

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE FARMACIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**Quelatos de cationes divalentes de transición con
N-(2-piridilmetil)iminodiacetato(2-) y
heterociclos nitrogenados en estado sólido**

DUANE CHOQUESILLO LAZARTE

GRANADA, 2005

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Duane Choquesillo Lazarte
D.L.: Gr. 1435 - 2005
ISBN: 84-338-3575-0

JUAN NICLÓS GUTIÉRREZ, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y
JOSEFA MARÍA GONZÁLEZ PÉREZ, PROFESORA TITULAR DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA EN LA FACULTAD DE
FARMACIA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA

CERTIFICAN:

Que el Sr. Ldo. Duane Choquesillo Lazarte ha realizado con nuestra dirección el trabajo *Quelatos de cationes divalentes de transición con N-(2-piridilmetil)iminodiacetato(2-) y heterociclos nitrogenados en estado sólido*, del que ahora presenta esta Memoria para optar al grado de Doctor en Farmacia por la Universidad de Granada.

Granada, a 1 de Septiembre de 2005.

Juan Niclós Gutiérrez
Director

Josefa María González Pérez
Directora

Memoria presentada por el Licenciado
Duane Choquesillo Lazarte para optar
al grado de Doctor en Farmacia por la
Universidad de Granada.

Granada, 1 de Septiembre de 2005.

Duane Choquesillo Lazarte

A mis padres
A mi hermana
A Carolina

Quiero poner de manifiesto mi más sincero agradecimiento:

Al Prof. D. Juan Niclós Gutiérrez, quien desde un principio me brindó todo su apoyo y la oportunidad de iniciarme en la investigación. Por acogerme en el Grupo de Investigación que dirige y que, por sus acertados consejos, dedicación e ilusión en el trabajo, han hecho que con el tiempo me considere su discípulo.

A la Prof D^a. Josefa María González Pérez por su inestimable apoyo en todo momento y por su orientación y colaboración en la realización del presente trabajo.

Al Departamento de Química Inorgánica (Facultad de Farmacia) de la Universidad de Granada por la cordialidad y facilidades ofrecidas durante el presente trabajo.

A los Profs. D. Alfonso Castiñeiras Campos (Universidad de Santiago de Compostela), D^a. Rosa Carballo Rial (Universidad de Vigo) y D. José Daniel Martín Ramos (Universidad de Granada), cuya colaboración ha sido imprescindible para la resolución estructural de los monocristales de los compuestos investigados en la presente Memoria y que con cuyos consejos he podido iniciarme en el estudio estructural por difracción de rayos X.

A los Profs. D. Francesc Lloret y D. Miguel Julve, del Departamento de Química Inorgánica (Facultad de Ciencias) de la Universidad de Valencia, por las medidas magnéticas en función de la temperatura efectuadas en los compuestos de cobre estudiados.

A mis compañeros de laboratorio y, en general, a todos los miembros del Grupo de Investigación con quienes he compartido horas de trabajo y han propiciado un ambiente grato.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación del trabajo mediante el proyecto BQU2002-04523-C02.

La mayor parte de las técnicas usadas en este trabajo están disponibles en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Mi agradecimiento al personal técnico por la excelente disposición con que han contribuido a hacer posible esta investigación y, en particular, a D. José Romero Garzón del Servicio de difracción de rayos X.

Quiero dejar constancia que la realización de esta investigación hubiera sido imposible sin contar con la beca pre-doctoral concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional y con las ayudas complementarias recibidas por parte de la Universidad de Granada a través del Vicerrectorado de Investigación así como por el Grupo de Investigación FQM 283 de la Junta de Andalucía que dirige el Prof. D. Juan Niclós Gutiérrez.

Relación de abreviaturas	1
Introducción	3
I. ANTECEDENTES	9
I.1. Quelantes conteniendo brazos 2-piridilmetilo.	11
I.2. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético) (H ₂ pmda).	31
Estrategias de síntesis.	31
Propiedades ácidas.	32
I.3. Quelatos metálicos de pmda.	33
Estudios en disolución.	33
Estudios en estado sólido.	34
Objetivos e interés del presente estudio.	38
II. MATERIALES Y MÉTODOS	43
II.1. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético hemihidrato.	45
II.2. Síntesis de los complejos.	46
II.3. Estudios cristalográficos.	49
II.4. Otras técnicas experimentales.	52
Análisis elemental.	52
Análisis termogravimétrico e identificación de los gases de descomposición y pirólisis.	52
Espectros de infrarrojo.	52
Espectros electrónicos (reflectancia difusa).	52
Espectros de resonancia de espín electrónico (RSE).	53
Espectros de resonancia magnética nuclear.	53
Susceptibilidad magnética.	53
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
III.1. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético hemihidrato.	58
III.2. Quelatos de pmda con Co(II), Cu(II) y Zn(II).	71
Quelato de pmda con Cu(II).	71

Quelatos de pmda con Co(II) o Zn(II).	85
III.3. Compuestos ternarios de M(II) (M = Co, Ni, Cu o Zn) con pmda y un ligando auxiliar N-heterocíclico dador.	98
Compuestos tipo M(pmda)(imidazol).	98
<i>Aqua(imidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II) pentahidrato.</i>	98
<i>Aqua(imidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cinc(II) 4.5-hidrato.</i>	116
<i>(Bencimidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) pentahidrato.</i>	123
Compuestos tipo M(pmda)(creatinina).	132
<i>(Creatinina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) monohidrato.</i>	133
<i>(Aqua)(creatinina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(II) monohidrato.</i>	142
<i>(Creatinina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cinc(II) monohidrato.</i>	151
III.4. Compuestos ternarios de M(II) (M = Co, Ni, Cu o Zn) con pmda y dos átomos dadores N-heterocíclicos procedentes del ligando auxiliar.	157
Compuestos tipo M(pmda)(Hbim) ₂ .	157
Compuestos M(pmda)(Hbim) ₂ con M = Co o Zn.	158
<i>Bis(bencimidazol)(N-(piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II) monohidrato.</i>	168
Compuestos tipo M(pmda)(bipy o phen).	176
<i>(2,2'-Bipiridina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) pentahidrato.</i>	176
<i>(2,2'-Bipiridina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II) tetrahidrato.</i>	186
<i>(1,10-Fenantrolina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(II) 5.5 hidrato.</i>	193
Compuestos tipo M(pmda)(2-(2'-piridil)bencimidazol).	201
<i>2-(2'-Piridil)bencimidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato) M(II) pentahidrato, con M = Ni o Cu.</i>	201
<i>(2-Picolilamina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) trihidrato.</i>	216
Compuestos tipo M(pmda)(2-pidirilcarboxamida).	224

<i>(2-Piridilcarboxamida)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)metal(II) dihidrato.</i>	225
<i>(2-Piridilcarboxamida)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II) pentahidrato.</i>	235
<i>Di-μ-hidroxo-bis(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(III) dihidrato.</i>	243
<i>(2-Piridilcarboxamidato)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(III) dihidrato.</i>	247
IV. CONSIDERACIONES FINALES	255
Observaciones relativas a la conformación de pmda en sus quelatos de cobre(II).	258
Observaciones relativas a la conformación de pmda en sus quelatos de níquel(II).	263
Observaciones relativas a la conformación de pmda en sus quelatos de cobalto(II) o cinc(II).	265
Perspectivas de futuro.	268
V. CONCLUSIONES	273
VI. BIBLIOGRAFÍA	279

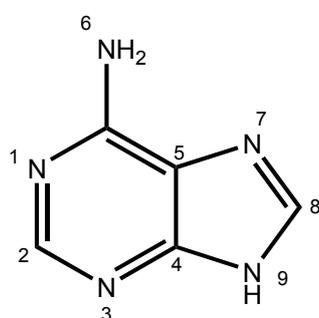
Relación de abreviaturas

2MeHim	2-metilimidazol
AcO	ion acetato(1-)
Ade ⁻	ion adeninato(1-)
AdeH	adenina
bipy	2,2'-bipiridina
bpma	bis(2-piridilmetil)-β-alaninato(1-)
bpmg	bis(2-piridilmetil)aminoacetato(1-)
bpmgEt	bis(2-piridilmetil)aminoacetato de etilo
crea	creatinina
d ₆ -DMSO	dimetilsulfóxido deuterado
EtOH	etanol
FT	Transformada de Fourier
h	heterociclo
Hbim	bencimidazol
H ₂ IDA	ácido iminodiacético
Him	imidazol
Hpb	2-(2'-piridil)bencimidazol
H ₂ pmda	ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético
H ₂ pmdp	ácido N-(2-piridilmetil)iminodipropiónico
Hpmda ⁻	ion N-(2-piridilmetil)iminodiacetato(1-)
IDA	ion iminodiacetato(2-)
IR	infrarrojo
L	ligando
M	metal
MB	magnetón de Bohr
MeOH	metanol
pca	2-picolilamina
phen	1,10-fenantrolina
pmda	ion N-(2-piridilmetil)iminodiacetato(2-)
pyc	picolinamida
pyc-H	ion 2-piridilcarboxamidato(1-)
RMN	resonancia magnética nuclear
RSE	resonancia de espín electrónico
TG	termogravimetría, análisis termogravimétrico

INTRODUCCIÓN

El espectacular desarrollo de la Química Bioinorgánica durante las últimas décadas se debe a los estudios estructurales y funcionales de metaloproteínas, con frecuencia de carácter enzimático, a la investigación de compuestos modelo para su estudio y al desarrollo de quelantes o de quelatos metálicos que pueden tener aplicaciones terapéuticas, sin ignorar otras aportaciones tales como la biomineralización o modelizaciones en plasma sanguíneo (un complejo sistema multimetal-multiligando) [1]. El estudio de metaloproteínas es extraordinariamente complicado, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, requiriendo cuantiosas aportaciones económicas, una infraestructura personal y material excepcional y una cooperación multidisciplinar imprescindible. En otro orden de magnitud, significativamente menor, numerosos equipos de investigación dedican sus esfuerzos hacia el desarrollo de “compuestos modelo”, entre los que existe un amplísimo abanico. En este contexto, durante las dos últimas décadas, en el Departamento de Química Inorgánica (Facultad de Farmacia) de esta Universidad de Granada desarrolla su labor nuestro Grupo de investigación orientado, de una parte, a la modelización de fármacos antitumorales tipo cisplatino, y de otra, hacia la preparación de complejos metálicos con mezcla de ligandos, conteniendo un quelante y un ligando auxiliar N-heterocíclico dador. En este último sentido, se vienen utilizando una amplia variedad de quelantes relacionados con el ion N-carboximetil-glicinato(2-) o iminodiacetato(2-) (IDA) y análogos de éste con un N-sustituyente que puede o no implicarse en la quelación. Todos estos quelantes tienen en común su capacidad de formar complejos muy estables con iones de metales de transición, pero sin saturar su entorno de coordinación, permitiendo así la incorporación de ligandos auxiliares mono- o bi-dentados. Como ligandos auxiliares se utilizan imidazoles, bipyridinas, fenantrolinas u otras moléculas relacionadas de más notorio interés biológico (creatinina, adenina, citosina, histamina).

Recientes aportaciones del referido Grupo de investigación han puesto de manifiesto, por ejemplo, la influencia del N-sustituyente de IDA en la estructura de los correspondientes complejos de cobre(II) conteniendo, además, la nucleobase adenina [2]. En concreto, se sabe que la naturaleza alquílica de dicho sustituyente condiciona la coordinación de adenina por su dador N7, mientras que sustituyentes de tipo bencilo o fenetilo inducen a la formación de un enlace Cu-N3 o de una función puente para la nucleobase, que se une a dos átomos de cobre por sus dadores N3 y N7, respectivamente.



Adenina

Una singular aportación se tiene en el resultado de la reacción del quelato Cu(N-bencil-IDA) con el par complementario adenina:timina, que conduce a un quelato dinuclear donde la adenina actúa como puente dinucleante con modo de coordinación μ -N7,N9 [3]. Por el momento, se desconoce el mecanismo por el cual la timina modifica la interacción de la adenina con el referido quelato de cobre(II), al igual que se sabe que otros quelatos análogos conteniendo un para-sustituyente en N-bencil-IDA no discriminan su reacción con la nucleobase y el par complementario. Otra circunstancia interesante, en este contexto, es que la formación de enlaces Cu-N(adenina) se ve convenientemente reforzada por un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos. Esta circunstancia se contempla, en la actualidad, desde el punto de vista de que existe una cooperación entre ambos tipos de

uniones en el proceso de reconocimiento molecular entre el quelato y el ligando auxiliar, como viene reflejado en otras aportaciones bibliográficas.

La mayor parte de los estudios realizados por el referido Grupo de investigación se han centrado en complejos de cobre(II), ya que, por su configuración electrónica $3d^9$, se ve afectado de una relevante manifestación del efecto Jahn-Teller, con siempre notables distorsiones de sus entornos de coordinación y las consiguientes repercusiones sobre la conformación adoptada por el ligando quelante. No obstante, durante los últimos años se viene haciendo esfuerzos por ampliar estos horizontes en dos sentidos. De una parte, se pretende utilizar N-sustituyentes en IDA que puedan cooperar en la quelación del ion metálico. Y de otra, se llevan a cabo experiencias con otros cationes divalentes de la primera serie de transición. Ambas circunstancias concurren en una reciente Tesis Doctoral, en donde se utilizó como quelante el anión divalente del ácido N-(2-acetamido)iminodiacético [4]. En este sentido, cuando me incorporé al Grupo de investigación (1999) como estudiante, se me propuso la preparación del ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético (H_2pmda) y el estudio de su quelato de cobre(II) y de compuestos ternarios tipo $Cu(pmda)$ +ligando auxiliar. Con posterioridad (septiembre de 2000) me reincorporé al Grupo de investigación con una beca de la Agencia Española de Cooperación Internacional para realizar la presente Tesis Doctoral, en la que se estudian complejos de $pmda$ con cationes divalentes de cobalto, níquel, cobre y cinc. Desde un principio, pude apreciar que se disponía de cierta información sobre la capacidad quelante de $pmda$ en disolución, en claro contraste con el limitadísimo número de quelatos que habían sido estructuralmente caracterizados en estado sólido (sólo tres compuestos con hierro o con vanadio). Ni tan siquiera se disponía de la estructura molecular y cristalina del ácido H_2pmda , para el que se habían aportado varias estrategias de síntesis. En el curso de la realización del presente trabajo se aportó la estructura de un

compuesto de tecnecio-99m con interés radiofarmacéutico. Es también notorio apreciar ciertas aplicaciones del ácido H₂pmda, que han sido objeto de patentes. En este contexto, que se complementa con un amplísimo número de investigaciones relacionadas, el objeto del presente estudio se definió en el Proyecto de Tesis Doctoral, encaminado a establecer la estructura cristalina del ácido H₂pmda y de sus quelatos con cationes divalentes de cobalto, níquel, cobre o cinc, en ausencia o presencia de un ligando auxiliar. El propósito es esencialmente determinar estructuras moleculares y/o cristalinas, que permitan correlacionar cambios conformacionales del quelante pmda(2-) en función de la coordinación de diversos ligandos auxiliares y de las posibles interacciones interligandos (intra- y/o inter-moleculares). No obstante, los productos investigados han sido también caracterizados por métodos termogravimétricos, espectrales y magnéticos. En ocasiones, las disoluciones de cobalto(II) generaron derivados de cobalto(III) por oxidación con oxígeno del aire. Dos de estos compuestos han sido caracterizados por métodos cristalográficos y, por su interés, se incluyen en esta Memoria. Antes de plantear los objetivos e interés del presente estudio, así como los métodos y resultados obtenidos, se hace referencia a una selección de antecedentes bibliográficos. Consciente de que la diversidad y relevancia de los antecedentes exceden con creces a toda pretensión racional, en esta Memoria se incluyen resultados con soporte estructural de complejos de metales de la primera serie de transición con pmda(2-) y otros dos quelantes estrechamente relacionados. De ese modo, se pretende poner al lector, con la mayor concisión, en condiciones de abordar la consideración de los resultados originales que se aportan y el alcance de las conclusiones de esta Tesis Doctoral.

I. ANTECEDENTES

Antecedentes

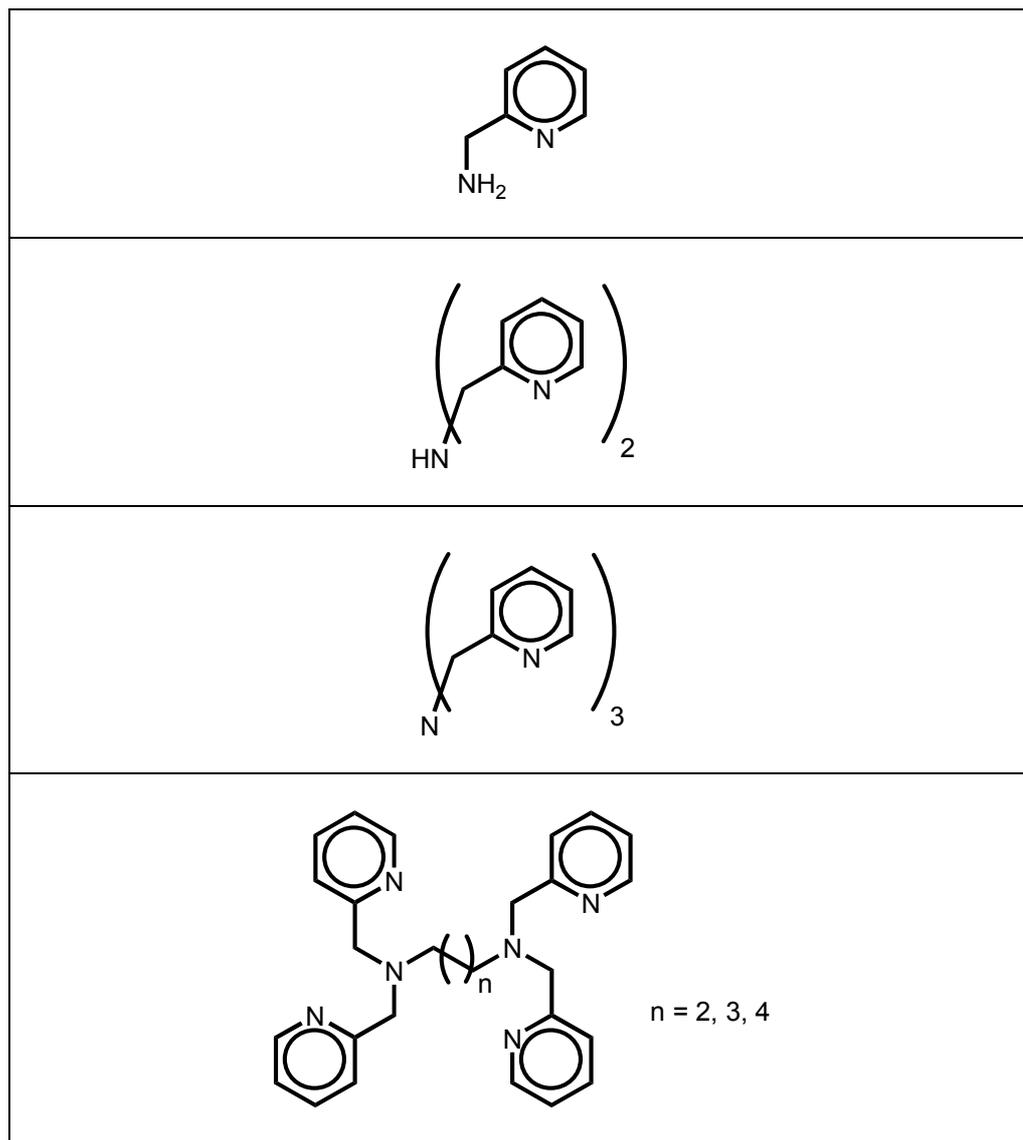
La realización de la presente Tesis Doctoral se enmarca en un amplio contexto de complejos metálicos que contienen ligandos dotados de grupos 2-piridilmetilo potencialmente coordinantes. Este tipo de ligandos comprenden dos grupos bastante desiguales. Uno se refiere a ligandos polinitrogenados con fragmentos 2-piridilmetilo, mientras el otro se corresponde con determinados quelantes que combinan fragmentos 2-piridilmetilo con agrupaciones aminoácidas. Es este último el más estrechamente relacionado con las aportaciones originales del presente trabajo y, en consecuencia, al que se prestará más atención, en particular, en lo referente a quelatos de cationes de la primera serie de transición. Es obvio que debe incluirse una explícita referencia de las aportaciones previas realizadas con el ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético (H_2pmda) relativas a su síntesis, propiedades ácidas, capacidad quelante de iones metálicos en disolución, estructura de sus derivados metálicos en estado sólido y aplicaciones.

I.1. Quelantes conteniendo brazos 2-piridilmetilo.

La incorporación de la agrupación 2-piridilmetilo en ligandos polidentados se ha practicado y se sigue realizando con una espectacular profusión. Entre las razones que se pueden aducir para entender esta circunstancia destacan el carácter de base intermedia de Pearson que tiene el nitrógeno piridínico, muy conveniente para su coordinación a diversos iones de metales de transición y por su similar comportamiento al nitrógeno no protonado del anillo imidazólico o “nitrógeno piridínico”, así como las ventajas que representa en las estrategias de diseño y síntesis de ligandos polidentados. La tabla 1 muestra una selección de fórmulas estructurales de ligandos polidentados nitrogenados conteniendo la agrupación 2-piridilmetilo. Existen, no obstante, una enorme diversidad de variantes con respecto a estos ligandos, entre las que figura la incorporación de sustituyentes alquílicos, arílicos o de

otra naturaleza (átomos de oxígeno o de halógenos, etc) al igual que la incorporación de fragmentos de este tipo de ligandos en una considerable diversidad de macrociclos mono- y di-nucleantes.

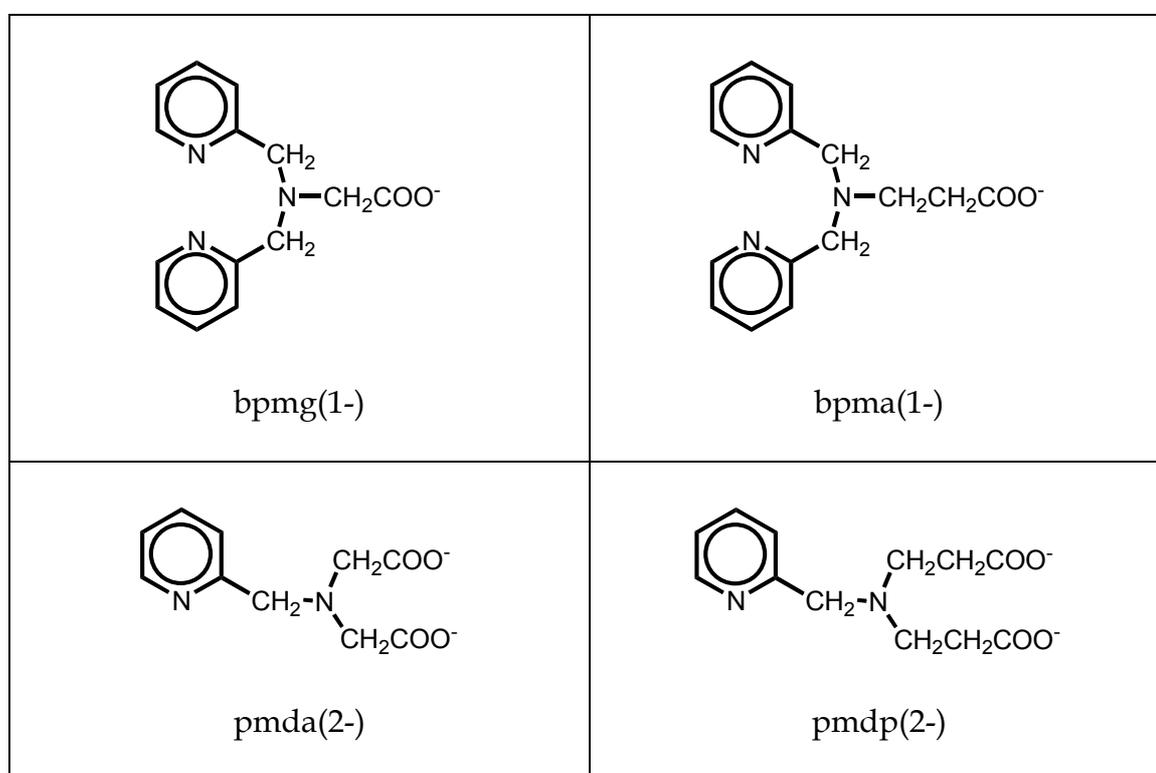
Tabla 1. Ligandos polinitrogenados conteniendo fragmentos 2-piridilmetilo.



Bastante más limitada es la información estructural sobre quelatos metálicos de ligandos que contienen agrupaciones aminoácidas y fragmentos 2-piridilmetilo, como los que se ilustran en la tabla 2 y entre los que figura el ion

pmda(2-). Es interesante notar que, de los cuatro ligandos formulados en esta tabla 2, nada parece saberse en relación con el ácido N-(2-piridilmetil)iminodipropiónico (H_2pmdp) y sus quelatos metálicos, según se desprende de muy recientes búsquedas bibliográficas en tres consultas independientes (Scifinder [5], CSD [6] y SC-Database [7]).

Tabla 2. Ligandos tetradentados “trípode” combinando fragmentos 2-piridilmetilo con agrupaciones aminoácido tipo glicinato (bpmg), β -alaninato (bpma), N-carboximetilglicinato(2-) o iminodiacetato(2-) (pmda) y 2-carboxietil- β -alaninato(2-) o iminodipropionato(2-) (pmdp).



La versión más reciente del CSD arroja la estructura de 14 derivados de bpmg con cationes de metales de la primera serie de transición (V, Mn, Fe, Co, Cu y Zn). V. L. Pecoraro y cols. [8] han descrito la estructura de dos interesantes compuestos de vanadio(V). Uno de ellos responde a la fórmula $[VO(O_2)(bpmg)] \cdot H_2O$ (figura 1) y es mononuclear, mientras el otro es un complejo dinuclear que puede formularse como $[VO(O_2)(bpmg) \cdots Hbpmg]$

$\text{VO}(\text{O}_2)]\text{ClO}_4 \cdot \text{propionitrilo solvato}$ (figura 2) donde dos unidades complejas se asocian por un enlace de hidrógeno establecido entre las formas aniónica (bpmg) y molecular (Hbpmg) del quelante tetradentado trípode. Estos y otros complejos similares han sido obtenidos como modelos funcionales para esclarecer la reactividad y el mecanismo de oxidación de haluros por haloperoxidasas de vanadio.

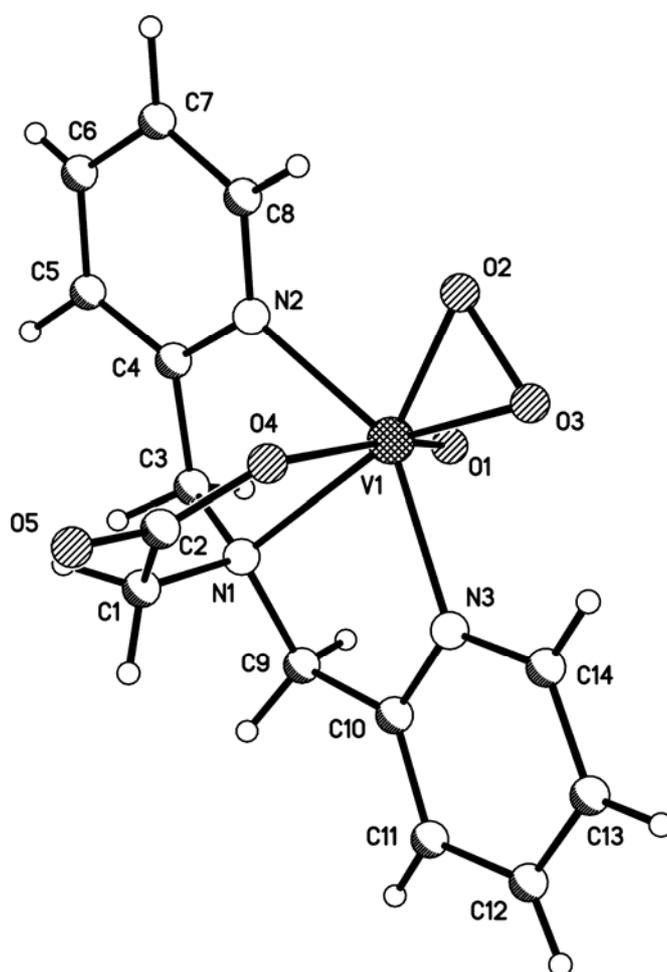


Figura 1. Estructura molecular de $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{bpmg})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (agua no coordinada, omitida).

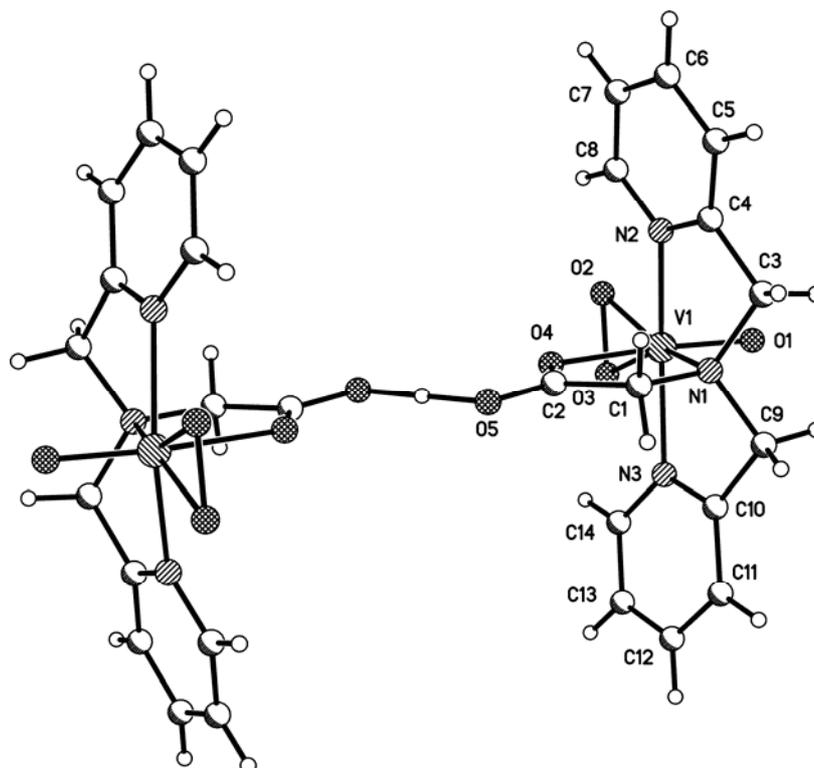


Figura 2. Estructura del catión $[VO(O_2)(bpmg) \cdot Hbpmg]VO(O_2)^+$, en su sal perclorato, con dos unidades complejas asociadas por un puente de hidrógeno carboxílico-carboxilato.

Se conoce la estructura de un compuesto dinuclear de Mn(II) aislado en forma de sal perclorato monohidrato [9], donde cada átomo metálico se encuentra en un entorno octaédrico, integrado por el quelante tetradentado trípode bpmg, dos moléculas de agua y un átomo de oxígeno carboxilato puente monoatómico del quelante, de modo que dos puentes de este tipo constituyen un *core* dinucleante $Mn(O_2)Mn$ (Figura 3). Se conoce, también, la estructura de un no menos interesante complejo dinuclear de manganeso con mezcla de valencias (III, IV) y un *core* dinucleante similar al descrito, pero donde los átomos de oxígeno puentes son ligandos oxo y los quelantes bpmg actúan sólo como tetradentados para cada átomo metálico (Figura 4) [10].

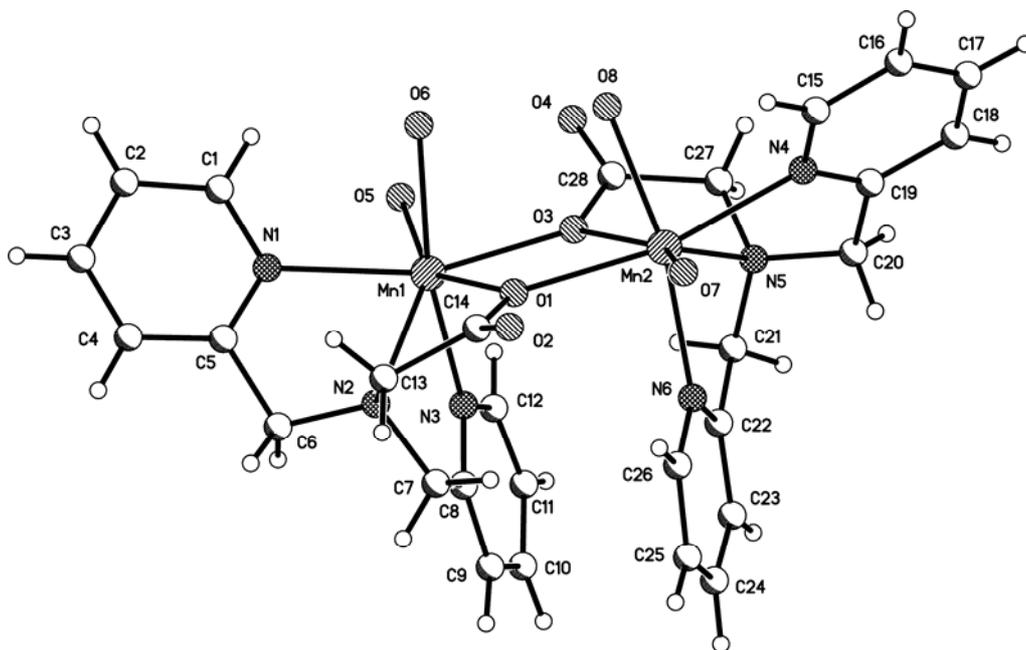


Figura 3. Estructura del catión dinuclear $[\text{Mn}_2(\text{bpmg})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ en su sal diperclorato monohidrato.

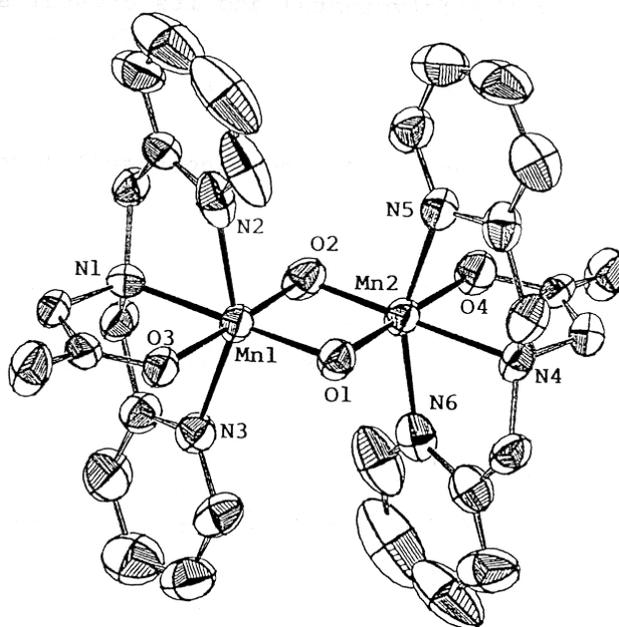


Figura 4. Estructura del catión complejo dinuclear de manganeso con mezcla de valencias III y IV en su sal $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bpmg})(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bpmg})]^+$.

L. Que Jr. y cols. [11] han aportado la estructura de dos derivados de bpmg con hierro(III) en donde este ion presenta su más usual coordinación octaédrica. Se trata de un complejo mononuclear donde el papel tetradentado trípode de bpmg se complementa con la coordinación de dos oxígenos tipo fenolato de un dianión 3,5-di-*t*-butil-catecolato (figura 5) y de otro complejo dinuclear donde cada átomo de hierro(III) está quelado por un ligando bpmg tetradentado y por dos oxígenos, correspondientes a sendos ligandos puente oxo y benzoato (diatómico puente) (figura 6). Se conocen, también, las estructuras de dos complejos trinucleares de bpmg con hierro(III). Uno de ellos (figura 7) contiene bpmg tetradentado trípode, con dos puentes oxo y uno hidroxilo [12] mientras que en el otro (figura 8) un ligando bpmg actúa sólo como tetradentado trípode y otros dos ejercen esta función, además de un papel puente carboxilato diatómico (que complementa el carácter diatómico puente de un ion acetato y el monodentado de otros dos aniones acetato) [13].

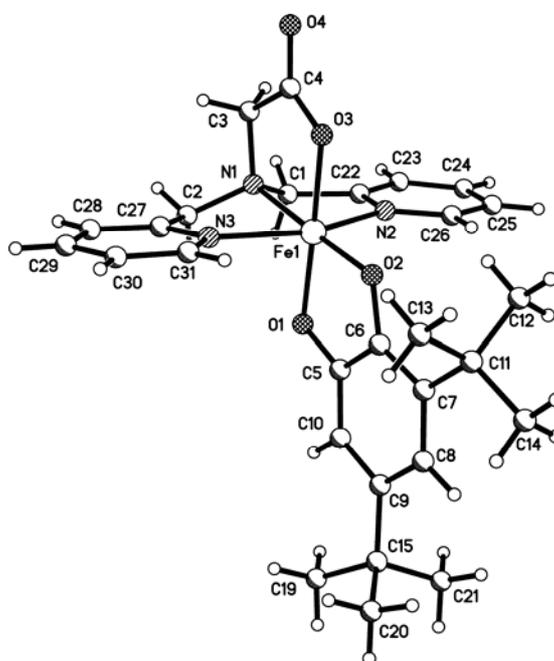


Figura 5. Estructura del complejo de hierro(III) con bpmg y un 3,5-di-*t*-butil-catecolato sustituido.

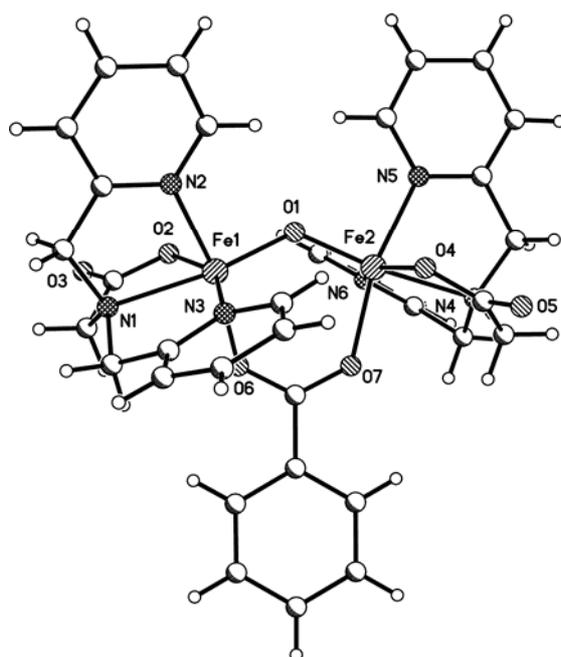


Figura 6. Complejo dinuclear de Fe(II) y bpmg con ligandos oxo (monoatómico) y benzoato (diatómico) como puentes.

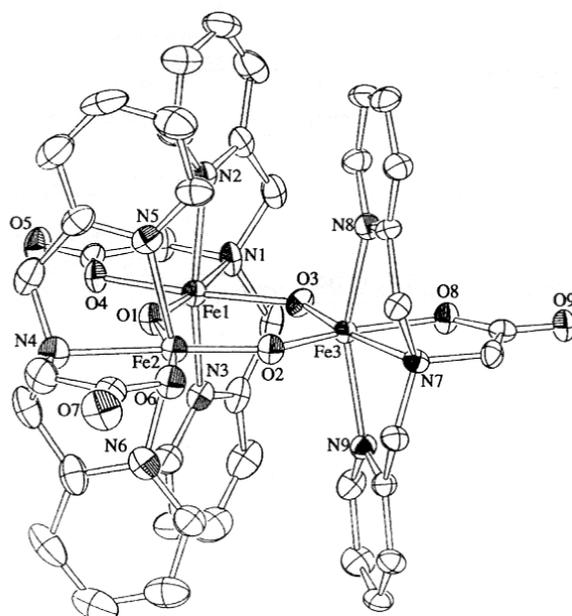


Figura 7. Complejo trinuclear de Fe(II) y bpmg, con puentes oxo (dos) e hidroxilo (uno).

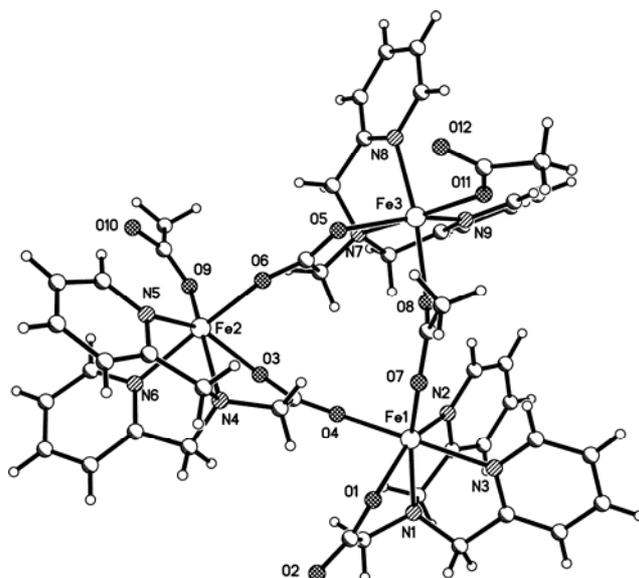


Figura 8. Complejo trinuclear de Fe(II) con bpgm actuando como quelante tetradentado trípode y, en dos casos, también como ligando puente.

Se ha establecido, también, la estructura cristalina de un complejo catiónico de cobalto(III) con bpgm y 1,10-fenantrolina (phen) cristalizado como sal perclorato (figura 9) y en donde la coordinación octaédrica del metal se satisface por el carácter tetradentado trípode de bpgm y la coordinación bidentada de la diimina aromática phen [14].

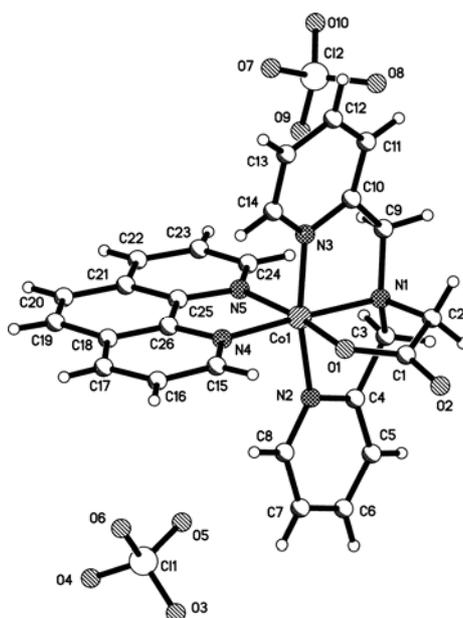


Figura 9. Estructura de la sal $[\text{Co}(\text{bpgm})(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ con catión complejo de Co(III) coordinado por la mezcla de ligandos bpgm y phen.

En contraste con las referidas estructuras octaédricas de los complejos de bpmg con V(V), Mn(II, III, IV), Fe(III), Co(III), el cobre(II) forma un compuesto molecular [15] donde la penta-coordinación resulta del carácter tetradentado trípode de bpmg y de la formación de un enlace Cu-Cl (figura 10). Este complejo se ha estudiado en su capacidad para oxidar ciclohexano en presencia de peróxido de hidrógeno.

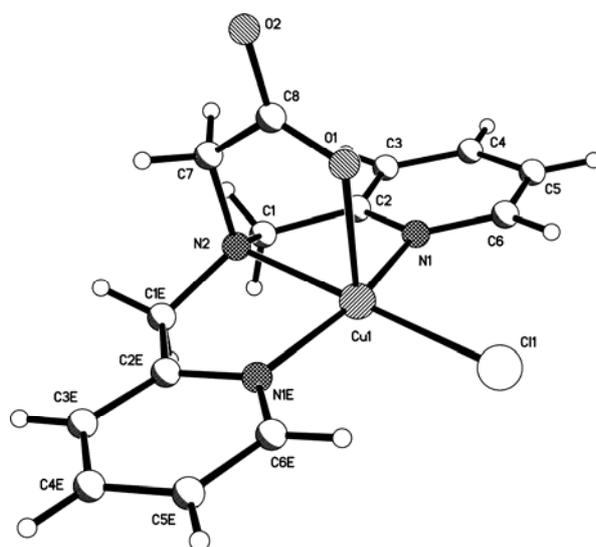


Figura 10. Estructura de $[\text{Cu}(\text{bpmg})\text{Cl}]$.

En un estudio con el éster etílico de bpmg (bpmgEt), realizado por Vahrenkamp y col. [16], se obtuvo y caracterizó estructuralmente un complejo molecular $\text{Zn}(\text{bpmgEt})\text{Cl}_2$, donde el ligando quelante se coordina al átomo metálico sólo por sus tres átomos de nitrógeno, relegando el brazo éster del entorno del metal. El poliedro de coordinación se ha descrito como una situación intermedia entre la pirámide de base cuadrada y la bipirámide trigonal. La hidrólisis en agua de dos compuestos análogos de tipo $\text{Zn}(\text{bpmgEt})\text{L}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $\text{L} = \text{NO}_3^-$ ($n = 0$) o ClO_4^- ($n = 1$) produjo, respectivamente, dos complejos de cinc(II) con bpmg, uno mononuclear (figura 11) y otro trinuclear (figura 12). Ambos son complejos octaédricos donde el carácter tetradentado trípode de bpmg se complementa con la coordinación de

dos ligandos aqua o con la formación de puentes carboxilato diatómico mediante la participación del grupo aniónico del referido quelante. Este complejo trinuclear, que se aisló como triperclorato trihidrato, fue utilizado como precursor para la obtención de un complejo pentacoordinado donde el carácter tetradentado trípode se complementa con la coordinación monodentada de un átomo de oxígeno del anión difenilfosfonato(1-), $(\text{PhO})_2\text{PO}_2(1-)$ (figura 13) y de dos derivados conteniendo un ligando imidazólico auxiliar. Estos últimos complejos con mezcla de ligandos tienen coordinación octaédrica (con imidazol, figura 14) o pentacoordinada (con 2-metilimidazol, figura 15). La comparación de las estructuras de estos complejos, que se aislaron como sales perclorato, pone de manifiesto que, sistemáticamente, el ligando imidazólico se coordina en *trans* al nitrógeno amino terciario de bpmg.

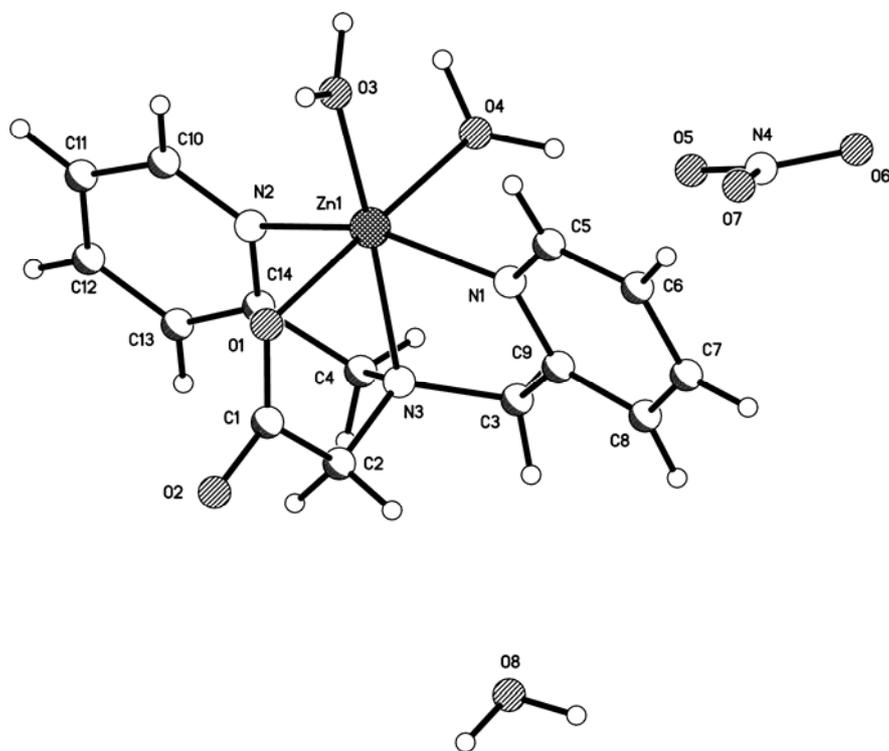


Figura 11. Estructura de $[\text{Zn}(\text{bpmg})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

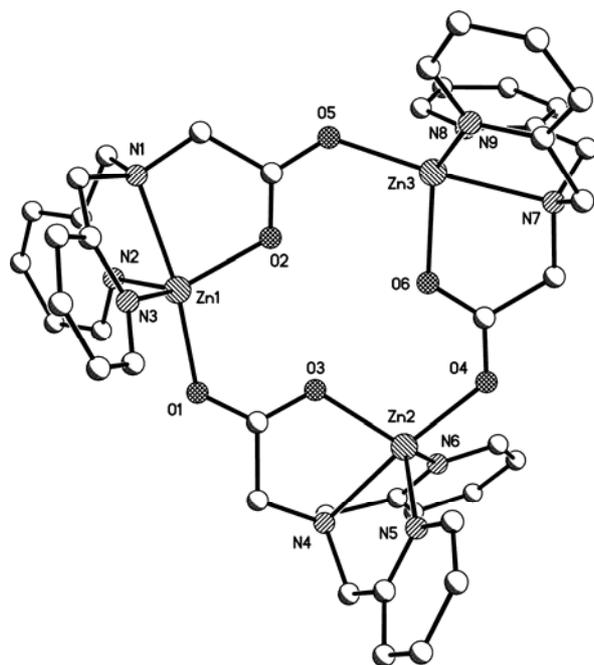


Figura 12. Estructura del catión complejo trinuclear $[Zn_3(bpmg)_3]^{3+}$ en la sal perclorato trihidrato (átomos de hidrógeno omitidos por claridad).

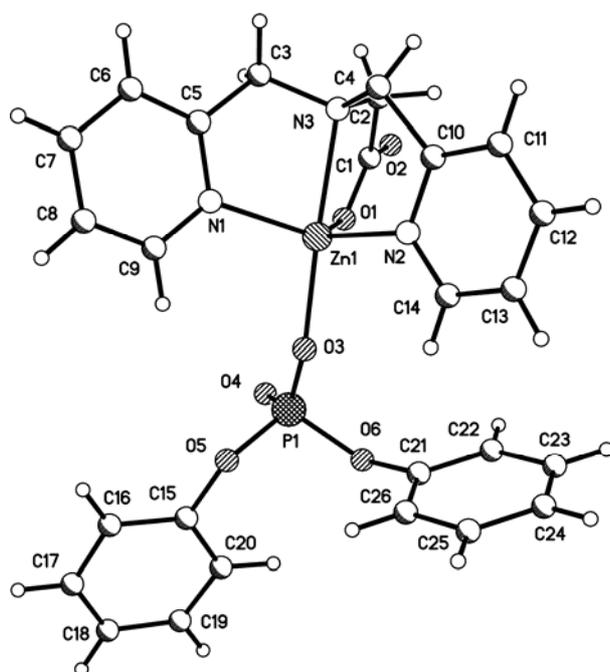


Figura 13. Complejo pentacoordinado de Zn(II) con bpmg y difenilfosfonato(1-) como ligandos.

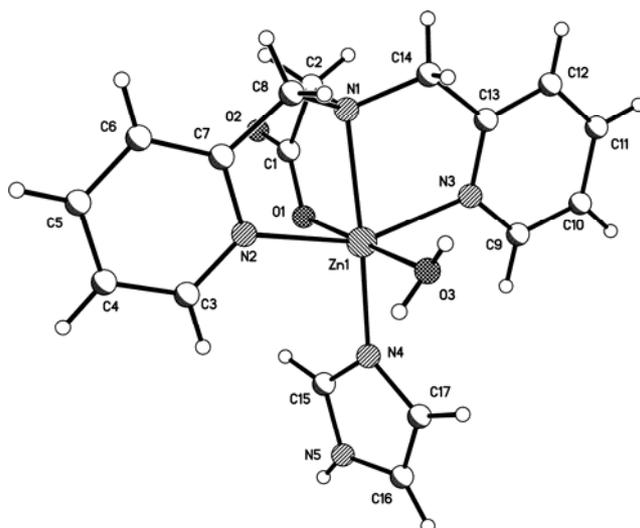


Figura 14. Estructura octaédrica del catión complejo $[Zn(bpmg)(Him)]^+$ con imidazol coordinado en *trans* al nitrógeno terciario del ligando quelante.

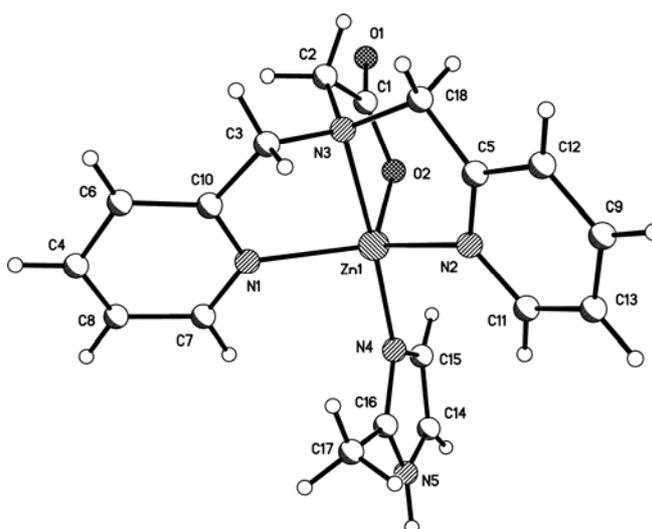


Figura 15. Estructura pentacoordinada del catión complejo $[Zn(bpmg)(2MeHim)]^+$.

De la consideración conjunta de las diferentes estructuras establecidas para complejos de bpmg se deduce que este ligando actúa siempre como quelante tetradentado trípode, función que puede, excepcionalmente, complementarse con el papel puente mono- o di-atómico de su grupo carboxilato. Además, dadas las exigencias de hexa- o penta-coordinación de los mencionados cationes de metales de la primera serie de transición, el carácter tetradentado trípode de bpmg resulta “insaturante” para la esfera de

coordinación del átomo metálico, permitiendo la incorporación de diversos ligandos auxiliares (agua, O-carboxilato, propio o de un anión carboxilato, O-fosfonato, oxo, peroxo, catecolato, haluro, N-imidazólico o de fenantrolina).

Dado que es bien conocida la estabilidad de anillos quelato con cinco o seis átomos, con frecuencia se tiende hacia estudios comparativos de complejos con ligandos polidentados donde se abre un abanico de posibilidades de formación de estos tipos de anillos quelato. Sobre la base de la fórmula de bpmg(1-) (ver tabla 2) se puede pensar en la sustitución de sus brazos 2-piridilmetilo por homólogos del tipo 2-piridiletilo o del brazo acetato por propionato. Sin embargo, ninguna otra de las dos posibilidades de alargamiento de los brazos 2-piridilmetilo por sus homólogos se encuentra descrita en la bibliografía, mientras que se han descrito diversas estructuras de quelatos metálicos con bis(2-piridilmetil)- β -alaninato(1-) (bpma, en tabla 2), entre las que figuran complejos de V(V), Mn(II, IV), Fe(III), Cu(II) y Zn(II). El compuesto de vanadio(V) es un oxo-peroxo derivado que contiene la forma neutra Hbpma coordinada como ligando tetradentado trípode, de modo que resulta un entorno heptacoordinado (figura 16) [17].

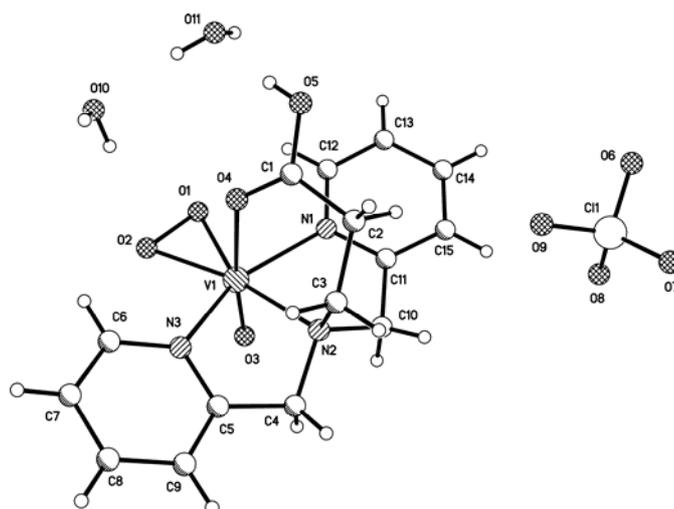


Figura 16. Estructura del oxo-peroxo derivado de vanadio(V) en la sal $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{Hbpma})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con el grupo propiónico coordinado.

Se han descrito dos compuestos de bpma con manganeso(II) [9]. Uno de ellos es un complejo dinuclear, de fórmula $[\text{Mn}_2(\text{bpma})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con bpma tetradentado trípole y puente, que utiliza su grupo carboxilato como bidentado, de tal modo que participa en la quelación de un átomo de manganeso y, al mismo tiempo, coordina sus dos átomos de oxígeno al segundo átomo metálico del catión complejo dinuclear (figura 17). Ambos átomos metálicos tienen un ligando agua. El otro compuesto es un polímero que responde a la fórmula $\{[\text{Mn}_2(\text{bpma})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (figura 18) donde el entorno octaédrico de ambos átomos de manganeso(II) es diferente en que uno tiene un ligando agua y otro está coordinado por un átomo N de una molécula de acetonitrilo. El carácter polímero de este complejo resulta de la naturaleza puente biatómica del grupo carboxilato de bpma. Se conoce también la estructura de un complejo dinuclear de manganeso(IV) con este quelante, que responde a la fórmula $[\text{Mn}_2(\text{bpma})_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 19) donde bpma actúa sólo como ligando tetradentado trípole y la dinuclearidad es debida a dos ligandos oxo-puente [9].

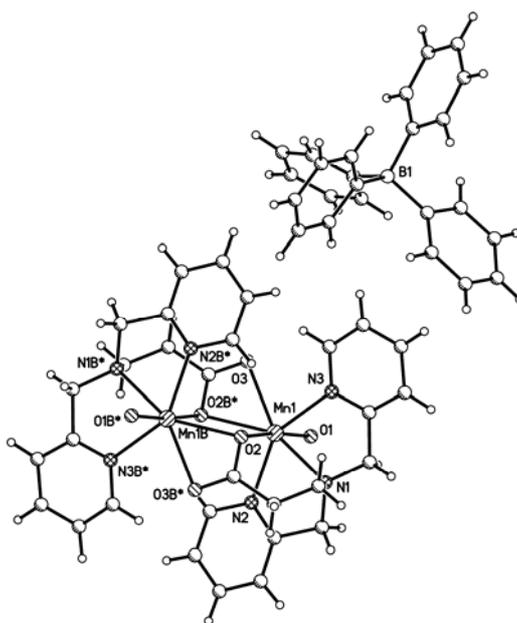


Figura 17. Estructura de $[\text{Mn}_2(\text{bpma})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (moléculas de disolvente no coordinadas omitidas por claridad).

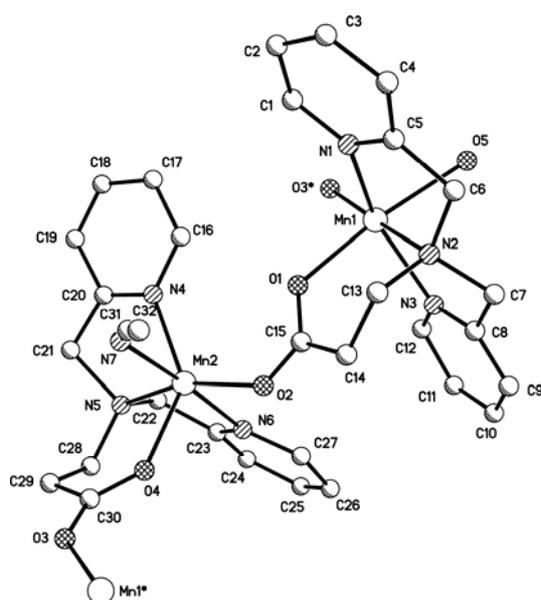


Figura 18. Fragmento del complejo polímero en la sal de fórmula $\{[\text{Mn}_2(\text{bpma})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}\}_n$ (anión y disolvente no coordinado omitidos por claridad).

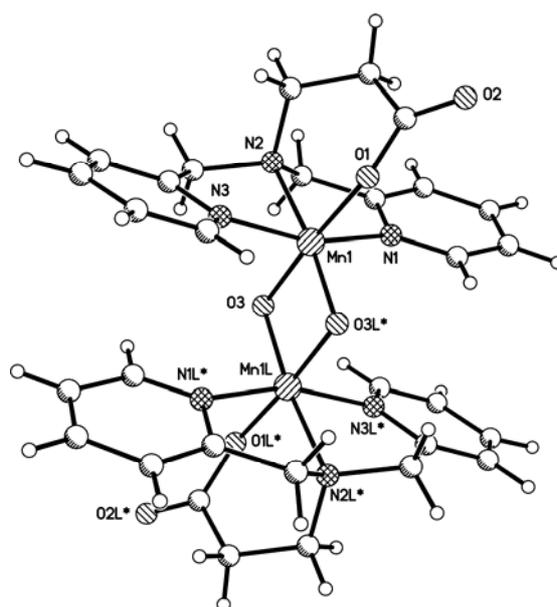


Figura 19. Estructura del catión complejo dinuclear de Mn(IV) con puentes oxo en la sal de fórmula $[\text{Mn}_2(\text{bpma})_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Los dos derivados de hierro(III) con bpma tienen en común la presencia de un puente oxo y su naturaleza de sal perclorato monohidrato [18]. Uno de los complejos (figura 20) contiene bpma tetradentado trípode y un ligando aqua

coordinando a cada átomo metálico, de modo que la dinuclearidad se debe exclusivamente al referido puente oxo. En este compuesto, la flexibilidad del anillo quelato de tipo Fe(III)- β -alaninato se pone de manifiesto en las dos conformaciones diferentes que afectan a sus grupos metílenos. El otro compuesto dinuclear se obtiene a partir del anterior, por sustitución de los ligandos agua por un grupo acetato puente (figura 21), de modo que la dinuclearidad es debida a la cooperación de dos ligandos puente (oxo y acetato), lo que representa un acortamiento de la distancia intermetálica desde 3.56(1) Å hasta sólo 3.25(1) Å.

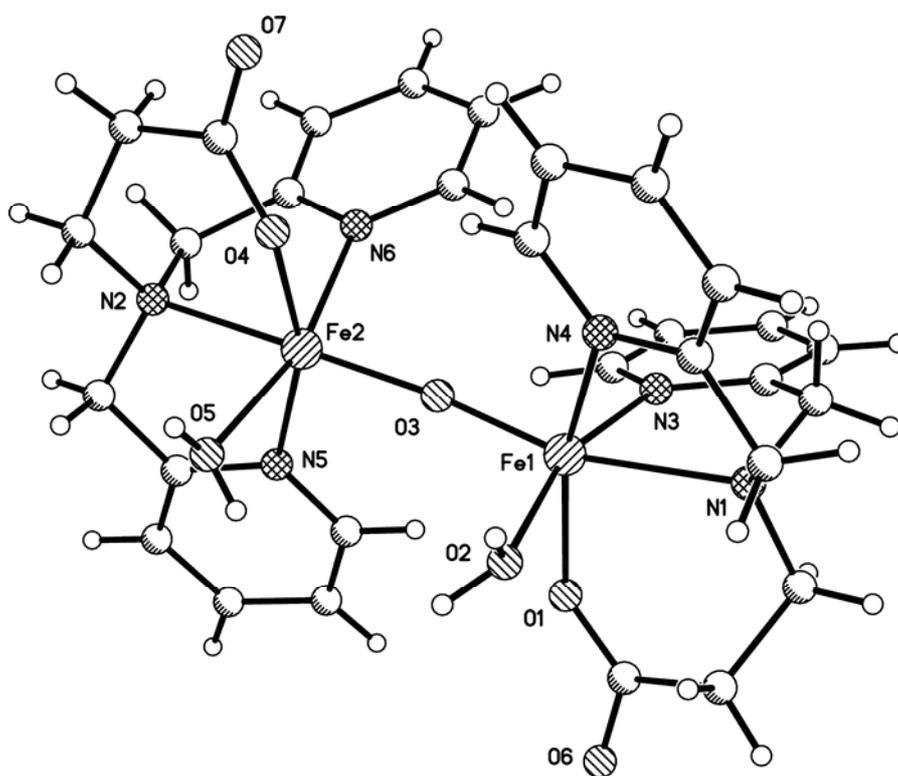


Figura 20. Estructura del catión dinuclear con puente oxo en la sal $[\text{Fe}_2(\text{bpma})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con distancia $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$ de 3.56(1) Å.

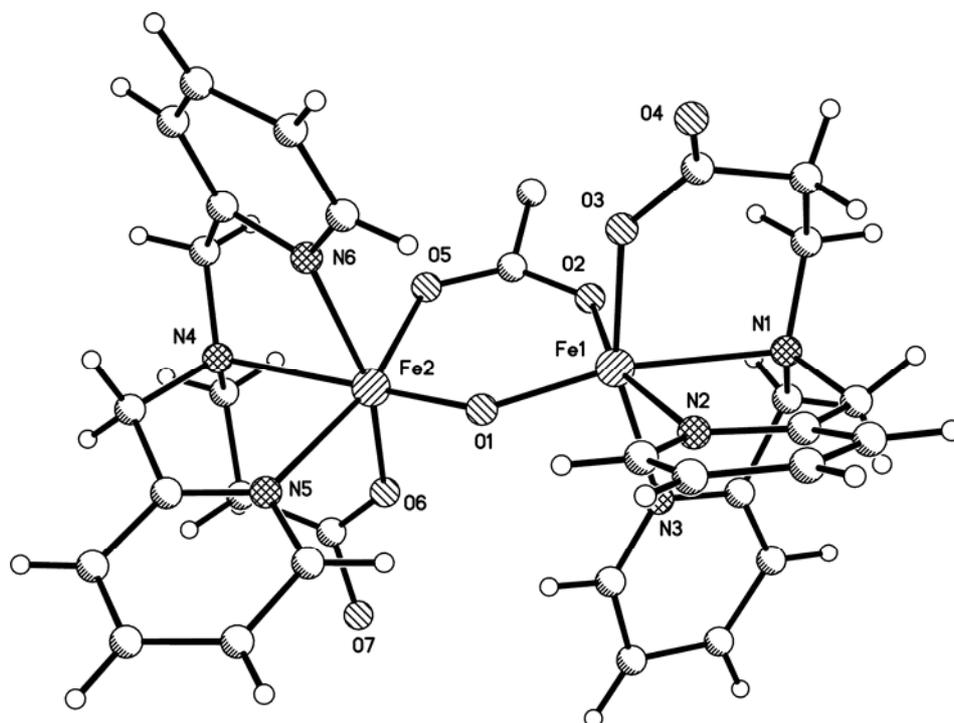


Figura 21. Estructura del catión dinuclear con puentes oxo y acetato en la sal $[\text{Fe}_2(\text{bpma})_2(\mu\text{-AcO})(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, con distancia $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$ de 3.25(1) Å.

Se ha descrito la estructura de un derivado polímero de bpma con cobre(II), de fórmula $\{[\text{Cu}(\text{bpma})](\text{PF}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [15]. El cobre(II) adopta un entorno pentacoordinado próximo a la bipirámide trigonal e integrado por el carácter tetradentado trípode del ligando y un oxígeno carboxilato de la unidad adyacente (figura 22), es decir, bpma actúa como quelante y como carboxilato puente diatómico. Un interesante compuesto que representa una situación intermedia entre la descrita para el derivado de cobre con bpmg (figura 10) y su “homólogo” con bpma (figura 22) se tiene en el compuesto $[\text{Cu}(\text{bpmaEt})\text{Cl}]\text{ClO}_4$ (figura 23) [19] donde bpmaEt es el éster etílico de Hbpma. En este compuesto, el ligando bpmaEt actúa como tetradentado trípode, pero la pentacoordinación del metal se completa con un ligando cloro (como se ha establecido para el quelato de bpmg representado en la figura 10).

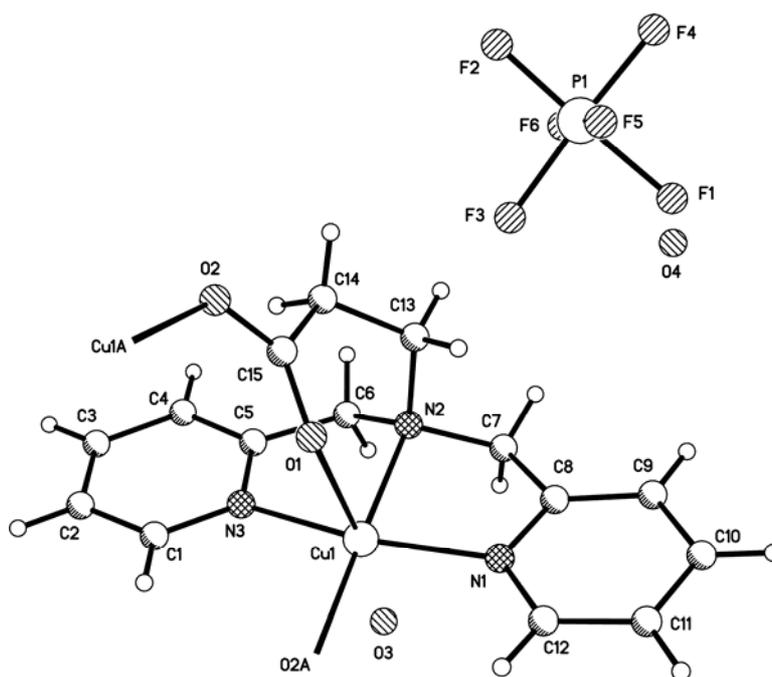


Figura 22. Estructura de la sal $\{[Cu(bpma)](PF_6) \cdot 2H_2O\}_n$.

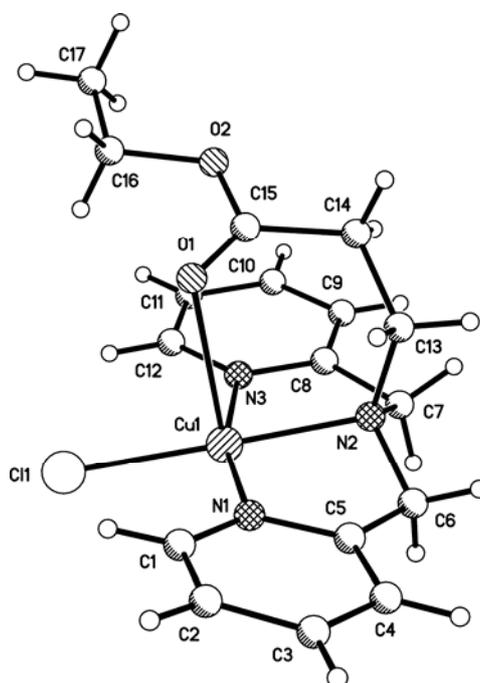


Figura 23. Estructura del catión pentacoordinado en la sal $[Cu(bpmaEt)Cl]ClO_4$.

El ligando bpma ha permitido aislar un derivado de cinc de naturaleza polímera, de fórmula $\{[\text{Zn}(\text{bpma})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}\}_n$ [20]. Lo más notable de este complejo polímero es que la coordinación octaédrica del metal resulta del carácter tetradentado trípode de bpma y de su grupo carboxilato tridentado, que interviene en la quelación de un átomo de Zn(II) al tiempo que aporta sus dos oxígenos carboxilatos a un átomo metálico adyacente (figura 24). Una situación similar fue descrita, con posterioridad, para el compuesto $\{[\text{Zn}(\text{bpma})]\text{ClO}_4 \cdot \text{EtOH}\}_n$ [21].

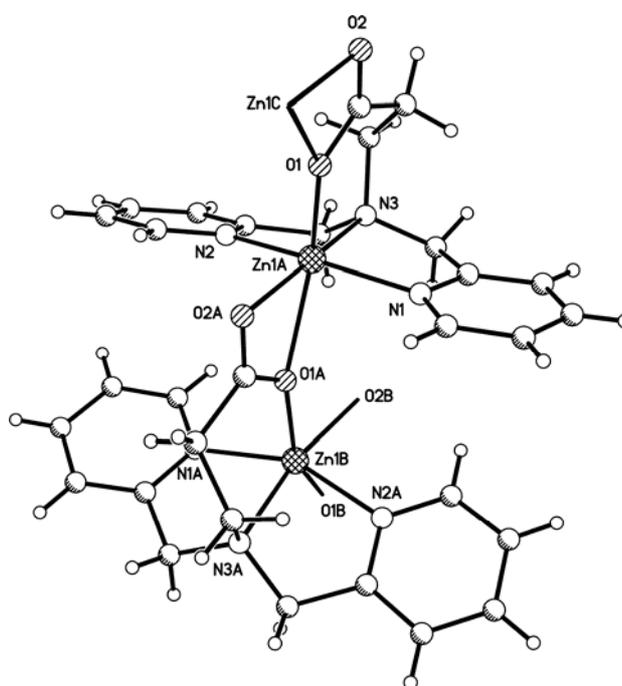


Figura 24. Fragmento del catión complejo polímero en la sal $\{[\text{Zn}(\text{bpma})]\text{NO}_3 \cdot \text{MeOH}\}_n$ mostrando el papel tridentado del grupo carboxilato de bpma para los átomos de cinc(II) (anión y disolvente no coordinado omitidos por claridad).

La comparación de las estructuras descritas para los ligandos bpmg y bpma revelan efectos esperados para el aumento de tamaño del anillo quelato metal-aminocarboxilato y, además, la ausencia de complejos con mezcla de ligandos con bpma y heterociclos nitrogenados, en contraste con los referidos de Co(II) (figura 9) o de Zn(II) (figuras 14 y 15) con bpmg y fenantrolina o imidazol, respectivamente.

I.2. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético (H₂pmda).

Estrategias de síntesis.

El ácido H₂pmda fue preparado, por primera vez, en 1963 por Irving y da Silva [22], y después por Que Jr. y cols. [23]. Ambos procedimientos utilizan estrategias de síntesis diferentes. El método de Irving y col. consiste en reaccionar 2-picolilamina (diclorhidrato) con ácido cloroacético (exceso) en medio alcalino (NaOH) y en caliente, manteniendo un pH 8-10 durante 55 minutos. La disolución resultante, que debe contener la sal disódica de pmda, se enfría en baño de hielo y se acidifica con ácido clorhídrico. Lo complicado del método es la separación de la forma ácida H₂pmda, para lo que se separa una pequeña porción de la disolución de sal disódica, que se trata con exceso de sulfato de cobre y se neutraliza cuidadosamente. El precipitado de la sal Cu(pmda) se filtra, lava y suspende en agua hirviendo y se trata con sulfuro de hidrógeno para después separar CuS por filtración y concentrar el filtrado a presión reducida, hasta obtener cristales del ácido H₂pmda (presumiblemente anhidro) que se usan para “sembrar” las aguas madres de la síntesis. Rendimiento: 30%. El producto se obtiene en forma de cristales aciculares que se recrystalizan en mezcla hidroetanólica. Punto de fusión (descomposición): 174-175 °C.

El método de Que Jr. es una modificación de otro, anteriormente aportado por Martel y col. para un ligando similar [24], y consiste en la reacción de iminodiacetato sódico (Na₂IDA) en disolución hidroetanólica (1:3) con 2-clorometilpiridina (o cloruro de picolilo) en agua, a 70 °C, con agitación durante cuatro horas seguida de la adición de NaOH y una hora de agitación. La disolución amarillina resultante se evapora hasta producir un sólido amarillento, sobre el que se añaden agua y ácido clorhídrico, hasta ajustar el pH a 1.5. El

producto blanco, así obtenido, se recristaliza en metanol. Punto de fusión (descomposición): 184 °C.

Aparentemente, los dos métodos referidos conducen al ácido H₂pmda en forma anhidra, pero es importante señalar que la bibliografía no aporta resultados cristalográficos de este compuesto orgánico.

Propiedades ácidas.

Los estudios relativos a la determinación de constantes de disociación ácida del ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético (H₂pmda), se refieren a experiencias hechas con fuerza iónica I = 0.10 M (electrolitos de fondo nitrato sódico o potásico o cloruro potásico) y a 20 ó 25 °C [25-30]. Estos estudios han sido llevados a cabo usando, como electrodo de medida, el electrodo de vidrio, que resulta apropiado para la determinación potenciométrica de los valores de pK_a de este aminoácido. El conjunto de datos más coherente de constantes de acidez, en el sentido convencional, corresponde a los datos aportados por M. Israeli y L. Pettit [28]: pK₀ = 2.65, pK₁ = 2.74 y pK₂ = 8.16; para 298 K e I = 0.10 M (KNO₃).

La semejanza de las dos primeras constantes, implica que las disociaciones de las especies catiónica H₃L⁺ y la forma molecular H₂L están completamente solapadas y ocurren con una fuerza ácida considerable y muy superior a la del anión monovalente HL⁻, que se comporta como un ácido débil, conforme al valor de pK₂. Las diferencias pK₁ - pK₀ ~ 1 y pK₂ - pK₁ > 4 implican que las dos disociaciones más fuertes ocurren solapadas y con independencia de la tercera y última etapa de disociación, que suceden en medio básico.

I.3. Quelatos metálicos de pmda.

Con anterioridad al presente estudio se han hecho, también, aportaciones acerca de la capacidad complejante de pmda en disolución y de estudios estructurales para algunos de sus quelatos metálicos en estado sólido.

Estudios en disolución.

Existe abundante bibliografía relativa a estudios en disolución de ligandos conteniendo grupos 2-piridilmetilo. En este amplio contexto, destaca en particular la profusión de datos relativos a constantes de formación de complejos del quelante pmda(2-) con un amplio abanico de iones metálicos. La figura 25 ilustra los elementos para los que se dispone de datos de constantes para la formación de complejos con sus iones metálicos de valencia más estable, con alguna excepción, por ejemplo Fe(II) en vez de Fe(III). Estos valores figuran en las bases de datos disponibles para la comunidad científica [7]. En particular, para complejos de metales alcalinos (Li, Na) [31], para quelatos de metales alcalino-térreos (Mg - Ba) [22, 26, 29], para VO_2^+ [30, 31], y para otros cationes divalentes de la primera serie de transición (Mn - Zn) [22, 26, 28-30]. Entre la información disponible, destacan los datos para complejos de pmda con cationes divalentes de la segunda mitad de la primera serie de transición, incluidos desde el Mn al Zn. En concreto, los datos disponibles para complejos de cobre(II) con este quelante revelan la formación de especies de dos estequiometrías, de tipo ML y ML_2 . Los datos aportados por Pettit y col. [28] para $I = 0.10 \text{ M}$ (KNO_3) y 298 K son: $\log K_1 = 9.23$ y $\log \beta_2 = 16.38$, lo que representa $\log K_2 = 7.15$. La escasa diferencia $\Delta \log K = \log K_1 - \log K_2 = 2.08 < 4$ representa que la formación sucesiva de las especies ML y ML_2 debe estar sensiblemente solapada. Esto supone que, trabajando con exceso de ligando, antes de ser completa la formación de la especie ML, ocurrirá también la formación de la especie ML_2 . Con todo, este fenómeno sólo debe tener

complejo (figura 26) revela la quelación tetradentada del ligando pmmda al vanadilo, que completa su hexacoordinación con un ligando aqua. El V se desvía 0.39 Å hacia el O vanádico desde el plano ecuatorial integrado por el N pirídínico y dos O carboxilato de pmmda más el O del ligando aqua. Es interesante observar que la existencia de este complejo en disolución encuentra apoyo espectral en medios débilmente ácidos (pH 3.0 - 4.9).

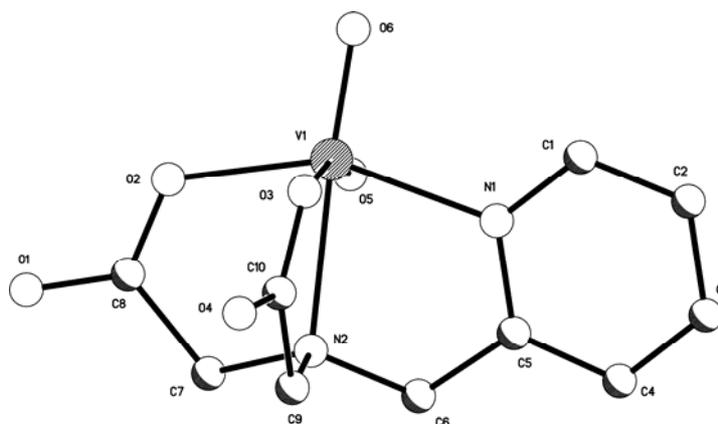


Figura 26. Estructura molecular del complejo [VO(pmmda)(H₂O)] donde el ligando aqua está representado por O5.

En un trabajo posterior (1985), Jeannin y col. establecieron la estructura cristalina y molecular de complejos de valencia mixta conteniendo la agrupación $V_2O_3^{3+}$, y entre ellas, la de un compuesto ácido de fórmula $H[V_2O_3(pmmda)_2] \cdot 4H_2O$ (figura 27) [33]. Se trata de un complejo dinuclear donde la agrupación V_2O_3 actúa como núcleo coordinante con V(IV) y V(V) generando una unidad bis-quelato dinuclear donde cada ligando pmmda está coordinado con carácter tetradentado a un átomo de vanadio, resultando ambos iones metálicos unidos por un puente μ -oxo. El carácter ácido monoprotonado de este quelato hace que no resulte centrosimétrico, pese a que la localización del protón ácido en la estructura no pudo ser inequívocamente posicionada, de tal modo que se supone que la estructura contiene el protón asociado en un agregado de cuatro moléculas de agua no coordinadas a los átomos de vanadio.

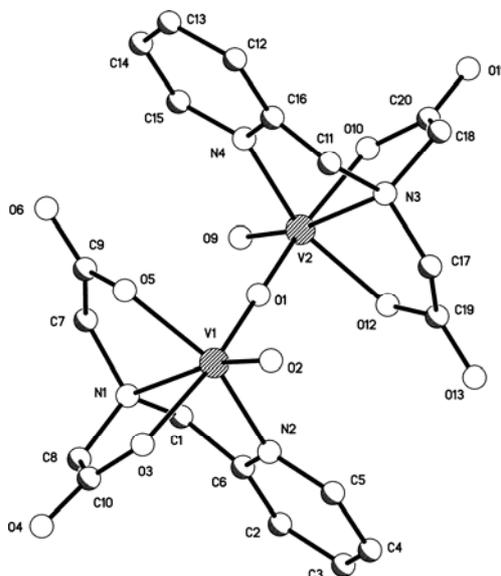


Figura 27. Estructura del complejo $H[V_2O_3(pmda)_2]$ (ver comentarios, en el texto, acerca de la posible localización del protón).

Un estudio más reciente de Nishida y col. [34], hace referencia a un quelato dinuclear de hierro(III), aislado en forma de sal de cesio hidratada y acorde con la fórmula $Cs_2[Fe_2O(pmda)_2(CO_3)] \cdot 7H_2O$. En este compuesto, el ligando pmda actúa nuevamente como quelante tetradentado para cada uno de los átomos de Fe(III) que se asocian por un ligando μ -oxo puente y un ligando μ -carbonato puente (figura 28).

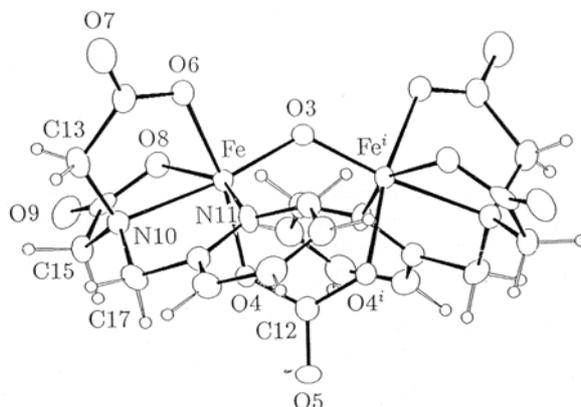


Figura 28. Quelato dinuclear de Fe(III) con pmda y ligandos oxo y carbonato-bidentado puente.

Schubiger y cols. obtuvieron, por primera vez, un radiofármaco de tecnecio(I)-99m, tricarbonilo, con la especie monoprotonada Hpmda(1-), que responde a la fórmula molecular $[\text{Tc}(\text{Hpmda})(\text{CO})_3]$ (figura 29) [35]. En este compuesto, el ligando parcialmente protonado Hpmda(1-) actúa sólo como tridentado, con el brazo carboximeto relegado del entorno de coordinación del metal, pero que, desde el punto de vista radiofarmacéutico, se considera “activo para el reconocimiento molecular” con las biomoléculas diana.

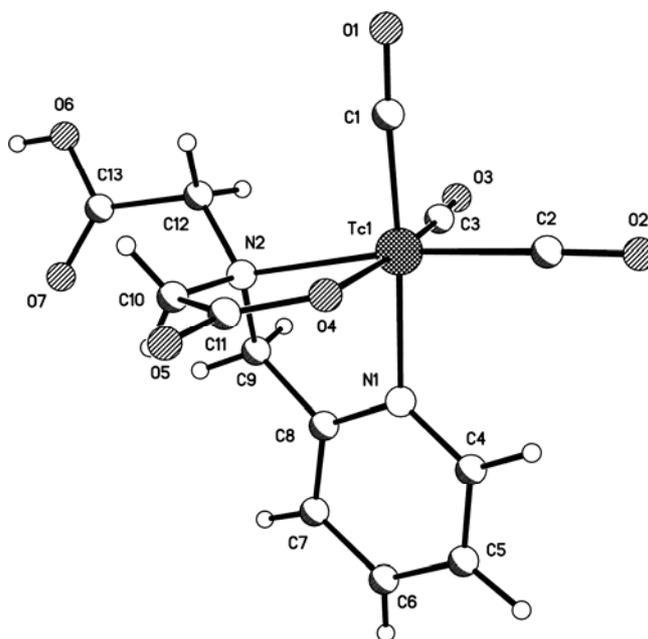


Figura 29. Estructura molecular del complejo $[\text{Tc}(\text{Hpmda})(\text{CO})_3]$, con el ligando Hpmda^- tridentado.

Tres de las estructuras disponibles de quelatos metálicos del pmda revelan el carácter tetradentado efectivo del anión divalente pmda(2-), que también puede inferirse, para la mayor parte de los casos, a partir de la comparación de las constantes de formación de quelatos de pmda o de IDA en disolución. Es interesante también señalar que, en ninguno de los casos reseñados, se hace mención a fuerzas intermoleculares de apilamiento entre anillos aromáticos (piridínicos) o a interacciones de tipo C-H/ π en la construcción de las correspondientes redes cristalinas.

Objetivos e interés del presente estudio.

Sobre la base de los antecedentes recogidos en el apartado anterior, de forma resumida, procede puntualizar los objetivos que han presidido el planteamiento del trabajo experimental conducente a la presente Tesis Doctoral:

1. Según se ha indicado reiteradamente, la estructura del ácido H₂pmda no ha sido aportada, lo que convierte esta cuestión en un objetivo relevante por cuanto puede esclarecer la implicación del anillo piridínico en la estabilización del esperado zwitterión o ion dipolar que debe adoptar este diaminodiácido en estado sólido. Además, la introducción del N-sustituyente picolínico en el esqueleto del ácido iminodiacético abre la posibilidad, entre otras, a interacciones- π,π de apilamiento entre anillos aromáticos que, en caso de producirse, deben cooperar y/o competir con enlaces por puente de hidrógeno en la estabilización del cristal. Esta posibilidad amplía considerablemente los horizontes de los posibles mecanismos de reconocimiento molecular con respecto a los establecidos en la abundante bibliografía relativa al ácido iminodiacético y a sus derivados carentes de parte aromática. En consecuencia, la obtención de cristales únicos apropiados del ácido H₂pmda para estudios de difracción de rayos X constituye un objetivo esencial del presente estudio.
2. La comparación de las constantes de estabilidad de quelatos tipo ML de IDA o de pmda con cationes divalentes de la primera serie de transición es bastante difícil (por las limitaciones que derivan de las estequiometrías de los complejos y/o de las condiciones experimentales) aunque revela diferencias a favor de un aumento de

estabilidad termodinámica para los complejos de pmda, circunstancia que sugiere su carácter tetradentado. No obstante, la interpretación rigurosa de los resultados obtenidos en disolución no puede ahondar más allá, al carecer de soporte experimental acerca de posibles cambios conformacionales en los ligandos. Además, el conocimiento de la estructura de quelatos $M(\text{pmda})$ es particularmente importante con miras al estudio posterior de compuestos tipo $M(\text{pmda})L$, donde el ligando auxiliar L puede modificar la configuración de pmda en el complejo ternario con mezcla de ligandos respecto al quelato precursor (binario). En este contexto, los objetivos del presente estudio se han orientado hacia la investigación de quelatos de pmda con cationes divalentes de cobalto, níquel, cobre y cinc, que son ácidos intermedios en la clasificación de ácidos y bases duros y blandos de Pearson. Nótese que el nitrógeno piridínico se comporta como una base intermedia, lo que debe redundar en la capacidad quelante del pmda para este tipo de iones metálicos.

3. Un objetivo más amplio se tiene en el aislamiento y la caracterización estructural de compuestos ternarios de tipo general $M(\text{pmda})L$, donde L es un ligando auxiliar capaz de incorporar al entorno de coordinación del metal uno o dos nitrógenos heterocíclicos, sin desdeñar la posibilidad de usar ligandos auxiliares bidentados que, además de aportar un nitrógeno heterocíclico, incorporen otro dador (nitrógeno no heterocíclico u oxígeno). La finalidad primordial del estudio de estos compuestos es investigar su capacidad para modular la conformación de pmda en su coordinación al centro metálico. En este sentido, se dispone de una amplia y sólida información relativa a complejos de cobre(II) con IDA y diversos derivados de IDA, sobretodo con N-sustituyentes no coordinantes, cuestión que ha sido

revisada recientemente por el Grupo de investigación [36]. También interesa conocer la aportación reciente de otra Tesis Doctoral [4] relativa al ácido N-(2-acetamido)iminodiacético y a sus complejos de cationes M(II) (M = Co, Ni, Cu y Zn) en ausencia o presencia de los referidos ligandos auxiliares. Entre sus resultados, destacan importantes correlaciones estructurales.

4. Es evidente que el estudio de quelatos M(pmda) y de complejos M(pmda)L, en el contexto aludido más arriba, abre también la posibilidad a interacciones- π,π entre anillos aromáticos. Particular interés tiene ahora subrayar que este tipo de interacciones se puede desarrollar entre el anillo aromático de pmda y anillos aromáticos de ligandos auxiliares apropiados, sin ignorar que también estos últimos pueden conducir a apilamientos- π,π . Las restricciones conformacionales impuestas por el carácter tetradentado trípode esperado para pmda hacen imposible el desarrollo de interacciones de apilamiento- π,π intramoleculares interligandos en compuestos tipo M(pmda)L, donde sin embargo son posibles interacciones intermoleculares de este tipo, entre otras, como las C-H/ π .

Dado el carácter tetradentado trípode, esperado para pmda, parece poco probable que, en vez de compuestos con mezcla de ligandos, tipo M(pmda)L, resulten derivados salinos de tipo $[ML_2][M(pmda)_2]$, ya que en tal caso el quelante pmda sólo sería tridentado en anión $[M(pmda)_2]^{2-}$. No obstante, los cambios conformacionales inducidos en el quelante pmda por la incorporación de un ligando auxiliar L en un compuesto ternario M(pmda)L sólo se puede apreciar si se conoce su estructura molecular y, también, la del correspondiente complejo binario M(pmda). Sobre esta base, se desprende que los estudios cristalográficos constituyen por sí mismos una finalidad primordial en la

realización de la presente Tesis Doctoral. Tanto es así que en la parte original de la presente Memoria sólo se incluyen los resultados de aquellos compuestos para los que fue posible alcanzar su estructura cristalina, incluyéndose también los resultados estructurales de algunos complejos de cobalto(III), obtenidos por oxidación al aire de pretendidos compuestos de cobalto(II).

Además del interés que pueda despertar en particular el estudio de los nuevos compuestos, existen en la bibliografía referencias de diversas aplicaciones relacionadas con el ácido H₂pmda o sus complejos metálicos, algunas protegidas por las correspondientes patentes. Un estudio original aporta un complejo de tecnecio(I) quelado por pmda que, a su vez, está covalentemente ligado al ácido aminoaléico (como espaciador) y este último al tetradecapéptido bombesina. En el compuesto resultante, el fragmento pmda actúa como transportador de Tc-99m y el polipéptido orienta su acción incrementando su especificidad sobre células tumorales de mama y de próstata [37]. Se conoce, también, la posibilidad de desarrollar radiofármacos de Tc-99m y pmda para evaluar la función renal [38]. Otro curioso estudio describe el potencial interés del complejo [Ru^{III}(NO)Cl(pmda)] en la terapia fotodinámica de determinados antitumorales [39]. Existen, asimismo, aplicaciones de complejos metálicos de pmda en tintes del cabello [40] o tinta de impresoras [41]. Se sabe además que un complejo de hierro(II) con pmda puede actuar como reductor de haluros de plata en material fotográfico [42].

Antecedentes

II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético hemihidrato.

En nuestros laboratorios, el ácido $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$ se obtiene por reacción de cloroacetato potásico y 2-picolilamina (pca) en medio alcalino y a temperatura ambiente. En un ensayo típico, la disolución de cloroacetato potásico (79.36 g, 0.84 moles) en 200 mL de agua se mantiene en agitación y enfriada por un baño de hielo-sal. A esta disolución se le adiciona gota a gota otra de KOH (94.08 g, 1.68 moles) en 200 mL de agua. A la disolución fuertemente alcalina así obtenida se le incorpora lentamente pca (41.24 mL, 0.40 moles). La mezcla de reacción resultante se deja reaccionar en un frasco de 500 mL, a temperatura ambiente (25 °C aproximadamente), protegida de la luz, durante dos semanas. Esta disolución es entonces neutralizada con HCl 6N y después evaporada a presión reducida hasta observar el inicio de precipitación de un producto blanco y cristalino, para en este momento enfriar la mezcla en un baño de hielo y sal y proceder a la separación por filtración al vacío de KCl (subproducto, 40 g aproximadamente). Las aguas madres se acidifican hasta pH 2.5 con HCl 6N, con lo que suele iniciarse la precipitación del producto deseado, que se separa por filtración. Una posterior acidulación hasta pH 2.5 puede producir más muestra del producto, que nuevamente se separa por filtración. La o las fracciones así obtenidas del diaminodiácido se recrystalizan en una mezcla 1:1 de agua y etanol, se separan por filtración y se secan en corriente de aire. Este proceso de recrystalización permite obtener abundancia de cristales prismáticos, bien formados, del ácido $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$, apropiados para el estudio cristalográfico, y que pueden crecer hasta un tamaño considerable. Es también posible realizar esta recrystalización con agua o con una mezcla de agua:metanol 1:4. En un ensayo de esta síntesis se obtuvo un rendimiento de 50.38 g, 54% con respecto a la cantidad de pca utilizado.

II.2. Síntesis de los complejos.

La obtención de los complejos metálicos incluidos en la presente Tesis Doctoral se ha llevado a cabo mediante reacción de cantidades estequiométricas de carbonatos básicos metálicos y de $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ en medio acuoso, con ausencia o presencia de ligando auxiliar que, con carácter general, se adicionó tras dar por finalizada la reacción entre el diaminodiácido y la sal metálica. En un ensayo típico [43], se utilizó un mmol de quelante en 100 - 200 mL de agua destilada, según se proceda o no a la adición de un ligando auxiliar, procurando siempre llegar al final a una disolución acuosa del producto deseado, que, por evaporación del disolvente, conduzca a su cristalización.

Las sales metálicas usadas son $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, amorfo, azulado, servido por Probus o Panreac, o bien verde malaquita, suministrado por Aldrich; $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck o Aldrich); $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Panreac o Aldrich); y $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Fluka). Conviene indicar que el uso del hidroxicarbonato amorfo de cobre(II) (azulado) da reacciones más rápidas, pero tiene el inconveniente de poder dejar restos de óxido de cobre con la consiguiente alteración de la estequiometría del proceso. Este óxido de cobre se elimina con facilidad filtrando la disolución a temperatura ambiente por un embudo con membrana de vidrio fritado (número 3) sin vacío, directamente sobre un cristizador. El embudo filtrante se lava con disolución de ácido nítrico diluido 5N, adicionada de peróxido de hidrógeno, y se enjuaga con agua destilada repetidas veces. El hidroxicarbonato de cobre(II) tipo malaquita (verde) reacciona con más lentitud, pero no deja residuo de óxido metálico. También son más lentos los restantes carbonatos básicos utilizados y, en particular, la sal de cobalto(II) produce con frecuencia residuo de óxido metálico, por lo que, en ocasiones, resulta práctico utilizar un exceso de hidroxicarbonato de cobalto para hacerlo reaccionar con el aminoácido, filtrar la mezcla de reacción, según

se ha indicado, y adicionar el ligando auxiliar a la disolución filtrada, si procede.

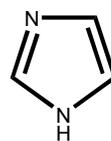
Con objeto de favorecer la reacción de los hidroxicarbonatos metálicos con $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, su mezcla en agua se mantuvo el tiempo necesario introducida en un matraz kitasato de 500 mL, sometida durante un tiempo prudencial a calefacción suave, agitación constante y moderada, y vacío (trompa de agua), para completar la reacción sólo con agitación y calefacción suave.

Se hicieron diversos ensayos donde la relación metal/ $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ fue 1:2, con el ánimo de obtener compuestos de fórmula general $\text{M}(\text{Hpmda})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, aunque ninguno de estos ensayos prosperó.

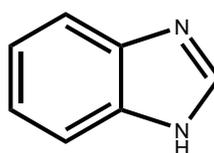
Con respecto a las síntesis encaminadas a la preparación de complejos con mezcla de ligandos, se utilizaron como ligandos auxiliares los compuestos siguientes: imidazol (Him), bencimidazol (Hbim), creatinina (crea), 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen), 2-(2'-piridil)bencimidazol (Hpb), 2-picolilamina (pca) y 2-piridilcarboxamida (pyc), para los que se ha conseguido obtener al menos un derivado con cristalinidad apropiada para su análisis estructural por difracción de rayos X. Se han realizado, además, intentos de síntesis con otros derivados imidazólicos, con adenina y con compuestos análogos, sin que hasta el momento de redactar estas líneas se hayan obtenido cristales apropiados para estudios difractométricos. De conformidad con lo observado por M. Mitewa [44], la obtención de compuestos conteniendo creatinina sólo resultó viable por adición de etanol para inducir la cristalización de la mezcla de reacción.

Relación de ligandos auxiliares

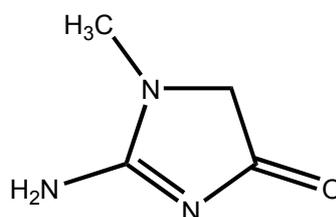
Imidazol, (Him)



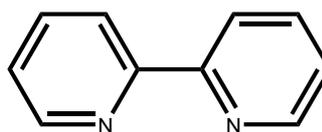
Bencimidazol, (Hbim)



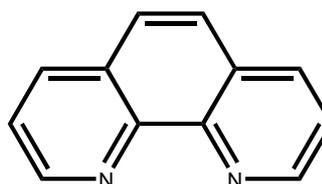
Creatinina, (crea)



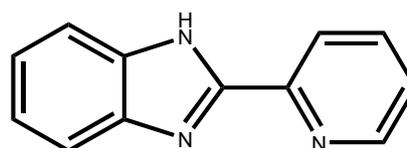
2,2'-bipiridina, (bipy)



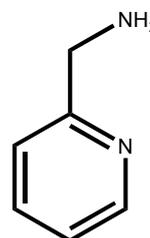
1,10-fenantrolina, (phen)



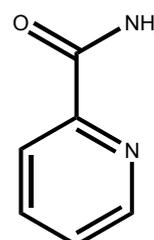
2-(2'-piridil)bencimidazol, (Hpb)



2-picolilamina, (pca)



2-piridilcarboxamida, (pyc)



II.3. Estudios cristalográficos.

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

a) Producir cristales extremadamente pequeños o largos, finos y flexibles, sin interés cristalográfico.

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

c) 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.

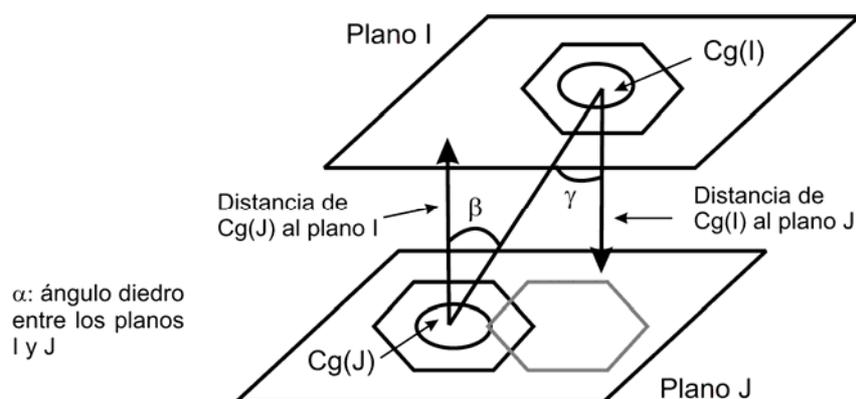
d) Formar cristales aparentemente únicos, de variable tamaño, estables o cuanto menos suficientemente estables para abordar su estudio cristalográfico. Sin embargo, algunos de los compuestos incluidos en esta casuística, abortaron su estudio cristalográfico por tratarse de maclas, no difractar o por 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 difractómetros ENRAF-NONIUS CAD4 del Servicio de Rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela, BRUKER SMART CCD 1000 del Servicio de Rayos X de la Universidad de Vigo, SIEMMENS R3m/V y BRUKER SMART APEX del Servicio de Rayos X de la Universidad de Granada.

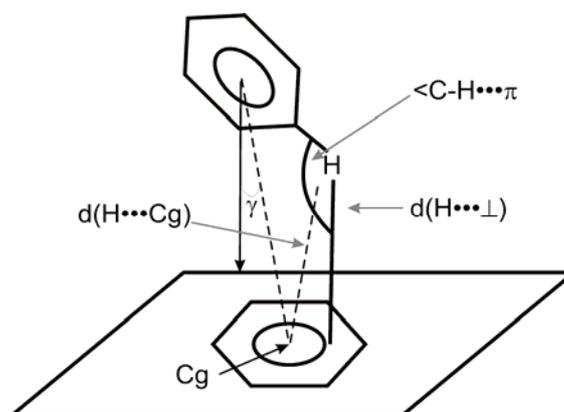
Los datos se tomaron a 293 K, excepto en los compuestos $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-Ade})_4[\text{Cu}(\text{pmda})]_2$ que se tomaron a baja temperatura (100 K), utilizando radiación MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o CuK_α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$), esta última para $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y de polarización [96] y, también, de absorción por métodos semiempíricos (barrido ψ [45] o SADABS [46]). Las estructuras se resolvieron por métodos directos [47], refinándose sobre F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados con parámetros de desplazamientos anisotrópicos para los átomos diferentes de hidrógeno [48]. 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 [49]. Los cálculos geométricos se han realizado con el programa PLATON [50]. Las representaciones gráficas fueron generadas usando los programas SHELXTL [51] y PLATON [50]. 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 [50], eliminando la contribución del disolvente del archivo que contiene los datos de las reflexiones medidas, mejorándose así el refinamiento estructural.

Considerando la participación de interacciones intermoleculares no covalentes de tipo π,π y $\text{C-H}/\pi$, además de enlaces de hidrógeno, en la construcción de los cristales obtenidos, dada la naturaleza de los ligandos empleados en la síntesis de los compuestos estudiados, se procedió al análisis de las referidas interacciones intermoleculares utilizando el programa PLATON [50].

El esquema siguiente muestra los parámetros que se tienen en cuenta al evaluar la existencia de interacciones de apilamiento π,π [52] 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°.



La interacción C-H/ π [53] se tendrá en consideración si el ángulo diedro (entre planos de los anillos implicados) α alcanza valores superiores a 45°, siendo más efectiva en cuanto los anillos implicados tiendan a la perpendicularidad (y por consiguiente el enlace C-H respecto al anillo aromático). Asimismo, se debe considerar una distancia entre el átomo de hidrógeno y el anillo aromático menor de 3 Å. Los ángulos $\langle C-H \cdots Cg$ y γ deben tomar valores próximos a 180° y 0°, respectivamente.



II.4. 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 del ácido $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ y de los complejos se realizó en el rango de temperatura (25-575 °C) en corriente de aire (flujo de 100mL/min) usando un 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.

Espectros de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C del ácido $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se registraron en disolución con dimetilsulfóxido deuterado (d_6 -DMSO) en un espectrofotómetro Bruker AM300 de 300 MHz 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) entre 80 y 300 K. Los compuestos $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ y $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se investigaron sobre la base de una colaboración con los profesores Miguel Julve y Francisco Lloret, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia, usando un magnetómetro Quantum Design SQUID. 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 [54, 55]. 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, $100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ por níquel) [54b].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta parte de la Memoria recoge los resultados experimentales obtenidos y su discusión, que se presentan en cinco epígrafes dedicados al ácido H_2pmda (III.1) y a sus quelatos en ausencia (III.2) o en presencia de un ligando auxiliar (III.3 a 5). Estos últimos epígrafes agrupan los compuestos dependiendo de que se trate de complejos donde el ligando auxiliar aporta uno (III.3) o dos (III.4) átomos dadores (por lo general nitrógenos heterocíclicos) al entorno del metal o de que se describan complejos de cobalto(III) (III.5), obtenidos por oxidación de disoluciones conteniendo cobalto(II). La extensión de estos epígrafes es manifiestamente desigual. Dado que el soporte experimental del presente estudio es esencialmente estructural, los resultados obtenidos en este sentido deben recogerse en la Memoria con un cuidadoso sentido crítico. A este respecto, se adopta, con carácter general, el criterio de presentar una tabla donde se especifican aspectos técnicos del estudio cristalográfico y, al menos, otra donde se incluyen las distancias de los enlaces de coordinación con el metal y los correspondiente ángulos de enlaces, complementando esta información, cuando proceda, con datos de enlaces de hidrógeno y/o de interacciones- π,π de apilamiento entre anillos aromáticos y/o interacciones de tipo C-H/ π . Los datos relativos a la geometría interna del ligando pmda se presentan sólo para el ácido, y los datos estructurales propios de los ligandos auxiliares se omiten en las tablas y sólo se refieren puntualmente cuando se consideran relevantes. No obstante, se vuelve a hacer hincapié en la trascendencia que tiene el hecho de disponer de resultados cristalográficos cuando lo que se pretende es investigar complejos con mezcla de ligandos, por ser éste el procedimiento más riguroso para distinguir este tipo de combinaciones ([MAB]) de otras que contienen cada uno de los ligandos, por su parte, coordinados a átomos metálicos ([MA₂][MB₂]).

Antes de presentar las conclusiones y la bibliografía, se incluye un breve apartado de consideraciones finales, como colofón de las aportaciones

originales de esta Tesis Doctoral. Una pequeña parte de los resultados originales de esta Tesis Doctoral ha sido objeto de un artículo en Polyhedron [43].

III.1. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético hemihidrato.

La caracterización del ácido H₂pmda se llevó a cabo mediante el estudio cristalográfico del hemihidrato y por espectros RMN de su disolución en dimetilsulfóxido deuterado (d₆-DMSO), además de por análisis elemental, espectroscopía FT-IR y un estudio termogravimétrico con muestras sólidas, con investigación de los gases de pirólisis por espectroscopía FT-IR, con muestras sólidas.

La tabla 3 muestra datos relativos al estudio cristalográfico de H₂pmda · 0.5H₂O, donde puede apreciarse que se trata de un cristal monoclinico y que su resolución estructural se ha afinado hasta R₁ = 0.042. La tabla 4 incluye datos relativos a enlaces y ángulos de este compuesto, así como a enlaces intra- o inter-moleculares de hidrógeno e interacciones- π,π de apilamiento entre anillos aromáticos. La figura 30 muestra una representación de la unidad asimétrica, donde debe entenderse, en consonancia con los datos de la tabla 3, que sólo media molécula de agua pertenece a la referida unidad, de modo que estamos ante un estado hemihidrato. El ácido H₂pmda es, de por sí, un diaminodiácido, para el que cabe esperar una estructura de ion dipolar. La magnitud relativa de sus valores de pKa (por ejemplo pK₀ = 2.65, pK₁ = 2.74 y pK₂ = 8.16, correspondientes a las disociaciones de las especies H₃pmda⁺, H₂pmda y Hpmda⁻, respectivamente, para I = 0.1 M (KNO₃) y 25 °C [28]), sugiere que sólo uno de sus grupos carboxi se encuentra protonado en la molécula-ion bipolar H₂pmda[±], lo que concuerda con la estructura mostrada en la figura 30a. Esta

naturaleza de ion dipolar es común a la de aminoácidos y otros ácidos aminopolicarboxílicos [56].

Tabla 3. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$.

Fórmula empírica	$C_{10}H_{13}N_2O_{4.5}$
Peso molecular	233.22
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	1.54184
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $C2/c$
a (Å)	28.655(4)
b (Å)	5.7937(3)
c (Å)	14.235(3)
α (°)	90
β (°)	114.422(13)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2151.8(5)
Z; densidad (g cm⁻³)	8, 1.440
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.975
F(000)	984
Dimensiones del cristal (mm³)	0.35 x 0.15 x 0.10
Reflexiones medidas / independientes	2238 / 2193
Corrección de absorción	PSI-SCAN
Datos / restricciones / parámetros	2193 / 0 / 200
Bondad del ajuste sobre F²	1.038
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0420$, $wR_2 = 0.1117$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.703 y -0.304

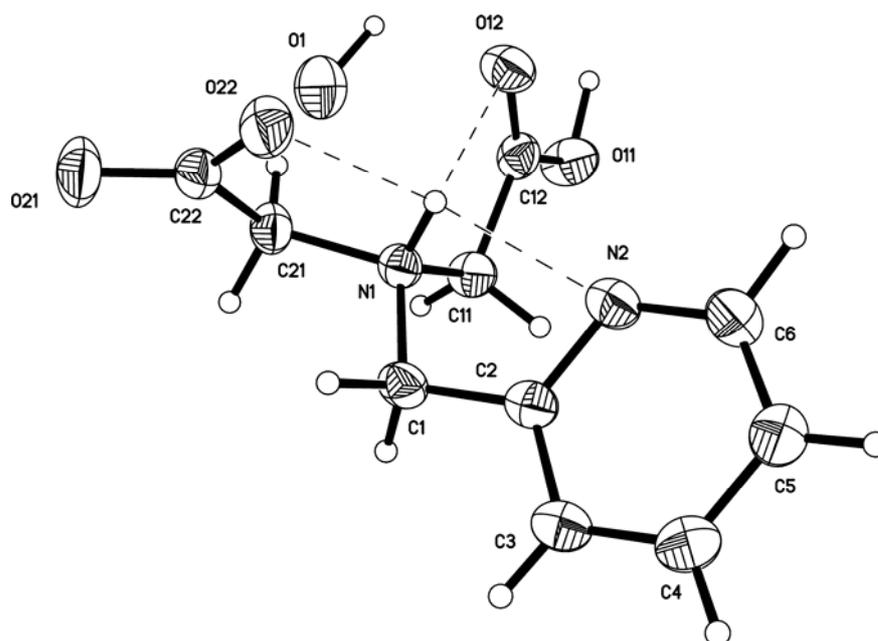


Figura 30. Unidad asimétrica en el cristal de $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$.

Tabla 4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en el compuesto $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$.

O(11)-C(12)	1.299(2)	C(11)-N(1)-C(1)	112.41(13)
O(12)-C(12)	1.207(2)	C(11)-N(1)-C(21)	111.47(14)
O(21)-C(22)	1.234(2)	C(1)-N(1)-C(21)	111.06(13)
O(22)-C(22)	1.268(2)	C(2)-N(2)-C(6)	117.23(16)
N(1)-C(11)	1.492(2)	N(1)-C(1)-C(2)	111.61(14)
N(1)-C(1)	1.495(2)	N(2)-C(2)-C(3)	123.10(17)
N(1)-C(21)	1.497(2)	N(2)-C(2)-C(1)	117.31(15)
N(2)-C(2)	1.337(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.55(16)
N(2)-C(6)	1.341(2)	C(4)-C(3)-C(2)	118.47(18)
C(1)-C(2)	1.506(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.23(19)
C(2)-C(3)	1.387(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118.40(18)
C(3)-C(4)	1.381(3)	N(2)-C(6)-C(5)	123.55(19)
C(4)-C(5)	1.378(3)	N(1)-C(11)-C(12)	109.16(14)
C(5)-C(6)	1.379(3)	O(12)-C(12)-O(11)	126.65(17)
C(11)-C(12)	1.512(2)	O(12)-C(12)-C(11)	121.85(15)
C(21)-C(22)	1.520(2)	O(11)-C(12)-C(11)	111.45(15)
		N(1)-C(21)-C(22)	111.78(14)
		O(21)-C(22)-O(22)	127.15(18)
		O(21)-C(22)-C(21)	117.18(17)
		O(22)-C(22)-C(21)	115.62(15)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(11)··O(22)#1	1.12(4)	1.38(4)	2.479(2)	165(3)
O(11)-H(11)··O(21)#1	1.12(4)	2.59(4)	3.372(2)	126(2)
O(1)-H(1O)··O(21)#1	1.116(2)	1.767(2)	2.830(2)	157.37(12)

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

Interacciones- π,π de apilamiento en $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$	
piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+1/2, -y-1/2, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.94/ 0.02
dc _j - \perp P _i (Å) / β (°)	3.57 / 25.00
dc _r - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.57 / 25.00

Un examen más exhaustivo de estos resultados estructurales revela la concurrencia de dos circunstancias con particular relevancia. De una parte, debe observarse cómo el zwitterión o ion dipolar de la molécula está intraestabilizado por un enlace de hidrógeno trifurcado (figura 30) y que se establece implicando al protón amónico y a los átomos O12-carboxílico, O22-carboxilato y N2-piridínico, como aceptores, circunstancia que se refleja en los correspondientes ángulos D-H \cdots A (valor medio $104.9\pm 2.5^\circ$) próximos al ángulo tetraédrico (109.5°). Es interesante advertir la razonable distancia D \cdots A de estas interacciones (con un valor próximo a 2.7 \AA). Pese a todo, el valor de pK_2 del ácido H₂pmda es algo inferior al correspondiente para el ácido iminodiacético (H₂IDA, $pK_2 = 9.32$ en las referidas condiciones experimentales), lo que refleja el moderado carácter electrón atrayente del brazo o grupo 2-piridilmetilo sobre la agrupación iminodiacética. Enlaces de hidrógeno trifurcados, similares al de la molécula de H₂pmda, se han descrito para otros ácidos aminopolicarboxílicos como, por ejemplo, el ácido β -(hidroxietil)iminodiacético [57] o el ácido nitrilopropiónico-diacético [58], ambos con átomos O aceptores en el “tercer brazo” o N-sustituyente de la agrupación iminodiacética. De otra parte, es interesante también notar la asociación de pares de iones dipolares H₂pmda $^\pm$ (relacionados por el código de simetría $-x+1/2, -y-1/2, -z+2$) por una interacción- π, π de apilamiento de sus correspondientes anillos piridínicos, que se disponen casi en paralelo (ángulo diedro entre sus planos $\alpha = 0.02^\circ$) y a una distancia entre planos o “distancia de apilamiento” de 3.57 \AA (figura 31a). La distancia centroide-centroide entre los anillos apilados es próxima a los 4 \AA ($d_{c-c} = 3.94 \text{ \AA}$) y los ángulos de deslizamiento entre los anillos son $\beta = \gamma = 25.0^\circ$.

Además de las referidas interacciones que estabilizan el ion dipolar y generan pares apilados de éstos, en el cristal de H₂pmda \cdot 0.5H₂O cada zwitterión actúa como H-dador para otro adyacente (relacionado por el código

de simetría $x, -y+1, z-1/2$, ver tabla 4). De ese modo, estas interacciones intermoleculares y los referidos apilamientos entre anillos aromáticos generan una red bidimensional de iones dipolares con las agrupaciones carboxílicas orientadas hacia las superficies externas y los anillos piridínicos apilados hacia su interior. Estas estructuras 2D de zwitteriones se conectan mediante los enlaces de hidrógeno que cada molécula de agua forma con dos aceptores O21 de dos bicapas adyacentes. De ese modo, finalmente, el cristal resulta estabilizado por los apilamientos- π, π entre pares de iones dipolares y la cooperación de una red tridimensional de enlaces de hidrógeno, intra- e intermoleculares (figura 31b).

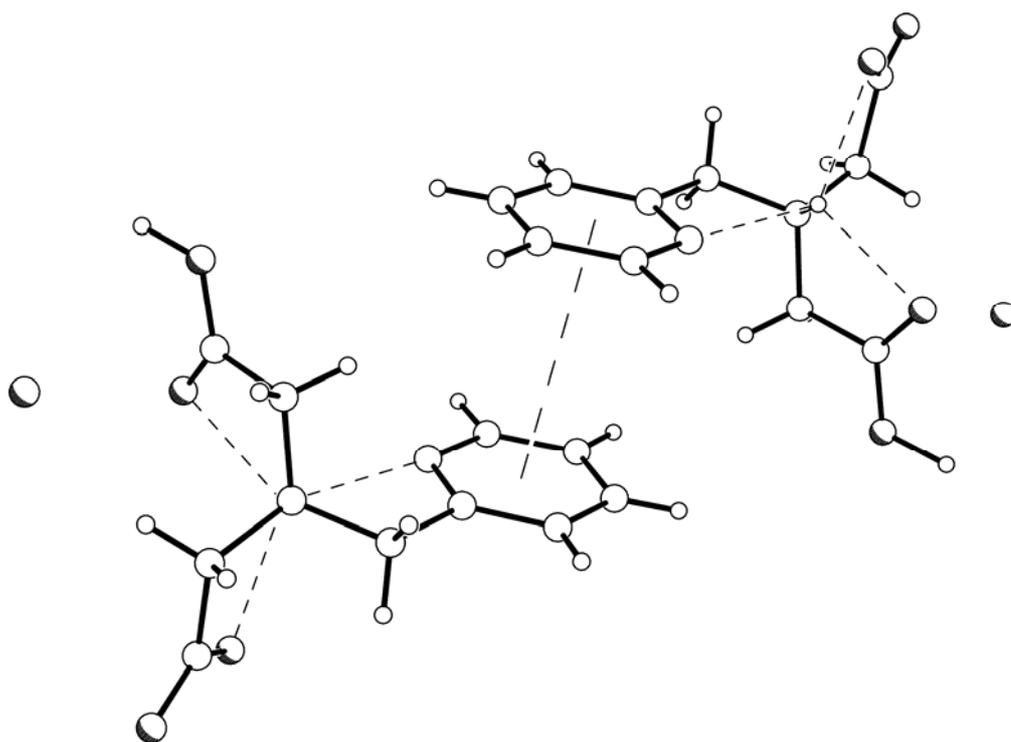


Figura 31a. Asociación de un par de moléculas de H₂pmda por apilamiento de sus anillos piridínicos.

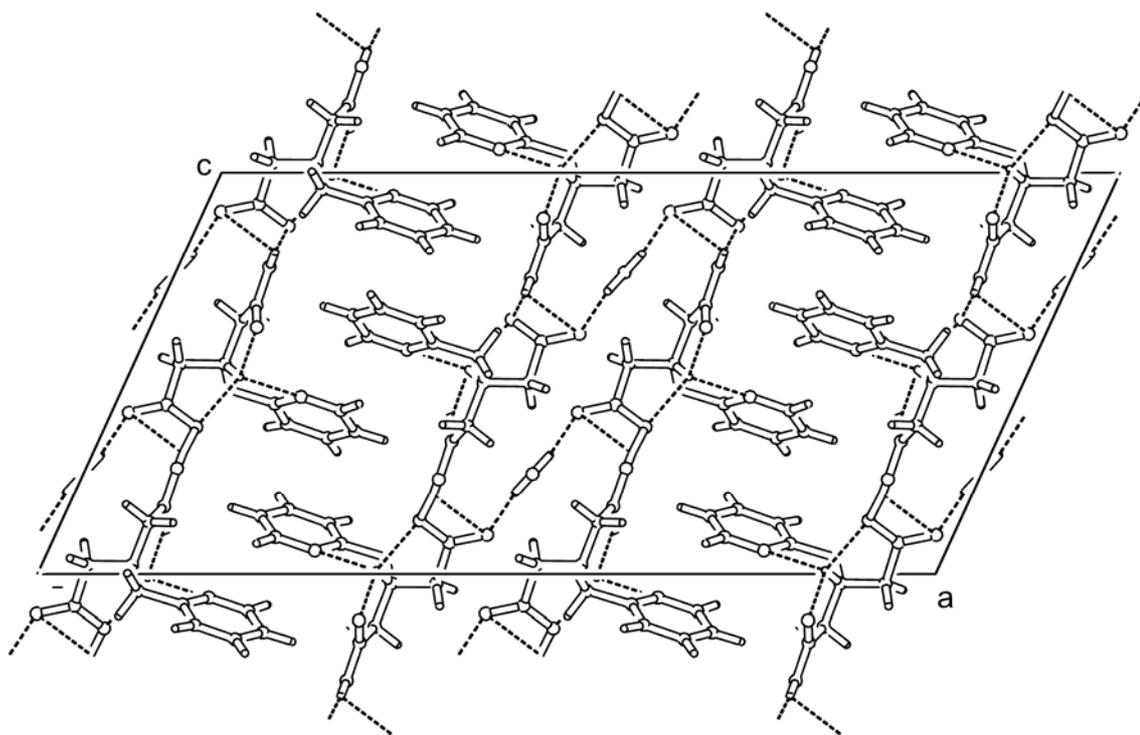


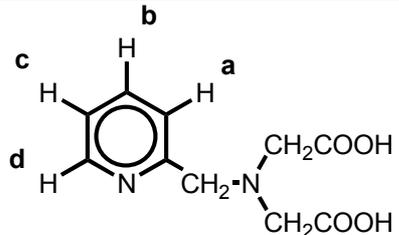
Figura 31b. Estructura 2D generada por enlaces de hidrógeno y apilamientos entre anillos piridínicos de ligandos H_2pmda .

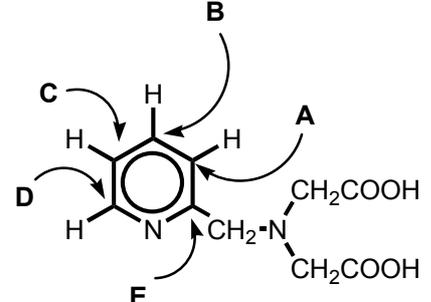
El ácido $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$ ha sido también caracterizado en disolución de DMSO por RMN y en estado sólido, por análisis elemental, espectroscopía FT-IR y termogravimetría. Los datos experimentales de análisis elemental (C = 51.41, H = 5.68, N = 11.96%) están en consonancia con los calculados (C = 51.50, H = 5.62, N = 12.01%) para la referida fórmula.

Los espectros 1H -RMN y ^{13}C -RMN de disoluciones de H_2pmda en d_6 -DMSO (figura 32 y tabla 5) muestran las señales de resonancia que, por su desplazamiento químico, multiplicidad e integración, se corresponden con lo esperado para los protones no dissociables y los átomos de C del esqueleto molecular del compuesto. En el espectro 1H -RMN aparece, además, una ensanchada señal hacia 12 ppm, que corresponde a los protones dissociables del ion dipolar y del agua de hidratación del compuesto. Los datos del espectro 1H -

RMN en d_6 -DMSO (figura 32a y tabla 5) pueden compararse con los aportados por Que y cols. para el espectro de este compuesto en D_2O [23].

Tabla 5. Asignaciones para las señales registradas en los espectros 1H -RMN (parte superior) y ^{13}C -RMN (parte inferior) de H_2pmda en disolución de dimetilsulfóxido deuterado.

				
Señal(ppm)	Simulación*(ppm)	multiplicidad	Integración	Asignación
3.47	3.30	s	4	N-CH ₂ -COO
3.97	3.95	s	2	Py-CH ₂ -N
7.53	7.58	d	1	Ha(Py)
7.77	7.74	m	1	Hb(Py)
7.27	7.22	m	1	Hc(Py)
8.46	8.51	s	1	Hd(Py)
12.40	12.34	s (ensanchado)	-	H disociados
* ChemNMR				

		
Señal(ppm)	Simulación*(ppm)	Asignación
54.44	57.7	N-CH ₂ -COO
59.01	59.7	Py-CH ₂ -N
122.71	124.1	A
136.84	136.2	B
122.29	120.9	C
148.44	148.6	D
158.98	156.1	E
172.47	173.1	-COO
* ChemNMR		

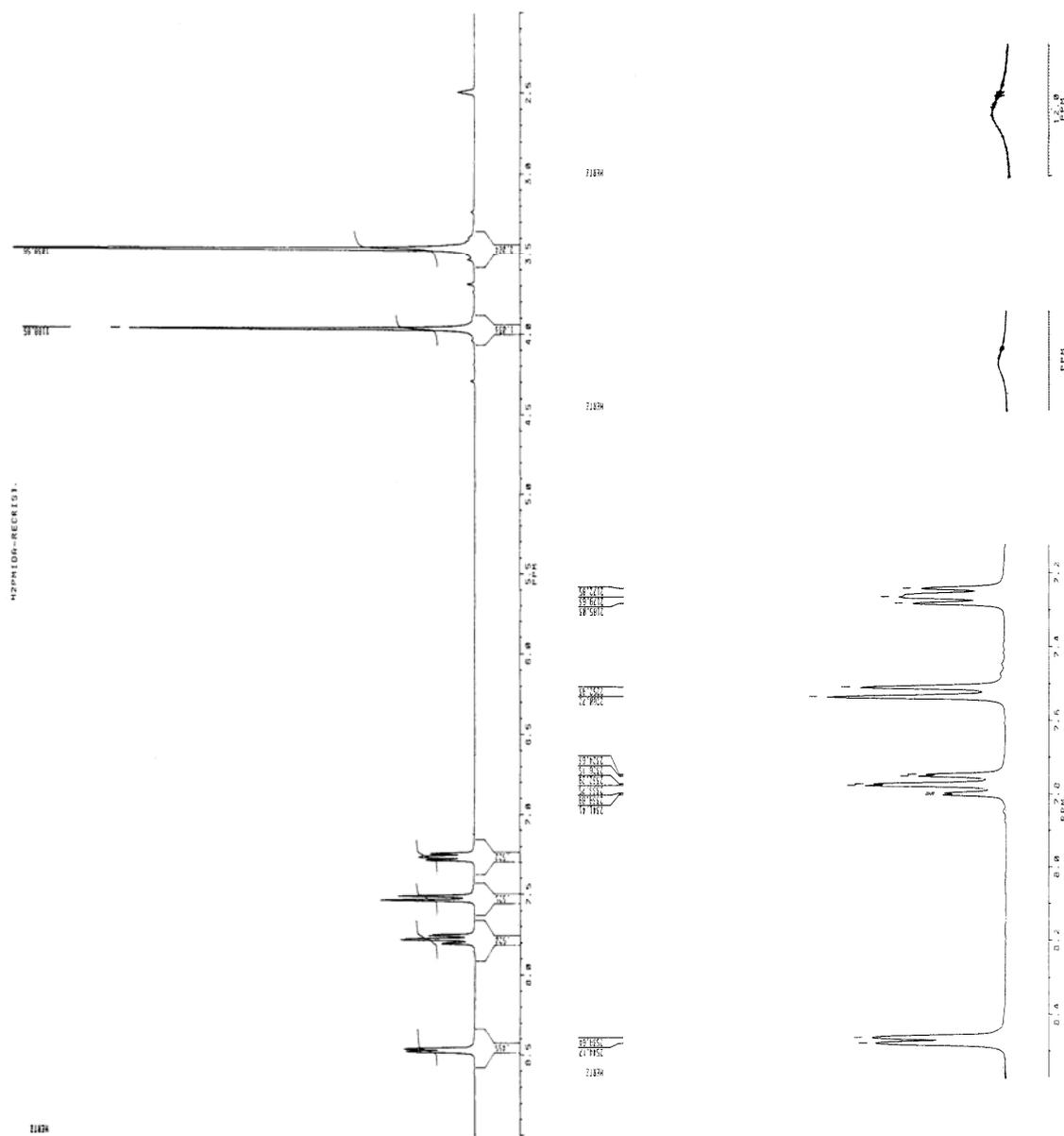


Figura 32a. Espectro ¹H-RMN de H₂pmda en d₆-DMSO. Ampliación de las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico (parte inferior).

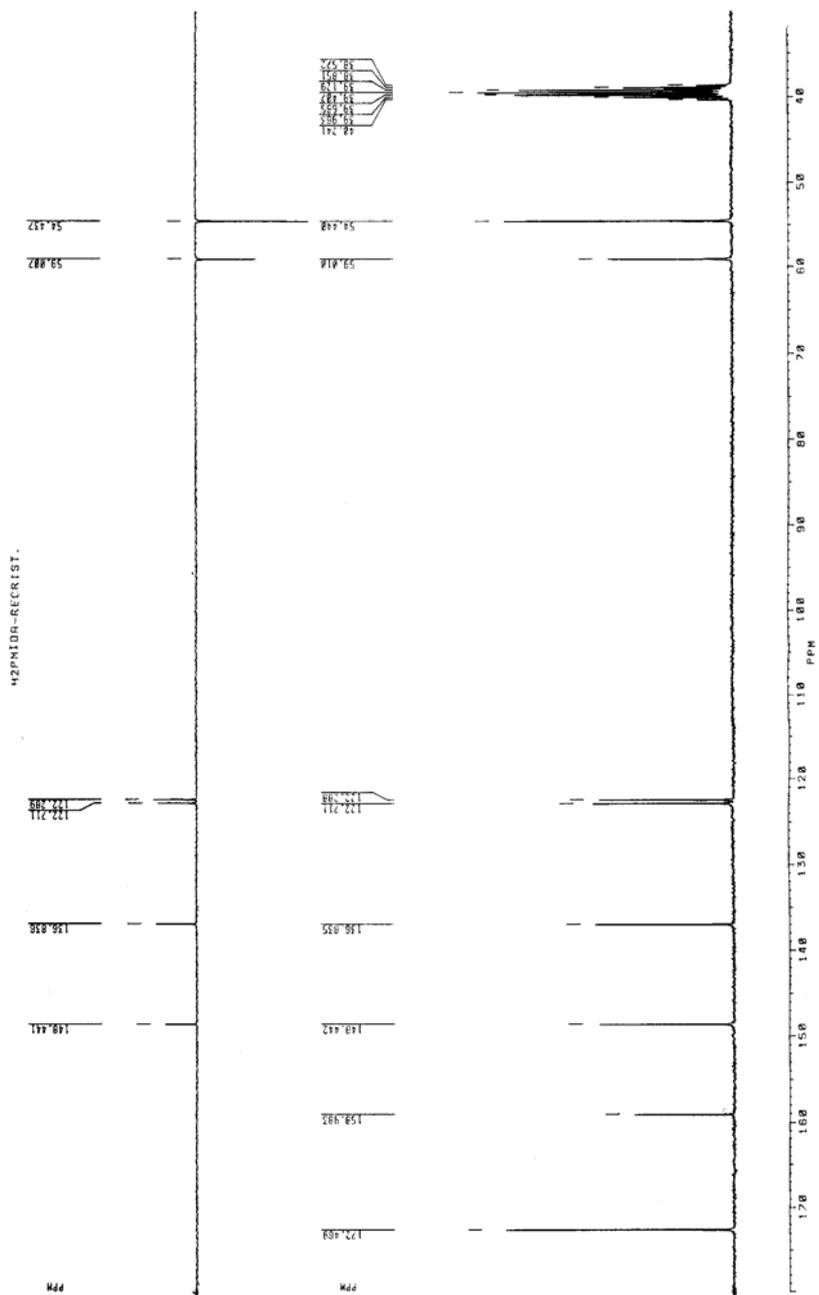


Figura 32b. Espectro ¹³C-RMN en H₂pmda en d₆-DMSO.

El espectro FT-IR de $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ se muestra en la figura 33. De su observación se desprende la presencia de una banda intensa y ensanchada a 3449 cm^{-1} debida a los modos de tensión $\nu(\text{OH})$ del grupo $-\text{COOH}$ y $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$. Se aprecian también bandas a 3065 , 3002 y 2964 cm^{-1} de los modos de tensión $\nu(\text{CH}_{\text{arom}})$ y $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$. Pequeños picos entorno a 2850 cm^{-1} deben atribuirse a $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$. En el centro del espectro, a 1690 cm^{-1} , aparece una muy intensa absorción con hombros debida a la tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del grupo $-\text{COOH}$, la relajación I del anillo piridínico y la deformación de tijera del agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Esta intensa banda muestra pequeños picos a mayores frecuencias, entre 2000 y 1800 cm^{-1} , que revelan la presencia de “aromáticos”. A 1595 cm^{-1} aparece una absorción menos intensa a la que deben contribuir significativamente la tensión antisimétrica del grupo carboxilato y la relajación II del anillo piridínico. Los modos de relajación III y IV del anillo piridínico deben contribuir a las bandas a 1480 y 1437 cm^{-1} , respectivamente, mientras la tensión simétrica del grupo carboxilato aparece a 1389 cm^{-1} . Varios picos definidos próximos a 700 cm^{-1} pueden corresponder a la deformación $\pi(\text{CH})$ fuera del plano del anillo piridínico. Las asignaciones de las bandas más relevantes de este espectro están en consonancia con la estructura de ion dipolar y el estado hemihidrato, establecidos por el estudio cristalográfico.

La descomposición térmica de una muestra (6.761 mg) del ácido (figura 34) revela una mínima pérdida de peso, entre 150 y $185\text{ }^\circ\text{C}$, debida a una fracción del agua de cristalización, no eliminada por completo en corriente de aire seco. Por lo demás, la termogravimetría refleja que la pirólisis del producto anhidro ocurre en tres etapas. En la primera, hasta $215\text{ }^\circ\text{C}$, los espectros FT-IR muestran la pérdida de CO_2 y agua y un porcentaje de pérdida experimental (19.241%) algo inferior a lo estimado para la pérdida de CO_2 (19.629%) en el producto H_2pmda anhidro. Durante la segunda etapa ($215\text{-}315\text{ }^\circ\text{C}$) se producen

CO₂, H₂O, NH₃, CO y probablemente N₂O, mientras en la tercera (315-575 °C) se desprenden estos mismos gases más NO y algo de NO₂. Al final de la experiencia el residuo fue de sólo el 2.185%. Este comportamiento está de acuerdo con los datos aportados por la bibliografía para el punto de fusión-descomposición del producto (174 °C [22] ó 184 °C [23], supuestamente anhidro) y con la estabilidad termodinámica esperada para su ion dipolar, así como refleja la relativa facilidad con que el hemihidrato pierde casi toda el agua en una atmósfera seca.

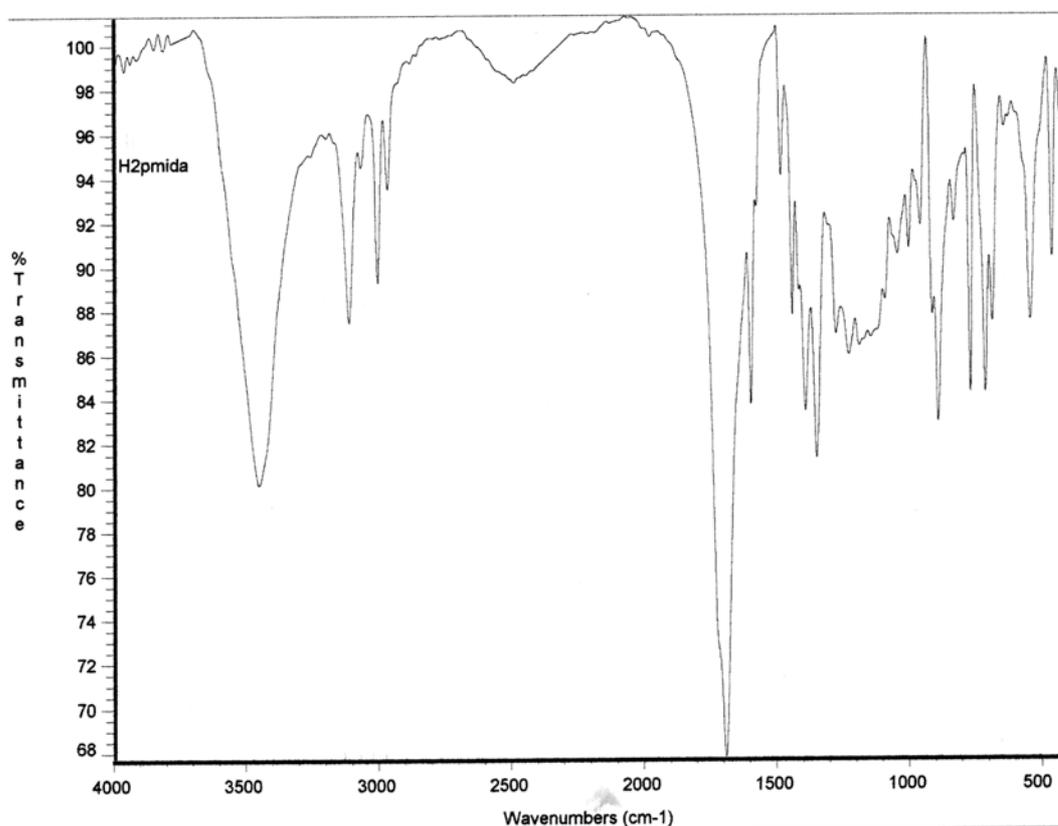


Figura 33. Espectro FT-IR de H₂pmda · 0.5H₂O.

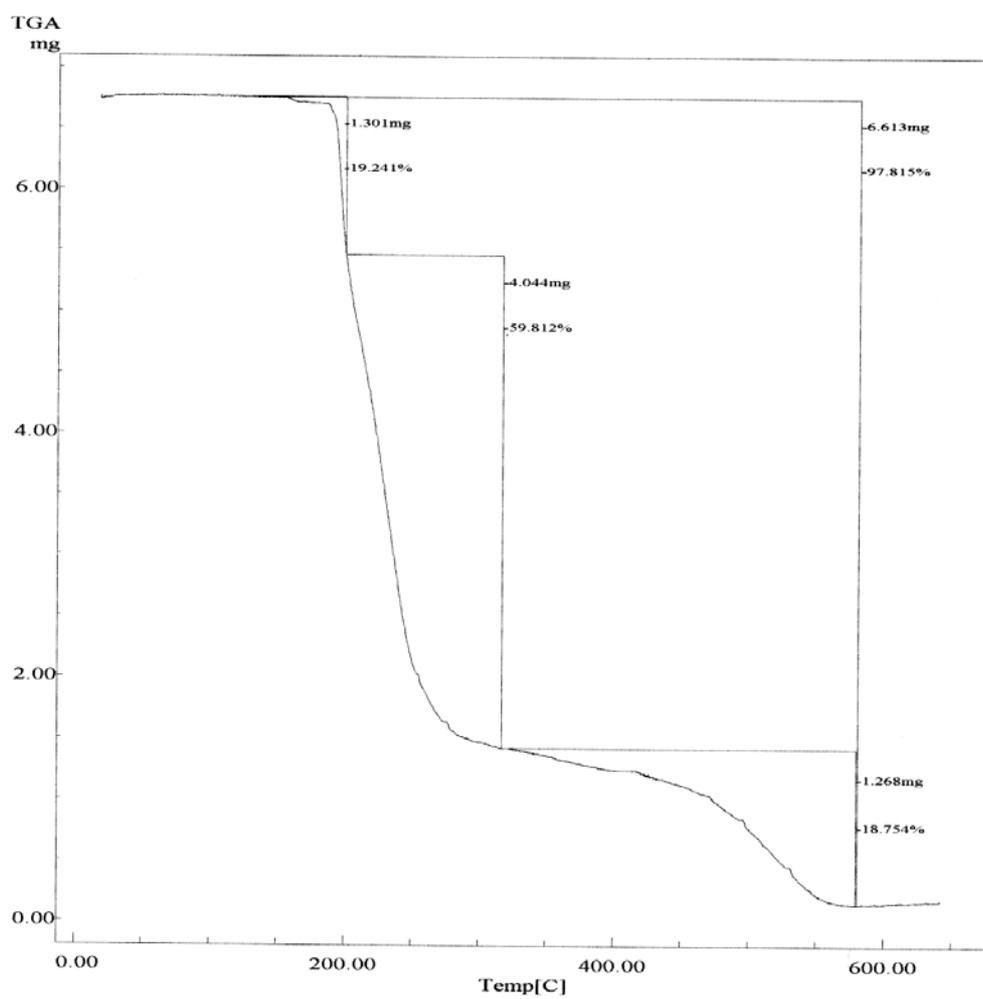


Figura 34. a) Análisis termogravimétrico de $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$. Curva de TG en función de la temperatura.

Resultados y discusión

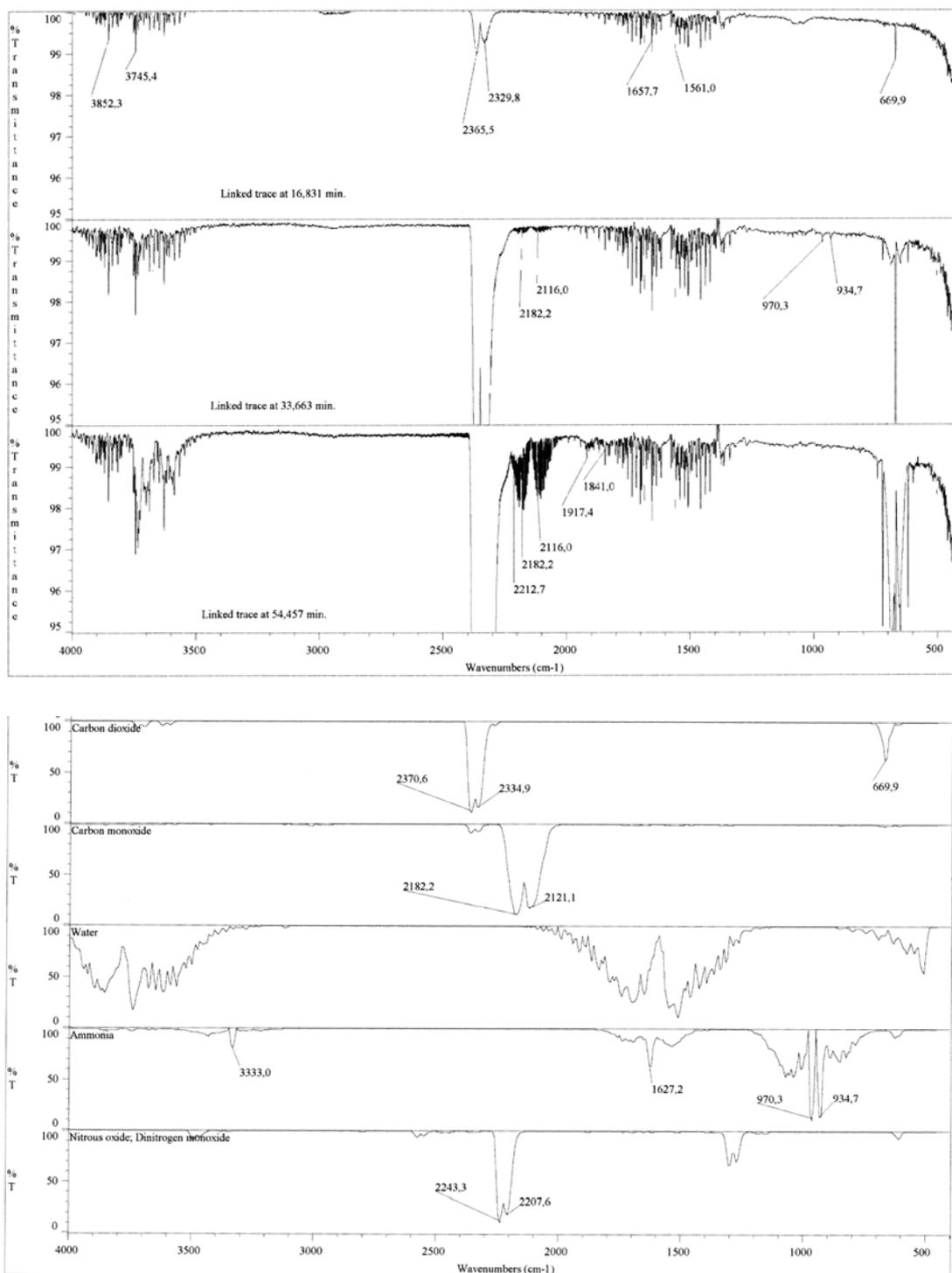


Figura 34. b) Análisis termogravimétrico de $H_2pmda \cdot 0.5H_2O$. Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirólisis (parte superior). Patrones de referencia (parte inferior).

III.2. Quelatos de pmda con Co(II), Cu(II) y Zn(II).

Con fines comparativos, uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral es la síntesis, el estudio estructural y la caracterización de los quelatos de pmda con los cationes divalentes del final de la primera serie de transición (Co - Zn). Hasta la fecha, ha sido posible llevar a cabo el estudio estructural de los quelatos de pmda con Co(II), Cu(II) y Zn(II), a los que se hace referencia a continuación.

Quelato de pmda con Cu(II).

La formación de un sólido de Cu(II) con pmda fue utilizada por Irving y da Silva como una etapa en el aislamiento de la forma ácida del ligando, según se indica en los antecedentes [22]. De nuestra experiencia se desprende que la reacción del ácido $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ con $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ produce cristales prismáticos (figura 35).

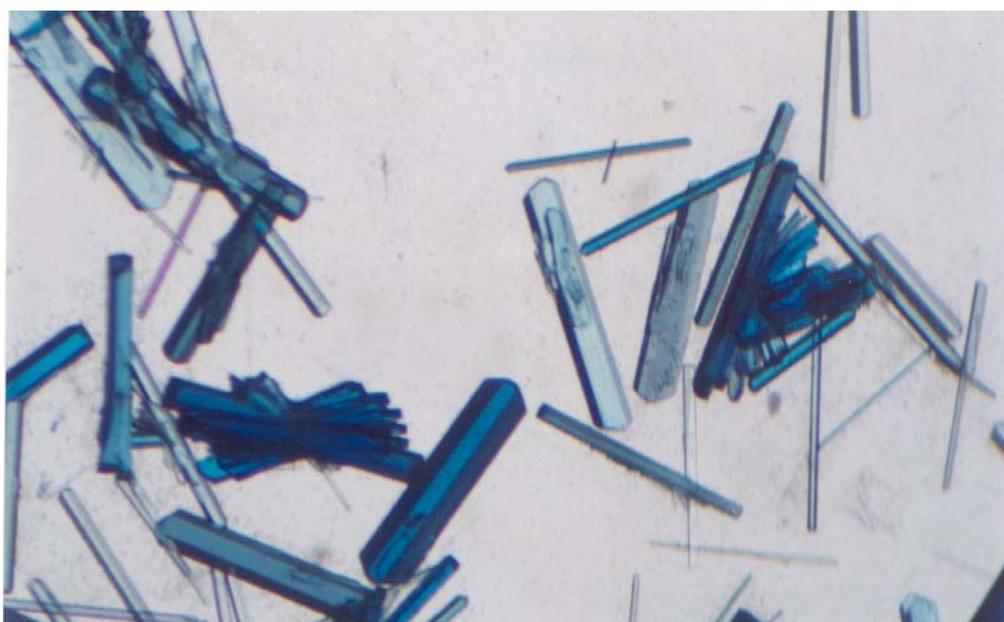


Figura 35. Cristales de $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Estos mismos cristales se han obtenido en otras experiencias donde el pretendido ligando auxiliar no se ha coordinado al metal. Los datos del análisis elemental orgánico (calculado para $C_{10}H_{14}CuN_2O_6$: C = 37.23, H = 4.39, N = 8.71%, experimental: C = 37.53, H = 4.32, N = 8.71%) conducen a una fórmula de tipo $Cu(pmda) \cdot 2H_2O$. Esta composición ha sido, en cierto modo, confirmada por los estudios de difracción de rayos X (tablas 6 y 7).

Tabla 6. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $\{[Cu(pmda)] \cdot 2H_2O\}_n$.

Fórmula empírica	$C_{10} H_{14} Cu N_2 O_6$
Peso molecular	321.77
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	1.54184
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1$
a(Å)	9.0644(2)
b (Å)	6.5493(2)
c (Å)	10.4485(3)
α (°)	90
β (°)	96.527(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	616.26(3)
Z; densidad (g cm⁻³)	2, 1.734
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	2.774
F(000)	330
Dimensiones del cristal (mm³)	0.35 x 0.15 x 0.15
Reflexiones medidas / independientes	1472 / 1398
Corrección de absorción	PSI-SCAN
Datos / restricciones / parámetros	1398 / 1 / 229
Bondad del ajuste sobre F²	1.095
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0355$, $wR_2 = 0.0979$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.699 y -0.467

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Cu(1)-O(11)	1.965(3)	O(11)-Cu(1)-O(21)#1	95.28(16)
Cu(1)-O(21)#1	1.983(3)	O(11)-Cu(1)-N(2)	165.92(13)
Cu(1)-N(2)	1.999(3)	O(21)#1-Cu(1)-N(2)	97.19(16)
Cu(1)-N(1)	2.055(4)	O(11)-Cu(1)-N(1)	83.87(14)
Cu(1)-O(21)	2.305(4)	O(21)#1-Cu(1)-N(1)	166.69(17)
Cu(1)-Cu(1)#2	3.842(1)	N(2)-Cu(1)-N(1)	82.48(14)
Cu(1)-Cu(1)#1	3.842(1)	O(11)-Cu(1)-O(21)	91.00(2)
		O(21)#1-Cu(1)-O(21)	112.66(10)
		N(2)-Cu(1)-O(21)	90.20(2)
		N(1)-Cu(1)-O(21)	80.64(14)

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

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(11) ... O(12)#1	0.66(9)	2.21(10)	2.795(10)	148(11)
O(1)-H(12) ... O(2)#2	0.73(7)	2.09(7)	2.711(11)	143(8)
O(2)-H(21) ... O(1)	0.59(6)	2.18(6)	2.737(10)	159(9)
O(2)-H(22) ... O(12)#3	0.97(9)	1.85(9)	2.779(11)	161(7)

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

Interacciones- π, π de apilamiento en $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$	
piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, y-1/2, -z+1
dc-c (Å) / α (°)	3.69 / 2.31
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.31 / 26.49
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.24 / 28.66
piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, y+1/2, -z+1
dc-c (Å) / α (°)	3.69 / 2.31
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.24 / 28.66
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.31 / 26.49

La tabla 6 muestra datos relativos al referido estudio cristalográfico, mientras la tabla 7 muestra datos de distancias de enlace y ángulos, así como de interacciones por enlaces de hidrógeno. La estructura se ha resuelto hasta un aceptable índice $R_1 = 0.036$. Según muestra la figura 36, el compuesto consiste en un polímero donde cada átomo de cobre está quelado por un ligando pmda tetradentado trípode, al tiempo que completa su coordinación de pirámide de base cuadrada, tipo 4+1, con un oxígeno de un ligando pmda adyacente. Es interesante observar como la función de ligando puente de pmda entre dos átomos de cobre consecutivos en el polímero se lleva a cabo por un mismo átomo de oxígeno, O21, que constituye entonces un puente monoatómico. Este átomo satisface la posición apical de la coordinación del átomo de cobre Cu1 al que quelata y una posición basal, entre los cuatro átomos dadores más próximos del cobre adyacente Cu1b.

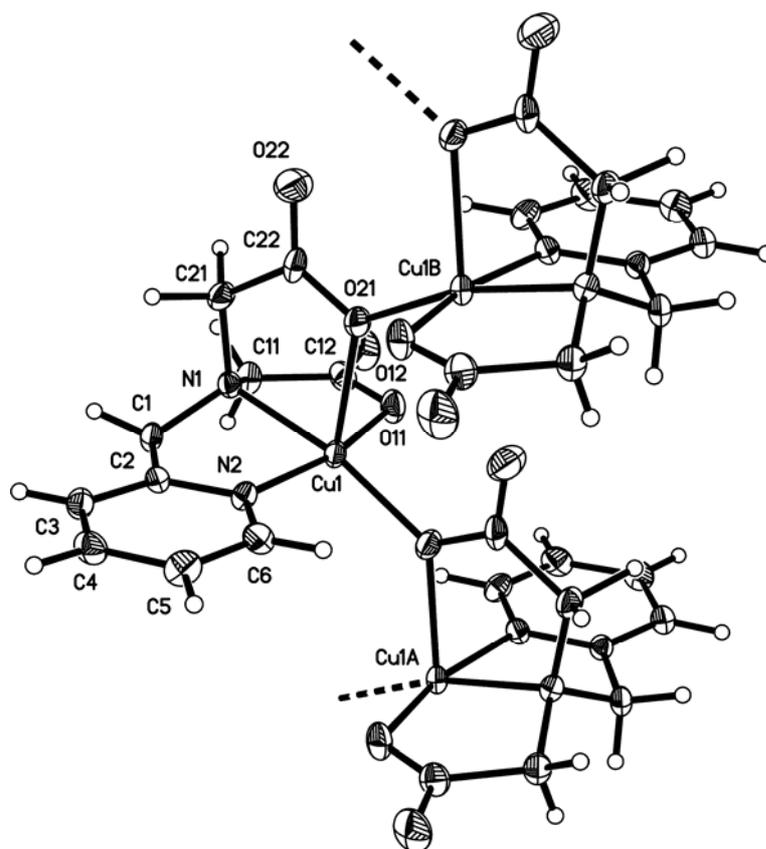
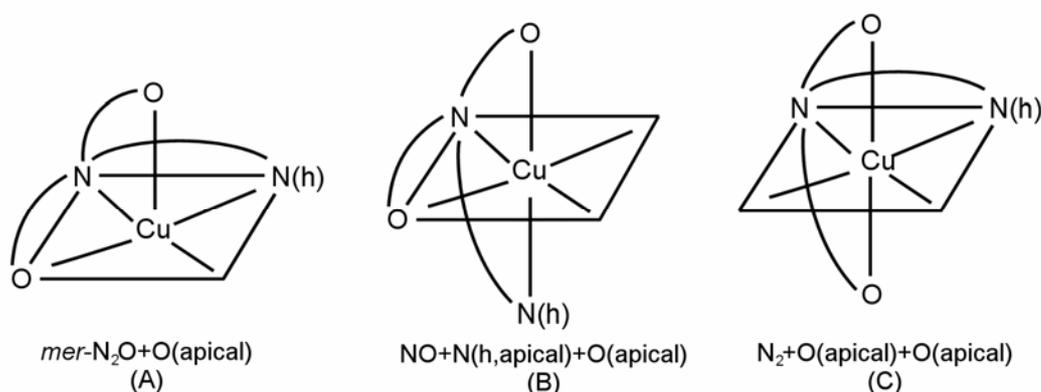


Figura 36. Fragmento de la cadena polimérica del compuesto $\{[Cu(pmda)] \cdot 2H_2O\}_n$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

Este poliedro de coordinación tiene una mínima distorsión del plano basal P1, del cual sus átomos *trans* se desvían en sentido opuesto aproximadamente 0.07(1) Å, estando los dadores N2 piridínico y O11 carboxilato desplazados, como el metal (0.161(1) Å), hacia el quinto átomo dador. De hecho, la distorsión de la pirámide de base cuadrada hacia la bipirámide trigonal es $\tau = 100(\theta - \phi)/60 = 1.28\%$, donde θ y ϕ son los ángulos *trans*, con valores de 166.69 y 165.92°, respectivamente (ver tabla 7). La distorsión del referido poliedro de coordinación, tipo 4+1, viene también reflejada por su tetragonalidad, $T = \text{media de enlaces basales} / \text{enlace apical} = 0.87$. La distancia intermetálica más corta se da entre átomos sucesivos del polímero (3.842(1) Å), que constituye cadenas que se extienden a lo largo del eje *b* del cristal, según se desprende de los códigos de simetría que relacionan un átomo metálico con su anterior y con su posterior. La polimerización mediante grupos carboxilato con puente monoatómico está ampliamente documentada para numerosos ejemplos de formiatos, acetatos, propionatos, butiratos y otros carboxilatos de cobre(II), así como para diversos quelatos de este metal. Es posible considerar tres tipos estructurales de compuestos, en función de la semejanza o diferencia en la longitud de los enlaces del puente Cu-O-Cu. El derivado de pmda con Cu(II) tiene un enlace Cu1-O21 (2.305(4) Å), implicando al ligando quelante, que es aproximadamente un 15% más largo que el enlace Cu1-O21ⁱ al pmda adyacente (1.983(3) Å). Una situación similar se ha descrito para el compuesto bis(2,2'-bipiridina)-bis(piridina-2,6-dicarboxilato)dicrobre(II) tetrahidrato, donde las distancias Cu-O correspondientes son 2.447(3) y 2.029(3) Å [59], mientras lo contrario se ha establecido para el polímero *catena*-[diaqua- μ -(piridina-2,6-carboxilato)cobre(II)], cuyas distancias son 2.050(4) y 2.423(3) Å, respectivamente [60].

Tratándose éste de un compuesto que ha de servir como referencia para la estructura de otros derivados donde se incorpore ligandos auxiliares, interesa describir la conformación que adopta el quelante pmda, que podrá ser alterada por la coordinación de los referidos ligandos auxiliares. En este sentido, cabe notar que el carácter tetradentado trípode de pmda en su quelato de cobre representa la formación de dos anillos quelato de tipo metal glicinato casi perpendiculares, con planos medios que definen un ángulo de $81.8(2)^\circ$. Asimismo, debe notarse que el quelante pmda aporta tres dadores al plano basal de coordinación (el oxígeno carboxilato O11, el nitrógeno terciario N1 y el nitrógeno piridínico N2), relegando a la posición apical el átomo de oxígeno carboxilato puente O21, que da la distancia de enlace Cu1-O21 más larga ($2.305(4) \text{ \AA}$). Esta conformación del ligando puede referirse como *mer*-N₂O+O (apical). Esta denominación matiza el átomo dador de pmda que se sitúa en posición apical y quienes lo hacen entre los cuatro más próximos al entorno del cobre(II). Debe observarse que la referida conformación deja una posición “disponible” en el plano basal para la entrada de un átomo dador procedente de un ligando auxiliar y que tenga tendencia a coordinarse en el entorno “inmediato” de este ion metálico. Con este criterio, entre otras, se pueden esquematizar las siguientes conformaciones de pmda para su coordinación en entornos distorsionados de sus complejos de cobre(II), como pueden ser aquellos de tipo 4+1 ó 4+2 u otros similares.



Las conformaciones esquematizadas como B y C dejan dos de las cuatro posiciones más próximas al cobre disponibles en *cis* para la incorporación de átomos dadores procedentes de ligandos auxiliares.

Un aspecto interesante de este compuesto es la implicación de los anillos piridínicos de ligandos *pmda* de cadenas adyacentes en una interacción- π,π de apilamiento, a uno y otro lado de cada cadena, de modo que anillos piridínicos de unidades alternas de dos cadenas poliméricas vecinas se ven implicadas en un multiapilamiento (figura 37), generando, en definitiva, estructuras supramoleculares 2D que se extienden en paralelo al plano *ab* del cristal. El ángulo diedro definido por los planos de los anillos apilados es $\alpha = 2.31^\circ$, mientras los ángulos de deslizamiento entre ambos anillos son β y $\gamma = 26.5$ y 28.7° , respectivamente (o viceversa), lo que conlleva una distancia de apilamiento próxima a 3.3 \AA . Estos datos se corresponden con una interacción- π,π de apilamiento moderada, a la que corresponde una distancia centroide-centroide de 3.7 \AA .

La superposición de estas estructuras 2D, en el sentido del eje *c* del cristal, se ve reforzada por interacciones de enlaces de hidrógeno que conectan las moléculas de agua no coordinada, entre sí y con átomos de oxígeno carboxilato O12, no coordinados y no implicados en puentes intermetálicos (figura 38).

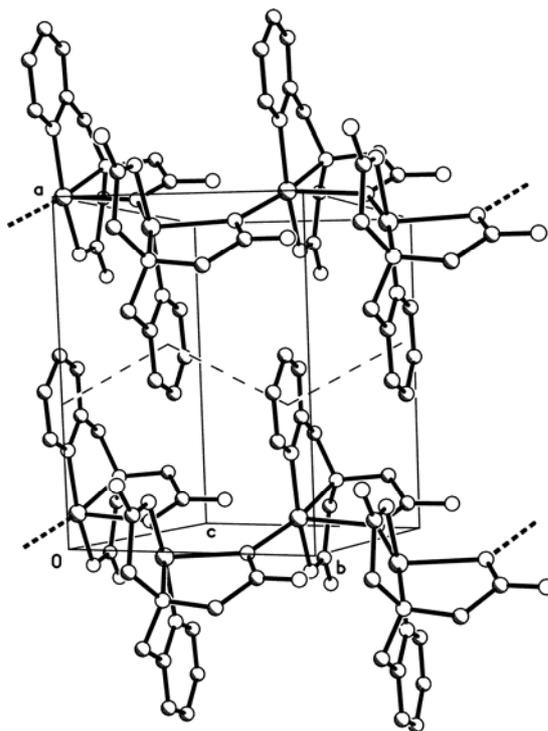


Figura 37. Dos fragmentos de cadenas adyacentes indicando el multipilamiento entre anillos piridínicos del ligando pmda de unidades alternas.

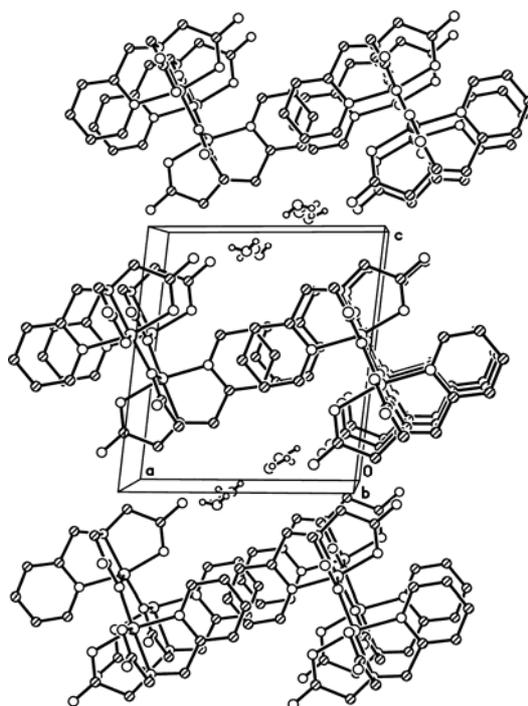


Figura 38. Formación de láminas por multipilamiento de anillos piridínicos y su asociación mediante enlaces de hidrógeno con participación de las moléculas de agua no coordinada al metal.

Los resultados del estudio cristalográfico conducen a la fórmula $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, que indica su naturaleza polímera. Dado el interés de este compuesto como producto de partida para la incorporación de diversos ligandos auxiliares, se procedió a su caracterización fisicoquímica por técnicas espectrales, magnéticas y de estabilidad térmica.

Se han llevado a cabo varias experiencias de estudio termogravimétrico del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, que se explican en base a una composición $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ donde x oscila entre 1 y 2, lo que indica que las muestras investigadas pierden parte del agua no coordinada al estar sometidas a una corriente de aire seco. Una muestra representativa (6.348 g) dió el termograma representado en la figura 39, que revela pérdidas de peso en tres etapas para dejar un residuo importante (26.638%). La primera etapa, entre 65 y 225 °C, representa un 7.235% y una pérdida de sólo agua. Estos datos conducen a una "fórmula-TG" de tipo $\text{Cu}(\text{pmda}) \cdot 1.20 \text{H}_2\text{O}$, para la que se calcula un contenido de agua 7.251%. El compuesto anhidro piroliza pmda en las dos etapas restantes, entre 225 y 280 °C (pérdida experimental del 47.650% y desprendimiento de CO_2 , H_2O y NH_3) y entre 280 y 440 °C (pérdida del 18.098% y desprendimiento de CO_2 , H_2O , NH_3 (trazas), N_2O , NO y NO_2). La pirólisis de pmda debe discurrir conduciendo a la formación de CuO (calculado 25.819%, con una diferencia de menos de un 1% respecto al residuo experimental). Es importante notar el amplio intervalo de temperaturas en que la muestra pierde el "resto" de agua no coordinada, superando considerablemente los 100 °C.

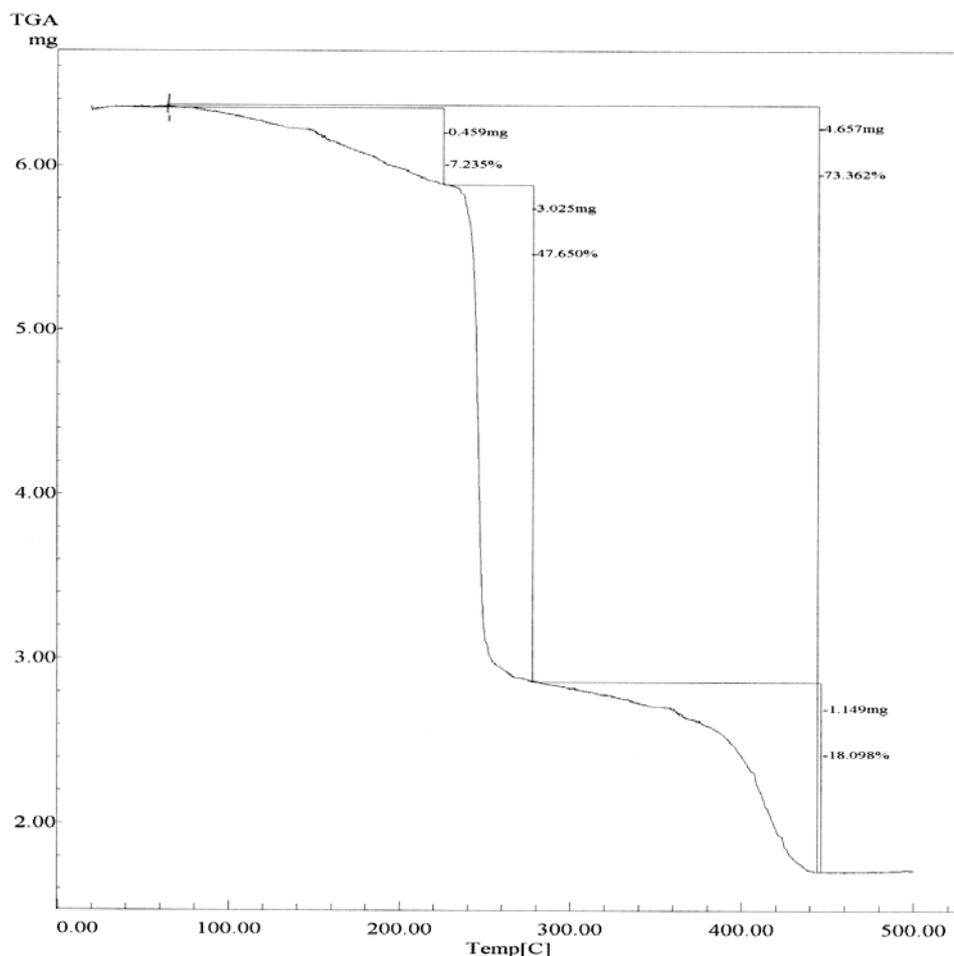


Figura 39. Análisis termogravimétrico de $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Curva de TG en función de la temperatura.

La figura 40 muestra el espectro FT-IR (cm^{-1}) del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. De su observación se desprende la presencia de una banda ensanchada y asimétrica por encima de 3000 con máxima absorción a 3442 y un hombro hacia 3250, que deben asignarse a los modos de tensión antisimétrica y simétrica de agua, implicada en la formación de enlaces de hidrógeno. La tensión $\nu(\text{C-H})$ del anillo piridínico aparece a 3020, como un pico, mientras los modos antisimétrico y simétrico de grupos CH_2 se registran como un pico y un hombro a 2937 y 2918. Estas bandas son débiles y se acompañan de otras, también poco intensas, a mayores y menores números de onda, que

deben tener origen en sobretonos o bandas de combinación. El espectro muestra una serie de muy débiles bandas entre 2000 y 1700, que revelan la presencia de “aromáticos”, seguidas de la más intensa absorción a 1617. Esta banda tiene un origen bastante complejo, pues debe incluir la absorción de modos esqueléticos del anillo piridínico, la deformación de tijera del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. Tras unas bandas débiles de modos de deformación de los grupos metilénicos, aparece nuevamente una banda con máximos de absorción (picos) a 1398 y 1385, debida al modo de tensión simétrica de grupos carboxilato. Puede apreciarse en este espectro que los modos de tensión asimétrica de agua, grupo metileno o grupo carboxilato originan bandas más intensas y a mayores frecuencias que los correspondientes modos simétricos. No menos interesante es el hecho de que se “aprecien” dos picos en la banda de tensión simétrica de grupos carboxilato. Es bien sabido que este modo resulta mucho menos sensible que el correspondiente modo antisimétrico a las influencias de su entorno en el cristal, por lo que cabe esperar la existencia de dos tipos de grupos carboxilato. Esta sugerencia encuentra un claro apoyo en las coordinaciones ecuatorial y apical+puente (ecuatorial para el cobre(II) adyacente) de los grupos carboxilato de pmda, establecidos por el estudio cristalográfico de su quelato de cobre. La deformación fuera del plano $\pi(\text{C-H})$ de los hidrógenos piridínicos parece producir la banda que incluye tres picos a 769, 750 y 723.

El espectro electrónico del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (figura 41) muestra una banda asimétrica con máximo hacia 750 nm, lo que corresponde a un valor de $\nu_{\text{máx}} = 13330 \text{ cm}^{-1}$. El baricentro de intensidad de esta banda se sitúa entorno a los 800 nm, $\nu = 12500 \text{ cm}^{-1}$. Este espectro incluye, como de costumbre, las distintas contribuciones o bandas solapadas asociadas al entorno distorsionado del cobre(II).

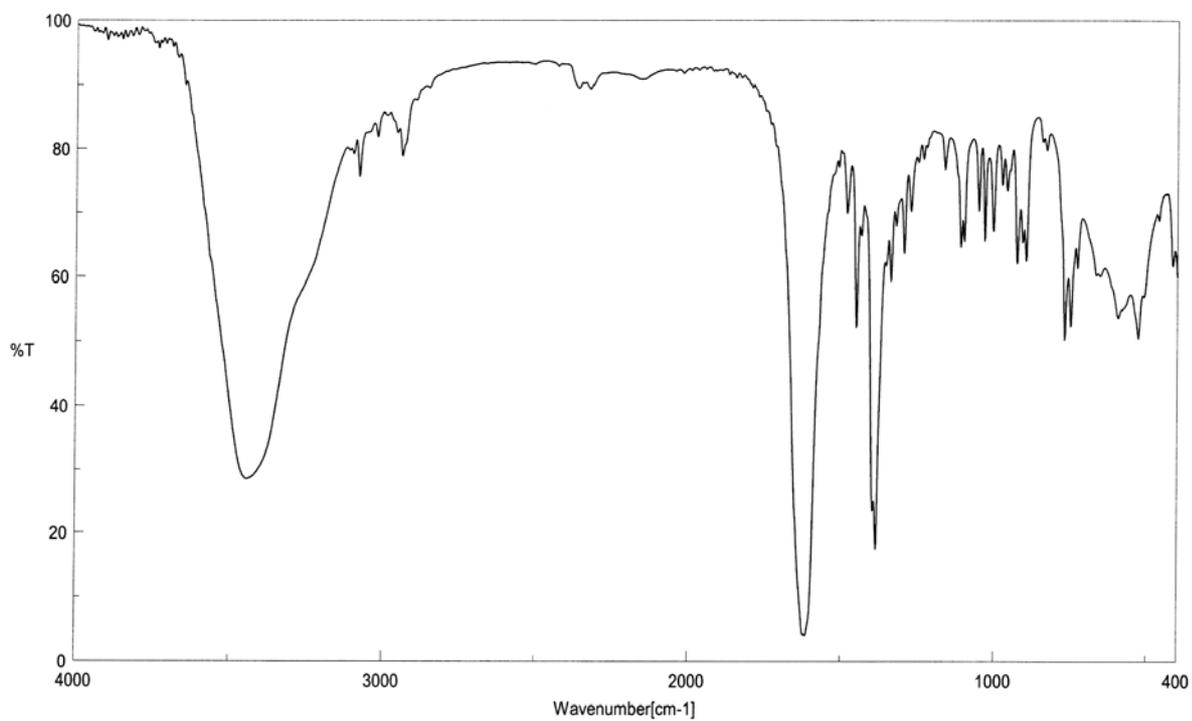


Figura 40. Espectro FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pmda}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$.

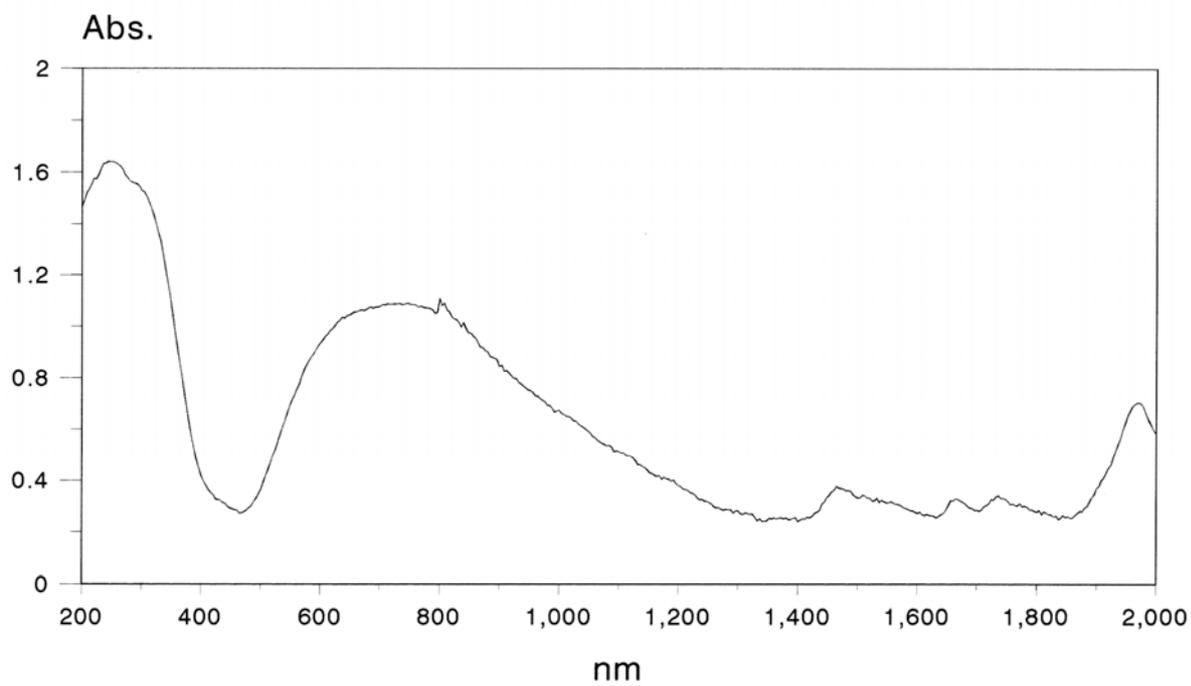


Figura 41. Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$.

El comportamiento magnético del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ se ha investigado por resonancia de espín electrónico y mediante medidas de susceptibilidad magnética. El espectro RSE de una muestra policristalina a temperatura ambiente (figura 42) es de tipo casi isotrópico, con valor de $g_{(\text{promedio})} = 2.12$, conforme a lo esperado para el entorno de coordinación del compuesto y para una disposición desalineada de los cromóforos vecinos [61].

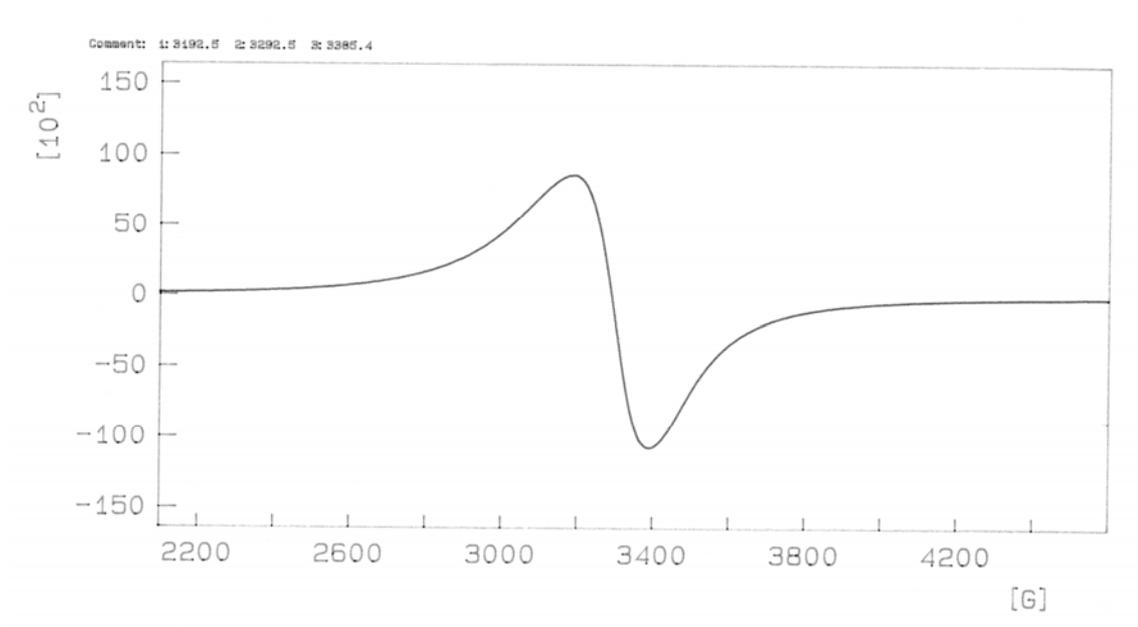


Figura 42. Espectro RSE de $\{[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

La figura 43 muestra la variación del producto $\chi_M T$ entre 2 - 300 K. De su examen se desprende que este producto se mantiene casi constante a temperaturas por encima de 100 K y disminuye de forma muy acusada por debajo de 50 K. El comportamiento es inequívocamente representativo de interacciones antiferromagnéticas muy débiles, sólo apreciables a temperaturas muy bajas. La muestra se comporta como razonablemente pura desde el punto de vista magnético, de modo que las impurezas magnéticas se estiman del orden de 1.5% y, en la gráfica insertada, la susceptibilidad magnética aumenta

entre 10 y 50 K y sólo por debajo de 10 K se observa una inversión del hábito entorno a 4 K. A partir de los datos de la figura 43 se estima un valor de la constante de Curie $C = 0.39 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K)}$ y un valor de momento magnético efectivo de $\mu = 1.77 \text{ MB}$, muy poco por encima del valor estimado para sólo la contribución del espín del electrón (1.75 MB). Estos datos están de acuerdo con la escasa intensidad de las interacciones magnéticas en el compuesto, como cabe esperar para distancias Cu-Cu = $3.842(1) \text{ \AA}$ (entre átomos vecinos de la misma cadena; tabla 7) o superiores.

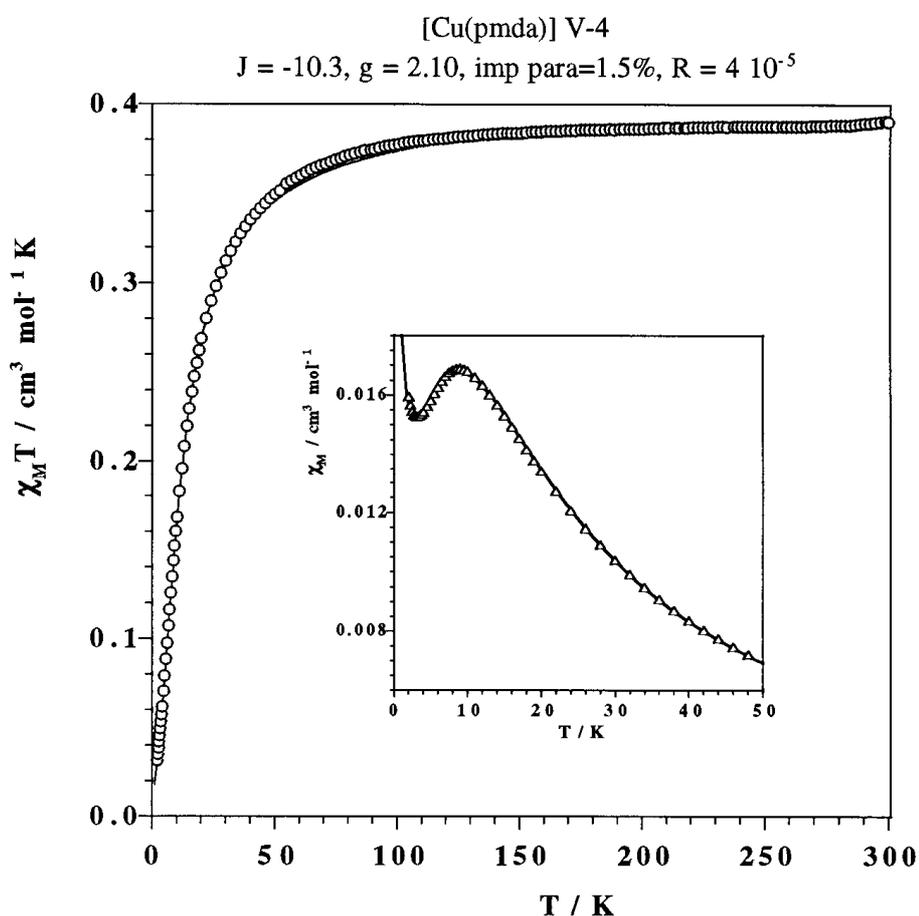


Figura 43. Variación del producto $\chi_M T$ y de la susceptibilidad magnética (recuadro interior) del compuesto $[\text{Cu}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en función de la temperatura.

Quelatos de pmda con Co(II) o Zn(II).

El estudio de la reacción del ácido $\text{H}_2\text{pmda} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ con carbonatos básicos de cobalto(II), níquel(II) y cinc(II) condujo a la obtención de cristales de fórmula general $\text{M}(\text{pmda}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{M} = \text{Co}$ o Zn , pero no para Ni . Los resultados cristalográficos, así como los datos de análisis elemental, análisis termogravimétrico y espectroscopía infrarroja revelaban una estrecha similitud entre ambos compuestos, circunstancia nada sorprendente si se tiene en cuenta que, como es bien sabido, también en disolución la estabilidad de los quelatos de aminoácidos y ligandos de tipo aminopolicarboxilato respetan la serie de Irving-Williams u orden natural $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$, donde $\text{Co} \sim \text{Zn}$ (en ausencia de factores estéricos o restricciones conformacionales del ligando especiales). Los datos de análisis elemental de estos compuestos están de acuerdo con una fórmula de tipo $\text{M}(\text{pmda}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M} = \text{Co}$ o Zn (calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_6$: $\text{C} = 37.87$, $\text{H} = 4.45$, $\text{N} = 8.83\%$; experimental: $\text{C} = 37.32$, $\text{H} = 4.80$, $\text{N} = 8.80\%$; calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$: $\text{C} = 37.11$, $\text{H} = 4.36$, $\text{N} = 8.66\%$; experimental: $\text{C} = 36.65$, $\text{H} = 4.82$, $\text{N} = 8.59\%$).

La tabla 8 muestra datos relativos a la composición y al estudio de los cristales correspondientes a los quelatos de pmda con cobalto(II) y con cinc(II). De su observación se desprende que se trata de compuestos de tipo dihidrato y que son isoestructurales. La tabla 9 muestra datos de distancia y ángulos de enlace, así como de enlaces de hidrógeno, en los referidos compuestos. Se trata de complejos que cristalizan como polímeros de modo que cada unidad compleja contiene un ligando aqua y se corresponde con una molécula de agua no coordinada. Las figuras 44 y 45 muestran fragmentos de las cadenas polímeras de estos complejos, que se extienden paralelas al eje *b*. Se trata de compuestos octaédricos, coordinación esperada para quelatos de ambos iones metálicos con ligandos de tipo aminopolicarboxilato. Para cada átomo metálico

la coordinación octaédrica resulta del carácter tetradentado trípode del ligando pmda, de su función de ligando puente a través de uno de los grupos carboxilato y de la presencia de una molécula de agua coordinada al metal. Es interesante notar que este ligando aqua ocupa justo la posición *trans* al nitrógeno amino terciario alifático, mientras el oxígeno carboxilato puente, procedente de un ligando adyacente, ocupa la posición *trans* del oxígeno dador del grupo carboxilato monodentado de pmda. También debe observarse que la función puente del pmda en estos quelatos se realiza con una configuración de tipo $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-anti-anti}$, según se desprende de la posición relativa y de la desviación de los átomos metálicos con respecto al plano del grupo carboxilato puente (figura 46). Para el derivado de cobalto(II), los átomos metálicos se desvían $+0.182$ (Co1) y -0.233 Å (Co1A) con respecto al plano del grupo carboxilato-puente. Las desviaciones de los átomos metálicos en el quelato de cinc(II), respecto del plano del grupo carboxilato-puente, son de $+0.291$ (Zn1) y -0.232 Å (Zn1A). Estos grupos carboxilato-puente conducen a distancias intermetálicas de 5.996 Å (Co) y 5.988 Å (Zn). No son, sin embargo, éstas las distancias intermetálicas más cortas en los respectivos cristales (*vide infra*). La distorsión de los entornos octaédricos de estos compuestos es realmente escasa, de modo que el efecto Jahn-Teller se deja sentir muy poco en el poliedro de coordinación del quelato de cobalto(II), como cabe esperar para su configuración $[\text{Ar}]3d^7$ en un campo octaédrico débil o de alto espín, en contraste con la marcada distorsión descrita para el quelato de cobre(II).

Tabla 8. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

	$\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	$\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$
Fórmula empírica	$\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{Co} \text{N}_2 \text{O}_6$	$\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{O}_6 \text{Zn}$
Peso molecular	317.16	323.60
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	9.227(3)	9.2617(6)
b (Å)	7.4603(13)	7.4183(5)
c (Å)	17.974(5)	18.0540(12)
α (°)	90	90
β (°)	90.19(2)	90.6040(10)
γ (°)	90	90
Volumen (Å³)	1237.2(6)	1240.35(14)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.703	4, 1.733
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.412	2.055
F(000)	652	664
Dimensiones del cristal (mm³)	0.25 x 0.15 x 0.10	0.49 x 0.13 x 0.08
Reflexiones medidas / independientes	3068 / 2973	7812 / 2931
Corrección de absorción	PSI-SCAN	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	2973 / 0 / 228	2931 / 0 / 188
Bondad del ajuste sobre F^2	0.973	1.010
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0387$, $wR_2 = 0.0709$	$R_1 = 0.0269$, $wR_2 = 0.0714$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.517 y -0.812	0.279 y -0.545

Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones- π,π de apilamiento en los compuestos $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

$\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$		$\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$		
Co(1)-O(1)	2.027(3)	Zn(1)-O(1)	2.004(2)	
Co(1)-O(21)	2.089(2)	Zn(1)-O(12)#1	2.106(1)	
Co(1)-O(12)#1	2.108(2)	Zn(1)-O(21)	2.118(1)	
Co(1)-O(11)	2.116(2)	Zn(1)-O(11)	2.145(1)	
Co(1)-N(2)	2.142(3)	Zn(1)-N(2)	2.153(2)	
Co(1)-N(1)	2.157(3)	Zn(1)-N(1)	2.186(2)	
Co(1)-Co(1)#1	5.966(1)	Zn(1)-Zn(1)#1	5.969(1)	
Co(1)-Co(1)#2	5.966(1)	Zn(1)-Zn(1)#2	5.969(1)	
<hr/>				
O(1)-Co(1)-O(21)	93.16(11)	O(1)-Zn(1)-O(12)#1	92.43(6)	
O(1)-Co(1)-O(12)#1	91.53(11)	O(1)-Zn(1)-O(21)	92.97(6)	
O(21)-Co(1)-O(12)#1	175.20(10)	O(12)#1-Zn(1)-O(21)	174.41(5)	
O(1)-Co(1)-O(11)	102.87(11)	O(1)-Zn(1)-O(11)	101.96(6)	
O(21)-Co(1)-O(11)	84.85(10)	O(12)#1-Zn(1)-O(11)	93.18(5)	
O(12)#1-Co(1)-O(11)	93.07(9)	O(21)-Zn(1)-O(11)	84.30(5)	
O(1)-Co(1)-N(2)	99.96(12)	O(1)-Zn(1)-N(2)	102.00(7)	
O(21)-Co(1)-N(2)	92.98(10)	O(12)#1-Zn(1)-N(2)	88.76(6)	
O(12)#1-Co(1)-N(2)	87.26(10)	O(21)-Zn(1)-N(2)	91.52(6)	
O(11)-Co(1)-N(2)	157.14(10)	O(11)-Zn(1)-N(2)	155.85(6)	
O(1)-Co(1)-N(1)	174.85(12)	O(1)-Zn(1)-N(1)	174.29(6)	
O(21)-Co(1)-N(1)	81.87(10)	O(12)#1-Zn(1)-N(1)	93.26(5)	
O(12)#1-Co(1)-N(1)	93.47(10)	O(21)-Zn(1)-N(1)	81.33(5)	
O(11)-Co(1)-N(1)	78.11(10)	O(11)-Zn(1)-N(1)	77.26(5)	
N(2)-Co(1)-N(1)	79.05(11)	N(2)-Zn(1)-N(1)	78.60(6)	
<hr/>				
#1 -x+1, y+1/2, -z+1/2; #2 -x+1, y-1/2, -z+1/2				
<hr/>				
$\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)#2	0.78(4)	1.96(4)	2.727(4)	170(4)
O(1)-H(1B)...O(21)#3	0.83(4)	1.89(4)	2.705(4)	166(5)
O(2)-H(2A)...O(11)#1	0.82(6)	2.28(6)	3.077(6)	165(6)
O(2)-H(2B)...O(22)#4	0.76(8)	2.28(8)	2.907(6)	141(8)
<hr/>				
#1 -x+1, y+1/2, -z+1/2; #2 x, y+1, z; #3 -x+1, -y+1, -z+1; #4 x, -y+1/2, z-1/2				
<hr/>				
$\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2B)...O(11)#1	0.71(4)	2.36(4)	3.063(3)	166(5)
O(2)-H(2A)...O(22)#2	0.68(4)	2.23(4)	2.907(3)	170(4)
O(1)-H(1B)...O(21)#3	0.84(3)	1.86(3)	2.701(2)	176(3)
O(1)-H(1A)...O(22)#4	0.83(3)	1.90(3)	2.723(2)	171(2)
<hr/>				
#1 -x+1, -y+1, -z+1; #2 x, y+1, z+1; #3 -x+1, -y+1, -z; #4 x, y+1, z				

Tabla 9. (cont.) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones- π,π de apilamiento en los compuestos $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

Interacciones- π,π de apilamiento en $\{[\text{M}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$		
	M = Co(II)	M = Zn(II)
Piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular	Intermolecular
Código de simetría	$-x, -y+1, -z+1$	$-x, -y+1, -z+1$
dc-c (Å) / α (°)	4.18 / 0.00	4.20 / 0.00
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.59 / 30.81	3.59 / 31.30
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.59 / 30.81	3.59 / 31.30

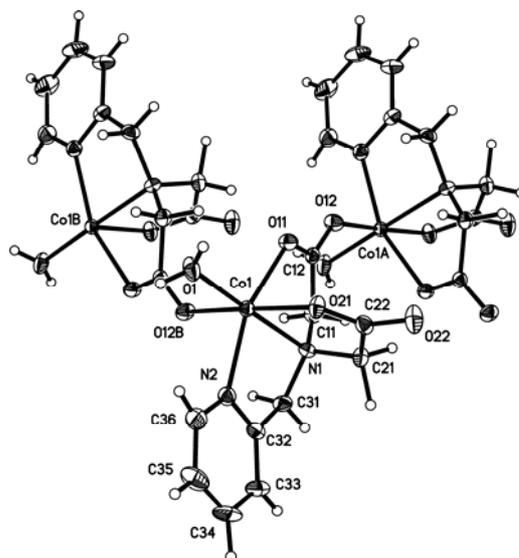


Figura 44. Fragmento de la cadena polimérica del compuesto $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

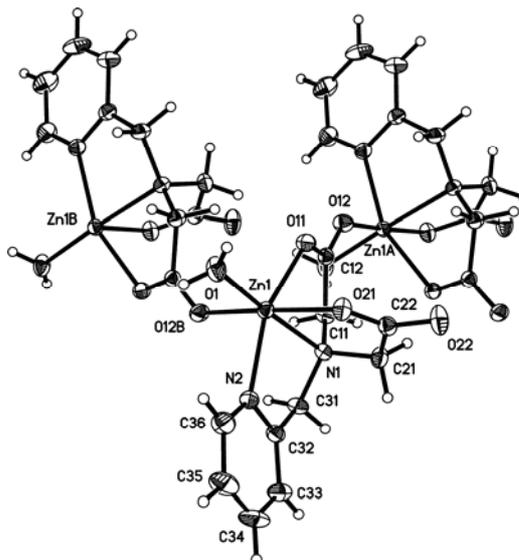


Figura 45. Fragmento de la cadena polimérica del compuesto $\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

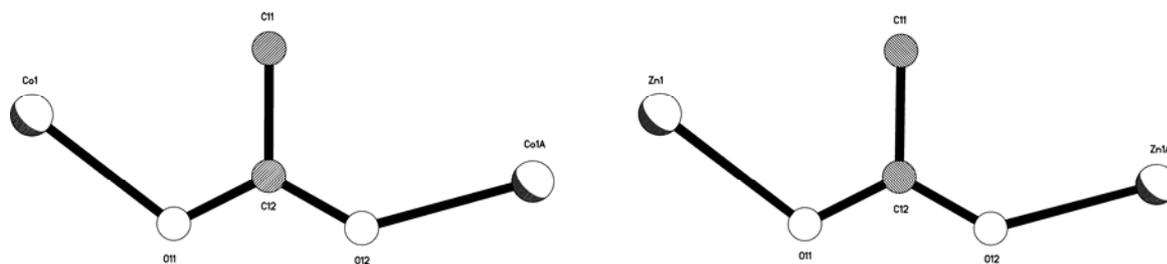
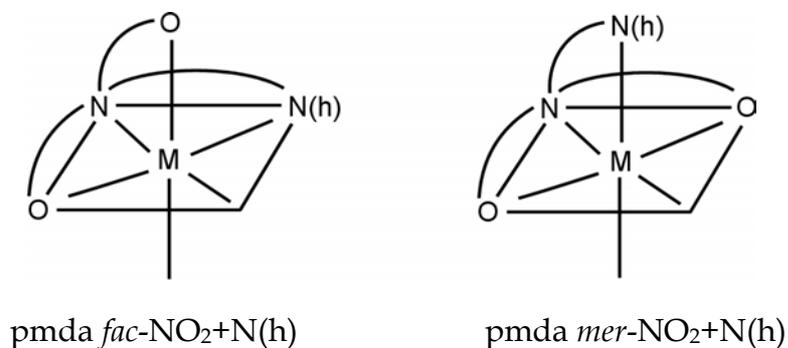


Figura 46. Conformación $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-anti,anti}$ en los quelatos de pmda con Co(II) y Zn(II), sin ligando auxiliar distinto de agua.

El carácter tetradentado trípode de pmda en quelatos octaédricos puede realizarse de modo que los dos anillos de tipo metal-glicinato, que comparten el enlace M-N(amínico), queden en disposición casi perpendicular o casi coplanar, dando lugar a configuraciones del quelante que referiremos como *fac*-NO₂+N(h) o *mer*-NO₂+N(h), donde N(h) representa al nitrógeno piridínico de pmda.



De la observación de las figuras 44 y 45 se desprende que los quelatos de pmda con cobalto(II) y con cinc(II) contienen al quelante en conformación *fac*-NO₂+N(h). Los cálculos revelan que los anillos metal-glicinato en ambos complejos son próximos al ángulo recto (88.93° en ambos compuestos). La coordinación octaédrica y el carácter tetradentado trípode de pmda en estos compuestos representa, al mismo tiempo, la disposición casi coplanar del anillo quelato que implica a ambos nitrógenos dadores y de uno de los anillos tipo

metal-glicinato (que se denomina anillo G) mientras el segundo de estos anillo es perpendicular a los otros dos (y se conoce como anillo R).

En la construcción de estos cristales, la estabilidad de las cadenas, que se extienden a lo largo del eje *b* del cristal, se ve reforzada por un puente de hidrógeno O1-H1A \cdots O22^{#3} (#3 *x*, *y*+1, *z*), con una distancia dador-aceptor de 2.727(4) Å y un ángulo de 170(4)°, es decir, próximo a la linealidad. El otro hidrógeno del ligando aqua se invierte en la formación de un puente de tipo O1-H1B \cdots O21^{#4} (#4 -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1), de modo que pares de tales puentes realizan la conexión mutua entre cadenas vecinas, a uno y a otro lado de cada cadena, generando macroestructuras 2D paralelas al plano *bc* (figura 47).

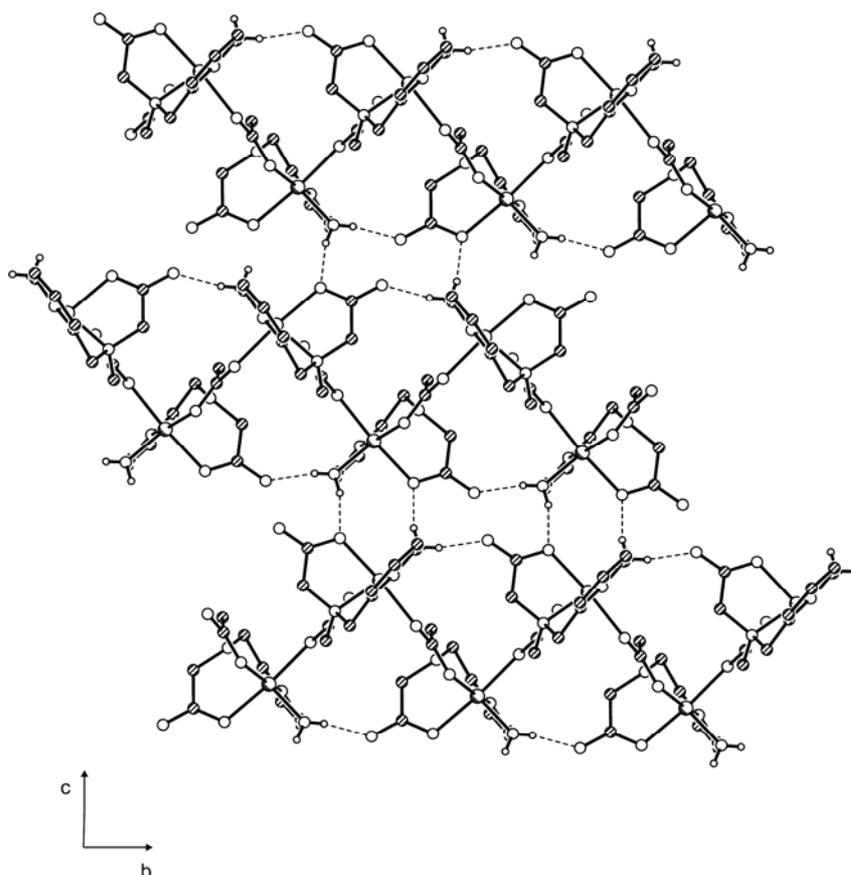


Figura 47. Proyección en el plano *bc* de la estructura 2D en el cristal de $\{[M(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, con *M* = Co(II) o Zn(II).

Es interesante notar que tales pares de enlaces de hidrógeno se corresponden con las distancias intermetálicas más cortas en estos cristales (5.475 y 5.485 Å para los derivados de cobalto y de cinc, respectivamente). Estas macroestructuras orientan los anillos piridínicos de los ligandos pmda hacia sus superficies externas. La conexión de estas macroestructuras se realiza por muy débiles interacciones- π,π entre anillos aromáticos (figura 48), que se asocian por pares, dispuestos en paralelo ($\alpha = 0.0^\circ$) aunque deslizados “al límite” ($\beta = \gamma = 30.81^\circ$ y 31.30° para los derivados de cobalto y de cinc, respectivamente). La molécula de agua no coordinada está vinculada por enlace de hidrógeno al referido aceptor O22 (O2-H2B \cdots O22^{#5}, #5 = x, -y+1/2, z-1/2) mientras que su otro hidrógeno no conduce a un puente con distancia dador-aceptor inferior a 3 Å. Todo parece indicar que este tipo de agua carece de particular significación en la estabilización de la red cristalina de estos compuestos.

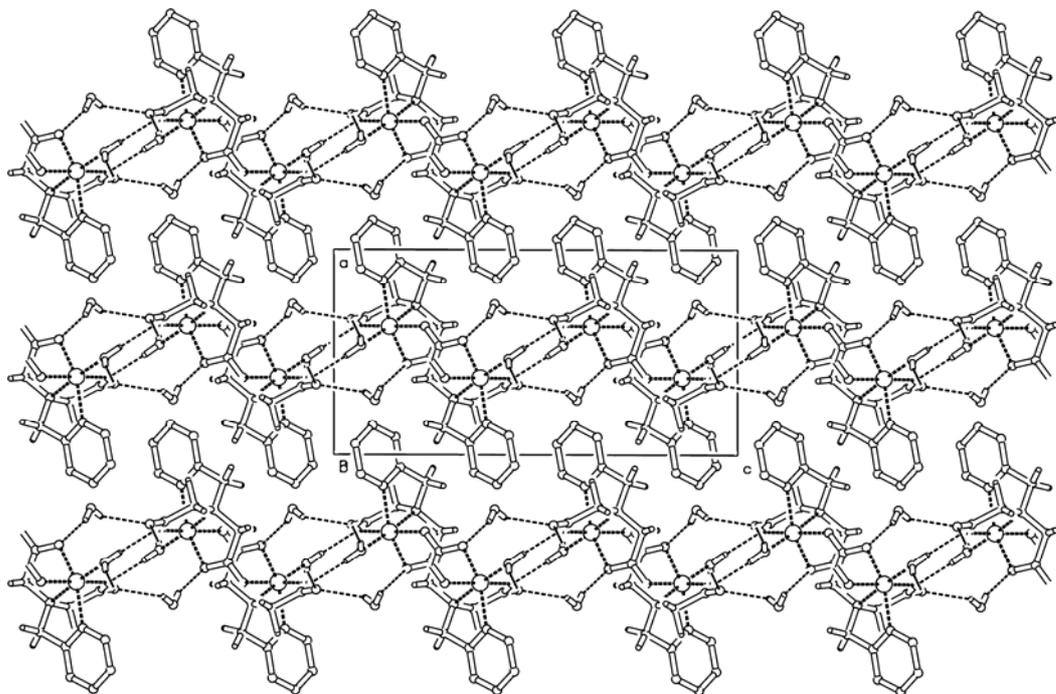


Figura 48. Proyección en el plano *ac* de la estructura del cristal de $\{[M(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ con $M = \text{Co}(\text{II})$ o $\text{Zn}(\text{II})$.

El carácter isoestructural de los quelatos de cobalto(II) y cinc(II) con pmda tiene cierto reflejo en el hábito de la curva termogravimétrica, si bien la pirólisis del ligando orgánico ocurre en intervalos de temperatura diferentes. Ambos compuestos se descomponen y pirolizan en tres etapas (figura 49). La primera etapa, entre 100 y 210 °C, corresponde a la pérdida solapada del agua no coordinada y del ligando aqua, según se desprende de los porcentajes de pérdida de peso (experimental: 11.687%, calculado: 11.360% para el derivado de cobalto; experimental: 11.177%, calculado: 11.133% para el derivado de cinc) y de la identificación de sólo agua en los espectros IR de los gases emitidos. Los productos anhidros pirolizan el ligando orgánico pmda en dos etapas, menos separadas para el derivado de cobalto(II) (210-345 °C y 345-385 °C) que para el de cinc(II) (210-385 °C y 385-465 °C). Esta diferencia parece sólo atribuible a que los residuos formados son Co_2O_3 (experimental: 26.234% a 400 °C, calculado: 26.148%) y ZnO (experimental: 26.358% a 500 °C, calculado: 25.150%). Es también interesante señalar, que los espectros IR de muestras de gases emitidos sucesivamente revelan la formación de CO_2 , CO y H_2O en la primera etapa de pirólisis y de estos gases más NH_3 , N_2O , NO y NO_2 , además de trazas de CH_4 , en la última etapa.

La figura 50 muestra los espectros FT-IR de los quelatos de cobalto(II) y de cinc(II) con pmda. De su observación se desprende la extraordinaria similitud en la forma, intensidad y número de ondas de máxima absorción de las distintas bandas, como cabe esperar de la isoestructuralidad de estos compuestos. Por esta razón, los comentarios que se siguen hacen referencia a las bandas leídas (cm^{-1}) en el espectro del compuesto de cobalto(II). Por encima de 3000 se observa una intensa y ensanchada absorción, de la que sobresalen picos a 3581, 3496 y 3263. Las dos primeras absorciones pueden atribuirse a la tensión antisimétrica del agua, mientras la última se corresponde con el modo de tensión simétrica. Una observación más detenida de este espectro sugiere que

las tensiones de la molécula de agua (coordinada y no coordinada al metal) están condicionadas por la simetría del cristal, de modo que al menos la tensión antisimétrica se desdobra en dos bandas. No debe pasar desapercibida la amplitud de la absorción debida al agua, reflejo de su implicación en interacciones de puente de hidrógeno. Además de modos de tensión del grupo C-H aromático y de los grupos metileno, que absorben cerca de 3000, es interesante observar la intensa absorción a 1606, banda ensanchada que debe reflejar la contribución global de dos modos esqueletales del anillo piridínico (esperados hacia 1615-1581 y 1588-1560), la deformación de tijera del agua (hacia 1630) y la tensión antisimétrica de los grupos carboxilato (monodentado y puente). Por esta razón, resulta imposible apreciar la existencia de dos categorías de grupos carboxilato en estos compuestos cuando se “busca” en esta banda, dado que es sabido que la tensión antisimétrica de los grupos carboxilato es bastante sensible a las influencias de su entorno. Las bandas a 1481 y 1444 pueden atribuirse a modos esqueletales del anillo piridínico (esperados hacia 1520-1465 y 1438-1410), además del modo de deformación de tijera de los grupos metileno. Es interesante observar la presencia de dos bandas definidas a 1412 y 1392 que, por su intensidad y frecuencia de absorción, deben atribuirse a la tensión simétrica de grupos carboxilato de dos tipos. La primera debe corresponder al puente anti-anti, mientras la segunda se corresponde con lo esperado para un grupo carboxilato monodentado. Esta sugerencia viene apoyada en el conocimiento de que la tensión simétrica de grupos carboxilato constituye un modo mucho menos influenciado por el entorno que el correspondiente modo antisimétrico. En la zona de bajas frecuencias tres bandas definidas a 768, 752 y 733, que destacan por su intensidad relativa, pueden reflejar deformaciones de los C-H aromáticos en el plano del anillo piridínico.

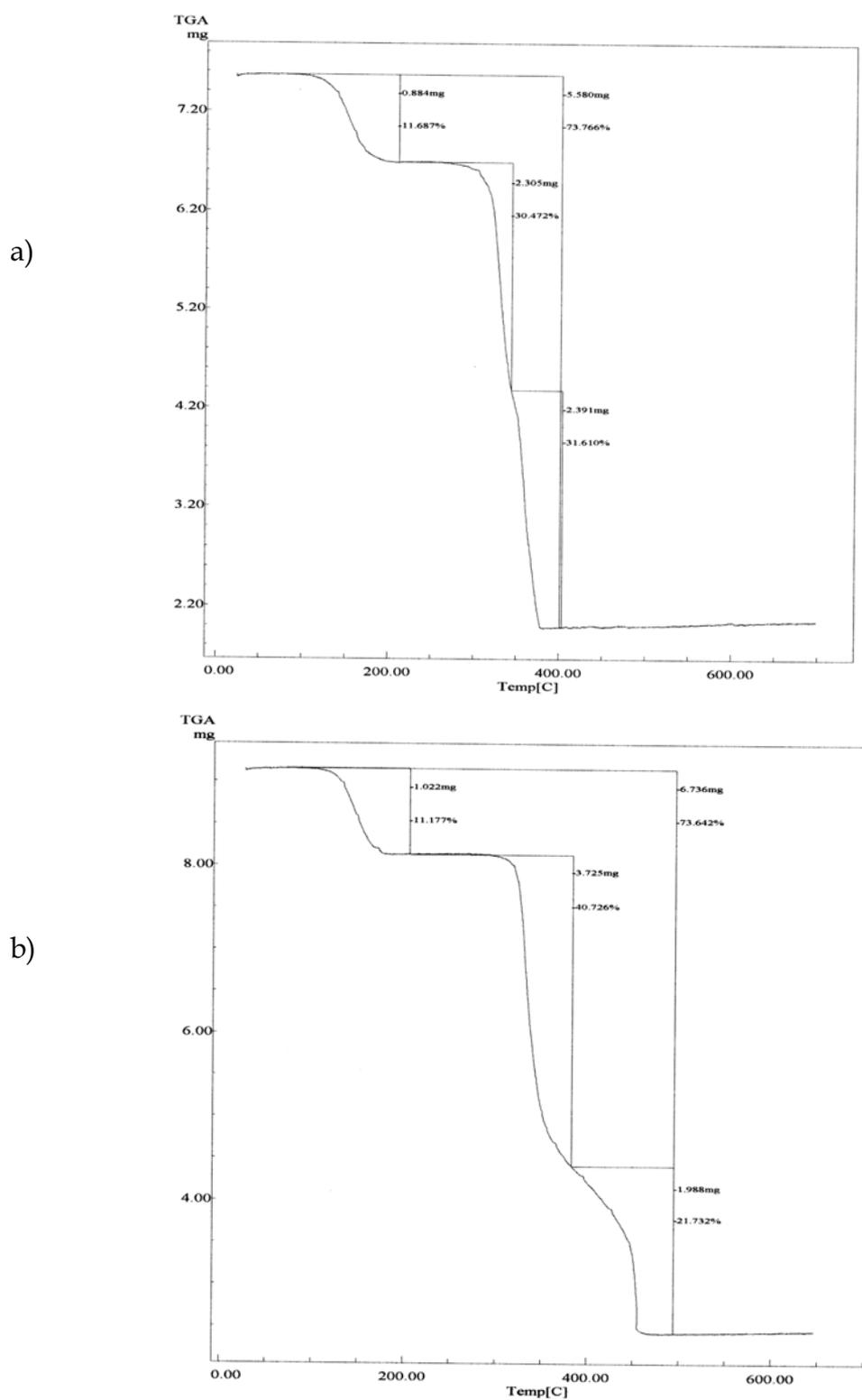


Figura 49. Análisis termogravimétrico de $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (a) y $\{[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (b). Curva de TG en función de la temperatura.

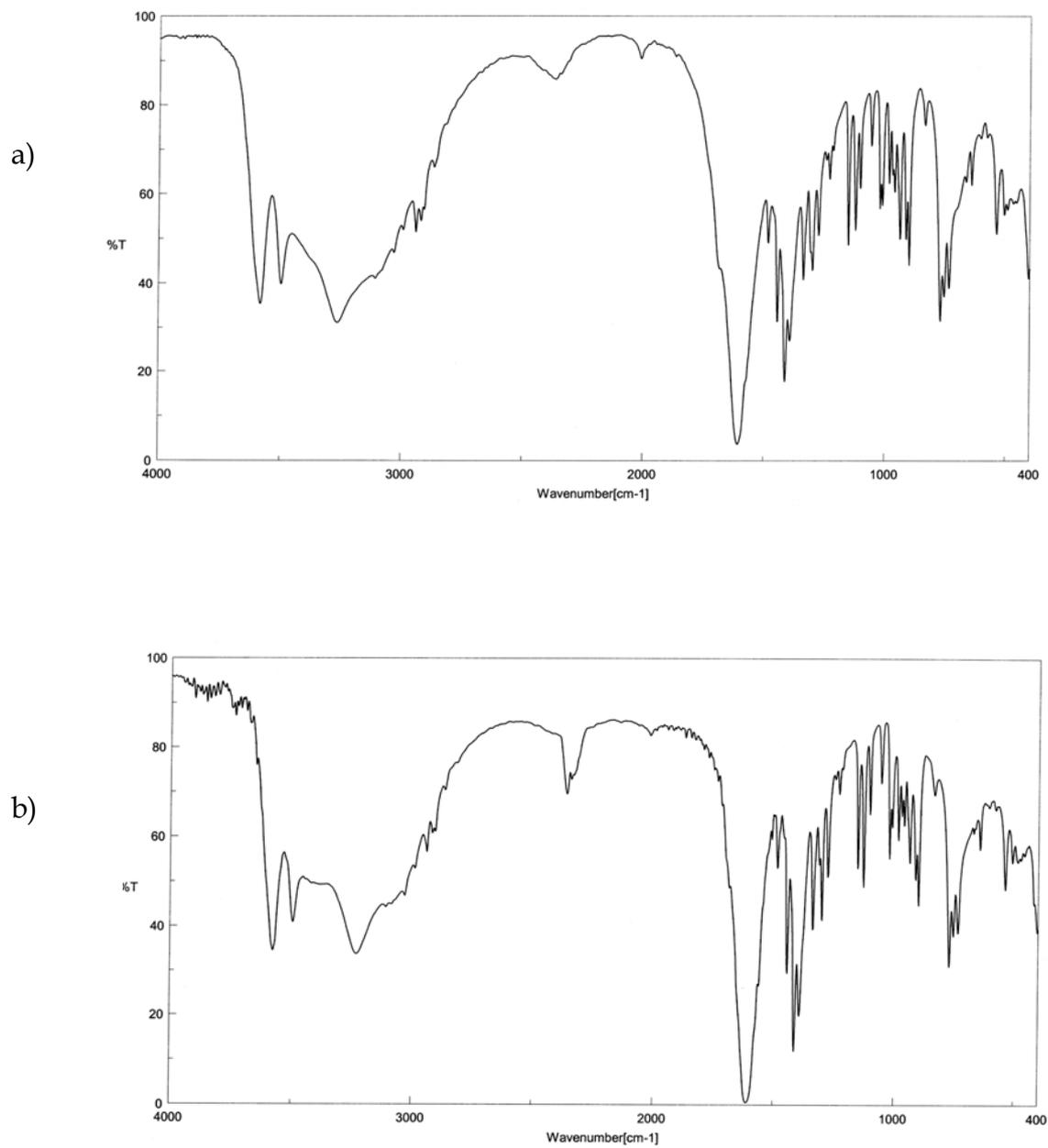


Figura 50. Espectros FT-IR de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (a) y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}_n$ (b).

La figura 51 muestra el espectro electrónico de $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, con una banda ensanchada con máxima absorción a 1163 nm ($\nu_1 = 8600 \text{ cm}^{-1}$) debida a la transición ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$. A mayores frecuencias aparecen solapadas, como es característico de espectros electrónicos de Co(II) en entornos octaédricos de espín alto, otras dos bandas con máximos a 600 y 500 nm ($\nu_2 = 16666$ y $\nu_3 = 19765 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) debida a transiciones desde el estado fundamental a los términos ${}^4\text{A}_{2g}$ y ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, respectivamente. Estos datos conducen a un valor de Δ_o de 8066 cm^{-1} y a un valor del parámetro de Racah para el catión en el complejo de $B' = 709 \text{ cm}^{-1}$, lo que a su vez representa un valor del parámetro nefelauxético $\beta = B'/B = 0.73$. Los valores de estos parámetros son consistentes con la geometría octaédrica establecida para el cromóforo CoN_2O_4 y con un carácter esencialmente iónico para la naturaleza de sus enlaces coordinados. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Co}} = 5.01 \text{ MB}$.

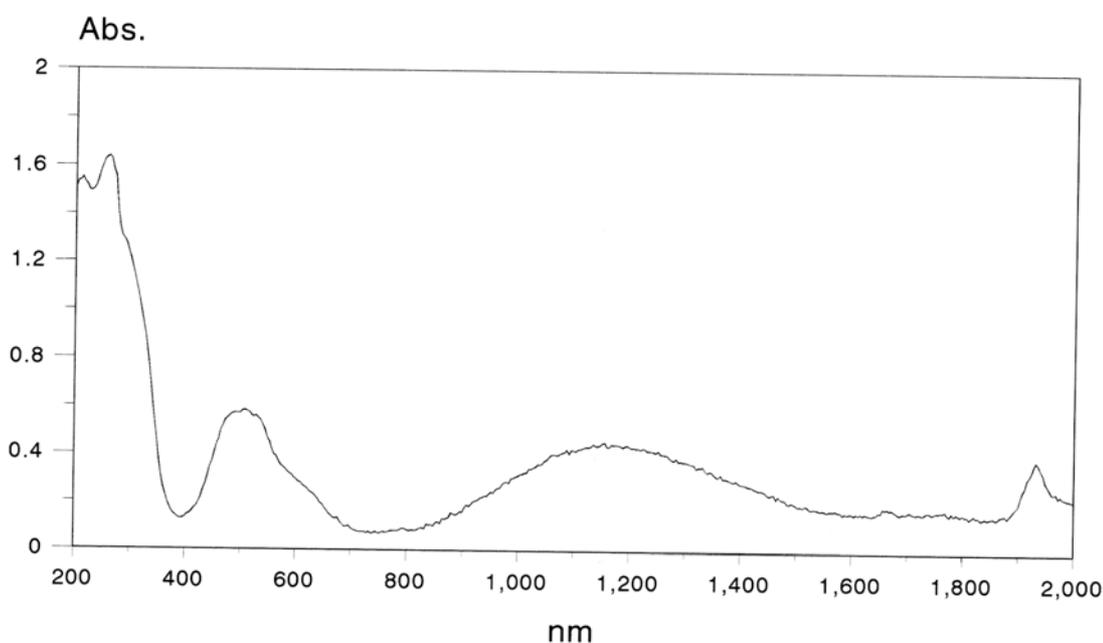


Figura 51. Espectro electrónico de $\{[\text{Co}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

III.3. Compuestos ternarios de M(II) (M = Co, Ni, Cu o Zn) con pmda y un ligando auxiliar N-heterocíclico dador.

Se han investigado varios sistemas ternarios conteniendo un catión divalente, pmda y un ligando auxiliar capaz de aportar al entorno del metal un nitrógeno heterocíclico como átomo dador. Hasta la fecha, se dispone de tres derivados de este tipo conteniendo imidazol y de otros tres análogos que incorporan, en su lugar, el ligando biológico comúnmente conocido como creatinina.

Compuestos tipo M(pmda)(imidazol).

Se dispone de resultados estructurales para compuestos de tipo M(pmda)(Him) · nH₂O, donde M = Cu, Ni y Zn. Por razones estructurales, se describe en primer lugar los resultados relativos al derivado de cobre(II), para tratar después los datos disponibles para los complejos de níquel(II) y de cinc(II). Asimismo, intentos de síntesis de compuestos análogos conteniendo bencimidazol (Hbim) han conducido a diferentes estequiometrías, de modo que resultó un derivado conteniendo la relación equimolar Cu/pmda/Hbim, mientras que para los restantes metales investigados resultaron complejos con estequiometría M/pmda/Hbim = 1/1/2 (razón por la cual se refieren más adelante).

Aqua(imidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) trihidrato.

Los resultados del análisis elemental encontrados para este compuesto (C 36.62, H = 5.60, N =13.21%) están de acuerdo con una fórmula de tipo Cu(pmda)(Him) · 4 H₂O (calculado para C₁₃H₂₂CuN₄O₈: C = 36.66, H= 5.21, N =

13.16%). Estos datos están en consonancia con los del estudio cristalográfico, que se describe a continuación.

La tabla 10 incluye los datos relativos al estudio cristalográfico de este compuesto, que revelan una estructura afinada hasta un buen índice final $R_1 = 0.027$. La figura 52 representa la unidad asimétrica del cristal, de un compuesto que consiste en una unidad octaédrica asimétricamente alargada, conteniendo pmda, imidazol y un ligando aqua, además de tres moléculas de agua no coordinada. La tabla 11 muestra cómo las distancias apicales del entorno del metal en este compuesto corresponden al átomo de oxígeno carboxilato O11 y al ligando aqua, si bien las correspondientes distancias de enlace son, entre sí, notablemente diferentes (2.262(2) y 2.724(2) Å), mientras que las restantes distancias de enlace son próximas a 2 Å. La tetragonalidad de este entorno es $T = 0.802$. Es importante también notar que la conformación del quelante pmda es *mer*-N₂O+O apical, por tanto comparable con la descrita para el quelato de cobre(II) en ausencia de imidazol. En consecuencia, la formación de este nuevo compuesto con mezcla de ligandos se puede interpretar como consecuencia de la entrada del ligando auxiliar Him en el quelato precursor, a expensas de la ruptura del puente carboxilato monoatómico. Obsérvese que el nitrógeno piridínico de Him ocupa la posición *trans* al enlace Cu-N(amino) en el nuevo compuesto. La situación cambia lo suficiente como para permitir, al mismo tiempo, un aumento en el número de coordinación del nuevo compuesto, que resulta ahora ser 6 por la débil coordinación del ligando aqua (Cu-O1W 2.724(1) Å) en posición *trans*-apical al enlace Cu-O11, de 2.262(2) Å. La coordinación es, por consiguiente, de tipo 4+1+1.

Tabla 10. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{13} \text{H}_{22} \text{Cu} \text{N}_4 \text{O}_8$
Peso molecular	425.89
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	8.1227(7)
b (Å)	10.4666(6)
c (Å)	21.5629(13)
α (°)	90
β (°)	94.664(6)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1827.1(2)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.548
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.244
F(000)	884
Dimensiones del cristal (mm³)	0.30 x 0.30 x 0.25
Reflexiones medidas/independientes	5596 / 4180
Corrección de absorción	PSI-SCAN
Datos/restricciones/parámetros	4180 / 13 / 285
Bondad del ajuste sobre F²	1.028
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0744$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.281 y -0.299

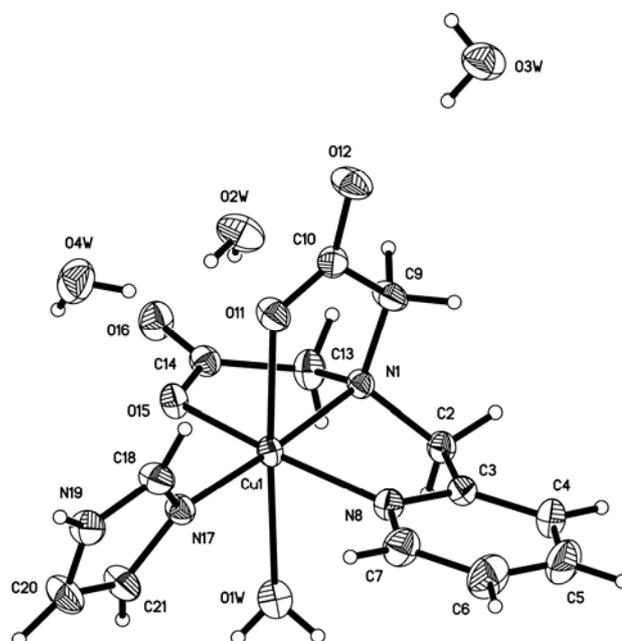


Figura 52. Unidad asimétrica de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 11. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π, π de apilamiento en el compuesto $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Cu(1)-N(17)	1.965(1)	N(17)-Cu(1)-O(15)	94.69(5)
Cu(1)-O(15)	1.977(1)	N(17)-Cu(1)-N(8)	99.56(6)
Cu(1)-N(8)	2.011(1)	O(15)-Cu(1)-N(8)	163.13(6)
Cu(1)-N(1)	2.044(1)	N(17)-Cu(1)-N(1)	176.96(5)
Cu(1)-O(11)	2.262(1)	O(15)-Cu(1)-N(1)	83.89(5)
Cu(1)-O(1W)	2.743(2)	N(8)-Cu(1)-N(1)	82.27(6)
Cu(1)··Cu(1)#1	8.821(1)	N(17)-Cu(1)-O(11)	95.50(5)
Cu(1)··Cu(1)#2,#3	6.887(1)	O(15)-Cu(1)-O(11)	89.00(5)
Cu(1)··Cu(1)#4	7.643(1)	N(8)-Cu(1)-O(11)	98.51(6)
Cu(1)··Cu(1)#5,#6	8.128(1)	N(1)-Cu(1)-O(11)	81.80(5)
		N(17)-Cu(1)-O(1W)	93.88(6)
		O(15)-Cu(1)-O(1W)	85.58(6)
		N(8)-Cu(1)-O(1W)	84.50(6)
		N(1)-Cu(1)-O(1W)	88.69(5)
		O(11)-Cu(1)-O(1W)	169.51(5)

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

D-H··A	d(D-H)	d(H··A)	d(D··A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WA)··O(16)#1	0.83(3)	2.04(3)	2.841(2)	162(3)
O(1W)-H(1WB)··O(2W)#2	0.77(3)	2.05(3)	2.817(3)	174(3)
O(2W)-H(2WA)··O(16)	0.77(3)	2.02(3)	2.767(2)	166(3)
O(2W)-H(2WB)··O(3W)#3	0.77(3)	2.04(3)	2.766(3)	158(3)
O(3W)-H(3WB)··O(12)	0.82(3)	1.94(3)	2.760(2)	173(3)
O(3W)-H(3WA)··O(4W)#4	0.75(3)	2.08(3)	2.826(3)	173(3)
O(4W)-H(4WB)··O(11)	0.78(3)	2.12(3)	2.896(2)	179(3)
O(4W)-H(4WA)··O(15)	0.83(4)	2.49(3)	2.969(2)	118(3)
N(19)-H(19)··O(12)#5	0.83(3)	1.99(3)	2.816(2)	177(2)

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

Interacciones- π, π de apilamiento en $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
Piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y, -z
$d_{\text{C-C}}$ (Å) / α (°)	4.28 / 0.03
$d_{\text{C}_I-\perp\text{P}_I}$ (Å) / β (°)	4.02 / 19.86
$d_{\text{C}_I-\perp\text{P}_J}$ (Å) / γ (°)	4.02 / 19.86

En lo referente a la construcción del cristal, debe señalarse en primer lugar la formación de pares de moléculas complejas por una interacción- π,π entre los anillos piridínicos de sus correspondientes quelantes pmda, que se disponen prácticamente en paralelo ($\alpha = 0.03^\circ$), con ángulos de deslizamiento moderados ($\beta = \gamma = 19.86^\circ$) aunque con una distancia de apilamiento sensiblemente larga (4.02 Å) (figura 53). Esta interacción sitúa a los átomos de cobre de las moléculas implicadas (relacionadas por el código de simetría $-x+1, -y, -z$) a una distancia de 8.821(1) Å, que difiere bastante de ser la menor de las distancias intermetálicas en la red. De hecho, la separación intermetálica más corta es de 6.887(1) Å y corresponde a Cu1-Cu1^{#2}, Cu1-Cu1^{#3} (pertenecientes a moléculas situadas o dispuestas a lo largo del eje *b* del cristal), entre otros pares de átomos metálicos separados a 7.643(1) ó 8.128(1) Å.

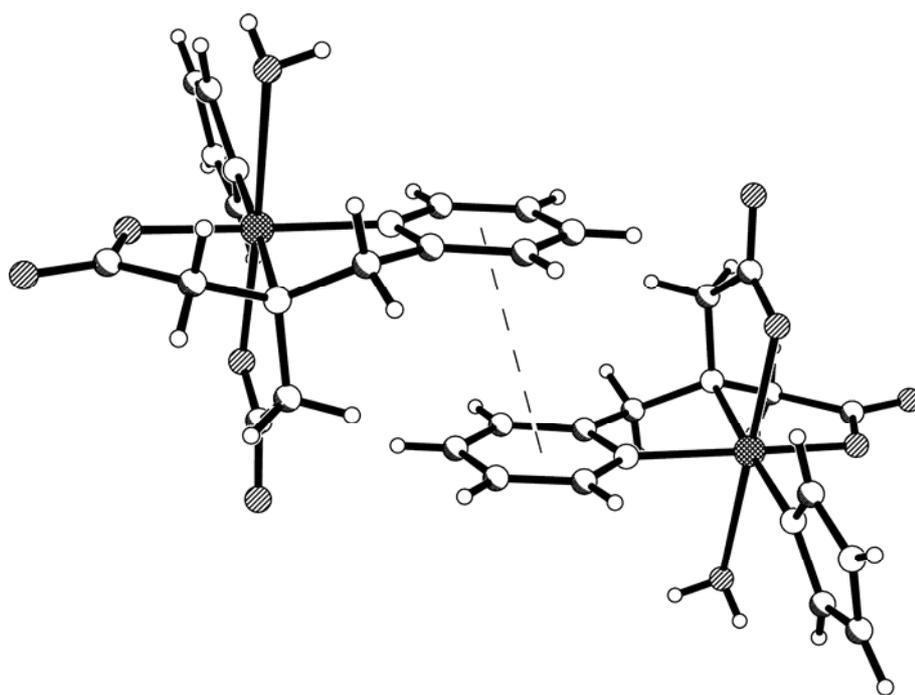


Figura 53. Asociación de un par de complejos $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por interacción- π,π de apilamiento. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

La tabla 11 revela, también, que tanto el imidazol con el ligando aqua y las moléculas de agua no coordinada tienen sus protones implicados en enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno carboxilato o de moléculas de agua como aceptores, de modo que la construcción del cristal puede describirse como una red 3D donde pares de moléculas complejas, con sus anillos piridínicos implicados en un débil apilamiento- π,π , y sus correspondientes seis moléculas de agua no coordinada se ven involucradas en un entramado de enlaces de hidrógeno.

El análisis termogravimétrico de una muestra (4.751 mg) de este compuesto revela su descomposición y pirólisis en tres etapas (figura 54a). La primera, entre 50 y 135 °C, produce sólo agua, con una pérdida de peso de 10.228%. Esta cantidad de agua se corresponde con una fórmula de tipo $\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him}) \cdot 2.22 \text{H}_2\text{O}$ (% H_2O calculado = 10.155%). La segunda etapa, que se extiende entre 135 y 315 °C, produce inicialmente CO_2 y H_2O , y al final, también NH_3 . La última etapa entre 350 y 500 °C produce, además, CO (trazas), N_2O , NO y NO_2 . La figura 54b muestra una selección de espectros de las tres referidas etapas en donde se aprecian los gases indicados. El residuo debe ser CuO impuro (experimental: 21.719 %, calculado: 20.199%). Estos resultados revelan que el compuesto pierde parte del agua no coordinada en atmósfera de aire seco, seguido de una pérdida solapada del ligando aqua con el resto de agua no coordinada (primera etapa), para producir la pirólisis de los ligandos orgánicos (segunda y tercera etapas) en un proceso que debe comenzar por la descaboxilación pirolítica de pmda (comienzo de la segunda etapa).

El espectro FT-IR (cm^{-1}) de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figura 55) muestra una absorción hacia 3500, con hombros, que debe incluir las tensiones antisimétrica y simétrica (3440) de las moléculas de agua. La tensión del enlace N-H imidazólico se observa como una banda débil a 3146. Entorno a 3000 se

aprecian bandas asignables a la tensión de C-H(aromático) (3056) y las tensiones antisimétrica (2930) y simétrica (2852) de grupos metileno. Entre 2000 y 1700 se aprecia una serie de pequeños picos que confirman la presencia de cromóforos aromáticos. Hacia 1600 existe una importante absorción, con un pico a 1657, que debe atribuirse a un modo esquelético del anillo piridínico y/o a la deformación $\delta(\text{H}_2\text{O})$. La máxima absorción de esta intensa banda (1598) corresponde a la tensión antisimétrica de grupos carboxilatos monodentados (superpuesta a una banda esquelético del anillo piridínico). La presencia de grupos carboxilato se confirma con la observación de una banda más definida y de intensidad media a 1398, debida a $\nu_s(\text{COO})$. Es también interesante observar la banda débil a 1506 que debe atribuirse a la deformación en el plano del enlace N-H(imidazólico). Esta banda, aunque muy débil, suele observarse con relativa claridad. Dos picos a baja frecuencia (770 y 661) pueden asignarse a la deformación fuera del plano de grupos C-H de anillos aromáticos.

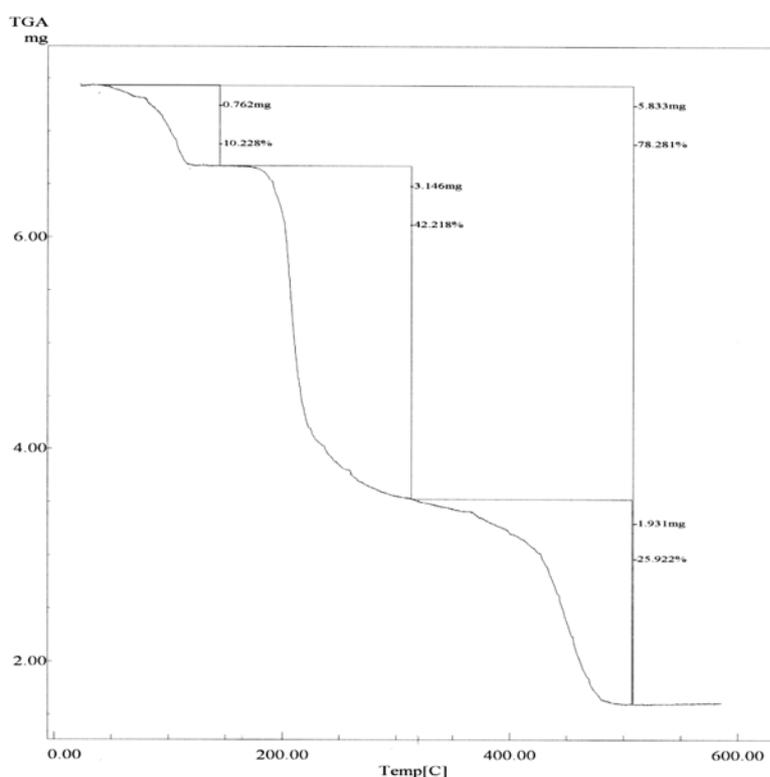


Figura 54. a) Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

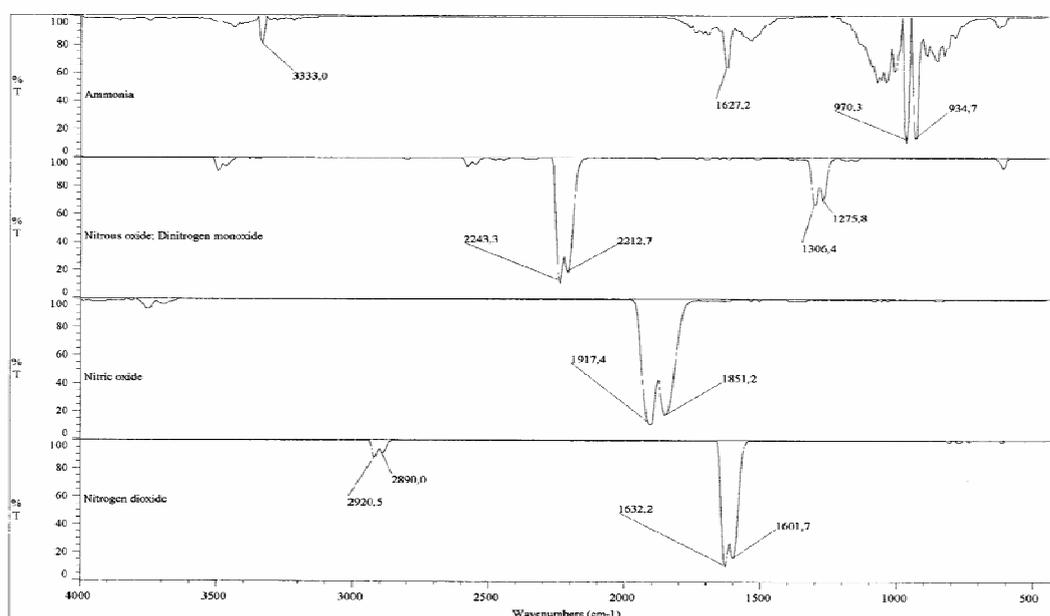
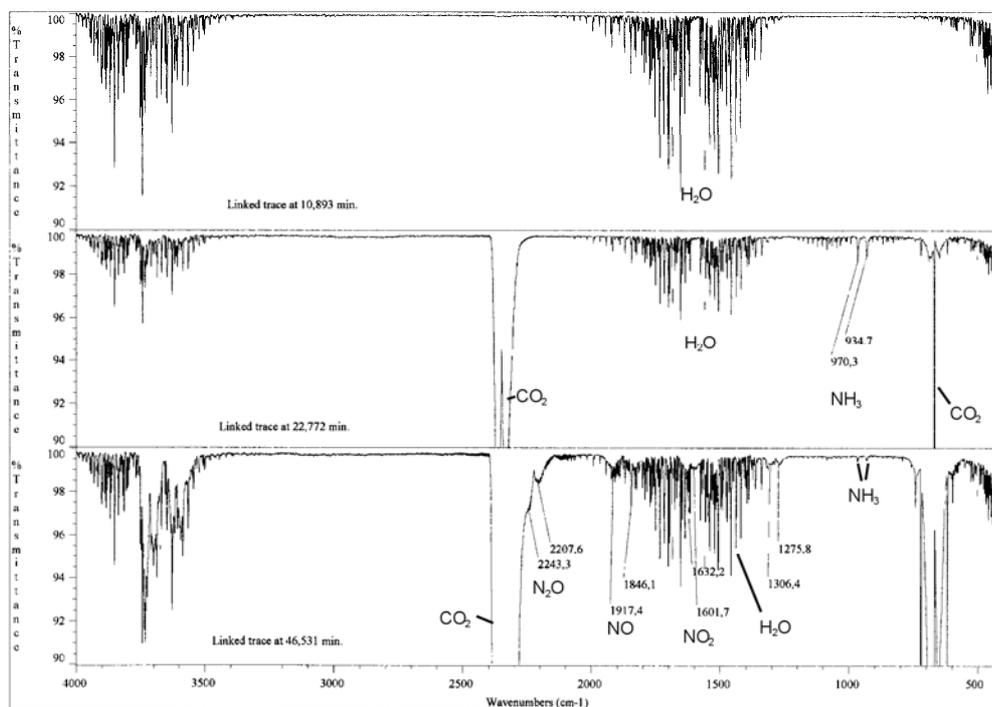


Figura 54. b) Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirólisis (parte superior). Patrones de referencia (parte inferior).

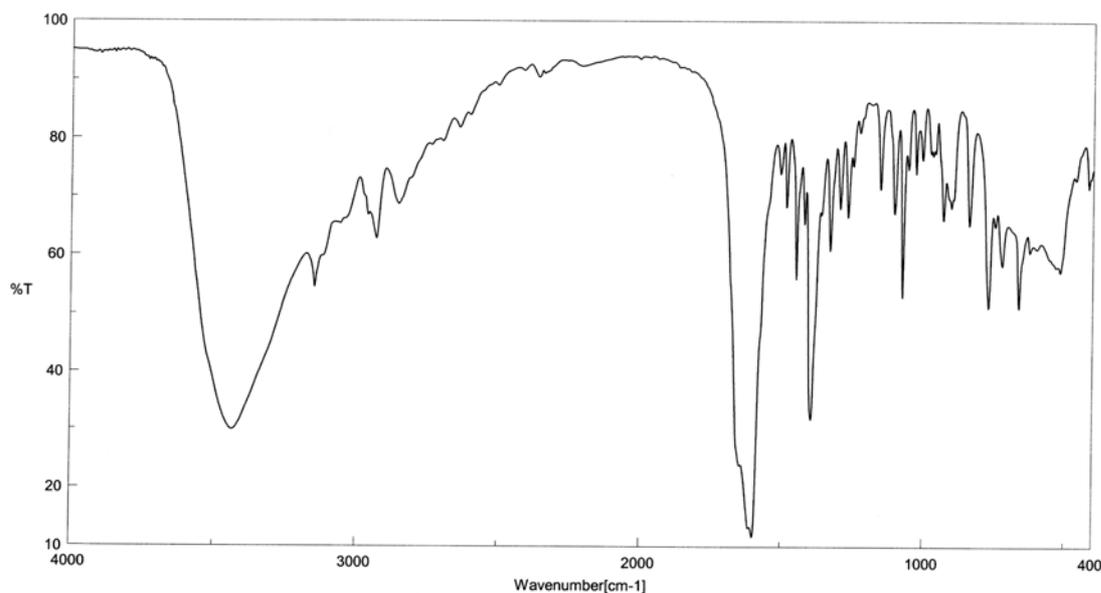


Figura 55. Espectro FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figura 56) muestra una banda con máxima absorción a 711 nm (14065 cm^{-1}), con un hombro hacia 1000 nm. La posición de esta banda representa un desplazamiento ipsocrómico con respecto a lo observado para el quelato de pmda con cobre(II) (en ausencia de imidazol; con máximo a 13330 cm^{-1}). Este desplazamiento está de acuerdo con la mayor basicidad del nitrógeno imidazólico con respecto al oxígeno carboxilato.

El espectro de RSE de una muestra policristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es típicamente axial (figura 57), con valores de $g_{\parallel} = 2.26 > g_{\perp} = 2.05 > 2.03$. Este espectro es característico en entornos de cobre(II) octaédricos o de pirámide de base cuadrada, con ejes moleculares no alineados y estado fundamental $d_{x^2-y^2}$. La ausencia de estructura hiperfina revela interacciones magnéticas muy débiles como cabe esperar de sus distancias Cu-Cu superiores a 6.8 \AA . En consonancia con esto, la variación con la temperatura del producto $\chi_m T$ entre 2-300 K (figura 58) muestra como este

producto se mantiene casi constante en un amplísimo rango de temperatura y sólo por debajo de 10 K se observa su disminución de forma acusada, en un comportamiento típicamente antiferromagnético para un compuesto con interacciones magnéticas muy débiles. El valor del momento magnético efectivo para el cobre(II) en este compuesto, estimado a partir del valor de la constante de Curie, $C = 0.416 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K)}$, es 1.82 MB, algo por encima del valor estimado para la contribución de sólo espín (1.75 MB) y también algo superior a lo encontrado para el compuesto precursor. Estas débiles interacciones están de acuerdo con las distancias que separan a átomos de cobre vecinos en la red, siempre superiores a 6.8 \AA (tabla 11).

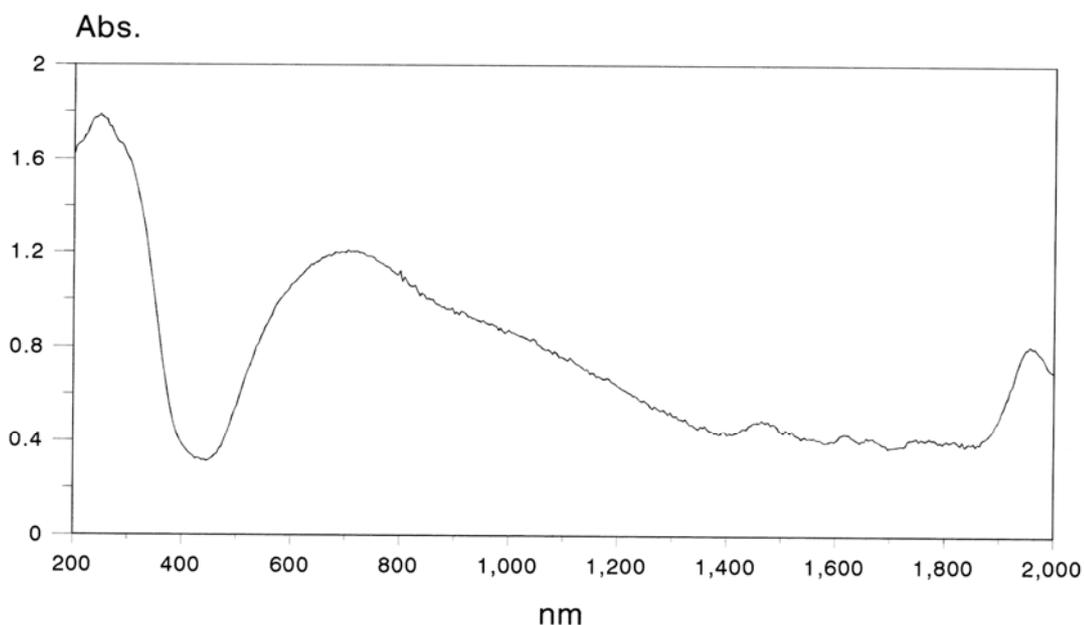


Figura 56. Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

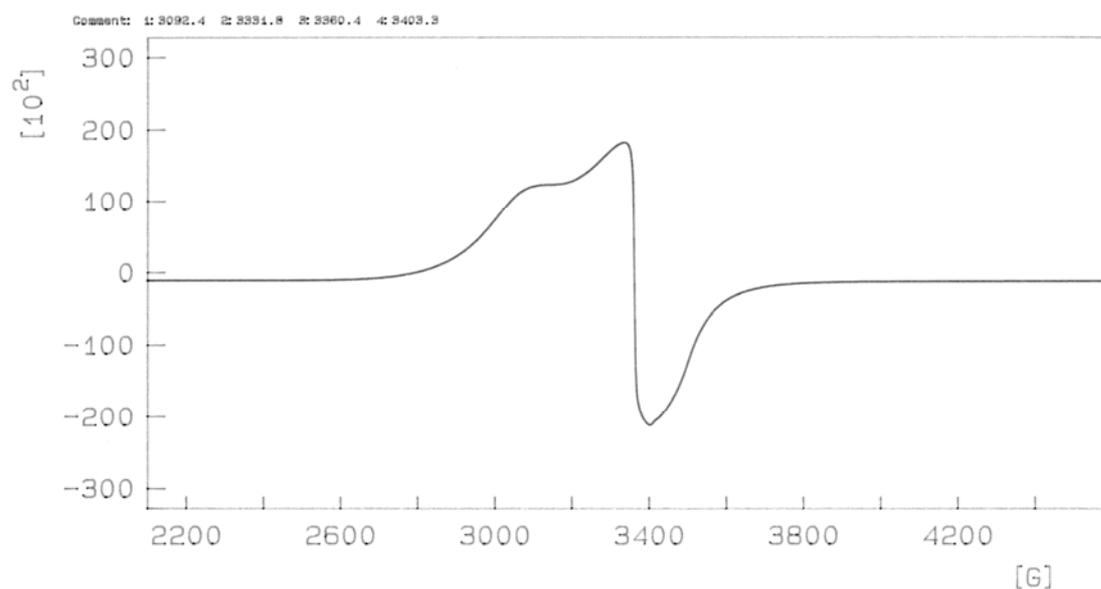


Figura 57. Espectro RSE de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

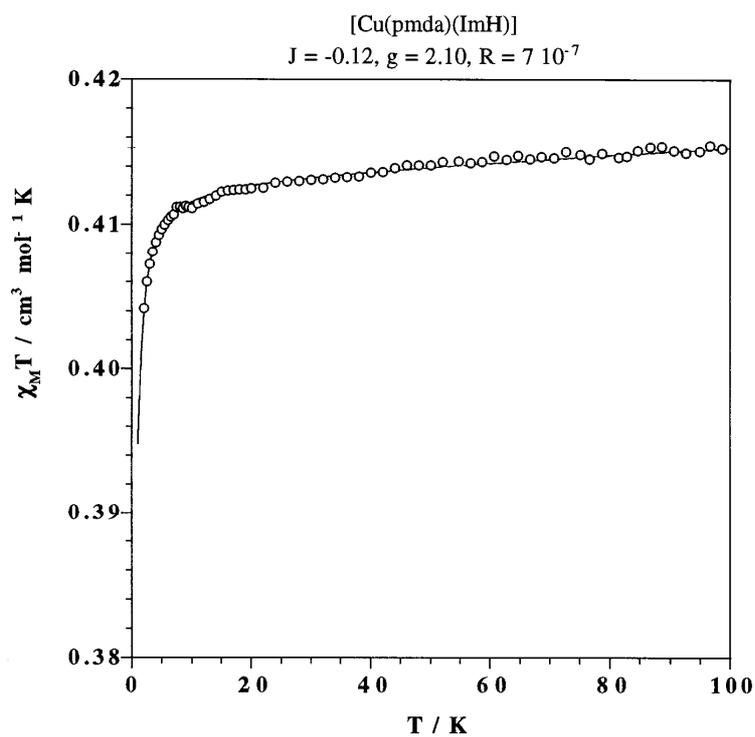


Figura 58. Variación del producto $\chi_M T$ y del compuesto $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en función de la temperatura.

***Aqua(imidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II)
pentahidrato.***

El análisis elemental del quelato de níquel con pmda conteniendo imidazol conduce a una fórmula de tipo Ni(pmda)(Him) · 6H₂O (calculado para C₁₃H₂₆N₄NiO₁₀: C = 34.16, H = 5.73, N = 12.26%; experimental: C = 33.94, H = 5.97, N = 12.20%).

El estudio cristalográfico de este compuesto revela que se trata de un cristal monoclinico, grupo espacial P2₁/c que fue resuelto hasta un valor final de R₁ = 0.060 (tabla 12). La figura 59 muestra una representación de la unidad asimétrica (excluyendo agua no coordinada) que contiene dos moléculas complejas independientes, aunque muy similares entre sí. La tabla 13 incluye datos de distancias y ángulos de enlace correspondientes a esta estructura. De su observación se desprende que se trata de un compuesto octaédrico ligeramente distorsionado con distancias de enlace próximas a 2.07 Å. De este valor se desvían significativamente los enlaces Ni-N(Him) (promedio: 2.021 Å) y los enlaces Ni-N(heterocíclico pmda) (2.101(4) Å). Puede apreciarse también, en la figura 59, que cada molécula compleja contiene un ligando pmda tetradentado trípode, un imidazol coordinado y un ligando aqua. Asimismo, es interesante observar como la coordinación del imidazol se realiza en *trans* al enlace Ni-N(amino terciario alifático de pmda), mientras que el ligando aqua ocupa una posición *trans* a uno de los oxígenos carboxilato del ligando quelante. La conformación de pmda en el entorno octaédrico del níquel(II) representa la formación de dos anillos tipo níquel-glicinato casi perpendiculares entre sí, lo que corresponde a un conformación del quelante trípode de tipo *fac*-NO₂+N(h).

Conforme a los resultados del análisis elemental y del estudio cristalográfico, la fórmula química del compuesto debe escribirse como

[Ni(pmda)(Him)(H₂O)] · 5H₂O. El análisis de las posibles interacciones- π , π por apilamiento de anillos aromáticos revela que en el cristal las dos moléculas complejas más favorables (relacionadas con otras por los códigos de simetría $x-1$, $-y+1/2$, $z-1/2$ y $x+1$, $-y+1/2$, $z+1/2$) disponen sus anillos piridínicos de pmda ligeramente ladeados ($\alpha = 3.1^\circ$) pero demasiado deslizados entre sí ($\beta = 35.7^\circ$, $\gamma = 38.7^\circ$ o viceversa) como para considerar más allá de un contacto hidrofóbico. En consecuencia, la construcción de este cristal puede referirse como un entramado tridimensional de enlaces de hidrógeno, que deben establecer las unidades complejas y las moléculas de agua no coordinada (sólo parte de los enlaces de hidrógeno han podido establecerse).

Tabla 12. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de [Ni(pmda)(Him)(H₂O)] · 5H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₆ H ₅₂ N ₈ Ni ₂ O ₂₀
Peso molecular	914.18
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a(Å)	14.0966(15)
b (Å)	20.697(2)
c (Å)	15.0378(15)
α (°)	90
β (°)	114.840(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	3981.4(7)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.525
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.033
F(000)	1920
Dimensiones del cristal (mm³)	0.41 x 0.10 x 0.06
Reflexiones medidas / independientes	26316 / 9480
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	9480 / 0 / 529
Bondad del ajuste sobre F²	0.813
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0599, wR ₂ = 0.1040
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.437 y -0.467

Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ni(1)-N(51)	2.013(4)	Ni(1)-N(51)	2.013(4)	
Ni(1)-O(32)	2.070(3)	Ni(1)-O(32)	2.070(3)	
Ni(1)-O(40)	2.076(4)	Ni(1)-O(40)	2.076(4)	
Ni(1)-N(34)	2.078(4)	Ni(1)-N(34)	2.078(4)	
Ni(1)-O(1)	2.087(4)	Ni(1)-O(1)	2.087(4)	
Ni(1)-N(3)	2.101(4)	Ni(1)-N(3)	2.101(4)	
<hr/>				
N(51)-Ni(1)-O(32)	91.38(17)	N(41)-Ni(2)-O(22)	90.00(15)	
N(51)-Ni(1)-O(40)	96.84(17)	N(41)-Ni(2)-O(2)	95.64(18)	
O(32)-Ni(1)-O(40)	91.75(14)	O(22)-Ni(2)-O(2)	173.31(18)	
N(51)-Ni(1)-N(34)	100.83(19)	N(41)-Ni(2)-O(30)	95.67(16)	
O(32)-Ni(1)-N(34)	90.49(15)	O(22)-Ni(2)-O(30)	89.09(14)	
O(40)-Ni(1)-N(34)	162.13(17)	O(2)-Ni(2)-O(30)	86.79(18)	
N(51)-Ni(1)-O(1)	92.21(18)	N(41)-Ni(2)-N(2)	172.40(17)	
O(32)-Ni(1)-O(1)	176.21(16)	O(22)-Ni(2)-N(2)	83.15(15)	
O(40)-Ni(1)-O(1)	89.02(17)	O(2)-Ni(2)-N(2)	91.00(18)	
N(34)-Ni(1)-O(1)	87.65(18)	O(30)-Ni(2)-N(2)	80.97(15)	
N(51)-Ni(1)-N(3)	173.54(18)	N(41)-Ni(2)-N(24)	104.03(18)	
O(32)-Ni(1)-N(3)	82.42(16)	O(22)-Ni(2)-N(24)	91.26(15)	
O(40)-Ni(1)-N(3)	81.60(15)	O(2)-Ni(2)-N(24)	90.86(18)	
N(34)-Ni(1)-N(3)	81.13(17)	O(30)-Ni(2)-N(24)	160.30(17)	
O(1)-Ni(1)-N(3)	94.02(17)	N(2)-Ni(2)-N(24)	79.51(17)	
<hr/>				
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1)··O(30)	0.88(6)	1.92(6)	2.794(6)	174(6)
O(2)-H(2)··O(40)	0.93(5)	1.91(5)	2.847(6)	177(5)
O(2)-H(21)··O(23)#1	0.72(6)	1.96(6)	2.679(6)	174(7)
N(42)-H(42)··O(41)#2	0.86	2.02	2.873(6)	170.3
N(52)-H(52)··O(8)#2	0.86	2.08	2.885(6)	155.0
O(1)-H(11)··O(33)#3	0.81(5)	1.97(5)	2.773(6)	172(5)
<hr/>				
#1 x, -y+1/2, z+1/2; #2 -x+1, y-1/2, -z+1/2; #3 x, -y+1/2, z-1/2				

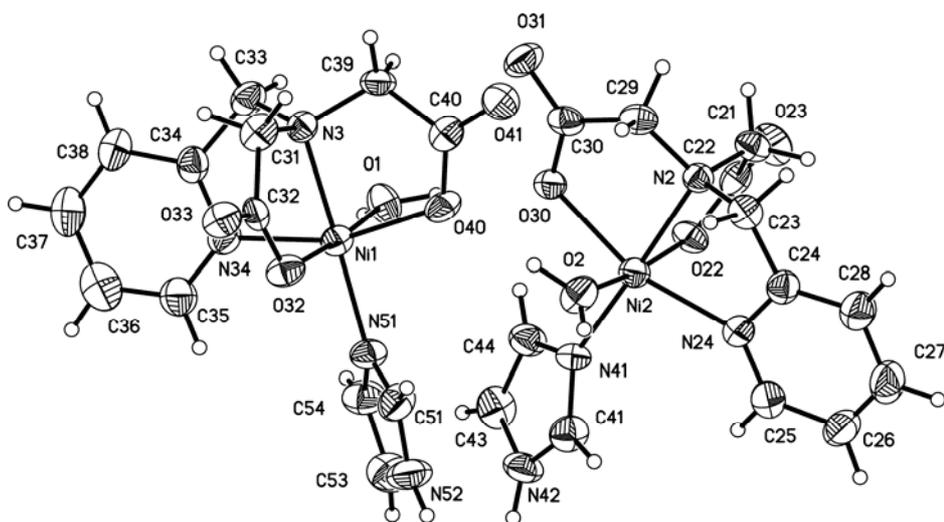


Figura 59. Unidad asimétrica de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

La naturaleza altamente hidratada del compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hace que parte del agua se pierda, en corriente de aire seco, antes de iniciarse su análisis termogravimétrico. La figura 60 muestra los resultados de este análisis, donde, a la vista de la primera derivada de la curva termogravimétrica, se ha estimado que la descomposición y pirólisis de este producto ocurre en cinco etapas, estando las dos primeras térmicamente muy separadas de las tres siguientes. Los espectros IR de las dos primeras etapas revelan sólo la pérdida de agua. El porcentaje total para este fenómeno (13.876%) se corresponde con una fórmula-TG $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.95\text{H}_2\text{O}$ (calculado para 2.95 H_2O : 13.836%). Es interesante observar que la pérdida de peso de la segunda etapa (2.229%) es inferior a lo estimado para la pérdida de la molécula de agua coordinada (4.690%), de lo que se deduce que la eliminación del agua no coordinada y coordinada ocurre esencialmente entre 40 y 160 °C de forma marcadamente solapada. Por encima de 250 °C ocurre la pirólisis de los ligandos orgánicos, en tres etapas. La primera de ellas produce H_2O , CO_2 , CO y N_2O . La siguiente origina H_2O , CO_2 y CO , mientras la última produce estos tres gases junto con CH_4 y cuatro productos nitrogenados (NH_3 , N_2O , NO y NO_2).

Las pérdidas de peso de estas etapas no se corresponden con lo esperado para la pirólisis de pmda o de Him, por lo que ambos ligandos orgánicos deben pirolizarse solapadamente. Es probable que tales pirólisis se inicien afectando al pmda. El residuo final debe ser NiO (experimental: 19.418% a 490 °C, calculado: 19.446%).

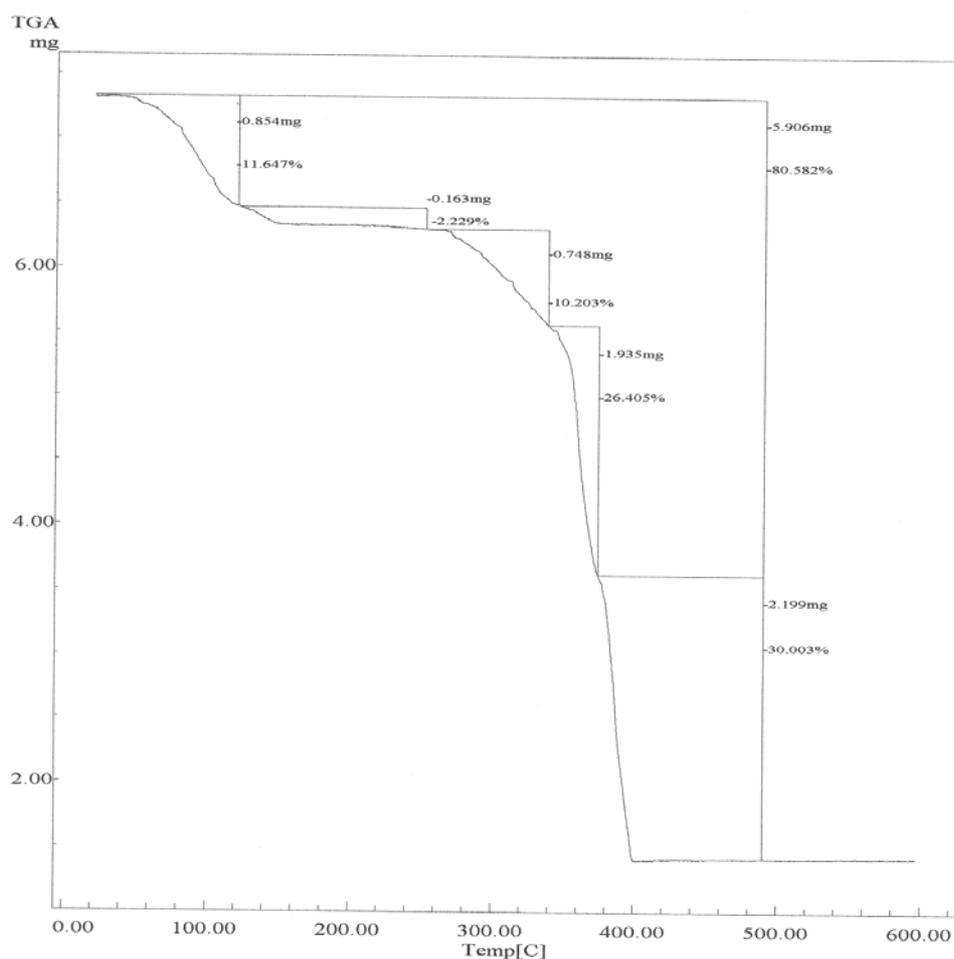


Figura 60. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR (cm^{-1}) del compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (figura 61) muestra su elevada hidratación con una ancha e intensa absorción por encima de 3000 y máximas absorciones hacia 3400 y 3245 asignables a los modos de tensión antisimétrica y simétrica de las moléculas de agua. Estas absorciones enmascaran el modo de tensión $\nu(\text{N-H})$ del ligando imidazólico. Los C-H aromáticos absorben probablemente a 3082. Los grupos metileno absorben a 2966 y 2927 (tensión antisimétrica) y con menor intensidad a 2875 y 2854 (tensión simétrica). Una intensa banda con máxima absorción hacia 1600 presenta varios hombros y debe incluir absorciones esqueléticas de grupos aromáticos (por ejemplo los hombros a 1666 y 1575), así como la deformación de tijera del agua (hombro a 1618) y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato (1595). Esta intensa banda se sigue de dos picos. El primero de ellos corresponde a la deformación en el plano del N-H imidazólico (1502), mientras el segundo debe interpretarse como la deformación de tijera de grupos metileno. La tensión simétrica de grupos carboxilato produce una banda definida a 1400. Es probable que las deformaciones $\pi(\text{C-H})$ de los C-H aromáticos fuera del plano sean responsables de los picos definidos a 775 y 661.

La figura 62 muestra el espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, con un hábito típico para complejos octáedricos de níquel(II). El espectro muestra una intensa y ancha absorción a $\nu_1 = 10616 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la transición ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$. Por consiguiente el valor de Δ_o en este complejo es de 10616 cm^{-1} , sensiblemente por encima de los 8500 cm^{-1} que corresponden al hexaaqua catión. En el espectro se observan otras dos bandas a $\nu_2 = 16300 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 26300 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a transiciones desde el estado fundamental a los términos ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ y ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$, respectivamente. Con estos datos se deduce un valor del parámetro de Racah para el catión en el complejo de $B' = 717 \text{ cm}^{-1}$, lo que conduce a un parámetro nefelauxético $\beta = B'/B = 0.70$, acorde con el

predominante carácter iónico de los enlaces coordinados. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{Ni} = 3.02 \text{ MB}$

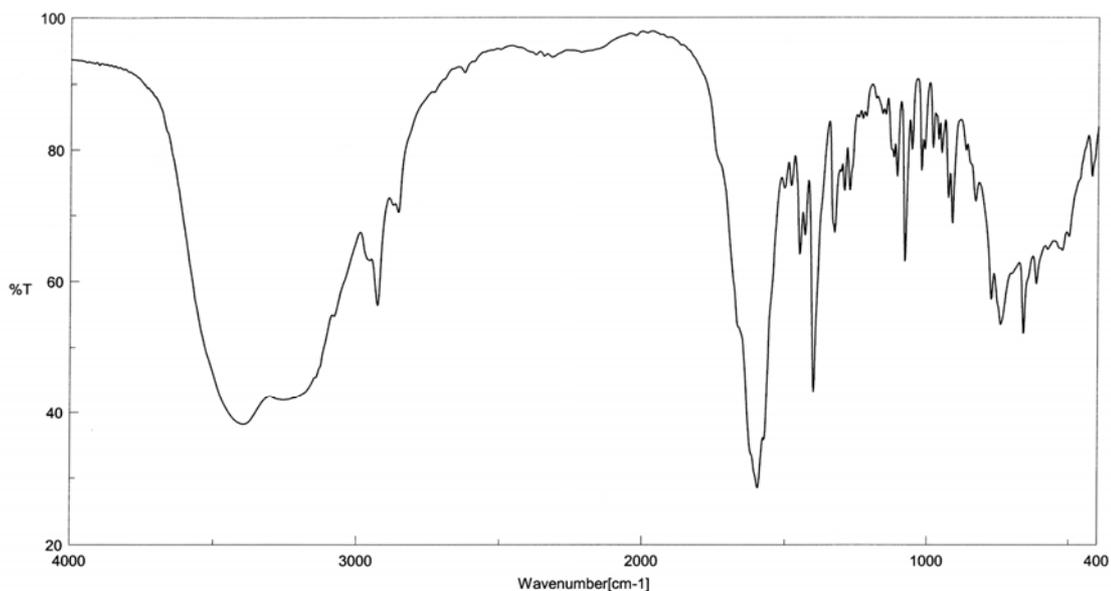


Figura 61. Espectro FT-IR de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

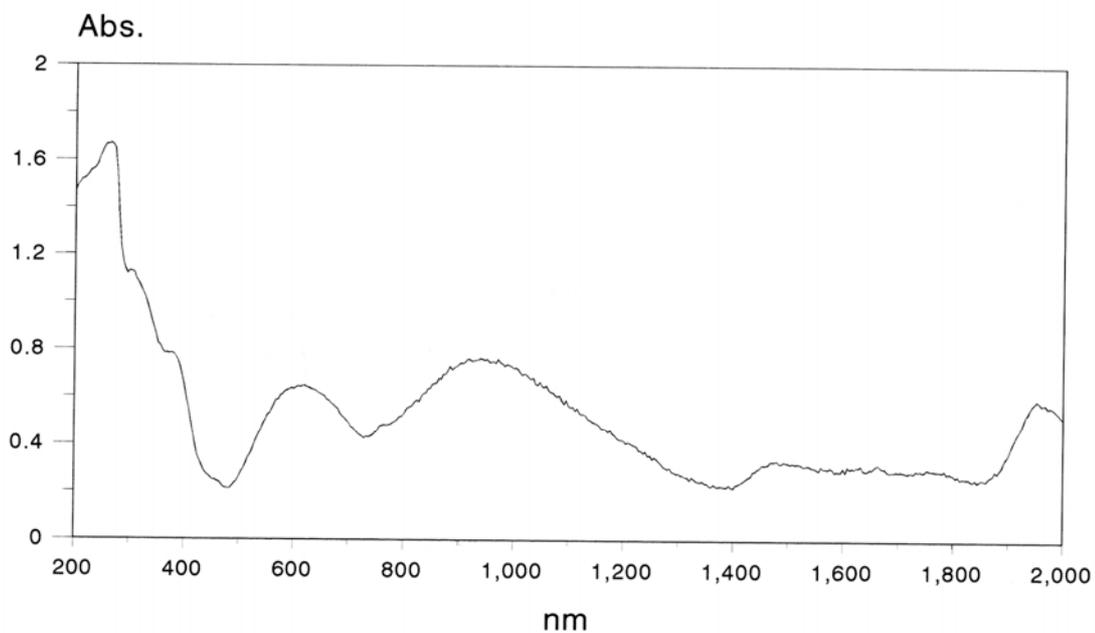


Figura 62. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Aqua(imidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cinc(II) 4.5-hidrato.

El análisis elemental del quelato de cinc con pmda conteniendo imidazol conduce a una fórmula de tipo $Zn(pmda)(Him) \cdot 5.5H_2O$ (calculado para $C_{13}H_{25}N_4O_{9.5}Zn$: C = 34.34, H = 5.54, N = 12.32%; experimental: C = 33.95, H = 6.09, N = 12.26%).

El cristal fue resuelto en el sistema triclinico, grupo P-1, hasta un valor de $R_1 = 0.040$. La tabla 14 muestra datos relativos a este estudio cristalográfico. Datos de distancias y ángulos de enlace para este compuesto se incluyen en la tabla 15. La unidad asimétrica (figura 63) contiene dos moléculas complejas independientes, aunque muy similares entre sí desde el punto de vista químico, junto con nueve moléculas de agua no coordinada, lo que conduce a la fórmula química también establecida por análisis elemental. El examen de la figura 63 y los datos de los distancias de enlace de coordinación (tabla 15) revelan que se trata de un complejo con mezcla de ligandos, donde la coordinación octaédrica de cada átomo metálico se integra por un ligando quelante tetradentado trípode pmda, una molécula de imidazol coordinada por su nitrógeno piridínico y un ligando aqua. Nuevamente se tiene que el ligando imidazólico ocupa la posición *trans* al enlace metal-N(amino alifático, pmda), mientras el ligando aqua se sitúa en *trans* a un oxígeno carboxilato. Asimismo, la conformación de pmda representa la formación de dos anillos de tipo metal-glicinato casi perpendiculares entre sí, estando uno de ellos en disposición casi coplanar al anillo quelato Zn-aminometilpiridina. Esta conformación se refiere como *fac-NO₂+N(h)*. La estructura establecida para este compuesto está estrechamente relacionada con la del compuesto análogo con níquel(II), descrita más arriba.

Tabla 14. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{26} \text{H}_{50} \text{N}_8 \text{O}_{19} \text{Zn}_2$
Peso molecular	909.48
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a (Å)	10.0242(6)
b (Å)	14.2326(9)
c (Å)	15.2743(10)
α (°)	64.8190(10)
β (°)	81.7910(10)
γ (°)	88.3150(10)
Volumen (Å ³)	1950.7(2)
Z; densidad (g cm ⁻³)	2, 1.548
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.315
F(000)	948
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.05 x 0.09 x 0.27
Reflexiones medidas / independientes	11920 / 8264
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	8264 / 0 / 584
Bondad del ajuste sobre F²	0.831
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0401, wR ₂ = 0.0663
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å ⁻³)	0.472 y -0.453

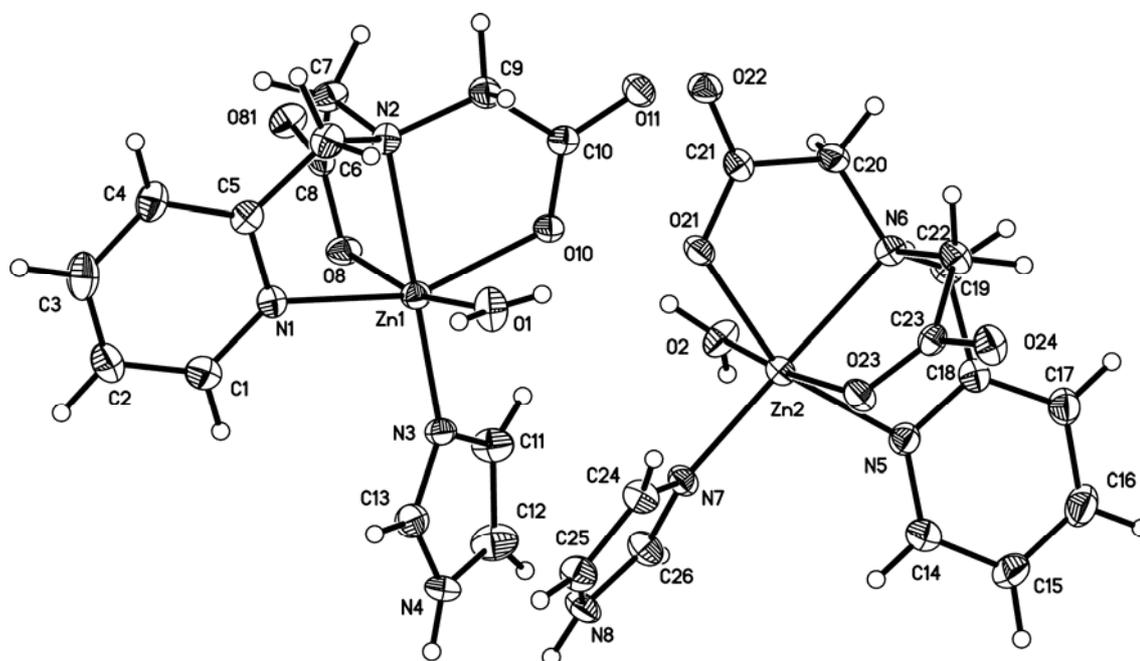


Figura 63. Unidad asimétrica de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Zn(pmda)(Him)(H₂O)] · 4.5H₂O.

Zn(1)-N(3)	2.023(2)	Zn(2)-N(7)	2.037(2)	
Zn(1)-O(10)	2.113(2)	Zn(2)-O(2)	2.098(2)	
Zn(1)-O(1)	2.142(3)	Zn(2)-O(21)	2.129(2)	
Zn(1)-O(8)	2.149(2)	Zn(2)-O(23)	2.159(2)	
Zn(1)-N(1)	2.174(2)	Zn(2)-N(5)	2.173(2)	
Zn(1)-N(2)	2.211(2)	Zn(2)-N(6)	2.206(2)	
<hr/>				
N(3)-Zn(1)-O(10)	98.26(8)	N(7)-Zn(2)-O(2)	96.00(10)	
N(3)-Zn(1)-O(1)	99.18(10)	N(7)-Zn(2)-O(21)	98.61(8)	
O(10)-Zn(1)-O(1)	85.38(10)	O(2)-Zn(2)-O(21)	89.36(9)	
N(3)-Zn(1)-O(8)	91.60(9)	N(7)-Zn(2)-O(23)	90.89(9)	
O(10)-Zn(1)-O(8)	89.40(8)	O(2)-Zn(2)-O(23)	172.53(9)	
O(1)-Zn(1)-O(8)	168.59(9)	O(21)-Zn(2)-O(23)	92.46(8)	
N(3)-Zn(1)-N(1)	105.90(9)	N(7)-Zn(2)-N(5)	106.50(9)	
O(10)-Zn(1)-N(1)	155.84(8)	O(2)-Zn(2)-N(5)	87.23(10)	
O(1)-Zn(1)-N(1)	90.97(11)	O(21)-Zn(2)-N(5)	154.88(8)	
O(8)-Zn(1)-N(1)	89.66(9)	O(23)-Zn(2)-N(5)	88.06(9)	
N(3)-Zn(1)-N(2)	170.28(10)	N(7)-Zn(2)-N(6)	170.27(9)	
O(10)-Zn(1)-N(2)	78.36(8)	O(2)-Zn(2)-N(6)	93.15(9)	
O(1)-Zn(1)-N(2)	89.68(10)	O(21)-Zn(2)-N(6)	78.14(8)	
O(8)-Zn(1)-N(2)	79.32(8)	O(23)-Zn(2)-N(6)	80.15(8)	
N(1)-Zn(1)-N(2)	77.74(9)	N(5)-Zn(2)-N(6)	77.21(9)	
<hr/>				
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(4)-H(4) ··· O(11)#1	0.86	2.05	2.821(3)	149.5
O(1)-H(10) ··· O(21)	0.72(4)	2.21(4)	2.924(3)	171(5)
N(8)-H(8) ··· O(22)#1	0.86	2.00	2.844(3)	168.7
O(2)-H(20) ··· O(10)	0.84(3)	1.92(3)	2.759(3)	176(3)
O(31)-H(311) ··· O(23)#2	0.75(3)	2.16(3)	2.911(3)	172(3)
O(31)-H(312) ··· O(22)	0.92(4)	1.87(4)	2.771(3)	168(4)
O(32)-H(321) ··· O(11)	0.80(4)	2.16(4)	2.947(4)	174(4)
O(33)-H(332) ··· O(34)	0.61(4)	2.19(4)	2.807(6)	176(7)
O(34)-H(341) ··· O(31)	0.74(3)	2.25(4)	2.944(5)	159(4)
O(35)-H(351) ··· O(32)	0.83(4)	1.94(4)	2.766(5)	170(5)
O(36)-H(362) ··· O(24)	0.90(4)	1.89(4)	2.773(4)	169(4)
O(37)-H(372) ··· O(38)	0.91(8)	2.00(8)	2.875(5)	161(7)
<hr/>				
#1 x+1, y, z; 2 -x+1, -y+1, -z; #3 -x+1, -y+1, -z+1; #4 -x, -y+1, -z+1; #5 -x, -y+1, -z				
#6 x-1, y, z; #7 x, y-1, z; #8 -x+1, -y, -z+1				

Tabla 15. (cont.) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Zn(pmda)(Him)(H₂O)] · 4.5H₂O.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
O(38)-H(381)···O(31)#2	0.87(4)	2.08(4)	2.906(4)	159(4)
O(38)-H(382)···O(36)#1	0.74(5)	2.08(5)	2.800(5)	165(5)
O(39)-H(391)···O(37)	0.62(6)	2.22(6)	2.825(6)	167(8)
O(2)-H(201)···O(81)#3	0.76(3)	1.98(3)	2.746(3)	175(4)
O(32)-H(322)···O(8)#3	0.76(4)	2.15(4)	2.909(4)	175(4)
O(39)-H(392)···O(81)#3	0.86(4)	1.95(4)	2.775(5)	160(4)
O(33)-H(331)···O(35)#4	0.81(4)	2.01(4)	2.813(6)	177(4)
O(34)-H(342)···O(36)#5	0.67(4)	2.13(4)	2.767(5)	160(5)
O(35)-H(352)···O(39)#6	0.83(5)	1.91(5)	2.723(6)	168(5)
O(36)-H(361)···O(33)#7	0.65(4)	2.14(4)	2.757(6)	157(6)
O(37)-H(371)···O(35)#8	0.92(7)	2.24(7)	3.010(5)	142(6)

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

Por lo que respecta a la construcción del cristal del compuesto [Zn(pmda)(Him)(H₂O)] · 4.5H₂O, el análisis de las posibles interacciones de apilamiento entre anillos aromáticos revela que dos moléculas vecinas conteniendo Zn1 disponen sus anillos piridínicos de pmda en paralelo ($\alpha = 0^\circ$), a una distancia interplanar $d_{\pi,\pi}$ de 3.14 Å, pero con ángulos de desplazamiento ($\beta = \gamma$) próximos a 51.7°, mientras que dos moléculas vecinas conteniendo átomos Zn2 disponen sus anillos piridínicos también en paralelo ($\alpha = 0$) pero con ángulos deslizamiento ($\beta = \gamma$) de aproximadamente 35°. Ninguna de estas situaciones representa una apreciable interacción- π,π de apilamiento entre anillos aromáticos. Por otra parte, datos de la tabla 15 revelan la abundancia de enlaces de hidrógeno implicando al enlace N-H de los ligandos imidazólicos y protones de las moléculas de agua, como dadores, así como a oxígenos carboxilato o de moléculas de agua como aceptores, generando y estabilizando una red 3D.

El análisis termogravimétrico de una muestra (8.234 mg) del compuesto $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 64) revela la descomposición pirolítica en cuatro etapas, aunque puede apreciarse que este comportamiento es bastante similar al descrito (figura 60) para el compuesto análogo con níquel(II). En el caso que nos ocupa, durante las dos primeras etapas (entre 35-135 y 135-215 °C) se pierde un 12.533% de peso que corresponde sólo a la eliminación de agua. Sobre la base de una fórmula de tipo $\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, el valor estimado para x es 2.83 (pérdida calculada: 12.537%). Habida cuenta de la coordinación de una de las moléculas de agua a cada átomo de cinc(II), se concluye que la muestra investigada ha perdido parte del agua para iniciar la descomposición pirolítica con una fórmula-TG de tipo $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.83\text{H}_2\text{O}$. Tras las dos primeras etapas debe quedar un residuo anhidro $\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})$ que piroliza los ligandos orgánicos en al menos dos etapas (215- 390 y 390-530 °C). Durante la primera de estas etapas se producen CO_2 , H_2O , CO (trazas), NH_3 , N_2O y CH_4 . La última etapa produce estos mismos gases, menos CO , y además NO y NO_2 . Estos gases sugieren un marcado solapamiento de los procesos pirolíticos de ambos ligandos. El residuo final debe ser de ZnO (experimental: 21.161%, calculado: 20.001%).

El espectro FT-IR (cm^{-1}) de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 65) muestra por encima de 3000 una intensa y ensanchada absorción con un máximo a 3390 seguido de otro menos intenso hacia 3250, debidos a los modos de tensión antisimétrica y simétrica del agua y a la implicación de estas moléculas en la formación de enlaces de hidrógeno. Hacia 3200 se aprecia un pequeño pico que puede reflejar la tensión del enlace N-H imidazólico. Por debajo de 3000 aparece una banda con tres picos que debe corresponder a las tensiones de los C-H aromáticos y de grupos metilénicos. El modo de tensión simétrica de los CH_2 se registra a 2875. La elevada hidratación del compuesto hace que la deformación de tijera del agua, la tensión antisimétrica de grupos

carboxilato y al menos dos modos esqueléticos de los anillos piridínicos se superpongan en una intensa y ensanchada banda con máxima absorción a 1607 y hombros a mayor y menor números de onda que este valor. Esta banda es seguida por un pico a 1506 debido a la deformación en el plano del N-H imidazólico. La tensión simétrica de grupos carboxilato produce una banda definida e intensa a 1399. Dos picos definidos a 773 y 658 pueden corresponder a la deformación fuera del plano de enlaces C-H aromáticos (tanto de imidazol como del anillo piridínico).

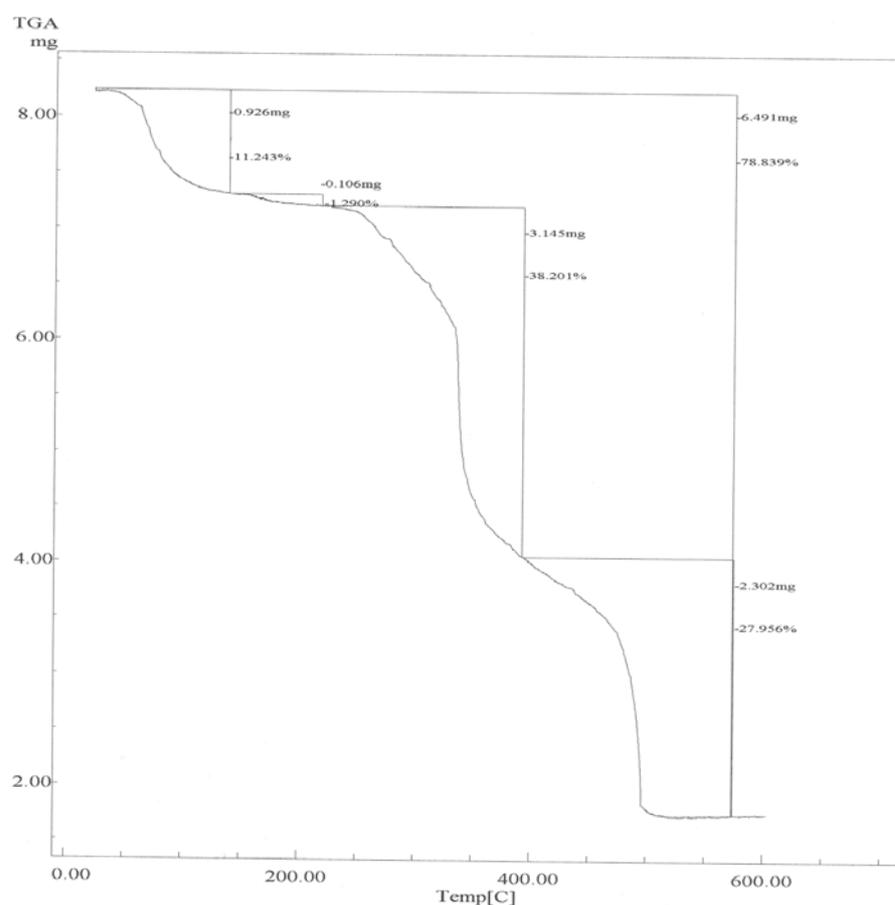


Figura 64. Análisis termogravimétrico de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

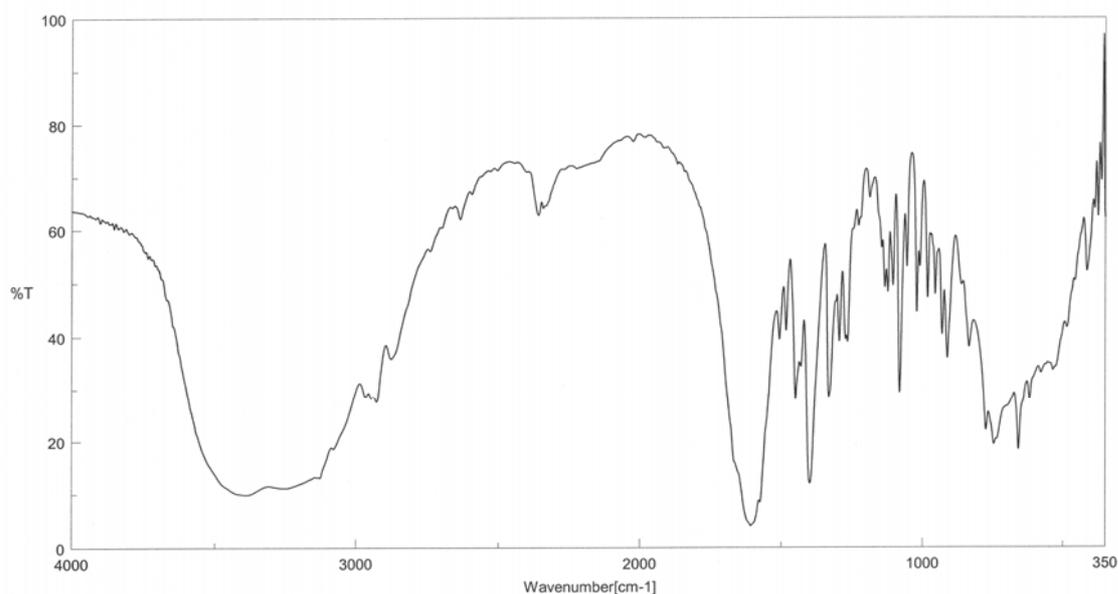


Figura 65. Espectro FT-IR de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$.

Aunque con diferencias estructurales que afectan tanto a las distancias de enlace de coordinación como sobretodo a la hidratación (agua no coordinada) de los compuestos de fórmula general $[\text{M}(\text{pmda})(\text{Him})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, es interesante observar la similar composición del complejo con mezcla de ligandos establecida para $\text{M} = \text{Ni}$, Cu y Zn . Aún cuando la conformación del quelante pmda se haya referido para $\text{M} = \text{Cu}$ como *mer*- $\text{N}_2\text{O}+\text{O}(\text{apical})$ y para $\text{M} = \text{Ni}$ o Zn como *fac*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$, debe apreciarse su semejanza en los tres casos y, también, la correlación estructural que sitúa al átomo dador N-imidazólico sistemáticamente en *trans* al enlace M-N(alifático, pmda).

(Bencimidazol)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) pentahidrato.

Los datos de análisis elemental orgánico encontrados para este compuesto (C = 41.89, H = 5.06, N = 11.69%) están de acuerdo con una fórmula tipo $\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_9$: C = 41.34, H = 5.30, N = 11.34%). El estudio cristalográfico, que se describe a continuación, no permitió confirmar este estado de hidratación dado que el desorden de las moléculas de agua aconsejó eliminarlas en el curso del afinamiento estructural (figura 66).

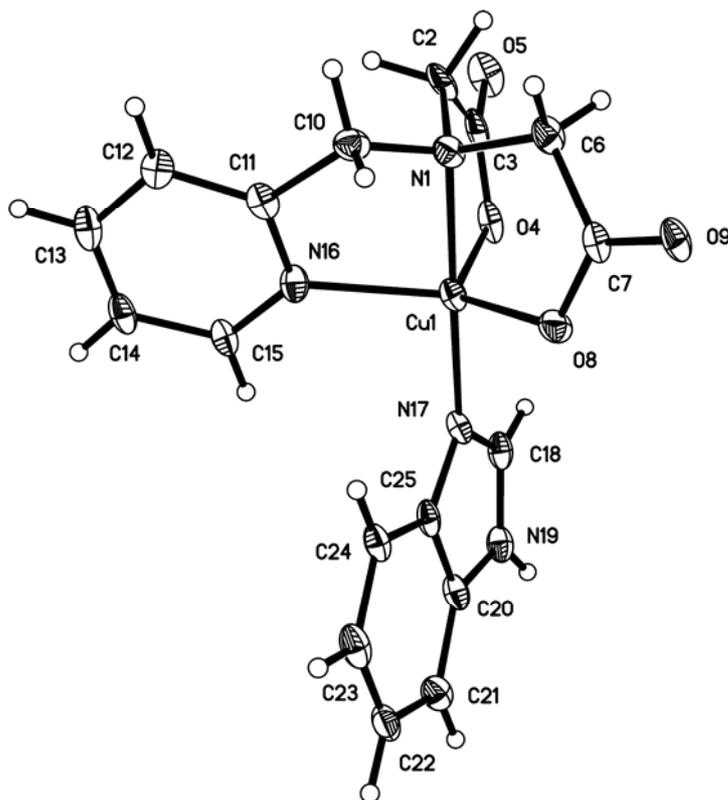


Figura 66. Unidad asimétrica de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La inclusión de estos resultados estructurales en la Memoria se hace por su propio interés estructural y por la doble comparación que permite con el compuesto análogo, antes descrito, que contiene imidazol, y con los compuestos relacionados de otros metales investigados (Co, Ni y Zn) que responden a una estequiometría distinta. La tabla 16 muestra datos relativos a este estudio cristalográfico, llevado a cabo a 100 K, cuya estructura se pudo refinar tan sólo hasta un valor final de $R = 0.11$, como consecuencia de la extrema inestabilidad de sus cristales.

Tabla 16. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{17} \text{H}_{16} \text{Cu N}_4 \text{O}_4$
Peso molecular	403.89
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrómbico, $Pbca$
a (Å)	15.9137(18)
b (Å)	7.3489(8)
c (Å)	35.022(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å³)	4095.8(8)
Z; densidad (g cm⁻³)	8, 1.310
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.093
F(000)	1656
Dimensiones del cristal (mm³)	0.67 x 0.45 x 0.23
Reflexiones medidas / independientes	23136 / 4742
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4742 / 0 / 239
Bondad del ajuste sobre F²	1.089
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1096$, $wR_2 = 0.2903$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e⁻Å⁻³)	2.917 y -2.851

La tabla 17 muestra datos relativos a distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación del cobre(II) y a interacciones intermoleculares. La primera circunstancia estructural notable de este compuesto es que la pentacoordinación del metal se consigue con enlaces de distancias

comprendidas entre 1.93 y 2.08 Å. Un examen detenido de estas distancias nos lleva a considerar un entorno tipo 4+1, donde las distancias más cortas son inferiores a 2.04 Å y la más larga (2.079(6) Å) corresponde al enlace Cu-N(piridina) con el ligando pmda. El enlace más corto (1.931(6) Å) corresponde a Cu-N(Hbim). Sobre esta base, a partir de los ángulos *trans* del entorno basal se estima para el parámetro de Addison una distorsión porcentual $\tau = 89.5\%$, circunstancia que revela una clarísima aproximación al entorno de bipirámide trigonal, en el que los tres átomos dadores ecuatoriales son el nitrógeno piridínico y dos oxígenos carboxilatos del ligando pmda, ésto es, los tres dadores “terminales” del ligando tetradentado trípode, mientras que los dadores *trans*-apicales son el nitrógeno amino terciario (alifático) de pmda y el nitrógeno de Hbim (¡ángulo N(pmda)-Cu-N(Hbim) = 177.9°!). La escasa distorsión de este entorno debe asociarse a restricciones estructurales del ligando tetradentado trípode del pmda.

Se plantea ahora la interesante cuestión de valorar las razones por las cuales los compuestos ternarios de cobre(II) con pmda e imidazol o bencimidazol tienen una coordinación tan diferente, que afecta incluso al propio índice de coordinación. Con anterioridad se ha comentado que en el cristal del derivado de imidazol el anillo piridínico de pmda genera muy débiles interacciones- π, π que producen la asociación de pares de moléculas. En el caso que nos ocupa existen interacciones similares, pero que generan un multiapilamiento en cadenas a lo largo del eje *b* del cristal (figura 67), disponiendo los planos del anillo piridínico de los ligandos pmda implicados formando un ángulo diedro $\alpha = 10.15^\circ$, mientras que los ángulos de deslizamiento son β y $\gamma = 17.13$ y 23.90° o viceversa. La distancia ponderada de apilamiento entre estos anillos es de 3.5 Å. Este multiapilamiento no se da en el compuesto análogo con imidazol. Además, el análisis de las posibles interacciones de tipo C-H/ π revelan que el enlace C23-H23 de cada

bencimidazol interacciona con un anillo- C_6 de un bencimidazol adyacente (código de simetría $-x+3/2, y-1/2, -z$) con un ángulo $\gamma = 8.6^\circ$ y un ángulo C-H \cdots centroide de 131.5° (ver definición de estos ángulos en esquema de pág. 51). En este caso, que tiene ángulos bastantes razonables, la distancia del hidrógeno al centroide del anillo es algo superior a 3 \AA (3.16 \AA). Existe, también, una posible interacción de tipo C-H/ π "bifurcada" que implica al enlace C18-H18 de la "parte imidazólica" de Hbim con sendos anillos aromáticos de un ligando Hbim adyacente (con código de simetría $-x+1, -y+1/2, -z+1/2$). Esta interacción implica a la parte imidazólica con $\gamma = 22.3^\circ$ y ángulo C-H \cdots centroide de 137.3° , mientras el correspondiente anillo C_6 implicado lo hace con $\gamma = 20.9^\circ$ y ángulo C-H \cdots centroide de 110.6° . Es interesante añadir que la distancia del átomo H18 a los centroides de sendos anillos del ligando Hbim adyacente, implicado en esta interacción, es en ambos casos inferior a 3 \AA (2.98 y 2.94 \AA para los centroides del anillo imidazólico y del anillo C_6 , respectivamente). Un examen de la información estructural disponible revela que las referidas interacciones intermoleculares (multiapilamiento π, π e interacciones C-H/ π) se suman a enlaces de hidrógeno N19-H19 \cdots O8^{#1} (#1 = $-x+1, y+1/2, -z+1/2$) para cooperar en la construcción de una superestructura 2D que se extiende paralela al plano *ab* (figura 68). Desafortunadamente, el desconocimiento de la implicación de las moléculas de agua en la construcción del cristal impide ahondar más en la influencia que pueda ejercer la estructura del cristal sobre la geometría molecular. La información disponible sugiere que la diferencia esencial entre los compuestos de cobre con pmda e imidazol o bencimidazol reside en la magnitud de los apilamientos π, π y la presencia de interacciones C-H/ π sólo en el caso del derivado con bencimidazol. Otra circunstancia que debe señalarse aquí es que la pentacoordinación del compuesto con bencimidazol no permite establecer preferencia coordinante alguna, en contraste con la establecida para el compuesto análogo con imidazol, octaédrico, donde se establece la

preferencia del ligando imidazólico por coordinarse en *trans* al nitrógeno amino terciario (alifático) del ligando pmda.

Tabla 17. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones π, π de apilamiento y C-H/ π en el compuesto [Cu(pmda)(Hbim)] · 5H₂O.

Cu(1)-N(17)	1.931(6)	N(17)-Cu(1)-N(1)	177.9(3)		
Cu(1)-N(1)	2.007(6)	N(17)-Cu(1)-O(8)	93.8(2)		
Cu(1)-O(8)	2.008(5)	N(1)-Cu(1)-O(8)	84.1(2)		
Cu(1)-O(4)	2.038(6)	N(17)-Cu(1)-O(4)	98.1(2)		
Cu(1)-N(16)	2.079(6)	N(1)-Cu(1)-O(4)	83.5(2)		
		O(8)-Cu(1)-O(4)	124.2(2)		
		N(17)-Cu(1)-N(16)	98.8(2)		
		N(1)-Cu(1)-N(16)	82.0(2)		
		O(8)-Cu(1)-N(16)	123.7(2)		
		O(4)-Cu(1)-N(16)	107.9(2)		
<hr/>					
	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
	N(19)-H(19) ... O(8)#1	0.83(7)	1.96(8)	2.790(8)	175(7)
<hr/>					
#1 -x+1, y+1/2, -z+1/2					

Interacciones- π, π de apilamiento en [Cu(pmda)(Hbim)] · 5H ₂ O	
piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+3/2, y-1/2, z
dc-c (Å) / α (°)	3.78 / 10.15
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.61 / 17.13
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.46 / 23.90
piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+3/2, y+1/2, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.78 / 10.15
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.46 / 23.90
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.61 / 17.13

Interacciones C-H/ π en [Cu(pmda)(Hbim)] · 5H ₂ O				
C-H... π	H...C _g	H... \perp	γ	<(C-H...C _g)
C18-H18 ... C _g (imidazol, Hbim)#1	2.98	2.75	22.26	137.34
C18-H18 ... C _g (C6, Hbim)#1	2.94	2.75	20.86	110.63
C23-H23 ... C _g (C6, Hbim)#2	3.16	3.12	8.63	131.46
<hr/>				
#1 -x+1, y+1/2, -z+1/2; #2 -x+3/2, y-1/2, z				

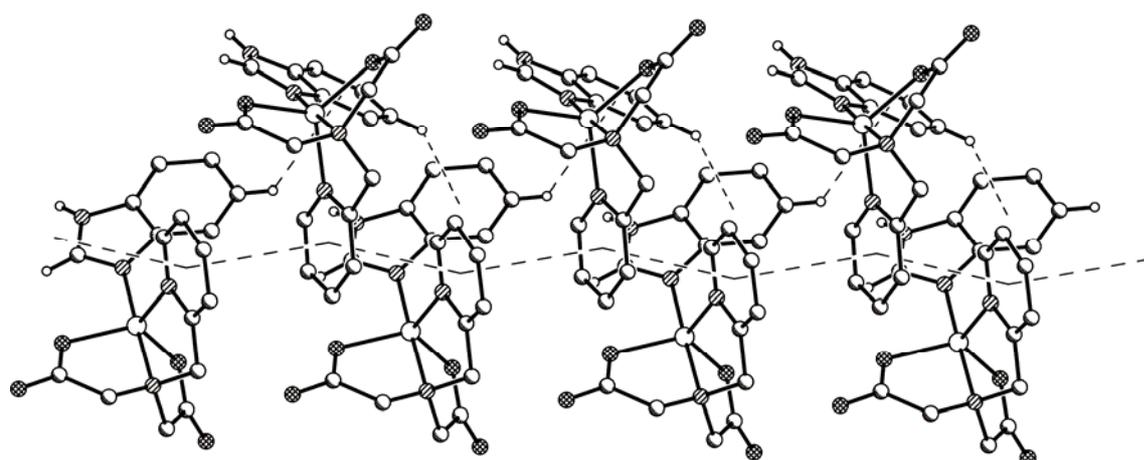


Figura 67. Multiapilamiento π,π a lo largo del eje b del cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

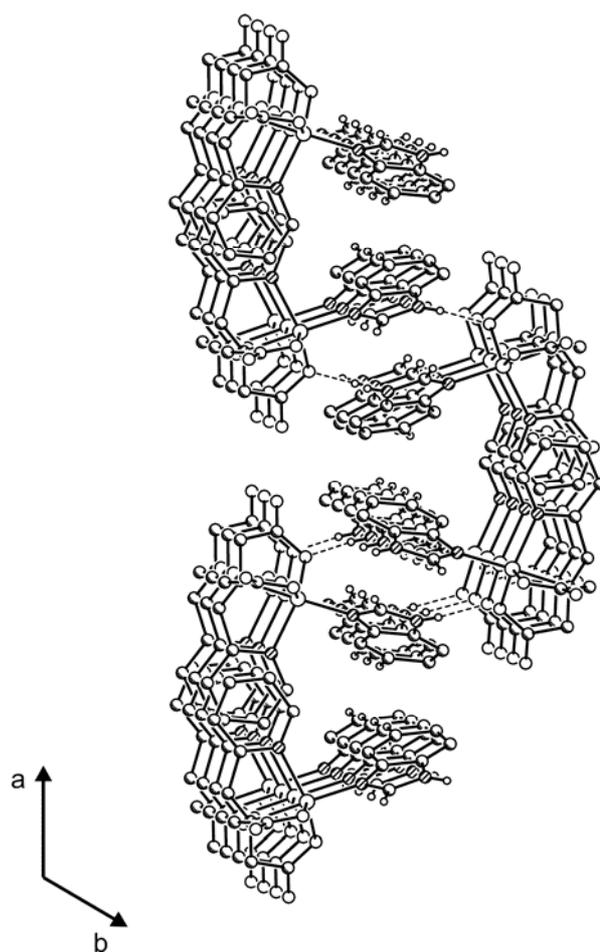


Figura 68. Enlaces $\text{N-H} \cdots \text{O}$ contribuyen con el multiapilamiento π,π para generar superestructuras 2D que se extienden en paralelo al plano ab del cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico de una muestra de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en atmósfera de aire seco pone de manifiesto la labilidad con que el compuesto retiene el agua no coordinada, de modo que el compuesto pierde todas la moléculas de disolvente para comportarse como un producto estable hasta 210 °C (ver figura 69). El compuesto anhidro (7.029 mg) piroliza los ligandos orgánicos en dos etapas. En la primera (210-260 °C) produce CO_2 , H_2O , CO , NH_3 , N_2O y probablemente trimetilamina. En la segunda (260-380 °C) produce estos mismos gases, menos trimetilamina, y además, N_2O , NO y trazas de NO_2 . Los porcentajes de pérdida de peso en ambas etapas sugieren la pirólisis solapada de ambos ligandos orgánicos y el residuo experimental a 440 °C (22.185%) es ligeramente superior a lo calculado para la formación de CuO (19.695%).

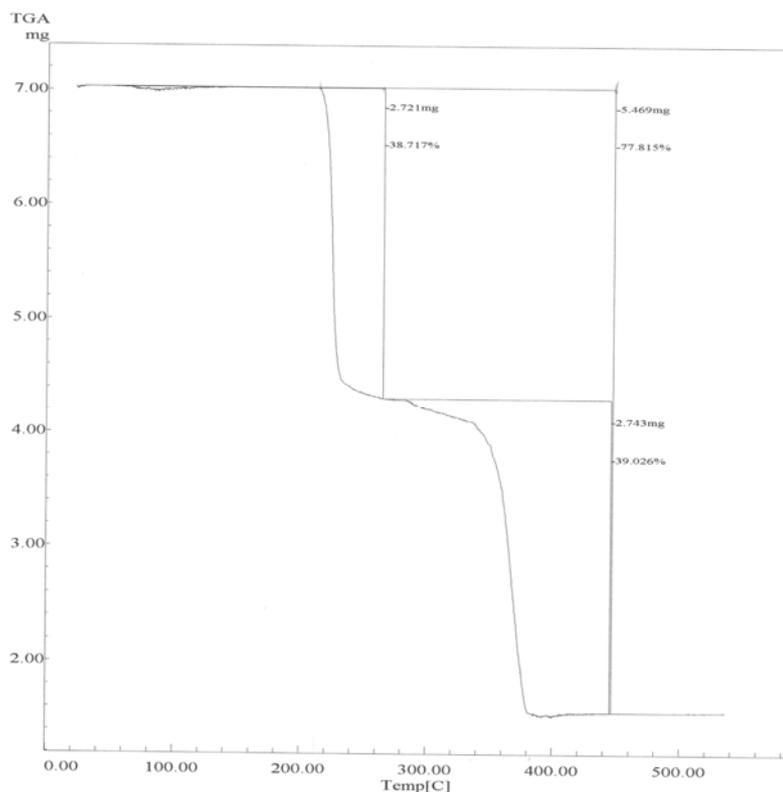


Figura 69. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro infrarrojo de este compuesto es manifiestamente rico en bandas (figura 70). Por encima de 2500 cm^{-1} , se observan absorciones de los modos de tensión antisimétrica (3497 y 3422 cm^{-1}) y simétrica (3238) del agua además de la tensión del enlace N-H de Hbim (3142 cm^{-1}). La banda $\nu(\text{C-H})$ de aromáticos aparece a 3029 cm^{-1} y el modo de tensión antisimétrica de grupos metileno produce absorciones a 2979 , 2955 y 2915 cm^{-1} , mientras los correspondientes modos simétricos producen un pico a 2883 cm^{-1} y una banda a 2835 cm^{-1} . La presencia de una serie de pequeños picos entre 2000 y 1700 cm^{-1} revela la participación de "aromáticos" en la muestra. La deformación de tijera del agua absorbe en una muy intensa banda a 1630 cm^{-1} , que se acompaña de un hombro a 1600 cm^{-1} debido al modo de tensión simétrica de grupos carboxilato. La deformación en el plano del enlace N-H del ligando Hbim se aprecia claramente a 1502 cm^{-1} . La presencia de grupos carboxilato se confirma por la banda moderadamente intensa a 1386 cm^{-1} , debida a su tensión simétrica. Asimismo, la deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos produce una banda bien definida y de moderada intensidad a 755 cm^{-1} , que se identifica fácilmente al ser la banda más pronunciada en esa zona del espectro infrarrojo.

El espectro electrónico del compuesto muestra una banda d-d apreciablemente asimétrica con $\nu_{\text{máx}} = 11740\text{ cm}^{-1}$, valor que se corresponde con 852 nm (figura 71). El baricentro de intensidad debe estar aún más próximo a los 11000 cm^{-1} , lo que se corresponde con el entorno de bipirámide trigonal ligeramente distorsionado del compuesto. Otra evidencia manifiesta de este tipo de coordinación es el espectro RSE de una muestra policristalina, que es claramente de tipo axial invertido (figura 72) con $g_{\perp} (2.214) > g_{//} (2.027)$, en el que resulta significativo el bajo valor de $g_{//}$ (inferior a 2.03). El estado fundamental del Cu(II) en este compuesto debe ser d_{z^2} . El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.85\text{ MB}$.

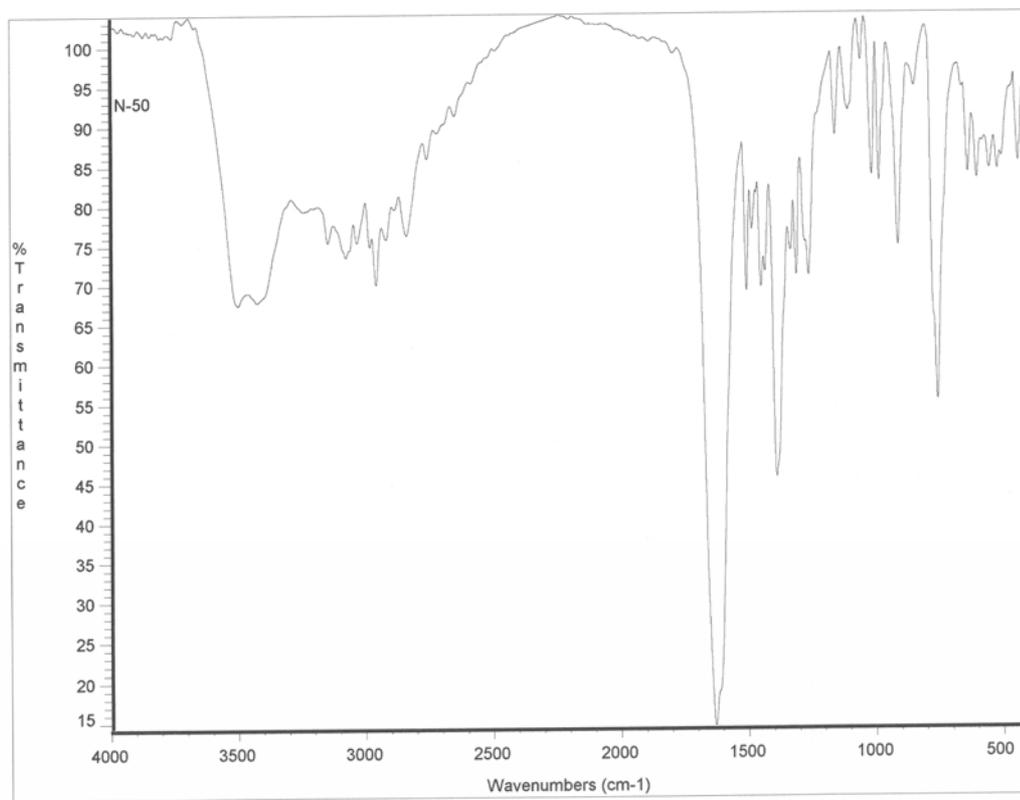


Figura 70. Espectro FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

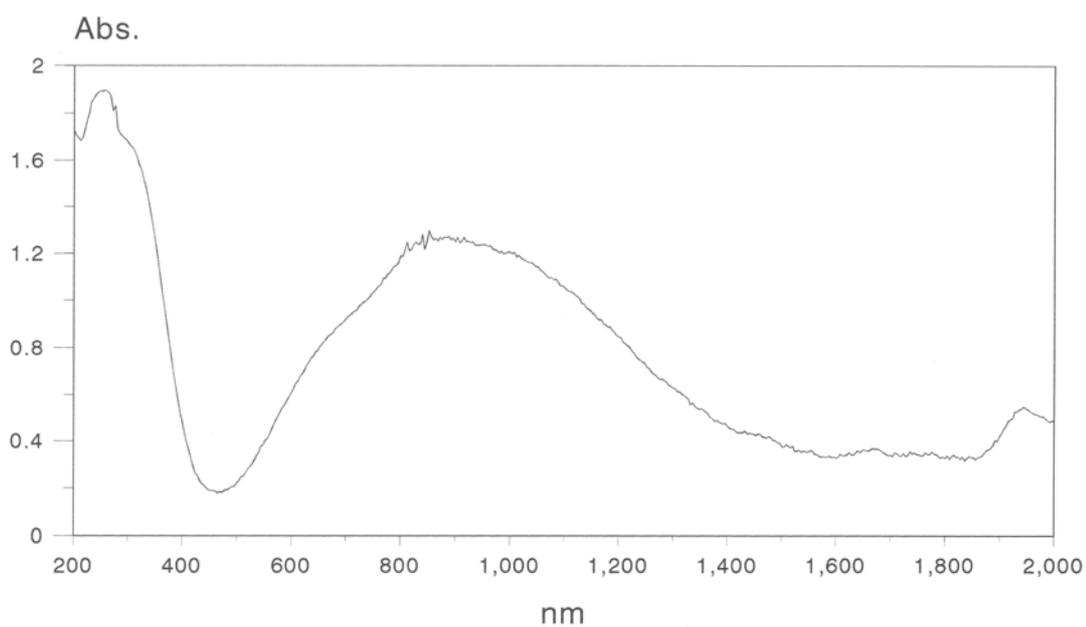


Figura 71. Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

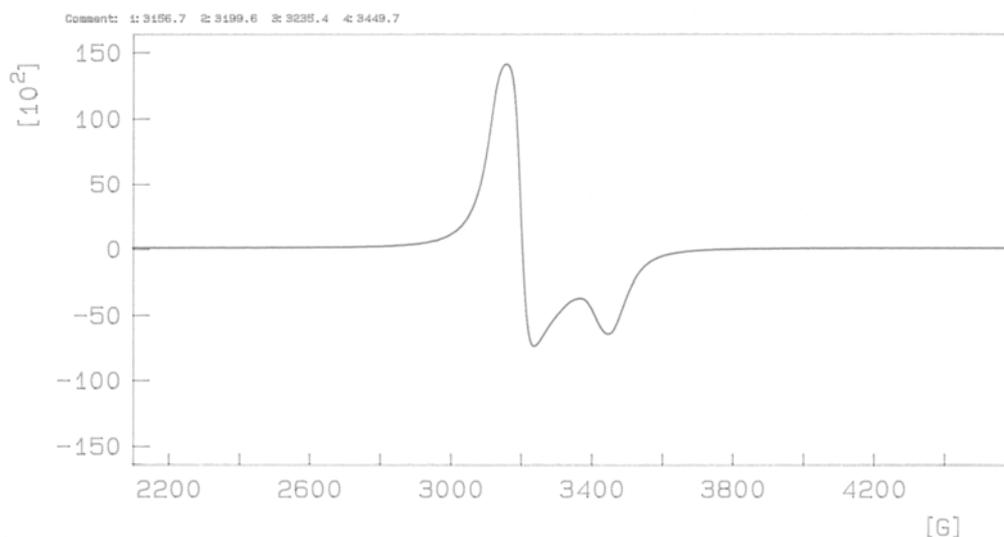
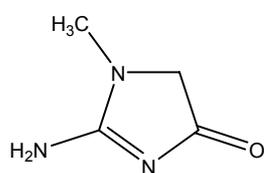


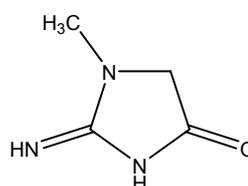
Figura 72. Espectro RSE de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hbim})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Compuestos tipo $\text{M}(\text{pmda})(\text{creatinina})$.

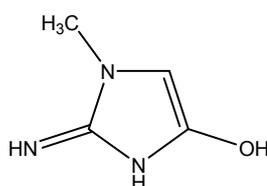
La reacción de quelatos metálicos de pmda con imidazol y ligandos análogos permite considerar la posibilidad de obtener complejos con mezcla de ligandos conteniendo pmda y diversos ligandos biológicos que puedan ejercer funciones coordinantes análogas al imidazol. En este amplio contexto, nos planteamos la posibilidad de obtener complejos conteniendo creatinina [62] como ligando auxiliar. Este bioligando, indicativo del funcionamiento renal, puede adoptar las fórmulas tautoméricas:



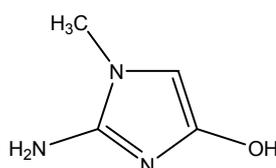
A



B



C



D

La forma A de la creatinina es la que se encuentra coordinada en el compuesto $[\text{Cu}(\text{crea})_2\text{Cl}_2]$, con estructura tetraédrica distorsionada [63]. Esta forma es particularmente interesante porque la coordinación al metal por el nitrógeno heterocíclico no metilado permite a este ligando actuar como dador de hidrógeno por su grupo amino primario exocíclico o como aceptor de hidrógeno por su oxígeno carbonílico. Se han obtenido complejos de tipo $\text{M}(\text{pmda})(\text{crea}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$.

(Creatinina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) monohidrato.

El derivado de cobre conteniendo pmda y crea conduce a un análisis elemental (C = 40.26, H = 4.95, N = 17.03%) acorde con la fórmula $\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CuN}_5\text{O}_6$, C = 40.34, H = 4.59, N = 16.80%).

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ (tabla 18). La tabla 19 muestra los datos de distancias de enlace y ángulos del entorno del metal, así como de los enlaces de hidrógeno que se establecen en el cristal.

La estructura cristalina de este compuesto revela que el átomo de cobre está coordinado por el quelante pmda y el ligando crea, quedando el agua relegada del entorno del metal (figura 73). Las distancias de enlace corresponden a un entorno de tipo 4+1, donde el quelante pmda origina tres de los cuatro enlaces más cortos y el enlace más largo, de tipo Cu-O(carboxilato), mientras que la creatinina origina un enlace Cu1-N1 de 1.967(2) Å comparable al establecido (1.982(2) Å) para el complejo tetraédrico $[\text{Cu}(\text{crea})_2\text{Cl}_2]$. Es interesante observar la coordinación de crea en *trans* al enlace Cu-N(amino alifático de pmda) con un ángulo de enlace N-Cu-N casi lineal (176.2(1)°). Este

valor es seguido por el del ángulo O21-Cu1-N12, mucho menor y que implica a los otros dos dadores de entre los cuatro más próximos al metal ($133.0(1)^\circ$). Esta situación representa una severa distorsión de un entorno de pirámide de base cuadrada, donde el enlace Cu1-O11 representaría la unión del metal con el ligando apical, hacia una bipirámide trigonal, como revela el valor de $\tau = 100(176.15-133.04)/60 = 71.85\%$ ($\tau = 0\%$ para la pirámide de base cuadrada y 100% para la bipirámide trigonal). La razón por la cual se produce este entorno, más favorable para el ion reducido cobre(I) que para el cobre(II), puede estar en la interacción intramolecular interligandos que representa el enlace de hidrógeno N3-H32 \cdots O11, con distancia D \cdots A de 2.79 \AA y ángulo D-H-A de 155° . Es importante notar que, de las dos posibilidades para el tautómero A de crea antes apuntadas, la observada es la única viable para generar una interacción intramolecular interligandos por puente de hidrógeno entre la creatinina (dadora y aceptora) y el ligando pmda (que sólo puede implicarse como aceptor de hidrógeno). Asimismo, parece razonable pensar que esta interacción orienta al ligando crea de manera que se minimizan los factores estéricos asociados a la presencia de su oxígeno carbonílico. Los cálculos revelan que el ángulo diedro definido por el plano del anillo de crea y el plano medio del anillo quelato implicando al oxígeno apical O11 es de sólo 15.3° .

En comparación con lo observado para el quelato de cobre(II) con pmda y para el compuesto ternario incluyendo, además, imidazol como ligando auxiliar, la conformación del quelante pmda en su complejo ternario de cobre y creatinina representa una evolución desde la referida configuración *mer*-N₂O+O(apical), en donde ambos nitrógenos y un oxígeno carboxilato ocupan posiciones ecuatoriales en el entorno del metal, hacia una situación algo distinta, próxima al entorno de bipirámide trigonal, donde el nitrógeno terciario no heterocíclico de pmda y el nitrógeno dador de crea ocupan posiciones *trans*-apicales, mientras el nitrógeno heterocíclico y dos oxígenos carboxilato de

pmda satisfacen las posiciones ecuatoriales. Esta disposición del quelante tetradentado trípode pmda debe representar tensiones en los anillos quelato que, no pudiendo relajarse distanciando al átomo N(amino alifático) del metal, opta por relegar uno de los dadores O(carboxilato) hacia una posición distal en el conjunto de los dadores ecuatoriales (N(heterocíclico)+dos O(carboxilato)). Por consiguiente, el valor de τ en este compuesto debe entenderse más bien como reflejo de una coordinación de bipirámide trigonal distorsionada, con una desviación hacia la pirámide de base cuadrada del 28.15%.

Tabla 18. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

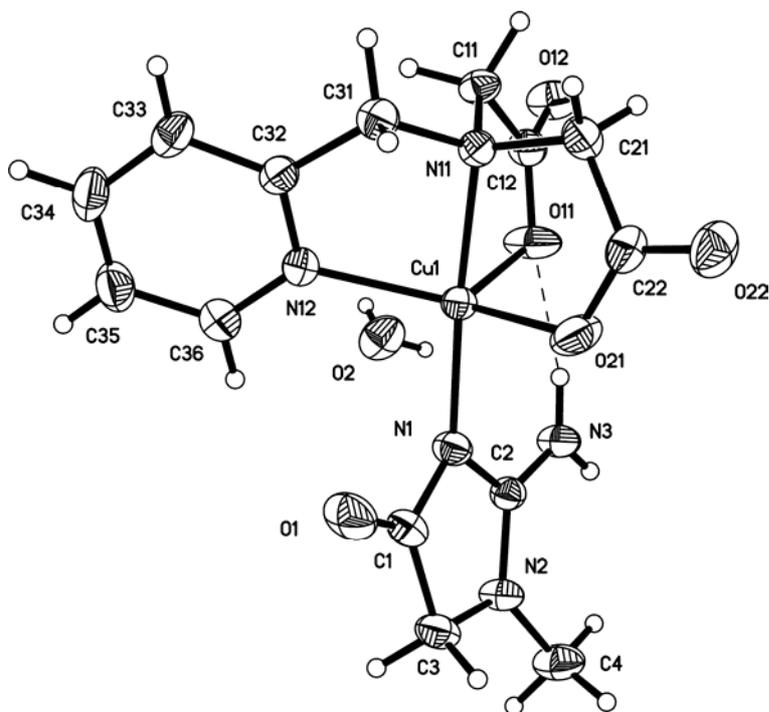
Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{19} \text{Cu N}_5 \text{O}_6$
Peso molecular	416.88
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	8.1056(5)
b (Å)	13.0990(8)
c (Å)	16.2250(9)
α (°)	90
β (°)	93.4970(10)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1719.49(18)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.610
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.313
F(000)	860
Dimensiones del cristal (mm³)	0.49 x 0.37 x 0.23
Reflexiones medidas / independientes	10519 / 3967
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	3967 / 0 / 244
Bondad del ajuste sobre F²	1.004
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0281$, $wR_2 = 0.0759$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e⁻Å⁻³)	0.201 y -0.445

Tabla 19. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(pmda)(crea)] · H₂O.

Cu(1)-N(1)	1.967(1)	N(1)-Cu(1)-O(21)	93.09(6)
Cu(1)-O(21)	1.983(1)	N(1)-Cu(1)-N(11)	176.15(6)
Cu(1)-N(11)	2.022(1)	O(21)-Cu(1)-N(11)	84.52(6)
Cu(1)-N(12)	2.033(1)	N(1)-Cu(1)-N(12)	101.26(6)
Cu(1)-O(11)	2.150(1)	O(21)-Cu(1)-N(12)	133.04(6)
		N(11)-Cu(1)-N(12)	82.56(6)
		N(1)-Cu(1)-O(11)	97.07(5)
		O(21)-Cu(1)-O(11)	107.87(7)
		N(11)-Cu(1)-O(11)	80.84(5)
		N(12)-Cu(1)-O(11)	114.23(6)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(3)-H(31)...O(12)#1	0.86	1.99	2.840(2)	170.3
N(3)-H(32)...O(11)	0.86	1.99	2.792(2)	154.9
O(2)-H(2A)...O(22)#2	0.68(3)	2.13(3)	2.793(2)	170(3)
O(2)-H(2B)...O(22)#1	0.88(3)	2.10(3)	2.974(2)	172(2)

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

Figura 73. Unidad asimétrica de [Cu(pmda)(crea)] · H₂O.

La estructura del cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ puede describirse mediante la asociación de pares de unidades complejas por dos enlaces de hidrógeno de tipo $\text{N3-H31} \cdots \text{O12}^{\#1}$, relacionados por la operación de simetría $\#1 = -x, -y+1, -z+1$, con una distancia $\text{D} \cdots \text{A}$ de 2.84 Å y un ángulo D-H-A casi lineal, de 170° (figura 74). Pares de moléculas asociadas de ese modo se conectan por otros enlaces de hidrógeno implicando a la molécula de agua y a dos átomos de oxígeno de sendas unidades complejas como aceptores, de modo que resulta un entramado 3D.

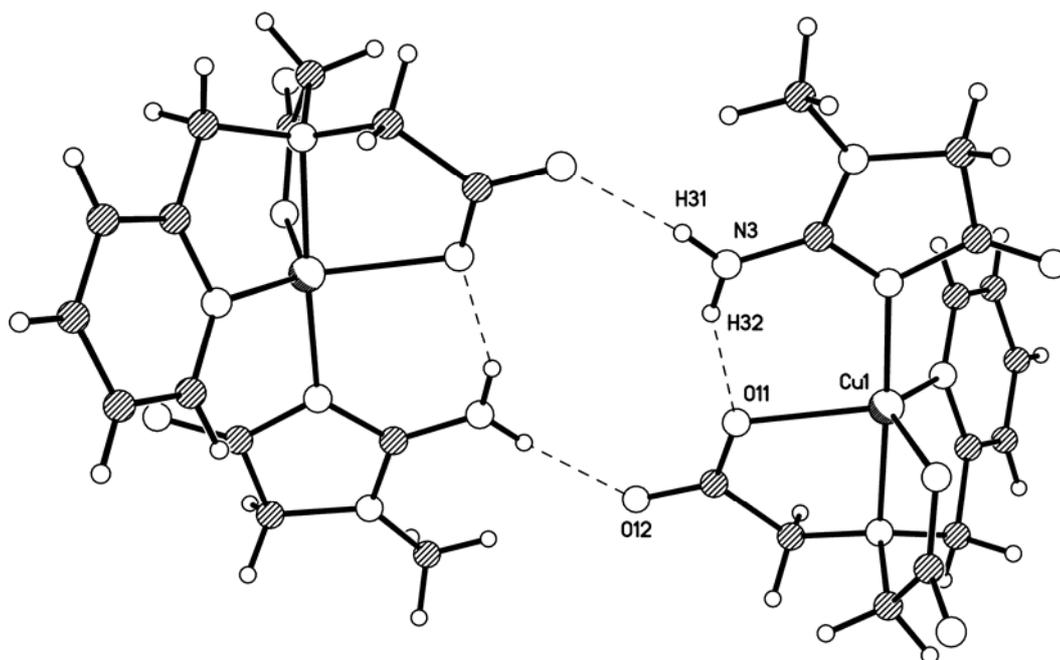


Figura 74. Asociación de un par de complejos $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})]$ por enlaces de hidrógeno intermoleculares.

El análisis termogravimétrico (figura 75) de una muestra (7.472 mg) de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ consiste en una primera etapa de pérdida de peso, entre 60 y 135 °C, separada de otras cuatro etapas adicionales, entre 205 y 475 °C. Los espectros IR de los gases emitidos revelan que en la primera etapa sólo se pierde agua, lo que ocurre en una magnitud que conduce a una fórmula TG $\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea}) \cdot 0.93\text{H}_2\text{O}$ (calculado = 4.031%, experimental: 4.019%) muy próxima a la fórmula establecida por análisis elemental y por el estudio cristalográfico. Las restantes etapas producen H_2O y CO_2 , además de NH_3 (etapa 2) o este gas junto con óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2) y CO . En la última etapa de pirólisis (370-475 °C, pérdida de peso 31.00%) se desprenden todos estos gases junto con CH_4 . El residuo debe ser CuO (experimental = 20.175%, calculado = 19.139%). La naturaleza de los gases desprendidos en las etapas pirolíticas del producto anhidro hace pensar en un marcado solapamiento de la descomposición de los ligandos orgánicos, destacando la formación de NH_3 , en el curso de todas ellas, y la de CH_4 , sólo en la última.

El espectro FT-IR (figura 76) de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ es espectacularmente rico en bandas. En la zona de más altas energías (cm^{-1}) se observa una intensa y ensanchada absorción, de la que sobresalen distintas bandas. Los picos a 3544 y 3376 deben asignarse al modo de tensión antisimétrico del agua que, de algún modo, se resuelve en dos bandas como consecuencia de efectos de la simetría del cristal. El máximo de absorción a 3246 es debido a la tensión antisimétrica del grupo amino exocíclico de crea. Esta banda presenta un hombro, próximo a 3200, que debe incluir la contribución del modo simétrico de tensión del agua y del referido grupo amino. Próximos a 3000 se observan picos asignables a la tensión del enlace C-H aromático (3033, 3001), a la tensión antisimétrica de CH_3 (2967) y al correspondiente modo de CH_2 (2942). El grupo carbonílico de crea produce un pico definido a 1730, mientras la deformación de tijera del grupo amino exocíclico absorbe a 1683. El

origen de la banda con máxima absorción a 1612, y hombros 1653 y 1590, es bastante complejo, incluyendo probablemente dos modos esqueléticos asociados al anillo piridínico de pmda, la deformación de tijera del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. El origen de otro pico a 1504 debe ser, también, esquelético. La tensión simétrica de grupos carboxilato produce un pico definido a 1392. La deformación de los enlaces C-H aromáticos fuera del plano del anillo piridínico debe ser responsable de un pico de intensidad media a 736. Este espectro IR está de acuerdo con la presencia de agua, pmda y crea en la composición del compuesto.

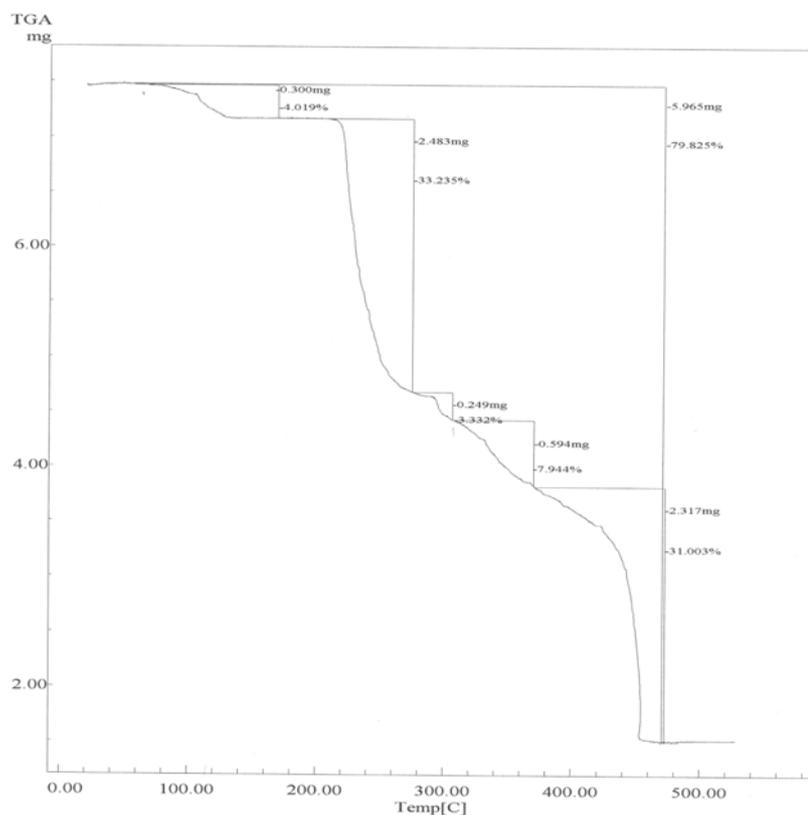


Figura 75. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

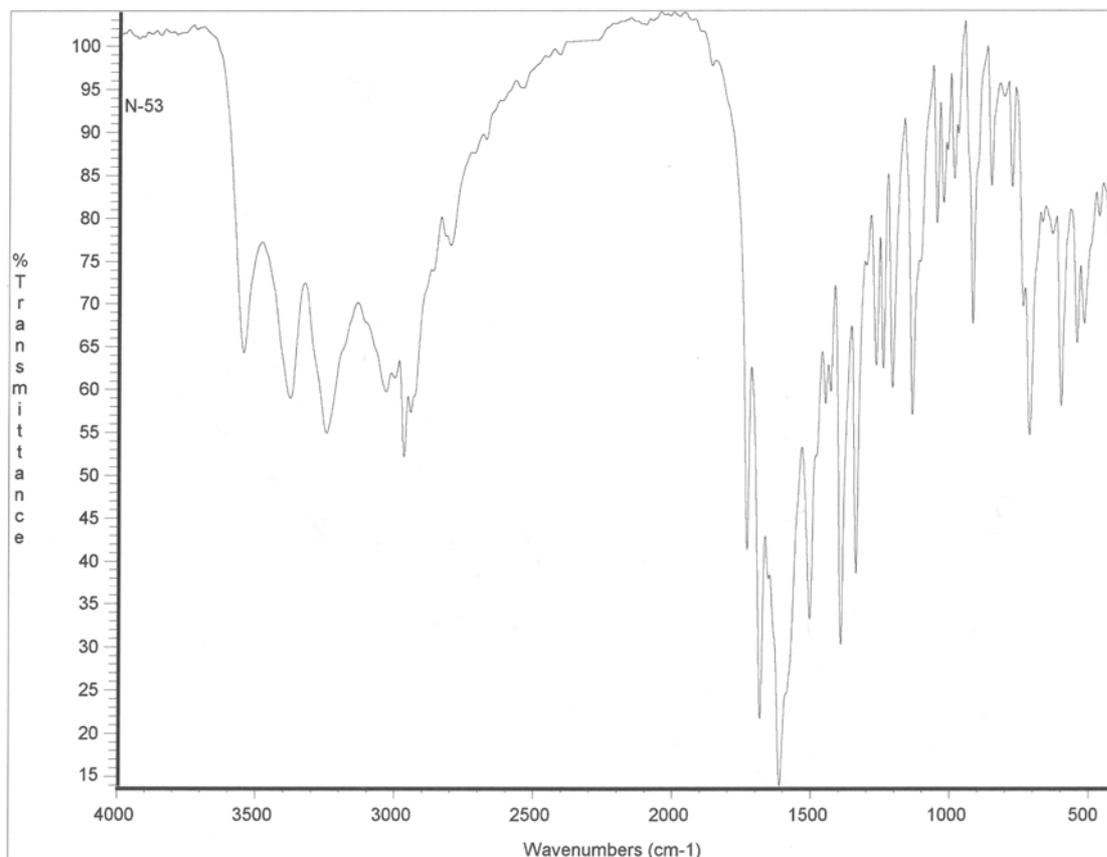


Figura 76. Espectro FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El cromóforo CuN_3O_2 , con geometría próxima a una bipirámide trigonal distorsionada, produce un espectro electrónico (figura 77) con una ensanchada y bastante simétrica banda, con máximo en 11125 cm^{-1} . Es interesante observar el espectro RSE de tipo axial invertido (figura 78) con $g_{//} = 2.03 < g_{\perp} = 2.20$, lo que está de acuerdo con la simetría del entorno de coordinación y además, revela interacciones magnéticas entre átomos de cobre vecinos que mantienen sus ejes moleculares locales completamente desalineados [61]. El estado fundamental del cobre(II) en $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ debe ser $d_{x^2-y^2}$. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Cu}} = 1.81 \text{ MB}$.

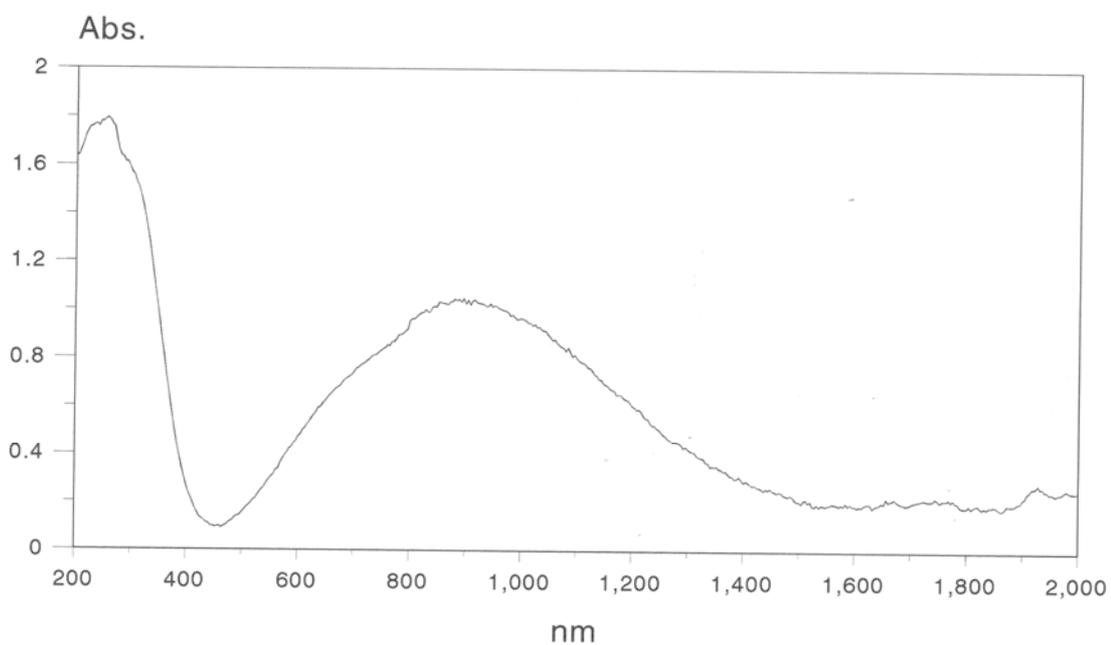


Figura 77. Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

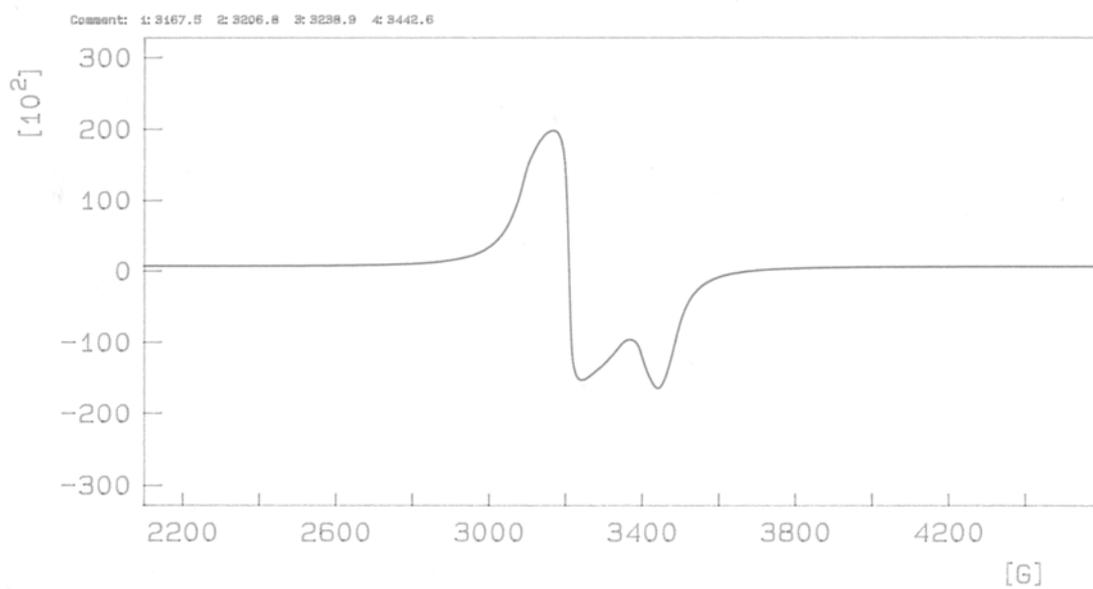


Figura 78. Espectro RSE de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

***(Aqua)(creatinina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(II)
monohidrato.***

El análisis elemental del derivado de cobalto(II) conteniendo pmda y crea (calculado para $C_{14}H_{20}CoN_5O_7$: C = 39.17, H = 4.70, N = 16.31%) se corresponde razonablemente con los datos experimentales (C = 38.58, H = 5.36, N = 15.99%) de una fórmula dihidrato, de tipo $Co(pmda)(crea) \cdot 2H_2O$.

El compuesto cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$, del sistema monoclinico (tabla 20), al igual que el análogo de cobre(II). Sin embargo, se trata de un compuesto dihidrato cuya unidad asimétrica (figura 79) se corresponde con la fórmula $[Co(pmda)(crea)(H_2O)] \cdot H_2O$, es decir con un compuesto octaédrico en vez de pentacoordinado (tabla 21). El entorno de coordinación del cobalto(II) es algo asimétrico, como cabe esperar del leve efecto Jahn-Teller que afecta a la configuración $3d^7$ de alto espín, estando integrado por cuatro dadores del ligando tetradentado trípode pmda, el nitrógeno tipo imidazólico de creatinina y un ligando aqua. Es interesante observar, en este entorno, la disposición del dador N41 de crea en *trans* al enlace Co1-N1 (amino terciario) de pmda, mientras el ligando aqua (O1) ocupa la posición *trans* a un oxígeno carboxilato (O21). También puede observarse que los dos ángulos *trans* implicando a estos dadores (de $170.0(1)$ y $176.5(1)^\circ$) son significativamente más próximos al ángulo llano que aquel que implica un oxígeno carboxilato (O11) y el nitrógeno piridínico (N2) de pmda ($155.1(1)^\circ$). No menos interesante resulta observar que el enlace Co-N(crea) es más corto que ambos enlaces Co-N(pmda), siendo también destacable que el enlace más largo es Co1-N1(amino terciario) de pmda.

Tabla 20. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{14} \text{H}_{21} \text{Co N}_5 \text{O}_7$
Peso molecular	430.29
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a (Å)	7.3419(6)
b (Å)	8.2104(7)
c (Å)	29.029(2)
α (°)	90
β (°)	90.420(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	1749.8(2)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.633
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.031
F(000)	892
Dimensiones del cristal (mm³)	0.23 x 0.16 x 0.09
Reflexiones medidas / independientes	11254 / 4135
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4135 / 0 / 328
Bondad del ajuste sobre F²	0.840
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0411$, $wR_2 = 0.0577$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.437 y -0.337

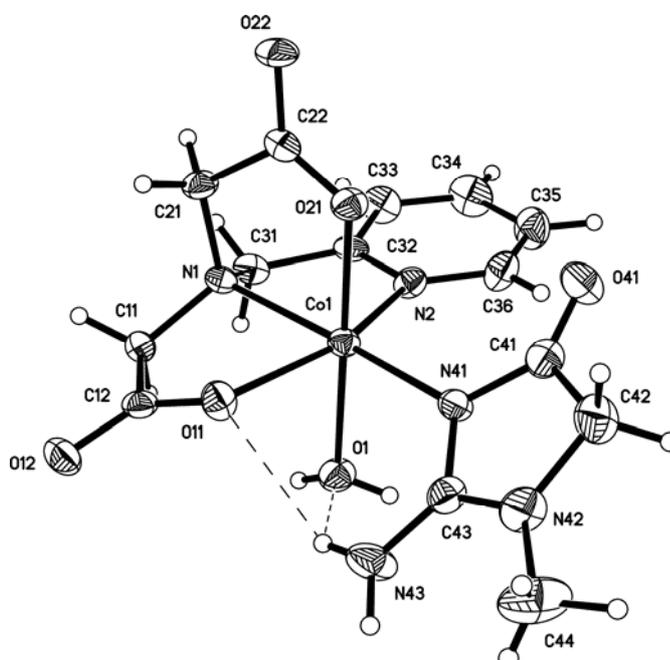


Figura 79. Unidad asimétrica de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Molécula de agua no coordinada omitida por claridad.

Tabla 21. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en el compuesto $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Co(1)-O(21)	2.044(2)	O(21)-Co(1)-N(41)	93.57(7)
Co(1)-N(41)	2.110(2)	O(21)-Co(1)-O(11)	97.29(6)
Co(1)-O(11)	2.121(2)	N(41)-Co(1)-O(11)	93.97(7)
Co(1)-N(2)	2.133(2)	O(21)-Co(1)-N(2)	88.11(7)
Co(1)-O(1)	2.144(2)	N(41)-Co(1)-N(2)	110.00(8)
Co(1)-N(1)	2.185(2)	O(11)-Co(1)-N(2)	155.11(8)
		O(21)-Co(1)-O(1)	176.50(8)
		N(41)-Co(1)-O(1)	89.29(8)
		O(11)-Co(1)-O(1)	84.50(7)
		N(2)-Co(1)-O(1)	89.03(8)
		O(21)-Co(1)-N(1)	82.17(7)
		N(41)-Co(1)-N(1)	169.98(8)
		O(11)-Co(1)-N(1)	77.67(7)
		N(2)-Co(1)-N(1)	79.04(8)
		O(1)-Co(1)-N(1)	95.32(8)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2)	0.80(3)	1.87(3)	2.670(3)	176(3)
O(1)-H(1B)...O(22)#1	0.93(3)	1.90(3)	2.826(3)	174(3)
N(43)-H(43A)...O(12)#2	0.89(3)	2.01(3)	2.885(3)	166(3)
N(43)-H(43B)...O(1)	0.89(3)	2.42(3)	3.073(4)	131(2)
N(43)-H(43B)...O(11)	0.89(3)	2.32(3)	2.955(3)	129(2)
O(2)-H(2A)...O(12)#3	0.86(3)	1.91(3)	2.770(3)	176(3)
O(2)-H(2B)...O(41)#1	0.76(3)	2.02(4)	2.773(3)	170(4)

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

Interacciones- π,π de apilamiento en $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y+1, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.92/ 0.03
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.78 / 15.14
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.78 / 15.14
Piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+2, -y+1, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.91/ 0.03
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.44 / 28.25
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.44 / 28.25

La comparación de las estructuras octaédricas de los quelatos de cobalto(II) con pmda, en ausencia o en presencia de creatinina, revelan que el ligando auxiliar crea se coordina selectivamente en *trans* al enlace Co-N(amino alifático de pmda), es decir, comportándose como cabría esperar para un ligando imidazólico. Esta circunstancia es comparable, por ejemplo, a lo observado en los complejos ternarios de níquel(II) o de cinc(II) con pmda e imidazol (figuras 59 y 63, respectivamente). La conformación del quelante pmda en $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ debe describirse como *fac*-NO₂+N(h). Es oportuno plantearse la interesante cuestión que suscita los diferentes entornos de coordinación de los complejos de cobre(II) y de cobalto(II) con pmda y con creatinina como ligando auxiliar. Curiosamente, la incorporación de creatinina al entorno del quelato de cobre(II) preserva la pentacoordinación establecida para el compuesto análogo en ausencia de este ligando auxiliar, aunque con las diferencias apuntadas en lo relativo a la distorsión de sendos entornos pentacoordinados. Estas circunstancias se explican, por una parte, considerando la plasticidad que caracteriza a los entornos de coordinación del cobre(II), y de otra, observando el reconocimiento molecular descrito entre el quelato Cu(II)-pmda y crea (enlace de coordinación más enlace de hidrógeno intramolecular interligandos). Sin embargo, tal situación no parece trasladable a complejos de cobalto(II), con configuración 3d⁷, que se caracterizan por un entorno octaédrico de espín desapareado razonablemente estable. No parece posible sostener una situación octaédrica en la que crea origine un enlace Co-N(crea) reforzado por una interacción de enlace de hidrógeno intramolecular análoga a la descrita para el compuesto de cobre(II), dado que esto conllevaría una disposición menos favorable del grupo carbonilo del ligando auxiliar. Otra alternativa sería la obtención de un compuesto tetraédrico de cobalto(II), lo que debe descartarse por representar un cúmulo de tensiones en pmda, cuando no una disminución de su denticidad, hasta actuar de forma tridentada, para permitir la incorporación monodentada del ligando auxiliar. No debe olvidarse que,

además, la estabilización de un entorno tetraédrico es bastante menos importante que la de un entorno octaédrico. La estructura establecida (figura 79) revela que la mejor opción es la formación de un compuesto octaédrico donde la libertad de giro del enlace Co-N(crea) permite reforzar esta unión con un enlace de hidrógeno bifurcado, que asocia un hidrógeno del grupo amino exocíclico de crea con un oxígeno carboxilato de pmda y el oxígeno del ligando aqua.

El entorno de coordinación de esta molécula es significativamente diferente al descrito para el compuesto de cobre(II), no sólo en lo referente al número de coordinación del metal, si no también al modo en que la creatinina se reconoce con el quelato metal-pmda. En el caso que nos ocupa, este proceso representa, al menos en el cristal, la formación del enlace coordinado Co1-N41(crea), además de la implicación de un hidrógeno del grupo amino exocíclico de crea en la formación de un enlace de hidrógeno bifurcado, N43-H43B \cdots O1(aqua) + N43-H43B \cdots O11(pmda).

La cohesión del cristal se consigue formando macroestructuras 2D de moléculas complejas asociadas por enlaces de hidrógeno (figura 80a) implicando también al agua no coordinada, de manera que orientan el anillo piridínico de los ligandos pmda hacia ambas superficies externas. Estas macroestructuras bidimensionales se superponen en el cristal de tal modo que los anillos piridínicos de los ligandos pmda resultan implicados en multiapilamientos asimétricos en el sentido del eje *a* (figura 80b). El anillo piridínico de cada ligando pmda participa de dos interacciones- π,π con otros tantos anillos piridínicos de ligandos pmda adyacentes, dispuestos prácticamente en paralelo ($\alpha = 0.03^\circ$). Las distancias centroide-centroide en estos apilamientos son prácticamente de la misma magnitud ($3.91 \pm 0.01 \text{ \AA}$), pero los ángulos de deslizamiento $\beta = \gamma$ son (15.14 ó 28.25°) inversamente

proporcionales a las distancias entre los anillos apilados ($d_{\pi,\pi} = 3.78$ ó 3.44 Å, respectivamente).

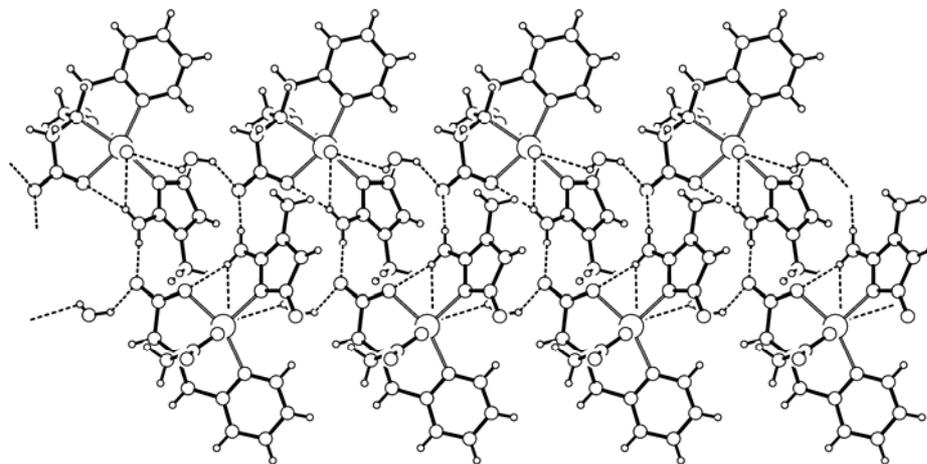


Figura 80a. Macroestructuras 2D en el compuesto $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, estabilizadas por enlaces de hidrógeno.

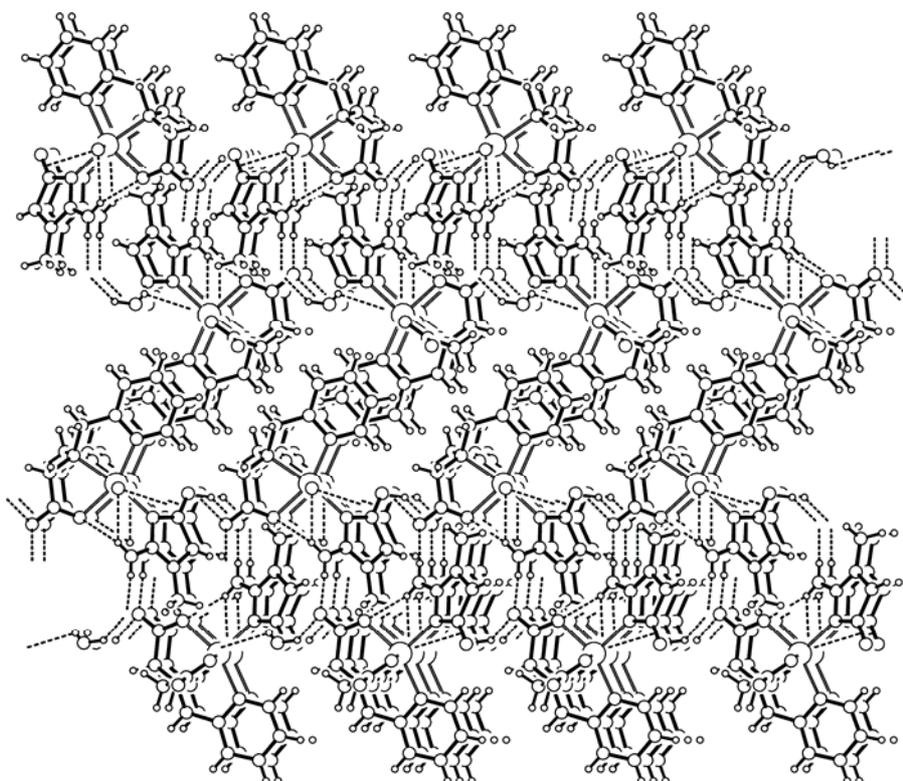


Figura 80b. Contribución de interacciones- π,π entre anillos piridínicos de pmda en multiapilamiento que cohesionan la superposición de láminas 2D, en el cristal de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico de una muestra de 8.23 mg (figura 81) presenta una primera etapa de pérdida de peso (80-215 °C) en la que sólo se pierde agua, en proporción (8.835%) bastante próxima a lo calculado (8.393%) para la eliminación del agua no coordinada y del ligando aqua. La práctica totalidad de pérdida de peso en esta etapa ocurre por debajo de 180 °C. A partir de 250 °C se inicia la descomposición pirolítica de los ligandos orgánicos, en dos etapas (250-370 y 370-430 °C) con desprendimiento de CO₂, H₂O, NH₃, CH₄ y CO o de estos gases más N₂O, NO y NO₂. El residuo (a 430°C) debe ser Co₂O₃ (experimental 19.137%, calculado 19.319%).

El espectro FT-IR (figura 82) de una muestra sólida de [Co(pmda)(crea)] · H₂O presenta una intensa y ensanchada absorción (cm⁻¹) entre 2800 y 3800, de la que sobresalen varios picos, seguida de una zona transparente hasta unos 1900, donde se suceden un importante número de bandas más o menos solapadas, pero con picos bastante definidos. El análisis de este espectro permite identificar bandas de los modos de tensión antisimétrica (3442) y simétrica (3317) de agua, así como de la correspondiente deformación de tijera (1604). El grupo carbonilo de crea absorbe a 1703. El grupo amino exocíclico de crea da también las tensiones antisimétrica (3394) y simétrica (3351) y la deformación de tijera (1660). Los modos de tensión antisimétrica y simétrica de los grupos carboxilato de pmda producen un pico a 1579 y una banda a 1402 o a 1340, respectivamente. Es interesante observar la presencia de al menos dos bandas asignables al modo de tensión simétrica de grupos carboxilato, un modo de tensión, que se caracteriza por la ausencia de influencias del entorno, para el que cabe esperar una banda próxima a 1385±10. Así, esta banda se observa en los espectros de compuestos análogos de cobre o cinc a 1392 o 1386, respectivamente.

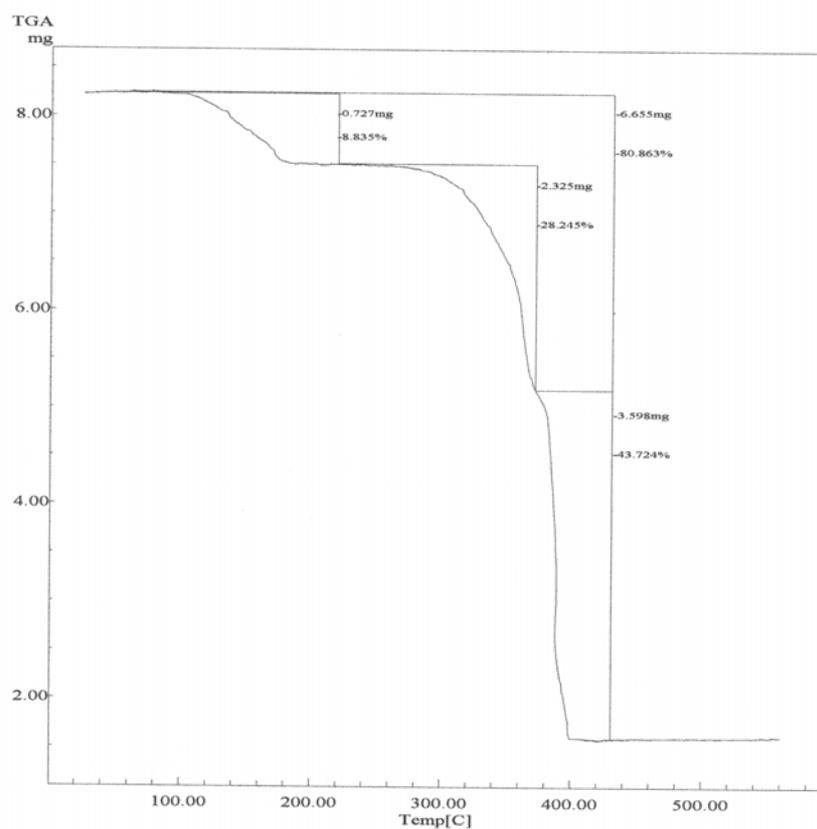


Figura 81. Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

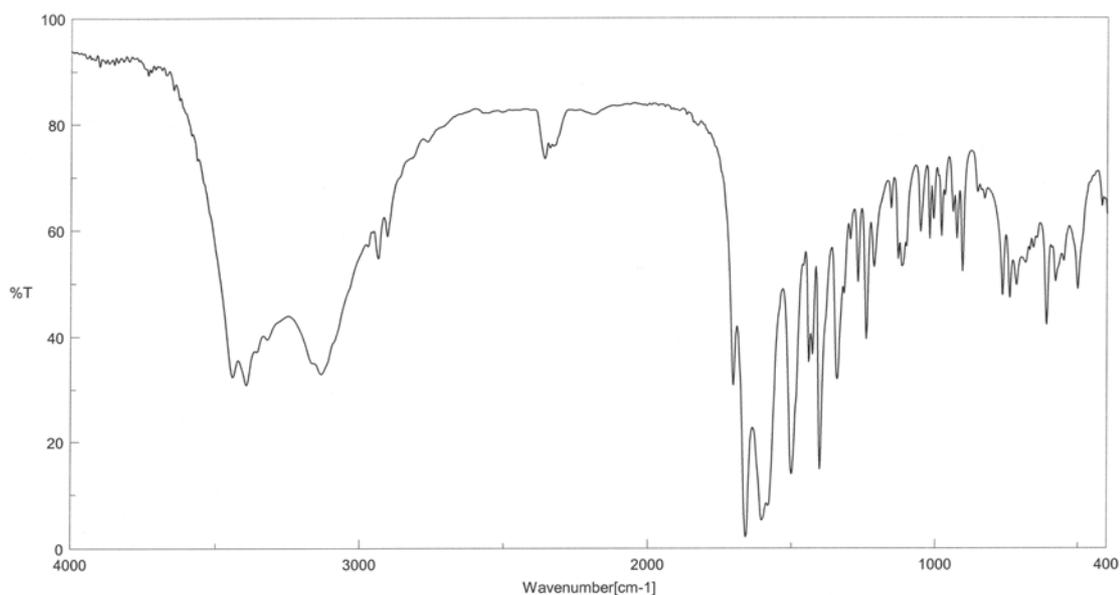


Figura 82. Espectro FT-IR de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 83) muestra las bandas características de un cromóforo de cobalto(II) en un entorno octaédrico (CoN_3O_3), con bandas debidas a transiciones electrónicas desde su estado fundamental ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. En él destaca una banda ν_1 a 1140 nm (8772 cm^{-1}) muy ensanchada, debida a la transición a ${}^4\text{T}_{2g}$, junto con otras dos bandas solapadas, una ν_2 con máximo hacia 600 nm (16666 cm^{-1}) debida a la transición a ${}^4\text{A}_{2g}$ y otra ν_3 centrada a 478 nm (20920 cm^{-1}) que se asigna a la transición ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Estos datos permiten estimar un valor de Δ_o muy próximo a 7900 cm^{-1} y un valor de B' de 752 cm^{-1} , lo que representa un parámetro nefelauxético $\beta = 0.77$, acorde con la naturaleza marcadamente iónica de los enlaces metal-ligando en el compuesto. También puede observarse el valor similar de Δ_o en el quelato de cobalto(II) y pmda con ausencia o presencia de creatinina, lo que puede atribuirse a la imprecisión con que se determina el máximo de la banda ν_2 (estimado en ambos casos con el mismo valor). El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Co}} = 4.93 \text{ MB}$

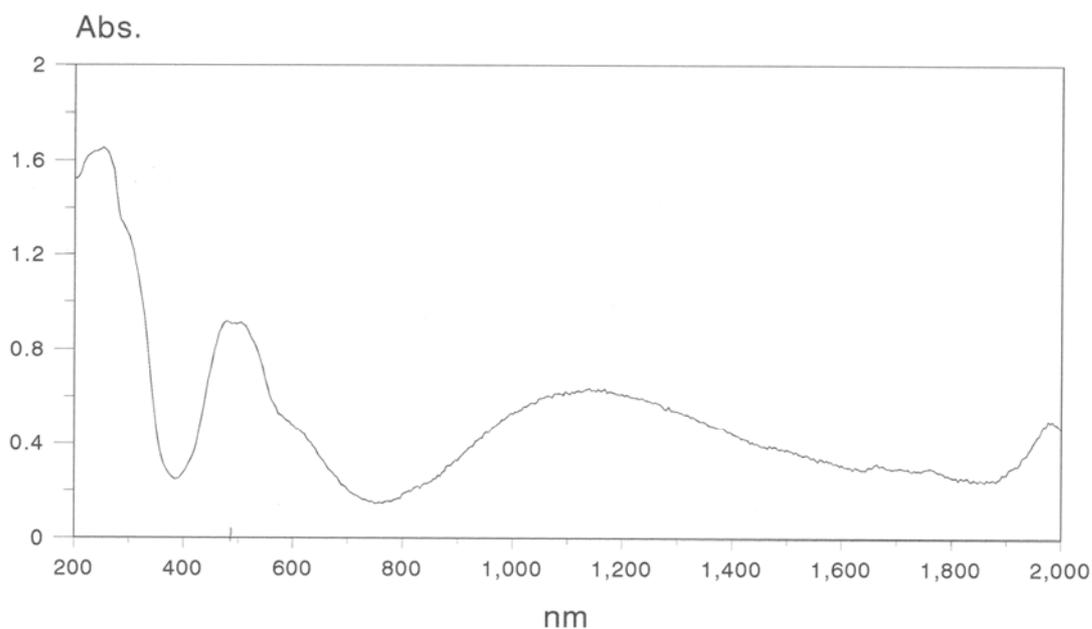


Figura 83. Espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{crea})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

(Creatinina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cinc(II) monohidrato.

Los resultados experimentales del análisis elemental de un compuesto con fórmula $Zn(pmda)(crea) \cdot nH_2O$ (C = 39.59, H = 4.92, N = 16.44%) se corresponden con lo calculado para $n = 1.5$ (C = 39.41, H = 4.49, N = 16.41%). El contenido de agua determinado por termogravimetría (experimental 6.184%) es también acorde con lo esperado para un compuesto sesquihidrato (calculado 6.333%). Sin embargo, la fórmula determinada por el estudio cristalográfico establece un estado monohidrato y, por tanto, no puede descartarse que la muestra analizada en su composición elemental y por termogravimetría contuviera la humedad apropiada para conducir al referido estado de hidratación superior ($n = 1.5$).

La tabla 22 muestra los datos correspondientes al citado estudio cristalográfico, que revelan que, nuevamente, estamos ante un cristal monoclinico, de grupo espacial $P2_1/c$. Los datos de distancias y ángulos de enlace correspondientes a este nuevo compuesto de coordinación se incluyen en la tabla 23. La figura 84 muestra la unidad asimétrica de este cristal, compuesta por el complejo molecular $[Zn(pmda)(crea)]$ y una molécula de agua no coordinada. El entorno de coordinación en este complejo es muy similar al descrito con anterioridad para el compuesto análogo de cobre(II), no sólo en lo relativo al entorno del metal si no también en lo que se refiere al modo de coordinación de la creatinina al cinc(II) y al refuerzo de esta coordinación mediante el enlace de hidrógeno intramolecular interligando $N12-H12A \cdots O3$, que vincula al grupo amino exocíclico de crea con un oxígeno carboxilato de pmda. Un examen más exhaustivo de ambas estructuras revela que se trata en ambos casos de entornos de tipo 4+1, donde la distancia más larga corresponde al enlace Zn-N(amino alifático de pmda) o Cu-O(carboxilato) implicado en el enlace de hidrógeno intramolecular interligandos, según cada caso.

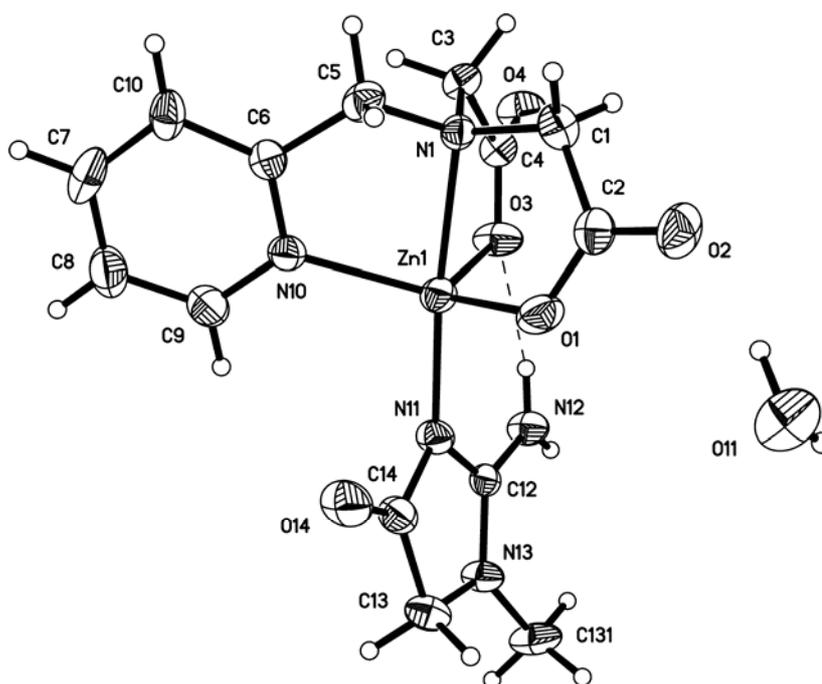


Figura 84. Unidad asimétrica de $[Zn(pmda)(crea)] \cdot H_2O$.

Con fines comparativos, en lo que se refiere a la geometría de los entornos de coordinación, asumiendo que la estructura del complejo de cinc procede de la distorsión de una supuesta pirámide de base cuadrada, en la que el oxígeno carboxilato O3 (implicado en el enlace de hidrógeno intramolecular) representara el dador apical, a partir de los ángulos *trans* N1-Zn1-N11 (174.02°) y O1-Zn1-N10 (122.31°) se tendría un valor $\tau = 86.18\%$ ($\tau = 71.85\%$ para el compuesto análogo de cobre). Sobre esta base, resulta que el compuesto de cinc estaría más próximo a la geometría de bipirámide trigonal ($\tau = 100\%$) de la que se desvía un 13.82% (28.15% para el derivado de Cu) hacia la pirámide de base cuadrada. El origen de la geometría del compuesto ternario de cinc(II) con pmda y crea debe racionalizarse considerando que, en este caso, el ion metálico es de no-transición, lo que confiere propiedades isotrópicas a su entorno. Cabe pensar que la creatinina desarrolla en este compuesto el reconocimiento molecular más favorable para reforzar su coordinación con el enlace de hidrógeno intramolecular, al tiempo que minimiza el factor estérico asociado al

grupo carbonílico del ligando auxiliar. Las tensiones acumuladas en el quelante pmda se minimizan, en este compuesto, relajando el enlace Zn-N(amino alifático) de pmda, lo que debe entenderse como consecuencia del carácter de ácido intermedio de Pearson que, por su tamaño, corresponde al ion cinc(II). Es sabido que el cobre(II) también se incluye entre los ácidos intermedios de Pearson, aunque situado más próximo a la frontera que separa a este tipo de cationes de los denominados ácidos blandos. Es por esto que el cobre(II) recurre a distanciar uno de los dadores más duros de pmda (un oxígeno carboxilato) para relajar las tensiones del ligando quelante en el compuesto ternario con crea como ligando auxiliar.

Los datos de enlaces de hidrógeno revelan que, en ambos compuestos, el grupo amino exocíclico de crea invierte uno de sus átomos de hidrógeno en la interacción intramolecular interligandos con un oxígeno carboxilato coordinado de pmda, y el otro, en la formación de un enlace de hidrógeno con el oxígeno “carbonílico” del mismo grupo carboxilato, pero de una unidad adyacente. Asimismo, los hidrógenos de la molécula de agua asocian dos moléculas complejas adyacentes mediante sendos enlaces de hidrógeno con el átomo de oxígeno carbonílico del grupo carboxilato de pmda no implicado en la asociación intramolecular interligandos (figura 85). Por consiguiente, en lo relativo a la construcción del cristal, puede verse que los compuestos $[M(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu}$ o Zn) son isotípicos.

El análisis termogravimétrico de una muestra (5.889 mg) de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{crea})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 86) revela una primera etapa de pérdida de peso (60-170 °C, 6.184%), que se corresponde sólo con la pérdida de agua, en proporción próxima a lo calculado para $1.5\text{H}_2\text{O}$ (6.333%). Por encima de 240 °C, se suceden tres etapas (240-345, 345-430 y 430-575 °C) correspondientes a la pirólisis solapada de los ligandos orgánicos. En la primera de ellas se desprende

CO₂, H₂O y NH₃, en la siguiente se observan estos tres gases más N₂O, CH₄ y CO, mientras en la tercera se identifica la formación de todos estos gases más NO y NO₂. El residuo (620 °C) debe ser ZnO (experimental 21.108%, calculado 19.073%).

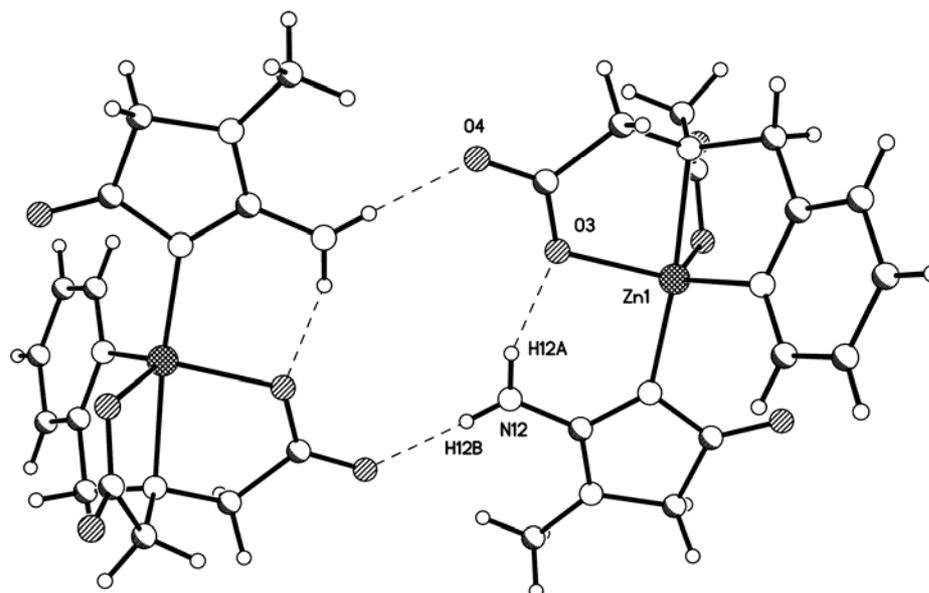


Figura 85. Asociación de un par de complejos [Zn(pmda)(crea)] · H₂O por enlaces de hidrógeno intermoleculares. Moléculas de agua omitidas por claridad.

El espectro FT-IR de una muestra sólida de [Zn(pmda)(crea)] · H₂O (figura 87) muestra una intensa y ensanchada absorción (cm⁻¹) por encima de 2700, de la que sobresalen picos asignables, no sin dificultad, a modos de tensión antisimétrica y simétrica de agua, del grupo amino exocíclico (crea) y de grupos metileno (crea y pmda) o metilo (pmda). Por debajo de 1800, el espectro es muy rico en bandas y muestra un asombroso parecido con el espectro de una muestra de [Cu(pmda)(crea)] · H₂O, obtenido en condiciones comparables, como corresponde a su condición de compuestos isotípicos. El grupo carbonilo de crea absorbe a 1732. La deformación de tijera del grupo amino exocíclico de crea produce la banda de 1681. La banda con máxima absorción a 1615, que tiene hombros a mayores y menores número de ondas debe incluir la deformación de tijera del agua, la tensión antisimétrica del grupo carboxilato y,

probablemente, modos esqueléticos del anillo piridínico. La tensión simétrica del grupo carboxilato produce una banda intensa y definida a 1386.

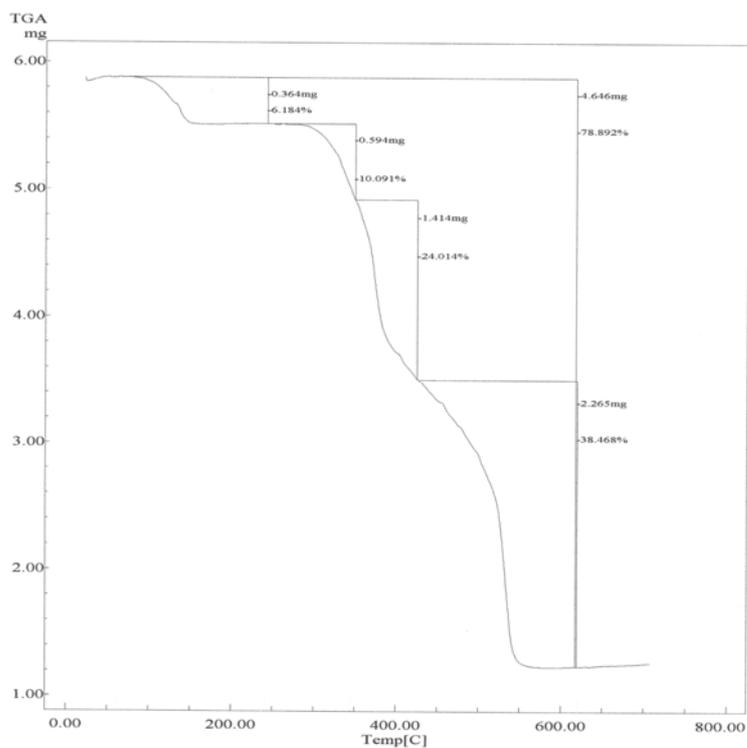


Figura 86. Análisis termogravimétrico de [Zn(pmda)(crea)] · H₂O. Curva de TG en función de la temperatura.

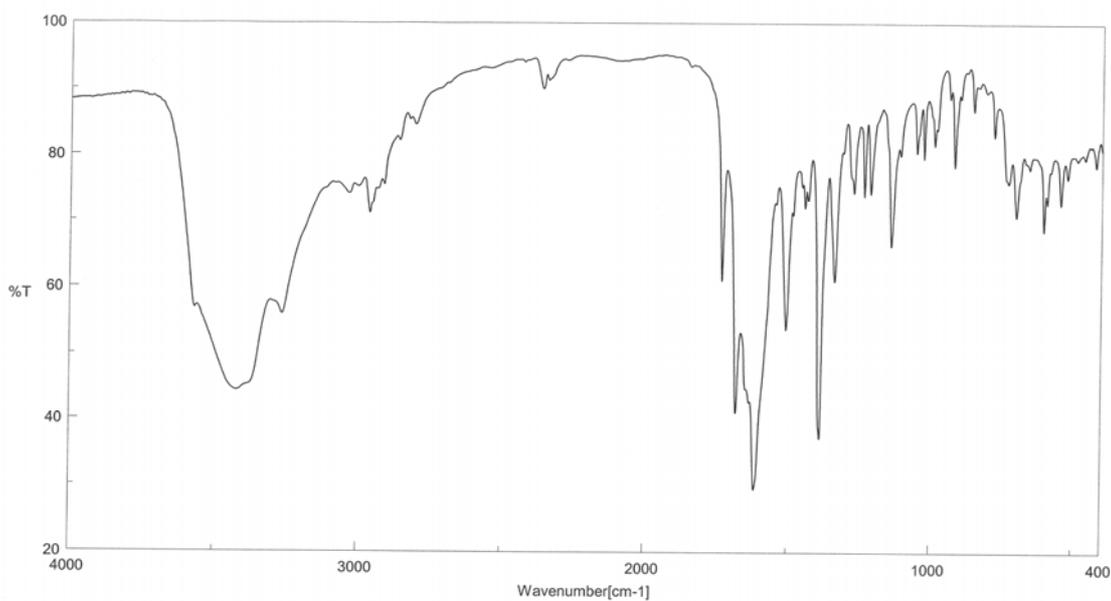


Figura 87. Espectro FT-IR de [Zn(pmda)(crea)] · H₂O.

III.4. Compuestos ternarios de M(II) (M = Co, Ni, Cu o Zn) con pmda y dos átomos dadores N-heterocíclicos procedentes del ligando auxiliar.

En esta parte de la memoria se describe los resultados experimentales relativos a compuestos ternarios donde el quelato M(pmda) completa la hexacoordinación del metal con dos átomos dadores N-heterocíclicos que proceden del ligando auxiliar. Se incluyen aquí compuestos donde el ligando auxiliar es monodentado (Hbim) o bidentado, como 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen), 2-(2'-piridil)bencimidazol (Hpb) o 2-aminometilpiridina, también conocida como 2-picolilamina (pca). Por extensión, se incluyen también compuestos donde el ligando auxiliar es 2-picolilamida o 2-piridilcarboxamida (pyc), que se comporta efectivamente como ligando quelante-N,O bidentado para los cationes metálicos divalentes incluidos en el presente trabajo (ácidos intermedios de Pearson).

Compuestos tipo M(pmda)(Hbim)₂.

Una de las sorpresas que depararon la síntesis de compuestos ternarios conteniendo Hbim como ligando auxiliar, en las que sistemáticamente se pretendió obtener M(pmda)(Hbim) · nH₂O, es que las disoluciones con M = Co, Ni o Zn produjeron cristales con estequiometría [M(pmda)(Hbim)₂] (M = Co o Zn) o bien [Ni(pmda)(Hbim)₂] · H₂O. Resulta sorprendente la entrada de dos moléculas de ligando auxiliar Hbim en el entorno del metal en una situación que supone un “defecto” de concentración del ligando auxiliar, ya que, como consecuencia de la clásica ley Bjerrun, relativa a la formación sucesiva de complejos, es bien sabido que la entrada de un segundo equivalente de ligando resulta más difícil, por razones termodinámicas, que la del primero. Por esta razón, cuando se pretende incorporar dos moléculas de imidazol al quelato

Cu(II) se trabaja con un 50% de exceso de ligando auxiliar (Him) [64]. Dado que los sistemas investigados son, desde un punto de vista cinético, lábiles, es decir, con un rápido intercambio de ligandos, que incluye potencialmente a las moléculas de agua que actúan como ligando aqua, puede entenderse que la reacción de quelatos $M(\text{pmda})$ conteniendo iones $M(\text{II})$ que tiendan a dar especies octaédricas (como son $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ o $\text{Zn}(\text{II})$) y un ligando monodentado como Hbim puede producir, en disolución, una situación de equilibrio en la que coexistan el complejo binario $M(\text{pmda})$ y las especies ternarias $M(\text{pmda})(\text{Hbim})$ y $M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2$. Al producirse la evaporación del disolvente, razones de solubilidad pueden inducir a la cristalización de la especie $M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2$, dejando finalmente $M(\text{pmda})$ en disolución. Nuestras observaciones ponen de manifiesto que esto ocurre con $M = \text{Co}$, Ni y Zn , pero no con $M = \text{Cu}$. Obsérvese que el compuesto ternario de cobre(II) con pmda y Hbim es finalmente, en estado cristalino, una especie pentacoordinada, mientras que el compuesto análogo con Him es octaédrico, como también lo son los restantes compuestos de tipo $M(\text{pmda})(\text{Him})$.

Compuestos $M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2$ con $M = \text{Co}$ o Zn .

Los datos de análisis elemental de estos compuestos están de acuerdo con una fórmula de tipo $M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2$, donde $M = \text{Co}$ o Zn (calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{CoN}_6\text{O}_4$: $\text{C} = 55.71$, $\text{H} = 4.29$, $\text{N} = 16.24$; experimental: $\text{C} = 56.00$, $\text{H} = 4.60$, $\text{N} = 16.43\%$; calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Zn}$: $\text{C} = 55.03$, $\text{H} = 4.23$, $\text{N} = 16.04$; experimental: $\text{C} = 49.46$, $\text{H} = 4.40$, $\text{N} = 13.72\%$) en consonancia con los resultados estructurales obtenidos por difracción de rayos X.

Los compuestos $M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2$ con $M = \text{Co}$ o Zn son anhidros e isoestructurales, cristalizando en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. La tabla 24 muestra los datos del estudio cristalográfico de ambos compuestos

que se discuten conjuntamente. La tabla 25 resume los datos de distancias de enlace y los ángulos *trans* del entorno de coordinación en estos compuestos. En ambos casos la coordinación es octaédrica ligeramente distorsionada (figura 88), con distancias de enlace comprendidas entre 2.07 y 2.25 Å. Puede observarse que, con carácter general, para ambos compuestos se cumple la secuencia de distancias de enlace $M-N(\text{Hbim-1}) < M-N(\text{hetero-pmda}) < M-N(\text{alifat. pmda}) < M-N(\text{Hbim-2})$. A este respecto, la única diferencia se observa en la magnitud relativa de los enlaces M-O de pmda con respecto a los restantes enlaces coordinados. Los enlaces Co-O son los más cortos en el derivado de cobalto, mientras que en el derivado de cinc los enlaces Zn-O son algo más largos que el enlace Zn-N(Hbim-1). En ambos compuestos, el enlace más largo es M-N(Hbim-2) (2.24(1) Å, en promedio). Puede también observarse que los ángulos *trans* N-M-N son bastante abiertos (mayores que 170°) mientras que los ángulos *trans* O-M-O son muy próximos a 155°, como consecuencia de las restricciones conformacionales del quelante tetradentado trípode pmda. Además, debe notarse que en estos compuestos la configuración del ligando es *mer*-NO₂+N(h), lo que representa que la parte iminodiacetato de pmda satisface tres posiciones de coordinación casi coplanares. El ángulo diedro definido por los planos medios de los anillos metal-glicinato, que comparten el enlace M-N(amino alifático de pmda) definen un ángulo de casi 23° (22.88° y 22.67° para los derivados de cobalto y cinc, respectivamente). Esta conformación difiere de la antes descrita para los correspondientes compuestos binarios tipo M(pmda) con M = Co o Zn, donde el pmda adopta una conformación *fac*-NO₂+N(h). Este cambio conformacional no es observado, por el contrario, para el compuesto octaédrico ternario de cobalto(II), pmda y creatinina (*vide supra*). La *cis*-coordinación de sendos ligandos Hbim representa un importante factor estérico, de modo que el ángulo diedro que definen sus planos es 82.18° u 83.08° en los compuestos de cobalto y cinc, respectivamente.

Tabla 24. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de [Co(pmda)(Hbim)₂] y [Zn(pmda)(Hbim)₂].

	[Co(pmda)(Hbim) ₂]	[Zn(pmda)(Hbim) ₂]
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₂ Co N ₆ O ₄	C ₂₄ H ₂₂ N ₆ O ₄ Zn
Peso molecular	517.41	523.85
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c	Monoclínico, P2 ₁ /c
a (Å)	11.0895(8)	11.0913(6)
b (Å)	14.1357(10)	14.1680(8)
c (Å)	14.6689(10)	14.6997(8)
α (°)	90	90
β (°)	98.0435(13)	98.1100(10)
γ (°)	90	90
Volumen (Å³)	2276.8(3)	2286.8(2)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.509	4, 1.522
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.799	1.119
F(000)	1068	1080
Dimensiones del cristal (mm³)	0.51 x 0.42 x 0.02	0.68 x 0.35 x 0.13
Reflexiones medidas / independientes	13440 / 5193	13578 / 5232
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5193 / 0 / 404	5232 / 0 / 316
Bondad del ajuste sobre F²	0.952	0.934
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0355, wR ₂ = 0.0840	R ₁ = 0.0349, wR ₂ = 0.0840
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.279 y -0.343	0.355 y -0.528

Tabla 25. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones C-H/ π en los compuestos [Co(pmda)(Hbim)₂] y [Zn(pmda)(Hbim)₂].

[Co(pmda)(Hbim)₂]		[Zn(pmda)(Hbim)₂]	
Co(1)-O(21)	2.070(1)	Zn(1)-N(31)	2.071(2)
Co(1)-O(11)	2.085(1)	Zn(1)-O(21)	2.085(1)
Co(1)-N(31)	2.104(2)	Zn(1)-O(11)	2.108(2)
Co(1)-N(2)	2.143(2)	Zn(1)-N(2)	2.189(2)
Co(1)-N(1)	2.196(2)	Zn(1)-N(1)	2.236(2)
Co(1)-N(41)	2.233(2)	Zn(1)-N(41)	2.250(2)
O(21)-Co(1)-O(11)	155.33(5)	N(31)-Zn(1)-O(21)	101.13(6)
O(21)-Co(1)-N(31)	100.28(6)	N(31)-Zn(1)-O(11)	103.64(6)
O(11)-Co(1)-N(31)	103.23(6)	O(21)-Zn(1)-O(11)	154.69(6)
O(21)-Co(1)-N(2)	98.03(6)	N(31)-Zn(1)-N(2)	92.91(7)
O(11)-Co(1)-N(2)	87.82(6)	O(21)-Zn(1)-N(2)	97.26(6)
N(31)-Co(1)-N(2)	93.79(6)	O(11)-Zn(1)-N(2)	86.63(6)
O(21)-Co(1)-N(1)	79.95(5)	N(31)-Zn(1)-N(1)	171.58(7)
O(11)-Co(1)-N(1)	77.54(5)	O(21)-Zn(1)-N(1)	79.48(6)
N(31)-Co(1)-N(1)	173.50(6)	O(11)-Zn(1)-N(1)	76.78(6)
N(2)-Co(1)-N(1)	79.77(6)	N(2)-Zn(1)-N(1)	78.69(6)
O(21)-Co(1)-N(41)	86.58(6)	N(31)-Zn(1)-N(41)	92.86(7)
O(11)-Co(1)-N(41)	85.93(6)	O(21)-Zn(1)-N(41)	87.17(6)
N(31)-Co(1)-N(41)	90.31(6)	O(11)-Zn(1)-N(41)	86.52(6)
N(2)-Co(1)-N(41)	173.18(6)	N(2)-Zn(1)-N(41)	171.92(7)
N(1)-Co(1)-N(41)	96.19(6)	N(1)-Zn(1)-N(41)	95.56(6)

[Co(pmda)(Hbim)₂]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(32)-H(32A)··O(22)#1	0.88(2)	1.86(2)	2.739(2)	174(2)
N(42)-H(42A)··O(12)#2	0.74(2)	2.37(3)	3.041(3)	153(3)
N(42)-H(42A)··O(11)#2	0.74(2)	2.42(3)	3.046(2)	144(3)

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

[Zn(pmda)(Hbim)₂]				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(32)-H(32A)··O(22)#1	0.90	1.83	2.726(2)	176.3
N(42)-H(42A)··O(12)#2	0.71	2.35	3.033(3)	160.9
N(42)-H(42A)··O(11)#2	0.71	2.46	3.028(2)	138.2

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

Tabla 25. (cont.) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones C-H/ π en los compuestos [Co(pmda)(Hbim)₂] y [Zn(pmda)(Hbim)₂].

Interacciones C-H/ π en [M(pmda)(Hbim) ₂]					
C-H $\cdots\pi$	M	H \cdots Cg	H $\cdots\perp$	γ	$\angle(\text{C-H}\cdots\text{Cg})$
C33-H33 \cdots Cg(imidazol, pmda)#1	Co(II)	3.32	3.31	4.35	124.59
	Zn(II)	3.29	3.29	4.74	129.74
#1 $x, -y+1/2, z-1/2$					
C35-H35 \cdots Cg(piridina, pmda)#2	Co(II)	3.01	2.91	14.70	98.46
	Zn(II)	3.04	2.92	15.89	96.03
#2 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$					
C45-H45 \cdots Cg(piridina, pmda)#3	Co(II)	2.74	2.74	1.86	144.28
	Zn(II)	2.77	2.76	2.63	144.55
#3 $x, -y+1/2, z+1/2$					

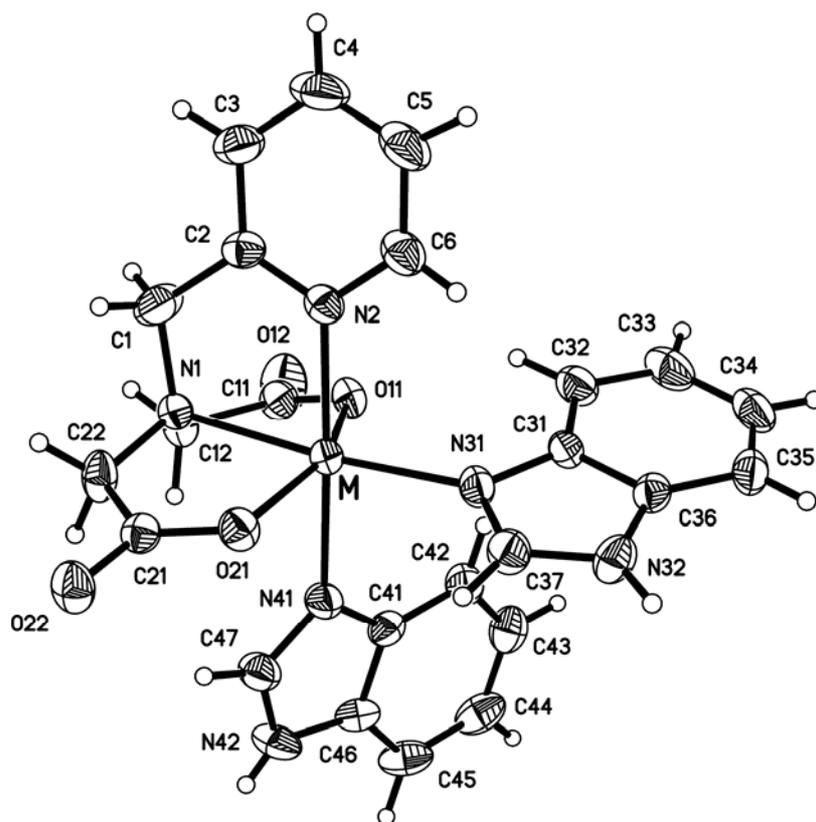


Figura 88. Unidad asimétrica en [M(pmda)(Hbim)₂], con M = Co o Zn.

Estos cristales se construyen como una red 3D (figura 89) esencialmente gobernada por la formación de enlaces de hidrógeno de tipo N-H··O(pmda), siendo interesante notar que mientras un ligando Hbim constituye un enlace de hidrógeno bastante lineal (con ángulo de enlace N-H··O $\geq 174^\circ$), el otro ligando Hbim constituye un enlace de hidrógeno bifurcado, con distancias dador-aceptor próximas a 3 Å y ángulos N-H··O del orden de 140 y 155°, aproximadamente. Además de estos enlaces de hidrógeno, el análisis de sendas estructuras revela también la contribución de otros “no convencionales”, de tipo C-H/ π , similares en ambos cristales. Existen tres interacciones de este tipo en cada cristal (figura 89). De una parte el ligando Hbim-1 establece interacciones C-H/ π implicando sus enlaces C33-H33 y C35-H35 con el anillo imidazólico de un ligando Hbim adyacente o el anillo piridínico de un ligando pmda adyacente, respectivamente, mientras que el enlace C45-H45 de Hbim-2 se implica en una interacción C-H/ π con un anillo piridínico de un pmda adyacente (notaciones correspondientes al compuesto de cobalto; ver tabla 25 y figura 88).

El carácter isoestructural de los compuestos binarios de tipo $\{[M(\text{pmda})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $[M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ para $M = \text{Co}$ o Zn guarda relación con el bien establecido comportamiento de estos iones divalentes en lo relativo a la estabilidad de sus complejos en disolución con ligandos-N y/u O dadores, referido comúnmente como “orden natural” o serie de Irving-Williams: $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} > \text{Zn}$ y $\text{Co} \sim \text{Zn}$.

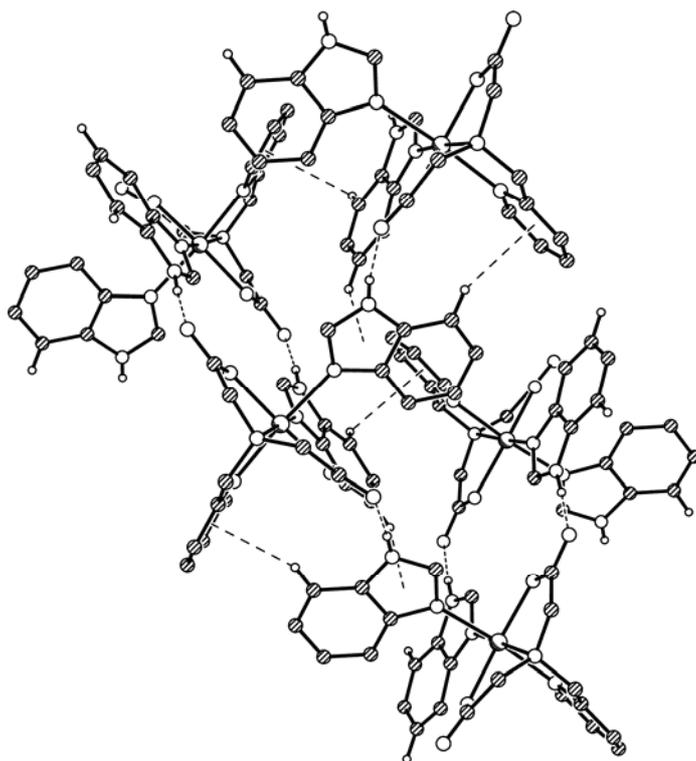


Figura 89. Contribución de las interacciones C-H/ π a la construcción del cristal de $[M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$, con $M = \text{Co}$ o Zn .

La estabilidad térmica de los compuestos $[M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ de cobalto(II) y de cinc(II) es bastante considerable, iniciando la descomposición pirolítica de sus ligandos a 230 y 255 °C. El hábito de estas pirólisis (figura 90) es diferente para cada caso, consistiendo en cuatro o tres etapas, respectivamente, según se trate del compuesto de cobalto o del de cinc, que terminan por dar residuos de los óxidos Co_2O_3 (experimental 16.002%, calculado 16.029%) y $2\text{ZnO} \cdot \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (experimental 21.420%, calculado 22.409%). La primera etapa pirolítica produce, en ambos casos, sólo CO_2 , H_2O y trazas de CO , mientras en las restantes se originan, además de estos gases, varios productos nitrogenados (NH_3 , N_2O , NO y NO_2) además de trazas de CH_4 . Parece claro que, aunque las pirólisis de ambos ligandos ocurren de forma solapada, éstas comienzan por el ligando pmda.

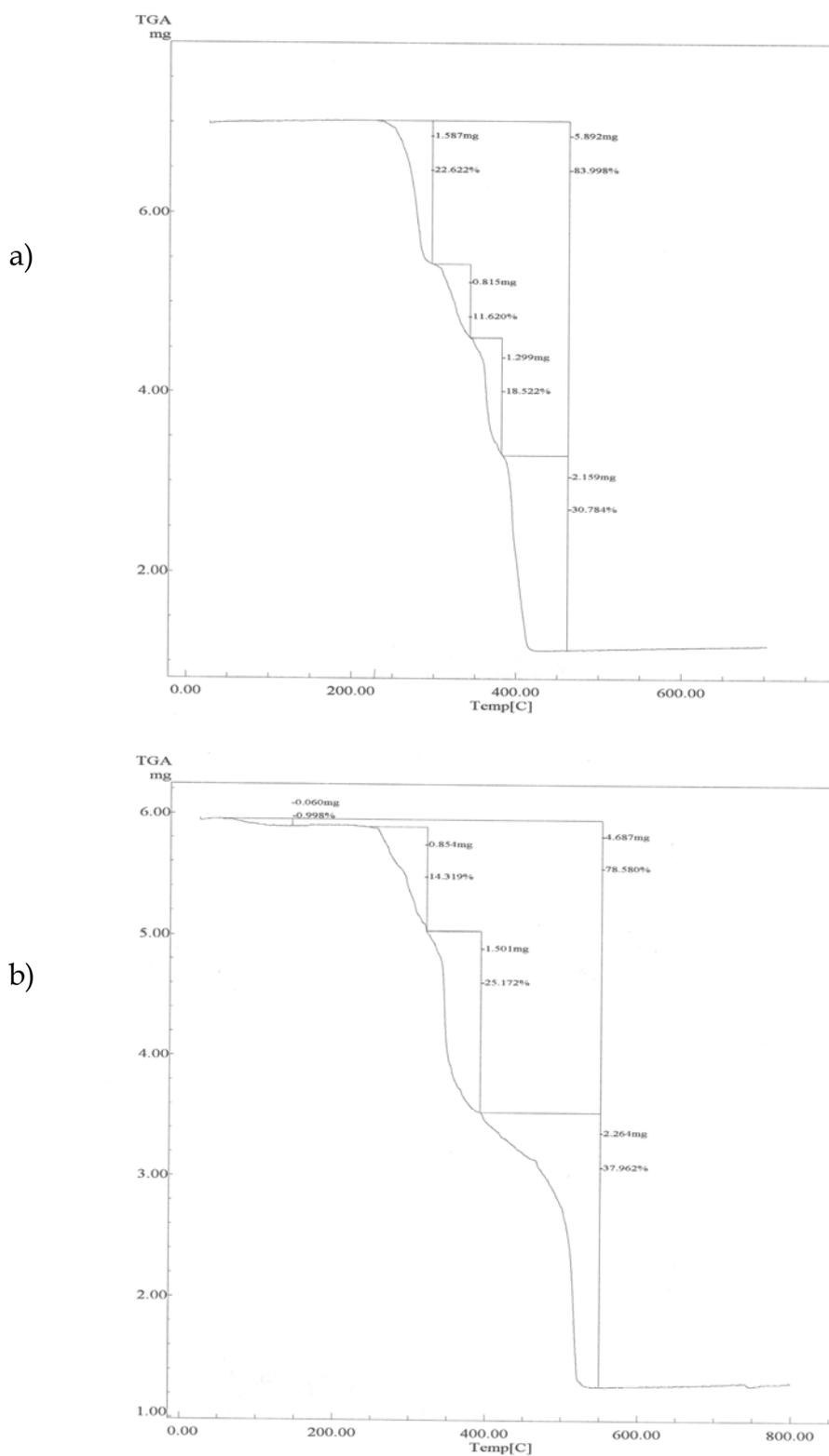


Figura 90. Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ (a) y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ (b). Curva de TG en función de la temperatura.

Lo más destacable de los espectros IR de los compuestos $[M(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ con $M = \text{Co}$ o Zn es su extraordinario parecido, sobretodo en la región de la huella dactilar (figura 91). Además de bandas debidas a modos de grupos metileno, que no se comentan por razones de brevedad, la presencia de Hbim se observa por los modos $\nu(\text{N-H})$ y $\delta(\text{N-H})$ que absorben a 3140 y 1550 cm^{-1} , respectivamente, y el modo $\pi(\text{C-H})$ a 752 cm^{-1} . Las bandas debidas a la tensión antisimétrica y simétrica de grupos carboxilato, del ligando pmda, aparecen centradas a 1592 y 1398 cm^{-1} , respectivamente.

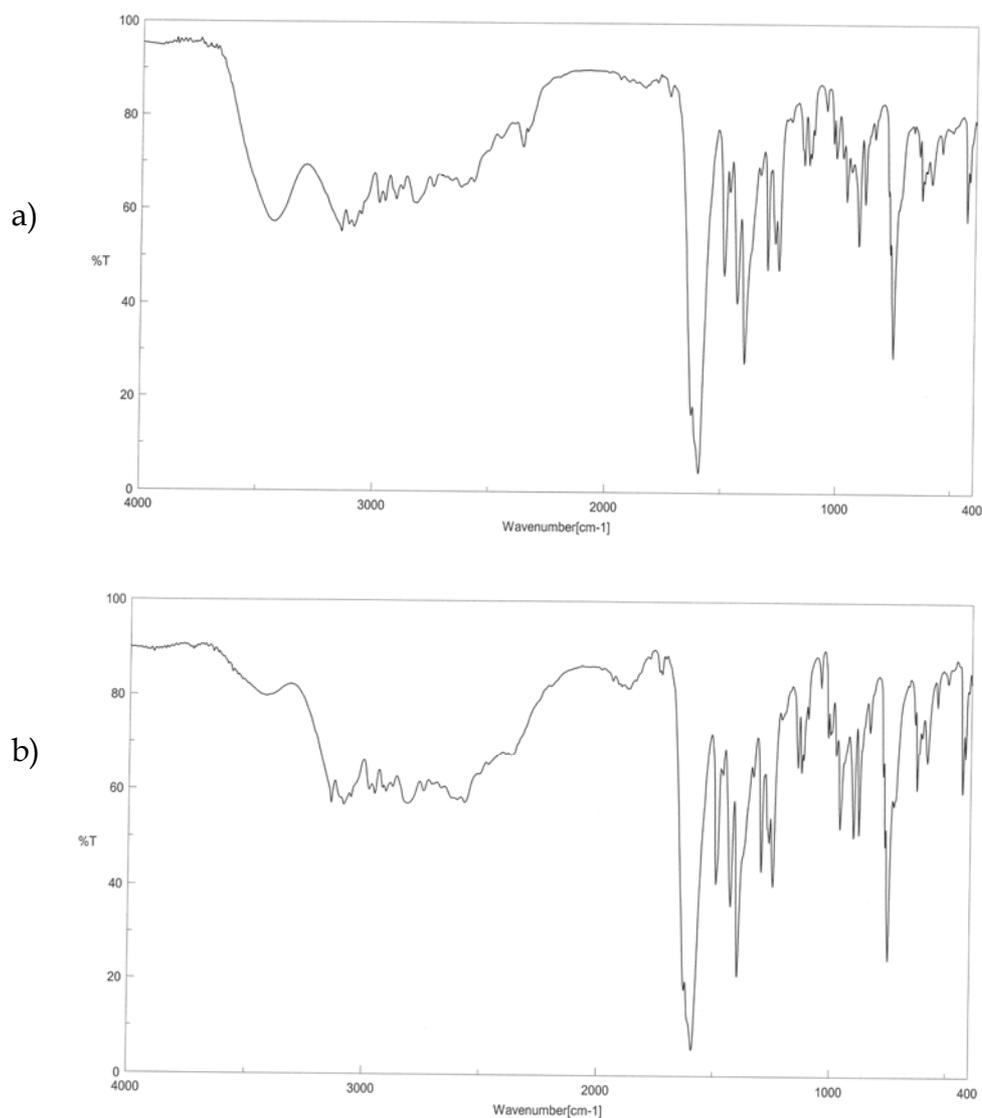


Figura 91. Espectros FT-IR de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ (a) y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ (b).

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ (figura 92) muestra un hábito de bandas típico de compuestos octaédricos de cobalto(II) para el que las máximas absorciones de sus bandas características se observan a 8330 cm^{-1} , 16000 cm^{-1} y 19685 cm^{-1} , correspondientes a las transiciones electrónicas desde el nivel fundamental ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ a los estados ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ y ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. Con estos datos se calculan los valores de $\Delta_o = 7670\text{ cm}^{-1}$, $B' = 713\text{ cm}^{-1}$ y $\beta = 0.73$. El momento magnético efectivo estimado para el átomo de cobalto(II) a temperatura ambiente es $\mu = 4.59\text{ MB}$.

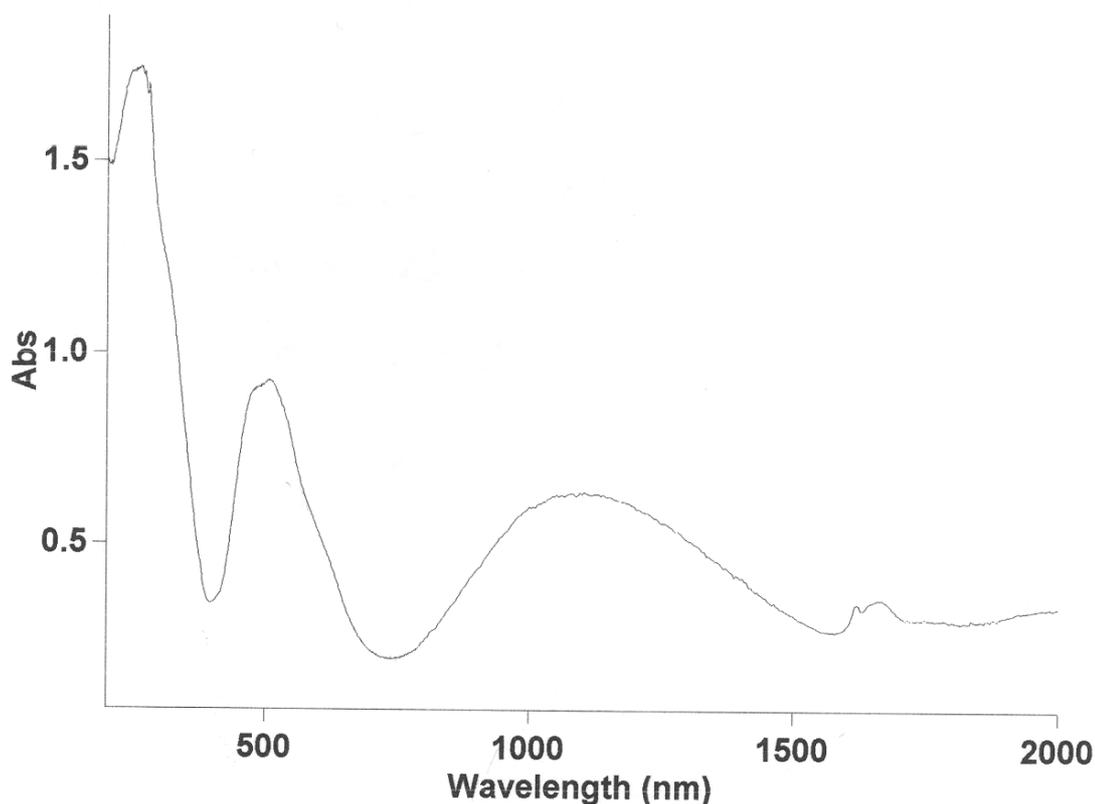


Figura 92. Espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$.

***Bis(bencimidazol)(N-(piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II)
monohidrato.***

Los datos de análisis químico del compuesto ternario obtenido con Ni(II), pmda y bencimidazol conducen a una fórmula $\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{NiO}_4$: C = 53.86, H = 4.52, N = 15.70%; experimental: C = 54.00, H = 4.39, N = 15.63%). El estado monohidrato de este sólido se confirma, según se verá más adelante, por los resultados de su estudio termogravimétrico.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ y su estructura, determinada a partir de datos tomados a 100 K ha sido afinada hasta un valor final de $R = 0.029$ (tabla 26). Se trata de un compuesto ternario molecular de estructura octaédrica (figura 93) que cristaliza, según se ha dicho, como monohidrato. A pesar de que el grupo espacial con que cristaliza este compuesto es el mismo que presentan los compuestos $\text{M}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2$ con $\text{M} = \text{Co}$ o Zn , existen notorias diferencias entre ellos. Los datos de la tabla 27 revelan que la secuencia de enlaces Ni-N del compuesto que ahora nos ocupa es $\text{Ni-N}(\text{Hbim-1}) < \text{Ni-N}(\text{heterocíclico, pmda}) < \text{Ni-N}(\text{Hbim-2}) < \text{Ni-N}(\text{alifático, pmda})$ en contraste con lo observado para sus análogos de cobalto o cinc, donde la desigualdad $\text{metal-N}(\text{Hbim-2}) > \text{metal-N}(\text{alifático, pmda})$ se invierte. Esta diferencia debe relacionarse con la también distinta conformación del quelante pmda que, en el compuesto de níquel, es *fac*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$ mientras que en sus análogos de cobalto o cinc es *mer*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$. Esta diferencia conformacional repercute, también, en la magnitud relativa de los ángulos *trans*, que, en el compuesto de níquel, son distintos que en sus análogos de cobalto o de cinc. En el derivado de níquel el menor de los ángulos *trans* N16-Ni-O8 es de casi 160° y el ángulo más abierto es N26-Ni-O4 (178.0°). Es decir, en este compuesto el menor ángulo *trans* corresponde a los dos anillos quelato formados por pmda, que son casi coplanares, mientras que el ángulo más abierto es aquel que

implica a un oxígeno carboxilato O4 y al nitrógeno dador N26 de Hbim-2. La conformación *fac*-NO₂+N(h) dispone sendos anillos tipo metal-glicinato casi perpendiculares entre sí; sus planos medios constituyen un ángulo diedro de 96.1°. Es interesante observar que la estructura del compuesto que ahora se discute se puede relacionar con la del compuesto [Ni(pmda)(Him)(H₂O)] · 5H₂O que contiene al ligando pmda en la referida conformación *fac*-NO₂+N(h), por sustitución del ligando aqua por un segundo ligando “imidazólico”. No obstante, una comparación pormenorizada de ambas estructuras revela que el enlace más corto del derivado de imidazol corresponde a la unión Ni-N(Him), mientras que algo así no sucede para el derivado con dos ligandos Hbim. También debe observarse que en ambos compuestos el enlace más largo corresponde a la unión Ni-N(alifático, pmda).

Tabla 26. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de [Ni(pmda)(Hbim)₂] · H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₄ N ₆ Ni O ₅
Peso molecular	535.20
Temperatura (K)	100(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a(Å)	11.4929(5)
b (Å)	14.7957(6)
c (Å)	14.5423(6)
α (°)	90
β (°)	98.8680(10)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2443.29(18)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.455
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.842
F(000)	1112
Dimensiones del cristal (mm³)	0.43 x 0.35 x 0.18
Reflexiones medidas / independientes	15310 / 5613
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5613 / 0 / 341
Bondad del ajuste sobre F²	1.060
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0287, wR ₂ = 0.0732
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.375 y -0.306

Tabla 27. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones C-H/ π en el compuesto [Ni(pmda)(Hbim)₂] · H₂O.

Ni-O(4)	2.042(1)	O(4)-Ni-N(17)	88.27(4)
Ni-N(17)	2.052(1)	O(4)-Ni-N(16)	89.10(4)
Ni-N(16)	2.088(1)	N(17)-Ni-N(16)	101.92(5)
Ni-N(26)	2.092(1)	O(4)-Ni-N(26)	177.96(4)
Ni-O(8)	2.093(1)	N(17)-Ni-N(26)	91.68(4)
Ni-N(1)	2.116(1)	N(16)-Ni-N(26)	92.90(5)
		O(4)-Ni-O(8)	86.82(4)
		N(17)-Ni-O(8)	98.60(4)
		N(16)-Ni-O(8)	158.94(4)
		N(26)-Ni-O(8)	91.18(4)
		O(4)-Ni-N(1)	83.88(4)
		N(17)-Ni-N(1)	171.71(4)
		N(16)-Ni-N(1)	80.66(5)
		N(26)-Ni-N(1)	96.07(4)
		O(8)-Ni-N(1)	78.37(4)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)··O(9)	0.85(2)	1.95(2)	2.7802(16)	166(2)
O(1)-H(1B)··O(5)#1	0.83(2)	1.95(2)	2.7731(16)	176(2)
N(28)-H(28)··O(8)#2	0.88(2)	1.86(2)	2.7297(16)	175(2)
N(19)-H(19)··O(5)#3	0.82(2)	1.92(2)	2.7194(16)	161.9(19)

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

Interacciones C-H/ π en [Ni(pmda)(Hbim) ₂] · H ₂ O				
C-H... π	H...Cg	H... \perp	γ	<(C-H...Cg)
C24-H24··Cg(imidazol, Hbim-2)	2.68	2.54	18.78	132
C31-H31··Cg(C6, Hbim-1)#1	2.62	2.60	7.93	153

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

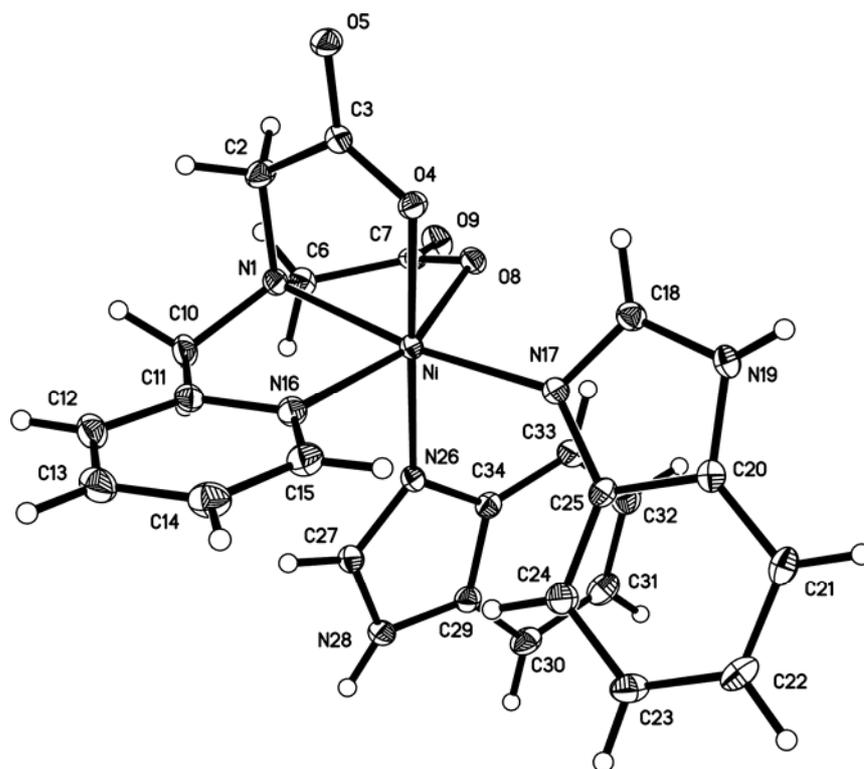


Figura 93. Unidad asimétrica de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Molécula de agua no coordinada omitida por claridad.

La construcción del cristal de este compuesto implica a los enlaces O-H del agua y N-H de los ligandos Hbim con oxígenos carboxilato de pmda como aceptores, constituyendo una red 3D (figura 94) a cuya estabilidad parecen contribuir algunas interacciones de tipo C-H/ π . El análisis de este tipo de interacciones sugiere que en el compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ debe considerarse una interacción C-H/ π intramolecular implicando al enlace C24-H24 de Hbim-1 con el anillo imidazólico del ligando Hbim-2. El ángulo γ de esta interacción es de 18.8° y el ángulo C-H \cdots centroide tiene un valor de 132° . La distancia H \cdots centroide para esta interacción es de sólo 2.68 Å. Otra interacción C-H/ π , en este caso de tipo intermolecular, implica al enlace C31-H31 de Hbim-2 con el anillo C₆ de un ligando Hbim-1 de una unidad asimétrica adyacente (con código de simetría: $-x+2, y+1/2, -z+1/2$). La consideración de la referida interacción C-H/ π intramolecular parece afectar al ángulo diedro entre

los planos de los dos ligandos Hbim que, en este compuesto, es de sólo 67.3° frente a los 82 u 83° estimados para este ángulo en los compuestos análogos de cobalto(II) o de cinc(II), respectivamente, donde están ausentes interacciones intramoleculares de tipo C-H/ π .

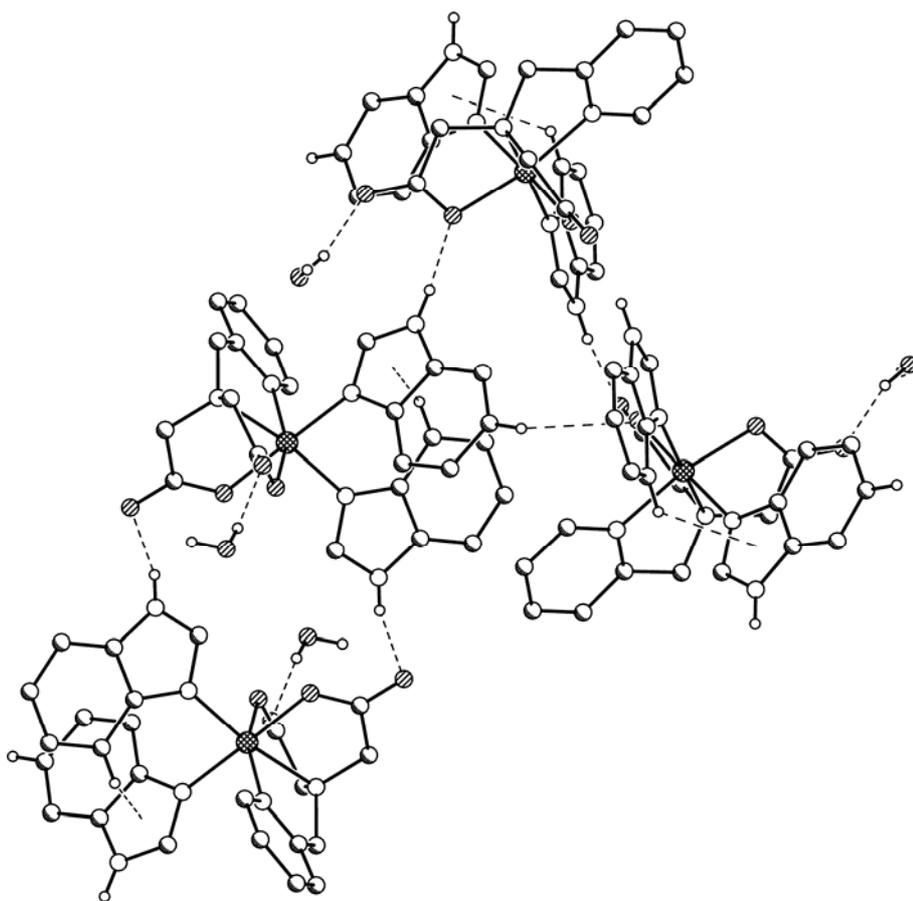


Figura 94. Contribución de enlaces de hidrógeno e interacciones C-H/ π a la construcción del cristal de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El análisis termogravimétrico de una muestra (6.498 mg) en corriente de aire seco revela tres etapas de pérdida de peso (figura 95). La primera, que ocurre esencialmente entre 70 y 120 °C, corresponde sólo a la pérdida de la molécula de agua no coordinada (experimental: 3.331, calculado: 3.366%), según se identifica inequívocamente por varios espectros FT-IR de los gases emitidos en esta fase del proceso. Las dos restantes etapas, con pérdidas de peso muy desiguales, corresponden a la pirólisis de los ligandos orgánicos para dar hacia 450 °C un residuo muy estable (hasta unos 650 °C) que parece corresponder a NiO impuro o a un oxinitrato (experimental a 600 °C: 16.594%, calculado para NiO: 13.957%). La primera etapa de pirólisis de los ligandos orgánicos produce H₂O, CO₂ y trazas de CO, sugiriendo que estas combustiones se inician por el ligando pmda. La siguiente etapa produce estos mismos gases, CH₄ y óxidos de nitrógeno (N₂O, NO y trazas de NO₂) además de un gas no identificado.

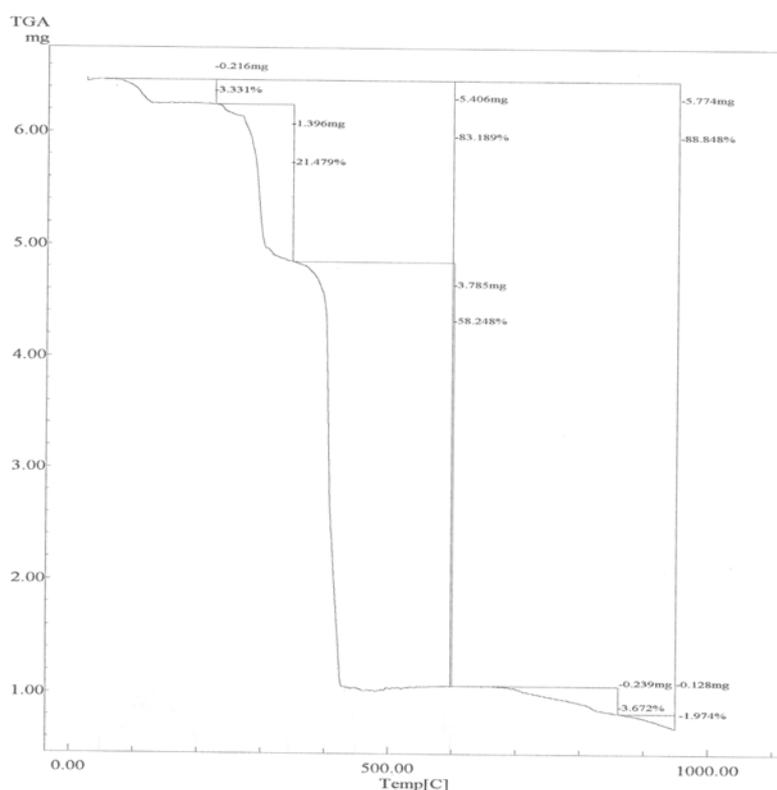


Figura 95. Análisis termogravimétrico de [Ni(pmda)(Hbim)₂] · H₂O. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR del compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 96) revela claramente la presencia de agua. Los modos de tensión antisimétrica (3434 cm^{-1}) y simétrica del agua (hombro hacia 3250 cm^{-1}) enmascaran por completo la banda esperable para la tensión del N-H de los ligandos Hbim. La deformación de tijera del agua se aprecia claramente a 1629 cm^{-1} como un pico de una intensa banda en la que absorbe, también, la tensión antisimétrica de grupos carboxilatos (1614 cm^{-1}). La tensión simétrica del grupo carboxilato produce una banda menos intensa a 1403 cm^{-1} . Es asimismo interesante observar el pico definido a 753 cm^{-1} , el más intenso y definido en la zona de bajos número de onda, que corresponde a la deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos de Hbim.

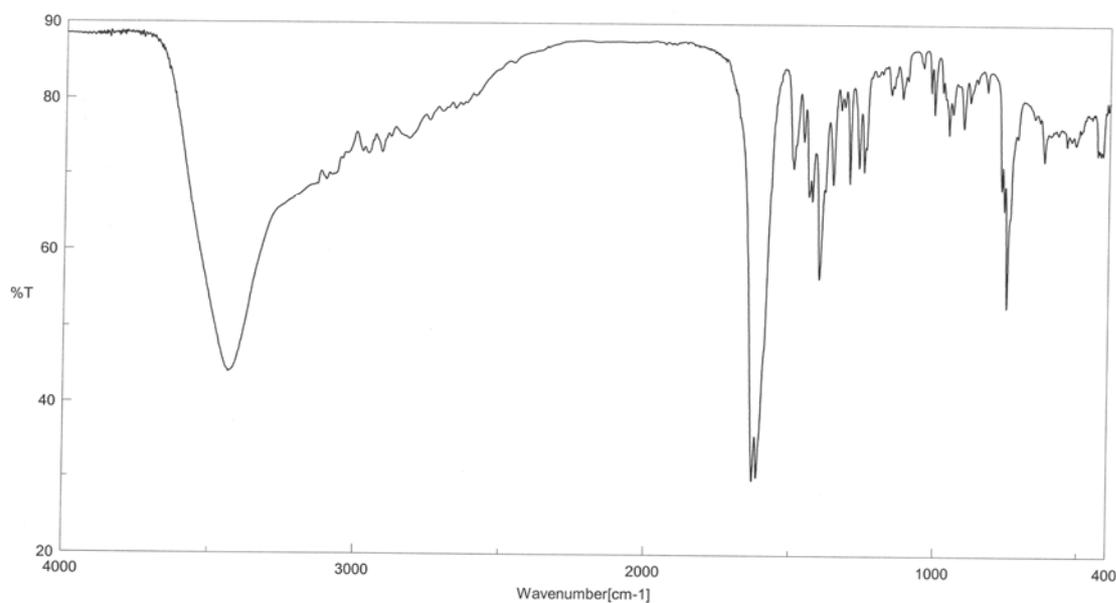


Figura 96. Espectro FT-IR de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 97) es el de un compuesto de níquel octaédrico con valores de $\nu_1 = \Delta_o = 10060 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17094 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 24876 \text{ cm}^{-1}$. Los valores calculados de B' y β son 786 cm^{-1} y 0.76 , respectivamente. El momento magnético efectivo estimado para el átomo de níquel(II) a temperatura ambiente es $\mu = 2.85 \text{ MB}$.

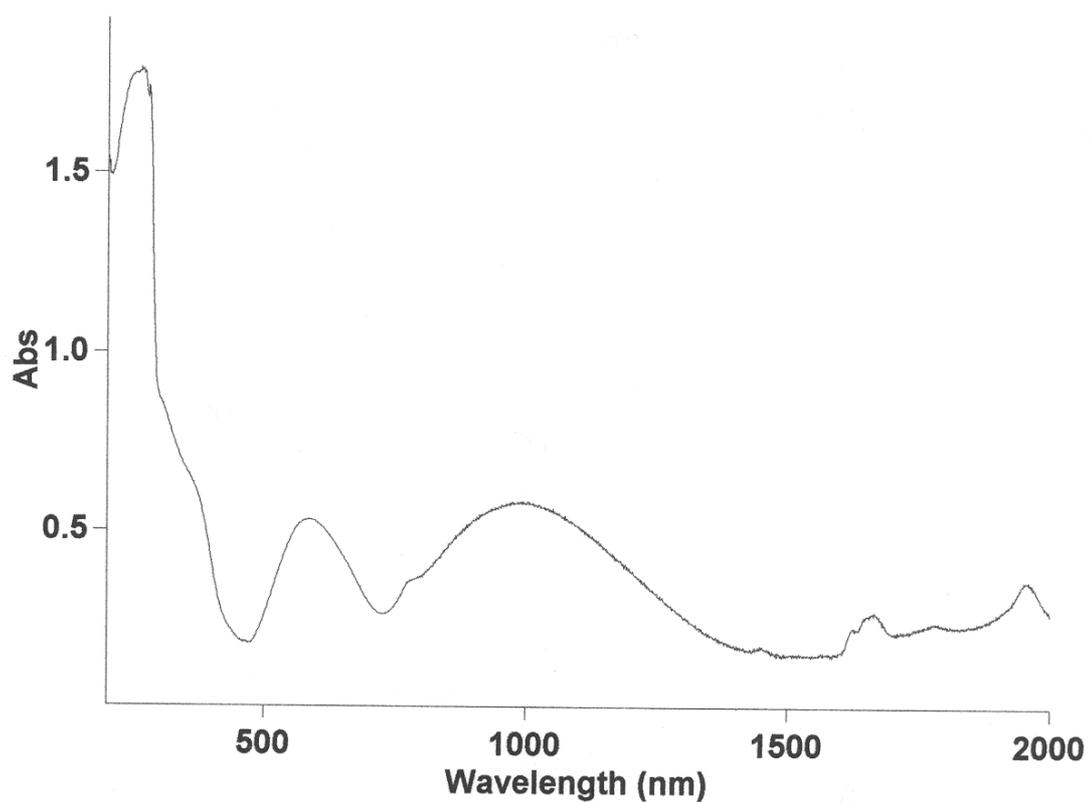


Figura 97. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Compuestos tipo M(pmda)(bipy o phen).

Las diiminas aromáticas 2,2'-bipiridina o 1,10-fenantrolina se encuentran entre los ligandos dinitrogenados más ampliamente investigados, tanto en estado sólido como en disolución, por la circunstancia de que, al ser bases intermedias de Pearson, generan complejos estables con muchos iones de los metales de transición. En el ámbito del presente estudio se han obtenido y resuelto las estructuras de tres compuestos que responden al tipo general M(pmda)(bipy o phen). Otros compuestos análogos conducen a hidratos muy poco estables.

(2,2'-Bipiridina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) pentahidrato.

El compuesto [Cu(pmda)(bipy)] · 5H₂O (calculado para C₂₀H₂₈CuN₄O₉: C = 45.15, H = 5.50, N = 10.53%, experimental: C = 44.88, H = 5.53, N = 10.66%) cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/c, y su estructura ha sido resuelta y afinada con datos tomados a 293 K hasta un valor final de R = 0.031 (tabla 28). El cristal consiste en moléculas complejas octaédricas y de agua no coordinada (figura 98). En el complejo se tiene una coordinación tipo 4+1+1 (tabla 29) donde un brazo de tipo metal-glicinato de pmda y el ligando bipy aportan los cuatro dadores más próximos al cobre(II). Los enlaces apicales, de una distancia sensiblemente desigual, los forma el metal con el nitrógeno heterocíclico de pmda (2.226(2) Å) y con un oxígeno carboxilato (2.2652(2) Å, no obstante menor que la suma de radios de van der Waals de Cu(II) y de O, 1.40 + 1.50 = 2.90 Å). Esta disposición del ligando representa una conformación para pmda que, en base a la discriminación entre enlaces cortos y largos, debe referirse como NO+N(h, apical)+O(apical), lo que implica la quelación *fac* de la parte iminodiacetato satisfaciendo dos posiciones ecuatoriales y una apical (los

planos medios de estos anillos quelato, uno tipo G y otro tipo R, definen un ángulo de 85.5°). En comparación con la conformación *mer*-N₂O+O(apical) del compuesto binario de cobre, la nueva situación representa el desplazamiento del átomo N(h) desde una posición del plano ecuatorial a una posición apical, lo que repercute en un alargamiento del enlace Cu-O(carboxilato apical) hasta más allá de 2.6 Å. Una comparación más amplia, teniendo en cuenta al quelato [Cu(pmda)(Him)(H₂O)] · 3H₂O puede hacerse en términos similares. En este caso la sustitución del ligando imidazólico por la bipyridina, que manifiesta su especificidad por ocupar dos de las cuatro posiciones más próximas al metal, representaría el mantenimiento de la coordinación octaédrica a expensas de relegar del entorno del metal al ligando aqua apical y desplazar al N(h) de pmda desde una posición ecuatorial a una posición apical. Estas comparaciones sirven para entender que la introducción de uno o de dos nitrógenos heterocíclicos en el quelato Cu(pmda) se hace manteniendo o modificando la conformación que este quelante tetradentado trípode tiene en el compuesto binario, *mer*-N₂O+O(apical), respectivamente. Es interesante observar que la conformación del ligando quelante pmda, en su compuesto ternario con cobre(II) y bipy, resulta una conformación forzada, y que las tensiones acumuladas en los anillos quelato se relajan fundamentalmente alargando el enlace Cu-N(amino alifático) hasta 2.138(1) Å y, en particular, cerrando el ángulo *trans*-apical N(h)-Cu-O(carboxilato) algo por debajo de 150° . Debe también observarse que la desigualdad de los enlaces *trans*-apicales se resuelve favoreciendo la unión con el átomo dador N(h), que tiene carácter de base intermedia de Pearson, frente al oxígeno carboxilato apical, que es base dura de Pearson y, por consiguiente, debe manifestar menor afinidad por el átomo metálico Cu(II), ácido intermedio de Pearson.

Tabla 28. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de [Cu(pmda)(bipy)] · 5H₂O.

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₈ Cu N ₄ O ₉
Peso molecular	532.00
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 ₁ /c
a(Å)	13.3554(8)
b (Å)	8.3535(5)
c (Å)	24.2853(11)
α (°)	90
β (°)	119.594(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2355.9(2)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.500
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.984
F(000)	1108
Dimensiones del cristal (mm³)	1.10 × 0.60 × 0.25
Reflexiones medidas / independientes	14754 / 5532
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5532 / 0 / 419
Bondad del ajuste sobre F²	1.006
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0308, wR ₂ = 0.0842
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.414 y -0.363

Tabla 29. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones π,π de apilamiento y C-H/π en el compuesto [Cu(pmda)(bipy)] · 5H₂O.

Cu(1)-O(21)	1.927(1)	O(21)-Cu(1)-N(4)	88.64(5)
Cu(1)-N(4)	2.015(1)	O(21)-Cu(1)-N(3)	164.99(6)
Cu(1)-N(3)	2.054(1)	N(4)-Cu(1)-N(3)	79.98(5)
Cu(1)-N(1)	2.138(1)	O(21)-Cu(1)-N(1)	84.68(5)
Cu(1)-N(2)	2.226(1)	N(4)-Cu(1)-N(1)	173.05(5)
Cu(1)-O(11)	2.652(2)	N(3)-Cu(1)-N(1)	106.25(5)
		O(21)-Cu(1)-N(2)	92.99(5)
		N(4)-Cu(1)-N(2)	103.09(5)
		N(3)-Cu(1)-N(2)	99.06(5)
		N(1)-Cu(1)-N(2)	79.26(5)
		O(21)-Cu(1)-O(11)	90.02(5)
		N(4)-Cu(1)-O(11)	108.93(5)
		N(3)-Cu(1)-O(11)	84.53(5)
		N(1)-Cu(1)-O(11)	69.22(5)
		N(2)-Cu(1)-O(11)	147.90(5)

Tabla 29. (cont.) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones π, π de apilamiento y C-H/ π en el compuesto [Cu(pmda)(bipy)] · 5H₂O.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)··O(11)#1	0.91(3)	1.96(3)	2.855(3)	168(3)
O(1)-H(2B)··O(5)	0.76(3)	2.08(3)	2.830(3)	171(3)
O(2)-H(2A)··O(12)#1	0.88(3)	1.87(4)	2.739(2)	171(3)
O(2)-H(2B)··O(5)	0.91(3)	1.92(3)	2.802(3)	164(3)
O(3)-H(3A)··O(12)#1	0.78(3)	2.00(3)	2.777(3)	174(3)
O(3)-H(3B)··O(22)#2	0.69(3)	2.06(3)	2.740(2)	168(3)
O(4)-H(4A)··O(2)	0.86(3)	1.92(4)	2.767(3)	169(3)
O(4)-H(4B)··O(3)	0.89(4)	2.02(4)	2.869(3)	158(3)
O(5)-H(5A)··O(3)#3	0.69(3)	2.09(3)	2.773(3)	166(3)
O(5)-H(5B)··O(4)#4	0.83(4)	1.87(4)	2.697(3)	175(3)

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

Interacciones- π, π de apilamiento en [Cu(pmda)(bipy)] · 5H ₂ O	
piridina(N3), bipy / piridina(N3), bipy	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y+1, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.65 / 0.00
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.46 / 18.50
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.46 / 18.50
piridina(N3), bipy / piridina(N4), bipy	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.81 / 6.55
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.38 / 27.44
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.46 / 24.90
piridina(N4), bipy / piridina(N3), bipy	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.81 / 6.55
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.46 / 24.90
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.38 / 27.44
piridina, pmda / piridina, pmda	Intermolecular
Código de simetría	-x+2, -y+1, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.41 / 0.00
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.41 / 22.06
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.41 / 22.06

Interacciones C-H/ π en [Cu(pmda)(bipy)] · 5H ₂ O				
C-H... π	H...Cg	H... \perp	γ	<(C-H...Cg)
C33-H33··Cg(piridina, pmda)#1	2.83	2.72	16.33	168.83

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

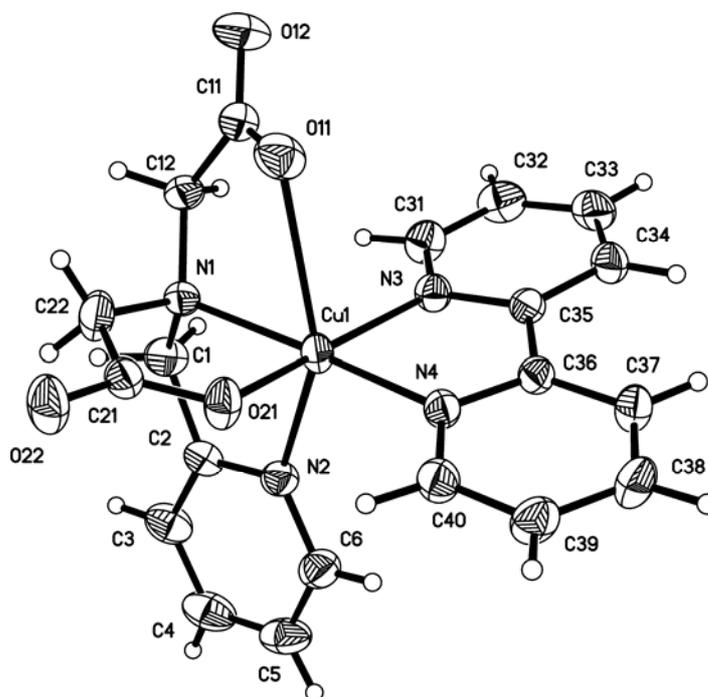


Figura 98. Unidad asimétrica de $[Cu(pmda)(bipy)] \cdot 5H_2O$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

En la construcción del cristal se ven implicadas diversas fuerzas intermoleculares (figura 99). De una parte, cada ligando bipy produce interacciones- π,π de apilamiento entre anillos aromáticos a uno y otro lado de sí mismo. El anillo conteniendo N3 se apila con otro equivalente (también conteniendo N3), con código de simetría $-x+1, -y+1, -z$, mediante una interacción en paralelo (ángulo diedro $\alpha = 0.0^\circ$) con un moderado deslizamiento (ángulo $\beta = \gamma = 18.5^\circ$), situando sendos anillos a una distancia de 3.46 Å. De otra parte, sendos anillos de un ligando bipy se implican en interacciones- π,π con los de otro ligando bipy, relacionado con el primero por un centro de inversión (código de simetría: $-x+1, -y, -z$), de modo que, los planos de los anillos apilados (uno con N3 y otro con N4) definen un ángulo diedro de 6.55° y están, entre sí, algo más desplazados (β y $\gamma = 27.4$ y 24.9° o viceversa) a una distancia media de apilamiento de 3.42 Å. Estos apilamientos, a uno y a otro lado, implican a los

ligandos bipy en un multiapilamiento π,π que se extiende a lo largo del eje b del cristal (figura 99a). Las cadenas así generadas, se asocian para producir una superestructura 2D mediante los apilamientos de pares de anillos piridínicos de ligandos pmda (figura 99b). A la cohesión de esta estructura supramolecular 2D contribuye, también, una interacción C-H/ π que implica el enlace C33-H33 de un anillo de bipy con el anillo piridínico de un ligando pmda de una unidad asimétrica adyacente (código de simetría: $-x+1, -y+1, -z$). Los parámetros estructurales de esta interacción son: distancia H \cdots centroide = 2.83 Å, $\gamma = 16.3^\circ$, C-H \cdots centroide = 168.8° . El cristal se construye asociando las referidas superestructuras 2D por una red de enlaces de hidrógeno en la que participan las cinco moléculas de agua, implicando todos sus átomos de hidrógeno en interacciones con aceptores O de otras moléculas de agua o de pmda.

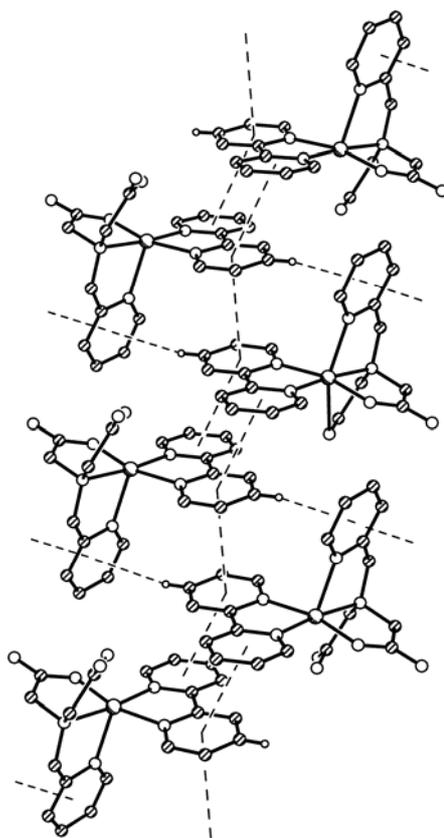


Figura 99a. Multiapilamiento π,π implicando anillos piridínicos de ligandos bipy e interacciones C-H/ π formando una cadena que se extiende a lo largo del eje b del cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

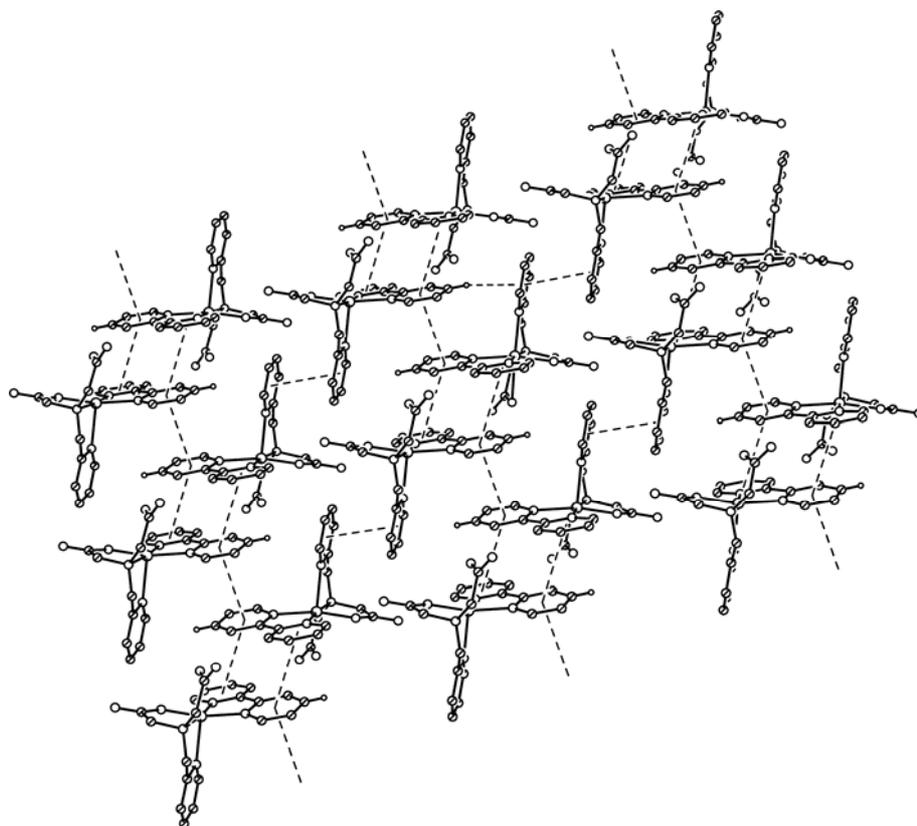


Figura 99b. Construcción de una superestructura 2D por cooperación del multipilamiento π,π y de interacciones C-H/ π en el cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

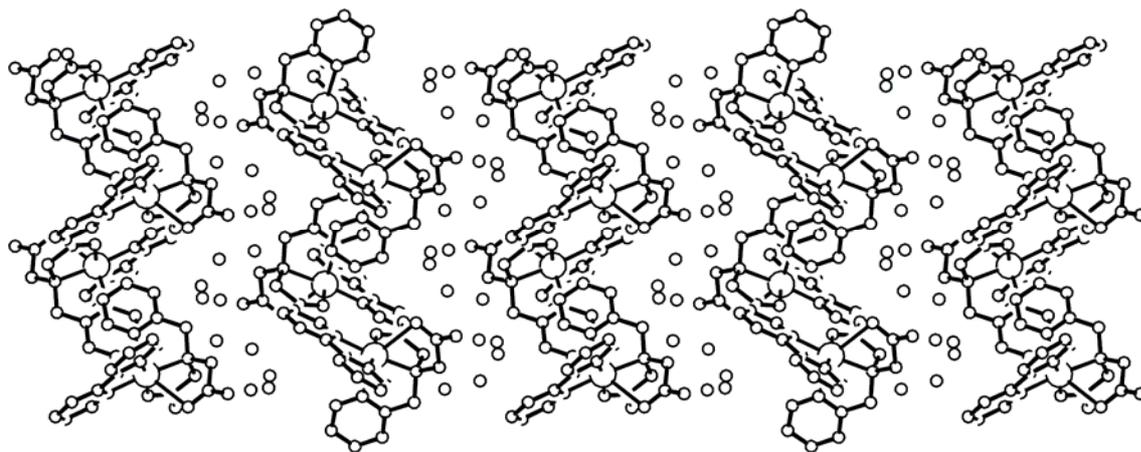


Figura 99c. Asociación de superestructuras 2D mediante la participación de las moléculas de agua no coordinada en una red de enlaces de hidrógeno en el cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

En atmósfera de aire seco, el cristal ahora considerado tiende a perder agua en una proporción importante. La experiencia TG (figura 100) revela que se alcanza un hidrato $\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy}) \cdot 1.86\text{H}_2\text{O}$, que pierde el agua restante entre 20 y 120 °C (experimental 7.17%, calculado 7.048%). La pirólisis de los ligandos orgánicos ocurre en tres etapas sucesivas, donde se pierde CO_2 y H_2O , estos gases y tal vez N_2O o estos gases y tres óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2) para dejar un residuo final de CuO a 480 °C (experimental 17.448%, calculado 16.731%). Parece claro que la pirólisis se inicia por el ligando *pmda*.

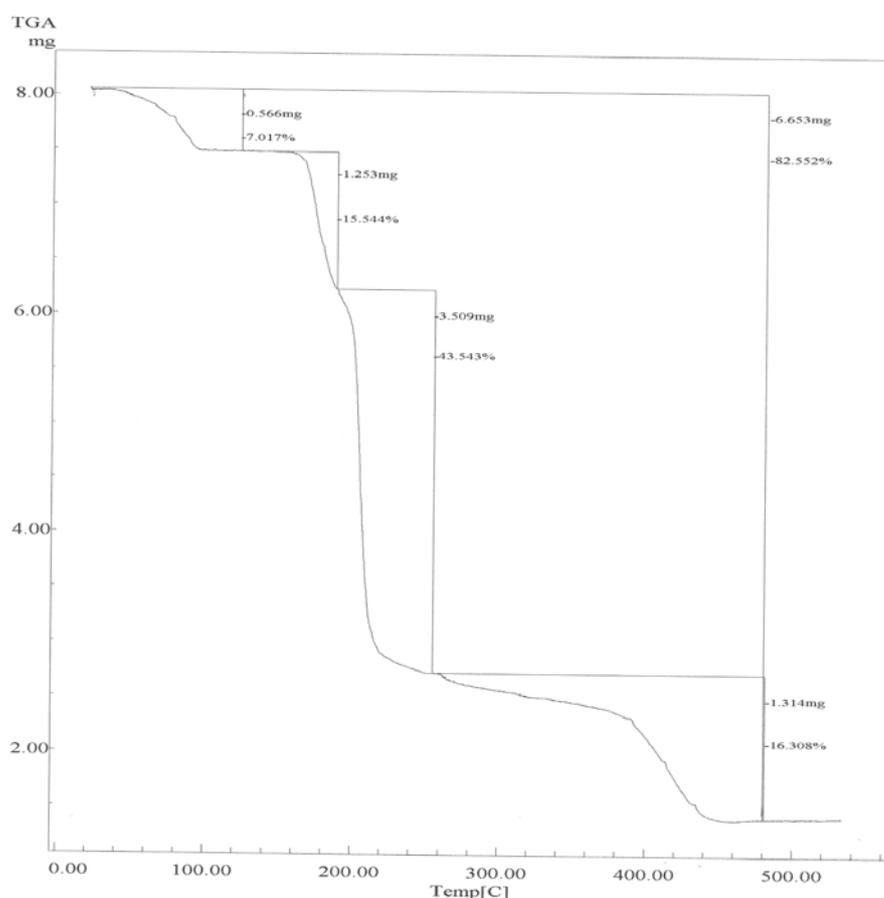


Figura 100. Análisis termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro FT-IR (figura 101) muestra una importante absorción entre 2700 y 3000 cm^{-1} que incluye las bandas de los modos de tensión de la molécula de agua y de los diferentes cromóforos con enlaces C-H (aromáticos y alifáticos). Hacia 1600 cm^{-1} se observa una intensa banda con máxima absorción a 1630 cm^{-1} , atribuible a la deformación de tijera del agua. Esta banda tiene un pico (1601 cm^{-1}) y un hombro suave ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$) de la tensión antisimétrica de grupos carboxilato, cuya presencia se confirma por la banda del modo simétrico de tensión a 1397 cm^{-1} . La contribución de la bipyridina se aprecia de forma particularmente evidente por la banda debida a la deformación fuera del plano de enlaces C-H aromáticos, a 734 cm^{-1} , como la banda más intensa y definida que aparece en esa zona del espectro infrarrojo.

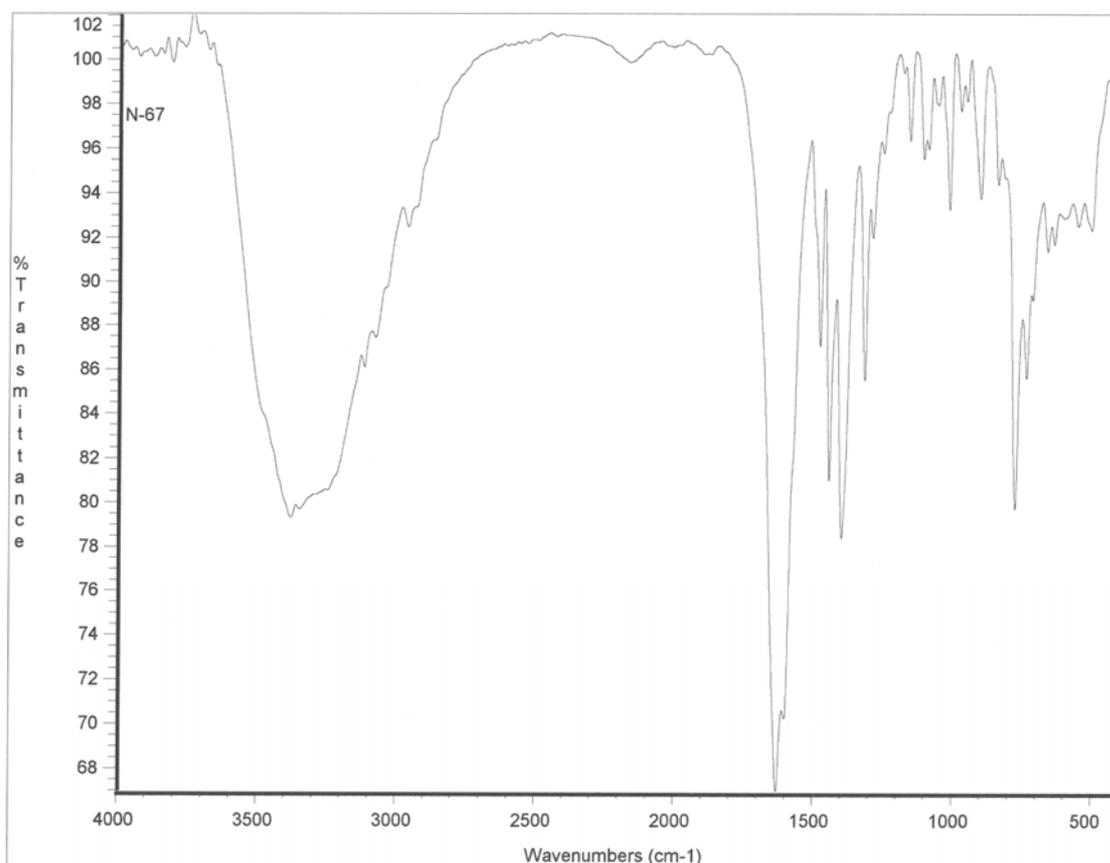


Figura 101. Espectro FT-IR de [Cu(pmda)(bipy)] · 5H₂O.

El espectro electrónico (figura 102) muestra una banda con máximo a 14685 cm^{-1} y hombro a 8875 cm^{-1} . El compuesto muestra un espectro RSE cuasi-isotrópico con $g_{\text{iso}} = 2.11$, que indica el desalineamiento de los cromóforos vecinos. A temperatura ambiente, el momento magnético efectivo es $\mu_{\text{Cu}} = 1.86 \text{ MB}$.

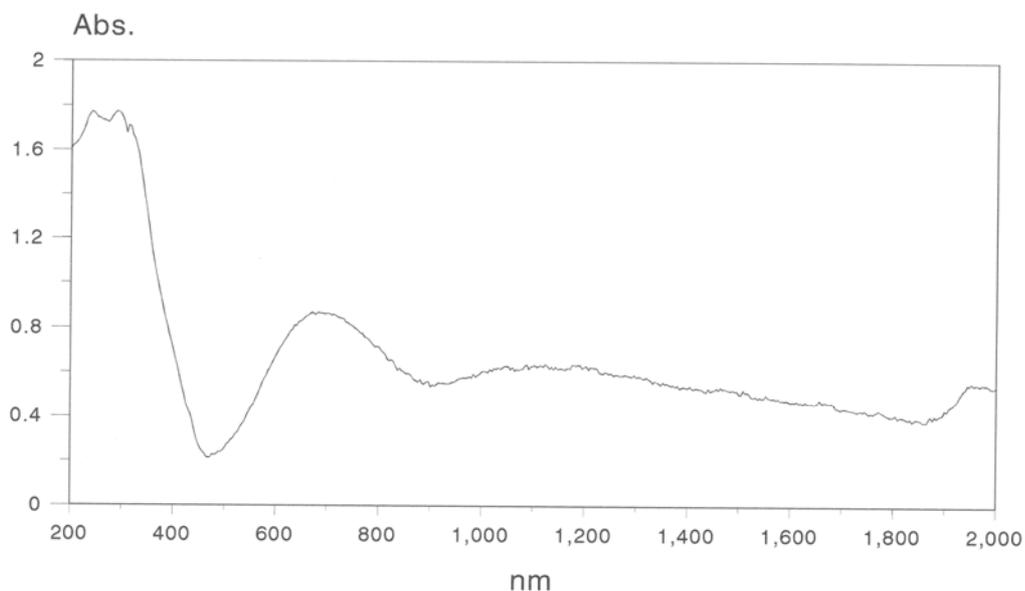


Figura 102. Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

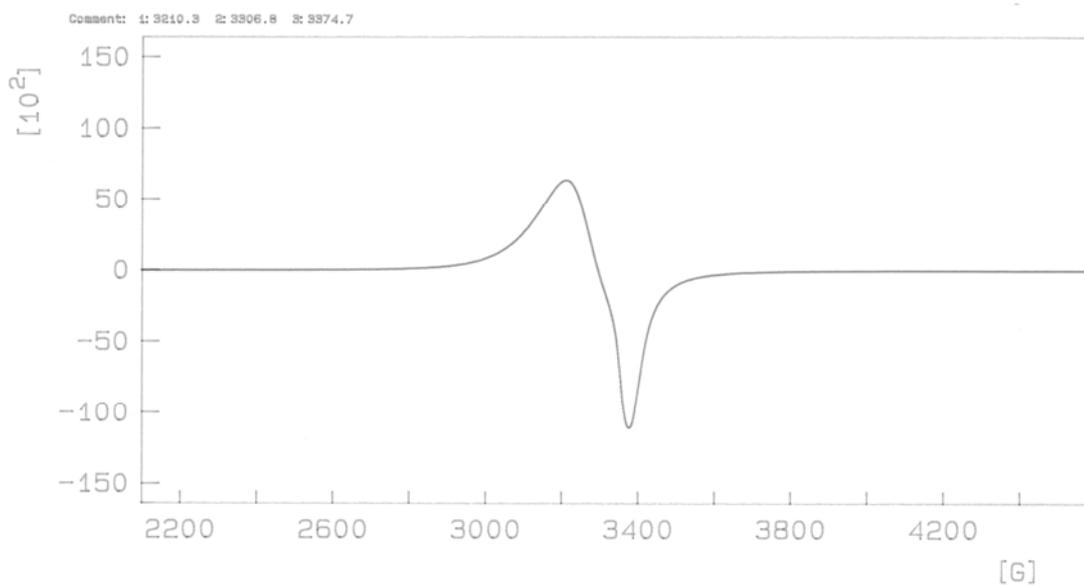


Figura 103. Espectro RSE de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(2,2'-Bipiridina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II) tetrahidrato.

El análisis elemental orgánico de una muestra de cristales de color violeta, de composición $\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, revela que se trata de un compuesto tetrahidrato (calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NiO}_8$: C = 47.18, H = 5.15, N = 11.00%, experimental: C = 46.90, H = 5.71, N = 11.03%), moderadamente estable a temperatura ambiente y cuyos cristales crecen en forma acicular, de muy diverso tamaño (figura 104).

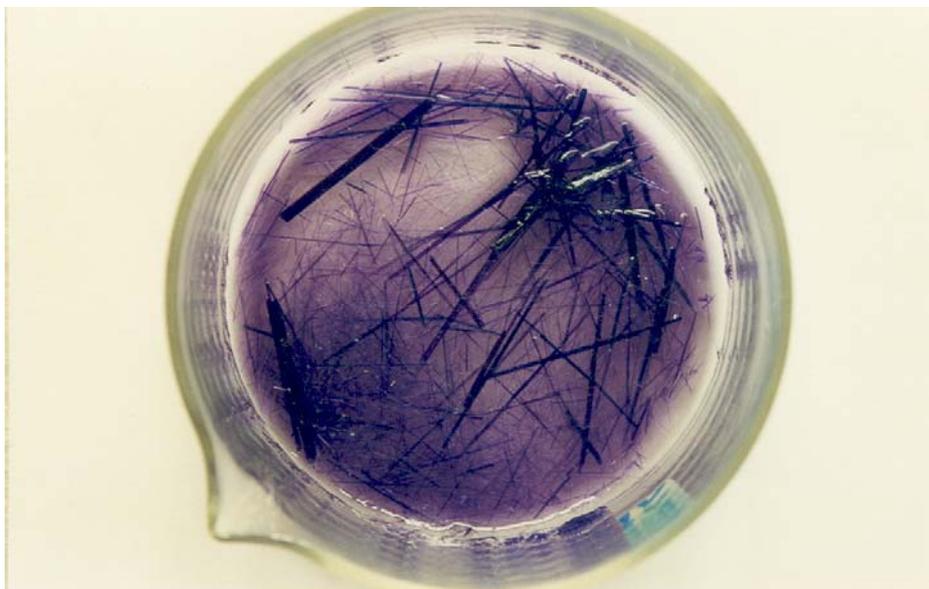


Figura 104. El compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ produce cristales aciculares de gran longitud. Diámetro del cristalizador 80 mm.

Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ (tabla 30). El cristal consiste en moléculas octaédricas complejas y agua no coordinada (figura 105), que se asocian según se describe más adelante. El examen de las distancias y de los ángulos *trans* de coordinación (tabla 31) revela que el entorno del metal está ligeramente distorsionado. Es interesante notar que la bipiridina produce dos enlaces Ni-N17 2.050(1) y Ni-N28 2.122(1) Å apreciablemente distintos, siendo este último, el más largo de las seis uniones

metal-ligando. También debe observarse que el enlace Ni-N1 con el grupo amino alifático de pmda es bastante largo (2.111(1) Å). En lo que se refiere a la conformación del quelante tetradentado trípode pmda, en este compuesto es *fac*-NO₂+N(h), es decir, la misma que se ha referido con anterioridad para los compuestos ternarios conteniendo dos ligando Hbim o un ligando Him más un ligando aqua completando la hexacoordinación del metal. El análisis de las posibles interacciones de apilamiento π,π revela que, en el cristal de este compuesto, existen pares de moléculas asociadas por el apilamiento del anillo de bipy que contiene el átomo N28, relacionadas por el código de simetría -x, -y+2, -z+1. Los anillos apilados se disponen en paralelo ($\alpha = 0.00^\circ$) a una distancia interplanar de 3.50 Å y con un deslizamiento apreciable, ángulo $\beta = \gamma = 23.60^\circ$. La cohesión de este par de moléculas se ve reforzada por la formación de un par de interacciones C-H/ π que implican el enlace C25-H25 de un ligando bipy con el anillo piridínico quelante de pmda para el átomo de níquel adyacente (figura 106). Los parámetros estructurales que cuantifican esta interacción: distancia H \cdots centroide = 2.79 Å y ángulos γ y C-H \cdots centroide de 6.22° y 156° , respectivamente. El cristal se construye, mediante la implicación de moléculas de agua, por un sistema 3D de enlaces de hidrógeno donde cada molécula de agua actúa como dadora para aceptores O de otras moléculas de agua y/o de ligandos pmda, sin que ninguna de ellas contribuya directamente a reforzar la estabilidad del par de moléculas, asociado por el referido apilamiento π,π y el par de interacciones C-H/ π .

Tabla 30. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{20} \text{H}_{26} \text{N}_4 \text{Ni} \text{O}_8$
Peso molecular	509.14
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$
a(Å)	8.4467(7)
b(Å)	12.2475(10)
c(Å)	23.2025(16)
α (°)	90
β (°)	108.327(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2278.6(3)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.484
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	0.905
F(000)	1064
Dimensiones del cristal (mm³)	0.43 x 0.28 x 0.26
Reflexiones medidas / independientes	26141 / 5373
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5373 / 0 / 342
Bondad del ajuste sobre F²	1.033
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0339$, $wR_2 = 0.0870$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.398 y -0.232

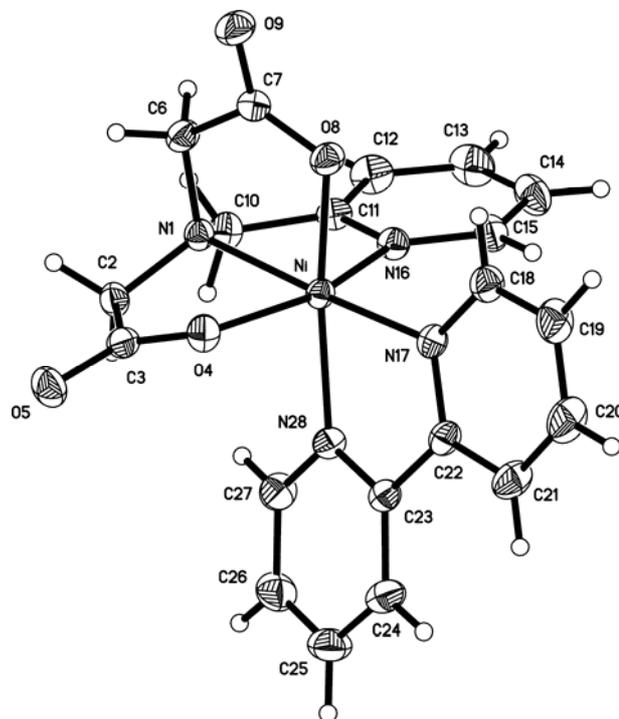
Figura 105. Unidad asimétrica de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua omitidas por claridad.

Tabla 31. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones π,π de apilamiento y C-H/ π en el compuesto [Ni(pmda)(bipy)] · 4H₂O.

Ni-O(8)	2.026(1)	O(8)-Ni-N(17)	90.72(5)
Ni-N(17)	2.050(1)	O(8)-Ni-N(16)	90.49(6)
Ni-N(16)	2.063(2)	N(17)-Ni-N(16)	103.24(6)
Ni-O(4)	2.094(1)	O(8)-Ni-O(4)	91.43(6)
Ni-N(1)	2.111(1)	N(17)-Ni-O(4)	97.11(5)
Ni-N(28)	2.122(1)	N(16)-Ni-O(4)	159.54(5)
		O(8)-Ni-N(1)	83.84(5)
		N(17)-Ni-N(1)	173.17(6)
		N(16)-Ni-N(1)	80.99(5)
		O(4)-Ni-N(1)	78.97(5)
		O(8)-Ni-N(28)	168.76(5)
		N(17)-Ni-N(28)	78.48(6)
		N(16)-Ni-N(28)	94.96(6)
		O(4)-Ni-N(28)	86.90(5)
		N(1)-Ni-N(28)	106.70(5)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2W)-H(2WA)··O(9)	0.85	2.16	2.808(3)	133.5
O(4W)-H(4WA)··O(1W)	0.86(5)	2.06(5)	2.875(4)	158(5)
O(1W)-H(1WB)··O(2W)	0.88(4)	1.99(4)	2.832(4)	159(4)
O(3W)-H(3WA)··O(9)#1	0.78(3)	2.05(3)	2.823(3)	169(3)
O(3W)-H(3WB)··O(5)#2	0.86(4)	1.94(4)	2.796(3)	173(4)
O(4W)-H(4WB)··O(5)#2	0.84(3)	2.01(3)	2.840(3)	170(3)
O(1W)-H(1WA)··O(3W)#3	0.85(4)	1.95(4)	2.777(3)	167(4)

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

Interacciones- π,π de apilamiento en [Ni(pmda)(bipy)] · 4H ₂ O	
piridina(N28), bipy / piridina(N28), bipy	Intermolecular
Código de simetría	-x, -y+2, -z+1
dc-c (Å) / α (°)	3.81 / 0.00
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.50 / 23.60
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.50 / 23.60

Interacciones C-H/ π en [Ni(pmda)(bipy)] · 4H₂O

C-H... π	H...C _g	H... \perp	γ	<(C-H...C _g)
C25-H25··C _g (piridina, pmda)#1	2.79	2.78	6.22	156

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

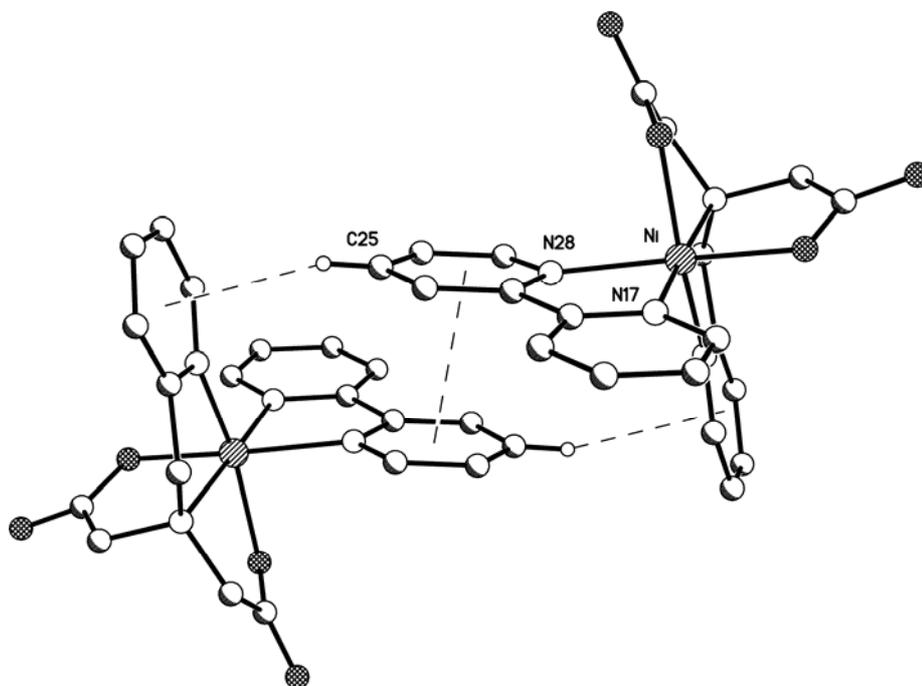


Figura 106. Apilamiento π, π entre ligandos bipy e interacciones $C-H/\pi$ entre bipy y pmda adyacentes que cohesionan la asociación del par de moléculas complejas en el cristal de $[Ni(pmda)(bipy)] \cdot 4H_2O$.

El cristal del compuesto que ahora se discute es estable a temperatura ambiente, pero pierde parte del agua no coordinada en corriente de aire seco para dar, por ejemplo, un hidrato como $Ni(pmda)(bipy) \cdot 2.55H_2O$, fórmula acorde con la experiencia TG (figura 107). La pérdida del agua restante entre 20 y 100 °C (experimental: 9.511%, calculado: 9.516%) conduce a un compuesto anhidro considerablemente estable, que no inicia la descomposición pirolítica de los ligando hasta 265 °C. Ésta ocurre en tres etapas bastante solapadas, para dar un residuo de NiO a 430 °C (experimental: 16.567%, calculado: 15.464%). En este caso la primera etapa de pirólisis (265-305 °C) desprende esencialmente sólo CO_2 , y la pérdida experimental (17.082%) es ligeramente inferior a lo calculado (18.223%) para la descarboxilación (-2 CO_2) del quelante pmda. Este proceso debe seguirse de la pirólisis de los restos de brazos acetato (segunda

etapa, 305-350 °C) con producción de CO₂, H₂O y CO, acorde con lo observado. La etapa final (350-430 °C) produce estos gases más N₂O y NO, con trazas de NH₃ y de NO₂.

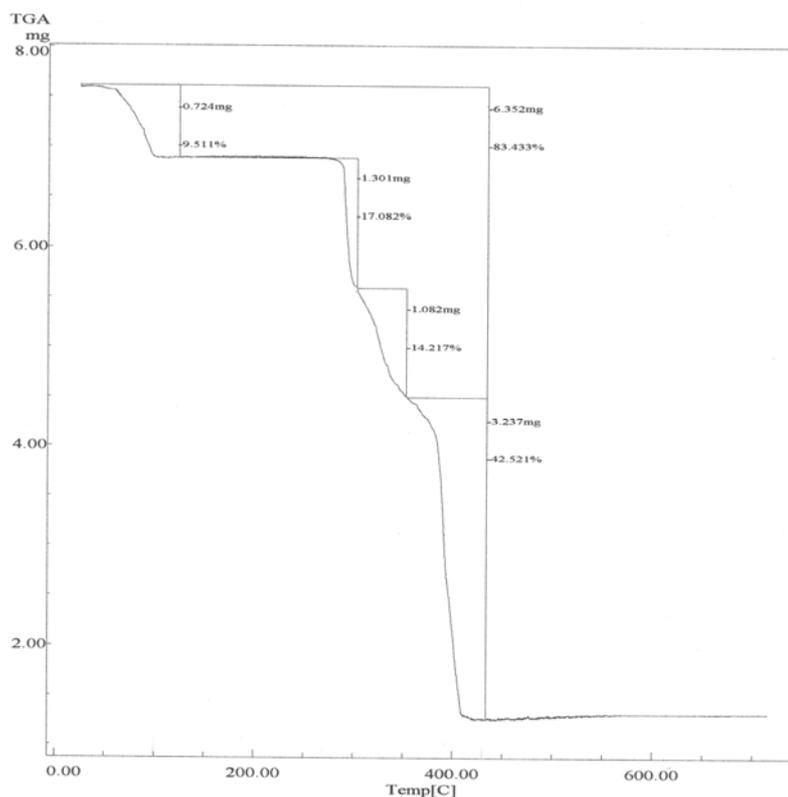


Figura 107. Análisis termogravimétrico de [Ni(pmda)(bipy)] · 4H₂O. Curva de TG en función de la temperatura.

El espectro infrarrojo del compuesto [Ni(pmda)(bipy)] · 4H₂O (figura 108) muestra una banda intensa y ensanchada entre 2700 y 3700 cm⁻¹, donde se aprecia una máxima absorción a 3420 cm⁻¹ con un hombro hacia 3250 debidos a los modos de tensión antisimétrica y simétrica del agua, respectivamente. Otros picos observados entorno a 3000 cm⁻¹ son debidos a modos de los cromóforos que contienen enlaces C-H aromáticos o alifáticos. Una intensa banda con máxima absorción a 1605 cm⁻¹ engloba la deformación simétrica del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. El modo simétrico de este último cromóforo produce la banda, menos intensa, de 1396 cm⁻¹. Las bandas a 773 y

739 cm^{-1} pueden corresponder a deformaciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos de pmda y de bipy.

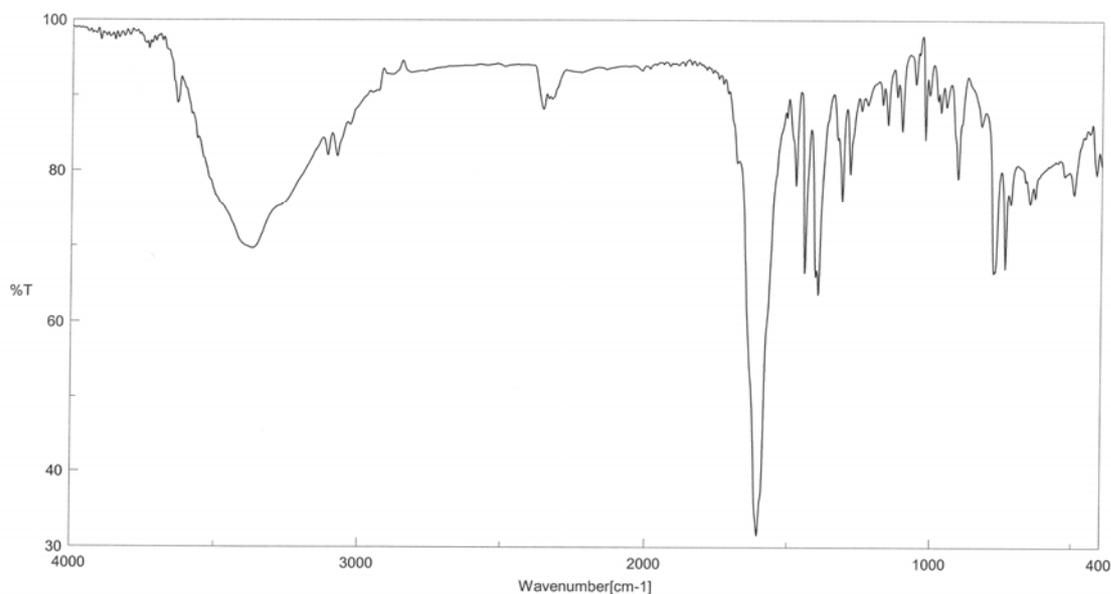


Figura 108. Espectro FT-IR de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura 109) es característico de un complejo de níquel(II) octaédrico. A partir de la banda con máximo a 940 nm se estima un valor de $\Delta_o = 10640 \text{ cm}^{-1}$. La banda esperada cerca de 400 nm aparece en el espectro como un hombro de otra banda, en la zona ultravioleta, lo que dificulta una aceptable estimación de los parámetros de Racah y nefelauxético. El momento magnético estimado para el níquel(II) en este compuesto, a temperatura ambiente, es de 2.09 MB.

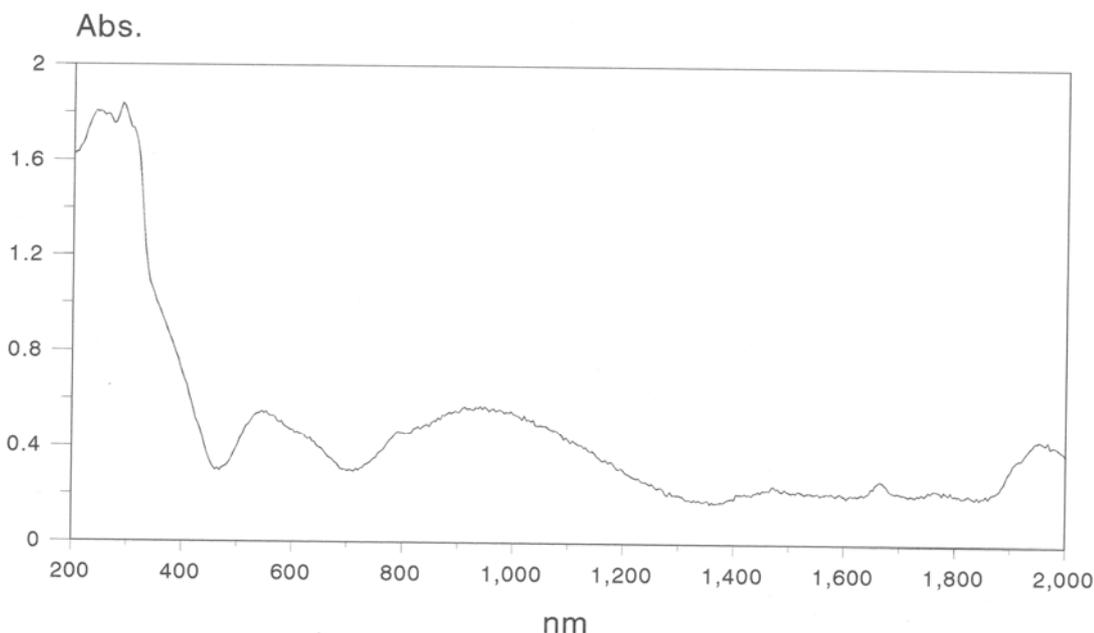


Figura 109. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(1,10-Fenantrolina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(II) 5.5 hidrato.

El compuesto $\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cristaliza de su disolución acuosa dando abundancia de cristales aciculares, con frecuencia bien formados, de color rosa ambarino (figura 110). El análisis elemental orgánico sugiere una composición con $n = 5.5$ (calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{CoN}_4\text{O}_{9.5}$: C = 47.15, H = 5.22, N = 10.00; experimental: C = 46.73, H = 4.88, N = 10.07%).

La tabla 32 muestra datos relativos al estudio cristalográfico de este compuesto, que permitió su afinamiento estructural hasta un valor final de $R = 0.047$ ($T = 293 \text{ K}$). Los resultados cristalográficos confirman el estado de hidratación antes aludido, que se corresponde con la posición especial de la molécula de agua de O6. El entorno de coordinación del cobalto(II) en este compuesto es, como cabría esperar, octaédrico y apreciablemente distorsionado (tabla 33, figura 111). La configuración del quelante pmda es *fac*- $\text{NO}_2 + \text{N}(\text{h})$

(ángulo diedro entre planos medios de anillos metal-glicinato $\phi = 84.5^\circ$) y, por tanto, del mismo tipo que la observada para el compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y, también, en el compuesto binario y el derivado de cobalto con pmda y creatinina. Sin embargo, debe notarse que esta conformación difiere de la observada para los compuestos isotípicos de cobalto(II) y cinc(II), de fórmula tipo $[\text{M}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$, donde el quelante tetradentado trípode adopta una conformación *mer*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$. En el derivado fenantrolínico que ahora se discute, el anillo piridínico de pmda no se implica en interacciones de apilamiento π,π , mientras que el ligando phen genera este tipo de interacciones con otros ligandos phen, dispuestos arriba y abajo. De una parte, el anillo C_6 de phen se apila con otro anillo C_6 de un ligando phen adyacente, muy poco desplazado (con código de simetría = $-x+1, y, -z+3/2$). Los parámetros de esta fuerte interacción π,π indican que los anillos implicados están casi en paralelo ($\alpha = 0.08^\circ$) y con ángulos de deslizamiento $\beta = \gamma = 8.00^\circ$. Este escaso desplazamiento conlleva que la distancia entre planos o distancia de apilamiento (3.48 Å) sea sólo ligeramente inferior a la distancia centroide-centroide (3.52 Å). El referido ligando phen implica, del otro lado, el anillo C_6 y el anillo conteniendo N11 en un interacción π,π con un segundo ligando phen relacionado por un centro de inversión con código de simetría $-x+1, -y+2, -z+1$. Esta situación representa que el anillo C_6 de un ligando phen se apila al anillo conteniendo N11 del otro y viceversa. Los apilamientos de estos ligandos phen son, no obstante, menos pronunciados que el referido con anterioridad, donde los ligandos phen se disponen algo ladeados ($\alpha = 1.28^\circ$) y apreciablemente desplazados ($\beta = 27.18^\circ$ y $\gamma = 27.41^\circ$ o viceversa). La distancia de apilamiento (3.48 Å) es bastante inferior a la distancia entre centroides (3.92 Å). El apilamiento de cada ligando phen, a uno y otro lado, en los términos que se acaban de describir, produce un multiapilamiento a lo largo del eje *c* del cristal (figura 112), que se construye asociando las cadenas así generadas por una red de enlaces de hidrógeno, en las que las moléculas de agua actúan como dadoras

para átomos de oxígeno de otras moléculas de agua o de grupos carboxilato de pmda. No existen en esta red interacciones de tipo C-H/ π .

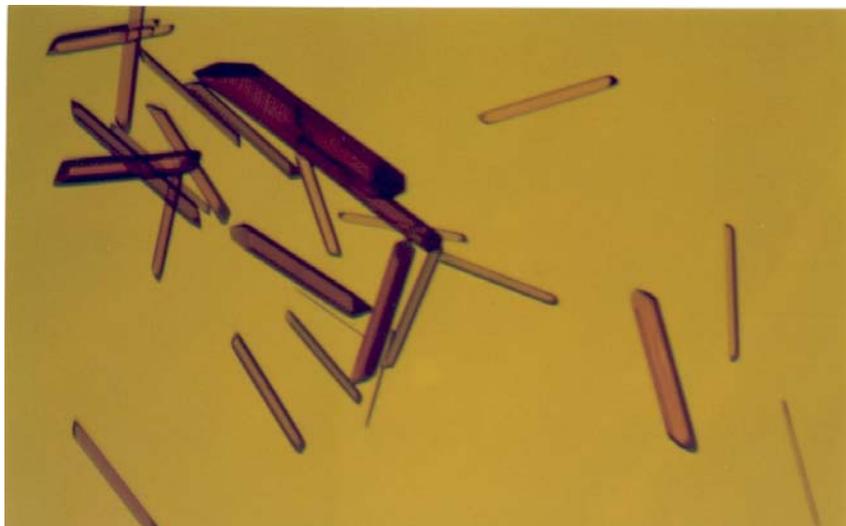


Figura 110. Cristales $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 32. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{22} \text{H}_{29} \text{Co} \text{N}_4 \text{O}_{9.50}$
Peso molecular	560.42
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $C2/c$
a (Å)	20.304(4)
b (Å)	19.832(8)
c (Å)	14.027(10)
α (°)	90
β (°)	116.77(2)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	5043(4)
Z; densidad (g cm⁻³)	8, 1.476
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.741
F(000)	2336
Dimensiones del cristal (mm³)	0.35 x 0.15 x 0.15
Reflexiones medidas / independientes	5389 / 5172
Corrección de absorción	PSI-SCAN
Datos / restricciones / parámetros	5172 / 6 / 348
Bondad del ajuste sobre F²	0.942
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0469$, $wR_2 = 0.1002$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.294 y -0.448

Tabla 33. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones π,π de apilamiento en el compuesto [Co(pmda)(phen)] · 5.5H₂O.

Co(1)-O(11)	2.050(3)	O(11)-Co(1)-O(21)	90.84(12)
Co(1)-O(21)	2.086(3)	O(11)-Co(1)-N(12)	92.68(13)
Co(1)-N(12)	2.098(3)	O(21)-Co(1)-N(12)	108.72(12)
Co(1)-N(2)	2.157(3)	O(11)-Co(1)-N(2)	92.86(13)
Co(1)-N(11)	2.164(3)	O(21)-Co(1)-N(2)	154.28(12)
Co(1)-N(1)	2.167(3)	N(12)-Co(1)-N(2)	96.53(12)
		O(11)-Co(1)-N(11)	169.40(12)
		O(21)-Co(1)-N(11)	89.84(12)
		N(12)-Co(1)-N(11)	77.10(14)
		N(2)-Co(1)-N(11)	91.11(12)
		O(11)-Co(1)-N(1)	82.28(11)
		O(21)-Co(1)-N(1)	78.49(12)
		N(12)-Co(1)-N(1)	171.36(13)
		N(2)-Co(1)-N(1)	76.81(12)
		N(11)-Co(1)-N(1)	108.21(13)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5B)··O(4)	0.85(2)	1.91(2)	2.739(7)	167(5)
O(5)-H(5A)··O(2)#1	0.85(2)	2.18(9)	2.875(7)	138(12)
O(4)-H(4B)··O(1)	0.85(2)	1.92(3)	2.758(7)	167(9)
O(4)-H(4A)··O(3)#2	0.85(2)	2.03(2)	2.887(7)	179(8)
O(3)-H(3B)··O(22)#3	0.85	2.00	2.786(4)	154.3
O(3)-H(3A)··O(5)#4	0.85	2.14	2.849(7)	141.0
O(2)-H(2B)··O(5)#1	0.85	2.05	2.875(7)	162.4
O(2)-H(2A)··O(12)#5	0.98	1.93	2.851(4)	156.4
O(1)-H(1A)··O(22)#3	0.84	2.02	2.830(5)	160.4

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

Interacciones- π,π de apilamiento en [Co(pmda)(phen)] · 5.5H ₂ O	
C ₆ , phen / C ₆ , phen	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, y, -z+3/2
dc-c (Å) / α (°)	3.52 / 0.08
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.48 / 8.00
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.48 / 8.00
C ₆ , phen / piridina, phen	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y+2, -z+1
dc-c (Å) / α (°)	3.92 / 1.28
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.48 / 27.18
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.48 / 27.41

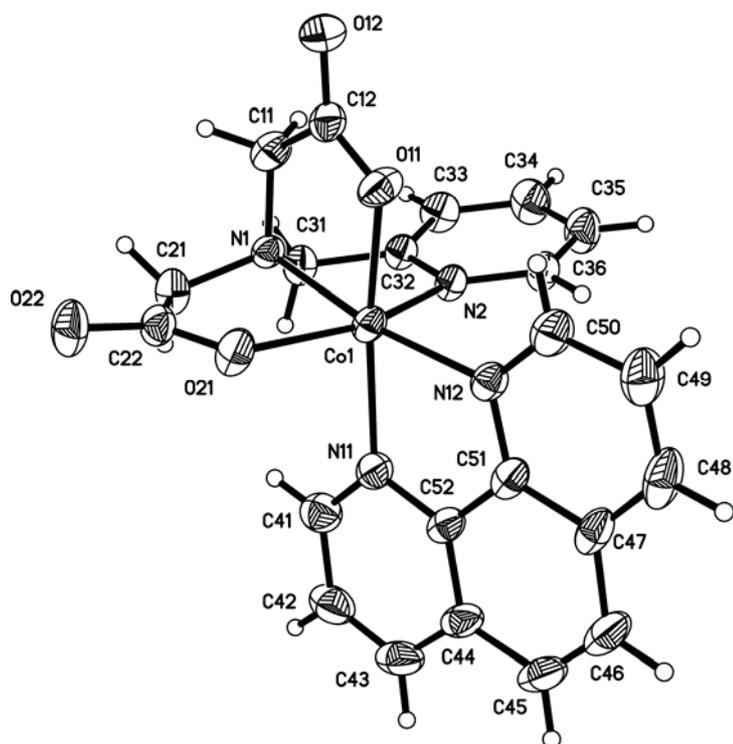


Figura 111. Unidad asimétrica de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua omitidas por claridad.

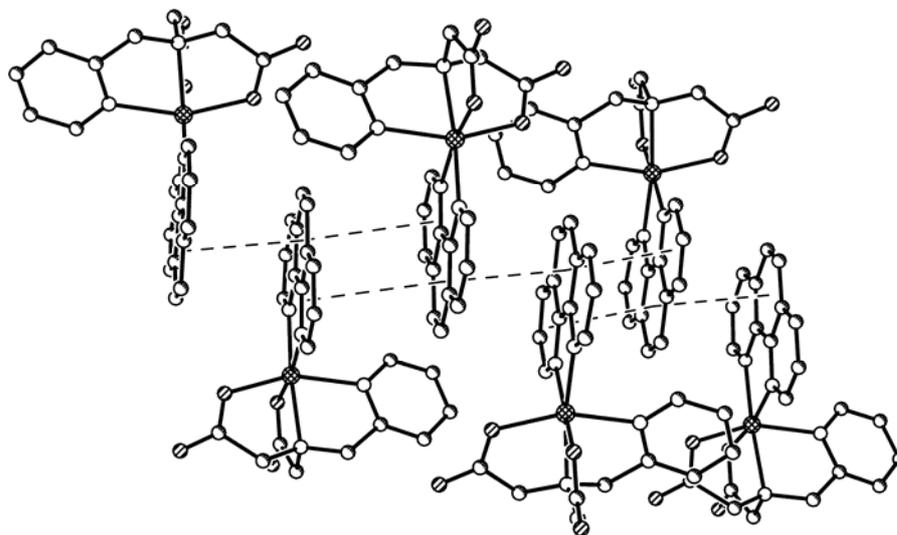


Figura 112. Interacciones- π,π de cada ligando phen con otros phen, a uno y otro lado, generan cadenas multiapiladas de la molécula compleja, que se extienden a lo largo del eje c del cristal de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

Aunque el compuesto resulta razonablemente estable a temperatura ambiente, la experiencia de análisis termogravimétrico en aire seco (figura 113) revela una pérdida de agua hasta generar un hidrato de composición $\text{Co(pmda)(phen)} \cdot 1.11\text{H}_2\text{O}$, que pierde el resto del agua entre 65 y 120 °C (experimental 4.166%, calculado 4.154%). La pirólisis de los ligandos orgánicos tiene lugar en tres etapas sucesivas comprendidas entre 250 y 440 °C, dejando un residuo de Co_2O_3 (experimental 18.408%, calculado 17.230%). La primera etapa de pirólisis, con una pérdida inferior al 5%, produce aparentemente sólo CO_2 , lo que, una vez más, sugiere que los procesos pirolíticos de los compuestos investigados se inician muy probablemente con fenómenos de descarboxilación de pmda. La siguiente etapa produce CO_2 , H_2O , CO y también NH_3 , mientras que la etapa final de pirólisis, con una pérdida de peso superior al 55%, produce CO_2 , H_2O y óxidos de nitrógeno.

El espectro FT-IR del compuesto $[\text{Co(pmda)(phen)}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 114) muestra bandas de las tensiones antisimétrica y simétrica del agua (3426 y 3293 cm^{-1}) solapadas en una ensanchada absorción, así como la deformación de tijera del agua $\delta(\text{H}_2\text{O})$ como un pico a 1633 cm^{-1} de una intensa banda hacia 1600 cm^{-1} , donde debe esperarse la contribución de la tensión antisimétrica de los grupos carboxilato, que puede ser responsable de un pico a 1607 y/o un hombro a 1590 cm^{-1} . El correspondiente modo simétrico de tensión se aprecia con nitidez en una banda definida y bastante intensa a 1385 cm^{-1} . Las bandas a 773 y 728 cm^{-1} deben corresponder a la deformación fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos del anillo piridínico y del ligando phen, respectivamente.

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co(pmda)(phen)}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (figura 115) es característico del entorno octaédrico del metal. A partir de las bandas con $\nu_{\text{máx}}$ 9330, 16130 y 21880 cm^{-1} se estiman los valores de $\Delta_o = 6800 \text{ cm}^{-1}$, $B' =$

668 cm^{-1} y $\beta = 0.69$. El momento magnético efectivo para el átomo de cobalto(II) a temperatura ambiente es $\mu = 4.78\text{ MB}$.

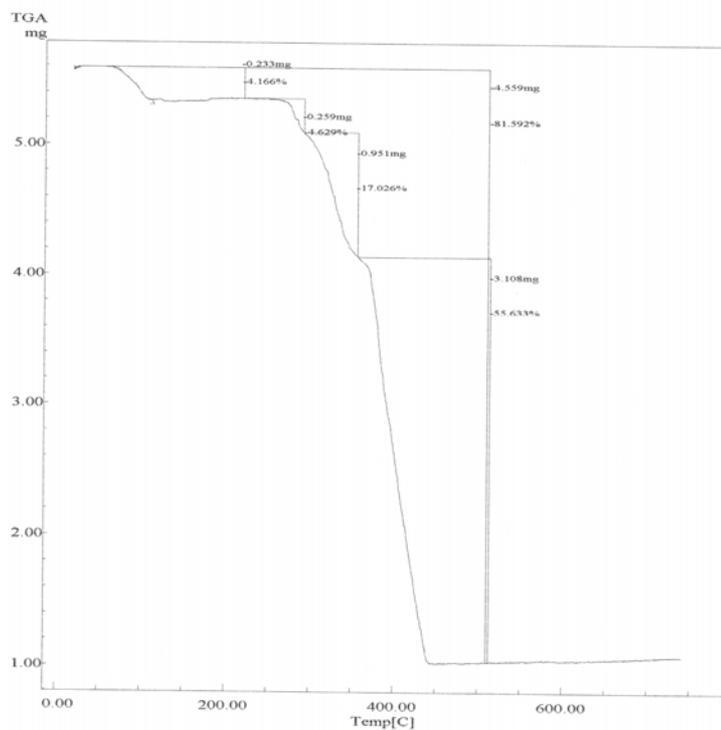


Figura 113. Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

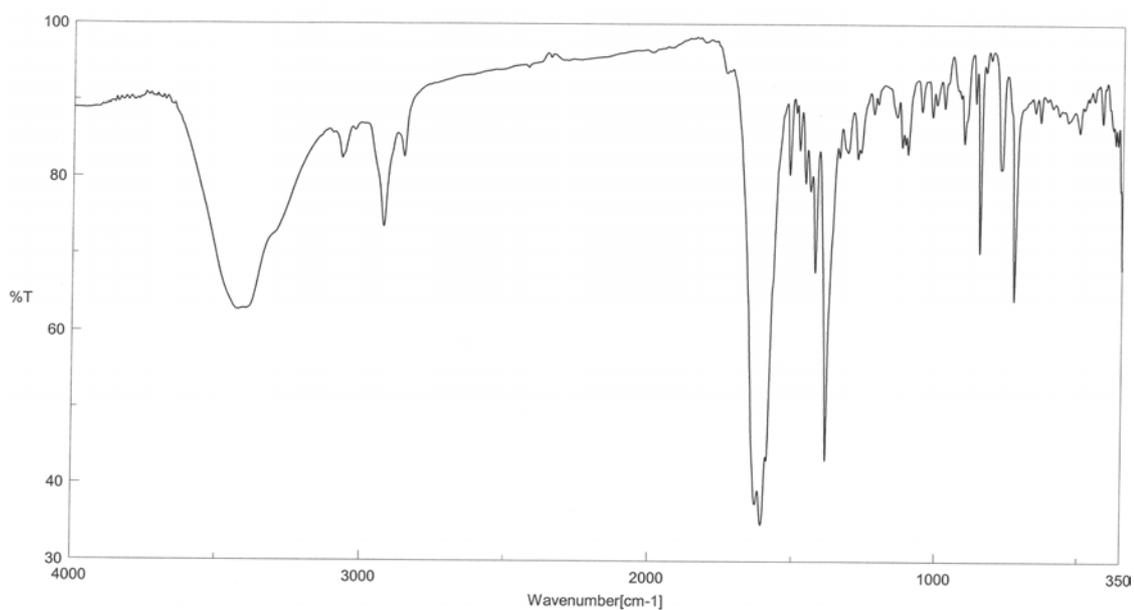


Figura 114. Espectro FT-IR de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen})] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$.

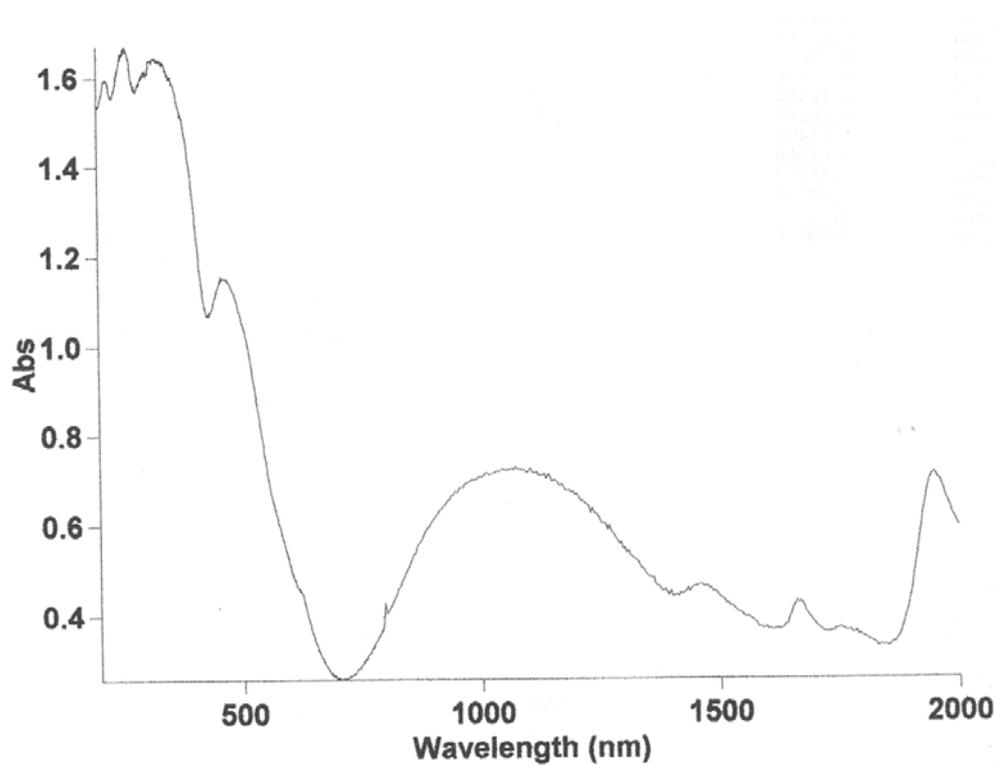


Figura 115. Espectro electrónico de [Co(pmda)(phen)] · 5.5H₂O

Compuestos tipo M(pmda)(2-(2'-piridil)bencimidazol).

El estudio de compuestos ternarios que utilizan quelantes bidentados como ligandos auxiliares debe permitir establecer, entre otras cosas, preferencias coordinantes entre átomos de nitrógeno dadores de tipo heterocíclico o átomos dadores de nitrógeno alifático-aromático. Existen, también, determinados compuestos que, no respondiendo a estos patrones, pueden representar situaciones análogas de considerable interés, como, por ejemplo, moléculas que son potenciales ligandos bidentados a través de un nitrógeno heterocíclico y de un segundo dador aportado por un grupo amido primario (O-carbonílico o N-amido). En lo que sigue de este epígrafe de la Memoria (parte III.4) se describen las estructuras y propiedades de seis compuestos que responden a este amplio perfil y contienen pmda tetradentado trípode como ligando principal. Dos de estos compuestos tienen, como ligando auxiliar, a 2-(2'-piridil)bencimidazol (Hpb), y cobre(II) o níquel(II) como centro metálico.

2-(2'-Piridil)bencimidazol(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)M(II) pentahidrato, con M = Ni o Cu.

Los datos de análisis elemental orgánico de los compuestos con fórmula $M(\text{pmda})(\text{Hpb}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ son consistentes para un mismo estado de hidratación, con $n = 5$ (calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{CuN}_5\text{O}_9$: C = 46.27, H = 5.12, N = 12.26%; experimental: C = 46.46, H = 5.46, N = 12.48%; calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{NiO}_9$: C = 46.67, H = 5.16, N = 12.37%; experimental: C = 47.25, H = 5.16, N = 12.62%).

La tabla 34 recoge los datos correspondientes a los estudios cristalográficos de los compuestos $[M(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, con M = Ni o Cu, productos, que cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$.

Estas estructuras han sido afinadas hasta un valor final de R similar y algo inferior a 0.06. La tabla 35 presenta los datos correspondientes a las distancias de enlace y ángulos *trans* de los enlaces de coordinación, así como otros datos relevantes relativos a interacciones intermoleculares en sendos cristales. El examen de estos datos revela que el entorno distorsionado del átomo de cobre(II) es de tipo 4+1+1, mientras que el entorno del níquel(II) debe describirse como octaédrico ligeramente distorsionado (figura 116), aunque con distancias de enlace que oscilan entre 2.03 y 2.22 Å. La configuración del quelante pmda debe referirse como *mer*-N₂O+O(apical) para el compuesto de cobre y *fac*-NO₂+N(h) para el caso del compuesto de níquel. En este sentido es importante notar cómo el quelante pmda adopta en el compuesto [Cu(pmda)(Hpb)] · 5H₂O la misma conformación que en el compuesto binario de cobre(II) y pmda, y en el compuesto ternario que incluye un imidazol como ligando auxiliar, y que responde a la fórmula [Cu(pmda)(Him)(H₂O)] · 3H₂O. También debe observarse que el ligando Hpb coordina su dador N-imidazólico entre los cuatro dadores más próximos al metal y en la posición *trans* al enlace Cu-N(pmda, alifático), de modo que su dador N-piridínico es desplazado a la posición más distal del entorno del cobre(II), la misma que es ocupada por un ligando aqua en el compuesto relacionado, que tiene Him como ligando auxiliar. No menos interesante es notar que la configuración del quelante pmda, en estos tres compuestos de cobre, difiere de la descrita para el compuesto ternario con bipy como ligando auxiliar, donde el quelante tetradentado trípode adopta una conformación referida como NO+N(h, apical)+O(apical). En otras palabras, esto representa que el compuesto ternario de cobre, pmda y Hpb tiene un comportamiento estructural excepcional, que, lejos de ser análogo del compuesto con bipy, se aproxima al compuesto binario de cobre y pmda o al compuesto ternario que contiene, además, Him como ligando auxiliar. Es decir, en lo que respecta al conocimiento actual de los complejos de cobre y pmda, el comportamiento de Hpb como ligando auxiliar está más relacionado al del

ligando monodentado Him que al de una α,α' -diimina aromática, como es la 2,2'-bipiridina.

Tabla 34. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

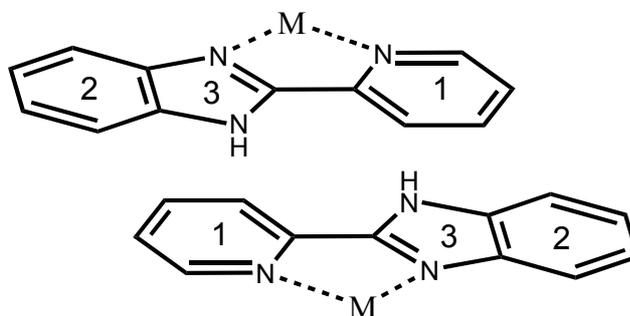
	$[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{22} \text{H}_{29} \text{N}_5 \text{Ni} \text{O}_9$	$\text{C}_{22} \text{H}_{29} \text{Cu} \text{N}_5 \text{O}_9$
Peso molecular	566.21	571.04
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$	Monoclínico, $P2_1/n$
a(Å)	11.7250(11)	11.6316(9)
b(Å)	9.2890(8)	9.2854(7)
c(Å)	22.954(2)	23.3440(17)
α (°)	90	90
β (°)	92.760(2)	92.1940(10)
γ (°)	90	90
Volumen (Å³)	2497.1(4)	2519.4(3)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.506	4, 1.505
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	0.838	0.927
F(000)	1184	1188
Dimensiones del cristal (mm³)	0.27 x 0.18 x 0.12	0.36 x 0.15 x 0.15
Reflexiones medidas / independientes	13889 / 5699	14863 / 5848
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	5699 / 0 / 334	5848 / 0 / 338
Bondad del ajuste sobre F^2	0.836	0.960
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0592$, $wR_2 = 0.1062$	$R_1 = 0.0532$, $wR_2 = 0.1373$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.445 y -0.264	0.616 y -0.243

Tabla 35. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones- π , π de apilamiento y C-H/ π en los compuestos [Ni(pmda)(Hpb)] · 5H₂O y [Cu(pmda)(Hpb)] · 5H₂O.

[Ni(pmda)(Hpb)] · 5H ₂ O		[Cu(pmda)(Hpb)] · 5H ₂ O		
Ni-N(22)	2.034(4)	Cu-N(22)	1.970(3)	
Ni-O(13)	2.041(3)	Cu-O(11)	2.018(2)	
Ni-O(11)	2.068(3)	Cu-N(11)	2.029(3)	
Ni-N(12)	2.071(4)	Cu-N(12)	2.032(3)	
Ni-N(11)	2.094(3)	Cu-O(13)	2.260(3)	
Ni-N(21)	2.220(4)	Cu-N(21)	2.535(3)	
<hr/>				
N(22)-Ni-O(13)	93.92(16)	N(22)-Cu-O(11)	99.52(11)	
N(22)-Ni-O(11)	104.28(14)	N(22)-Cu-N(11)	175.75(12)	
O(13)-Ni-O(11)	87.57(14)	O(11)-Cu-N(11)	84.44(11)	
N(22)-Ni-N(12)	94.86(16)	N(22)-Cu-N(12)	94.67(12)	
O(13)-Ni-N(12)	96.04(15)	O(11)-Cu-N(12)	162.56(12)	
O(11)-Ni-N(12)	160.25(15)	N(11)-Cu-N(12)	81.16(12)	
N(22)-Ni-N(11)	173.51(16)	N(22)-Cu-O(13)	100.63(11)	
O(13)-Ni-N(11)	83.47(14)	O(11)-Cu-O(13)	84.73(11)	
O(11)-Ni-N(11)	81.59(14)	N(11)-Cu-O(13)	81.18(11)	
N(12)-Ni-N(11)	79.55(15)	N(12)-Cu-O(13)	102.63(12)	
N(22)-Ni-N(21)	78.57(17)	N(22)-Cu-N(21)	74.80(11)	
O(13)-Ni-N(21)	170.09(14)	O(11)-Cu-N(21)	84.53(11)	
O(11)-Ni-N(21)	88.04(14)	N(11)-Cu-N(21)	104.22(11)	
N(12)-Ni-N(21)	91.07(14)	N(12)-Cu-N(21)	89.50(12)	
N(11)-Ni-N(21)	104.66(16)	O(13)-Cu-N(21)	167.44(11)	
<hr/>				
[Ni(pmda)(Hpb)] · 5H ₂ O				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(23)-H(23)··O(11)#1	0.86	2.32	2.979(5)	133.7
N(23)-H(23)··O(2)#2	0.86	2.29	3.010(6)	140.9
#1 -x+1, -y+2, -z; #2 -x+1, -y+1, -z				
[Cu(pmda)(Hpb)] · 5H ₂ O				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(23)-H(230)··O(11)#1	0.98(5)	2.09(5)	2.977(4)	149(4)
N(23)-H(230)··O(2)#1	0.98(5)	2.40(5)	3.022(5)	121(3)
#1 -x+2, -y+1, -z				

Tabla 35. (cont.) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones- π,π de apilamiento y C-H/ π en los compuestos [Ni(pmda)(Hpb)] · 5H₂O y [Cu(pmda)(Hpb)] · 5H₂O.

Interacciones- π,π de apilamiento en [M(pmda)(Hpb)] · 5H ₂ O		
	M = Ni(II)	M = Cu(II)
Piridina, Hpb (1) / C ₆ , Hpb (2)	Intermolecular-par	Intermolecular - par
Código de simetría	-x+1, -y+2, -z	-x, -y+1, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.57 / 4.01	3.56 / 5.63
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.40 / 17.67	3.40 / 17.18
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.42 / 17.04	3.41 / 16.60
Piridina, Hpb (1) / Him, Hpb (3)	Intermolecular-par	Intermolecular - par
Código de simetría	-x+1, -y+2, -z	-x, -y+1, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.62 / 3.92	3.67 / 5.25
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.37 / 21.36	3.31 / 25.58
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.41 / 19.58	3.40 / 21.90
Piridina, Hpb (1) / Piridina, Hpb (1)	Intermolecular - cadena	Intermolecular - cadena
Código de simetría	-x+1, -y+1, -z	-x, -y, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.82 / 0.00	3.71 / 0.02
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.48 / 24.68	3.48 / 20.28
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.48 / 24.68	3.48 / 20.28



Interacciones C-H/ π en [M(pmda)(Hpb)] · 5H ₂ O					
C-H... π	M	H...Cg	H... \perp	γ	\angle (C-H...Cg)
C23-H23...Cg(piridina, pmda)#1	Ni(II)	2.97	2.97	1.77	172
	Cu(II)	3.02	3.02	1.82	165.34

#1 -x, -y, -z

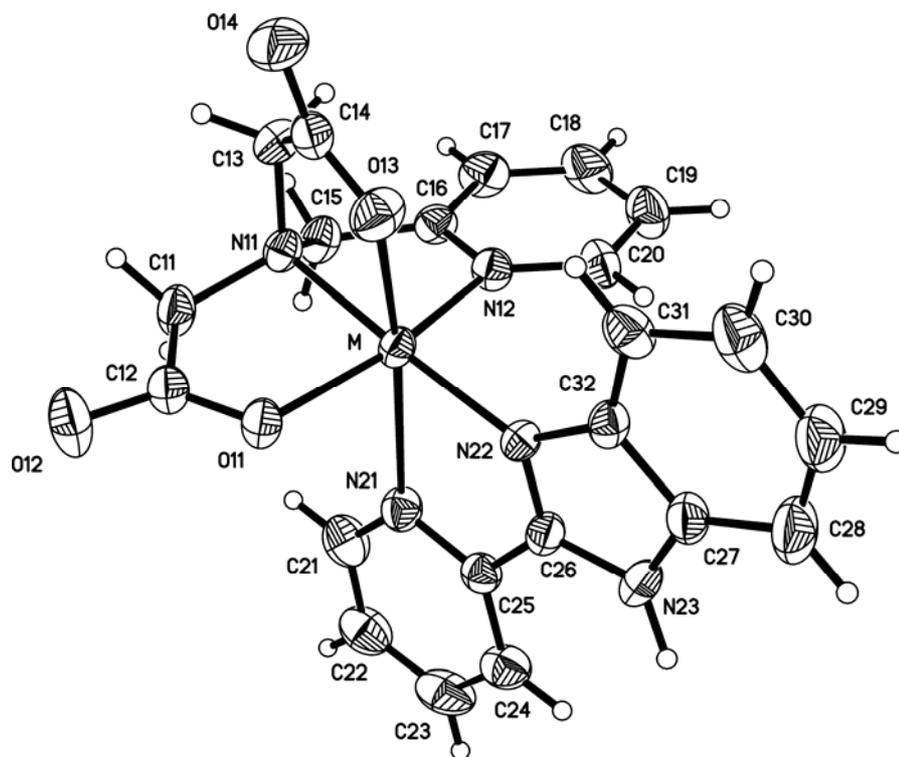


Figura 116. Unidad asimétrica en $[M(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, con $M = \text{Ni}$ o Cu . Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

Por otro lado, resulta interesante observar, que la conformación *fac*- $\text{N}_2\text{O}+\text{N}(\text{h})$ del ligando *pmda* en el compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es la misma que adopta este quelante tetradentado trípode en sus compuestos ternarios con un *Him*, dos *Hbim* o un *bipy* como ligandos auxiliares. Debe, no obstante, notarse que la coordinación de *Hpb* al quelato $\text{Ni}(\text{pmda})$ se hace de tal modo que su dador N-imidazólico es el que se sitúa en *trans* al enlace $\text{Ni}-\text{N}(\text{pmda}, \text{alifático})$, mientras que su otro dador, N-piridínico, lo hace en *trans* a un dador O-carboxilato de *pmda*. En consecuencia, este comportamiento de *Hpb* en el compuesto ternario de níquel es consistente con lo observado para el compuesto ternario que contiene un sólo *Him* como ligando auxiliar, es decir, situando el dador N-imidazólico en *trans* al enlace $\text{Ni}-\text{N}(\text{pmda}, \text{alifático})$ y el ligando aqua o el N-piridínico de *Hpb* en *trans* a un dador O-carboxilato.

El examen comparado de las distancias de enlaces de coordinación en los compuestos de tipo $[M(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ revela dos circunstancias que requieren un comentario adicional. Debe observarse que ambos compuestos tienen en común que las distancia más cortas y largas corresponden a los enlaces M-N(imidazólico) y M-N(piridínico), formadas con el ligando auxiliar Hpb. También debe apreciarse que la magnitud relativa de las distancias de los enlaces formados por el quelante tetradentado pmda son diferentes. En el derivado de níquel, donde los cuatro enlaces son de longitud relativamente similar, los dos más cortos son las uniones Ni-O(carboxilato) y el más largo es el enlace Ni-N(amino alifático). De otra parte, la quelación *mer*-N₂O+O(apical) del pmda al cobre representa la formación de tres enlaces notablemente similares entre sí (2.018(2) a 2.032(3) Å) y significativamente más cortos que la cuarta unión, correspondiente al enlace Cu-O(apical), de 2.260(3) Å.

En lo relativo a la construcción del cristal, ambos compuestos, que son isotópicos, presentan similar comportamiento estructural. Por razones de brevedad, los datos que se indican a continuación son los relativos a las interacciones moleculares apreciadas en el cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La descripción del edificio cristalino en este compuesto es bastante singular. En primer lugar, conviene adelantar la idea de que el anillo piridínico de pmda no se ve implicado en apilamientos π, π , mientras que cosa muy distinta sucede con el ligando auxiliar Hpb. En segundo lugar, interesa señalar que los tres anillos aromáticos de Hpb se ven implicados en apilamientos π, π , en los términos que más adelante se describen, y que las moléculas complejas constituyen pares de moléculas (relacionadas por el código de simetría $-x+2, -y+1, z$) que, después, generan cadenas multiapiladas.

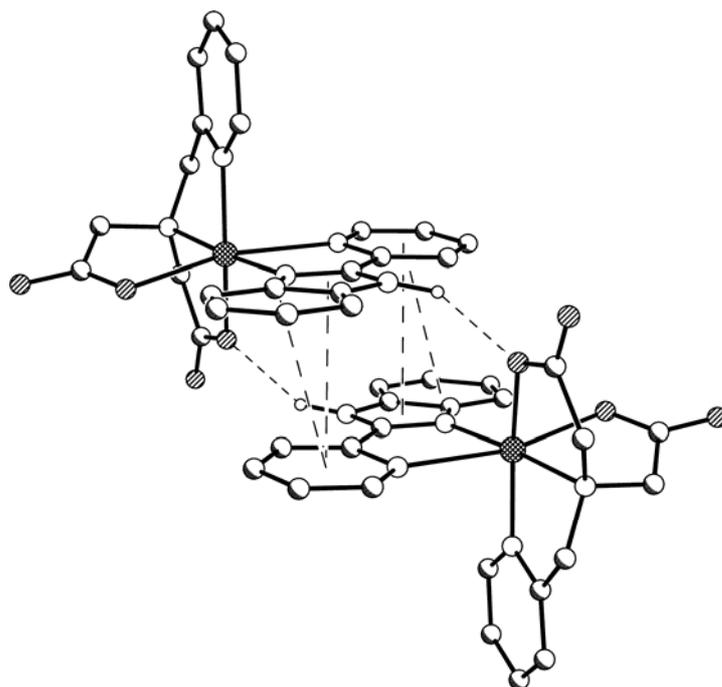


Figura 117. Interacciones de apilamiento π,π entre ligandos Hpb y enlaces de hidrógeno N-H \cdots O (Hpb \cdots pmda) implicados en la asociación de pares de moléculas complejas en el cristal de $[M(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, con M = Ni o Cu.

La figura 117 muestra el referido par de moléculas en el derivado de cobre, donde se ilustra que a la cohesión interna de este par contribuyen el apilamiento entre el anillo piridínico de cada ligando Hpb con sendos anillos de la parte bencimidazólica del ligando adyacente y, también, los dos enlaces de hidrógeno de tipo N(imidazólico)-H \cdots O (coordinado de pmda adyacente) que asocian cada ligando Hpb con el quelante pmda del otro cobre en el par, con distancia dador-aceptor de 2.98(1) Å y ángulo con vértice en el hidrógeno de 149° [Nota: el enlace N-H(imidazólico) de cada ligando Hpb constituye un enlace de hidrógeno bifurcado, donde los aceptores son el dador O11 coordinado del ligando pmda adyacente y un oxígeno de una de las moléculas de agua no coordinada; esta segunda interacción tiene distancia dador-aceptor de 3.02 Å y 121° como ángulo en el hidrógeno]. Los parámetros estructurales de los apilamientos π,π implicados en la cohesión del par de moléculas son los

siguientes: las distancias entre centroides del anillo piridínico (anillo 1) de un ligando Hpb con el anillo-C₆ (anillo 2) y el anillo imidazólico (anillo 3) del ligando Hpb adyacente son, respectivamente, de 3.56 y 3.67 Å. El ángulo diedro α entre anillos apilados y los ángulos de deslizamiento β y γ para cada interacción son $\alpha = 5.63^\circ$, $\beta = 17.2^\circ$ y $\gamma = 16.6^\circ$ para los anillos 1 y 2 y $\alpha = 5.25^\circ$, $\beta = 25.6^\circ$ y $\gamma = 21.9^\circ$ para los anillos 1 y 3, respectivamente. Estos parámetros representan una disposición entre anillos próxima al paralelismo y relativamente poco desplazados entre sí, lo que conduce a una distancia media para el apilamiento 1-2 y 1-3 de 3.40 y 3.35 Å, respectivamente. Los pares de moléculas complejas, así apilados, se implican, por uno y otro lado, en interacciones- π,π complementarias, para generar una cadena multiapilada (figura 118). Estos apilamientos se dan entre anillos piridínicos de ligandos Hpb pertenecientes a dos pares de moléculas adyacentes, relacionadas por simetría por un centro de inversión con los parámetros: distancia centroide-centroide = 3.71 Å, $\alpha = 0.02^\circ$, $\beta = \gamma = 20.28^\circ$ y distancia de apilamiento 3.48 Å. La cohesión de estas cadenas multiapiladas se ve reforzada por interacciones C-H/ π que implican al enlace C23-H23 de cada ligando Hpb con el anillo piridínico de un ligando pmda adyacente (código de simetría -x, -y, -z). Los parámetros de esta interacción son distancia H \cdots centroide = 3.02 Å, ángulo $\gamma = 1.82^\circ$ y ángulo C-H \cdots centroide = 165.34°. Nótese la acusada perpendicularidad del referido enlace C23-H23 con el plano del anillo aromático implicado en tal interacción C-H/ π . La orientación de las cadenas multiapiladas no es coincidente con los ejes cristalinos de la red. El edificio cristalino resulta, presuntamente, de la unión de dichas cadenas con la contribución de enlaces de hidrógeno implicando a las abundantes moléculas de agua no coordinada.

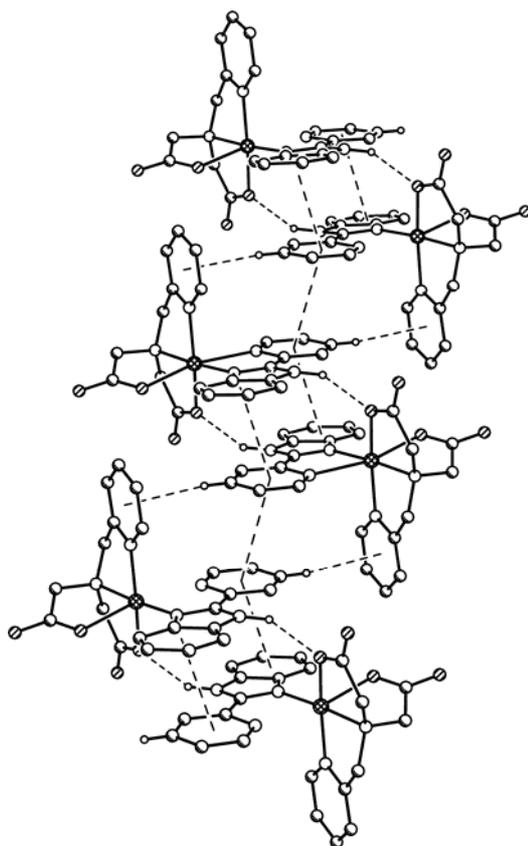


Figura 118. Cadena multiapilada de pares de moléculas complejas en el cristal de $[M(pmda)(Hpb)] \cdot 5H_2O$, con $M = Ni$ o Cu , en la que contribuyen interacciones $C-H/\pi$ entre Hpb y $pmda$.

La estabilidad térmica de los hidratos $[M(pmda)(Hpb)] \cdot 5H_2O$ en atmósfera de aire seco es bastante escasa. El compuesto de cobre pierde todo su contenido en agua antes de iniciar la descomposición pirolítica de los ligandos ($190\text{ }^\circ\text{C}$) del compuesto anhidro en dos procesos (figura 119). La pérdida de peso de la primera etapa ($190\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$, 28.572%) es próxima a la estimada para la eliminación de la agrupación iminodiacetato (calculado: 27.045%). La segunda etapa ($235\text{--}405\text{ }^\circ\text{C}$) debe corresponder a la restante pirólisis y, una circunstancia sorprendente, es que produce CO_2 , H_2O , N_2O y CO . El residuo de la pirólisis ($425\text{ }^\circ\text{C}$) debe ser CuO (experimental: 17.584% , calculado: 16.539%). El comportamiento termogravimétrico del compuesto de níquel es similar, aunque en la experiencia realizada corresponde a una muestra con fórmula TG

$\text{Ni(pmda)(Hpb)} \cdot 1.07\text{H}_2\text{O}$. Esta muestra pierde el residual de agua no coordinada entre 20 y 105 °C (experimental: 3.880%, calculado: 3.891%). La pirólisis ocurre en dos etapas bastante desiguales. La primera (300–365 °C) produce sólo CO_2 y H_2O y su pérdida de peso experimental (29.976%) es algo superior a lo estimado para la descarboxilación pirolítica de dos brazos acetato (calculado: 23.431%). La segunda etapa (365–470 °C) produce, en este caso CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , NH_3 (trazas), N_2O , NO y NO_2 , para dejar un residuo a 500 °C del 14.914% muy próximo a lo calculado para NiO (15.078%).

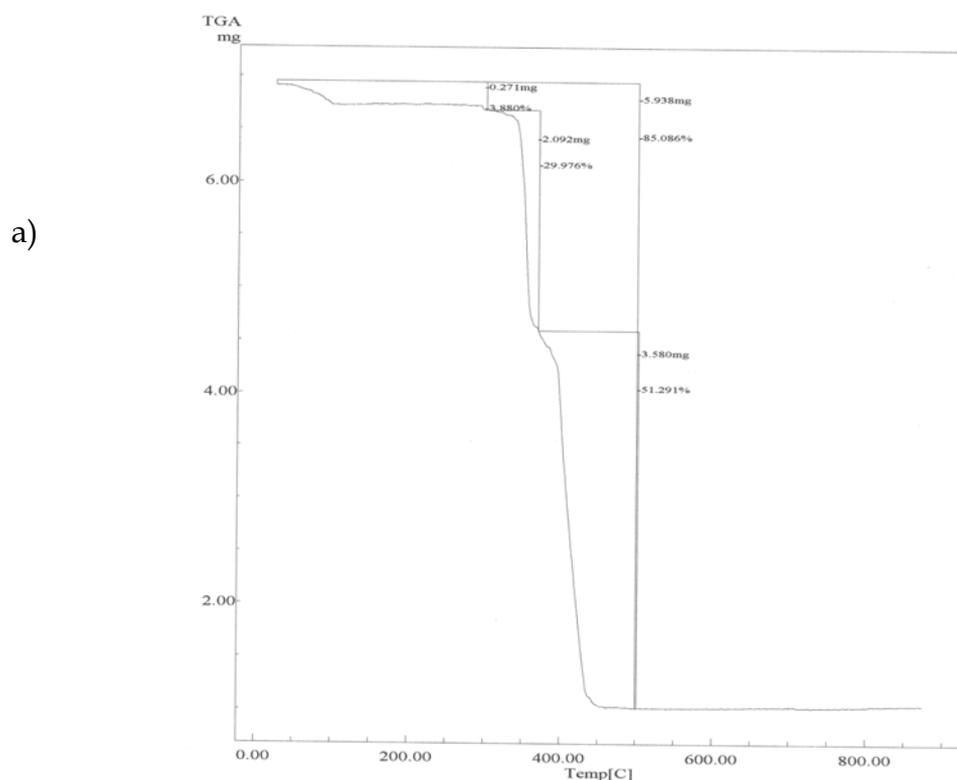


Figura 119. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni(pmda)(Hpb)}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) y $[\text{Cu(pmda)(Hpb)}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b). Curva de TG en función de la temperatura para $[\text{Ni(pmda)(Hpb)}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

b)

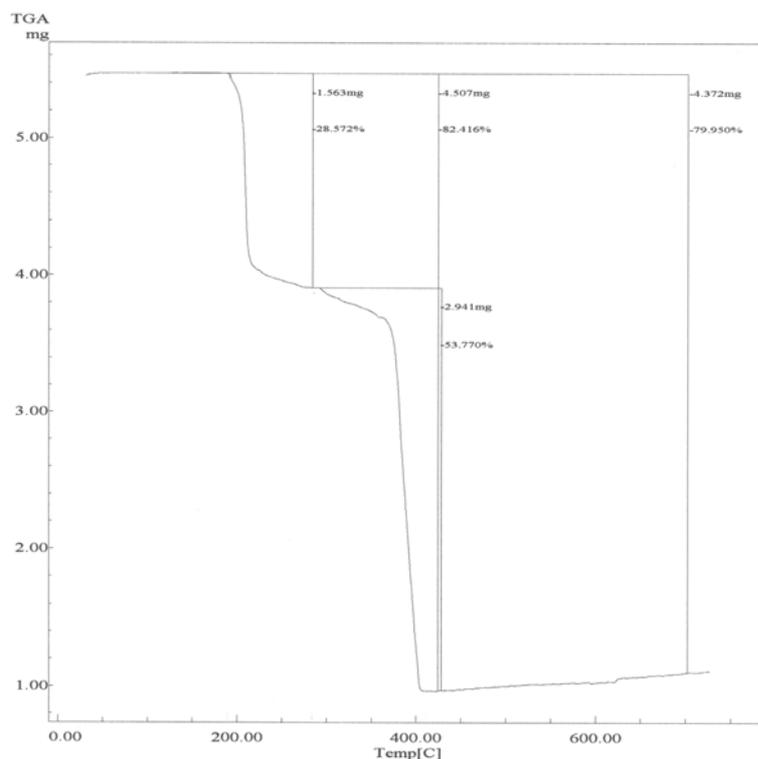


Figura 119. (cont.) Análisis termogravimétrico de [Ni(pmda)(Hpb)] · 5H₂O (a) y [Cu(pmda)(Hpb)] · 5H₂O (b). Curva de TG en función de la temperatura para [Cu(pmda)(Hpb)] · 5H₂O.

Los espectros FT-IR de los compuestos [M(pmda)(Hpb)] · 5H₂O son razonablemente comparables (figura 120), sobretodo en la zona de la huella dactilar, en consonancia con su isoestructuralidad. Dado que los números de onda de las bandas más representativas del compuesto de cobre han sido publicados por nosotros, en esta Memoria se incluyen las bandas correspondientes al espectro de níquel (cm⁻¹). Los modos de tensión antisimétrica y simétrica y de deformación del agua absorben a 3421, 3248 y 1632, respectivamente, esta última banda, como hombro de otra más intensa con máxima absorción a 1605, que debe corresponder a la tensión antisimétrica de grupos carboxilato. Otro hombro de esta banda, menos intenso, próximo a 1550 debe corresponder a la deformación en el plano del enlace N-H(imidazólico de Hpb). La tensión de este cromóforo parece por completo

eclipsada en la intensa y ensanchada absorción debida a los modos de tensión del agua. La tensión simétrica de grupos carboxilato produce una banda con máxima absorción a 1401, con un hombro suave entorno a 1390. Los modos de deformación “fuera del plano” de cromóforos C-H aromáticos producen dos picos definidos a 769 y 748 cm^{-1} , parcialmente solapados en la mayor absorción que produce este espectro en esa zona.

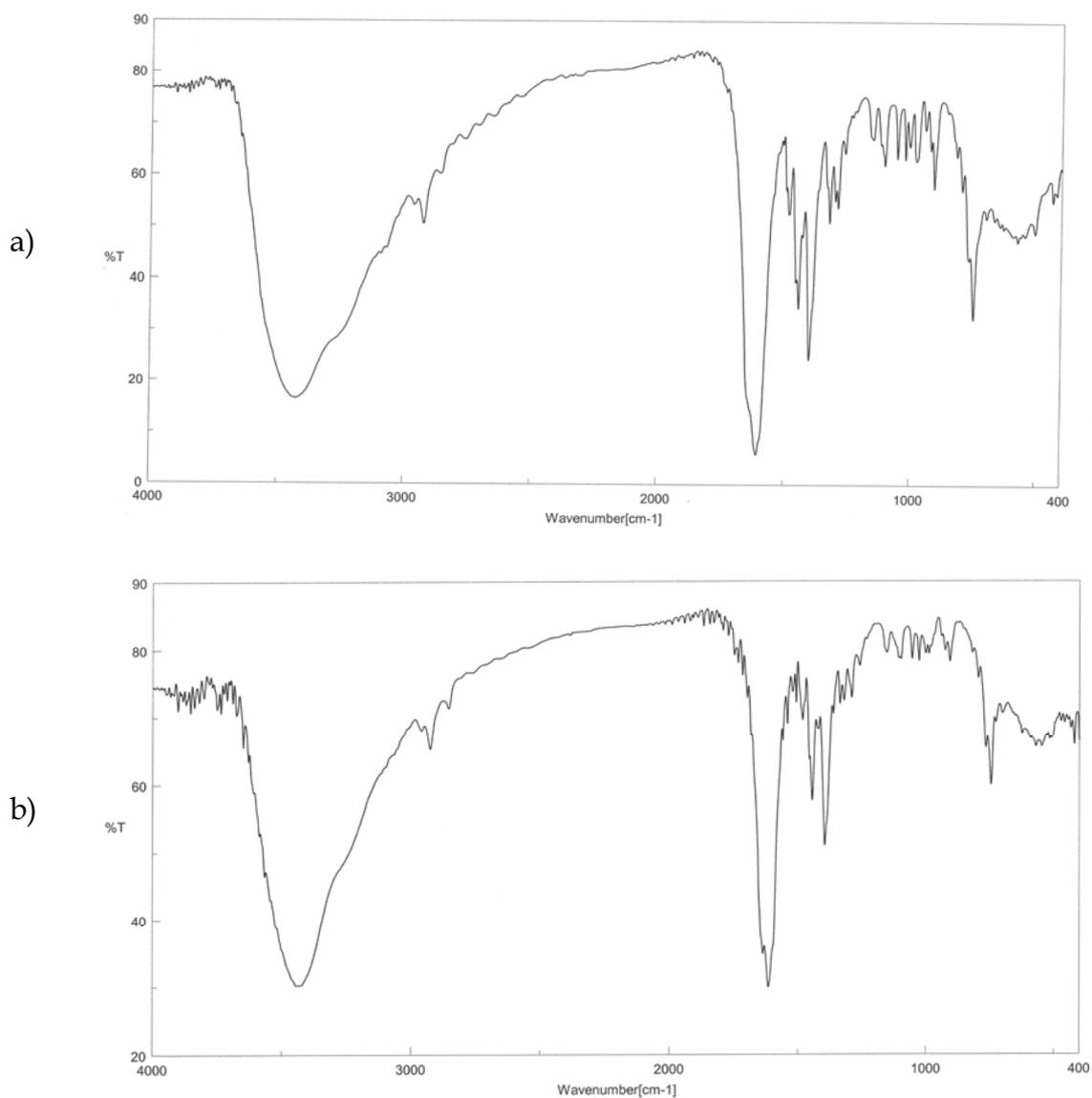


Figura 120. Espectros FT-IR de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) y $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b).

El espectro electrónico del compuesto de cobre (figura 121a) muestra una banda d-d con $\nu_{\text{máx}} = 13320 \text{ cm}^{-1}$ y un hombro a 9000 cm^{-1} , que tiene el baricentro de intensidad cerca de 12500 cm^{-1} , valor en consonancia con el cromóforo octaédrico distorsionado $\text{CuN}_2\text{O}_2+\text{O}+\text{N}$ (tipo 4+1+1). El espectro electrónico del compuesto análogo de níquel (figura 121b) se corresponde con un entorno de níquel(II) octaédrico, con absorciones características $\nu_1 = \Delta_o = 10205 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 17760 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 26670 \text{ cm}^{-1}$. Con estos datos se obtienen los valores de $B' = 921 \text{ cm}^{-1}$ y $\beta = 0.89$.

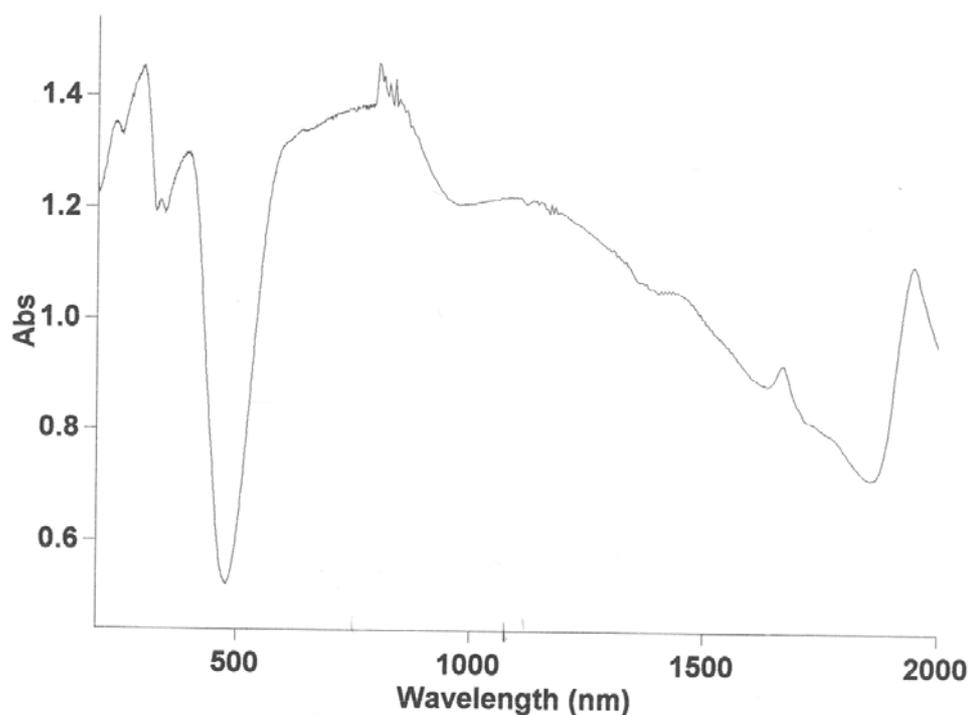


Figura 121. a) Espectro electrónico de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

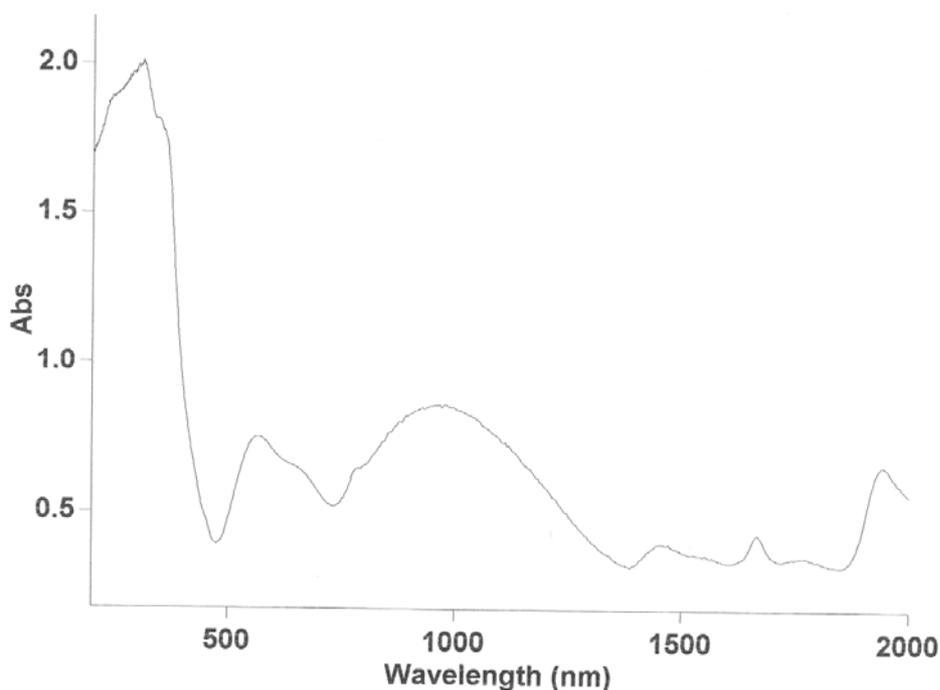


Figura 121. b) Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El espectro RSE de una muestra policristalina del compuesto de cobre (figura 122) es de tipo axial “invertido” con $g_{//} = 2.06 < g_{\perp} = 2.19$, donde el menor valor de g está significativamente por encima de 2.03. Este comportamiento se suele referir como un ordenamiento antiferrodistorcionado, en el que los ejes moleculares locales de los cromóforos vecinos están totalmente desalineados y es, además, inequívocamente consistente con un estado fundamental de tipo $d_{x^2-y^2}$ para el átomo de cobre(II) en el compuesto. El comportamiento magnético de este compuesto se ha estudiado hasta unos 80 K [43], a temperatura ambiente el valor del momento magnético efectivo para el cobre(II) es $\mu = 1.87 \text{ MB}$. El valor de μ para el níquel, en el compuesto análogo es de 3.05 MB.

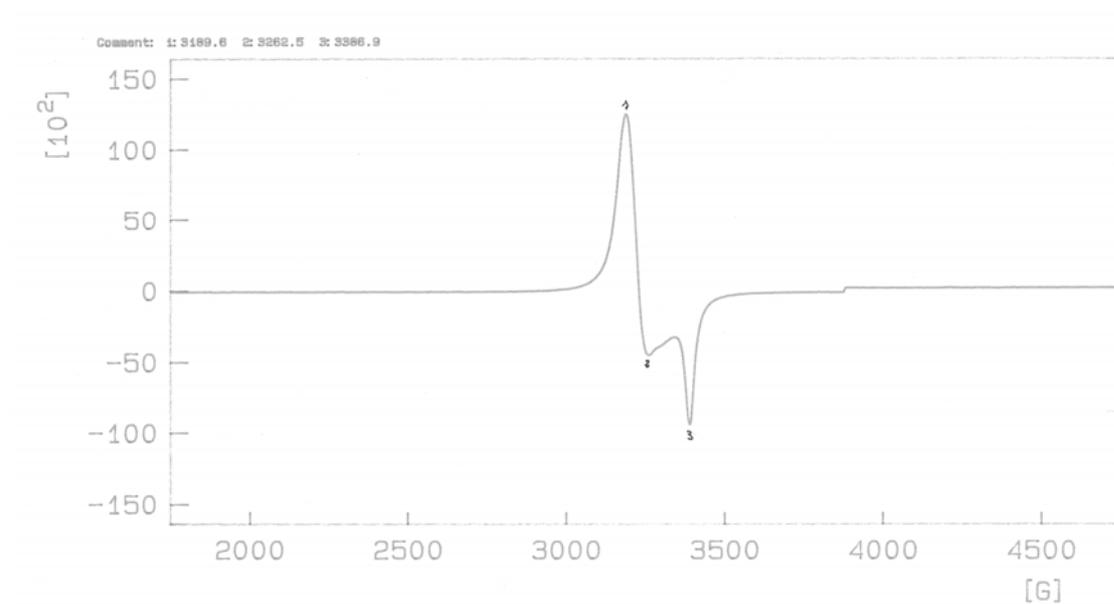


Figura 122. Espectro RSE de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{Hpb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

(2-Picolilamina)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobre(II) trihidrato.

Los datos de análisis elemental orgánico obtenidos para este compuesto (experimental: C = 42.96, H = 5.44, N = 12.56%) son consistentes para lo calculado para un estado trihidrato ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CuN}_4\text{O}_7$; C = 42.90, H = 5.40, N = 12.51%). Este compuesto tiene la singularidad de contener como ligandos el quelante tetradentado pmda y la amina aromática alifática 2-picolilamina o 2-piridilmetilamina, precursora de la síntesis del ácido H_2pmda . Esta diamina, por su esqueleto molecular, debe comportarse como un quelante bidentado capaz de aportar al entorno del metal un nitrógeno heterocíclico, de tipo piridínico, y un nitrógeno alifático, de un grupo amino primario, apropiado para ejercer, además, la función de dador en la formación de enlaces de hidrógeno. La tabla 36 muestra los datos relativos al estudio cristalográfico de este compuesto, realizado a 293 K. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$ y la solución estructural ha sido afinada

hasta un valor final de $R = 0.042$. La tabla 37 recoge datos del entorno de coordinación del metal y de interacciones intermoleculares en el compuesto. El cobre presenta una coordinación bastante próxima a un octaedro alargado, tipo 4+2, aunque las distancias *trans* apicales no son exactamente iguales. La unidad asimétrica del compuesto contiene un par de moléculas $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})]$ cristalográficamente independientes, aunque muy similares desde un punto de vista químico, además de las seis moléculas de agua no coordinada correspondientes (figura 123). La coordinación del quelante pmda aporta su nitrógeno alifático y un oxígeno carboxilato a posiciones ecuatoriales (entre las cuatro más próximas al metal) y el nitrógeno piridínico y otro oxígeno carboxilato a posiciones apicales, dando distancias del orden de 2.43 Å. Es decir, la conformación del quelante pmda en este compuesto debe referirse como $\text{NO}+\text{N}(\text{h}, \text{apical})+\text{O}(\text{apical})$, siendo por tanto del mismo tipo que la antes referida para el compuesto análogo con bipy en vez de pca. En otras palabras, la diamina pca ejerce una función similar a la antes aludida para el compuesto análogo con bipy, ocupando dos de las cuatro posiciones más próximas al metal en su entorno octaédrico distorsionado. Dos diferencias importantes entre estos compuestos son: (1) La desigual longitud $\text{Cu}-\text{N}(\text{h})$ apical (2.226(1) Å) y $\text{Cu}-\text{O}$ apical (2.652(2) Å) observadas en el derivado con bipy contrastan con la semejanza de estos enlaces en el compuesto con pca. (2) La simetría interna del ligando bipy no permite establecer preferencias coordinantes, mientras que la estructura del compuesto con pca pone de manifiesto la coordinación específica de su nitrógeno piridínico en *trans* al enlace $\text{Cu}-\text{N}(\text{alifático de pmda})$, relegando a su grupo amino primario a una posición *trans* al enlace $\text{Cu}-\text{O}$ ecuatorial de pmda. El comportamiento de los ligandos bipy y pca en sus compuestos ternarios con cobre(II) y pmda es no sólo similar sino que pone de manifiesto la extremada flexibilidad conformacional de este quelante tetradentado trípode, que se ve forzado a ocupar dos posiciones ecuatoriales y otras dos *trans* apicales en el entorno octaédrico alargado del cobre(II). Es, por tanto, interesante

observar que en estos compuestos las referidas diaminas fuerzan la conformación del pmda, pero sin llegar a reducir su carácter de quelante tetradentado trípede, lo que representa la capacidad de este ligando para relajar las tensiones de sus anillos quelato, todos ellos de cinco átomos, formando uno en el plano ecuatorial y otros dos implicando a su dador N amino alifático y a otros dos (N piridínico y O carboxilato) que ocupan las posiciones *trans* apicales, distales. Sobre esta base, podemos considerar que tanto bipy como pca representan el comportamiento de referencia o normal, con las diferencias antes aludidas de la desigual o semejante distancia de sus enlaces *trans* apicales. Desde este punto de vista, parece oportuno recordar el comportamiento en cierto modo singular del ligando de tipo α,α' -diimina Hpb, que, según se ha discutido, se aproxima más al compuesto ternario de referencia de cobre(II), pmda e imidazol.

Tabla 36. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{32} \text{H}_{48} \text{Cu}_2 \text{N}_8 \text{O}_{14}$
Peso molecular	895.86
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/n$
a(Å)	15.6118(9)
b(Å)	7.8333(4)
c(Å)	32.6779(18)
α (°)	90
β (°)	98.9520(10)
γ (°)	90
Volumen (Å³)	3947.6(4)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.507
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.152
F(000)	1864
Dimensiones del cristal (mm³)	0.42 x 0.29 x 0.16
Reflexiones medidas / independientes	22679 / 9028
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	9028 / 0 / 505
Bondad del ajuste sobre F²	0.913
Índices R finales [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0418, wR_2 = 0.0985$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.534 y -0.437

Tabla 37. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(pmda)(pca)] · 3H₂O.

Cu(1)-O(2)	1.970(2)	Cu(2)-O(24)	1.961(2)	
Cu(1)-N(11)	1.993(2)	Cu(2)-N(31)	1.987(2)	
Cu(1)-N(16)	2.010(2)	Cu(2)-N(36)	2.019(2)	
Cu(1)-N(1)	2.073(2)	Cu(2)-N(2)	2.054(2)	
Cu(1)-N(6)	2.418(3)	Cu(2)-O(22)	2.359(2)	
Cu(1)-O(4)	2.439(2)	Cu(2)-N(26)	2.639(3)	
O(2)-Cu(1)-N(11)	92.41(9)	O(24)-Cu(2)-N(31)	92.69(9)	
O(2)-Cu(1)-N(16)	173.29(10)	O(24)-Cu(2)-N(36)	166.67(10)	
N(11)-Cu(1)-N(16)	81.80(10)	N(31)-Cu(2)-N(36)	83.07(10)	
O(2)-Cu(1)-N(1)	85.21(9)	O(24)-Cu(2)-N(2)	85.37(9)	
N(11)-Cu(1)-N(1)	176.39(10)	N(31)-Cu(2)-N(2)	177.41(10)	
N(16)-Cu(1)-N(1)	100.41(9)	N(36)-Cu(2)-N(2)	99.19(10)	
O(2)-Cu(1)-N(6)	84.60(9)	O(24)-Cu(2)-O(22)	96.10(9)	
N(11)-Cu(1)-N(6)	98.73(10)	N(31)-Cu(2)-O(22)	103.06(9)	
N(16)-Cu(1)-N(6)	92.89(10)	N(36)-Cu(2)-O(22)	97.17(9)	
N(1)-Cu(1)-N(6)	78.37(9)	N(2)-Cu(2)-O(22)	75.48(8)	
O(2)-Cu(1)-O(4)	96.63(8)	O(24)-Cu(2)-N(26)	83.06(9)	
N(11)-Cu(1)-O(4)	109.58(8)	N(31)-Cu(2)-N(26)	106.02(10)	
N(16)-Cu(1)-O(4)	88.56(9)	N(36)-Cu(2)-N(26)	85.96(10)	
N(1)-Cu(1)-O(4)	73.45(8)	N(2)-Cu(2)-N(26)	75.48(9)	
N(6)-Cu(1)-O(4)	151.56(8)	O(22)-Cu(2)-N(26)	150.92(8)	
<hr/>				
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(16)-H(16A)··O(23)#1	0.90	2.05	2.879(3)	153.0
N(16)-H(16B)··O(3)#2	0.90	2.11	2.942(3)	153.1
N(36)-H(36A)··O(25)#2	0.90	2.25	3.050(3)	147.1
N(36)-H(36B)··O(5)#3	0.90	2.12	2.957(3)	154.7
<hr/>				
#1 x-1, y, z ; #2 x, y-1, z; #3 x+1, y-1, z				

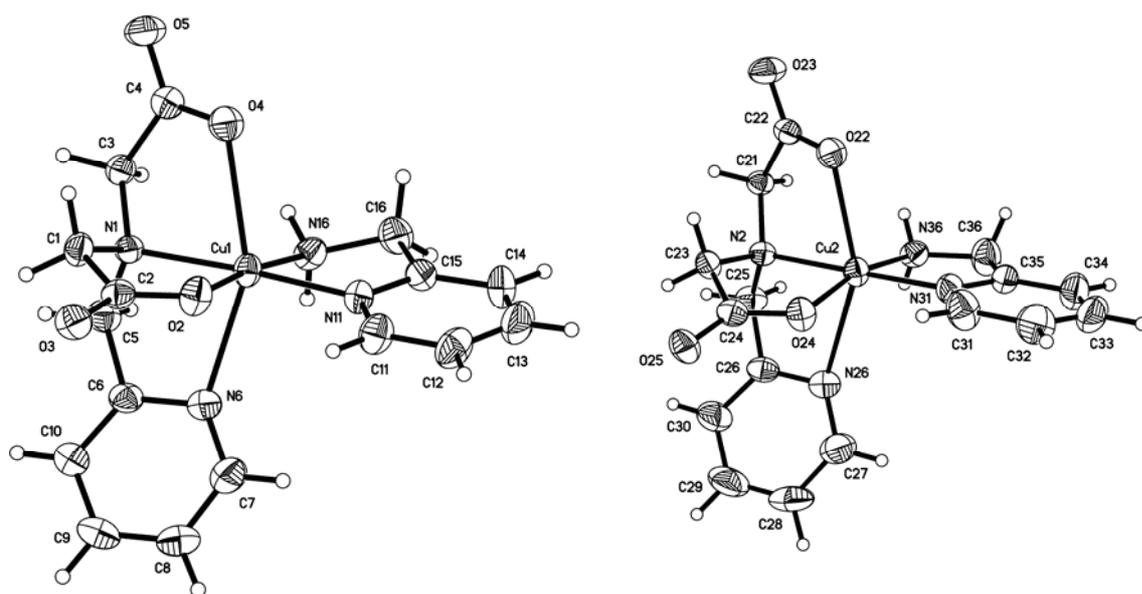


Figura 123. Unidad asimétrica de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

La construcción del cristal del compuesto $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ merece, también, su comentario. En primer lugar, sorprendentemente, los cálculos revelan la total ausencia de apilamientos π, π e interacciones C-H/ π implicando anillos aromáticos, quedando las asociaciones entre anillos piridínicos de pmda o de pca, entre sí, reducidas a contactos hidrofóbicos. En segundo lugar, deben señalarse las interacciones de enlace de hidrógeno que forman sendos enlaces N-H del grupo amino primario de pca con O-carboxilato, como aceptores, de ligandos pmda de unidades complejas adyacentes. Estos enlaces de hidrógeno asocian moléculas $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})]$ en cadenas que se extienden paralelas al eje *b* del cristal, de tal modo que orientan a uno y a otro lado los anillos piridínicos de ligandos pmda. Interacciones hidrofóbicas entre estos anillos piridínicos contribuyen a la formación de láminas supramoleculares que se extienden en el sentido del plano *ab* (figura 124). Estas superestructuras 2D orientan a un lado del plano las agrupaciones iminodiacetato y a otro lado los anillos piridínicos de ligandos pca. Las moléculas de agua no coordinada intervienen, presuntamente, en la formación de enlaces de hidrógeno, conectando dos

superestructuras 2D por las superficies que contienen las agrupaciones quelantes IDA. Por otra parte, interacciones hidrofóbicas entre anillos piridínicos de ligando pca relacionan también dos superestructuras 2D. Esta alternancia del sistema de enlaces de hidrógeno mediatizado por el agua y de interacciones hidrofóbicas entre anillos piridínicos de pca contribuye a extender el sistema 2D hasta una superestructura 3D (figura 125).

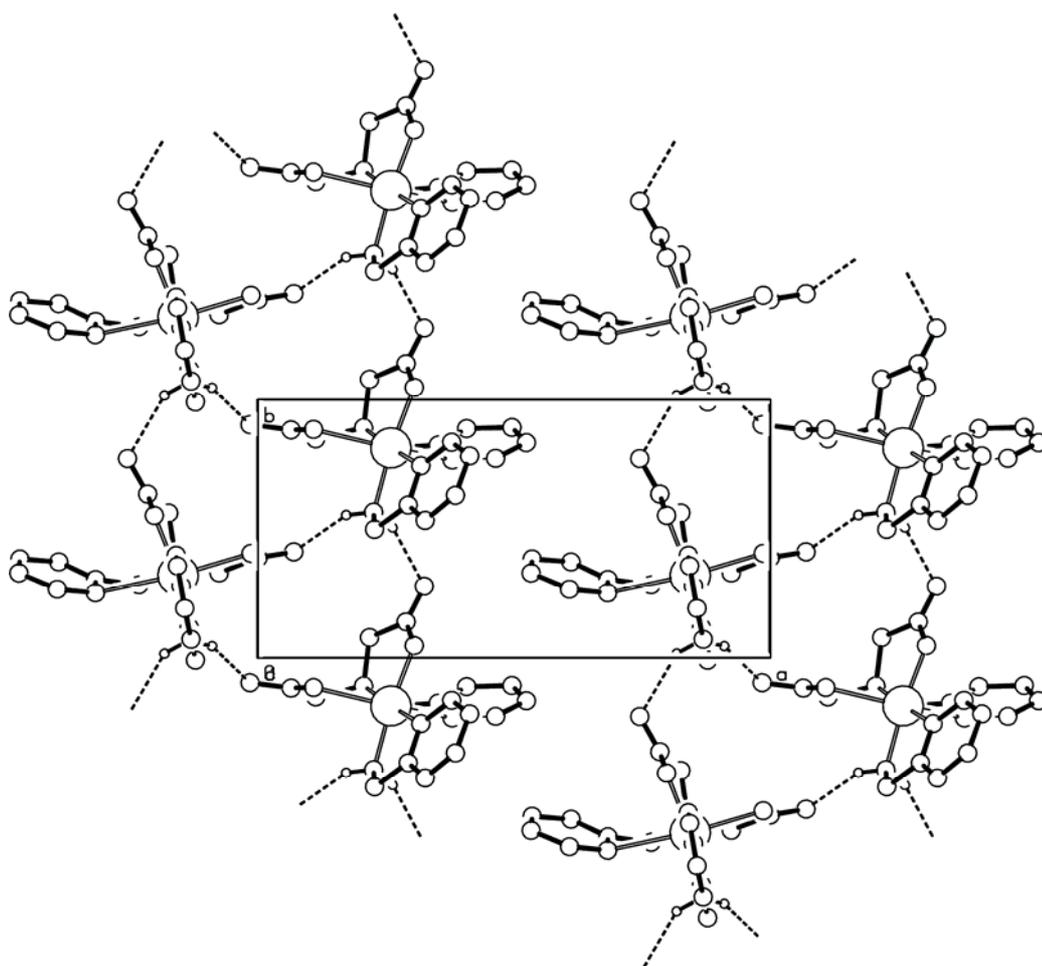


Figura 124. Cadenas estabilizadas por enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas entre anillos piridínicos de pmca cohesión láminas en el cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

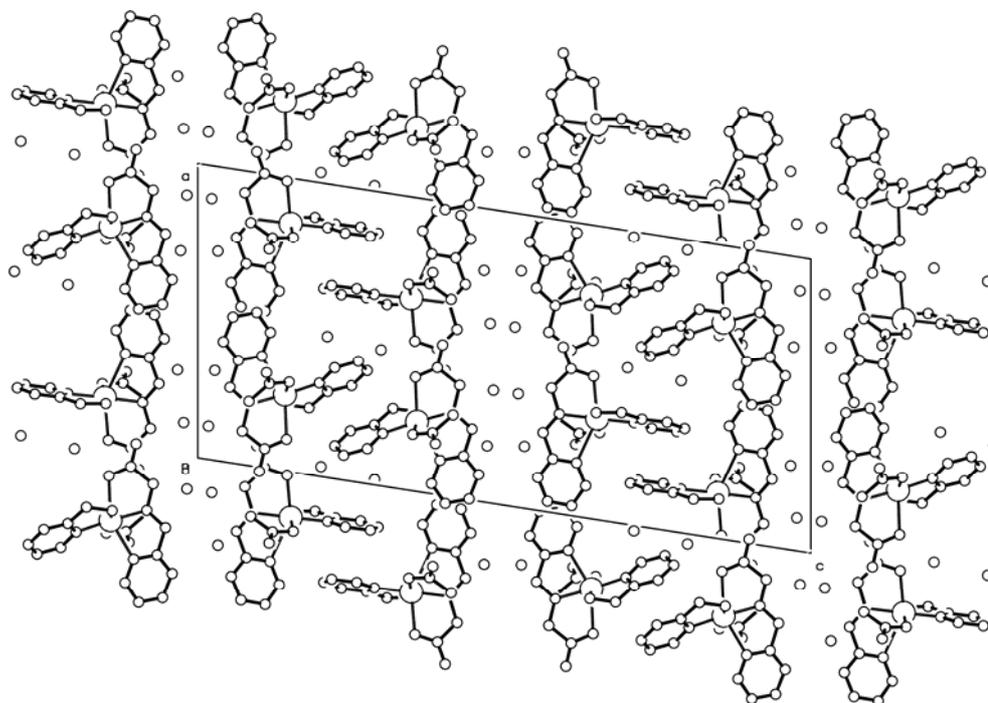


Figura 125. Proyección de la estructura del cristal de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre el plano ac . Átomos de H omitidos por claridad.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se obtiene con cierta dificultad dado que su cristalización, desde su disolución acuosa, se inicia cuando la evaporación ha reducido el volumen a unos pocos mililitros. En estas condiciones, la cristalización se induce por adición de cantidades variables de isopropanol y acetona. De ese modo se obtienen, en pequeña cantidad, cristales aciculares del producto, con un rendimiento muy escaso y variable. La muestra disponible se utilizó para caracterizar el compuesto por análisis elemental, espectroscopía infrarroja y medidas de susceptibilidad magnética, además de la selección de unos pocos cristales para la determinación estructural por difracción de rayos X. El espectro infrarrojo del compuesto (figura 126) muestra dos zonas bien diferenciadas, en la región de elevados números de onda se observa una intensa y amplia banda, de la que sobresale un pico ensanchado hacia 3400 cm^{-1} debido a la tensión antisimétrica del agua. Hacia 3260 cm^{-1} se observa otro máximo de absorción, que debe corresponder al modo de tensión

simétrica del agua y al modo de tensión antisimétrica del grupo amino primario de pca. El correspondiente modo simétrico de este grupo debe ser responsable del máximo de absorción a 3129 cm^{-1} . Las tensiones de C-H aromáticos deben producir dos pequeños picos que sobresalen, también, de la referida banda ancha a 3083 y 3058 cm^{-1} . Los grupos metileno dan bandas de su modo de tensión antisimétrica a 2978 , 2963 y 2936 cm^{-1} , mientras el correspondiente modo simétrico produce un pico, menos intenso, a 2878 cm^{-1} . La otra zona del espectro incluye una intensa absorción 1600 cm^{-1} y otras bandas a menores números de onda que integran la zona de la huella dactilar. La banda próxima a 1600 cm^{-1} muestra la contribución del modo de tijera del agua como un hombro a 1629 cm^{-1} , mientras que la tensión antisimétrica del grupo carboxilato contribuye al máximo de absorción a 1608 cm^{-1} . Según se ha señalado en otro lugar [43], a esta banda contribuyen varios modos de vibración esqueletal del anillo piridínico, que deben ser responsables de un hombro a 1680 cm^{-1} y, en parte, del máximo de absorción a 1608 cm^{-1} , entre otras contribuciones a las bandas que aparecen a 1482 , 1446 y 1438 cm^{-1} . La banda centrada entorno a 1600 cm^{-1} tiene un pico a 1571 cm^{-1} , que puede atribuirse a la deformación de tijera del grupo amino primario de pca. En este espectro, donde los cromóforos aromáticos son sólo anillos piridínicos, la deformación fuera del plano de sus enlaces C-H produce una definida banda a 771 cm^{-1} , con un hombro a 783 cm^{-1} , que es, como cabe esperar, la banda más intensa y definida que se observa en esa zona del espectro. Además, el número de onda de esta banda tiene valor diagnóstico para la interpretación, en parte, de otros espectros infrarrojos de compuestos incluidos en el presente estudio, donde los fragmentos aromáticos son de tipo piridínico y de otros tipos (imidazólico, bencénico). Es evidente que este espectro responde a lo esperado para el compuesto, del que se conoce la estructura, aunque por supuesto no permite saber si el agua está o no coordinada al cobre(II). La lógica química, que sugiere como máximo un índice de coordinación de seis para el cobre(II) y la presunta denticidad de los

ligandos (pmda tetradentado y pca bidentado) sugieren que el agua debe ser no coordinada, como de hecho confirma el estudio cristalográfico. El momento magnético efectivo del cobre(II) en este compuesto es $\mu = 1.89$ MB.

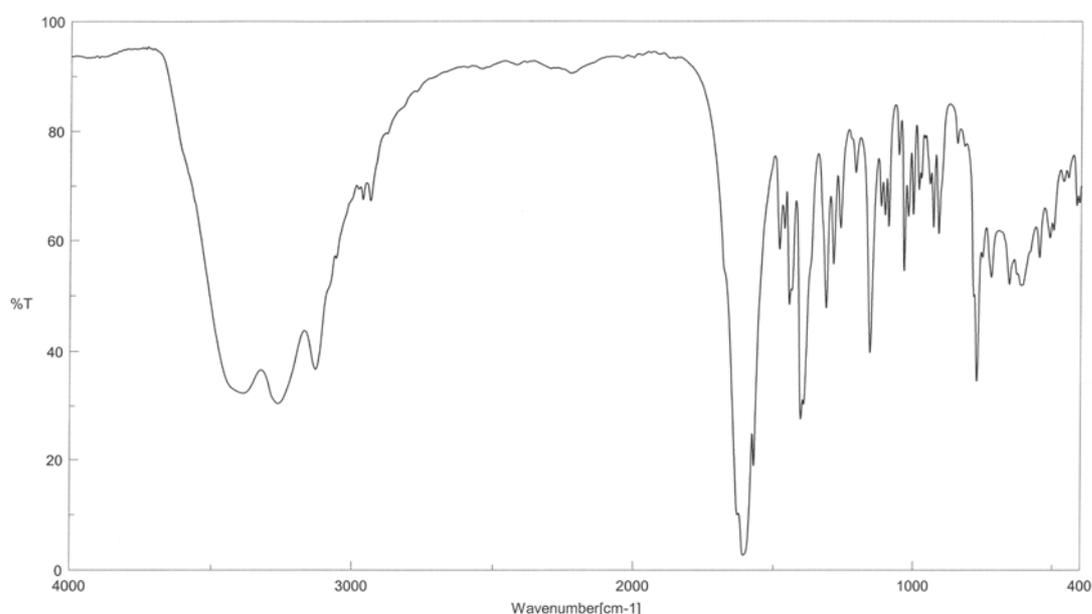


Figura 126. Espectro FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pmda})(\text{pca})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Compuestos tipo $\text{M}(\text{pmda})(2\text{-pidirilcarboxamida})$.

La molécula de 2-piridilcarboxamida (pyc) es un ligando quelante capaz de coordinarse a un centro metálico formando un anillo de cinco átomos. Este ligando, que es también precursor de síntesis de otros muchos más ligandos polidentados, tiene en sí interés por su capacidad de coordinarse como molécula neutra o en forma aniónica. Frente a un ion divalente de la segunda mitad de la primera serie de transición ($\text{M} = \text{Fe} - \text{Cu}$) o frente a $\text{Zn}(\text{II})$, que son todos ellos ácidos intermedios de Pearson, pyc actúa como un quelante-N,O, coordinando el N-heterocíclico y el O del grupo funcional amida primaria. La asimetría de este ligando quelante le hace útil para investigar determinadas

preferencias coordinantes. Los ensayos de síntesis realizados en el presente trabajo han conducido a la obtención de cristales apropiados de tres compuestos con fórmula tipo $M(\text{pmda})(\text{pyc}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, con $M = \text{Co}$, Ni o Zn . Los resultados de los análisis elementales de estos compuestos indican que para $M = \text{Co}$ o Zn , el valor de n es igual a dos, mientras que para $M = \text{Ni}$, el valor de n es igual a cinco. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{CoN}_4\text{O}_7$: $\text{C} = 43.75$, $\text{H} = 4.59$, $\text{N} = 12.75\%$, experimental: $\text{C} = 43.65$, $\text{H} = 4.83$, $\text{N} = 12.82\%$. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7\text{Zn}$: $\text{C} = 43.11$, $\text{H} = 4.52$, $\text{N} = 12.57\%$; experimental: $\text{C} = 43.06$, $\text{H} = 4.75$, $\text{N} = 12.70\%$. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{NiO}_{10}$: $\text{C} = 38.97$, $\text{H} = 5.31$, $\text{N} = 11.36$, experimental: $\text{C} = 39.33$, $\text{H} = 5.33$, $\text{N} = 11.52\%$.

(2-Piridilcarboxamida)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)metal(II) dihidrato.

Dado que los compuestos $[\text{M}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con $M = \text{Co}$ o Zn , son isoestructurales (sistema triclinico, grupo espacial P-1, ver tabla 38) sus resultados estructurales se presentan y discuten de forma conjunta. En estos compuestos la unidad asimétrica contiene la molécula compleja (figura 127) y las dos moléculas de agua no coordinada correspondientes. Se trata de complejos octaédricos en donde el quelante *pmda* adopta la conformación *mer*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$, es decir, actúa como tetradentado trípode, de tal forma que los dos anillos metal-glicinato son casi coplanares. Esta conformación es la misma que la antes señalada para los complejos isoestructurales $[\text{M}(\text{pmda})(\text{Hbim})_2]$ (con $M = \text{Co}$ o Zn), pero contrasta con la conformación *fac*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$ establecida en el estudio cristalográfico de $\text{Co}(\text{pmda})(\text{phen}) \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. Las razones por las que el quelante *pmda* adopta la conformación *mer*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$ en los compuestos de $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ conteniendo dos ligandos bencimidazólicos o un ligando 2-piridilcarboxamida no están claras y, en principio, parecen representar situaciones excepcionales respecto de otras que deberían considerarse como

normales o “de referencia”, donde pmda actúa en conformación *fac*-NO₂+N(h). Este es el caso, no sólo del compuesto [Co(pmda)(phen)] · 5.5H₂O, sino también de [Ni(pmda)(bipy)] · 4H₂O y, como se verá, del complejo de níquel, pmda y pyc (vide infra). Pero los complejos de Co(II) y Zn(II) con pmda y pyc son también excepcionales en otro aspecto. El examen de su estructura molecular (tabla 39) revela que, contra todo pronóstico, la coordinación de pyc al átomo metálico se hace de manera que es el átomo de O-amida el que se sitúa en *trans* al N-amino terciario de pmda, relegando al N-heterocíclico de pyc a la posición *trans* respecto del también N-piridínico de pmda. Esta circunstancia conlleva, también, una secuencia de distancias de enlace en el entorno del metal que resulta peculiar, así como una magnitud de los ángulos *trans* que son inferiores a 170° y, con carácter general, significativamente por debajo de 180°. En lo que respecta a las distancias de enlace, puede observarse que el dador más próximo al metal es el átomo O-amida de pyc mientras que la distancia metal-N(pyc) es notablemente más larga y próxima a la mayor del entorno del metal, que resulta ser el enlace metal-N(amino terciario de pmda). La configuración *mer*-NO₂+N(h) del pmda en estos compuestos conlleva que el ángulo *trans* O-metal-O constituido por los oxígenos carboxilato de pmda, tenga en estos compuestos un valor de 146.1±1.2°. También, el ángulo *trans* N-metal-N que implica a los nitrógenos piridínicos de pmda y de pyc es bastante cerrado (162.9±1.2°). Curiosamente el ángulo *trans* más abierto es 169.45±0.5° y es el ángulo que involucra a los dadores N-amino terciario de pmda y O-amido de pyc. El ángulo N-metal-O del anillo quelato de pyc es de 75.9±0.1°. La magnitud de los ángulos *trans* del entorno de coordinación en estos compuestos revela una significativa distorsión del entorno octaédrico y, de algún modo, puede sugerir que el ligando pmda acumula más tensión en sus anillos quelato.

En estos cristales [M(pmda)(pyc)] · 2H₂O, pares de moléculas complejas se asocian por un apilamiento π,π bastante intenso entre anillos piridínicos de

los ligandos pmda (ver figura 128). Tales anillos se sitúan en paralelo ($\alpha = 0.00^\circ$) con una distancia entre sus centroides de 3.54 Å y ángulos de deslizamiento $\beta = \gamma = 17.61^\circ$. La distancia de apilamiento es de 3.37 Å. Estos pares de moléculas constituyen cadenas donde pares de moléculas complejas se asocian mutuamente por medio de enlaces de hidrógeno de tipo N(amido)-H \cdots O(carboxilato adyacente) conforme al código de simetría $-x+1, -y, -z+1$ (figura 129). Estas cadenas se asocian en una red 3D de enlaces de hidrógeno implicando a los restantes enlaces polares N-H(amido) y O-H de moléculas de agua con O-aceptores de pmda o de agua.

Tabla 38. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de [Co(pmda)(pyc)] · 2H₂O y [Zn(pmda)(pyc)] · 2H₂O.

	[Co(pmda)(pyc)] · 2H ₂ O	[Zn(pmda)(pyc)] · 2H ₂ O
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₀ Co N ₄ O ₇	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O ₇ Zn
Peso molecular	439.29	445.73
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1	Triclínico, P-1
a(Å)	8.3476(7)	8.3360(6)
b(Å)	10.5113(9)	10.5290(8)
c(Å)	10.9157(10)	10.9250(8)
α (°)	95.104(2)	95.0990(10)
β (°)	106.460(2)	106.2430(10)
γ (°)	94.664	94.7960(10)
Volumen (Å³)	909.19(14)	911.05(12)
Z; densidad (g cm⁻³)	2, 1.605	2, 1.625
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.993	1.397
F(000)	454	460
Dimensiones del cristal (mm³)	0.39 x 0.15 x 0.09	0.99 x 0.39 x 0.15
Reflexiones medidas / independientes	5801 / 4013	5752 / 4020
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4013 / 0 / 333	4020 / 0 / 253
Bondad del ajuste sobre F²	0.975	1.063
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0339, wR ₂ = 0.0756	R ₁ = 0.0608, wR ₂ = 0.1659
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	0.483 y -0.301	1.339 y -2.113

Tabla 39. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones- π,π de apilamiento en los compuestos [Co(pmda)(pyc)] · 2H₂O y [Zn(pmda)(pyc)] · 2H₂O.

[Co(pmda)(pyc)] · 2H ₂ O		[Zn(pmda)(pyc)] · 2H ₂ O	
Co(1)-O(4)	2.056(1)	Zn-O(4)	2.078(2)
Co(1)-O(21)	2.081(2)	Zn-O(11)	2.092(2)
Co(1)-N(3)	2.101(2)	Zn-N(3)	2.100(3)
Co(1)-O(11)	2.104(2)	Zn-O(21)	2.154(2)
Co(1)-N(4)	2.194(2)	Zn-N(4)	2.199(3)
Co(1)-N(1)	2.196(2)	Zn-N(1)	2.203(2)
O(4)-Co(1)-O(21)	101.29(6)	O(4)-Zn-O(11)	100.96(9)
O(4)-Co(1)-N(3)	90.62(6)	O(4)-Zn-N(3)	89.21(10)
O(21)-Co(1)-N(3)	105.69(6)	O(11)-Zn-N(3)	105.50(10)
O(4)-Co(1)-O(11)	106.30(6)	O(4)-Zn-O(21)	106.21(9)
O(21)-Co(1)-O(11)	145.13(6)	O(11)-Zn-O(21)	147.08(9)
N(3)-Co(1)-O(11)	95.02(6)	N(3)-Zn-O(21)	93.23(10)
O(4)-Co(1)-N(4)	75.96(6)	O(4)-Zn-N(4)	75.81(9)
O(21)-Co(1)-N(4)	85.64(6)	O(11)-Zn-N(4)	87.91(9)
N(3)-Co(1)-N(4)	164.07(6)	N(3)-Zn-N(4)	161.69(11)
O(11)-Co(1)-N(4)	80.88(6)	O(21)-Zn-N(4)	81.20(9)
O(4)-Co(1)-N(1)	169.48(6)	O(4)-Zn-N(1)	169.41(10)
O(21)-Co(1)-N(1)	77.40(6)	O(11)-Zn-N(1)	77.93(9)
N(3)-Co(1)-N(1)	79.80(6)	N(3)-Zn-N(1)	81.02(10)
O(11)-Co(1)-N(1)	79.11(6)	O(21)-Zn-N(1)	78.61(8)
N(4)-Co(1)-N(1)	114.15(6)	N(4)-Zn-N(1)	114.54(10)

[Co(pmda)(pyc)] · 2H ₂ O				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(5)-H(5A) ··· O(11)#1	0.84(3)	2.22(3)	3.022(2)	161(2)
N(5)-H(5B) ··· O(1)#2	0.89(2)	1.94(3)	2.829(3)	177(2)
O(1)-H(1A) ··· O(22)#3	0.76(3)	2.09(3)	2.800(3)	156(3)
O(1)-H(1B) ··· O(2)#4	0.87(3)	2.01(3)	2.867(3)	170(3)
O(2)-H(2A) ··· O(22)	1.01(4)	1.85(4)	2.844(3)	169(3)
O(2)-H(2B) ··· O(12)#5	0.77(5)	2.11(5)	2.853(3)	161(5)

[Zn(pmda)(pyc)] · 2H ₂ O				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(5)-H(5B) ··· O(1)	0.86	1.99	2.843(4)	171.7
N(5)-H(5A) ··· O(21)#1	0.86	2.24	3.020(4)	151.4
O(1)-H(1A) ··· O(2)#2	0.88	2.01	2.873(5)	166.2
O(1)-H(1B) ··· O(12)#3	0.90	1.99	2.801(4)	150.5
O(2)-H(2A) ··· O(22)#1	0.86	2.03	2.848(4)	159.1
O(2)-H(2B) ··· O(12)#4	0.86	2.00	2.849(4)	166.4

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

Tabla 39. (cont.) Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno e interacciones- π,π de apilamiento en los compuestos $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Interacciones- π,π de apilamiento en $[\text{M}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	M = Co(II)	M = Zn(II)
Piridina(pmda) / Piridina(pmda)	Intermolecular	Intermolecular
Código de simetría	-x, -y, -z	-x, -y, -z
dc-c (Å) / α (°)	3.54 / 0.00	3.54 / 0.00
dc _J - \perp P _I (Å) / β (°)	3.37 / 17.61	3.38 / 17.45
dc _I - \perp P _J (Å) / γ (°)	3.37 / 17.61	3.38 / 17.45

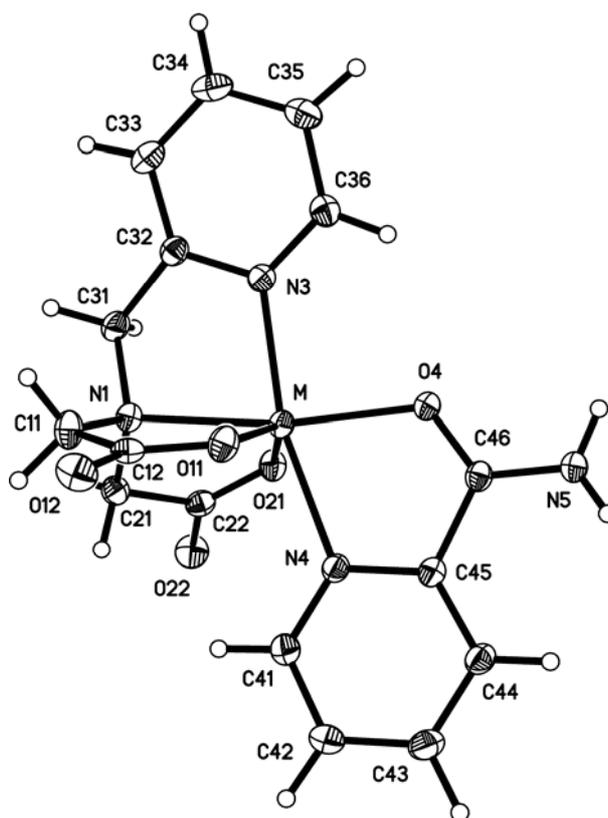


Figura 127. Unidad asimétrica de $[\text{M}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con M = Co o Zn. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

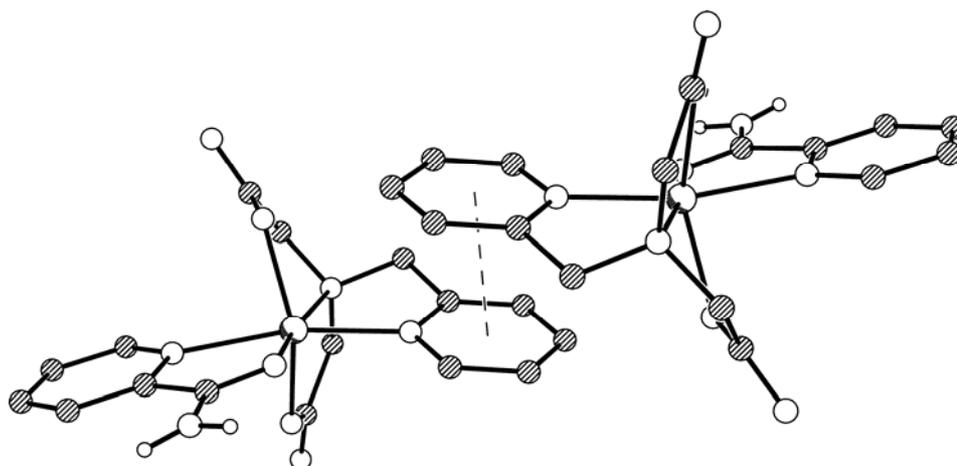


Figura 128. Apilamientos π,π relacionan moléculas complejas por pares en los cristales de $[M(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}$ o Zn). Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

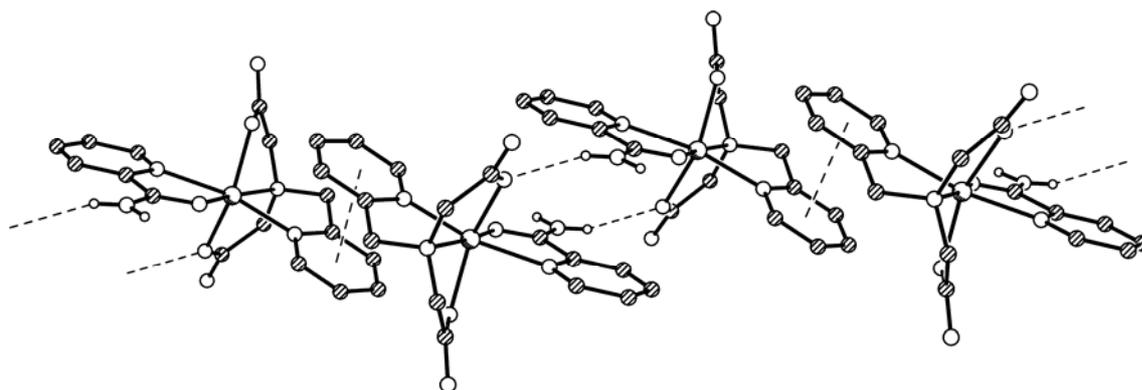


Figura 129. Cadena formada por asociación de pares de moléculas complejas mediante enlaces de hidrógeno en los cristales de $[M(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}$ o Zn).

El comportamiento termogravimétrico de los compuestos $[M(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 130) es bastante similar, y en cierto modo, un poco sorprendente. Los espectros de infrarrojo registrados para los gases emitidos a lo largo de cada experiencia, con cinco etapas más o menos solapadas de pérdida de peso, revelan que durante la primera etapa, entre 70 y 225 °C ($M = \text{Co}$) o entre 100 y 200 °C ($M = \text{Zn}$), se pierde esencialmente agua. La siguiente etapa produce CO_2 , H_2O y trazas de NH_3 , mientras que las tres

últimas producen estos gases y óxidos de nitrógeno (N_2O , NO y NO_2). El porcentaje de pérdida de peso en la etapa primera es superior al 12.5%, valor muy por encima de lo estimado para la pérdida de dos H_2O en estos compuestos. Una interpretación aceptable de este comportamiento se consigue partiendo de la base de que ambos compuestos pierden el agua no coordinada antes de iniciarse la experiencia, de modo que el agua eliminada durante la primera experiencia debe producirse como consecuencia de la descomposición pirolítica de los ligandos orgánicos. Los compuestos $[\text{M}(\text{pmda})(\text{pyc})]$, con $\text{M} = \text{Co}$ (P.M. = 403.255) o Zn (P.M. = 409.712), dejan residuos a 425 ó 485°C de Co_2O_3 (experimental 18.887%, calculado 17.658%) o de ZnO (experimental 21.063%, calculado 19.865%).

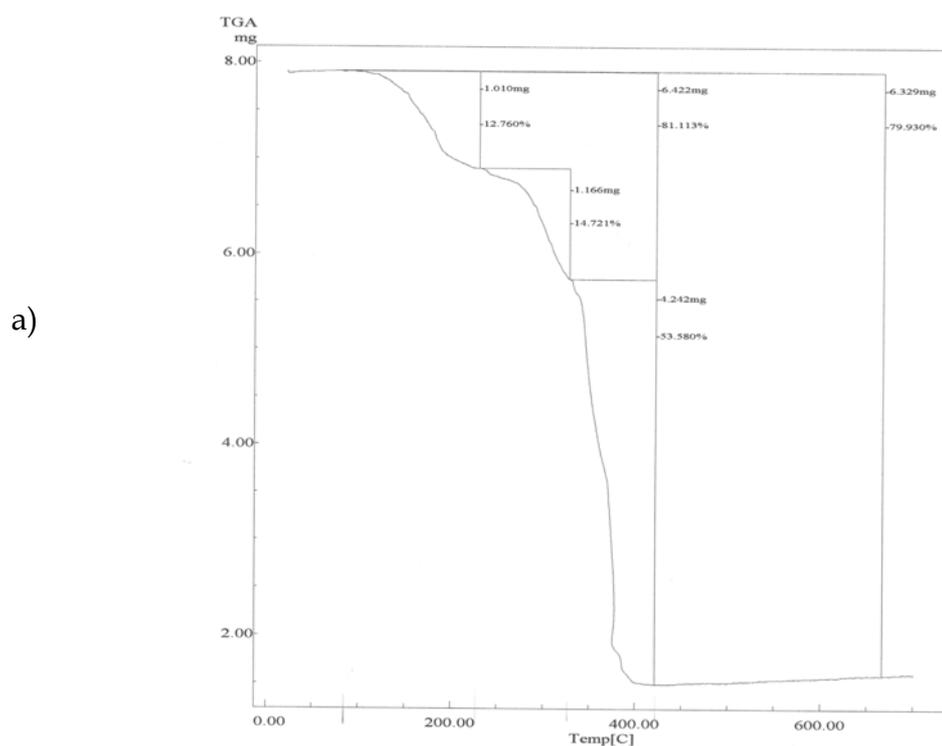


Figura 130. Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b). Curva de TG en función de la temperatura de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b)

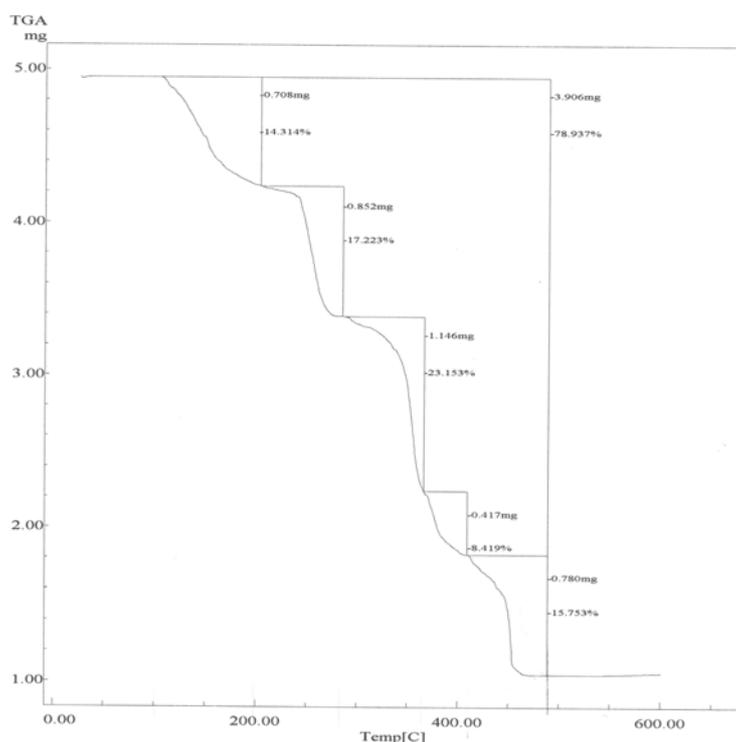


Figura 130. Análisis termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b). Curva de TG en función de la temperatura de $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los espectros infrarrojos de estos compuestos muestran su carácter isoestructural. La figura 131 reproduce el espectro de una muestra del compuesto de cinc. La tensión antisimétrica del agua aparece a 3431 cm^{-1} y su correspondiente tensión simétrica se superpone a la tensión antisimétrica del grupo $-\text{NH}_2$ de amida, dando la máxima absorción a 3371 cm^{-1} . La tensión simétrica de este grupo $-\text{NH}_2$ se aprecia a 3286 cm^{-1} . Los C-H aromáticos deben contribuir a las bandas registradas a 3068 y 3016 cm^{-1} . La tensión antisimétrica de grupos metileno produce las bandas de 2958 y 2925 cm^{-1} , mientras que las correspondientes bandas de los modos simétricos se observan a 2866 y 2823 cm^{-1} . La tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$, conocida como banda amida I, se aprecia con nitidez a 1684 cm^{-1} . La deformación de tijera del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato producen una intensa banda entorno a 1600 cm^{-1} , con dos suaves máximos de absorción, próximos a 1600 y 1595 cm^{-1} , respectivamente.

Un pico que aparece a 1566 cm^{-1} debe ser de origen esquelético, asociado a los anillos piridínicos. La tensión simétrica de grupos carboxilato aparece a 1398 cm^{-1} , con un hombro a menores frecuencias. Dos bandas muy definidas a 789 y 758 cm^{-1} deben corresponder a la deformación fuera del plano, $\pi(\text{C-H})$, de los anillos piridínicos de pmda y de pyc.

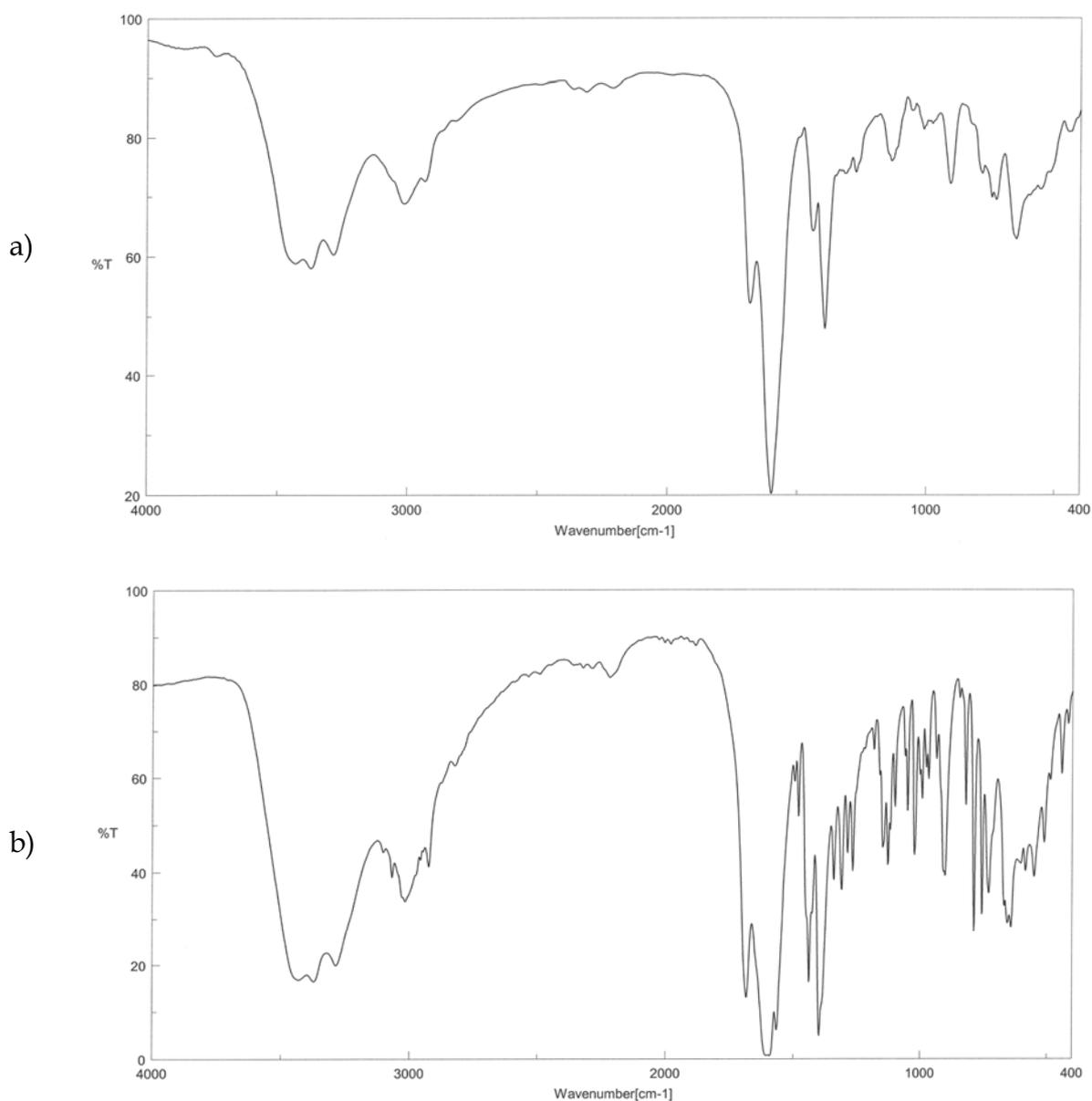


Figura 131. Espectros FT-IR de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) y $[\text{Zn}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b).

El espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 132) corresponde a lo esperado para un compuesto octaédrico, si bien la banda centrada entorno a 1100 nm manifiesta cierta asimetría y, con carácter general, la amplitud de las bandas en este espectro produce un importante solapamiento, sobretudo a menores longitudes de onda, lo que dificulta obtener valores razonables y fiables de los parámetros Δ_o , B' y β . Lo más importante es, no obstante, apreciar que se está ante un compuesto de cobalto(II) en un entorno típicamente octaédrico. En consonancia con esto, el momento magnético efectivo (μ) determinado a temperatura ambiente es de 4.66 MB.

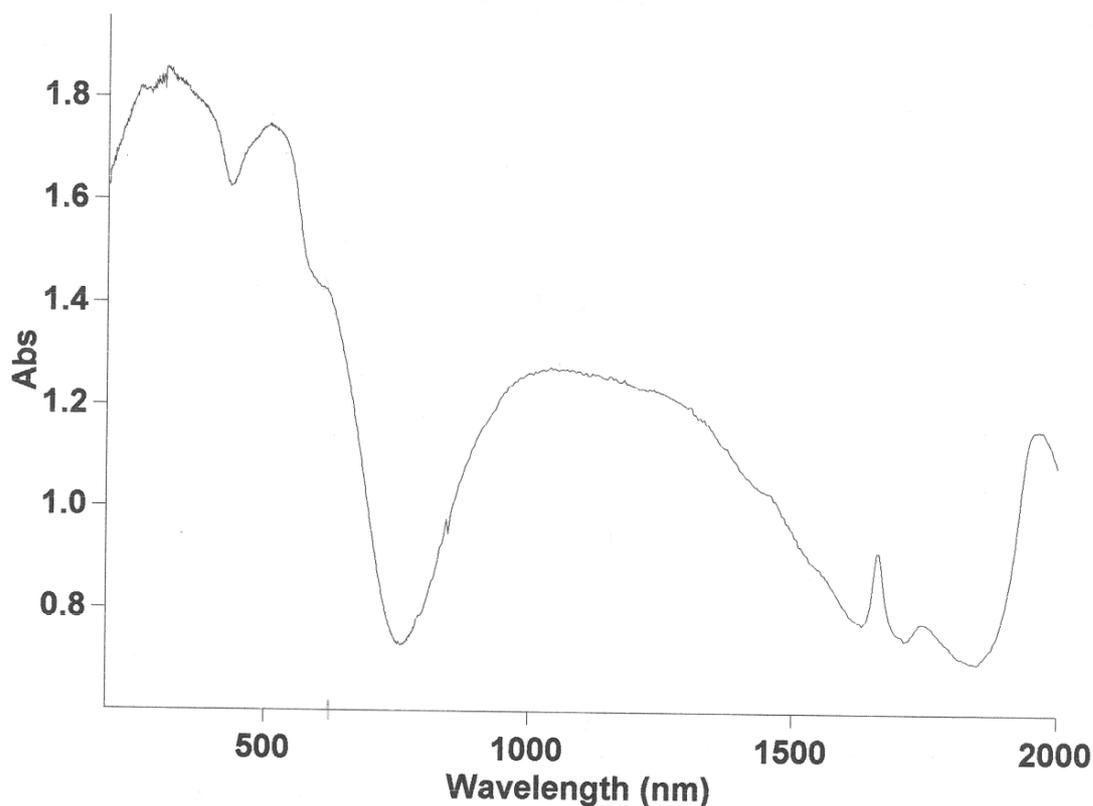


Figura 132. Espectro electrónico de $[\text{Co}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(2-Piridilcarboxamida)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)níquel(II) pentahidrato.

Más arriba se ha indicado el análisis elemental orgánico de este compuesto, acorde con la fórmula de pentahidrato. El estudio cristalográfico de este compuesto (ver tabla 40) revela que también cristaliza en el sistema triclinico, grupos espacial P-1. La unidad asimétrica contiene dos moléculas ligeramente diferentes (figura 133), además de las diez correspondientes moléculas de agua no coordinadas al metal. Desde un punto de vista estructural y químico, las diferencias entre ambas moléculas son poco relevantes. El examen de la estructura de estas moléculas revela dos circunstancias particularmente notables. En primer lugar la conformación del quelante pmda es *fac*-NO₂+N(h), es decir, la misma conformación que presenta este quelante en los otros cuatro compuestos antes referidos para este metal, con independiencia de que el ligando auxiliar sea una molécula de imidazol (además de un ligando aqua), dos moléculas de bencimidazol o los ligandos bidentados bipy y Hpb. En segundo lugar, debe observarse que el ligando pyc se coordina al níquel como bidentado, pero coordinando su nitrógeno heterocíclico en *trans* al enlace Ni-N(amino alifático de pmda). La relevancia de estas dos circunstancias es que ninguna de ellas es aplicable a los compuestos [M(pmda)(pyc)] · 2H₂O, donde la conformación de pmda es *mer*-NO₂+N(h) y, también, donde el ligando pyc aporta su dador O-amida a la posición *trans* del enlace M-N(amino alifático de pmda). Un examen más detenido de las distancias y ángulos de coordinación (tabla 41) revela que en el compuesto, que ahora nos ocupa, el ligando pyc forma dos enlaces Ni-N y Ni-O de distancia similar y entre las tres distancias más cortas de las seis que componen el entorno octaédrico del átomo de níquel(II). Además, es importante notar cómo dos de los ángulos *trans* (> 175°) son próximos a 180°, y en concreto, se trata de los ángulos *trans* que involucran a uno u otro átomo dador del ligando auxiliar pyc. El restante ángulo *trans* N(h,

pmda)-Ni-O(pmda) es algo más cerrado ($160.8 \pm 0.30^\circ$). Con fines comparativos interesa, asimismo, señalar que el ángulo N(pyc)-Ni-O(pyc) del anillo quelato formado por el ligando auxiliar es $79.92 \pm 0.7^\circ$, muy próximo a 80° , unos cuatro grados más abierto que el valor de este ángulo en los compuestos análogos de cobalto(II) o cinc(II). Estas consideraciones revelan que el ligando pyc se comporta en su compuesto de níquel de un modo comparable a como lo hace bipy, Hpb o dos ligandos Hbim. Incluso conviene observar que la formación de los complejos ternarios Ni(pmda) + ligando auxiliar aportados en el presente estudio respeta, sin excepción, la conformación *fac*-NO₂+N(h), comportamiento que, como se ha visto, no puede extenderse a los complejos análogos de cobalto(II) o de cinc(II), para los que aquellos casos donde dos moléculas Hbim o una pyc ejercen la función de ligando auxiliar, la conformación de pmda es *mer*-NO₂+N(h) en vez de *fac*-NO₂+N(h).

Tabla 40. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de [Ni(pmda)(pyc)]·5H₂O.

Fórmula empírica	C ₃₂ H ₅₂ N ₈ Ni ₂ O ₂₀
Peso molecular	986.24
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a (Å)	8.7262(6)
b (Å)	11.0721(7)
c (Å)	23.2029(15)
α (°)	86.4270(10)
β (°)	89.8520(10)
γ (°)	86.5900(10)
Volumen (Å³)	2233.5(3)
Z; densidad (g cm⁻³)	2, 1.466
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	0.927
F(000)	1032
Dimensiones del cristal (mm³)	0.57 x 0.31 x 0.11
Reflexiones medidas / independientes	13588 / 9514
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	9514 / 0 / 559
Bondad del ajuste sobre F²	0.992
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0633, wR ₂ = 0.1651
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	1.078 y -0.879

Tabla 41. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Ni(pmda)(pyc)] · 5H₂O.

Ni(1)-O(4)	2.002(3)	Ni(2)-O(28)	2.007(3)	
Ni(1)-N(11)	2.045(3)	Ni(2)-N(21)	2.030(3)	
Ni(1)-O(16)	2.062(3)	Ni(2)-O(26)	2.059(3)	
Ni(1)-N(1)	2.079(3)	Ni(2)-N(2)	2.065(3)	
Ni(1)-N(6)	2.096(4)	Ni(2)-N(32)	2.096(3)	
Ni(1)-O(2)	2.104(3)	Ni(2)-O(30)	2.122(3)	
O(4)-Ni(1)-N(11)	97.11(11)	O(28)-Ni(2)-N(21)	97.96(11)	
O(4)-Ni(1)-O(16)	175.91(11)	O(28)-Ni(2)-O(26)	176.20(11)	
N(11)-Ni(1)-O(16)	79.85(11)	N(21)-Ni(2)-O(26)	79.99(11)	
O(4)-Ni(1)-N(1)	85.38(11)	O(28)-Ni(2)-N(2)	85.70(11)	
N(11)-Ni(1)-N(1)	177.44(12)	N(21)-Ni(2)-N(2)	175.46(12)	
O(16)-Ni(1)-N(1)	97.70(11)	O(26)-Ni(2)-N(2)	96.50(11)	
O(4)-Ni(1)-N(6)	92.48(13)	O(28)-Ni(2)-N(32)	92.37(13)	
N(11)-Ni(1)-N(6)	98.65(13)	N(21)-Ni(2)-N(32)	97.17(13)	
O(16)-Ni(1)-N(6)	90.69(13)	O(26)-Ni(2)-N(32)	91.06(13)	
N(1)-Ni(1)-N(6)	80.58(13)	N(2)-Ni(2)-N(32)	79.94(13)	
O(4)-Ni(1)-O(2)	89.81(11)	O(28)-Ni(2)-O(30)	89.55(11)	
N(11)-Ni(1)-O(2)	99.32(11)	N(21)-Ni(2)-O(30)	101.43(12)	
O(16)-Ni(1)-O(2)	88.01(11)	O(26)-Ni(2)-O(30)	87.74(11)	
N(1)-Ni(1)-O(2)	81.27(11)	N(2)-Ni(2)-O(30)	81.20(12)	
N(6)-Ni(1)-O(2)	161.46(12)	N(32)-Ni(2)-O(30)	160.84(12)	
<hr/>				
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(16)-H(16A)...O(5)#1	0.86	2.12	2.931(4)	156.9
N(16)-H(16B)...O(2)#2	0.86	2.23	3.017(4)	151.4
N(26)-H(26A)...O(29)#1	0.86	2.15	2.965(5)	157.8
N(26)-H(26B)...O(30)#3	0.86	2.25	3.035(4)	151.5
<hr/>				
#1 x+1, y, z; #2 -x+1, -y, -z+1; #3 -x, -y, -z				

La construcción del cristal puede describirse considerando que enlaces de hidrógeno de tipo N(amido)-H...O(carboxilato) contribuyen a generar cadenas de moléculas complejas, que se extienden paralelas al eje *a* (figura 134).

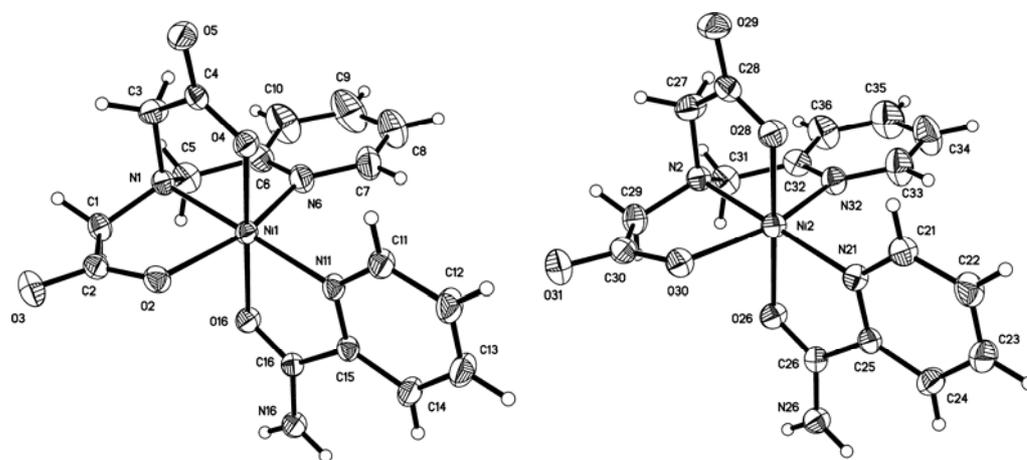


Figura 133. Unidad asimétrica de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

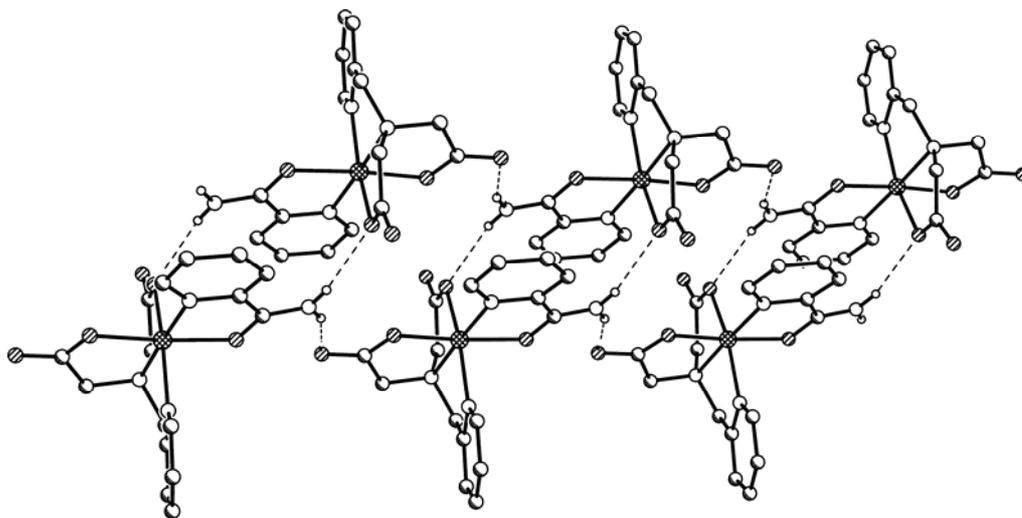


Figura 133. Asociación de moléculas complejas $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})]$ en cadenas, paralelas al eje a , cohesionadas por puentes $\text{N}(\text{amido})-\text{H} \cdots \text{O}(\text{carboxilato})$.

Interacciones hidrofóbicas entre anillos piridínicos, pertenecientes a los ligandos pmda, asocian las referidas cadenas en macroestructuras 2D, paralelas al plano ac (figura 135). Presumiblemente, el cristal 3D termina construyéndose por la formación de más enlaces de hidrógeno con la intervención del agua no coordinada. En este compuesto no se dan interacciones de tipo C-H/ π o apilamientos- π,π entre anillos aromáticos.

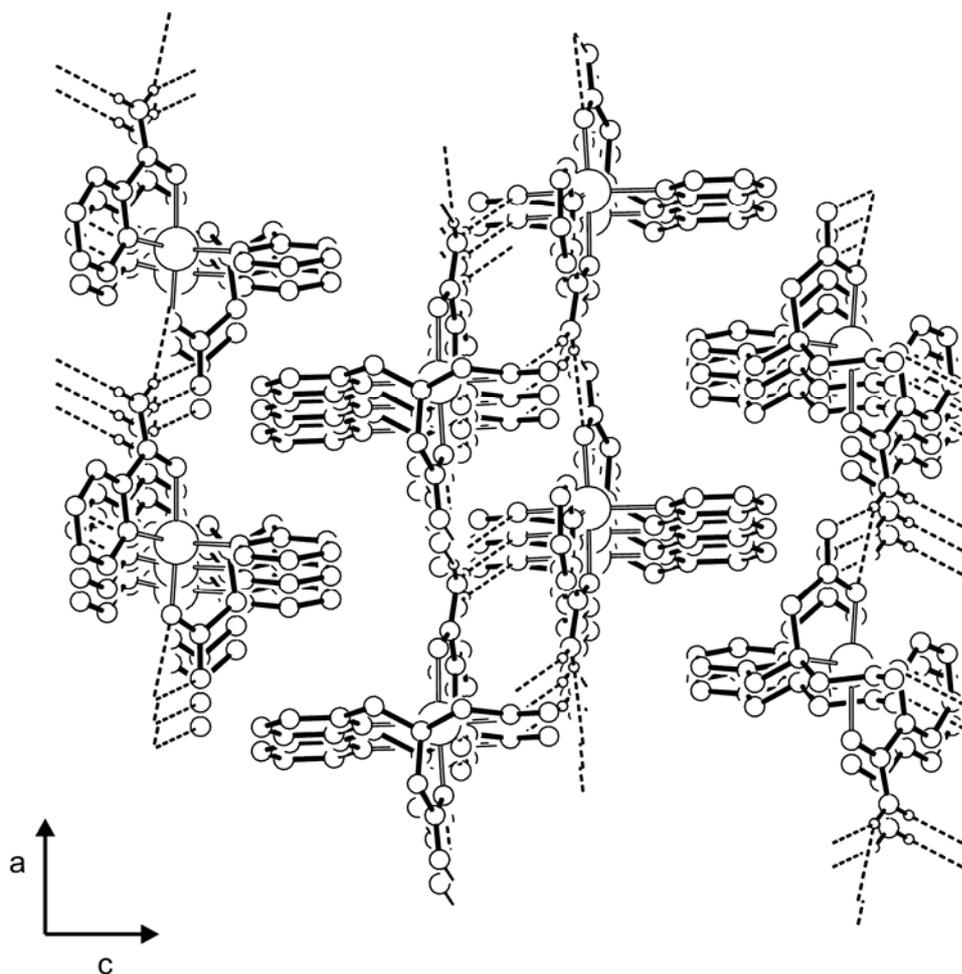


Figura 135. Interacciones hidrofóbicas entre anillos piridínicos de los ligandos pmda relacionan cadenas de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})]$ en superestructuras 2D, que se disponen en paralelo al plano ac .

El comportamiento termogravimétrico del compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (figura 136), en atmósfera de aire seco, revela la pérdida casi completa del agua no coordinada antes de iniciarse la experiencia. En una muestra investigada la fórmula TG se ajusta a $\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc}) \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$, que pierde el residual de agua no coordinada entre 70 - 150 °C (experimental: 1.335%, calculado: 1.323%). La pirólisis de los ligandos orgánicos sucede en cuatro etapas, desiguales y bastante solapadas, a 230 - 300, 300 - 320, 320 - 370 y 370 - 420 °C. Las dos primeras de estas etapas producen CO_2 y H_2O , y también CO , en la segunda. La etapa tercera, con una importante pérdida de peso (52.813%) produce estos gases con trazas de NH_3 y CH_4 . La etapa final produce, además, N_2O . El residuo a 440 °C debe ser NiO (experimental: 20.010%, calculado: 18.288%).

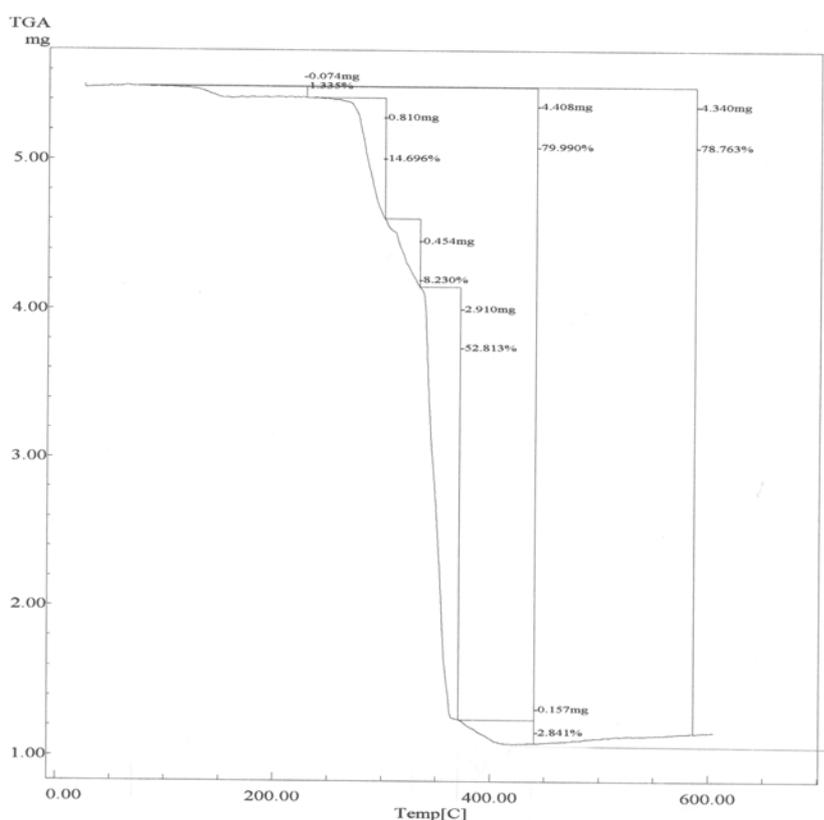


Figura 136. Análisis termogravimétrico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Curva de TG en función de la temperatura.

El estado altamente hidratado del compuesto $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, donde debe haber abundancia de enlaces de hidrógeno, induce a un ensanchamiento de las bandas del espectro infrarrojo (figura 137) que, a su vez, parece producir notables solapamientos, incluso en la zona de la huella dactilar. No obstante, en este espectro, la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del modo amida I se observa a 1678 cm^{-1} . La deformación de tijera del NH_2 (amida II) con la del agua y la tensión antisimétrica de grupos carboxilato, más un modo esquelético del anillo piridínico, confluyen en una banda centrada a 1606 cm^{-1} . La tensión simétrica de grupos carboxilato aparece a 1394 cm^{-1} . El espectro electrónico de este compuesto (figura 138) es el esperado para un entorno octaédrico del níquel(II) con bandas a 1660 , 550 y $\sim 380\text{ nm}$. Con estos datos se deduce un valor de $\Delta_o = 6025\text{ cm}^{-1}$. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente es $\mu_{\text{Ni}} = 3.28\text{ MB}$.

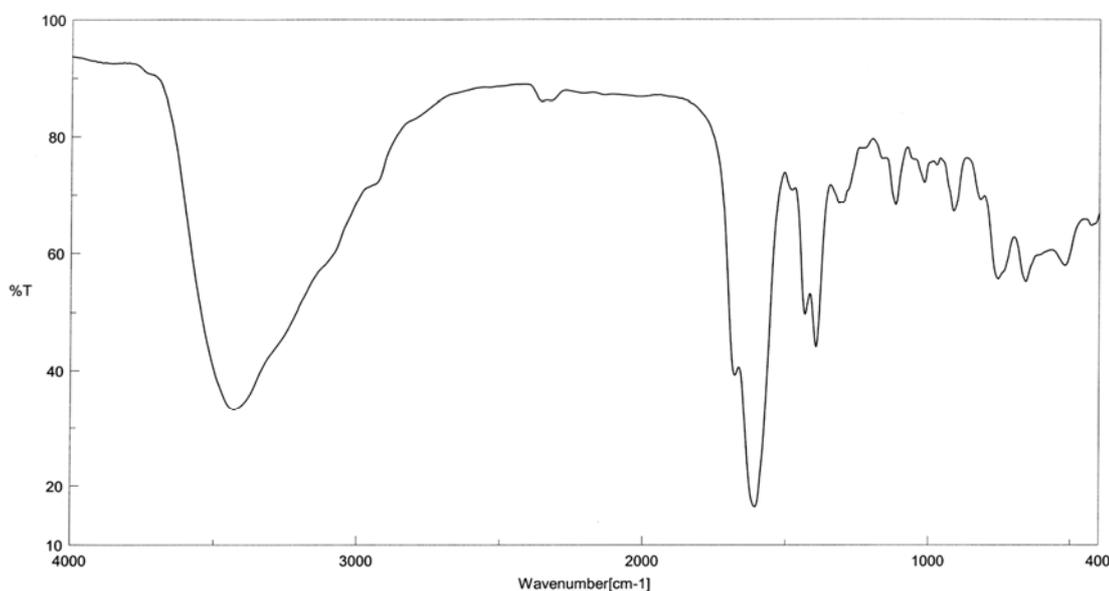


Figura 137. Espectro FT-IR de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

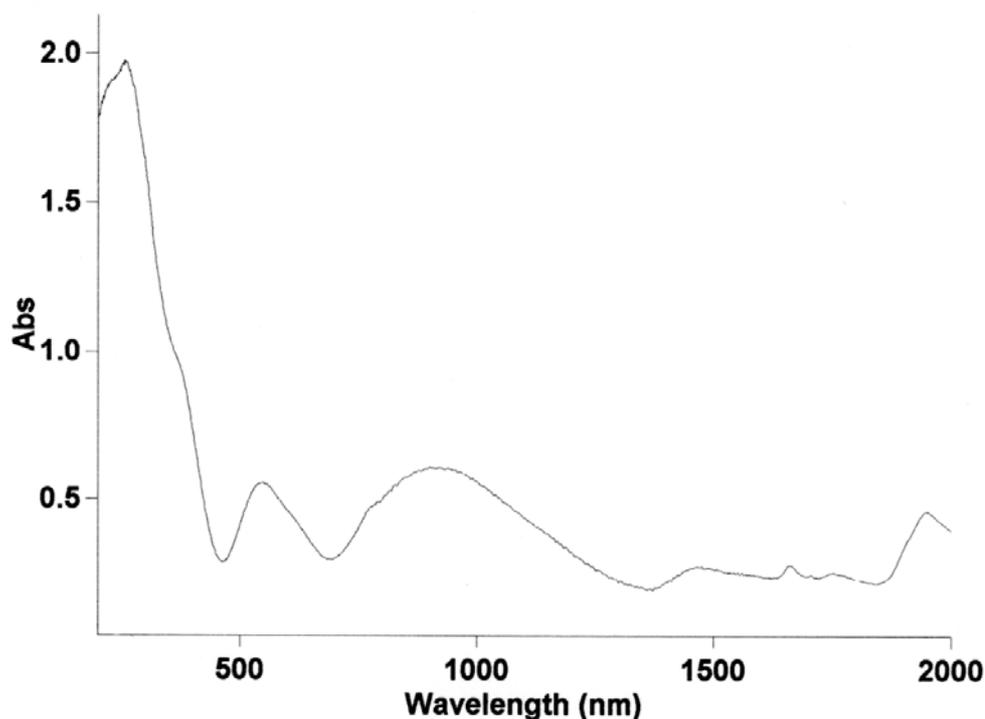


Figura 138. Espectro electrónico de $[\text{Ni}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

III.5. Compuestos de cobalto(III)

En el curso de nuestras experiencias para la preparación de compuestos binarios o ternarios de cobalto(II) con pmda y, en su caso, con un ligando auxiliar, que se hacían en presencia de aire, observamos que el estado de oxidación del metal permanecía inalterado en la mayor parte de los casos. Es bien conocido que los compuestos de cobalto(II) con un entorno que genera un campo fuerte se oxidan fácilmente con intervención del oxígeno del aire para dar compuestos de cobalto(III). En los sistemas investigados por nosotros, bien sea porque la intensidad del campo de los ligandos no es lo suficientemente importante, bien sea porque la cristalización del producto deseado conteniendo cobalto(II) ocurre a las pocas horas o días, lo cierto es que se han obtenido compuestos de cobalto(II) sin mayores complicaciones. De este comportamiento

general se desvían dos sistemas, en donde se pretendía incorporar bipyridina (bipy) o 2-picolilamina (pca). En lo que sigue se describen las estructuras de cristales conteniendo especies de cobalto(III) con pmda, obtenidos accidentalmente de esta manera.

Di- μ -hidroxo-bis(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(III) dihidrato.

En un intento de preparar un compuesto de fórmula $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmda})(\text{bipy}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, se formaron cristales de color pardo, apropiados para su estudio cristalográfico (ver tabla 42), aunque disponibles en pequeña cantidad. Los resultados así obtenidos revelaron que se trataba del compuesto $(\text{pmda})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_2\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La figura 139 muestra la estructura del compuesto dinuclear, donde puede apreciarse la esperada coordinación octaédrica para el átomo de cobalto(III) (tabla 43), que la integran el ligando pmda en conformación *fac*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$ y sendos ligandos hidroxo que actúan como puentes entre los dos centros metálicos. En esta molécula centrosimétrica el estado de oxidación del cobalto repercute en que las distancias de los enlaces coordinados sean en todos los casos inferiores a 2 Å. Puede también apreciarse que los ángulos *trans* de los enlaces coordinados implicando a los ligandos μ -hidroxo son bastante próximos a la linealidad, mientras que el ángulo *trans* que relaciona el nitrógeno heterocíclico y el O-carboxilato de pmda es algo inferior a 170°. En este compuesto no existen interacciones- π,π entre anillos aromáticos ni interacciones de tipo C-H/ π . La estructura del cristal viene dominada por la formación de enlaces de hidrógeno O1-H1 \cdots O22 (con el código de simetría: $x+1/2, -y+1/2, -z$) con una distancia dador-aceptor de 2.87 Å y un ángulo en el hidrógeno de 155°, que asocia cada ligando hidroxo puente con un oxígeno carboxilato de pmda coordinado a un átomo de cobalto adyacente. Estos enlaces de hidrógeno cohesionan láminas de moléculas dinucleares, que se

extienden paralelas al plano *ab* del cristal (figura 140). Las láminas así formadas parecen asociarse por enlaces de hidrógenos, que, presuntamente, implican a las moléculas de agua no coordinada contribuyendo a extender estas interacciones en una red 3D. La obtención de este compuesto a partir del compuesto binario expuesto a la atmósfera del aire no ha sido observada y la implicación de la bipyridina en este sistema permanece por esclarecer. No obstante, de algún modo, el sistema parece permitir la oxidación del complejo binario, que en disolución debe formularse como $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})_2]$, con oxígeno del aire, según el proceso redox:

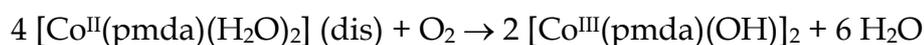


Tabla 42. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[(\text{pmda})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{20} \text{H}_{28} \text{Co}_2 \text{N}_4 \text{O}_{12}$
Peso molecular	634.32
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Ortorrómbico, Pbcn
a (Å)	10.420(2)
b (Å)	10.233(2)
c (Å)	21.516(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å³)	2294.2(8)
Z; densidad (g cm⁻³)	4, 1.836
Coeficiente de absorción (mm⁻¹)	1.523
F(000)	1304
Dimensiones del cristal (mm³)	0.26 x 0.19 x 0.08
Reflexiones medidas / independientes	7468 / 2835
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	2835 / 0 / 184
Bondad del ajuste sobre F²	1.089
Índices R finales [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0573, wR ₂ = 0.1261
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å⁻³)	1.491 y -0.915

Tabla 43. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [(pmda)Co^{III}(μ-OH)Co^{III}(pmda)] · 2H₂O.

Co(1)-O(11)	1.898(3)	O(11)-Co(1)-O(1)	174.25(16)		
Co(1)-O(1)	1.905(4)	O(11)-Co(1)-O(21)	89.63(15)		
Co(1)-O(21)	1.906(3)	O(1)-Co(1)-O(21)	88.96(15)		
Co(1)-O(1)#1	1.907(4)	O(11)-Co(1)-O(1)#1	92.51(15)		
Co(1)-N(31)	1.916(4)	O(1)-Co(1)-O(1)#1	82.05(17)		
Co(1)-N(1)	1.930(4)	O(21)-Co(1)-O(1)#1	94.76(15)		
		O(11)-Co(1)-N(31)	88.69(16)		
		O(1)-Co(1)-N(31)	93.71(16)		
		O(21)-Co(1)-N(31)	169.29(17)		
		O(1)#1-Co(1)-N(31)	95.88(17)		
		O(11)-Co(1)-N(1)	88.89(16)		
		O(1)-Co(1)-N(1)	96.53(17)		
		O(21)-Co(1)-N(1)	84.84(16)		
		O(1)#1-Co(1)-N(1)	178.54(17)		
		N(31)-Co(1)-N(1)	84.55(18)		
<hr/>					
#1 -x,-y,-z					
<hr/>					
	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
	O(1)-H(1A)··O(22)#1	0.61(6)	2.31(6)	2.874(5)	155(8)
<hr/>					
#1 x+1/2,-y+1/2,-z					

Es interesante observar que otros sistemas ternarios han permitido obtener complejos de cobalto(II) y pmda con ligandos auxiliares nitrogenados y heterocíclicos monodentados (como imidazol o creatinina) o que aportan dos nitrógenos a la esfera de coordinación de cobalto (como dos ligando Hbim o un ligando phen) o incluso un ligando N,O-bidentado, como es el caso del 2-piridilcarboxamida (pyc), sin que por ello se haya observado la oxidación del cobalto(II) a cobalto(III). No obstante, cosa distinta se observó cuando se pretendió introducir 2-picolilamina (pca) como ligando auxiliar.

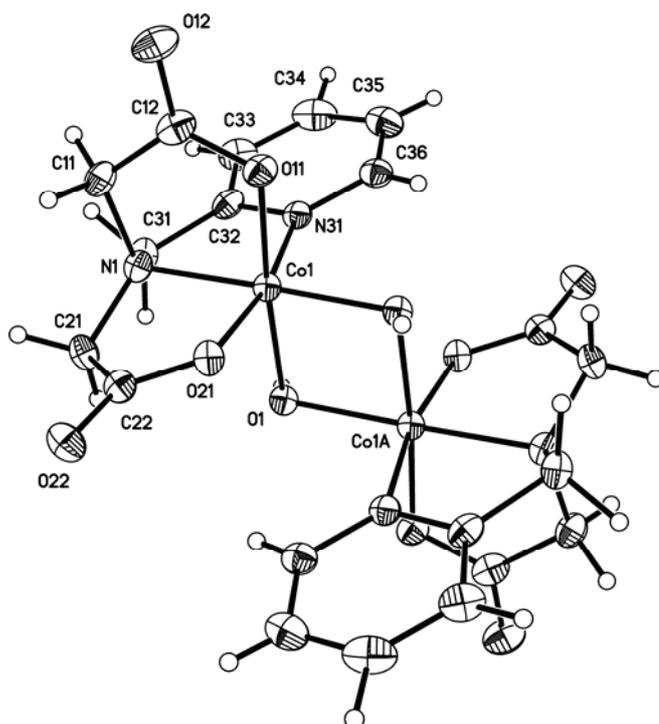


Figura 139. Estructura del compuesto dinuclear $[(\text{pmda})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

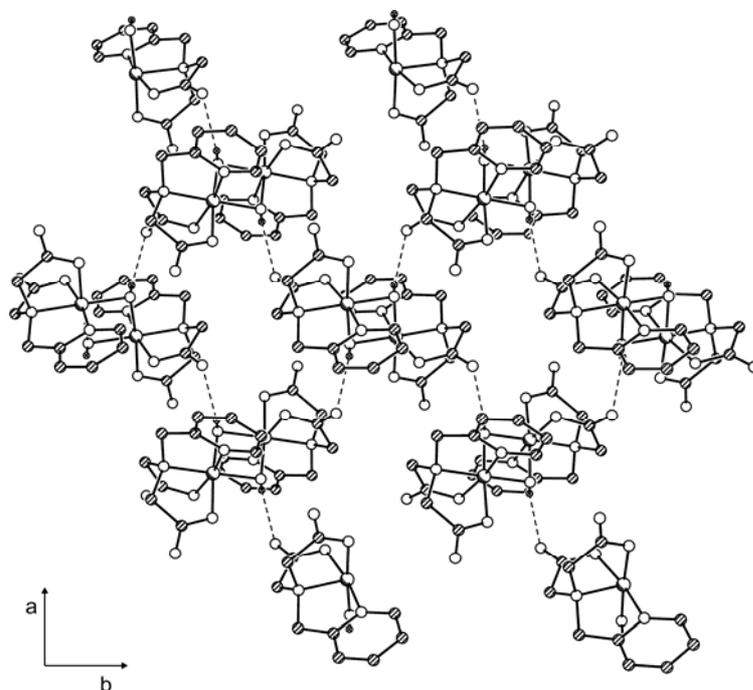


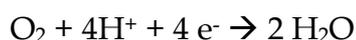
Figura 140. Estructura del compuesto dinuclear $[(\text{pmda})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

(2-Piridilcarboxamidato)(N-(2-piridilmetil)iminodiacetato)cobalto(III) dihidrato.

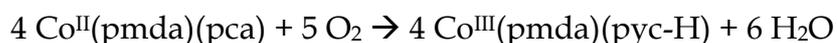
Una de las sorpresas acontecidas, como consecuencia de los estudios cristalográficos que se aportan en la presente Memoria, fue el hallazgo de un compuesto obtenido por evaporación de una disolución que contenía el quelato binario $\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmda})$ y 2-picolilamina, *pca*. Los resultados cristalográficos (tabla 44) revelaron que se trataba de un complejo de cobalto(III) en donde, además de *pmda*, el ligando auxiliar era la forma aniónica monovalente (*pyc-H*) de 2-piridilcarboxamida (*pyc*), que se coordina al centro metálico como un quelante-N(heterocíclico),N(amidato) bidentado. La formación de este compuesto representa no sólo la oxidación de cobalto(II), sino también, la de la diamina *pca* a su correspondiente amidato, *pyc-H*. Estos procesos de oxidación deben realizarse a expensas de consumir oxígeno del aire, que presuntamente se reduce a H_2O . Los procesos de oxidación suponen que:



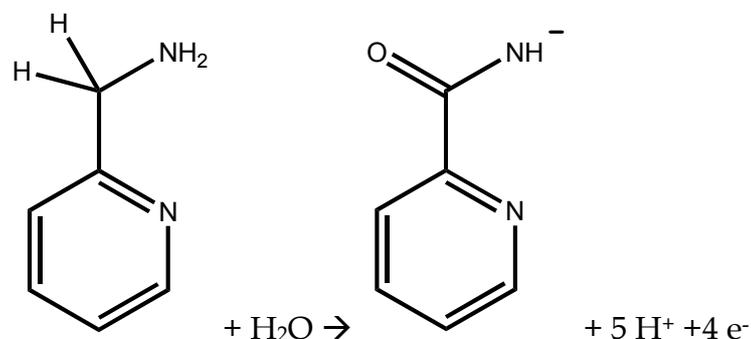
y la reducción sería:



De modo que el proceso global de oxidación debe responder a:



Nótese que la oxidación, antes reseñada, conlleva el proceso:



que se acopla a la oxidación de cobalto(II) a cobalto(III).

Tabla 44. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})(\text{pyc-H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{16} \text{H}_{19} \text{Co} \text{N}_4 \text{O}_7$
Peso molecular	438.28
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P-1
a(Å)	7.6877(8)
b (Å)	10.4820(11)
c (Å)	12.5888(14)
α (°)	100.601(2)
β (°)	90.433(2)
γ (°)	100.305(2)
Volumen (Å ³)	980.18(18)
Z; densidad (g cm ⁻³)	2; 1.485
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.921
F(000)	452
Dimensiones del cristal (mm ³)	0.77 x 0.19 x 0.04
Reflexiones medidas / independientes	6250 / 4349
Corrección de absorción	SADABS
Datos / restricciones / parámetros	4349 / 0 / 253
Bondad del ajuste sobre F ²	0.975
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0568$, $wR_2 = 0.1464$
Mayores diferencias entre pico y hueco (e·Å ⁻³)	0.863 y -0.617

Tabla 45. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno, interacciones π, π de apilamiento y $C=O \cdots \pi$ en el compuesto $[Co^{III}(pmda)(pyc-H)] \cdot 2H_2O$.

Co(1)-O(11)	1.894(2)	O(11)-Co(1)-N(41)	174.49(10)
Co(1)-N(41)	1.901(3)	O(11)-Co(1)-O(21)	90.31(10)
Co(1)-O(21)	1.903(2)	N(41)-Co(1)-O(21)	91.70(11)
Co(1)-N(31)	1.921(3)	O(11)-Co(1)-N(31)	89.07(11)
Co(1)-N(42)	1.923(3)	N(41)-Co(1)-N(31)	89.80(11)
Co(1)-N(1)	1.927(3)	O(21)-Co(1)-N(31)	170.33(11)
		O(11)-Co(1)-N(42)	92.22(11)
		N(41)-Co(1)-N(42)	82.58(11)
		O(21)-Co(1)-N(42)	92.32(11)
		N(31)-Co(1)-N(42)	97.34(12)
		O(11)-Co(1)-N(1)	88.19(11)
		N(41)-Co(1)-N(1)	97.09(11)
		O(21)-Co(1)-N(1)	85.15(11)
		N(31)-Co(1)-N(1)	85.19(12)
		N(42)-Co(1)-N(1)	177.44(11)

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
C(46)-H(46) \cdots O(11)	0.99	2.22	2.898(4)	124.7
N(41)-H(41A) \cdots O(12)#1	0.75	2.46	3.186(4)	163.4

#1 x+1,y,z

Interacciones- π, π de apilamiento en $[Co^{III}(pmda)(pyc-H)] \cdot 2H_2O$

Piridina(pmda) / Piridina(pmda)	Intermolecular
Código de simetría	-x+1, -y+1, -z+1
dc-c (Å) / α (°)	3.69 / 0.00
dc _j - \perp P _i (Å) / β (°)	3.89 / 18.35
dc _i - \perp P _j (Å) / γ (°)	3.89 / 18.35

C=O \cdots π	C-Cg	O-Cg	\angle (C=O \cdots Cg)	\angle (C=O/ π)
C(41)=O(41) \cdots Cg(pyc-H)#1	3.72	3.48	91	7.81

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

Los referidos procesos redox son particularmente interesantes habida cuenta de que se conoce la estructura del compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmda})(\text{pyc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde, según se ha dicho, el quelante pmda presenta la conformación *mer*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$, aparentemente anómala, y donde el nitrógeno piridínico de pyc se coordina en *trans* al nitrógeno heterocíclico de pmda, en vez de al nitrógeno terciario alifático de este quelante tridentado trípode. El examen de la figura 141 y los datos de la tabla 45 revelan que el nuevo compuesto ternario de cobalto(III), que es molecular, contiene el ligando pyc-H coordinado de tal modo que su nitrógeno heterocíclico ocupa la posición *trans* al nitrógeno amino alifático de pmda y que la conformación de este quelante tetridentado es *fac*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$. Sobre esta base, no es improbable que la disolución inicial contenga el compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmda})(\text{pca})]$, con un cromóforo $\text{Co}^{\text{II}}\text{N}_4\text{O}_2$, donde la intensidad del campo de los ligandos propicie la oxidación de cobalto(II) a cobalto(III) y, por lo que se ve, también la de pca a pyc-H.

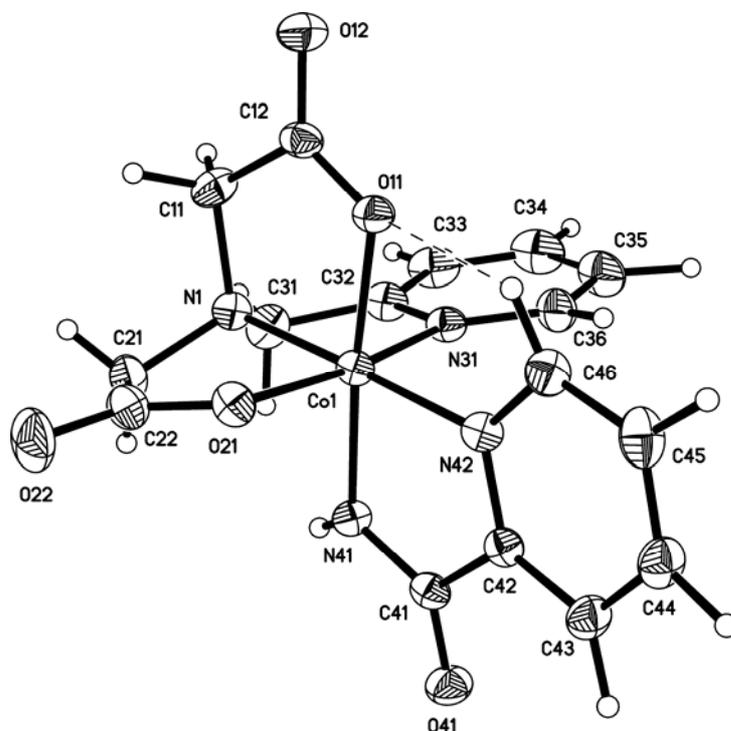


Figura 141. Unidad asimétrica de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})(\text{pyc-H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Moléculas de agua no coordinada omitidas por claridad.

En el complejo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmda})(\text{pca})]$, cabe suponer que la conformación del quelante *pmda* sea *fac*- $\text{NO}_2+\text{N}(\text{h})$, es decir, la misma que en el compuesto ternario análogo con fenantrolina en vez de *pca*. Asimismo, el ligando auxiliar *pca* debería coordinarse disponiendo su nitrógeno heterocíclico en *trans* al nitrógeno amino terciario de *pmda*. Los referidos procesos oxidativos acoplados deberían respetar la conformación del quelante *pmda* y la disposición del ligando auxiliar *pca*, produciendo la oxidación del metal y del ligando auxiliar hasta generar el complejo de cobalto(III), representado en la figura 141. A este respecto, es importante tener en cuenta que la química del cobalto(II), con los ligandos aquí considerados, es lábil desde el punto de vista cinético, lo que representa un fácil intercambio de ligandos, pero la química de los complejos de cobalto(III) es típicamente inerte, desde el punto de vista cinético. Esto representa que la oxidación acoplada del metal y del ligando auxiliar, en el sistema que ahora se considera, debe “fijar” la disposición del ligando auxiliar *pyc-H* tal y como se encontraba coordinado el *pca* al cobalto(II). Por extensión, parece razonable pensar que los referidos procesos de oxidación deben respetar, también, la conformación inicial de *pmda* coordinado a cobalto(II). Los datos de la tabla 45 revelan que el nuevo compuesto de cobalto(III) tiene enlaces coordinados con distancias inferiores a 2 Å y que los ángulos *trans* son bastante lineales, siendo el menos abierto aquel que implica al nitrógeno heterocíclico y un oxígeno carboxilato pertenecientes al quelante *pmda*, mientras que los dos ángulos *trans* conteniendo un dador de *pyc-H* y otro dador de *pmda* son próximos a 175°. Una singularidad más de este compuesto de cobalto(III) es que, al analizar las posibles interacciones intermoleculares, se observa que existe un enlace de hidrógeno “no convencional” que estabiliza intramolecularmente el compuesto (ver figura 141). Se trata del enlace $\text{C46-H46} \cdots \text{O11}$, que vincula un enlace C-H de *pyc-H* con el átomo O11 carboxilato de *pmda*, que se encuentra coordinado al átomo metálico. En esta interacción, la distancia dador-aceptor es de 2.90 Å y el ángulo con vértice en el hidrógeno importa 125°. La presencia de

este enlace de hidrógeno intramolecular representa la casi coplanariedad del ligando pyc-H y del anillo quelato de tipo metal-glicinato que contiene al cobalto(III) y a los dadores amino alifático N1 y oxígeno carboxilato O11 de pmda.

En la construcción del cristal del compuesto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})(\text{pyc-H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, existe, en primer lugar, una interacción π, π que asocia pares de moléculas por apilamiento entre anillos piridínicos de ligandos pmda, relacionados por el código de simetría $-x+1, -y+1, -z+1$ (figura 142). Estos anillos se disponen en paralelo ($\alpha = 0.00^\circ$) y con ángulos de deslizamiento $\beta = \gamma = 18.35^\circ$. La distancia entre sus centroides es de 3.89 Å y la distancia entre anillos apilados es de 3.69 Å. Estos pares de moléculas complejas se asocian por un débil enlace de hidrógeno intermolecular $\text{N41-H41A} \cdots \text{O12}^{\#1}$ (código de simetría #1: $x+1, y, z$; 3.19 Å, 163°) que vincula el enlace N-H del ligando amidato con un oxígeno carboxilato no coordinado de un ligando pmda adyacente, contribuyendo a la formación de cadenas de pares de moléculas, que se extienden a lo largo del eje *a* del cristal (figura 143). Estas cadenas orientan los ligandos pyc-H a ambos lados. La búsqueda de interacciones entre estos ligandos, pertenecientes a cadenas adyacentes en el cristal, revela una inusual interacción π, π entre el grupo C=O (amido) de un ligando pyc-H y el anillo piridínico de un ligando pyc-H adyacente, ambos relacionados por el código de simetría $-x+1, -y+1, -z$. La naturaleza π, π de esta interacción, para la que no hemos encontrado referencia en la bibliografía, se deduce de los siguientes parámetros estructurales. La distancia del carbono C41 y del oxígeno O41 de un enlace C=O al centroide del anillo piridínico de pyc-H adyacente es de 3.72 y 3.48 Å. La distancia internuclear del enlace C=O al centroide del anillo con que se apila es de 3.55 Å. El ángulo definido por el eje del enlace C=O y el plano del anillo al que se apila es de sólo 7.81° y el ángulo con vértice en el oxígeno definido por el enlace C=O y el centroide del anillo al que se apila es de 91° . Estas interacciones

contribuyen a la asociación de cadenas de pares de moléculas en una superestructura 2D, que se extiende paralela al plano *ac* (figura 144). El cristal 3D resulta, muy probablemente, de la formación de enlaces de hidrógeno establecidos implicando a las moléculas de agua, situadas entre las láminas 2D.

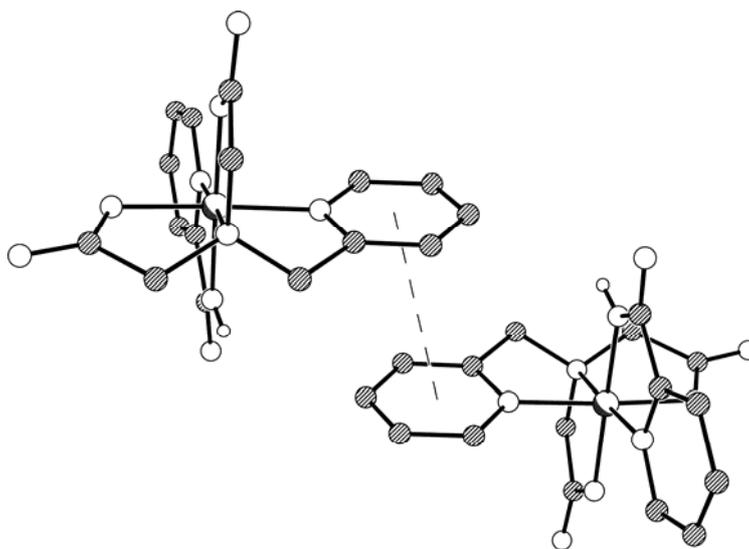


Figura 142. Interacción- π,π entre anillos aromáticos de pmda que asocia por pares las moléculas complejas de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})(\text{pyc-H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

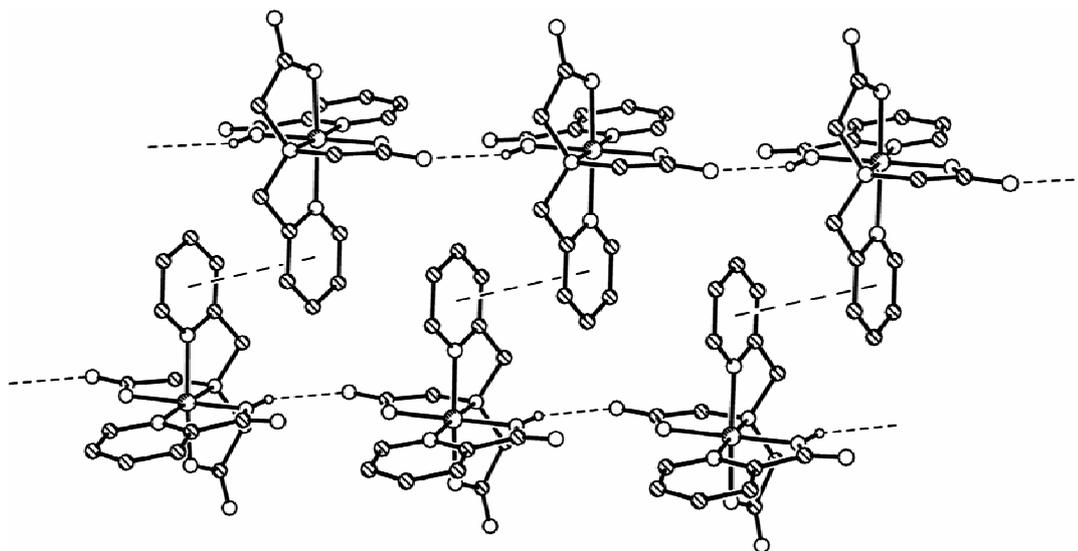


Figura 143. Cadenas de pares de moléculas complejas en el cristal de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{pmda})(\text{pyc-H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, generadas por enlaces de hidrógeno N(amidato)-H \cdots O(carboxilato).

IV. CONSIDERACIONES FINALES

Consideraciones finales

En la presente Memoria se aportan los resultados estructurales y de otro tipo relativos al ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético (hemihidrato) y a diversos complejos de su anión divalente con los iones metálicos M(II) de cobalto, níquel, cobre y cinc. El panorama estructural que aflora de este trabajo pone de manifiesto circunstancias que invitan a la reflexión, tanto para hacer una apreciación global de su significado como para entender que esta Memoria termina, como tantas otras, con un punto y seguido, más que un punto final.

Tal vez la observación más relevante que se desprende del presente estudio reside en el equilibrio que se da entre la flexibilidad conformacional del pmda, que se comentará más abajo, y el carácter tetradentado que preside la química de este ligando, como dianión. Nótese que no sólo los complejos metálicos de esta Tesis Doctoral y otros aportados en la bibliografía contienen pmda²⁻ como quelante tetradentado trípode, sino que incluso la estructura de la forma ácida H₂pmda revela que el ion bipolar contiene el protón amónico estableciendo un enlace de hidrógeno trifurcado, en el que el nitrógeno piridínico y un oxígeno carboxilato o carboxílico de sus brazos acetato o acético, respectivamente, actúan como aceptores. En cierto modo, no sería descabellado entender que la estructura del ion dipolar H₂pmda[±] consiste en un complejo del anión Hpmda⁻ y del catión H⁺, donde este protón se encuentra “alojado” en un entorno tetraédrico y donde el ligando contiene un protón “adicional” en un grupo carboxi. De este contexto, tan sólo se desvía el compuesto tricarbonilo de ^{99m}Tc, donde la coordinación octaédrica del metal parece “imponer” el comportamiento tridentado del ligando Hpmda⁻.

Observaciones relativas a la conformación de pmda en sus quelatos de cobre(II).

La figura 145 esquematiza la conformación que presenta el ligando pmda en los compuestos de cobre(II) aportados por el presente estudio. Dado que, por su propia configuración electrónica, los complejos de cobre(II) presentan cuatro enlaces cortos y uno o dos más largos, con ligandos como los utilizados en el presente estudio, a la hora de referirnos a la conformación del quelante tetradentado trípode pmda en sus quelatos de este catión, lo haremos de forma que especifique los átomos dadores usados como coordinantes proximales y aquel o aquellos átomos dadores relegados a posiciones apicales o distales. Una consideración general de las posibilidades que se pueden esperar, en este sentido, se recoge en la figura 146. De su examen, y por comparación con los resultados esquematizados en la figura 145, se desprende que cabría pensar en cinco posibilidades, referidas con las letras de la A a la E. De todas ellas, sólo la A (y la “distorsión” de los complejos con creatinina o bencimidazol como ligando auxiliar) y la B han sido establecidas. En otras palabras, las conformaciones no encontradas son aquellas que desplazan ambos oxígenos de los brazos carboxilatos a posiciones *trans* apicales distales (C) o el nitrógeno amino terciario a una posición distal (D) o contienen los dadores de la parte iminodiacetato del ligando ocupando tres de las cuatro posiciones más próximas al entorno del metal (E), relegando en este caso al nitrógeno heterocíclico a una posición distal.

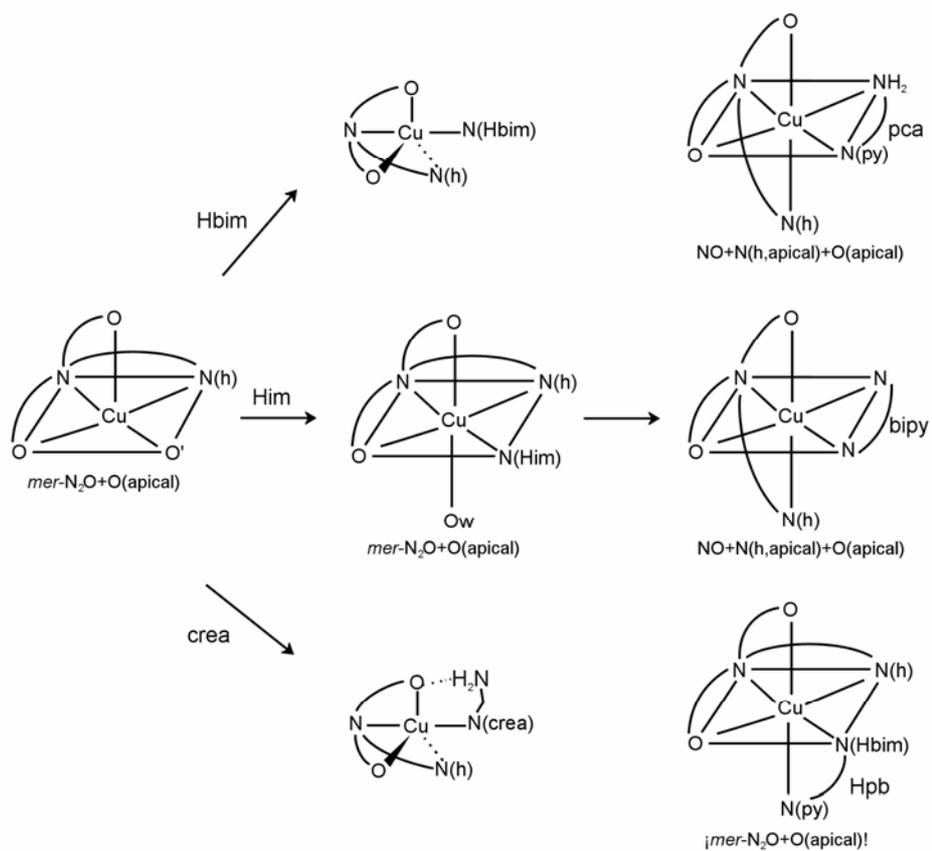


Figura 145. Cambios conformacionales de pmda establecidos, con soporte estructural, para sus complejos de cobre(II), con entornos muy distorsionados.

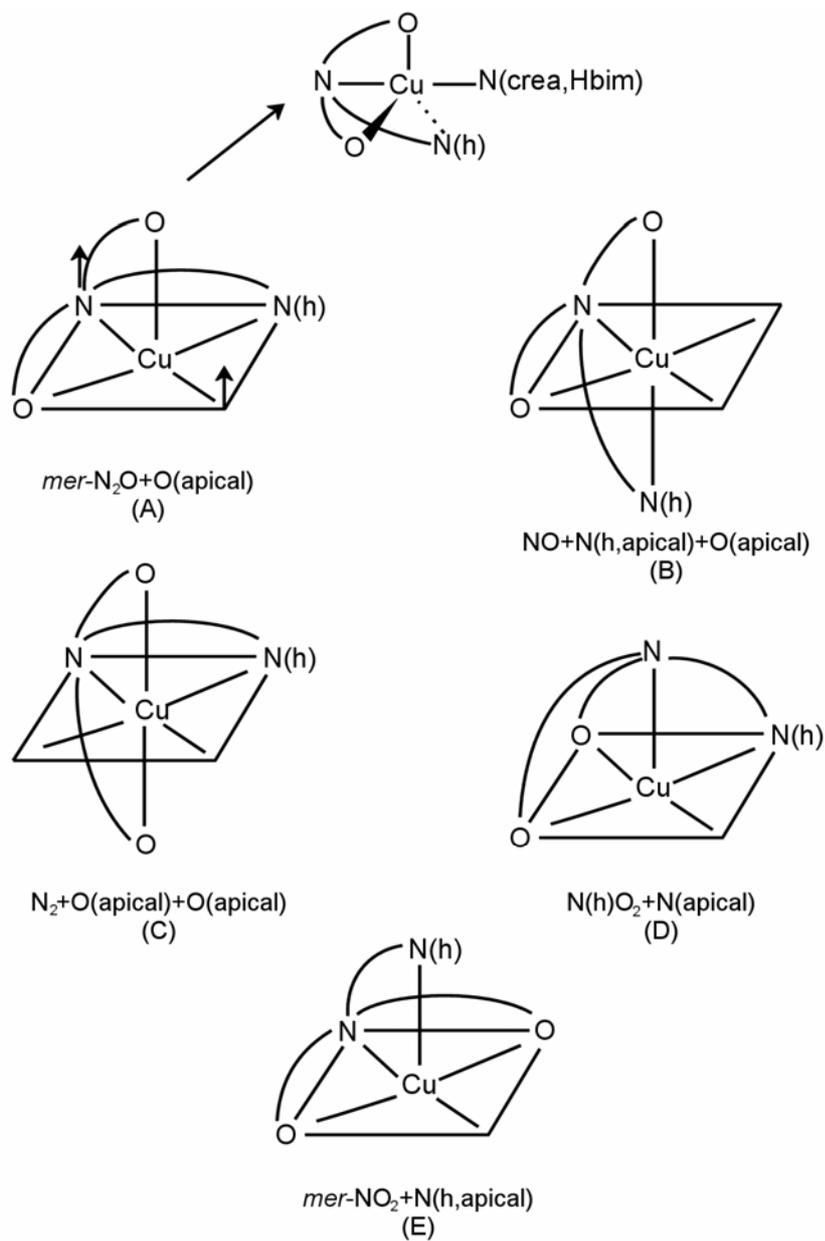


Figura 146. Posibles conformaciones para la coordinación de pmda tetradentado en entornos muy distorsionados de cobre(II).

El examen de la figura 145 revela que el compuesto binario de cobre y pmda contiene a este quelante en conformación *mer*-N₂O+O(apical). Esta conformación permite, sin alteraciones sustanciales, la incorporación de un dador N heterocíclico al entorno del cobre, como sucede en el derivado ternario conteniendo imidazol y, en cierto modo, también en aquellos derivados que contienen creatinina o bencimidazol. No obstante, estos dos últimos casos muestran un entorno para el cobre(II) pentacoordinado, más bien próximo a la bipirámide trigonal, circunstancia que se explica en el derivado con creatinina por la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos, en el que un hidrógeno del grupo amino exocíclico de crea se asocia a un oxígeno carboxilato coordinado de pmda. Menos claro queda el por qué el ligando Hbim conduce a un compuesto ternario con cobre(II) y pmda donde el metal presenta un entorno de bipirámide trigonal distorsionada. La conformación del ligando pmda en su compuesto de cobre(II) no permite disponer de dos de las cuatro posiciones más próximas al metal para la incorporación de un quelante bidentado como 2,2'-bipiridina. En consecuencia, la incorporación de bipy al entorno del cobre se resuelve desplazando uno de los dadores de pmda a una posición distal. La estructura del quelato Cu(pmda)(bipy) revela que el dador desplazado, por esta razón, es el nitrógeno piridínico de pmda, resultando así la conformación NO+N(h, apical)+O(apical), en un entorno tipo 4+1+1. Una circunstancia comparable a esta resulta cuando el ligando auxiliar bidentado es 2-piridilamina (pca), con la salvedad de que el entorno del metal es bastante próximo al tipo 4+2 y donde la coordinación del ligando auxiliar sugiere la coordinación preferente del nitrógeno heterocíclico de pca en *trans* al nitrógeno amino terciario de pmda. Sin embargo, algo distinto sucede cuando el ligando auxiliar es 2-(2'-piridil)bencimidazol (Hpb), puesto que el compuesto ternario resultante, que tiene un entorno tipo 4+1+1 para el cobre(II), contiene el

quelante pmda en conformación *mer*-N₂O+O(apical), es decir, la misma observada en el compuesto ternario conteniendo imidazol y, también, en el compuesto binario de cobre(II) con pmda. Se observa, asimismo, en este compuesto la preferencia del nitrógeno de “tipo imidazólico” de Hpb para coordinarse en *trans* al nitrógeno amino terciario de pmda. Esta situación, que se muestra como una excepción en cuanto a la conformación de pmda en sus quelatos de cobre(II), puede y tal vez deba racionalizarse por su similitud con lo observado para el quelato ternario Ni(pmda)(Hpb). No obstante, se disponen de datos que refuerzan la idea del comportamiento singular del complejo de cobre, pmda y Hpb. En efecto, estamos en condiciones de comparar las estructuras de complejos tipo M(pmda)(bipy) y M(pmda)(Hpb), con M = Cu o Ni. Se llega, entonces, a la conclusión que en estos quelatos la conformación del pmda es la misma cuando M = Ni, con independencia de que el ligando auxiliar sea bipy o Hpb (o incluso 2-piridilcarboxamida). Por el contrario, el quelante pmda presenta una conformación diferente cuando M = Cu y el ligando auxiliar es bipy o Hpb.

Observaciones relativas a la conformación de pmda en sus quelatos de níquel(II).

Todos nuestros intentos por cristalizar un compuesto binario de tipo $\text{Ni(pmda)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ han resultado, hasta la fecha, infructuosos, de manera que desconocemos la conformación que el quelante pmda pueda adoptar en él. Suponer que en este compuesto suceda algo así como lo establecido para los casos análogos donde $M = \text{Co}$ o Zn puede parecer razonable, pero carece del deseable soporte estructural. Por lo demás, la figura 147 esquematiza las estructuras de los cinco compuestos ternarios conteniendo níquel(II), pmda y un ligando auxiliar. Llama la atención que, con independencia del ligando auxiliar e incluso del número de ligandos auxiliares incorporados al entorno del níquel(II), en todos los casos la conformación del quelante pmda es *fac-NO₂+N(h)*, es decir, una de las dos posibles conformaciones con que este quelante tetradentado trípode puede presentar en un complejo octaédrico no muy distorsionado (ver esquemas en la página 90). Puede también apreciarse que los complejos de níquel y pmda con Hpb o pyc permiten establecer las preferencias coordinantes que se han comentado con anterioridad, en el sentido de situar en *trans* al enlace Ni-N(amino terciario de pmda) bien sea el nitrógeno imidazólico de Hbim o bien el nitrógeno heterocíclico del quelante N,O bidentado pyc.

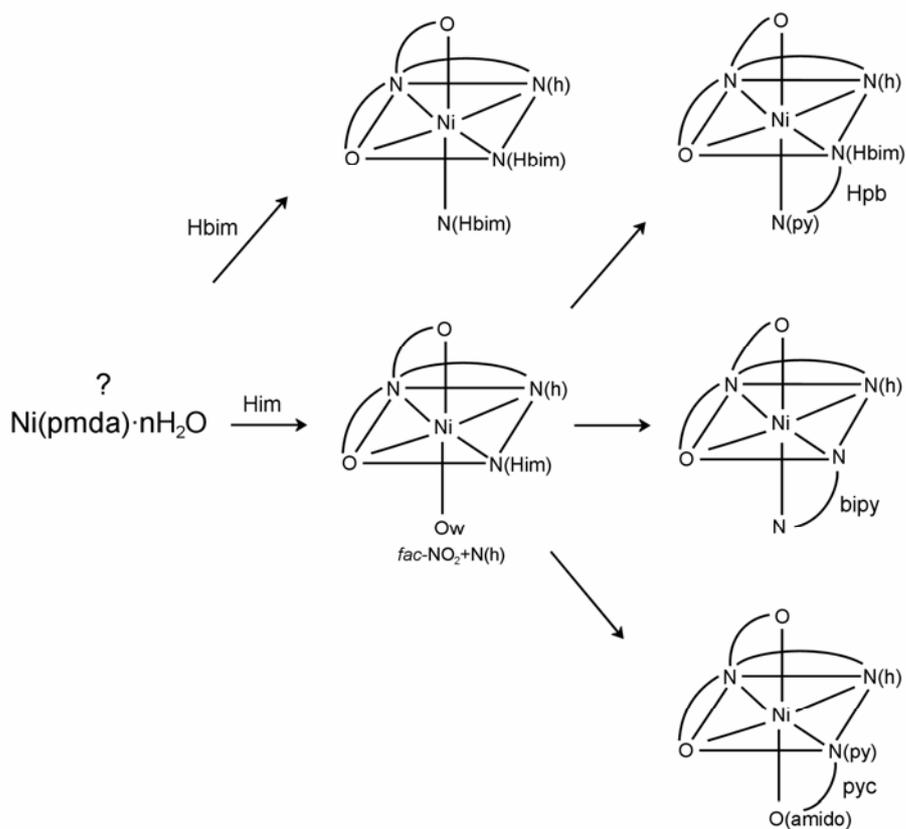


Figura 147. Comportamiento conformacional del quelante tetradentado-trípode pmda en sus complejos ternarios de Ni(II) con diversos ligandos auxiliares, mono- o bidentados.

Observaciones relativas a la conformación de pmda en sus quelatos de cobalto(II) o cinc(II).

La figura 148 esquematiza los entornos de coordinación en complejos de tipo M(pmda) con M = Co(II) y/o Zn(II), en ausencia o en presencia de algún ligando auxiliar.

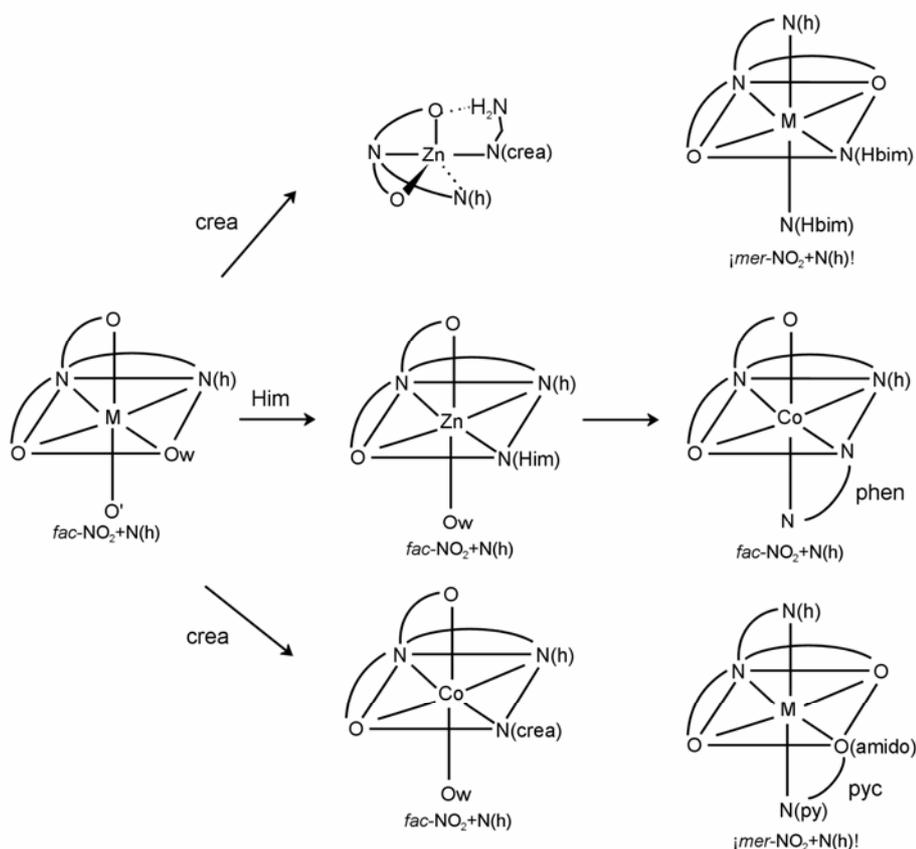


Figura 148. Comportamiento conformacional del quelante tetradentado-trípode pmda establecido para sus complejos de Co(II) y/o Zn(II). M = Co o Zn.

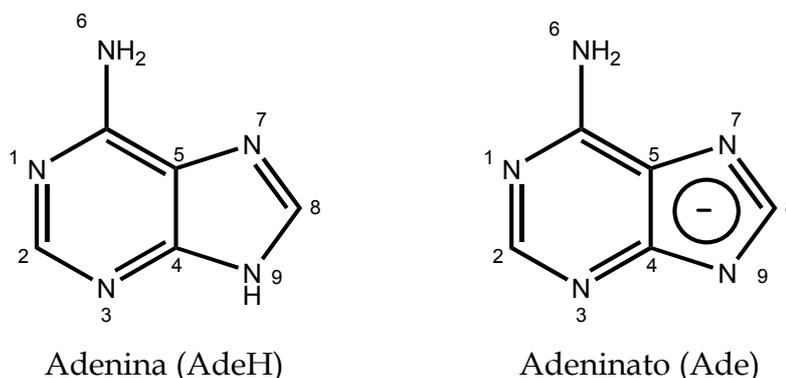
En primer lugar, debe observarse que el quelante pmda adopta un conformación *fac*-NO₂+N(h) en sendos complejos binarios, que cristalizan como compuestos isoestructurales. Debe también apreciarse que la incorporación del ligando Him se hace, en el caso del derivado de cinc, selectivamente en la posición *trans* al enlace Zn-N(amino terciario de pmda). El uso de creatinina en vez de imidazol lleva a dos situaciones diferentes. El complejo de cobalto, pmda y crea es octaédrico y, en líneas generales, comparable al compuesto análogo de cinc, pmda y Him, mientras que la coordinación de crea al quelato Zn(pmda) conduce a un complejo con estructura próxima a la bipirámide trigonal, en vez de octaédrica. Estas circunstancias se explican satisfactoriamente atendiendo a la preferencia del complejo de cobalto(II) por una estructura octaédrica (nótese que todos los complejos de este catión aportados por el presente estudio son octaédricos) y por la isotropía del entorno de cinc(II), que parece favorecer el reconocimiento entre crea y el quelato Zn(pmda) en base a un enlace coordinado Zn-N(crea) y un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos entre el grupo amino exocíclico de crea y un oxígeno coordinado de pmda, en una situación comparable a lo establecido para el complejo análogo de cobre(II). Es también interesante observar cómo el complejo de cobalto(II) con pmda y phen tiene una estructura comparable a la del análogo de níquel(II), pmda y bipy, ambos con conformación *fac*-NO₂+N(h) para el quelante tetradentado trípode. En claro contraste se tiene que la incorporación de dos ligandos Hbim a los quelatos M(pmda) con M = Co o Zn conlleva la adopción de la conformación *mer*-NO₂+N(h), mientras que en el compuesto análogo donde M = Ni la conformación del quelato es *fac*-NO₂+N(h). Sobre esta base, es asumible que los compuestos isotípicos conteniendo M/pmda/Hbim en proporción 1/1/2 representan una situación excepcional, por el momento no del todo explicada. Al hilo de estas consideraciones, no menos sorprendente resulta la situación de los compuestos ternarios, isotípicos, de tipo M(pmda)(pyc), por

partida doble. En estos complejos, la conformación del quelante pmda es, también, *mer*-NO₂+N(h), y además, la coordinación de pyc al metal se hace de modo que es el oxígeno amido el dador que se coordina en *trans* al enlace M-N(amino terciario de pmda). En claro contraste, el complejo Ni(pmda)(pyc) contiene al quelante tetradentado trípode en conformación *fac*-NO₂+N(h) y la coordinación de pyc sitúa su nitrógeno heterocíclico en *trans* al enlace Ni-N(amino terciario de pmda). Desde luego, la estructura de los complejos M(pmda)(pyc) con M = Co o Zn constituye, también, un punto oscuro en el horizonte que permite vislumbrar el presente estudio.

Perspectivas de futuro.

Como otros trabajos que se realizan para aspirar al grado de Doctor, los resultados de la presente Tesis Doctoral contienen un importante bagaje de información que, tras una reposada discusión, permiten un satisfactorio grado de racionalidad. Existen también aspectos que, por el momento, no admiten comparaciones que, a su vez, permitan un mínimo de racionalidad. Estos puntos oscuros, más que cundir en el desánimo, deben motivar estudios adicionales. En esta y otras Tesis Doctorales, realizadas en el seno del Grupo de Investigación, se ha llegado a una situación similar. La continuidad del trabajo realizado queda, en cierto modo, vinculada al tesón de las personas implicadas en su realización. Las perspectivas de futuro, que nacen del presente trabajo, son evidentemente múltiples y muy diversas. Baste con considerar la conveniencia de utilizar otros iones metálicos divalentes o con un estado de oxidación diferente, así como la infinidad de alternativas que existen de incorporar diferentes ligandos auxiliares. Este panorama es, desde luego, muy sugestivo, sobre todo si se tienen en cuenta posibilidades más sofisticadas como las de ensamblar entidades de coordinación mediatizadas por el potencial de determinados ligandos auxiliares para actuar como ligandos puente y la peculiaridad de que un quelante tetradentado trípode resulte insaturante para las exigencias de coordinación de los entornos de muchos iones metálicos (es decir, que un quelante como pmda, actuando como tetradentado trípode, no ocupe todas las posiciones de coordinación del centro metálico). Se están haciendo esfuerzos en este sentido y, “como muestra, sirva un botón”.

Desde hace tiempo se conoce la estructura molecular de un complejo dinuclear de cobre(II) que responde a la fórmula $\text{Cu}_2(\mu\text{-N3,N9-Ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [65], donde Ade es el anión adeninato(1-):



La estructura de la entidad dinuclear $\text{Cu}_2(\mu\text{-N3,N9-Ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (figura 149) sugiere la posibilidad de que cada ligando adeninato actúe, además, como ligando auxiliar para un quelato ML donde el ligando L no satisfaga todas las posiciones de coordinación del metal M. Para este propósito, cada ligando adeninato dispone, en principio, de su dador N7 (según la notación convencional arriba indicada). La formación del enlace (L)M-N7(Ade) puede verse reforzada por un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos, donde el grupo amino exocíclico del ligando adeninato actúe como dador de hidrógeno y un átomo apropiado de L actúe como aceptor. Trabajando sobre esta filosofía, poco antes de redactar estas consideraciones finales, se ha establecido la estructura del compuesto $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-}(\text{Ade})_4[\text{Cu}(\text{pmda})]_2$, que se ilustra en la figura 150. El compuesto consiste en un hidrato de la molécula tetranuclear, centrosimétrica, donde el core $\text{Cu}_2(\mu\text{-N3,N9-Ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ha adicionado dos unidades del quelato $\text{Cu}(\text{pmda})$. En esta molécula, los átomos metálicos del core dinuclear central presentan, como cabía esperar, un entorno tipo 4+1 muy próximo a la estructura de pirámide base cuadrada (con una mínima distorsión, acorde con un valor porcentual del parámetro de Addison, τ

= 0.67%), mientras que los átomos de cobre(II) terminales, quelados por pmda, presentan una coordinación tipo 4+1, pero en un entorno próximo a la bipirámide trigonal ($\tau = 71.5\%$). Nótese cómo los átomos metálicos terminales están, además, coordinados por un nitrógeno N7 de adeninato y el enlace metal-ligando resultante se ve reforzado por el antes aludido enlace de hidrógeno intramolecular interligandos. El examen de la figura 151 muestra la implicación de los aniones adeninato, no vinculados a unidades de quelato Cu(pmda), involucrado en la formación de pares de bases por dos enlaces de hidrógeno de tipo N6-H \cdots N7, relacionados por simetría.

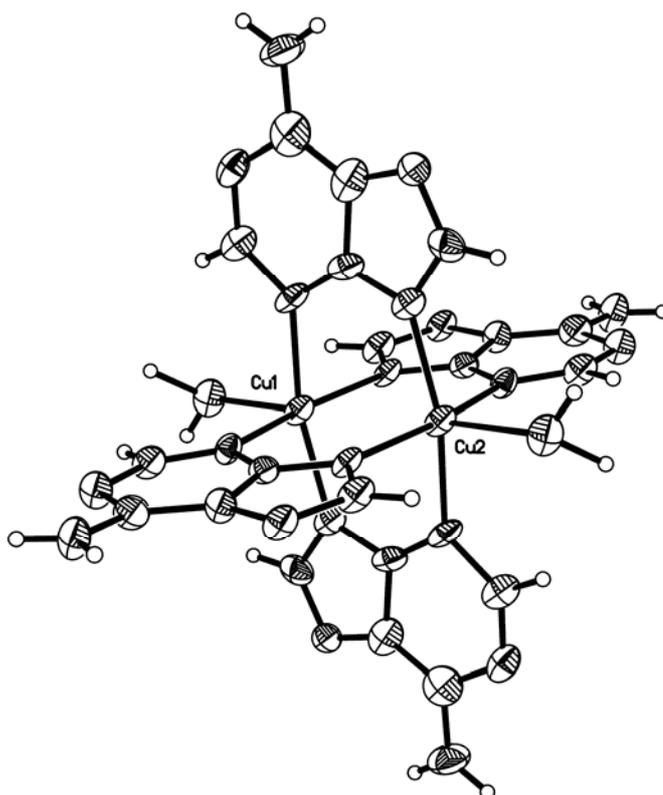


Figura 149. Estructura del compuesto dinuclear de $\text{Cu}_2(\mu\text{-N3,N9-Ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

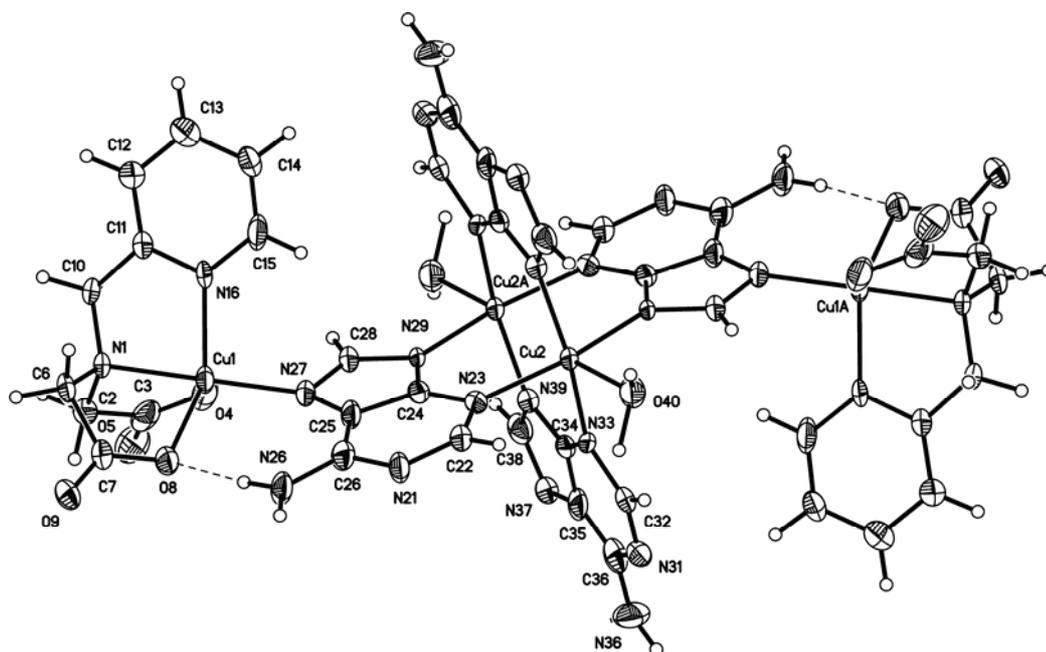


Figura 150. Unidad asimétrica de $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-(Ade)}_4[\text{Cu}(\text{pmda})]_2$.

Tabla 46. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace en $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-(Ade)}_4[\text{Cu}(\text{pmda})]_2$.

Cu(1)-N(27)	1.947(5)	N(27)-Cu(1)-N(1)	177.1(2)
Cu(1)-N(1)	2.010(5)	O(8)-Cu(1)-N(16)	134.2(2)
Cu(1)-O(8)	2.009(4)	O(8)-Cu(1)-O(4)	114.8(2)
Cu(1)-N(16)	2.030(5)	N(16)-Cu(1)-O(4)	104.8(2)
Cu(1)-O(4)	2.135(5)		
Cu(2)-N(39)#1	1.996(5)	N(33)-Cu(2)-N(39)#1	163.9(2)
Cu(2)-N(29)#1	2.010(4)	N(23)-Cu(2)-N(29)#1	164.3(2)
Cu(2)-N(33)	2.022(5)		
Cu(2)-N(23)	2.025(5)		
Cu(2)-O(40)	2.186(5)		
Cu(2)-Cu(2)#1	2.964(2)		
#1 -x+1/2,-y+1/2,-z			

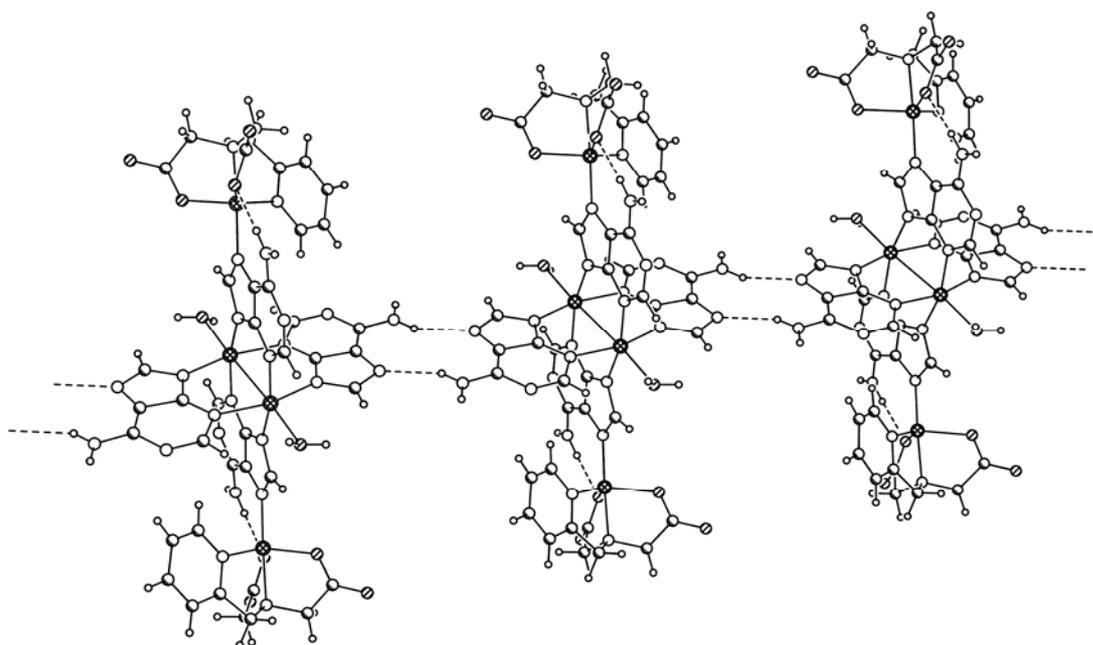


Figura 151. Implicación de los aniones adeninato del core $\text{Cu}_2(\text{Ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, no bloqueados por el quelato $\text{Cu}(\text{pmda})$, en la formación de pares de bases, que genera cadenas del complejo tetranuclear $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-(Ade)}_4[\text{Cu}(\text{pmda})]_2$.

Tabla 47. Datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto $(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_2(\mu_3\text{-(Ade)}_4[\text{Cu}(\text{pmda})]_2$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(26)-H(26B)...O(8)	0.88	1.93	2.811(7)	173.4
N(36)-H(36A)...N(37)#1	0.88	2.21	3.024(8)	153.8
N(36)-H(36B)...O(5)#2	0.88	2.35	3.184(9)	158.8
O(40)-H(40B)...O(9)#2	1.19	1.77	2.898(6)	155.1

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

V. CONCLUSIONES

Conclusiones

Sobre la base de las aportaciones previas, la discusión de los resultados originales en la presente Tesis Doctoral conduce a las conclusiones siguientes:

a) Relativas a la forma ácida del ligando principal.

1. El ácido N-(2-piridilmetil)iminodiacético (H_2pmda) cristaliza, en forma de hemihidrato, como un ion bipolar H_2pmda^{\pm} intra-estabilizado por un enlace de hidrógeno trifurcado entre el protón amónico y dos oxígenos carboxilato más el nitrógeno piridínico como aceptores. Pares de iones dipolares apilan sus anillos piridínicos, mediante una interacción- π,π , implicándose, además, en una red 3D de enlaces de hidrógeno.

b) Relativas a los complejos de cobre(II).

2. En el compuesto binario *poli*- $\{[Cu(pmda)] \cdot 2H_2O\}$, con coordinación tipo 4+1, el quelante *pmda* adopta la conformación *mer*- NO_2+O (apical), que se observa también en el complejo octaédrico (tipo 4+1+1) del compuesto ternario con imidazol $[Cu(pmda)(Him)(H_2O)] \cdot 3H_2O$.
3. Los complejos ternarios de cobre(II), *pmda* y creatinina o bencimidazol, presentes en $[Cu(pmda)(crea)] \cdot H_2O$ y $[Cu(pmda)(Hbim)] \cdot 5H_2O$, respectivamente, son pentacoordinados, pero con un entorno para el Cu(II) de tipo bipirámide trigonal, que resulta de la distorsión de un entorno 4+1, con un valor de $\tau = 71.85\%$ y 89.5% , respectivamente. La distorsión en el derivado de creatinina

se explica por el reconocimiento molecular de este ligando crea con el quelato Cu(pmda) mediante un enlace coordinado Cu-N(crea) y un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos de tipo N(exocíclico, crea)-H··O(pmda), posibilitado por la plasticidad que confiere la configuración 3d⁹ del metal al entorno de coordinación.

4. Los complejos ternarios de Cu(II), pmda y ligandos auxiliares bidentados ([Cu(pmda)(bipy)]·5H₂O, [Cu(pmda)(pca)]·3H₂O y [Cu(pmda)(Hpb)]·5H₂O) son octaédricos, con coordinación tipo 4+2 ó 4+1+1. La conformación de pmda es NO+N(heterocíclico, apical)+O(apical) en los derivados de 2,2'-bipiridina y 2-picolilamina, mientras que el ligando 2-(2'-piridil)bencimidazol se comporta, en cierto modo, como un imidazol y mantiene la conformación *mer*-N₂O+O(apical) del quelante pmda.
5. Las estructuras de los compuestos ternarios de Cu(II), pmda y pca o Hpb revelan la preferencia coordinante en *trans* al enlace Cu-N(alifático, pmda) para los dadores N(imidazólico) > N(piridínico) > N(amino primario alifático).

c) Relativas a los complejos de níquel(II).

6. La estructura molecular y cristalina de un compuesto binario de tipo Ni(pmda)·nH₂O no ha podido establecerse. Además, todos los complejos ternarios de níquel(II) y pmda, con Him, Hbim, bipy, Hpb o pyc como ligandos auxiliares, son octaédricos y contienen al quelante pmda en conformación *fac*-NO₂+N(h).

7. La coordinación de pyc al quelato Ni(pmda) establece la preferencia coordinante del nitrógeno piridínico (heterocíclico) por la posición *trans* al enlace Ni-N(amino alifático) de pmda.

d) Relativas a los complejos de cobalto(II) y de cinc(II).

8. El quelante pmda muestra, también, una conformación *fac*-NO₂+N(h), establecida para los derivados de Ni(II), en los compuestos isoestructurales $\{[M^{II}(pmda)(H_2O)(H_2O)]\}_n$, en $[Zn(pmda)(Him)(H_2O)] \cdot 4.5H_2O$ y $[Co^{II}(pmda)(crea)] \cdot H_2O$, todos ellos con un entorno octaédrico poco distorsionado.

9. Del comportamiento referido en la conclusión anterior se desvían:

a. El compuesto $[Zn(pmda)(crea)] \cdot H_2O$, con un entorno de bipirámide trigonal que se explica como consecuencia de la isotrópica configuración electrónica 3d¹⁰ del átomo de Zn(II) y el reconocimiento molecular entre el quelato Zn(pmda) y crea, muy similar al del complejo ternario análogo conteniendo Cu(II) como centro metálico.

b. Los pares de compuestos isoestructurales $[M^{II}(pmda)(Hbim)_2]$ y $[M^{II}(pmda)(pyc)] \cdot 2H_2O$, donde la conformación del quelante es *mer*-NO₂+N(h), sin que se disponga de una justificación sólida.

10. En presencia de quelantes auxiliares dinitrogenados, es posible la oxidación por el oxígeno del aire del Co(II) a Co(III), proceso que puede también afectar al ligando auxiliar.

e) Relativas al comportamiento general de pmda como ligando.

11. El ion N-(2-piridilmetil)iminodiacetato(2-), pmda, actúa en todos los casos investigados, como un quelante tetradentado trípode, al igual que en otros quelatos metálicos de este mismo ligando con estructura aportada en la bibliografía. Además, en los complejos binarios de cobre(II) y de cobalto(II) o cinc(II), ejerce una función de puente a través de un grupo carboxilato de tipo O-monoatómico o de tipo μ - $\eta^1:\eta^1$ anti-anti, respectivamente.

12. El quelante pmda muestra una apreciable flexibilidad conformacional, aunque con ciertas restricciones. Así, en entornos muy distorsionados como los de sus quelatos de Cu(II), el quelante pmda se muestra capaz de coordinar un dador O(carboxilato) y el N(heterocíclico) en posiciones *trans*-apicales distales. En contraste, no se obtiene evidencia de que pmda sea capaz de situar dos dadores O-carboxilato en posiciones *trans*-apicales distales. También se muestra incapaz de relegar su nitrógeno piridínico a una posición distal, en conformación *mer*-NO₂+N(h, apical) o de hacer algo así con su dador N-amino alifático, en una conformación tipo N(h)O₂+N(apical).

VI. BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

1. J. S. Casas, V. Moreno, A- Sánchez, J. L. Sánchez, José Sordo. *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid, 2002.
2. E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, M. J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *Inorg. Chim. Acta*, (2002) **339**, 160.
3. P. X. Rojas-González, A. Castiñeiras, J. M. González-Pérez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez. *Inorg. Chem.*, (2002) **41**, 6160.
4. 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.
5. American Chemical Society. *SciFinder Scholar*, 2003.
6. F. H. Allen. *Acta Crystallogr.*, (2002) **B58**, 380.
7. Academic Software. *The IUPAC Stability Constants Database, SC-database*, 2001.
8. G. J. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro. *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) **118**, 3469.
9. H. Iikura, T. Nagata. *Inorg. Chem.*, (1998) **37**, 4702.
10. M. Suzuki, H. Senda, Y. Kobayashi, H. Oshio, A. Uehara. *Chem. Lett.*, (1988) 1763.
11. a) D. D. Cox, L. Que Junior. *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110**, 8085. b) S. Menage, L. Que Junior. *New. J. Chem.*, (1991) **15**, 431.
12. H. Furutachi, Y. Ohyama, Y. Tsuchiya, K. Hashimoto, S. Fujinami, A. Uehara, M. Suzuki, Y. Maeda. *Chem. Lett.*, (2000) 1132.
13. S. K. Mandal, V. G. Young Junior, L. Que Junior. *Inorg. Chem.*, (2000) **39**, 1831.
14. R. M. Hartshorn, S. G. Telfer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 2801.
15. T. Okuno, S. Ohba, Y. Nishida. *Polyhedron*, (1997) **16**, 3765.
16. A. Abufarag, H. Vahrenkamp. *Inorg. Chem.*, (1995) **34**, 2207.

17. M. Casny, D. Rehder. *Chem. Commun.*, (2001) 921.
18. A. Hazell, K. B. Jensen, C. J. McKenzie, H. Toftlund. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 3249.
19. S. Nishino, Y. Nishida. *Inorg. Chem. Commun.*, (2001) **4**, 86.
20. A. Trosch, H. Vahrenkamp. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998) 827.
21. La-Sheng Long, Lan-Sun Zheng, Xiao-Ming Chen, S. W. Ng. *Main Group Metal Chemistry*, (2001) **24**, 465.
22. H. Irving, J. J. R. F. Da Silva. *J. Chem. Soc.*, (1963) 945.
23. D. D. Cox, S. J. Benkovic, L. M. Bloom, F. C. Bradley, M. J. Nelson, L. Que. *J. Am. Chem. Soc.*, (1998) **110**, 2026.
24. W. R. Harris, R. J. Mtekaitis, A. E. Martell. *Inorg. Chem.*, (1975) **14**, 974.
25. L. C. Thompson. *Inorg. Chem.*, (1964) **3**, 1015.
26. P. Souchay, N. Israily, P. Gouzerh. *Bull. Soc. Chem. Fr.*, (1966) **12**, 3917.
27. S. H. Eberle, I. Bayat. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, (1969) **5**, 229.
28. M. Israeli, L. D. Pettit. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 414.
29. G. Anderegg. *J. Coord. Chem.*, (1981) **11**, 171.
30. J. Felcman, J. J. R. F. Da Silva. *Talanta*, (1983) **30**, 565.
31. M. Nishizawa, Y. Sasaki, K. Saito. *Inorg. Chem.*, (1985) **24**, 767.
32. S. Ooi, M. Nishizawa, K. Matsumoto, H. Kuroya, K. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1979) **52**, 452.
33. J. P. Launay, Y. Jeannin, M. Daoudi. *Inorg. Chem.*, (1985) **24**, 1052.
34. Y. Nishida, A. Goto, T. Akamatsu, S. Ohba, T. Fujita, T. Tokii. *Chem. Lett.*, (1994) 641.
35. R. Alberto, R. Schibli, A. Egli, A. P. Schubinger. *J. Am. Chem. Soc.*, (1998) **120**, 7987.
36. M. J. Sánchez Moreno. Quelatos de cobre(II) con ligandos tipo N-bencil o N-fenetil-iminodiacetato(2-): síntesis, estructura y propiedades, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2002.

37. R. La Bella, E. García-Garayoa, M. Langer, P. Blauenstein, A. G. Beck-Sickinger, P. August Schubiger. *Nuclear Medicine and Biology*, (2002) **29**, 553.
38. Y. Karube, K. Iwamoto, J. Takata. *Annals of Nuclear Medicine*, (1999) **13**, 127.
39. J. M. Slocik, R. A. Kortés, R. E. Shepherd. *Metal Based Drugs*, (2000) **7**, 67.
40. Henkel K. -G. a. A., Germany. Hair dyes containing transition metal complexes. Inventores: B. Mayer, P. Kuhm, H. Hoeffkes, G. Ewald, H. O. Stephan, M. Heller. Ger. Offen. (2000) DE 19859681 A1 2000-06-29.
41. Konica Co., Japan. Aqueous ink-jet inks with light resistance and printing method therewith. Inventor: H. Morimoto. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2001) JP 2001139854 A2 2001-05-22.
42. Fuji Photo Film Co Ltd, Japan. Reducer for silver halide photographic material. Inventores: H. Okada, M. Yagihara, K. Hayashi. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1993) JP 05188535 A2 1993-07-30.
43. D. Choquesillo-Lazarte, B. Covelo, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *Polyhedron*, (2002) **21**, 1485.
44. M. Mittewa. *Coord. Chem. Rev.* (1995) **140**, 1.
45. A. T. C. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews. *Acta Crystallogr., Sect. A* (1968) **24**, 351.
46. G. M. Sheldrick, *SADABS. A program for absorption correction*. Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
47. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* (1990) **46**, 467.
48. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. A program for the refinement of the crystal structures from X-ray data*. Universidad de Tübingen, Alemania, 1997.
49. *International Tables for X-ray Crystallography, Vol C*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.

50. A. L. Spek, *PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool*. Universidad de Utrecht, Países Bajos, (2005).
51. *SHELXTL, Integrated system for the determination of crystal structures*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
52. C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3885.
53. H. Suezawa, T. Yoshida, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 3148.
54. 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) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publisher. Inc, New York, 1993.
55. F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and transition metal complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.
56. L. M. Shkol'nikova, M. A. Porai-koshits, N. M. Dyatlova. *Zh. Strukt. Khim.*, (1986) **27**, 138.
57. L. M. Shkol'nikova, A. E. Obodovskaya. *Zh. Strukt. Khim.*, (1986) **27**, 125.
58. A. E. Obodovskaya, L. M. Shkol'nikova, A. L. Poznyak. *Kristallografiya*, (1992) **37**, 382.
59. G. Nardin, L. Randaccio, R. P. Bonomo, E. Rizzareli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 369.
60. M. Biagini, A. Chiesi, C. Guastini, M. Nardelli. *Gazz. Chim. Ital.*, (1971) **101**, 825.
61. B. J. Hathaway. Copper. En: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, editores. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Oxford: Pergamon Press. 1987, 533-774. (Late transition elements; vol 5).
62. 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*, (2005) **99**, 1424.

63. B. S. Parajón-Costa, E. J. Baran, O. E. Piro. *Polyhedron* (1997) **16**, 3379.
64. Nguyen-Huy Dung, B. Viossat, A. Busnot, A. G. Sicilia-Zafra, J. M. González-Pérez, J. Nicolás-Gutiérrez. *Inorg. Chim. Acta*, (1990) **169**, 9.
65. E. Sletten. *Acta Crystallogr., Sect. B*, (1969) **25**, 1480.