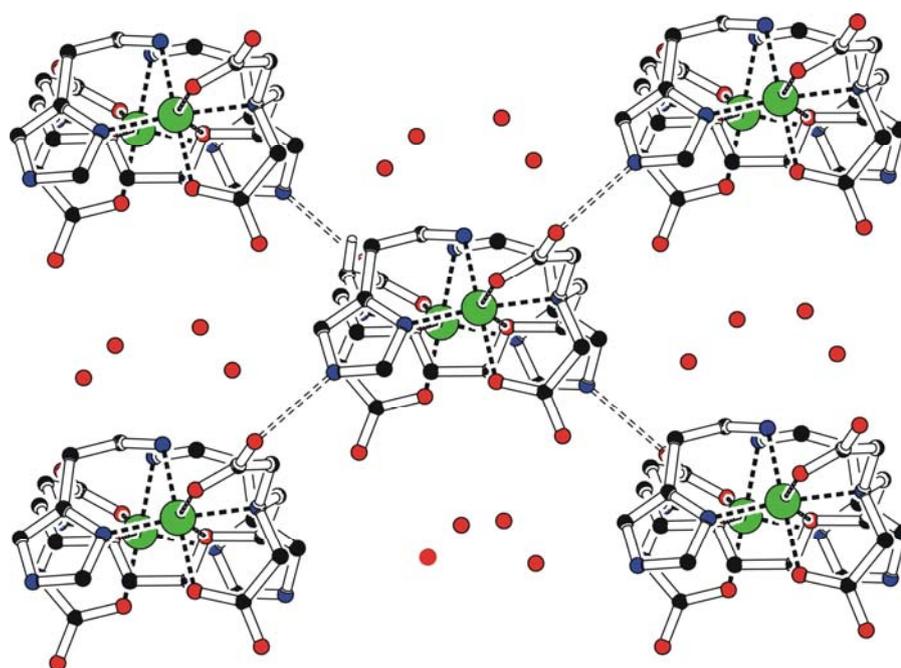


Figura 137. Capa 2D donde cada unidad dinuclear se asocia con otras cuatro por enlaces de hidrógeno de tipo N(imidazólico)-H··O(carboxilato). Las moléculas de agua no coordinada se alojan en canales formados por superposición de capas 2D a lo largo del eje *c* del cristal de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

El estudio termogravimétrico de este compuesto (figura 138) confirma también la labilidad del agua no coordinada. La curva termogravimétrica de una muestra consiste en tres etapas. La primera (85-180 °C) se corresponde con una pérdida de agua del 10.148%, claramente inferior a lo calculado para la pérdida de siete moléculas de agua (14.835%). El proceso de eliminación del agua no coordinada se sigue de dos etapas (210-325 y 325-475 °C) que producen CO_2 , H_2O y CO o estos mismos gases además de CH_4 , etileno y óxidos de nitrógeno (N_2O , NO NO_2) para dejar, finalmente, un residuo de CuO (experimental 21.618%, calculado 18.676%).

El espectro FT-IR del compuesto (figura 139) muestra una banda asimétrica y ensanchada, con máxima absorción a 3434 cm^{-1} , debida a tensiones del agua. Aún cuando es temerario hacer deducciones por comparación de la intensidad de absorción de bandas de espectros infrarrojos, parece claro que la

molturación de la muestra de este compuesto se acompaña de una notable pérdida de agua no coordinada. La banda intensa próxima a 1600 cm^{-1} tiene picos a 1630 y 1617 cm^{-1} , además de un hombro muy próximo a 1600 cm^{-1} . Estas frecuencias se corresponden con la deformación de tijera del agua, esta misma deformación para un grupo amino alifático y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato, respectivamente. La correspondiente tensión simétrica de grupos carboxilato produce una banda con máxima absorción a 1393 cm^{-1} , que se acompaña de un hombro hacia 1380 cm^{-1} , datos consistentes con la presencia de dos categorías de grupos carboxilato en el compuesto. Dos bandas de moderada intensidad a 1108 y 1090 cm^{-1} son asignables a la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C de la función éter.

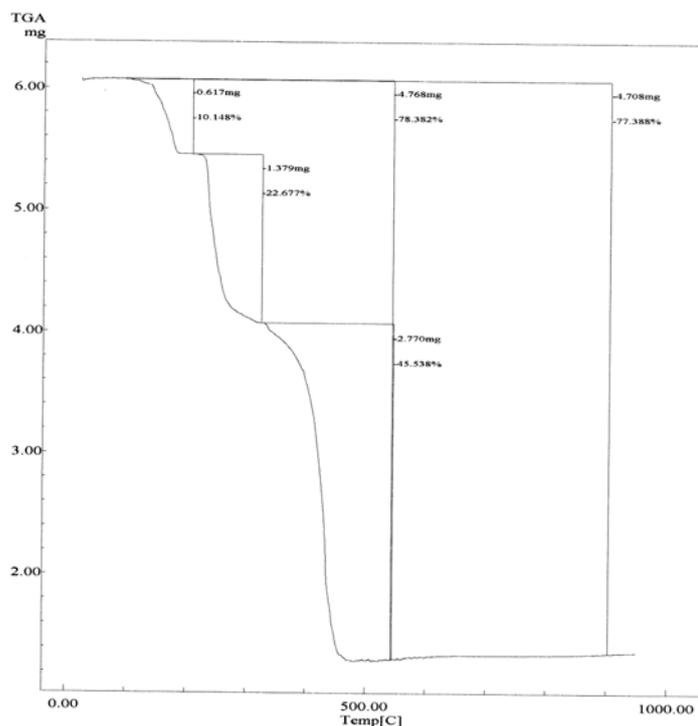


Figura 138. Análisis termogravimétrico de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

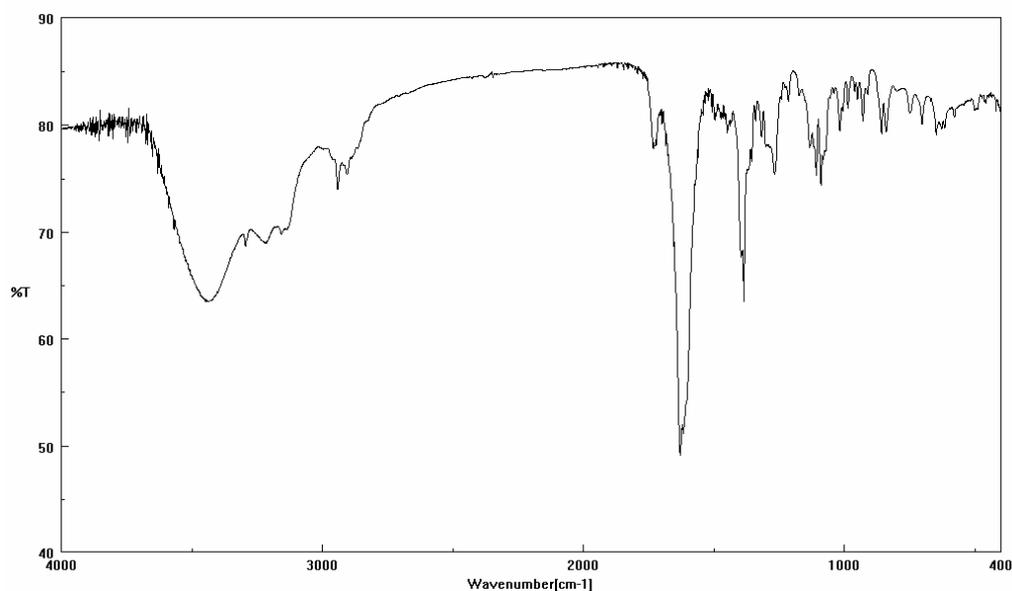


Figura 139. Espectro FT-IR de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

El espectro electrónico de este compuesto (figura 140) muestra una banda d-d, con máxima absorción muy próxima a 15000 cm^{-1} y un hombro entorno a 10000 cm^{-1} . El espectro RSE de una muestra policristalina de este compuesto (figura 141) es de hábito típicamente axial con $g_{//} 2.25$ y $g_{\perp} 2.05$, acorde con un estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ para el átomo de cobre(II) y una disposición desalineada de sus cromóforos en la red cristalina. No se dispone de datos de susceptibilidad magnética.

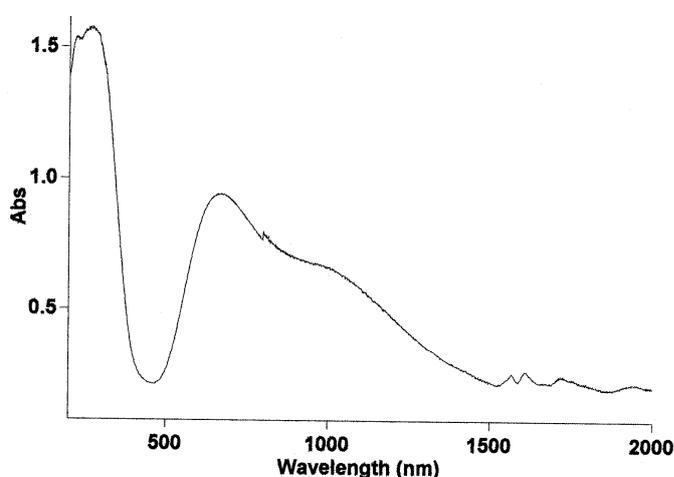


Figura 140. Espectro electrónico de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

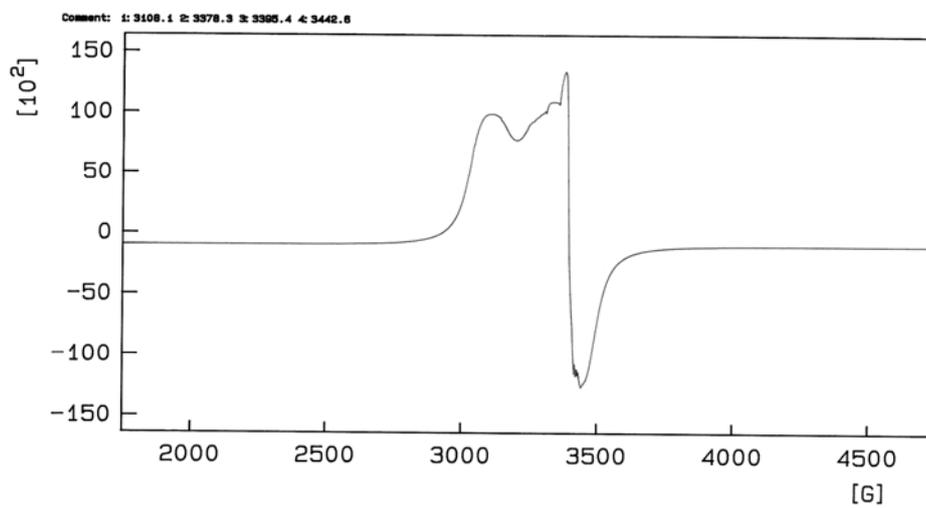


Figura 141. Espectro RSE de $[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

IV. CONSIDERACIONES FINALES

Consideraciones finales

Según se pone de manifiesto en los epígrafes I.3.2 y I.3.3 de los Antecedentes, en esta Memoria, con anterioridad al presente trabajo de Tesis Doctoral sólo se han aportado las estructuras de dos complejos de cobre(II), dinucleares, con μ_2 -EGTA puente, donde el entorno de coordinación de cada centro metálico se complementa con un ligando aqua (monodentado) o una molécula de etilendiamina (quelante bidentado). Por evidente que resulte, la función del ligando puente μ_2 -EGTA representa la no formación de un anillo quelato tipo metal(1,2-etilenglicol), aunque esto no conlleva que el EGTA deje de actuar como octadentado, como consecuencia de la función tetradentada-trípode de cada semi-ligando EGTA. Siendo extremadamente limitada la información disponible, que ahora reportamos, no obstante resulta lo suficientemente reveladora como para establecer que cada centro metálico, en los referidos compuestos, pueda resultar penta- o hexacoordinado, y adoptando cada semi-ligando EGTA una conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical) o NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical). La información estructural aportada por el presente trabajo es notablemente amplia y debe motivar consideraciones generales que sirvan de base para proponer conclusiones y, por qué no, para apuntar directrices que guíen la continuidad de la labor realizada hasta ahora. Con el propósito de resumir convenientemente la información que se extrae de los resultados, con fines comparativos, en lo que sigue, se propone una numeración para los dieciocho compuestos investigados estructuralmente, incluyendo además el derivado aportado por la bibliografía, con etilendiamina como ligando auxiliar [23]. El número **1** se reserva para el quelato dinuclear sin base nitrogenada como ligando auxiliar, mientras el número **19** se asigna al referido derivado de etilendiamina. Los datos del compuesto **1** son los del

estudio cristalográfico llevado a cabo en este trabajo. Se ignoran los efectos asociados a la diferente temperatura a la que puede haberse leído los cristales.

Compuesto	Fórmula
1	$[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	$[(\text{crea})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{crea})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
3	$\{[(\text{Him})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})]\}_n$
4	$[(\text{NBzim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{NBzim})(\text{H}_2\text{O})]$
5	$[\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-Hdap})]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
6	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{H2iPrim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H2iPrim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	$\{[(\text{H5Meim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5Meim})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$
8	$\{[(\text{H5}\phi\text{im})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H5}\phi\text{im})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$
9	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{Hbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Hbim})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10	$[\text{Cl}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{2AMbim})\text{Cl}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
11	$[(\text{H}_2\text{O})(\text{dapyr})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{dapyr})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12	$\{[(2,4'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$
13	$\{[(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$
14	$[(\text{Him})_2\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{Him})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
15	$[(2,2'\text{-bipy})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
16	$[(\text{phen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{phen})] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
17	$[(\text{TMphen})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{TMphen})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
18	$[(\text{HisNH}_2)\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{HisNH}_2)] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
19	$[(\text{en})\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23]

Desde un punto de vista práctico, debe prestarse atención por separado a aquellos compuestos que contienen centros metálicos de cobre(II) con índice de coordinación cinco, seis o de ambos tipos, distinguiendo también los compuestos donde el entorno de coordinación del metal se complementa, además de con un semi-ligando EGTA, por un ligando aqua (tabla 40), una base nitrogenada monodentada (tabla 40) o un ligando quelante dinitrogenado (tabla 41). Sorprendentemente, los compuestos que contienen aqua (**1**) o un ligando nitrogenado monodentado (**2** a **13**) muestran una clara tendencia a adoptar centros metálicos hexacoordinados (compuestos **6** a **13**), disponiéndose de tres ejemplos con ambos tipos de centros, penta- y hexa-coordinados (compuestos **3** a **5**) y de sólo dos casos donde se adopta exclusivamente la pentacoordinación del cobre(II) (compuestos **1** y **2**, con aqua o creatinina como ligando auxiliar, respectivamente).

Consideraciones acerca de compuestos con base nitrogenada monodentada como ligando auxiliar.

A este tipo de combinaciones (tabla 40) pertenecen tres grupos de compuestos en función del índice de coordinación de sus centros metálicos. Todos ellos tienen en común, sin excepción, que la conformación de cada semi-ligando μ_2 -EGTA es *mer*-NO₂+O(éter, apical). También se observa, sin excepción, que las distancias de enlace respetan la desigualdad Cu-N(EGTA) > Cu-N(L), donde L es el ligando N-heterocíclico monodentado (ver datos, a este respecto, en las tablas correspondientes a cada uno de los compuestos).

a. Compuestos de tipo $LCu(\mu_2\text{-EGTA})CuL$ con centros metálicos pentacoordinados.

Se incluyen aquí sólo dos compuestos con $L = H_2O$ o crea (tabla 40). Aunque tan sólo se dispone de dos estructuras, que respondan a este epígrafe, se trata de los complejos más sencillos, a partir de los que se pueden hacer las siguientes observaciones de carácter general: puede verse que en ambos compuestos la distancia Cu-O(éter, apical) es inferior a 2.42 Å. El ligando crea del compuesto **2** sustituye al ligando aqua del compuesto precursor **1**. Sorprendentemente, la distancia Cu-O(éter) en el compuesto con crea es algo más corta que en el compuesto precursor, mientras que la distancia intermetálica en las correspondientes moléculas dinucleares guardan una relación proporcional inversa, siendo significativamente más larga la que corresponde al compuesto **2**. Una explicación relativamente sencilla de estos datos se tiene en que la distancia Cu-O(éter, apical) es más larga cuanto más corta resulta la distancia media del cobre(II) a sus cuatro dadores más próximos (Cu- D_{eq}), ecuatoriales o basales, en el entorno tipo 4+1 que caracteriza a estos compuestos exclusivamente pentacoordinados. El valor de la distancia media Cu- D_{eq} es 1.950 ó 1.980 Å para los compuestos **1** y **2**, mientras la correspondiente distancia de enlace Cu-O(éter, apical) en estos compuestos es 2.413 y 2.320 Å, respectivamente. La validez de estas observaciones está seriamente limitada por el escasísimo (mínimo) número de compuestos dinucleares de cobre(II) con $\mu_2\text{-EGTA}$ puente que exclusivamente tienen centros metálicos pentacoordinados. Cuando se plantea la posibilidad de confirmar esta tendencia con datos del entorno de coordinación pentacoordinado de aquellos compuestos (**3**, **4** y **5**) que contienen cobre(II) penta- y hexa-coordinado, sólo la información relativa al complejo tetranuclear con Hdap-puente resulta consistente (distancia media Cu- D_{eq} 1.963 Å y enlace Cu-O(éter, apical) 2.348 Å). Por el contrario, los compuestos análogos con Him (**3**) o NBzim (**4**) no

observan esta correlación (para los compuestos **3** y **4**, respectivamente, la distancia Cu-D_{eq} es 1.964 ó 1.965 Å, y las correspondientes distancias Cu-O(éter) son 2.480 y 2.585 Å).

b. Compuestos de tipo LCu(μ₂-EGTA)CuL con centros metálicos penta- y hexacoordinados.

A este grupo de combinaciones pertenecen los compuestos **3**, **4** y **5**, este último tetranuclear, que contienen Him, NBzim y μ₂-Hdap como ligandos auxiliares, respectivamente (tabla 40). Aún cuando el escaso número de compuestos de esta serie y la presencia de centros metálicos penta- y hexacoordinados limitan las posibilidades de extraer observaciones generales, debe señalarse que, con independencia de que el dador *trans*-apical del oxígeno éter sea O' (oxígeno carboxilato procedente de un EGTA adyacente, en el compuesto **3**) o un ligando aqua (en los compuestos **4** y **5**), en estos tres compuestos se observa que la distancia del enlace Cu-O(éter, apical) es siempre mayor para los centros hexacoordinados que para los correspondientes centros pentacoordinados. Estas distancias de enlace Cu-O(éter) y Cu-O(O' o aqua) son 2.614 y 2.480 Å para **3**, 2.743 y 2.585 Å para **4** y (valores medios) 2.465 y 2.348 Å para **5**, respectivamente. Es interesante observar que esta tendencia se respeta con independencia de la magnitud relativa de los enlaces *trans*-apicales en cada uno de estos tres compuestos. En **3**, Cu-O(éter) 2.614 < Cu-O' 2.853 Å; en **4**, Cu-O(éter) 2.743 > Cu-O(aqua) 2.543 Å y en **5** (valores medios), Cu-O(éter) 2.465 ~ Cu-O(aqua) 2.459 Å. Parece claro que la tendencia de la distancia de enlace Cu-O(éter) es a alargarse significativamente a medida que se incrementa el índice de coordinación entorno a los centros de cobre(II). Esta tendencia es observada con carácter general en química de coordinación, en ausencia de una influencia predominante de "otros factores". Por lo que respecta a entornos de cobre(II) pentacoordinados tipo 4+1 o hexacoordinados tipo 4+2 o similares (por ejemplo

4+1+1, etc.), es bien sabido que el cobre(II) se rodea de cuatro dadores más próximos conformando un entorno plano cuadrado, más o menos distorsionado, donde los enlaces son de longitud próxima a 2 Å con dadores N u O. En la mayor parte de los casos, donde este centro metálico se encuentra en estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ (orbital que contiene un electrón de la configuración $3d^9$) la distorsión asociada al efecto Jahn-Teller se traduce en un considerable alargamiento de las distancias apicales (una o dos, a lo largo del eje z, donde el orbital $3d_{z^2}$ contiene dos electrones que ejercen una mayor repulsión interelectrónica con los pares electrónicos de los correspondientes átomos dadores). En resumidas cuentas, el esperable aumento de la distancia media metal-átomo dador que acompaña a todo incremento en el índice de coordinación se refleja, en los referidos compuestos de cobre(II), dando una mayor distancia de los llamados ligandos apicales.

c. Compuestos de tipo $LCu(\mu_2\text{-EGTA})CuL$ con centros metálicos hexacoordinados.

Los resultados de la presente Tesis Doctoral incluyen ocho compuestos de este grupo (compuestos **6** a **13**; tabla 40). Con carácter general, en sus enlaces *trans*-apicales/distales estos compuestos observan la desigualdad $Cu-O(\text{éter}) > Cu-O'$ o $Cu-O(\text{aqua})$. Esta tendencia se invierte sólo para los compuestos **10** y **12**, cuyos enlaces *trans*-apicales al enlace $Cu-O(\text{éter})$ son, respectivamente, $Cu-Cl$ (2.822 Å) y $Cu-O'$ (2.804 Å). La desviación del compuesto **10** debe atribuirse al mayor volumen del ligando cloro con respecto a un dador O (carboxilato o aqua) mientras que la correspondiente desviación del compuesto **12** parece atribuible a la exagerada distancia del enlace *trans*-apical $Cu-O'$ (2.804 Å) que se aproxima a la suma de radios de van der Waals de los átomos implicados (2.90 Å). Nótese que la suma de radios de van der Waals de Cu (1.40 Å) y Cl (1.7-1.9 Å) es 3.20 ± 0.1 Å, por lo que una distancia $Cu-Cl$ de 2.80 Å representa una

interacción bastante menos débil que otra Cu-O de ese mismo orden de magnitud. Es decir que el compuesto **12** puede considerarse como un ejemplo frontera entre compuestos con cobre(II) hexacoordinado, entre los que se ha incluido, y compuestos con cobre(II) pentacoordinado, como son **1** y **2**. Los datos disponibles de la distancia intermetálica entre dos centros de cobre(II) vinculados por un mismo quelante μ_2 -EGTA dan, para los ocho compuestos incluidos en esta serie, un intervalo comprendido entre 7.30 y 8.35 Å, sin que la magnitud de esta distancia pueda correlacionarse con parámetros estructurales de la unidad compleja dinuclear (este intervalo se extiende a 6.47-8.35 Å si se contemplan todos los compuestos dinucleares tipo $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ de estructura conocida hasta la fecha).

Tabla 40. Datos relativos a compuestos tipo $\text{LCu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{CuL}$, con L = H_2O o ligando auxiliar heterocíclico nitrogenado monodentado.

Comp.	L	IC (Cu)	Cu-O(éter) Å	Cu-O', Ow, Cl Å	Cu...Cu Å
1	H ₂ O	5	2.413(2)	-	7.054
2	crea	5	2.320(1)	-	7.809
3	Him	5/6	2.480(3)/2.614(3)	- / 2.858(3) O'	6.694
4	NBzim	5/6	2.585(2)/2.743(2)	- / 2.543(2) Ow	7.326
5	Hdap	5/6	2.348(3)* / 2.465(3)*	- / 2.459(3)* Ow	7.367 y 7.188
6	H2iPrim	6	2.783(2)	2.385(2) Ow	7.945
7	H5Meim	6	2.705(2)	2.437(2) O'	7.630
8	H5φim	6	2.681(1)*	2.460(1)* O'	7.637*
9	Hbim	6	2.707(1)	2.349(1) Ow	7.617
10	H ₂ 2AMbim	6	2.557(1)	2.822(1) Cl	7.311
11	dapyr	6	2.621(2)	2.301(2) Ow	7.443
12	2,4'-bipy	6	2.590(2)*	2.804(2)* O'	8.350*
13	4,4'-bipy	6	2.585(2)	2.380(2) Ow	7.904

* Valores promedio

Consideraciones acerca de compuestos con base nitrogenada bidentada como ligando auxiliar.

A este tipo de combinaciones pertenecen los compuestos **14** a **18**, aportados en la parte original de los resultados de esta Tesis Doctoral, así como el compuesto estrechamente relacionado (**19**) que contiene etilendiamina como quelante bidentado auxiliar (tabla 41). Todos estos compuestos tienen en común la conformación NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical), donde el carácter tetradentado-trípode de cada semi-ligando μ_2 -EGTA y la función N,N-bidentada del ligando auxiliar satisfacen la hexacoordinación del cobre(II). Esta observación puede racionalizarse fácilmente teniendo en consideración que la entrada de un ligando auxiliar N,N-bidentado quelante, que debe tener preferencia por dos de las cuatro posiciones más próximas al metal, obliga a cada semi-ligando μ_2 -EGTA a formar un solo anillo tipo metal-glicinato, ocupando las otras dos posiciones proximales, relegando un grupo carboxilato junto con el dador O(éter) a las posiciones *trans*-apicales. Dado que el grupo carboxilato es aniónico y la función éter es neutra, nada debe sorprendernos de que el enlace Cu-O(carboxilato) *trans*-apical/distal sea sistemáticamente más corto que el enlace Cu-O(éter, apical) en los compuestos que aquí se consideran. Las distancias intermetálicas en estos quelatos dinucleares oscilan entre 6.47 y 7.69 Å, correspondiendo este último dato al compuesto **19**, con etilendiamina como ligando auxiliar.

Los resultados de la presente Tesis Doctoral relativos a los compuestos **14 -18** y otros aportados por la bibliografía (compuesto **19**) ponen de manifiesto que el cambio conformacional del semi-ligando μ_2 -EGTA, desde *mer*-NO₂+O(éter, apical) a NO+O(carboxilato, apical)+O(éter, apical), puede conseguirse utilizando aminas alifáticas, heterocíclicas o con dadores de ambos tipos, sin más que aporten dos dadores N al entorno del metal, que pueden

proceder de ligandos monodentados como imidazol o de una amina quelante bidentada que forme un anillo estable de cinco (α,α' -diiminas aromáticas) o seis miembros (HisNH₂). A este respecto, conviene además señalar que la coordinación de histamina en cada uno de los extremos del quelato Cu(μ_2 -EGTA)Cu pone de manifiesto la preferencia coordinante del dador N-heterocíclico del ligando auxiliar por la posición *trans* del enlace Cu-N(EGTA). La regularidad estructural, de los compuestos que ahora se discuten conjuntamente, pone de manifiesto otras circunstancias interesantes. Un examen detenido de las distancias Cu-N en estos compuestos revela la secuencia Cu-N(imidazólico) 2.00 ± 0.03 Å < Cu-N(piridínico) 2.02 ± 0.01 Å < Cu-N(EGTA) 2.070 ± 0.016 Å. También es interesante notar que la conformación “forzada” de EGTA en estos compuestos se traduce en una distancia Cu-N(EGTA) significativamente por encima del valor de distancia de este enlace para el compuesto precursor **1** (1.996 Å). Nótese que el valor medio de distancias de enlace Cu-N(EGTA) en los compuestos **2** a **13** (donde el ligando auxiliar sólo aporta un N al entorno de cada centro metálico) es de 2.006 ± 0.018 Å.

Tabla 41. Datos relativos a compuestos tipo LCu(μ_2 -EGTA)CuL, con L = dos ligandos Him o una diamina quelante.

Comp.	L	IC (Cu)	Cu-O(éter) Å	Cu-O(carboxilato) Å	Cu··Cu Å
14	2(Him)	6	2.609(2)	2.337(2)	7.266
15	2,2'-bipy	6	2.601(4)*	2.292(4)*	6.470*
16	phen	6	2.630(2)	2.227(2)	6.580
17	TMphen	6	2.720(2)	2.291(2)	7.558
18	HisNH ₂	6	2.636(2)	2.313(2)	6.758
19	en [23]	6	2.756(3)	2.323(3)	7.69(6)

* Valores promedio

Consideraciones relativas a los espectros infrarrojo del ácido H₄EGTA y sus quelatos de cobre(II).

Además de la agrupación iminodiacética presente en ambos extremos del ácido H₄EGTA, que es común a muchos ácidos aminopolicarboxílicos, el esqueleto central de este compuesto contiene dos grupos funcionales dialquiléter. El comportamiento espectral, en el infrarrojo de los éteres, se caracteriza por la presencia de una banda bastante intensa cuya máxima absorción se produce en un intervalo de número de ondas diferente, dependiendo de la naturaleza alquílica o arílica de los radicales unidos al oxígeno éter, y también de otras circunstancias. Los éteres dialquílicos producen una banda intensa en el intervalo 1150-1060 cm⁻¹ [38]. Se sabe también que esta banda es bastante sensible a diversas modificaciones, entre las que cabe destacar la sustitución sobre los carbonos directamente unidos al oxígeno éter (que puede desdoblar la referida banda en dos o más) o la coordinación del oxígeno éter a un metal (que debe rebajar su frecuencia). La “sensibilidad” de esta banda, debida a la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C, asociado a la función éter, es tal que resulta difícil establecer correlaciones espectrales cuando se comparan los espectros de compuestos no del todo similares. No obstante, en una Tesis Doctoral reciente, defendida en la Universidad de Sevilla, A. Grirrane y otros [35] proponen que en quelatos de cationes divalentes de la primera serie de transición con M = Mg, Fe, Co, Ni o Zn conteniendo el quelante oxidiacetato (oda), la tensión $\nu_{as}(C-O-C)$ es próxima a 1130-1140 cm⁻¹ cuando la conformación del quelante es *mer*-oda, mientras que la banda se desplaza hacia 1095-1080 cm⁻¹ cuando la quelación se hace en conformación *fac*-oda. Sin embargo, se sabe que el espectro del compuesto $\{[Cu(oda)]_2(H_2O)\}_n$, donde la conformación del quelante es también *fac*-oda, la referida banda aparece a 1112 cm⁻¹ [48].

El espectro IR del ácido H₄EGTA (doble zwitterión centrosimétrico, en estado sólido) muestra con claridad dos bandas de casi igual intensidad a 1135 y 1101 cm⁻¹ (figura 142), sin que se haya argumentado el origen del desdoblamiento de la banda $\nu(\text{C-O-C})$ [13]. Todos los complejos investigados en el presente trabajo contienen el dador O(éter) relegado a una posición apical-distal del cobre(II), dando un enlace Cu-O comprendido entre 2.30 y 2.80 Å. Esta circunstancia implica que los efectos de la coordinación débil del O(éter) sobre el número de ondas de estas bandas pueden ser moderados y algo variables.

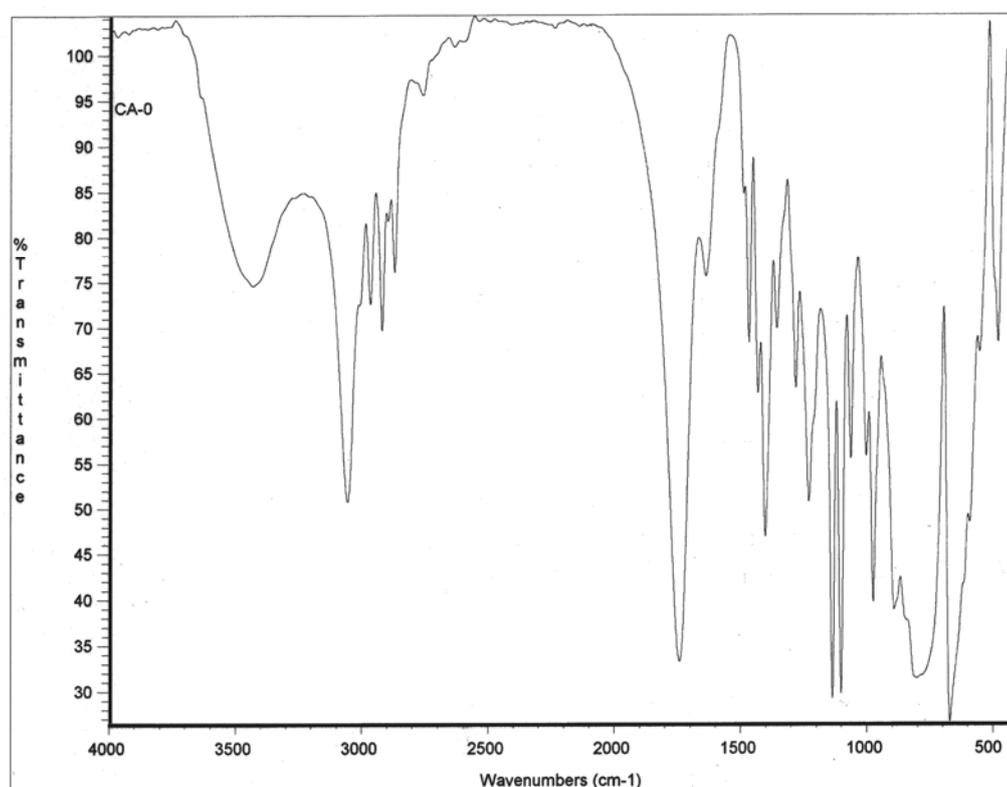


Figura 142. Espectro FT-IR del ácido H₄EGTA. * bandas asignables a $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$.

La tabla 42 resume los números de onda de las bandas asignables en los espectros IR a la tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C, tanto en el ácido H₄EGTA como en los dieciocho compuestos investigados estructuralmente en la presente Tesis Doctoral. De su observación se desprende que, en todos los

casos, los quelatos de cobre(II) con μ_2 -EGTA presentan al menos una banda entre 1080 y 1100 cm^{-1} . No obstante, conviene notar que, varios compuestos presentan al menos dos bandas asignables al referido modo de tensión antisimétrica del cromóforo C-O-C. Los compuestos **14** a **18**, de estructura similar, presentan dos bandas, de moderada y semejante intensidad, a 1106-1110 cm^{-1} y 1088-1090 cm^{-1} , comportamiento del que se desvía tan sólo el compuesto **14**, cuyas bandas aparecen a 1080 y 1070 cm^{-1} . Esta correlación, en compuestos con mezcla de ligandos donde el ligando auxiliar aporta dos nitrógenos de entre los cuatro dadores más próximos al cobre(II), no puede explicarse sólo en base a la distancia del débil enlace de coordinación Cu-O(éter), ya que los compuestos **15** a **18** dan distancias de 2.601 a 2.720 Å para esta unión, pero el compuesto **14** (con dos ligandos imidazólicos coordinados a cada centro metálico) tiene un enlace Cu-O(éter) de 2.609(2) Å.

Tabla 42. Número de ondas (cm^{-1}) de bandas asignables al modo $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ en espectros IR del ácido H_4EGTA o de sus quelatos de cobre(II) de tipo $\text{LCu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{CuL}$.

Comp.	L			
H₄EGTA	-	1135	1101	
1	H ₂ O		1085	
2	crea		1089	
3	Him	1095	1080	1059
4	NBzim	1110	1094	
5	Hdap	1113	1087	
6	H2iPrim	1112	1093	1067
7	H5Meim	1120	1095	1070
8	H5 ϕ im	1118	1097	1070
9	Hbim	1123	1097	1073
10	H ₂ 2AMBim		1086	
11	dapyr		1093	
12	2,4'-bipy		1088	
13	4,4'-bipy		1086	
14	2(Him)		1080	1070
15	2,2'-bipy	1106	1088	
16	phen	1107	1090	
17	TMphen	1110	1088	
18	HisNH ₂	1108	1090	
19	en [23]		?	

Puntos oscuros

La lectura de la Memoria de la presente Tesis Doctoral puede conducir a múltiples interrogantes, que apunten hacia extensiones del trabajo realizado. Las dos que se antojan más sugestivas son utilizar otros cationes divalentes de la primera serie de transición distintos de cobre(II) o tratar de incorporar la nucleobase adenina como ligando auxiliar para el quelato $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$. Se han hecho numerosos intentos para preparar compuestos ternarios, análogos a los aportados por el presente trabajo, con $\text{M(II)} = \text{Co(II)}$, Ni(II) o Zn(II) , aunque sin resultados satisfactorios. En particular, los sistemas investigados con níquel(II) producen masas vítreas en vez de cristales y los sistemas análogos con cobalto(II) o cinc(II) condujeron como mucho a muestras policristalinas no apropiadas para estudio cristalográfico. Más sorprendente resulta la circunstancia de que todos los intentos por incorporar adenina como ligando auxiliar hayan resultado infructuosos, conduciendo a la cristalización fraccionada del compuesto **1** (azul) y la nucleobase (blanca), que se identifican sin dificultad por sus espectros infrarrojos. Por el contrario, el compuesto **5** contiene la nucleobase 2,6-diaminopurina (Hdap), en una estructura tetranuclear interesante. Resulta francamente sorprendente que el quelato dinuclear de cobre(II) con EGTA (compuesto **1**) se muestre incapaz de reconocerse con la nucleobase adenina, en contra de lo establecido por nosotros para diversos iminodiacetatos de cobre(II), en ausencia o presencia de la nucleobase complementaria timina. Así las cosas, parece oportuno plantear estudios adicionales que puedan esclarecer las razones por la cuales ha sido imposible preparar un compuesto ternario conteniendo cobre(II), EGTA y adenina. A este respecto, puede sugerirse la conveniencia de investigar la reacción del complejo $[\text{Cu}(\text{o-MOFIDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura 18) con adenina o bien

Consideraciones finales

preparar el ácido N-(2-metoxietil)iminodiacético, a partir de 2-metoxietilamina, que es comercial, para después preparar su quelato de cobre(II) e investigar su ulterior reacción con adenina o con el par complementario adenina:timina. Estos estudios pueden también incluir, obviamente, reacciones con la nucleobase Hdap, entre otras.

V. CONCLUSIONES

Conclusiones

Los resultados aportados en la presente Memoria, originales o previos, permiten alcanzar las siguientes conclusiones.

1. El ligando EGTA no produce un quelato mononuclear de cobre(II), aislable en estado sólido, mientras que conduce al aislamiento de una amplia y variada serie de quelatos dinucleares de este ion metálico en donde cada semi-ligando μ_2 -EGTA actúa sistemáticamente como quelante tetradentado-trípode, relegando su dador O(éter) a una de las posiciones apicales/distales del entorno de coordinación del centro metálico.

2. Resultados previos y propios establecen que, en ausencia de ligando auxiliar N-dador, el entorno del cobre(II) es pentacoordinado, de tipo 4+1, incluyendo un ligando aqua entre una de las cuatro posiciones más próximas al centro metálico.

3. La incorporación de un ligando auxiliar N-heterocíclico dador monodentado al quelato dicobre(II)- μ_2 -EGTA representa la sustitución del ligando aqua del compuesto precursor por el referido ligando auxiliar. Esta sustitución puede también respetar la pentacoordinación tipo 4+1 del cobre(II), pero tiende a generar compuestos ternarios dinucleares asimétricos con un centro pentacoordinado (tipo 4+1) y otro hexacoordinado (tipo 4+1+1*) o con ambos centros metálicos hexacoordinados, siendo esto último más favorable. En este tipo de compuestos se observa, sin excepción, que cada semi-ligando EGTA mantiene la conformación *mer*-NO₂+O(éter, apical) y que los enlaces *trans*-apicales con dadores nitrogenados respetan la desigualdad de distancias de enlace Cu-N(heterocíclico) < Cu-N(EGTA).

4. El quelato precursor $\text{Cu}(\mu_2\text{-EGTA})\text{Cu}$ permite la incorporación de dos dadores nitrogenados procedentes de ligandos auxiliares al entorno de cada centro metálico, lo que conlleva sistemáticamente a un cambio conformacional de cada semi-ligando EGTA desde la situación inicial *mer*- $\text{NO}_2+\text{O}(\text{éter}, \text{apical})$ a una conformación más tensionada de tipo $\text{NO}+\text{O}(\text{carboxilato}, \text{apical})+\text{O}(\text{éter}, \text{apical})$. Este cambio conformacional se puede inducir, además de aportando etilendiamina como quelante N,N-alifático, también por la incorporación de dos ligandos imidazólicos monodentados o de una α,α' -diimina quelante o de una diimina heterociclo-alifática al entorno del metal, resultando siempre compuestos ternarios con entornos octaédricos asimétricamente alargados, donde las distancias de los enlaces *trans*-apicales son $\text{Cu-O}(\text{carboxilato}) \sim 2.30(4) \text{ \AA}$ y $\text{Cu-O}(\text{éter}) \sim 2.66(10) \text{ \AA}$. Los datos estructurales disponibles establecen, también, la desigualdad de distancias de enlace $\text{Cu-N}(\text{imidazólico}) 2.00(3) \text{ \AA} < \text{Cu-N}(\text{piridínico}) 2.02(1) \text{ \AA} < \text{Cu-N}(\text{EGTA}) 2.07(2) \text{ \AA}$.

5. La distancia del enlace débil o interacción $\text{Cu-O}(\text{éter})$, en los compuestos investigados, se muestra muy sensible al incremento en el índice de coordinación del centro metálico de cobre(II), desde 5 a 6, aunque también parece influenciada por la contribución de otros factores. Los entornos pentacoordinados de los compuestos investigados presentan enlace $\text{Cu-O}(\text{éter})$ comprendido en el intervalo 2.30 a 2.60 \AA , mientras que la inmensa mayor parte de los entornos hexacoordinados tienen interacciones $\text{Cu-O}(\text{éter})$, generalmente comprendidas entre 2.55 y 2.80 \AA , comportamiento del que sólo se desvía, a la baja, el derivado con 2,6-diaminopurina como ligando auxiliar.

6. El estudio comparado de los espectros IR de muestras sólidas revela la presencia de una o más bandas atribuibles al modo de tensión $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$. Para el ácido H_4EGTA se observan dos bandas a 1135 y 1101 cm^{-1} . Todos los compuestos investigados muestran una banda en el intervalo 1080-1090 cm^{-1} ,

pudiendo observarse una o dos bandas más que pueden tener el mismo origen. Los compuestos con ligando auxiliar diamina quelante muestran una segunda banda en el intervalo 1106-1110 cm^{-1} . En cualquier caso, parece claro que la coordinación o débil interacción del O(éter) apical produce el esperado desplazamiento de la(s) absorción(es) debidas al modo $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ hacia menores números de onda, de modo que la banda, que en el espectro del ácido se observa a 1101 cm^{-1} , en los complejos de cobre(II) investigados aparece en el rango 1080-1090 cm^{-1} .

Conclusiones

VI. BIBLIOGRAFÍA

1. E. Bugella Altamirano. *Quelatos de cobre(II) y otros cationes divalentes derivados del ácido N-(2-acetamido)iminodiacético en estado sólido*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2003.
2. D. Choquesillo-Lazarte. *Quelatos de cationes divalentes de transición con N-(2-piridilmetil)iminodiacetato y heterociclos nitrogenados en estado sólido*, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2005.
3. Yun-Ti Chen, Heng-Qian Liu, Jing-Jiang Liu, Xian-He Bu, Jin-Ling Wang, Li-Juan Zhang, Fang-Ming Miao. *J. Coord. Chem.*, 25 (1992) 43.
4. N.-H. Dung, B. Viossat, A. Busnot, J. M. González-Pérez, J. Niclós-Gutiérrez. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 41 (1985) 1739.
5. A. K. Campbell. *Intracellular Calcium*. Wiley. New York. 1983.
6. Stability Constants Database and Mini-SCDatabase. (2003). IUPAC and Academic Software, version 5.3, Sourby Old Farm, Timble, Otley, Yorks, UK.
7. F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, B58 (2002) 380.
8. S. Aditya, S. Aditya, S. Mukherjee. *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 34 (1968) 203.
9. C. K. Schauer, O. P. Anderson. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 42 (1986) 760.
10. R. Stella, G. Valentini. *Anal. Chim. Acta*, 152 (1983) 191.
11. C. K. Schauer, O. P. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3646.
12. C. K. Schauer, O. P. Anderson. *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3118.
13. C. K. Schauer, O. P. Anderson. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 44 (1988) 981.
14. M. C. Ball, A. H. Norbury. *Physical Data for Inorganic Chemists*. Longman Group Limited. London. 1974.
15. J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, C. J. Gómez-García, L. Ouahab. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 32 (1993) 561.
16. Y. Inomata, D. Okamura, K. Morita, Y. Yukawa, F. S. Howell. *J. Mol. Struct.*, 659 (2003) 23.

17. C. K. Schauer, O. P. Anderson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 185.
18. F. Yerly, K. I. Hardcastle, L. Helm, S. Aime, M. Botta, A. E. Merbach. *Chem.-Eur. J.*, 8 (2002) 1031.
19. D. F. Evans, G. W. Griffiths, C. O'Mahoney, D. J. Williams, Chih Y. Wong, J. D. Woollins. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2475.
20. A. I. Bozhidaev, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits. *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 28 (1972) S76.
21. Shi-Bao Yu, M. Droege, B. Segal, S. Downey, T. Sanderson, J. Fellmann, A. Watson. *Inorg. Chim. Acta*, 263 (1997) 61.
22. K. D. Suyarov, L. M. Shkol'nikova, A. L. Poznyak, V. S. Fundamenskii, N. M. Tsirul'nikova, N. A. Egorushkina, N. M. Dyatlova. *Koord. Khim.*, 16 (1990) 367.
23. E. Escrivá, J. Server-Carrió, J. García-Lozano, J. -V. Folgado, F. Sapina, L. Lezama. *Inorg. Chim. Acta*, 279 (1998) 58.
24. A. T. C. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews. *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 24 (1968) 351.
25. G. M. Sheldrick, *SADABS. A program for absorption correction*. Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
26. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 46 (1990) 467.
27. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A program for the refinement of the crystal structures from X-ray data*. Universidad de Tübingen, Alemania, 1997.
28. *International Tables for X-ray Crystallography, Vol C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.
29. A. L. Spek, *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool*. Universidad de Utrecht, Países Bajos, (2005).
30. *SHELXTL, Integrated system for the determination of crystal structures*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
31. C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3885.

32. a) W. E. Hatfield, *Magnetism of transition metal ions*, vol. 4, pp. 2066-75, en R. B. King (edit.), *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*, Wiley and Sons, Chichester-New York, 1994. b) Oliver Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publisher. Inc, New York, 1993.
33. F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and transition metal complexes*, Champan and Hall, London, 1973.
34. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1349.
35. A. Grirrane. *Complejos de metales de la primera serie de transición conteniendo ligandos oxidiacetato y tiodiacetato*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2005.
36. M. Mittewa. *Coord. Chem. Rev.*, 140 (1995) 1.
37. B. Covelo, A. G. Sicilia-Zafra, R. Navarrete-Casas, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (2005) 1424.
38. L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, vol. 1, Chapman and Hall, London, 1975.
39. A. Castiñeiras Campos, A. Busnot, M. E. Abarca, A. G. Sicilia, J. M. González Pérez, y J. Niclós Gutiérrez. *Inorg. Chim. Acta*, 215 (1994) 73.
40. M. J. Román Alpiste, J. D. Martín Ramos, A. Castiñeiras Campos, E. Bugella Altamirano, A. G. Sicilia Zafra, J. M. González Pérez, J. Niclós Gutiérrez. *Polyhedron*, 18 (1999) 3341.
41. L. Naldini, M. A. Cabras, M. A. Zoruddu, F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni. *Inorg. Chim. Acta*, 88 (1984) 45.
42. F. Demartin, M. Manassero, L. Naldini, A. Panzarelli, M. A. Zoruddu. *Inorg. Chim. Acta*, 171 (1990) 229.
43. M. Tribet, B. Covelo, D. Choquesillo Lazarte, J. M. González Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós Gutiérrez. *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003) 343.
44. H. W. Roesky, M. Andruh. *Coord. Chem. Rev.*, 236 (2003) 91.

45. I. S. de la Cueva, A. G. Sicilia, J. M. González, E. Bugella, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *React. Funct. Polym.*, 36 (1998) 211.
46. E. Bugella Altamirano, J. M. González Pérez, A. G. Sicilia Zafra, A. Castiñeiras Campos, J. Niclós Gutiérrez. *XI Spanish-Italian Congress on Thermodynamics of Metal Complexes and XXVII Annual Congress of Gruppo de Termodinamica dei Complessi (SIMEC 2000)*. P-18. Valencia. 2000.
47. E. Bugella Altamirano, D. Choquesillo Lazarte, J. M. González Pérez, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós Gutiérrez. *XIII Spanish-Italian Congress on Thermodynamics of Metal Complexes and XIX Annual Congress of Gruppo de Termodinamica dei Complessi (SIMEC'02)*. O-10. Santiago de Compostela. 2002.
48. S. H. Whitlow, G. Davey. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1228.