

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

TESIS DOCTORAL

**COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO Y  
LIGANDOS IMIDAZOLICOS SENCILLOS EN ESTADO SOLIDO.**

por

AURORA GEMA SICILIA ZAFRA

GRANADA, 1993.

**COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE(II) CON IMINODIACE-  
TATO Y LIGANDOS IMIDAZOLICOS SENCILLOS EN  
ESTADO SOLIDO**

**JUAN NICLOS GUTIERREZ, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE  
QUIMICA INORGANICA EN LA FACULTAD DE FARMACIA DE LA UNIVER-  
SIDAD DE GRANADA**

**CERTIFICO: Que D<sup>a</sup> Aurora Gema SICILIA ZAFRA ha realizado con mi  
dirección y la co-dirección de las Profesoras Doctoras María Emma Abarca García  
y Josefa María González Pérez la Tesis Doctoral que, con el Título "COMPLEJOS  
MIXTOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO Y LIGANDOS IMIDAZO-  
LICOS SENCILLOS EN ESTADO SOLIDO", presenta para optar al Grado de  
Doctora en Farmacia por la Universidad de Granada.**

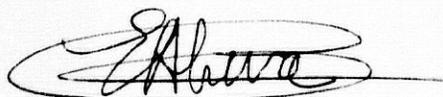
**Granada, Junio de 1993**

**El Director**



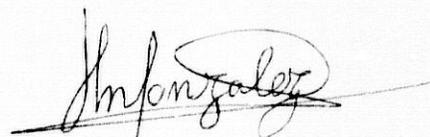
**J.Niclós Gutiérrez**

**La Co-directora**



**M.E. Abarca García**

**La Co-Directora**



**J.M<sup>a</sup>. González Pérez**

Mi agradecimiento al Prof. D. Juan Niclós Gutiérrez y a las Prof. D<sup>a</sup> María Emma Abarca García y Josefa María González Pérez por su coordinada labor de dirección de este trabajo de investigación, en su planteamiento, desarrollo y discusión. Con ellos he usado el diálogo científico como modo permanente para llevar a cabo el trabajo de laboratorio y la discusión de los resultados en equipo.

La aportación cristalográfica incluida en esta Tesis Doctoral ha contado con la desinteresada colaboración de los Prof. Nguyen-Huy Dung (Université de Caen) y Bernard (Université de Poitiers) y de Laboratorios de la Faculté de Pharmacie de Paris-Luxembourg (PARIS V) y la Faculté des Sciences (PARIS VI) y del Prof. Alfonso Castiñeiras Campos, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela. Todos ellos cuentan con mi reconocimiento y gratitud.

Los espectros de RSE y de reflectancia difusa han sido obtenidos con la colaboración de la Profesora Annie Busnot de la Faculté des Sciences de Caen y las medidas magnéticas en función de la temperatura han sido posibles por la gentileza de Mme. Wintemberguer y Mme. M.F. Gardette, a quienes también manifiesto mi gratitud.

Mi agradecimiento, también, al Prf. D. Joaquín Borrás Tortonda, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia, por habernos facilitado determinados espectros de reflectancia difusa y de RSE, en ampliación o conformación de otros resultados.

La presente Tesis Doctoral es continuación de mi Tesina de Licenciatura (1989) y, como tal, me ha permitido compartir, además de las colaboraciones expresadas, el ambiente cordial que mantiene el equipo del Prof. D. Salvador González García. Ellos han contribuido de las más diversas maneras a mi formación personal y profesional, haciendo posible este Trabajo. Cuentan también con mi gratitud.

**INDICE**

	<u>Página</u>
<b><u>INTRODUCCIÓN</u></b>	1
<b><u>PARTE I. APORTACIONES PREVIAS</u></b>	9
<b>I.1. ALGUNOS COMPLEJOS DE COBRE(II) CON IMIDAZOL</b>	10
<b>I.2. COMPLEJOS DE COBRE(II) CON IMIDAZOL E IMINODIACETATO</b>	35
<b>I.3. OBJETIVOS E INTERÉS DEL PRESENTE ESTUDIO</b>	48
<b><u>PARTE II. MATERIALES Y MÉTODOS</u></b>	52
<b>II.1. SÍNTESIS Y AISLAMIENTO DE LOS COMPLEJOS MIXTOS</b>	53
II.1.1. Iminodiacetato(imidazol)(metanol)cobre(II).0.37 hidrato	54
II.1.2. Iminodiacetato(5-metil-imidazol)cobre(II) monohidrato	56
II.1.3. Ensayos relativos al complejo con relación cobre(II)/iminodiacetato/4-metil-imidazol 1/1/2	58

II.1.4. Iminodiacetato(2-metil-imidazol)cobre(II) tri- y hemi-hidratos	59
II.1.5. Iminodiacetato-bis-(2-metil-imidazol)cobre(II) dihidrato o Bis[iminodiacetato-bis-(2-metil-imidazol)cobre(II)] tetrahidrato	60
II.1.6. Observaciones adicionales	61
<b>II.2. ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE SÓLIDOS</b>	63
II.2.1 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$	63
II.2.2 Estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{IDA})(4/5\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	64
<b>II.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS COMPLEJOS MIXTOS</b>	67
II.3.1. Espectros de infrarrojo	67
II.3.2. Espectros de reflectancia difusa	67
II.3.3. Análisis Termogravimétrico	68
II.3.4. Espectros de resonancia de spin electrónico	68
II.3.5. Medidas de susceptibilidad magnética	69
II.3.6. Análisis elemental	69

<b>PARTE III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	70
<b>III.1. ALGUNAS OBSERVACIONES SOBRE LA SÍNTESIS Y EL AISLAMIENTO DE COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO E IMIDAZOLES</b>	71
<b>III.2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL SÓLIDO</b>	
<b>[Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O.</b>	75
III.2.1. Estructura cristalina	75
- Coordinación del cobre(II)	80
- Conformación de los ligandos	82
- Empaquetamiento del cristal	84
III.2.2. Propiedades	85
III.2.3. Correlación con el sólido Cu(IDA)(ImH).2H <sub>2</sub> O	89
<b>III.3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL SÓLIDO</b>	
<b>[Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.</b>	90
III.3.1. Estructura cristalina	90
- Coordinación del cobre(II)	96

- Coordinación de 4MeImH al Cu(II) como 5MeImH	97
- Conformación de IDA	98
- Empaquetamiento del cristal	99
III.3.2. Propiedades fisicoquímicas	101
- Estabilidad térmica	101
- Espectros electrónico y vibracional	103
- Espectros de RSE y susceptibilidad magnética	105
III.3.3. Repercusiones de la tautomería 4/5-MeImH en su coordinación a la entidad quelato Cu(IDA)	110

### **III.4. PROPIEDADES Y ESTRUCTURA MAS PROBABLE DE LOS SÓLIDOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO Y**

<b>2-METL-IMIDAZOL</b>	112
III.4.1. Sólido con relación Cu/IDA/2MeImH=1/1/1	112
- Estabilidad térmica	113
- Espectros electrónico y vibracional	116
- Espectros de RSE y susceptibilidad magnética	119
- Estructura mas probable	123

<b>III.4.2. Sólido con relación Cu/IDA/2MeImH=1/1/2</b>	125
- Estabilidad térmica	125
- Espectros electrónico y vibracional	127
- Espectros de RSE y susceptibilidad magnética	133
- Estructura mas probable	135
<b>III.5. CONSIDERACIONES FINALES</b>	140
<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	146
<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b>	154

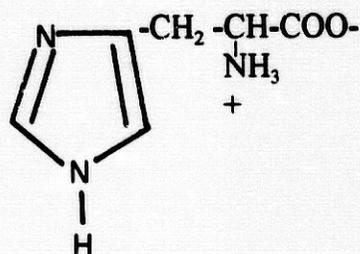
## **INTRODUCCION**

La química de la coordinación del cobre(II) tiene un claro interés teórico y experimental (1-5). La simplicidad de su configuración electrónica externa (sistema  $3d^9$ ) conlleva, por la ausencia de simetría cúbica, una exaltada tendencia a la distorsión en las estereoquímicas características de su entorno, que goza de una reconocida plasticidad (4).

El cobre es un elemento esencial y actúa en sistemas biológicos en sus diferentes estados de oxidación estables, fundamentalmente como Cu(I) y Cu(II), con frecuencia relacionados por procesos redox (2, 5-8). Además de formar parte de enzimas y metaloproteínas no enzimáticas en ambos estados de oxidación, el Cu(II) origina, también, en el plasma una importante fracción de complejos de bajo peso molecular con interés fisiológico y/o terapéutico (9-15). En esta fracción destacan los complejos de cobre(II) conteniendo histidina,  $\alpha$ -aminoácido esencial portador de un anillo imidazólico que desempeña una manifiesta actividad como grupo coordinante en condiciones fisiológicas (9, 14, 15). Se conoce también que el anillo imidazólico de restos de histidina está implicado en la constitución del centro activo de enzimas y otras metaloproteínas de cobre (5-8). Sobre esta base, nada sorprende la abundancia de estudios relativos a complejos de cobre(I y II) con imidazol y ligandos imidazólicos (10,11).



IMIDAZOL



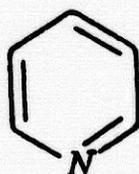
HISTIDINA

Muchos de los complejos de cobre con ligandos imidazólicos son de los llamados "complejos mixtos", esto es, conteniendo dos o más ligandos diferentes (en inglés, "mixed ligand complexes"). En consecuencia, de acuerdo con las observaciones de R. P. Martin y cols. (10), se aprecia en la bibliografía relacionada con el tema de este trabajo una manifiesta inquietud por el esclarecimiento de la estructura cristalina y/o molecular de este tipo de combinaciones, como prueba inequívoca de su formación. En este contexto, particular interés tienen los estudios que aportan, junto a los resultados cristalográficos, datos de propiedades fisicoquímicas del compuesto, sustentando correlaciones estructura-propiedades cada vez más válidas.

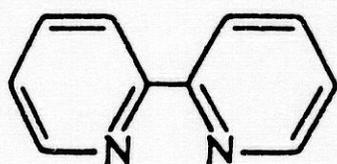
Desde el punto de vista estructural, los complejos mixtos de cobre(II) conteniendo al menos un ligando imidazólico y uno o varios ligandos auxiliares son, en general, octaédricos o piramidal-tetraedrales distorsionados, conociéndose también

ejemplos de estructura plano-cuadrada o de bipirámide trigonal deformada. En tales estructuras, el ligando imidazólico tiene una clara preferencia por coordinarse entre los grupos más próximos al cobre(II), dando enlaces Cu-N-imidazólico más cortos que otros formados por los restantes ligandos (15). No obstante, la disposición del anillo imidazólico respecto a la dirección del enlace Cu(II)-N-imidazólico indica, casi sin excepción, una escasa aptitud del grupo imidazol para actuar como un efectivo aceptor  $\pi$ , en contraste con sus manifiestas propiedades dadoras  $\sigma$  (10, 11).

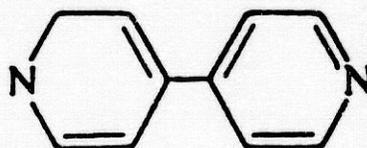
Numerosos estudios de complejos mixtos de cobre(II) (y otros cationes metálicos) conteniendo al menos un ligando imidazólico o similar han llevado a la idea de que el imidazol y otros heterociclos nitrogenados relacionados (como piridina, las bipyridinas, fenantrolina, terpiridina, etc.) ejercen un papel "discriminante" en el sentido de que resulta favorecida la formación de complejos mixtos con ligandos oxígeno-dadores frente a sus análogos nitrógeno-dadores con grupos amino coordinantes (10, 11, 15). Pese a lo dispersa que resulta la bibliografía, la revisión de un razonable número de aportaciones estructurales de complejos de cobre(II) con al menos un ligando imidazólico muestra un predominio de complejos ternarios de tipo imidazol-Cu(II)-O-ligando.



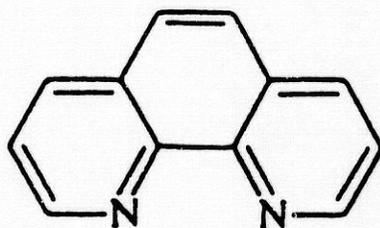
PIRIDINA



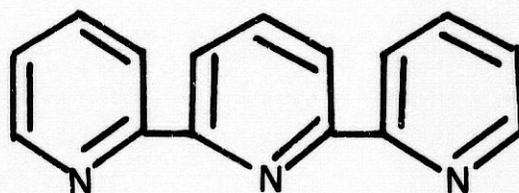
2,2'-BIPIRIDINA



4,4'-BIPIRIDINA



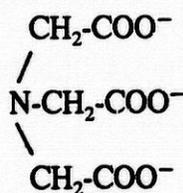
1,10-FENANTROLINA



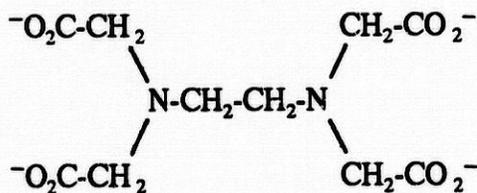
TERPIRIDINA

El conocimiento de los detalles estructurales de complejos mixtos de cobre con imidazol y derivados imidazólicos tiene un amplio interés bioinorgánico como fuente de información general para el estudio de complejos enzima de cobre-substrato y de su reactividad catalítica (10, 13). No obstante, la información estructural disponible sobre metalo-proteínas de cobre es muy escasa, comparada con el número de estas biomoléculas aisladas de diversas procedencias y caracterizadas en sus propiedades inorgánicas y bioquímicas. Esta circunstancia promueve un constante desarrollo de "compuestos modelo" (5, 6, 9, 10, 14, 15), entre los que destacan complejos con macroligandos portadores de grupos imidazólicos, piridínicos o azufre tioéter y complejos mixtos tipo cobre-imidazol-aminoácido o péptido (10, 11).

Se conoce, también, desde hace tiempo que determinados ligandos aminopoli-carboxilatos, como los aniones nitrilotriacetato(3-) (NTA) y etilendiaminotetraacetato(4-) (EDTA) forman complejos ternarios de cobre(II) e imidazol en disolución (11, 16), aunque el aislamiento de sólidos relacionados con estos sistemas parece tropezar con varias dificultades.

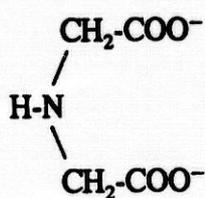


NTA

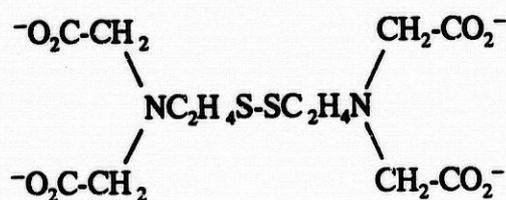


EDTA

Ampliando horizontes de recientes estudios que venían realizándose en el Departamento de Química Inorgánica, por S. González García, J. Niclós Gutiérrez y otros (17-21) sobre la estructura cristalina y quelatos de cobre(II) (17-20) y otros cationes (19, 21) con complexonas derivadas de aminoácidos, se estimó la posibilidad de aislar e investigar complejos mixtos tipo Cu(II)-imidazol-(N-carboximetil)aminoácido. En este sentido, se aislaron complejos mixtos de cobre(II) con imidazol y el anión iminodiacetato(2-) (IDA) o (N-carboximetil)glicinato(2-) (23, 24) y también el anión N,N,N',N'-tetrakis(carboximetil)cistaminato(4-) (TCC) (22, 25) que, además de dos restos iminodiacetatos, contiene un grupo disulfuro en disposición potencialmente coordinante.



IDA



TCC

Como continuación del trabajo previo, ya expuesto en mi Tesina de Licenciatura (26), de la que se informa con detalle más adelante, en esta Memoria se presentan los resultados del aislamiento y caracterización de varios sólidos de Cu(II) con IDA y ligandos imidazólicos sencillos (imidazol, 2-metil-imidazol, 4-metil-imidazol).

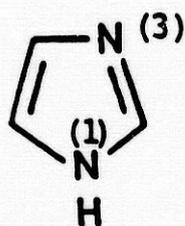
**PARTE I. APORTACIONES PREVIAS.**

### **I.1. ALGUNOS COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE(II) CON IMIDAZOL**

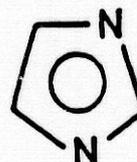
La abundancia y dispersión de bibliografía de complejos de cobre (y de otros metales) con imidazol y ligandos relacionados se resiste a una revisión dentro de los límites racionales que podemos proponer en esta Memoria. Con objeto de informar al respecto, a continuación se hace referencia a una selección de complejos de cobre(II) con imidazol (preferentemente "mixtos") y, en particular, a nuestros resultados iniciales sobre complejos mixtos de cobre(II) con imidazol e iminodiacetato, como aportaciones previas que enmarcan y definen los objetivos e interés del presente estudio.

#### **El anillo imidazólico como ligando**

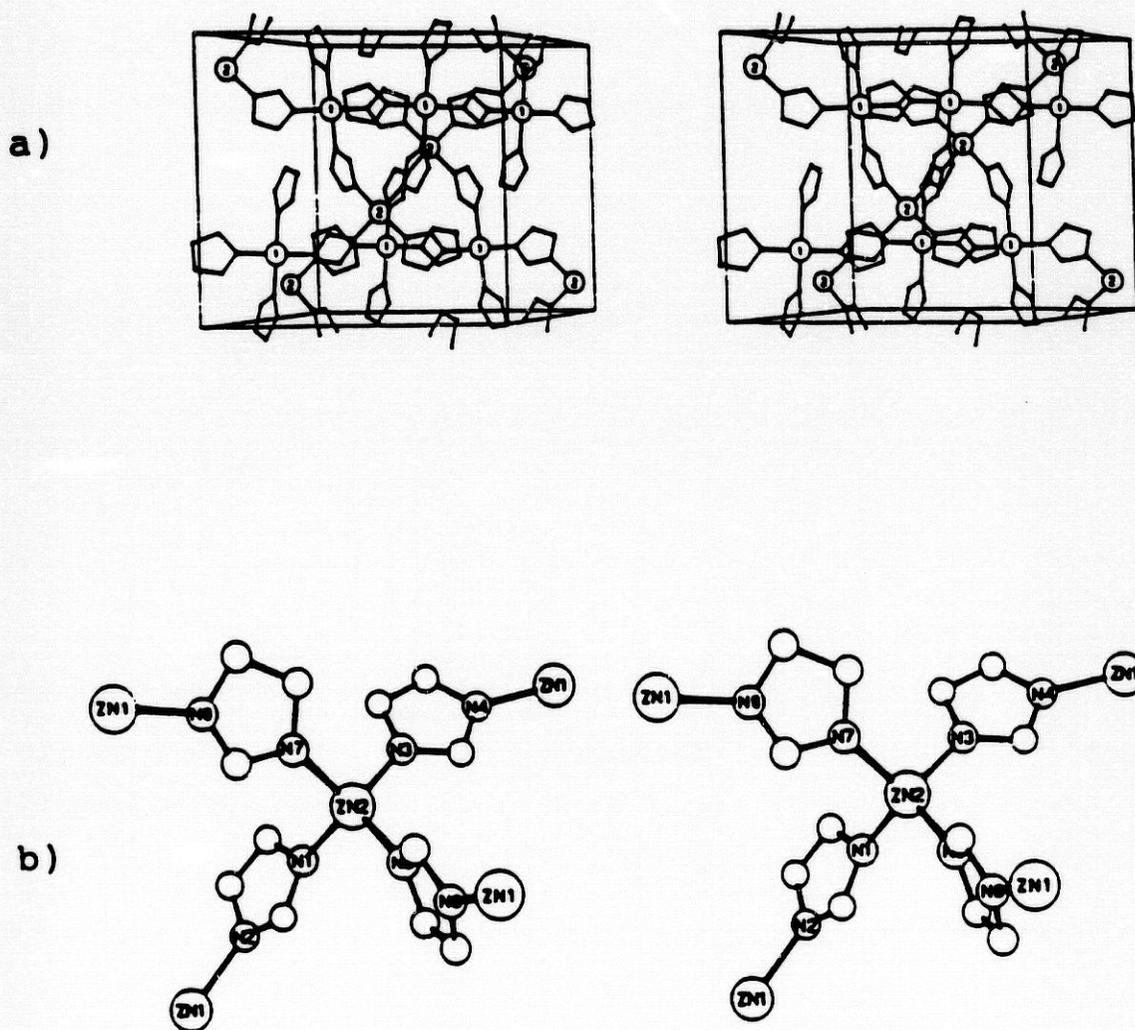
El imidazol y los anillos imidazólicos en sus derivados pueden actuar como grupos coordinantes de iones metálicos en dos formas que, desde un principio, conviene diferenciar por su estado neutro o disociado (aniónico). De modo sistemático, en la molécula (ImH) se asigna la numeración N(1) al nitrógeno "pirrólico" (unido a hidrógeno) y N(3) al nitrógeno "piridínico" (no unido a hidrógeno). Por razones de simetría, en el anión imidazolato (Im<sup>-</sup>) ambos nitrógenos resultan químicamente equivalentes.



ImH

Im<sup>-</sup>

Se conocen muchísimos ejemplos de complejos de cobre(I y II) y de otros iones metálicos con ligandos imidazólicos con el anillo no dissociado, como los que se citan más adelante. También se han descrito varios complejos de cobre(II) con el anión imidazolato (Im<sup>-</sup>) y ligandos que lo contienen, donde con frecuencia el grupo imidazolato actúa como puente. Ejemplos inorgánicos sencillos de esta situación se tienen en las estructuras de los sólidos Cu(Im)<sub>2</sub> y Zn(Im)<sub>2</sub> (figura 1) (15). El cristal de bis(imidazolato)cobre(II) consiste en una red tridimensional de cadenas -Cu(1)-Im-Cu(2)-Im-Cu(1)- entrelazadas por los átomos Cu(2) con coordinación tetraédrica distorsionada, mientras la coordinación de Cu(1) es plano-cuadrada. La estructura tridimensional de Zn(Im)<sub>2</sub> contiene dos tipos de Zn(II) y cuatro conjuntos de ligandos imidazolato no equivalentes, resultandos cada Zn(II) coordinado tetraédricamente por cuatro aniones Im<sup>-</sup> cristalquímicamente diferentes.



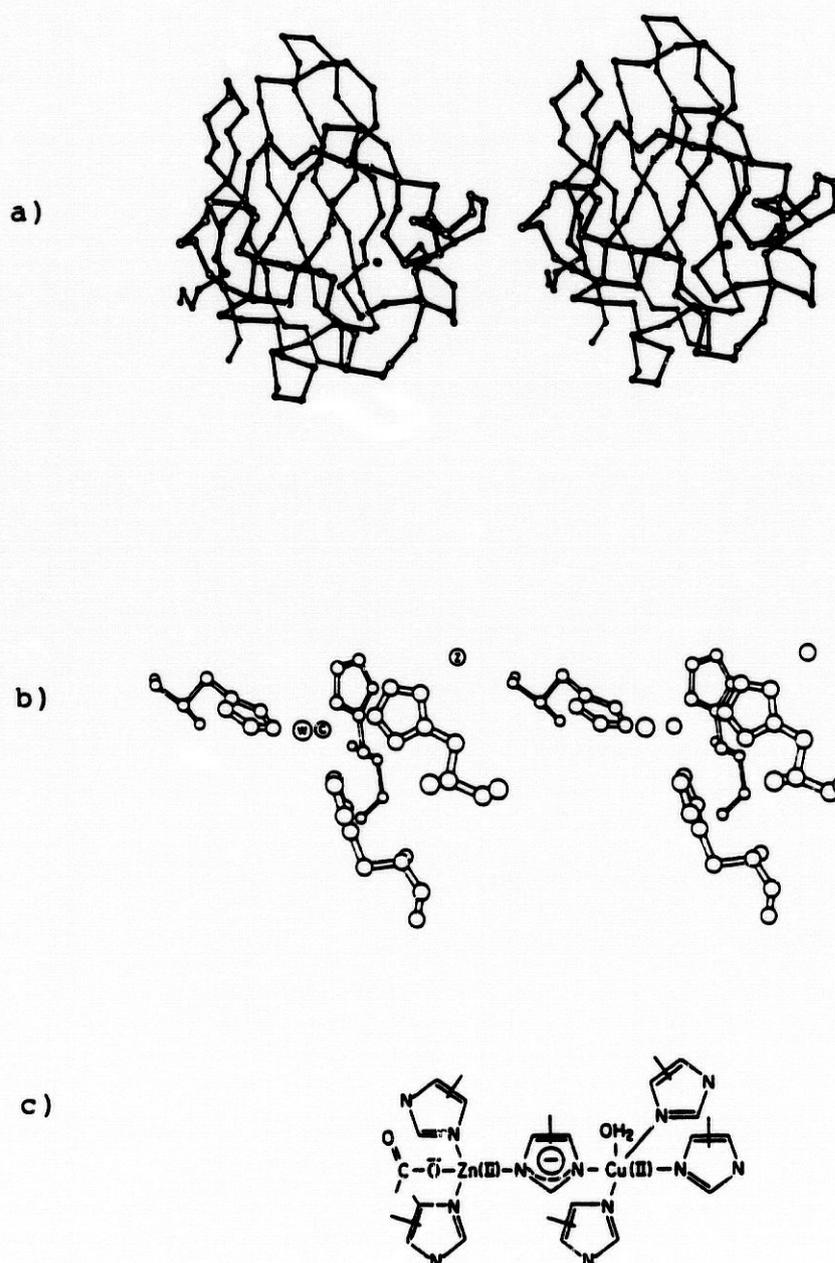
**Figura 1:** Estructura de los sólidos  $M(\text{Im})_2$  con  $M=\text{Cu}, \text{Zn}$  (15).

- a) Representación estereoscópica de la celda unidad de  $\text{Cu}(\text{Im})_2$ , mostrando las dos categorías de átomos de  $\text{Cu}(\text{II})$ . La coordinación de los átomos  $\text{Cu}(1)$  es plano-cuadrada mientras que para los átomos  $\text{Cu}(2)$  es tetraédrica achatada.
- b) Detalles de la estructura de  $\text{Zn}(\text{Im})_2$ .

El grupo imidazólico (neutro y aniónico) desempeña una función coordinante destacada en los centros metálicos de los enzimas y de proteínas no enzimáticas con cobre. Así, se conoce la participación del grupo imidazolato del resto de histidina His(61) como puente entre los átomos de Cu(II) y Zn(II) en el centro activo de cada subunidad de la proteína *superóxido dismutasa* (SOD) en forma oxidada (figura 2) (27, 28). En el centro bimetalico de esta enzima se tienen también restos de histidina que coordinan su grupo imidazólico no disociado a los iones Cu(II) y Zn(II). Este modo de coordinación de los restos histidínicos parece ser más frecuente en las proteínas de cobre. Así, entre las proteínas azules de cobre (redox), el estudio cristalográfico de la *plastocianina* (forma oxidada) del chopo común (*Populus nigra*) (6, 29) revela la participación de nitrógenos piridínicos de los grupos imidazólicos de His(37) e His(87) en el entorno tetraédrico muy distorsionado que para el cobre(II) completan los azufres de Cys(84) y Met(92) (figura 3). Análogo entorno se admite para la *azurina* (forma oxidada) de *Pseudomonas aeruginosa* (6, 30).

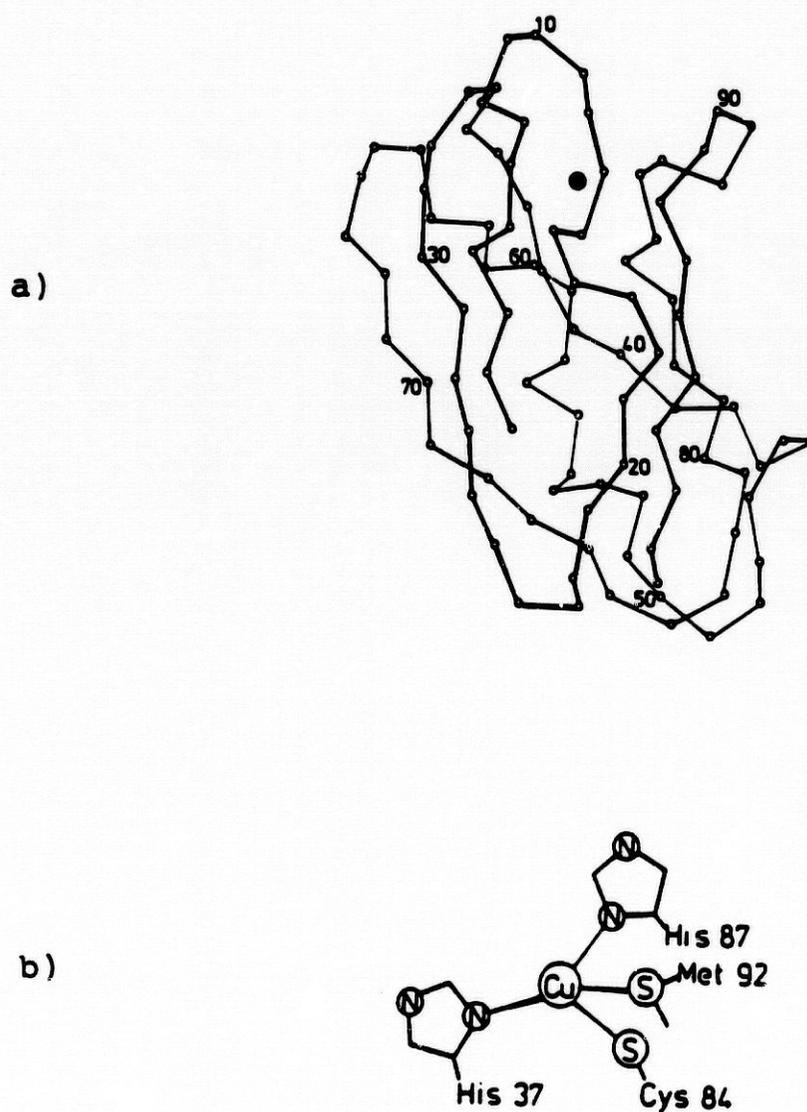
#### Complejos de cobre(II) con imidazol.

Se conocen complejos de cobre(II) conteniendo desde una hasta seis moléculas de imidazol (ImH) coordinados al mismo ion metálico. La hexacoordinación del cobre(II) con ImH, establecida en  $[\text{Cu}(\text{ImH})_6](\text{NO}_3)_2$  (31) parece excluir toda posibili-



**Figura 2:** Superóxido dismutasa bovina (27, 28).

- a) Representación espacial de una de las dos subunidades equivalentes.  
 b) Representación estereoscópica del centro activo, visto en el sentido del enlace Cu(C)-OH<sub>2</sub> (W).  
 c) Esquema del centro activo. El grupo imidazolato puente corresponde al resto de His(61). El Zn(II) está coordinado también al anillo imidazólico de His(69) e His(78) y por un grupo carboxilato terminal de Asp(81). La coordinación del Cu(II) se completa por la molécula de agua y los restos de His(44), His(46) e His(118).



**Figura 3:** Plastocianina (forma oxidada) del Populus nigra (chopo común) (6, 29).

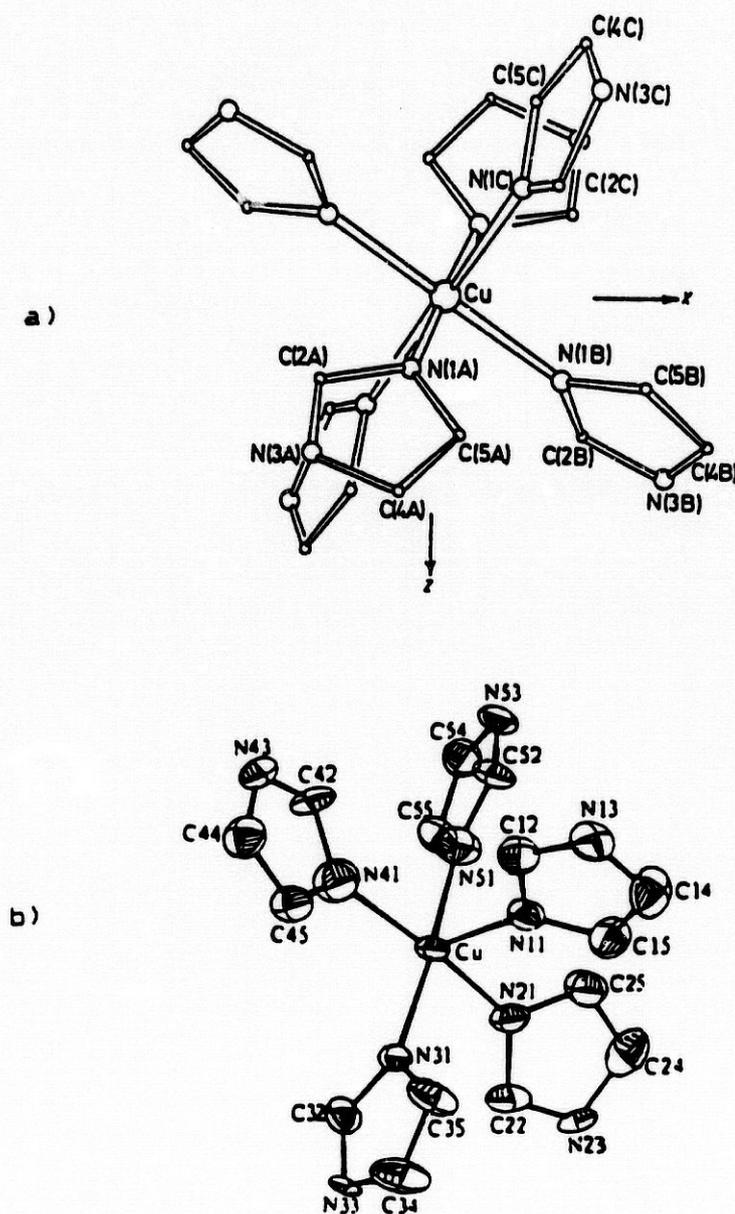
a) Estructura de la cadena polipeptídica.

b) Coordinación del cobre(II) en el centro activo.

dad de formación de un complejo mixto (figura 4-a). Aunque la coordinación de cinco moléculas ImH al Cu(II) podría permitir la entrada de un sexto ligando en su entorno, el cristal de monofenilfosfato (MPhP<sup>2-</sup>) de pentakis(imidazol)cobre(II) tetrahidrato (32) consiste en una red del catión [Cu(ImH)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, con estructura de pirámide tetragonal muy distorsionada (figura 4-b) y del anión MPhP<sup>2-</sup> con moléculas de agua no coordinadas al cobre, sin que exista por tanto un complejo "mixto".

#### **Complejos mixtos de Cu(II) con imidazol y ligandos inorgánicos**

La tetracoordinación del Cu(II) por imidazol aumenta las posibilidades de formación de complejos mixtos. Así, el análisis cristalográfico de difenilfosfato (DPhP<sup>-</sup>) de cobre(II) con cuatro moléculas ImH (33) revela la formación de un complejo "mixto" centrosimétrico (figura 5) donde los cuatro ligandos ImH definen un entorno plano-cuadrado que se completa octaédricamente por dos enlaces más largos Cu-O<sub>axial</sub> con los aniones DPhP<sup>-</sup> en una clara distorsión tetragonal del entorno hexacoordinado del cobre(II). Los dos tipos de moléculas ImH cristalográficamente independientes están giradas respecto al plano tetragonal de coordinación, definiendo ángulos diedros de 60.3(5)° y 76.7(3)°. Esta estructura refleja dos importantes características de complejos mixtos de Cu(II) con imidazol: la preferencia del ligando ImH por ocupar las posiciones más próximas al metal en su entorno y la



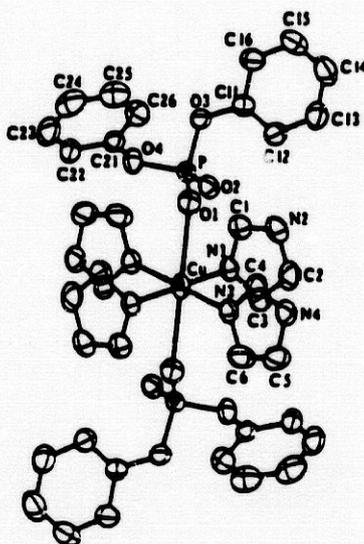
**Figura 4:**

- a) Estructura del catión  $[\text{Cu}(\text{ImH})_6]^{2+}$  en la sal  $[\text{Cu}(\text{ImH})_6](\text{NO}_3)_2$  (31).
- b) Estructura del catión  $[\text{Cu}(\text{ImH})_5]^{2+}$  en el sólido  $[\text{Cu}(\text{ImH})_5](\text{MPhP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (32).

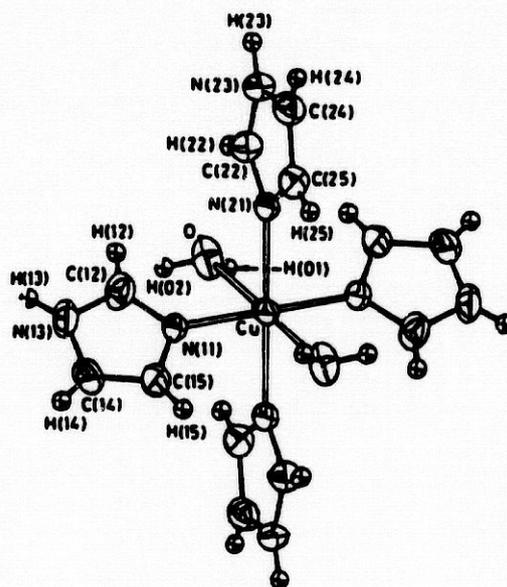
Los átomos N(21), N(31), N(41) y N(51) son esencialmente coplanares (máx. desv.: 0.014(5)Å y el Cu(II) está desplazado 0.21(1)Å del plano medio tetragonal hacia N(11). Cu-N(11)=2.220(5)Å, otros Cu-N(ImH)=2.028-2.062Å.

distorsión del plano imidazólico respecto al plano tetragonal de coordinación que, en este caso, definen las cuatro moléculas ImH. Una situación análoga se había descrito poco antes por Reedijk y cols. (34) para la estructura de la sal fluoruro de diacuaterakis(imidazol)cobre(II), donde el catión  $[\text{Cu}(\text{ImH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  centrosimétrico (figura 6) tiene un entorno octaédrico tetragonalmente distorsionado con cuatro ligandos ImH en el plano tetragonal y dos moléculas de agua sensiblemente distanciadas en las posiciones apicales.

La preferencia del imidazol por las posiciones ecuatoriales (proximales) en un entorno octaédrico alargado del Cu(II) no excluye la posibilidad de formación de complejos mixtos por interacción o coordinación en las posiciones axiales (distales) de ligandos incluso menos complejantes que el agua. Ejemplos de esto se ilustran en las figuras 7 y 8, con complejos de Cu(II) octaédricos asimétrica o simétricamente alargados donde las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los nitrógenos coordinantes de uno o dos ligandos imidazólicos y por los de una poliamina alifática (tmen = N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamina; dien = dietilentriamina) y las posiciones apicales tienen aniones perclorato interaccionando débilmente o asociados en coordinación parcial.



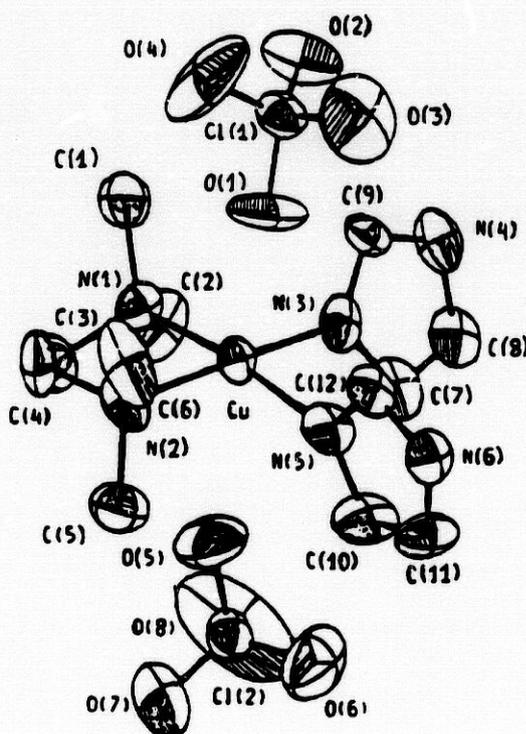
**Figura 5:** Estructura del complejo mixto bis(difenilfosfato)tetrakis(imidazol)cobre(II) (33) . Distancias de enlace (Å): Cu-N(1) 2.018(3), Cu-N(3) 2.020(2), Cu-O(1) 2.556(2).



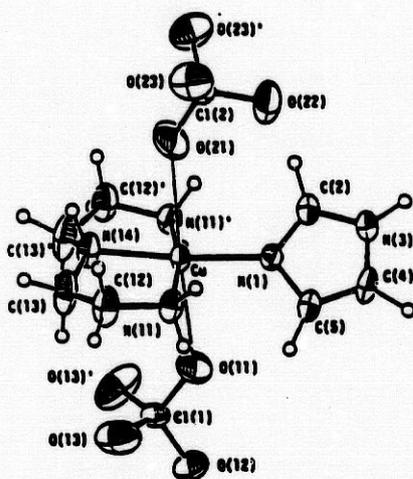
**Figura 6:** Estructura del complejo  $[\text{Cu}(\text{ImH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , según ref. 34. Distancias de enlace (Å) : Cu-N(11) 1.984(2), Cu-N(21) 2.033(2), Cu-O(W) 2.638(2).

En el sólido  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ImH})_2](\text{ClO}_4)_2$  (figura 7) las moléculas ImH unidas por N(3) y N(5) al Cu(II) definen considerables ángulos diedros con el plano tetragonal de coordinación ( $85.3^\circ$  y  $88.6^\circ$ ) mientras que la interacción de los iones perclorato es muy desigual, con distancias Cu-O(1) y Cu-O(3) de 2.49(2) y 3.06(2) Å, respectivamente. No obstante, por el ligero desplazamiento del Cu(II) hacia O(1) respecto al plano tetragonal (0.09 Å), el entorno de coordinación se ha descrito como un octaedro con distorsión tetragonal asimétrica (35).

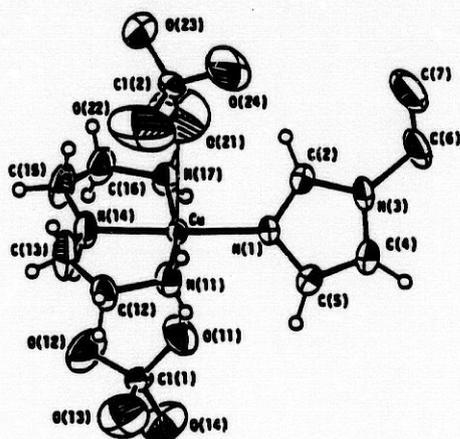
Las estructuras de los complejos mixtos de perclorato de cobre(II) con dien e imidazol o N-etil-imidazol (figura 8) son muy similares entre sí, incluso en lo relativo a la coordinación axial de los aniones perclorato y en la torsión del ligando imidazólico ( $47.6^\circ$  y  $48.9^\circ$  para ImH o N-Et-ImH respectivamente) en relación al plano tetragonal del entorno de coordinación del cobre(II). El conocimiento estructural de ambos compuestos revela, en tales casos, la escasa repercusión estructural de la sustitución del hidrógeno unido al nitrógeno "pirrólico" por un grupo etilo.



**Figura 7:** Estructura del sólido  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{ImH})_2](\text{ClO}_4)_2$  (35).  
 Distancias de enlace (Å): Cu-N(11) 2.037(1), Cu-N(2) 2.093(13),  
 Cu-N(3) 2.003(12), Cu-N(5) 2.013(13), Cu-O(1) 2.487(12),  
 Cu-O(5) 3.058(15).



a)



b)

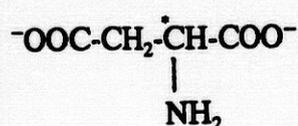
**Figura 8:** Estructura de los complejos  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{ImH})(\text{ClO}_4)_2]$  (a) y  $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{N-Et-ImH})(\text{ClO}_4)_2]$  (b), según ref. 36.

Distancias de enlace (Å):

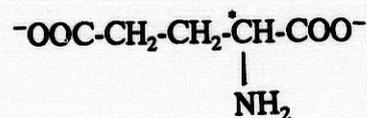
	(a)	(b)		(a)	(b)
Cu-N(1)	1.970(5)	1.971(7)	Cu-O(11)	2.571(6)	2.570(10)
Cu-N(11)	2.006(4)	2.009(7)	Cu-O(17)	2.763(8)	2.685(18)
Cu-N(14)	2.012(7)	2.011(9)			
Cu-N(17)	---	2.016(8)			

**Complejos de Cu(II) con Imidazol y aminoácidos o péptidos**

Por su relación con el presente estudio, particular interés tienen los complejos mixtos de Cu(II) con imidazol y los aniones aminodicarboxilatos L-aspartato y L-glutamato(37, 38), descritos en la pasada década.

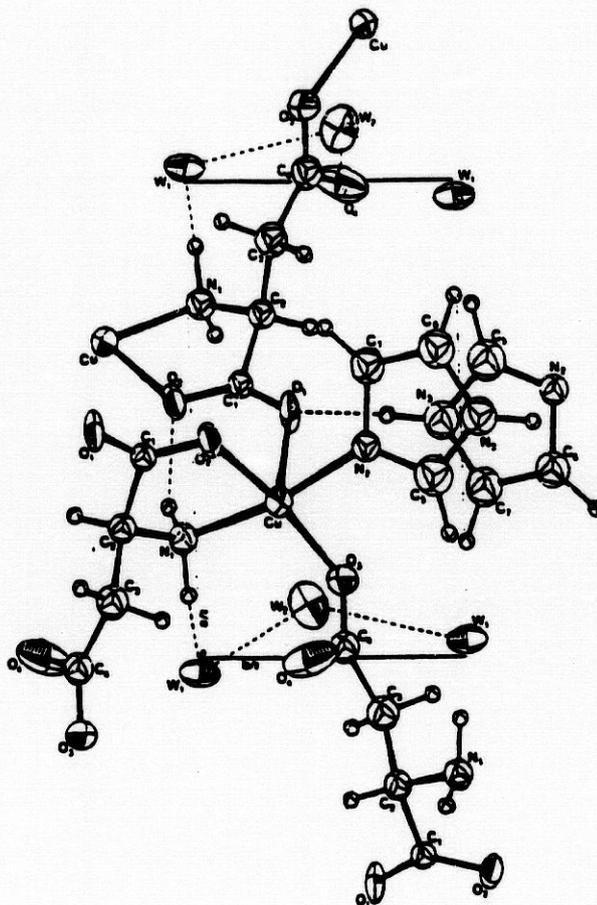


ASPARTATO



GLUTAMATO

La estructura del complejo (L-aspartato)(imidazol)cobre(II) dihidrato, [Cu(L-Asp)(ImH)].2H<sub>2</sub>O (figura 9), consiste en una red tridimensional donde cada Cu(II) está coordinado por tres iones aspartato y una molécula de imidazol en un entorno de pirámide tetragonal muy distorsionada, como un estado de transición entre la pirámide tetragonal y la bipirámide trigonal (37). El enlace Cu-N(2) de ImH es de 1.98(1) Å. El átomo de Cu(II) está desplazado solo 0.086 Å hacia el dador apical O(1) respecto al plano medio de la base tetragonal distorsionada, definida por N(1), O(2), O(3) y N(2) (con desviaciones entre 0.153 y -0.159 Å). De las propiedades fisicoquímicas de este sólido, interesa resaltar los valores de  $g_{\parallel} = 2.052$  y

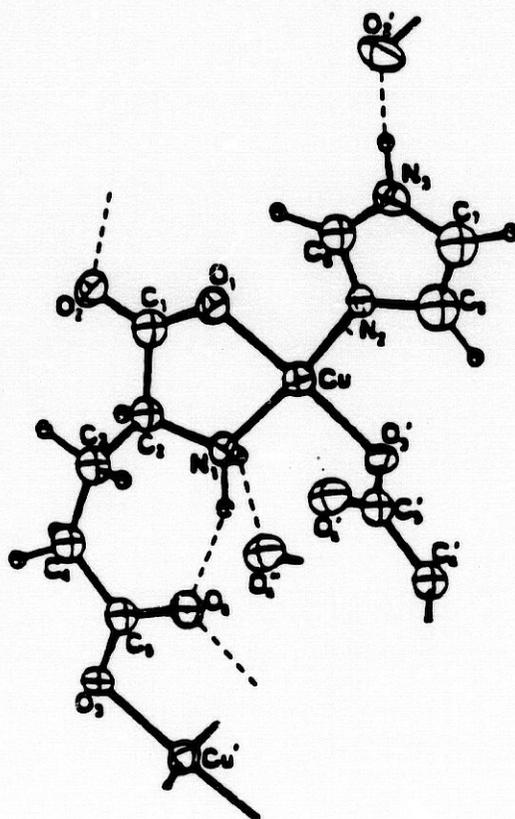


**Figura 9:** Entorno de coordinación del cobre(II) en el sólido  $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{ImH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , donde se muestran la molécula ImH y los tres iones aspartato que coordinan a un mismo ion Cu(II) (37).

Los átomos N(1) y O(2) del grupo  $\alpha$ -aminocarboxilato de un anión L-Asp<sup>2-</sup>, el átomo O(3) del grupo  $\beta$ -carboxilato de un segundo ion L-Asp<sup>2-</sup> y el nitrógeno piridínico N(2) de ImH definen la base tetragonal del poliedro de coordinación que se completa con el átomo O(1) de un tercer ligando L-Asp<sup>2-</sup>, situado en posición apical de la pirámide tetragonal muy distorsionada. La distancia Cu-O(1) apical es de 2.37(1) Å. El óador más apropiado para procurar un entorno hexacoordinado al metal es el O(4) del referido grupo  $\beta$ -carboxilato, pero la distancia Cu...O(4) de 2.82(1) Å y el ángulo O(3)-Cu...O(4) de 50.0(9)°, que fuerza la rigidez configuracional del grupo carboxilato, han sido interpretados considerando Cu...O(4) como una débil interacción axial no enlazante (37).

$g_{\perp} = 2.175$  en su espectro de RSE, el valor de  $\mu_{\text{efec}} = 1.83$  M.B del Cu(II) y la pérdida del agua no coordinada entre 30 y 130°C, según el análisis termogravimétrico. El espectro de RSE tipo "invertido" ( $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ) sugirió un estado fundamental  $d_z^2$  para el Cu(II) en una geometría de bipirámide trigonal que resulta inconsistente con la estructura establecida por el estudio cristalográfico, por lo que tal "inversión" se atribuyó a la marcada distorsión del entorno de pirámide tetragonal y a la existencia de posiciones no equivalentes del Cu(II) en la celda unidad.

La estructura del sólido [Cu(L-Glu)(ImH)] difiere considerablemente de la referida para su análogo con L-aspartato, su homólogo inferior en la serie de ligandos  $\alpha$ -aminodicarboxilatos (38). En [Cu(L-Glu)(ImH)] (figura 10) el Cu(II) adopta un entorno trans-planocuadrado muy poco distorsionado (desviaciones  $\pm 0.014 \text{ \AA}$ ) con el átomo de Cu(II) casi coplanar (desv.  $0.023 \text{ \AA}$ ). Se ha señalado, también, una interacción no enlazante Cu...O(4') debida a la disposición espacial del grupo  $\gamma$ -carboxilato del ligando L-glutamato que aporta O(3') como dador. Los valores de  $g$  en el espectro RSE y de  $\mu_{\text{efec}}$  para el Cu(II) en este sólido corresponden a lo esperado de un complejo de Cu(II) magnéticamente diluido con un estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$ . Este sólido presenta una interesante singularidad estructural, que es la casi coplanariedad del anillo imidazólico y el plano tetragonal de coordinación, formando un ángulo diedro de sólo  $5.2^\circ$ . Sobre esta base, en su momento, los autores



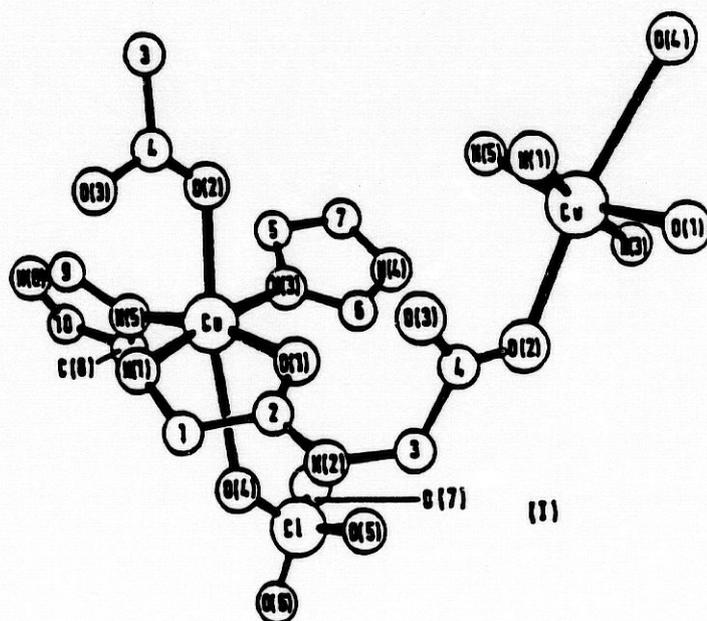
**Figura 10:** Estructura del sólido  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{ImH})]$  (38).  
 Distancias de enlace (Å): Cu-O(1) 1.924(5), Cu-N(1) 1.989(6),  
 Cu-N(2) 1.957(6), Cu-O(3') 1.965(5), Cu...O(4') 2.625(6).

La singular coplanariedad entre el anillo imidazólico y el plano tetragonal de coordinación del cobre(II), con un ángulo de solo  $5.2^\circ$  permite suponer cierta retrodonación  $\pi(\text{Cu} \rightarrow \text{ImH})$  que contribuiría la estabilidad del complejo ternario (38).

sugirieron la posibilidad de retrodonación electrónica  $\pi(\text{Cu(II)} \rightarrow (\text{ImH}))$ , contribuyendo a la estabilidad del complejo ternario (38). Sin embargo, este caso parece más bien la excepción de la norma establecida por muchos otros ejemplos muy diversos donde se encuentra una torsión del plano ImH e incluso cierta inclinación del enlace Cu-N(ImH), respecto al plano tetragonal de coordinación de Cu(II), acorde con la idea generalmente aceptada de que el imidazol actúa como un buen dador para este ion metálico, sin apreciable función de ligando aceptor  $\pi$ .

Una observación común de las estructuras de los sólidos  $[\text{Cu(L-Asp)(ImH)}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu(L-Glu)(ImH)}]$  es la preferencia del ligando ImH por coordinarse al Cu(II) en disposición trans respecto del nitrógeno del ligando aminopolicarboxilato.

Otra estructura interesante es la del complejo  $[\text{Cu(Gly-Gly)(ImH)}_2]\text{ClO}_4$ , donde Gly-GlyH<sup>-</sup> representa el ion diglicinato(1-), de fórmula  $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CO}_2^-$  (figura 11). Este complejo, hace tiempo investigado por FREEMAN y cols. (39), tiene una estructura de pirámide tetragonal, con el oxígeno O(2') del grupo carboxilato terminal coordinado en posición apical. El ion perclorato establece una débil interacción no enlazante, Cu-O(4) = 2.97(1) Å, en sentido opuesto al enlace Cu-O(2') apical. Este complejo resulta interesante por la coordinación cis de los dos ligandos imidazólicos que, por las restricciones estéricas que ello conlleva, adoptan disposicio-



**Figura 11:** Estructura de  $[\text{Cu}(\text{Gly-GlyH})(\text{ImH})_2]\text{ClO}_4$  (39).  
 Distancias de enlace (Å): Cu-N(1) 2.02(1), Cu-O(1) 2.01(1),  
 Cu-N(3) 1.95(1), Cu-N(5) 1.96(1), Cu-O(2) 2.36(1) y Cu...O(4) 2.97(1).

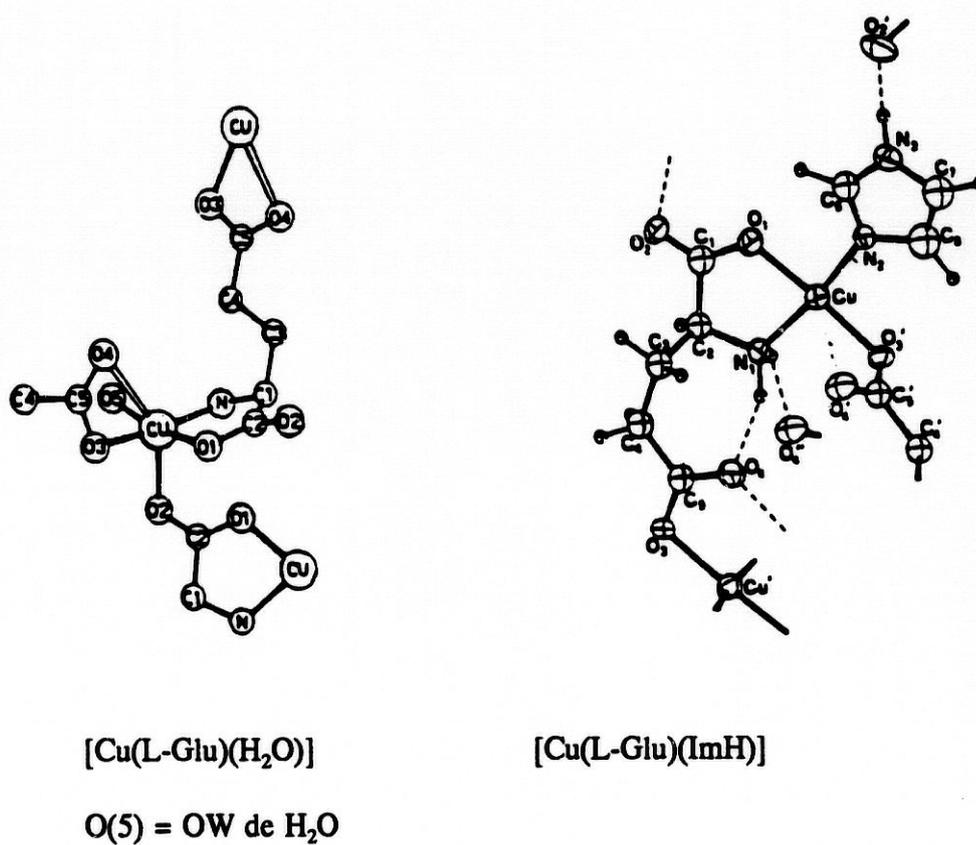
nes diferentes. Así, los planos de las moléculas ImH definen con el plano tetragonal medio de coordinación del cobre(II) ángulos diedros muy diferentes ( $31^\circ$  y  $57^\circ$ ) y mientras el Cu(II) es coplanar con uno de los anillos imidazólicos, está desplazado  $0.20 \text{ \AA}$  respecto al plano del otro. FREEMAN y cols. (39) han establecido también la estructura de otros complejos mixtos de Cu(II) con glicilglicinato(2-) y glicil-glicilglicinato- (2-), que tienen en común con el mostrado en la figura 11, el dar entornos pentacoordinados de tipo pirámide tetragonal para el cobre(II). Recientemente, DESHPANDE y SRIVASTAVA (40) han preparado ocho complejos mixtos de Cu(II) con imidazol, 1-metil-ImH, 2-metil-ImH o benzimidazol y un dipéptido (glicil-glicina, glicil-L-tirosina o glicil-L-fenilalanina), que caracterizan por sus propiedades magnéticas ( $\mu_{\text{efec}}$  espectros RSE) y sus espectros electrónico y vibracional, concluyendo que en tales complejos el ligando imidazólico ocupa siempre una de las posiciones ecuatoriales de la base del entorno de pirámide tetragonal que debe presentar el cobre(II). Los valores de  $\mu_{\text{efec}}$  de estos sólidos entre (1.65 y 1.85 M.B.) y los valores de  $g_{\parallel} (\approx 2.23) > g_{\perp} (\approx 2.06)$ , sugieren que en el estado fundamental deben tener un electrón en el orbital  $3d_{x^2-y^2}$  del Cu(II). Análogas propiedades magnéticas ( $\mu_{\text{efec}}$  y RSE) se han observado para el sólido  $[\text{Cu}(\text{Tsgly})_2(\text{N-MeImH})_2]$  (41), de donde los ligandos imidazólicos y los grupos carboxilato de Tsgly- definen un entorno trans-plano-cuadrado (con dos largos contactos adicionales ( $2.758(4) \text{ \AA}$ ) con los oxígenos de los grupos carboxilato no implicados en el plano tetragonal.

### Algunas observaciones generales

Las estructuras de los complejos de Cu(II) con imidazol (o un derivado imidazólico) y otro(s) ligando(s) revisadas hasta aquí concuerdan razonablemente con la observación general de que el imidazol prefiere formar complejos mixtos con ligandos que contienen oxígeno dador, como agua, perclorato, arilfosfatos, aminocarboxilatos. Además, los referidos estudios cristalográficos revelan la preferencia de los ligandos imidazólicos por coordinarse al cobre(II) por su nitrógeno no unido a hidrógeno (tipo "piridínico") satisfaciendo una posición ecuatorial (proximal) en el plano tetragonal o basal del entorno del cobre(II). Con carácter general se observa, también, que el enlace Cu-N(imidazólico) manifiesta una considerable flexibilidad (15), que se refleja en la magnitud de los ángulos diedros definidos por el plano imidazólico y el plano medio tetragonal de los cuatro ligandos mas próximos al cobre(II), que oscilan entre 5.2° para [Cu(L-Glu)(ImH)] (38) y 88.6° para [Cu(tmen)(ImH)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (35), en los compuestos citados. Dicha flexibilidad se manifiesta, asimismo, en el ángulo definido por el enlace Cu-N(imidazólico) y el plano del heterociclo nitrogenado (15) que, en casos extremos, alcanza valores próximos a los 15°.

La orientación que adopta el anillo imidazólico en sus complejos parece estar determinada más por el balance de factores externos (como enlaces de hidrógeno, efectos estéricos, empaquetamiento del cristal, etc.) que por la propia interacción del grupo imidazólico con el ion metálico al que se coordina. Esta circunstancia concuerda con la idea generalmente aceptada de que los ligandos imidazólicos actúan como ligandos  $\sigma$ -dadores y manifiestan una escasa o nula capacidad para dar una interacción  $\pi$  de retrodonación electrónica metal $\rightarrow$ ligando (11). A este respecto, es interesante señalar que la referida "flexibilidad" del enlace metal-imidazol se observa también, con carácter general, en los complejos de histidina y de péptidos conteniendo restos histidínicos (14, 15).

La entrada del imidazol en el entorno de coordinación del Cu(II), con las preferencias indicadas, tiene en general repercusiones estructurales que se pueden ponderar cuando se conocen las estructuras de los complejos "con y sin" imidazol. Un interesante ejemplo se tiene en la comparación de la estructura del sólido  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (42) con la de su análogo  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{ImH})]$  (38), descrita con anterioridad (ver figura 12). El entorno del Cu(II) en aqua(L-glutamato)cobre(II) puede considerarse como una pirámide tetragonal, con la base definida por el nitrógeno amínico y el O(1)  $\alpha$ -carboxilato de un mismo ligando L-glutamato, el O(3) de un segundo ligando L-Glu<sup>2-</sup> y el O(5) de H<sub>2</sub>O. El Cu(II) está desplazado 0.15 Å



**Figura 12:** Comparación de las estructuras cristalinas de los complejos

$[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O})]$  (15, 42) y  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{ImH})]$  (38), ilustrando la repercusión de la entrada del imidazol en la coordinación del ion L-glutamato(2-) al cobre(II).

desde el centro de la base tetragonal hacia el O(2) de un tercer ion glutamato. Existe también un "contacto adicional" hacia O(4) del segundo glutamato, en sentido opuesto al enlace Cu-O(2). De la observación de la figura 12 se desprende que la entrada de la molécula ImH en la posición trans-amino del plano tetragonal (que ocupa O(3) del segundo glutamato) en  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O})]$  representa:

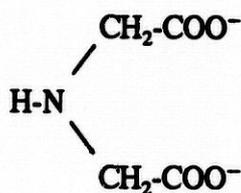
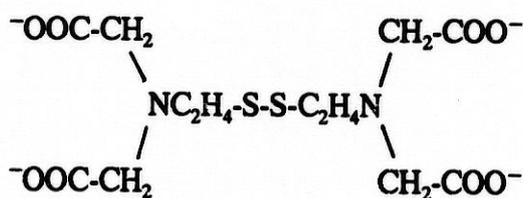
- 1) la salida de la molécula de agua del entorno del Cu(II), representada por O(5) en  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O})]$ ,
- 2) la transposición del átomo O(3) del segundo ligando L-Glu<sup>2-</sup> a la posición vacante que deja el agua, y
- 3) la separación de O(2) del tercer ligando L-Glu<sup>2-</sup> de la posición apical que ocupa en el entorno del cobre(II).

Por lo tanto, la coordinación del imidazol al Cu(II) afecta al número de iones glutamato que se coordinan a un mismo ion metálico (tres en  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{H}_2\text{O})]$  y dos en  $[\text{Cu}(\text{L-Glu})(\text{ImH})]$ ), al número de coordinación del complejo (cinco y cuatro, respectivamente) y a la forma en que un segundo ligando L-Glu<sup>2-</sup> se coordina por

O(3) a una unidad compleja adyacente, en trans- o en cis- respecto al nitrógeno amínico del ligando L-Glu<sup>2-</sup> que quelata al cobre(II).

## I.2. COMPLEJOS DE COBRE(II) CON IMIDAZOL E IMINODIACETATO.

Sobre la base de la información revisada hasta aquí y conociendo la formación en disolución de complejos mixtos de cobre(II) con aniones aminopolicarboxilato (NTA, EDTA) e imidazol (16), nos planteamos la posibilidad de aislar y caracterizar sólidos mixtos de Cu(II) con imidazol y complexonas capaces de formar sólidos neutros con uno o dos iones M(II), tales como (N-carboximetil)glicinato(2-) o iminodiacetato (IDA<sup>2-</sup>) (23, 24, 26) y N,N,N',N'-tetrakis(carboximetil)cistaminato(4-) (TCC<sup>4-</sup>) (22, 25), respectivamente.

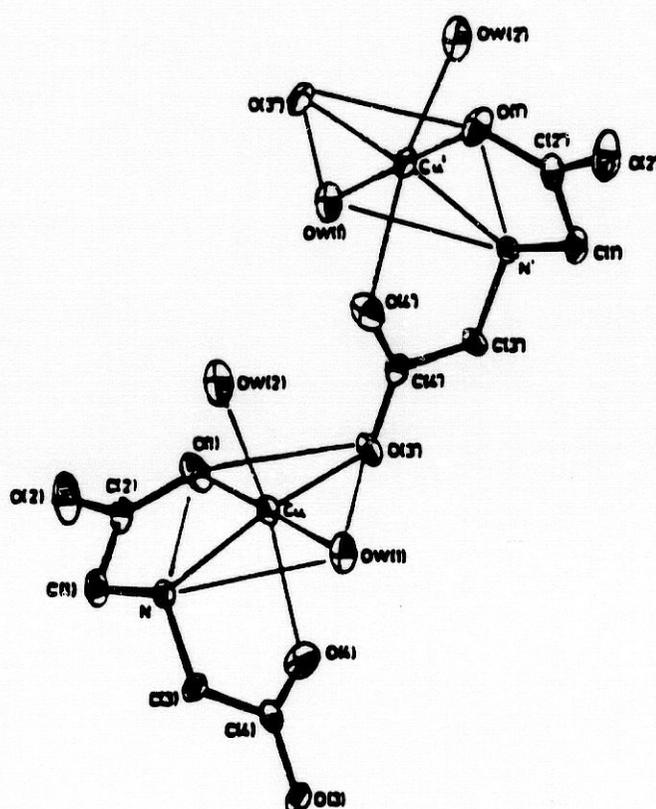
IDA<sup>2-</sup>TCC<sup>4-</sup>

El estudio de tales complejos mixtos contaba con el conocimiento de la estructura cristalina de los sólidos  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43) y  $\{[\text{Cu}_2(\text{TCC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (17).

**Estructura de diaqua(iminodiacetato)cobre(II) y estrategias para la obtención de sólidos mixtos con Cu(II),  $\text{IDA}^{2-}$  e ImH**

El sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  adopta una estructura polímera en cadenas (figura 13) donde el ion iminodiacetato actúa como quelante tridentado ocupando dos posiciones ecuatoriales y una posición axial (distal) respecto del plano tetragonal del entorno octaédrico alargado del cobre(II). La posición trans respecto al nitrógeno amínico, en dicho plano, está ocupada por el oxígeno O(3') de un ligando  $\text{IDA}^{2-}$  adyacente. Las restantes posiciones del entorno del Cu(II), una ecuatorial y otra axial, están satisfechas por las moléculas de agua, OW(1) y OW(2), dando enlaces Cu-OW de 1.991(3) y 2.410(3) Å, respectivamente.

Suponiendo que en los complejos mixtos Cu-IDA-ImH se conserve el papel quelante de  $\text{IDA}^{2-}$  como ligando tridentado, ocupando dos posiciones proximales y una distal del entorno del Cu(II), cabría pensar en la posibilidad de introducir hasta dos moléculas ImH para completar hasta cuatro posiciones proximales del ion



**Figura 13:** Estructura cristalina de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43), donde se muestra la asociación de dos unidades adyacentes de la cadena que se extiende en el cristal a lo largo del eje a.

Cu-N 2.014(3), Cu-O(1) 1.945(3), Cu-O(4) 2.494(3), Cu-O(3') 1.961(3),  
Cu-OW(1) 1.991(3) y Cu-OW(2) 2.410(3) Å.

metálico. La entrada de una primera molécula ImH debía esperarse en trans respecto al nitrógeno amínico de  $\text{IDA}^{2-}$  y afectaría, cuanto menos a la coordinación de O(3') y OW(1) en el complejo progenitor  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , sin que se pueda predecir cuál de estos ligandos "saldrá" de dicho entorno y si se producirá una modificación del número de coordinación del cobre(II).

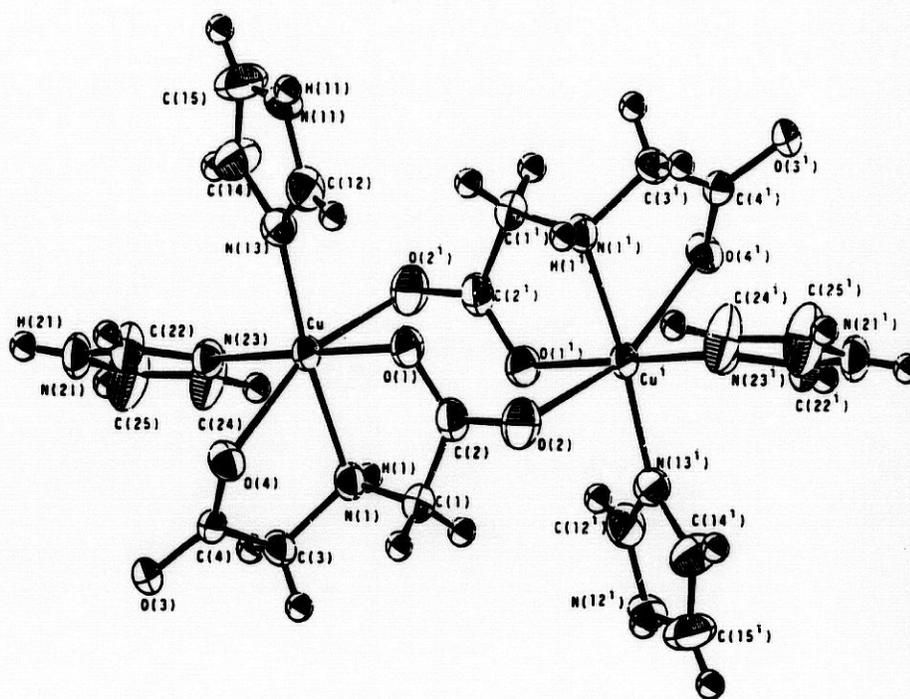
La entrada de dos moléculas ImH podría esperarse en "cis", con la salida de los átomos O(3') y OW(1) de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Cabe esperar que la coordinación en cis de las dos moléculas de imidazol conlleve efectos estéricos importantes, que afecten significativamente a su orientación relativa en el entorno del cobre(II) (39), aunque no por ello pueda predecirse si afectará a la coordinación de la segunda molécula de agua, OW(2), en su posición apical.

En base a las referidas previsiones, pusimos en marcha una variada serie de experiencias de síntesis directa (con  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  e imidazol) e indirecta (con  $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$ , ácido iminodiacético ( $\text{H}_2\text{IDA}$ ) e imidazol), que nos permitieron obtener, por ambas estrategias, sólidos con relación Cu/IDA/ImH 1/1/1 y 1/1/2, conteniendo además dos y una molécula de agua por cobre(II), respectivamente. Todos los intentos

por obtener sólidos con más de dos moléculas de ImH por Cu(II) e IDA resultaron infructuosos, en consonancia con las anteriores consideraciones (26).

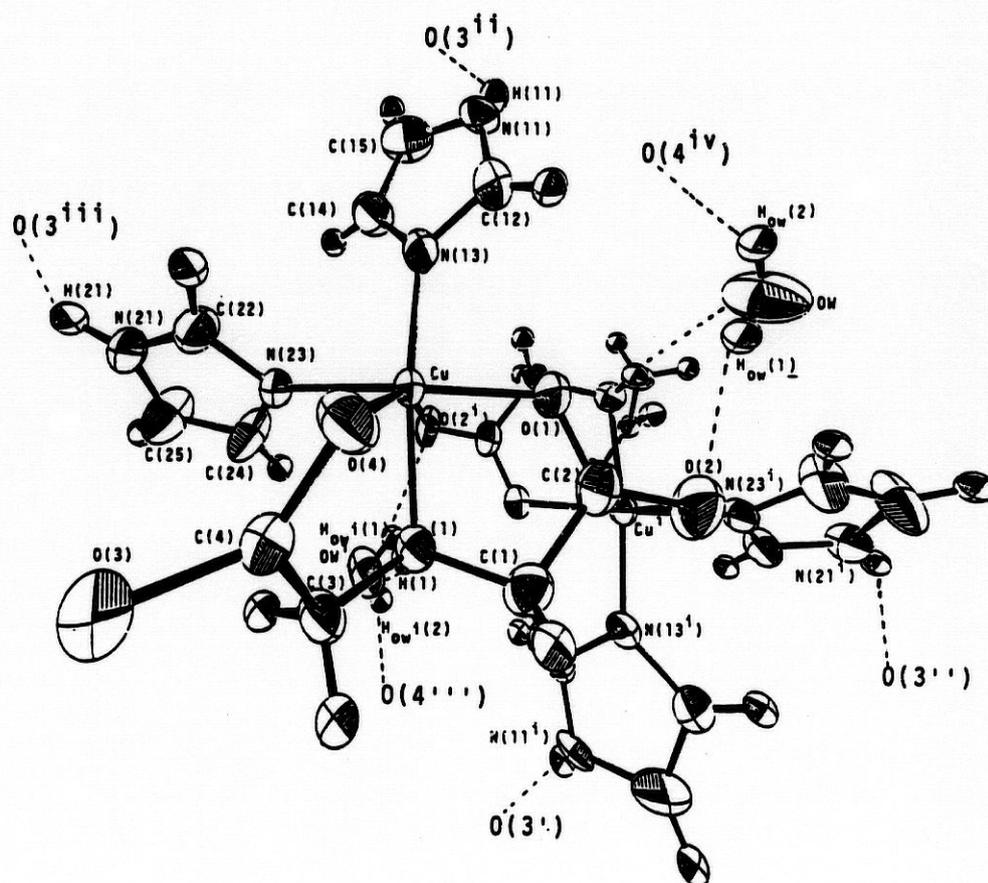
**Estructura y propiedades de bis[bis(imidazol)(iminodiacetato)cobre(II)]  
dihidrato, [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (23, 26).**

El estudio cristalográfico del sólido con relación Cu/IDA/ImH 1/1/2 y una molécula de agua por Cu(II) e IDA reveló que se trataba de unidades diméricas centrosimétricas, [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (figura 14) y de moléculas de agua no coordinadas al cobre(II) (figura 15). La coordinación del cobre(II) es de tipo 4+1+1. Los cuatro átomos dadores más próximos son N(1) y O(1) de IDA y los nitrógenos "piridínicos" N(13) y N(23) de las moléculas ImH-1 e ImH-2, que definen un entorno plano cuadrado muy poco distorsionado. El átomo de cobre(II) está sólo muy ligeramente desplazado (0.052 Å) hacia el quinto dador, el O(4) del mismo ligando IDA<sup>2-</sup>, configurando el entorno de pirámide tetragonal muy achatada. La sexta posición de coordinación (parcial) se satisface con una larga y débil interacción Cu-O(2<sup>i</sup>) de 2.873(3) Å, completando un entorno octaédrico asimétricamente alargado. Dos de tales interacciones contribuyen a la formación y estabilidad de las asociaciones diméricas (14). En el cristal, la estabilidad de cada unidad dimérica está reforzada por cuatro enlaces de hidrógeno, las interacciones N(1)-H(N1)...Ow<sup>i</sup> (3.158(2) Å,



**Figura 14:** Representación ORTEP de la asociación dimérica centrosimétrica de dos unidades  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]$ , relacionadas por el código de simetría  $i = 1-x, 1-y, -z$  en la estructura cristalina y molecular del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Enlace	Distancias (Å)
Cu-N(1)	2.049(1)
Cu-O(1)	1.939(1)
Cu-O(4)	2.424(1)
Cu-N(13)	1.981(1)
Cu-N(23)	1.987(1)
Cu-O(2 <sup>i</sup> )	2.873(1)
Cu-Cu <sup>i</sup>	5.0295(3)



**Figura 15:** Representación ORTEP de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , donde, con líneas de puntos se esquematizan los enlaces de hidrógeno.

Nótese la contribución de los cuatro enlaces de hidrógeno  $\text{N}(1)\text{-H}(1)\dots\text{OW}^i$ ,  $\text{N}(1')\text{-H}(1')\dots\text{OW}$ ,  $\text{OW}^i\text{-H}(1)\dots\text{O}(2^i)$  y  $\text{OW}\text{-H}(1)\dots\text{O}(2)$  y de las dos interacciones de "coordinación parcial"  $\text{Cu}\text{-O}(2^i)$  y  $\text{Cu}^i\text{-O}(2)$  a la estabilización del dímico  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2$ .

168(2)°) y OW-H1(OW)...O(2) (2.902(3) Å, 149(3)°) y sus correspondientes centrosimétricas (figura 15). En el cristal, cada entidad dimérica se asocia a otras seis vecinas por otros tantos enlaces de hidrógeno, que implican a los restantes enlaces OW-H2(OW) de las dos moléculas de agua y los enlaces N-H de los cuatro ligandos ImH.

El ligando IDA<sup>2-</sup> actúa como quelante tridentado, formando dos anillos de cinco miembros tipo Cu-glicinato; casi perpendiculares entre sí (ángulo diedro entre planos medios  $\varnothing = 83.1^\circ$ ) y compartiendo el enlace Cu-N(1). Esta situación concuerda razonablemente con el papel quelante de IDA en [Cu(IDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (con  $\phi = 107^\circ$ ) sin embargo, a diferencia de lo establecido para este último complejo, donde cada ligando IDA aporta el átomo O(3) al Cu<sup>i</sup> adyacente en la cadena del cristal, en el complejo mixto aquí considerado es el O(2) quién resulta implicado en la interacción O(2)...Cu<sup>i</sup> (o en su simétrica).

De acuerdo con el impedimento estérico previsible para la coordinación cis de dos anillos imidazólicos, la distancia Cu-N(ImH) en este nuevo complejo mixto se sitúa en el límite superior del intervalo (1.95-1.98 Å) correspondiente a estos enlaces en complejos Cu(II)-ImH-aminoacidato (o péptido) y compuestos análogos (22) y los planos de ImH-1 e ImH-2 definen un considerable ángulo diedro (66.0°). Ambos

ligandos heterocíclicos están girados respecto al plano tetragonal de coordinación (26.0 y 56.1°, respectivamente), con ángulos análogos a los correspondientes descritos (31° y 57°) para el perclorato de glicil-glicinato-bis(imidazol)cobre(II) (39). Estos datos se interpretan como una evidencia del papel de ligandos dadores- $\sigma$  de ambos anillos imidazólicos, sin contribución  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  por retrodonación  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{N(ImH)}$ .

La estructura cristalina y molecular del sólido  $[\text{Cu(IDA)(ImH)}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  demuestra inequívocamente que la quelación de  $\text{IDA}^{2-}$  al  $\text{Cu(II)}$  hace posible la coordinación de hasta dos moléculas de  $\text{ImH}$  por  $\text{Cu(II)}$ , y constituye una base excelente para la correlación con sus propiedades. La pérdida de agua no coordinada, pero retenida por su participación en tres enlaces de hidrógeno por molécula, ocurre entre 130 y 157°C, seguida de la pérdida de  $\text{ImH}$  y la pirólisis de  $\text{IDA}^{2-}$ . El espectro de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) muestra, entre otras, bandas de tensión y de deformación de los enlaces N-H de  $\text{ImH}$  (3200, 1545) y de  $\text{IDA}^{2-}$  (3140, 1500) así como bandas de tensión antisimétrica de grupos carboxilato de  $\text{IDA}^{2-}$  (1605 (hombro), 1590, 1580) y de deformación  $\delta$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (1650). El espectro de reflectancia difusa muestra una banda d-d asimétrica (con  $\bar{\nu}_{\text{max}}$  a 16075 y 17275 (hombro)  $\text{cm}^{-1}$ ), con baricentro de intensidad hacia 16500  $\text{cm}^{-1}$  que concuerda con los datos espectrales de la bibliografía para complejos  $\text{Cu(II)-ImH-aminoacidato}$  (o péptido) con estructura de pirámide tetragonal ( $\bar{\nu}_{\text{max}} = 16000$ -17000  $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros de RSE de muestras policristalinas de  $[\text{Cu(IDA)(ImH)}_2]_2 \cdot$

.2H<sub>2</sub>O (a 77 y 298 K) son de tipo axial, con  $g_{\parallel} = 2.23$  y  $g_{\perp} = 2.03$  a 25°C, como corresponde a la transición  $\Delta M_s = 1$  del átomo de Cu(II) en estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$ . Además, se observa en tales espectros una señal muy débil a  $g \sim 4$  para la transición prohibida  $\Delta M_s = 2$ , típica (aunque no siempre observada) en complejos dinucleares de Cu(II) con distancia Cu-Cu' de 4.4-5.5 Å. Esta distancia es de 5.029(1)Å en el complejo en cuestión, cuya susceptibilidad magnética molar (77-298K) tiene un comportamiento tipo Curie-Weiss, siendo  $\mu_{\text{efec}} = 1.65$  M.B. para el Cu(II), un valor algo mas bajo que para sólo la contribución del spin (1.73 M.B.), pero acorde con lo encontrado en los complejos análogos (41).

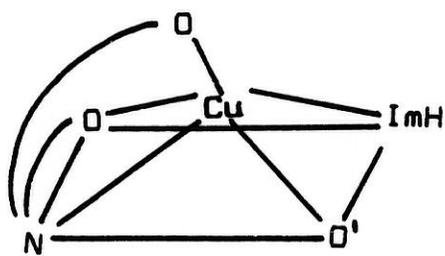
**Propiedades y estructuras mas probables del sólido con relación**

**Cu(II)/IDA/ImH = 1/1/1.**

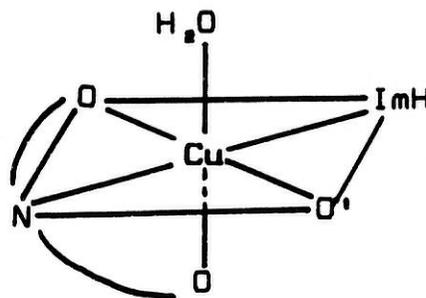
En contraste con el detallado estudio del sólido [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, todos los intentos por determinar la estructura molecular y/o cristalina del sólido con relación Cu/IDA/ImH = 1/1/1, para el que resulta aceptable la fórmula [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O, resultaron infructuosos por la extrema facilidad con que se fisuran sus cristales al ser manipulados o al crecer poco más que el tamaño apropiado para su estudio por difracción de rayos X. Además, la interpretación de sus propiedades fisicoquímicas resulta poco clarificadora.

En efecto, el sólido formulado como  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pierde sus dos moléculas de agua en un proceso global entre 100 y 145°C, dando un residuo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})]$  que se descompone pirolíticamente (en atmósfera de aire) entre 185 y 400°C, en dos etapas. El intervalo de temperaturas en que se produce la deshidratación del producto puede corresponder a moléculas de agua retenidas por enlace de hidrógeno (no coordinadas) o a moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  débilmente coordinadas al cobre(II) o a una molécula de agua de cada uno de estos tipos, según se deduce de la información disponible para sólidos análogos (26). El espectro IR del compuesto muestra bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) esperadas para el grupo N-H de ImH (3280, 1550) y de IDA (3150, 1500) y para los grupos carboxilato de IDA (1610 (hombro), 1585, 1390), así como absorciones del agua (3440, ~3340, 1655). El espectro electrónico presenta sólo una banda d-d con  $\Delta_{\text{max}} = 14.180 \text{ cm}^{-1}$  que puede relacionarse con entornos octaédricos tipo 4+1+1 o pentacoordinado muy distorsionados, siendo de escaso valor diagnóstico. El momento magnético efectivo calculado para el Cu(II) en este sólido (1.75 M.B. a 25°C) es típico de complejos de Cu(II) mononucleares "magnéticamente diluidos", mientras el espectro RSE axial "invertido" (con  $g_{\parallel} = 2.06 < g_{\perp} = 2.18$ ) es análogo a dos descritos para  $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{ImH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(2\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (37), teniendo el primero de estos compuestos una estructura de pirámide tetragonal muy distorsionada (ver figura 9 y texto).

Una discusión detallada (26) de la información disponible para el sólido con relación  $\text{Cu/IDA/ImH} = 1/1/1$ , teniendo en cuenta los datos aportados para  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y otros compuestos relacionados disponibles en la bibliografía, sugiere como más probables, para el compuesto aquí considerado, la fórmula  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , con agua no coordinada y con un entorno pentacoordinado para el cobre(II) intermedio entre la pirámide tetragonal y la bipirámide trigonal (esquema I) o bien la fórmula  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , con un entorno octaédrico distorsionado conteniendo una posición apical ocupada por una molécula de agua (esquema II).



I



II

En los esquemas I y II se ha supuesto que el ligando  $\text{IDA}^{2-}$  adopta una disposición similar a la descrita para el complejo precursor (sin imidazol)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , es decir, con los anillos metal-glicinato no coplanares, y además, que una de las posiciones del plano tetragonal está satisfecha por un oxígeno ( $\text{O}'$ )

carbonílico de un grupo carboxilato-puente del ligando IDA<sup>2-</sup> de una unidad compleja adyacente. Según los datos de TD-ATD del compuesto en discusión, esta posición no debe ser satisfecha por una molécula de H<sub>2</sub>O, ya que entonces se eliminaría a una temperatura superior a los 140°C. Es evidente que no pueden descartarse otras hipótesis que en principio parecen menos probables, por ejemplo, considerando la posibilidad de dos moléculas de H<sub>2</sub>O coordinadas en posiciones trans-apicales respecto al plano tetragonal que ocuparían la molécula ImH y el ligando IDA<sup>2-</sup> (quelante tridentado) que, en tal caso, dispondría los dos anillos Cu-glicinato coplanares o casi coplanares.

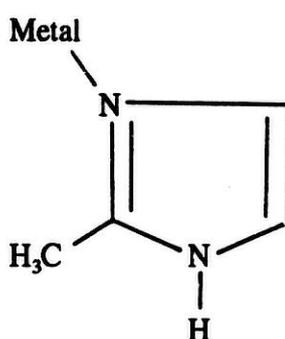
### **I.3. OBJETIVOS E INTERES DEL PRESENTE ESTUDIO.**

Sobre la base de las aportaciones previas revisadas en general y de nuestros resultados iniciales sobre complejos mixtos de Cu(II) con iminodiacetato (y con TCC) en particular, el presente estudio tiene como objetivos generales:

1. Tratar de esclarecer la estructura molecular y/o cristalina del complejo con relación  $\text{Cu(II)/IDA/ImH} = 1/1/1$ , bien aislando de agua, si fuera posible, un cristal único de  $\text{Cu(IDA)(ImH).2H}_2\text{O}$ , bien cristalizando el complejo en otro disolvente (o mezcla de disolventes).
  
2. Extender la síntesis de complejos con relación  $\text{Cu/IDA/Imidazol } 1/1/1$  y  $1/1/2$  a los metil-derivados, 2-metil-imidazol (2MeImH) y 4-metil-imidazol (4MeImH), para confirmar
  - a) si dan o no ambas estequiometrías, y
  
  - b) si los posibles sólidos con relación  $\text{Cu(II)/IDA/2/4-metil-imidazol}$  tienen estructura dinuclear análoga a la establecida para  $[\text{Cu(IDA)(ImH)}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

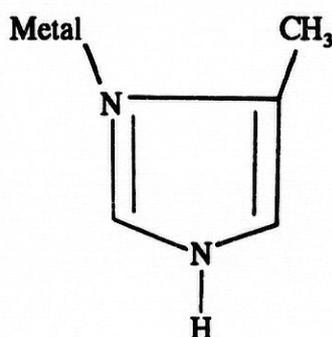
El aislamiento y la determinación de la estructura de un sólido con relación  $\text{Cu(II)/IDA/ImH} = 1/1/1$  tiene un interés evidente, con fines comparativos, desde el momento en que se ha podido establecer la estructura del sólido  $[\text{Cu(IDA)(ImH)}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La extensión del estudio de complejos mixtos de  $\text{Cu(II)}$  con iminodiacetato(2-) e imidazol a los simples derivados metílicos 2-metil-imidazol (2MeImH) y 4-metil-imidazol (4MeImH) tiene interés por los efectos sobre todo de tipo estérico que aporten los sustituyentes metílicos. En este sentido, es evidente que la situación del grupo metilo en posición 2 del anillo imidazólico obliga a la coordinación del ligando 2MeImH conteniendo el sustituyente en posición "adyacente" al nitrógeno "piridínico" coordinante:



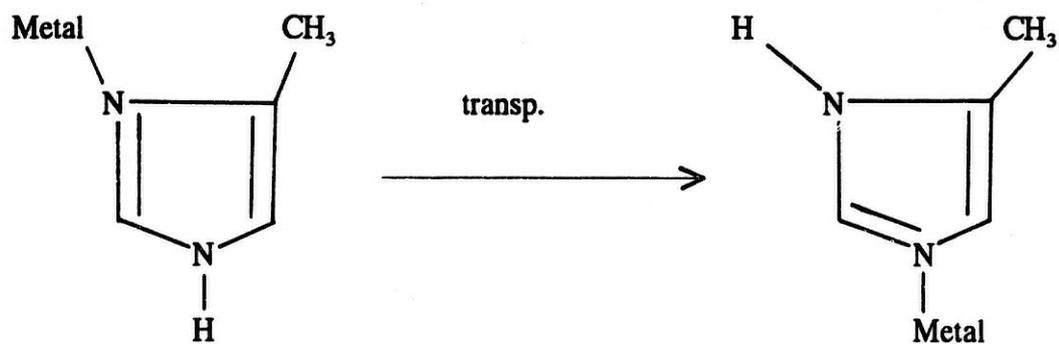
Metal-(2MeImH)

En claro contraste, existe cierta evidencia (44) de que la coordinación 4MeImH puede hacerse como tal, quedando el sustituyente metilo en posición "adyacente" al nitrógeno coordinante (isómero "adyacente")



Metal-(4MeImH) o isómero "adyacente"

o bien, previa transposición del átomo de hidrógeno unido al nitrógeno "pirrólico", resultando la coordinación efectiva de 5MeImH, relegando el sustituyente metilo a una posición mas remota, con menores efectos estéricos (isómero "remoto") :



Metal-(4MeImH)

Metal-(5MeImH)

Isómero "remoto"

Los resultados disponibles, aportados en la bibliografía (44), sugieren que, aunque en disolución coexistan complejos monómeros con 4MeImH y 5MeImH coordinado (isómeros "adyacente" y "remoto", respectivamente), la diferencia de estabildades es tal que, en la práctica, se aísla sólo el derivado de 5MeImH. La coordinación al cobre(II) de la forma 4MeImH se ha encontrado en un caso con estructura "impuesta" por quelación (45), mientras que muy recientemente (42) se ha establecido la estructura cristalina de un sólido dinuclear, obtenido por reacción de  $[\text{Cu}_2(\text{TCC})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (17) y 4MeImH que resulta ser el isómero "remoto"  $[\text{Cu}_2(\text{TCC})(5\text{MeImH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (25).

**PARTE II. MATERIALES Y METODOS**

## II.1. SÍNTESIS Y AISLAMIENTO DE LOS COMPLEJOS MIXTOS.

Con carácter general, la síntesis de los complejos mixtos de cobre(II) con iminodiacetato(2-) y un ligando imidazólico se puede llevar a cabo por los dos procedimientos generales expuestos en la referencia 26, precedente inmediato de esta Tesis Doctoral, consistentes en la reacción de hidroxicarbonato de cobre(II) ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) con ácido iminodiacético ( $\text{H}_2\text{IDA}$ ) en agua, a presión reducida para eliminar el  $\text{CO}_2$  (subproducto) y en presencia del compuesto imidazólico, disuelto en cantidad estequiométrica o en considerable exceso (hasta del 50%) en función de la estequiometría del producto a preparar ( $\text{Cu(II)/IDA/ligando imidazólico} = 1/1/1$  o  $1/1/2$ , respectivamente) - método I directo - o bien en la reacción del iminodiacetato de cobre(II) dihidrato o diacua(iminodiacetato)cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , previamente preparado y purificado por recristalización, según se describe en (26), con la cantidad requerida (estequiométrica o en exceso) de ligando imidazólico en agua - método II. Este último procedimiento puede aprovecharse de la ventaja de partir de la relación  $\text{Cu/IDA}^{2-} 1/1$  ajustada por la estequiometría del "iminodiacetato de cobre(II) dihidrato", que se purifica convenientemente por recristalización en agua (26).

**II.1.1. Iminodiacetato(imidazol)(metanol)cobre(II).0.37 hidrato,**



Ante lo infructuoso de los múltiples intentos llevados a cabo para determinar la estructura cristalina del sólido con relación Cu(II)/IDA/ImH = 1/1/1, que puede formularse como [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O (sin prejuizar la naturaleza de cristalización o débilmente coordinada que puede afectar a una o a ambas moléculas de agua), se estimó conveniente ensayar la recristalización de este producto en otros disolventes menos polares y, en este sentido, los primeros ensayos realizados con metanol caliente permitieron aislar cristales únicos de un producto que, aunque sensible al aire (húmedo), permitieron la determinación de su composición y estructura en base a los resultados de su estudio cristalográfico, correspondiendo al sólido "mixto" iminodiacetato(imidazol)(metanol)cobre(II) 0,37hidrato, [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O.

En un ensayo típico, se suspendieron 0.83 g de [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O, preparado según se ha descrito (24, 26) en 70 ml de alcohol metílico (Merck), calentando suavemente (t < 60°C) y con agitación magnética, usando un erlenmeyer con un pequeño embudo en su boca de modo que induzca el reflujo del disolvente. La suspensión obtenida se filtró caliente por un embudo con placa filtrante (nº 4), desechando el producto retenido en la placa y dejando enfriar lentamente el filtrado

en un erlenmeyer tapado con film plástico adherente. La cristalización iniciada de este modo pudo acrecentarse en congelador (-18°C) durante varios días o semanas. Los cristales azules, de color menos intenso que los del producto de partida (sin metanol), pueden mantenerse cierto tiempo en desecador sobre  $P_4O_{10}$  (aunque sin completas garantías) y, mejor aún, en matraz cerrado, cubiertos con metanol, dentro del congelador (-18°C). En ambiente abierto, con cierta humedad, el producto se modifica aparentemente perdiendo metanol y tomando agua para dar cristales de  $[Cu(IDA)(ImH)] \cdot 2H_2O$ , estables indefinidamente en tales condiciones (a temperatura ambiente). Los análisis elementales de C, H y N practicados a muestras recién preparadas de  $[Cu(IDA)(ImH)(CH_3OH)] \cdot nH_2O$  concuerdan razonablemente con los calculados para su fórmula ( $n < 1$ ), aunque la dispersión de los datos analíticos de distintas muestras, también investigadas por termogravimetría, aconsejaron la realización del estudio cristalográfico de la muestra con las precauciones que se indican en II.2.1.

Calculado para  $CuC_8H_{13}N_3O_5 \cdot 0,37H_2O$ : C, 31.88; H, 4.59; N, 13.94;  $PM_{calc} = 301.41$ . Encontrado: C, 27.69; H, 4.11; N, 13.74. Con fines comparativos se tiene calculado para el producto de partida  $[Cu(IDA)(ImH)] \cdot 2H_2O$  ( $CuC_7H_{13}N_3O_6$ ): C, 28.13; H, 4.39; N, 14.04. Y encontrado: C, 28.54; H, 4.15; N, 14.07 (24, 26).

**II.1.2. Iminodiacetato(4/5-metil-imidazol)cobre(II) monohidrato,****[Cu(IDA)(4/5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

Este producto se obtiene por reacción en agua de  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (Probus) con ácido  $\text{H}_2\text{IDA}$  (Sigma) y 4-metil-imidazol (Merck), con la proporción molar de los reactivos requerida por la estequiometría (0.5/1/1 o 1/2/2) -método I (directo)- como por disolución de cantidades estequiométricas de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y 4MeImH en agua y evaporación a temperatura ambiente hasta cristalización -método II.

**Procedimiento 1 (método I):** Se suspenden 2.00 g (15.03 mmol) de ácido iminodiacético ( $\text{H}_2\text{IDA}$ ) en 100 ml de agua dispuesta en un matraz kitasato, equipado con tapón y conectado a una trompa de agua. A esta suspensión, con agitación magnética y calefacción suave ( $t < 60^\circ\text{C}$ ) se le adiciona la cantidad estequiométrica de  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (1,66 g, 7.52 mmol) y de 4MeImH (1,23 g, 15.03 mmol), prosiguiendo el proceso con ayuda de calefacción, agitación y vacío controlados para retirar el  $\text{CO}_2$ , subproducto de la reacción, resultando una disolución de intenso color azul, que se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra después (placa nº 4) para retirar cualquier producto insoluble. Por evaporación de la disolución restante a temperatura ambiente se produce una abundante cristalización del producto deseado que, en una o varias fracciones, se retira por filtración, se lava con agua enfriada y

alcohol y se seca en corriente de aire. El producto se purifica por recristalización de su disolución en agua caliente (60°C).

**Procedimiento II:** Se disuelve 1.00 g de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (4.29 mmol) en 150 ml de agua conteniendo disuelta la cantidad requerida por la estequiometría (1:1) de 4MeImH (0,353 g, 4.29 mmol). La disolución del "iminodiacetato de cobre(II) dihidrato" se agiliza de modo evidente, por su reacción con 4MeImH, resultando una disolución de color azul intenso que, por evaporación a temperatura ambiente, produce abundantes cristales poliédricos del producto deseado, que se recogen por filtración y se recristalizan de sus disoluciones acuosas concentradas. Por su color y forma, los cristales del nuevo producto se diferencian fácilmente "a la lupa" o microscopio óptico de los que origina el producto de partida, sin imidazol. El nuevo producto, así purificado, se separa por filtración y se lava con una pequeña parte de agua enfriada, que se retira con rapidez por succión de la trompa de vacío, y con alcohol etílico, secándose por corriente de aire. El rendimiento, aunque variable, es siempre alto (> 80 %). Calculado para  $\text{Cu C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ : C, 32.60; H, 4.45; N, 14.26; Cu, 21.56;  $\text{PM}_{\text{calc}} = 294.75$ . Encontrado: C, 32.42; H, 4.35; N, 14.58; Cu,  $21 \pm 0.5\%$  (por complexometría).

**II.1.3. Ensayos relativos al complejo con relación Cu(II)/iminodiacetato/  
4/5-metil-imidazol 1/1/2.**

Sobre la base de las experiencias que condujeron previamente al aislamiento del sólido con relación Cu(II)/IDA/ImH = 1/1/2, caracterizado en su estudio cristalo-gráfico como el producto dimérico  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ver I.2 y referencias 23 y 26), se realizó una variada serie de experiencias para aislar un nuevo producto con relación Cu(II)/IDA/4MeImH = 1/1/2. Estos ensayos suponen el uso de 4MeImH desde la cantidad estequiométrica requerida hasta casi un 100 % de exceso, y también, disoluciones con distinta, aunque siempre relativamente pequeña proporción de agua. Con todo, los resultados fueron siempre insatisfactorios, al comprobarse por análisis elemental orgánico, espectroscopía IR y, en ocasiones, termogravimetría que se obtenía  $[\text{Cu}(\text{IDA})(4/5\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , más o menos impurificado por algo de 4MeImH.

En un ensayo representativo (con un 50 % de 4MeImH en exceso) se suspendieron 3.00 g (12.89 mmoles) de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  en 125 ml de agua y se adicionó, poco a poco y con agitación, 4MeImH (3.18 g, 38.68 mmoles) obteniéndose una disolución de muy intenso color azul, que se filtró y llevó a cristalizar a temperatura ambiente. Las distintas fracciones producto que en sucesivas etapas se

retiraron por filtración, lavaron con agua y alcohol y secaron en corriente de aire, por la forma y color de los cristales y por los datos analíticos, espectro de IR y en ocasiones, curva termogravimétrica, se identificaron como  $[\text{Cu}(\text{IDA})(4/5\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>1</sup>

#### II.1.4. Iminodiacetato(2-metil-imidazol)cobre(II) tri- y hemihidratos.

##### $\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n = 3$ y $1/2$ ).

También este producto se obtiene convenientemente por adaptación de la síntesis directa entre hidroxicarbonato de cobre(II), ácido iminodiacético y ligando imidazólico (2MeImH en este caso) o por reacción de cantidades equimolares de diaqua(iminodiacetato)cobre(II) y 2MeImH en medio acuoso, según los procedimientos 1 y 2 (métodos I y II) descritos para la obtención del compuesto  $[\text{Cu}(\text{IDA})(4/5\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Por ambos caminos se obtienen abundantes cristales poliédricos de intenso color azul que se retiran por filtración a vacío, se lavan con una pequeña cantidad de agua muy fría y se secan suavemente en corriente de aire. Los datos analíticos y los resultados de TG-ATD revelan que se trata del producto deseado en estado trihidrato,  $\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (rendimiento: > 80 %). Calculado para

---

<sup>1</sup> Sin presuponer la coordinación efectiva de este metil-derivado imidazólico como tal 4MeImH ("isómero adyacente") o como 5MeImH ("isómero remoto").

$\text{CuC}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$ : C, 29.05; H, 5.18; N, 17.70; O, 12.70; Cu, 19.21;  $\text{PM}_{\text{calc.}} = 330.78$  .

Encontrado: C, 29.02; H, 5.14; N, 13.08.

El sólido  $\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  es claramente sensible a los lavados con etanol y posterior secado en corriente de aire o a la conservación en ambientes secos (sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ), máxime si se hace vacío, condiciones todas ellas que producen una opacidad más o menos rápida de los cristales. Incluso al aire libre, en un ambiente de humedad relativa baja, que resulta habitual en nuestros laboratorios, los brillantes y transparentes cristales de la forma trihidrato de este producto se tornan progresivamente translúcidos u opacos, con un brillo mate que se aprecia sin dificultad. Este proceso de deshidratación prosigue hasta una forma estable a temperatura ambiente que corresponde al estado de hemihidrato. Calculado para  $\text{CuC}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CuC}_8\text{H}_{12}\text{O}_{4.5}\text{N}_3$ : C, 33.63; H, 4.23; N, 14.70; Cu, 22.24;  $\text{PM}_{\text{calc.}} = 285.74$ . Encontrado: C, 33.63; H, 4.26; N, 14.77; Cu, 22.1.

#### II.1.5. Iminodiacetato-bis(2-metil-imidazol)cobre(II) dihidrato o

#### bis[iminodiacetato-bis(2-metil-imidazol)cobre(II)] tetrahidrato.

Para facilitar la obtención de la estequiometría de este producto se prefiere realizar la síntesis a partir de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , haciéndolo reaccionar con un 50%

de 2MeImH en exceso y en un volumen de agua relativamente pequeño, siguiendo las directrices marcadas por la preparación de su análogo con ImH.

**Procedimiento:** A una suspensión de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (3.5g, 15.04 mmol) en 150 ml de agua, se le adiciona 2Me-ImH (3.7 g, 45.13 mmol), agitando hasta la rápida y completa disolución de los productos. La disolución de intenso color azul se filtra por un embudo con placa porosa (nº 4) y se deja evaporar a temperatura ambiente hasta observar la formación de cristales poliédricos de intenso color azul, que se retiran por filtración. El producto se recrystaliza de su disolución en la menor cantidad de agua. Rendimiento: 60 %. Calculado para  $\text{CuC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_5$  (PM = 394.87) o para  $\text{Cu}_2\text{O}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{12}\text{N}_{10}$  (PM = 789.74): C, 36.50; H, 5.36; N, 17.04; Cu, 16.09. Encontrado: C, 36.37; H, 5.35; N, 17.58; Cu, 15.9.

#### II.1.6. Observaciones adicionales.

En todo ensayo de síntesis de un sólido con Cu(II), iminodiacetato y un ligando imidazólico, incluso partiendo de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y del ligando heterocíclico, hay que tener presente la notable sensibilidad de estos sistemas a los efectos de la dilución-concentración en medios acuosos, donde también las moléculas del disolvente pueden entrar en competencia por el entorno de coordinación del ion

metálico. En consecuencia, durante la recristalización de los productos es aconsejable el examen periódico de la forma de los cristales en el seno de la disolución (con lupa o microscopio óptico) y la recolección de cristales en sucesivas fracciones que deben caracterizarse rutinariamente por su espectro IR, análisis elemental orgánico y, si procede, análisis termogravimétrico. En muestras aisladas, el estado de hidratación debe constatarse con la periodicidad que se requiera. Además, la recristalización de productos con relación Cu(II)/IDA/ligando imidazólico = 1/1/2, debe hacerse desde disoluciones concentradas (p.ej. > 4 %), ya que la dilución favorece la desproporción por disociación.

## **II.2 ESTUDIOS CRISTALOGRAFICOS DE SOLIDOS.**

El interés general que tienen los estudios cristalográficos de complejos mixtos, como mejor evidencia experimental de su aislamiento, se ve implementado para nuestros propósitos, en dos casos particulares: El sólido con relación Cu(II)/IDA/ImH/CH<sub>3</sub>OH = 1/1/1/1, por cuanto permitiría comparaciones con la estructura cristalina conocida de [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, y también, el sólido [Cu(IDA)-(4/5-Me-ImH)]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, por cuanto pueda representar el conocimiento de la coordinación de 4-metil-imidazol al Cu(II) como tal 4Me-ImH (en el "isómero adyacente") o como 5MeImH (en forma del "isómero remoto").

### **II.2.1. Estructura cristalina de [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>2</sub>·0.37 H<sub>2</sub>O.**

Sobre la base de las consideraciones especificadas en la síntesis de este compuesto (véase II.1.1), de una preparación muy reciente del producto, cubierta por disolución madre metanólica, se tomó un cristal azul oscuro de dimensiones aproximadas 0.18 x 0.25 x 0.35 mm, operando en atmósfera seca de nitrógeno, y se selló en el interior de un capilar de vidrio especial para estudios cristalográficos. Los datos de difracción se tomaron en un difractómetro Syntex P2<sub>1</sub>. Las dimensiones de la celda unidad y el grupo espacial se confirmaron con 25 reflexiones independientes

en el rango  $11.34 < 2\theta < 334.84^\circ$ . Se hicieron correcciones de extinción isotrópicas, pero no correcciones de absorción. La estructura fue resuelta por métodos directos (MULTAN 80 y DIRDIF) y refinada como se describe en la ref. 21. De 2677 reflexiones independientes medidas hasta  $2\theta = 58^\circ$ , 1145 reflexiones que respondían al criterio  $I > 3\sigma(I)$  se usaron en los refinamientos hasta factores residuales de  $R = 0.039$  y  $wR = 0.062$ . El átomo de oxígeno de la molécula de agua se encontró en desorden estadístico con un factor ocupacional refinado de 0.37 y un alto factor de temperatura isotrópico. Este estudio cristalográfico fue posible por la buena colaboración establecida con los profesores Nguyen-Huy Dung y Bernard Viossat, llevándose a cabo en la Facultad de Farmacia de Paris-Luxembourg (Paris V) de Paris (Francia).

### **II.2.2. Estructura cristalina de [Cu(IDA)(4/5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

La doble posibilidad de coordinación prevista para 4-metil-imidazol, como tal o como 5-metil-imidazol, hacía particularmente atractiva la resolución de la estructura de este sólido para los propósitos de esta Tesis Doctoral (véase I.3). Este estudio cristalográfico se realizó, iniciada la redacción de esta Memoria, merced a la oportuna colaboración recientemente establecida con el Prof. D. Alfonso Castiñeiras

Campos, del Departamento de Química Inorgánica (Fac. de Farmacia) de la Universidad de Santiago de Compostela.

Un cristal azul prismático de dimensiones aproximadas 0.15 x 0.10 x 0.1 mm fue montado en un Difractómetro Enraf-Nonius CAD-4. La celda unidad fue determinada y refinada a partir de 25 reflexiones seleccionadas al azar en el rango  $8.19 < \theta < 13.42^\circ$ . Los datos de intensidad fueron tomados a temperatura ambiente con radiación Mo K $\alpha$  ( $\mu = 19.525 \text{ cm}^{-1}$ ) filtrada operando con la técnica scan  $w/2\theta$ . De 3397 reflexiones independientes registradas en el rango  $3 < \theta < 29^\circ$ , 1169 reflexiones con  $I > 3\sigma(I)$  fueron usadas para la determinación y refinamiento de la estructura. Se aplicaron correcciones de Lorentz, polarización y absorción empírica (46) (absorción: min. 0.484; max. 1.299 y media de 0.958).

La estructura fue resuelta por métodos directos (SHELXS 86) (47) y refinada por mínimos cuadrados de la matriz total con parámetros de pesos unitarios y términos anisotrópicos para los átomos distintos del hidrógeno. La posición de los átomos de hidrógeno fue localizada en un mapa de diferencias  $\Delta\rho$ , a excepción del átomo amínico H(10) de IDA que fue calculado en situación idealizada (con N-H = 0.95 Å). Todos los átomos de H fueron incluidos en los cálculos de factores de

estructura con  $B_{iso} = 4.0 \text{ \AA}^2$ , pero no refinados. El coeficiente de extinción -secundario (48) fue refinado a

$$g = 6.25 \times 10^{-8} \{F_o = F_c / [1 + g(F_c)^2 Lp]\}.$$

$\Delta / \sigma_{max} < 0.001$ ,  $\Delta\rho \text{ max. } 1.06 \text{ \AA}^{-3}$ . Factores residuales finales:  $R = 0.059$  y  $wR = 0.061$ , con  $S = 2.228$  para 155 parámetros ajustados. Factores de dispersión atómica tomados de las "International Tables for X-ray Crystallography" (49). Los cálculos se hicieron en un Ordenador DEC microVAXII con el paquete de programas SDP (50). Los gráficos moleculares se hicieron con el programa SCHAKAL (51).

### **II.3. CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LOS COMPLEJOS MIXTOS**

Además de los datos analíticos de composición elemental de los compuestos investigados, su caracterización fisicoquímica se llevó a cabo por diversas técnicas fisicoquímicas, técnicas magnéticas y espectrales.

#### **II.3.1. Espectros de Infrarrojo**

Los espectros de IR se registraron en un Espectrofotómetro Beckman IR 4260, con muestras (1 mg) preparadas por la técnica del comprimido, con KBr (Urvasol, E. Merck) como diluyente.

#### **II.3.2. Espectros de reflectancia difusa ( UV-VIS-NIR ).**

Los espectros de reflectancia difusa se registraron en la región UV-VIS-NIR con un equipo Beckman UV 5240 acoplado a un procesador de datos Hewlett-Packard HP 9819, en la Escuela Nacional Superior de Ingenieros de Caen (Francia) por la Prof. Mme. A. Busnot o en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 15 UV/VIS en la Facultad de Farmacia (Departamento de Química Inorgánica) de la

Universidad de Valencia, con la colaboración del Prof. D. Joaquín Borrás Tortonda y cols.

### **II.3.3. Análisis Termogravimétrico.**

Los datos de TG y ATD se obtuvieron con un Equipo para Análisis Térmico Rigaku, Serie Thermoflex, acoplado a un sistema de proceso de datos Rigaku, modelo 9500. Las muestras (3-7 mg) se sometieron a una velocidad de calentamiento de 4° C/minuto.

### **II.3.4. Espectros de resonancia de spin electrónico.**

Los espectros de RSE de muestras policristalinas (polvo) de los complejos investigados se registraron, sin dilución magnética, en un espectrofotómetro Varian V 4500, operando en banda X (9300 MHz), a 298 K ó 77 K (nitrógeno líquido), con doble cavidad para obtener simultáneamente los espectros de cada muestra y del patrón de referencia D.P.P.H. ( $g = 2.0036$ ). Estos espectros fueron obtenidos con la colaboración de la Prof. A. Busnot, de la Facultad de Ciencias de Caen (Francia). Algunas muestras se investigaron también en un espectrómetro Bruker ER-200 de

la Universidad de Valencia, operando a temperatura ambiente, con la colaboración del Prof. D. Joaquín Borrás Tortonda y cols.

### **II.3.5. Medidas de Susceptibilidad Magnética.**

Las medidas magnéticas en función de la temperatura se obtuvieron en una balanza de torsión (Faraday) de la Facultad de Farmacia de Paris-Luxembourg (Paris V), con la inestimable colaboración de Mme. Wintemberger y Mme. Gardette.

### **II.3.6. Análisis elemental**

El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno en las muestras ha sido determinado en el Servicio de Microanálisis elemental de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada. El contenido en cobre de los sólidos ha sido determinado en disoluciones preparadas por mineralización de las muestras (0,5-1 g) tratadas cuantitativamente con peróxido de hidrógeno en medio nítrico o perclórico. La valoración complexométrica del Cu(II) se hizo con disolución de sal disódica de EDTA contrastada frente a disolución de Zn(II) (patrón) por procedimientos descritos en la bibliografía (58).

**PARTE III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### III.1. ALGUNAS OBSERVACIONES SOBRE LA SÍNTESIS Y EL AISLAMIENTO DE COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO E IMIDAZOLES

En el epígrafe II.1. de esta Memoria se describen los procedimientos seguidos para la síntesis y el aislamiento de nuevos sólidos de cobre(II) con el ligando quelante iminodiacetato(2-) y con heterociclos imidazólicos sencillos, que constituyen el objetivo principal de esta Tesis Doctoral. La Tabla 1 resume los datos relativos a la composición de tales complejos en las formas en que se aislaron en una investigación previa (23, 26) o en el presente estudio, formulados según la información estructural disponible o por analogía con ésta o en base a los resultados de los análisis elementales (C, N, H, Cu) que se incluyen en la Parte experimental correspondiente (II.1.). Con carácter general, se trata de complejos conteniendo Cu(II), iminodiacetato y un heterociclo imidazólico en relación 1/1/1 o 1/1/2, además de agua (y metanol, en un caso). No obstante, conviene destacar desde un principio la ausencia de resultados positivos en el aislamiento de sólido alguno que satisfaga la relación Cu/IDA/(4/5MeImH) = 1/1/2, pese a los múltiples intentos referidos en I.1.3. Más aún, en el curso de la redacción de esta Memoria se han realizado ensayos para aislar sólidos de una mezcla con relación estequiométrica Cu(II)/IDA/ImH/(4/5-MeImH) = 1/1/1/1, es decir, una mezcla tipo 1/1/2 con una relación euqimolar de imidazol (no sustituido)

**TABLA 1. COMPOSICIÓN DE LOS COMPLEJOS MIXTOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO Y LIGANDOS IMIDAZOLICOS SENCILLOS AISLADOS EN UN ESTUDIO PREVIO (23, 26) O EN ESTE TRABAJO.**

LIGANDO IMIDAZO- LICO	Cu / IDA / HETEROCICLO IMIDAZOLICO		Refs.
	1/1/1 (a)	1/1/2 (b)	
ImH	Cu(IDA)(ImH).2H <sub>2</sub> O	[Cu(IDA)(ImH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O(c)	23,26
	[Cu(IDA)(ImH)(CH <sub>3</sub> OH)]. .0.37H <sub>2</sub> O(c)	-	24
4/5MeImH	[Cu(IDA)(5MeImH)]. .H <sub>2</sub> O (c)	-	-
2MeImH	Cu(IDA)(2MeImH).3H <sub>2</sub> O	[Cu(IDA)(2MeImH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . .4H <sub>2</sub> O(d)	-
	Cu(IDA)(2MeImH).1/2H <sub>2</sub> O		

**Observaciones:**

- (a) Aislados de mezclas estequiométricas con relación Cu/IDA/heterociclo = 1/1/1, por los métodos I y II, excepto el sólido conteniendo metanol (ver II.1.1).
- (b) Aislados de mezclas concentradas en presencia de exceso (50%) de heterociclo imidazólico.
- (c) Fórmula establecida por estudio cristalográfico.
- (d) Fórmula propuesta por analogía de propiedades con el correspondiente sólido con ImH.

y de 4/5-metil-imidazol (52), sin que se hayan obtenido resultados satisfactorios (ya que sólo se logran masas vítreas de aspecto amorfo, con ciertas irisaciones blanquecinas que, en todo caso, sugieren la separación de los productos imidazólicos usados).

Desde el punto de vista de las estrategias preparativas, los resultados del presente estudio confirman la validez de los dos "métodos generales" para el aislamiento de complejos mixtos, usados con éxito anteriormente (23, 26), excepto en los referidos intentos frustrados para la obtención de un sólido con relación  $\text{Cu/IDA/(4/5-MeImH)} = 1/1/2$  y también, en el aislamiento del sólido conteniendo metanol (24). Los citados "métodos generales" consisten en: (A) la reacción de un complejo "binario" (iminodiacetato de cobre(II))<sup>\*</sup> con un ligando auxiliar (imidazólico) y (B) la reacción directa del ion metálico (aportado en forma de hidroxicarbonato) con los dos ligandos que se pretenden introducir en su entorno ( $\text{H}_2\text{IDA}$ , como ácido, y el ligando imidazólico).

---

<sup>\*</sup> En sentido estricto, el complejo progenitor usado es el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  que disuelto en agua puede dar lugar a la especie  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$  (26). Ambas formas son de hecho especies "ternarias" que contienen metal (Cu), un ligando principal (IDA) y moléculas del disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como ligando auxiliar, que deberá reemplazarse por el heterociclo imidazólico como "segundo" ligando auxiliar.

Los resultados del presente estudio confirman, como se verá más adelante, la utilidad de la espectroscopía IR para el seguimiento de los diversos ensayos de síntesis (26), permitiendo una cómoda identificación rutinaria de las sucesivas fracciones aisladas (excepto en el sólido con metanol).

Como se indicó en el apartado I.3., sobre la base de las aportaciones previas hechas en la bibliografía y de nuestros resultados iniciales (23, 24, 26), particular interés tienen, entre los objetivos de esta Tesis Doctoral, el establecer la estructura de algún sólido con relación  $\text{Cu/IDA/ImH} = 1/1/1$  y el aportar cuantos argumentos procedan para justificar los fallidos intentos para aislar un sólido con relación  $\text{Cu/IDA/(4/5-MeImH)} = 1/1/2$ . Con objeto de no alargar más de lo necesario la discusión de este trabajo, a continuación se presentan los resultados de los estudios cristalográficos de los sólidos  $[\text{Cu(IDA)(ImH)(CH}_3\text{OH)}] \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu(IDA)-(4/5-MeImH)}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se correlacionan para este último, con sus propiedades de estabilidades térmica, magnéticas y espectrales.

### **III.2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL SÓLIDO [Cu(IDA)(ImH)- (CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O.**

Por las razones expuestas en las Aportaciones previas y en el epígrafe II.1.1., se procedió a la recristalización del sólido [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O en medios disolventes distintos del agua con la pretensión de obtener cristales apropiados para el estudio cristalográfico de algún sólido con relación Cu/IDA/ImH = 1/1/1. Los primeros intentos de recristalización hechos en metanol dieron cristales bien formados y abundantes de un sólido que, aunque se mostró claramente sensible al aire húmedo, manipulados con las debidas precauciones permitieron la determinación de su fórmula y estructura por métodos cristalográficos (24), descritos en II.2.1.

#### **III.2.1. Estructura cristalina**

La Tabla 2 reúne diversos datos relativos al cristal del sólido [Cu(IDA)-(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O. La Tabla 3 incluye las correspondientes coordenadas atómicas y parámetros térmicos de los átomos distintos de hidrógeno. La Tabla 4 aporta las distancias de enlace y ángulos del entorno del cobre(II) en estos compuestos. La figura 16 muestra la estructura del [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)] con

**TABLA 2. DATOS DEL CRISTAL DE [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O.**

---

Fórmula química	CuC <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> .0,37H <sub>2</sub> O
Peso molecular	301.41
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>
a (Å)	9.649(5)
b (Å)	7.772(4)
c (Å)	9.856(2)
B (°)	103.10(3)°
Z	2
$\mu$ (MoK $\alpha$ )(mm <sup>-1</sup> )	1.53
$\lambda$ (Å)	0.71069
$\rho_{\text{cal}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1.39

---

**TABLA 3. COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS TERMICOS DE**

Desviaciones estándar entre paréntesis.

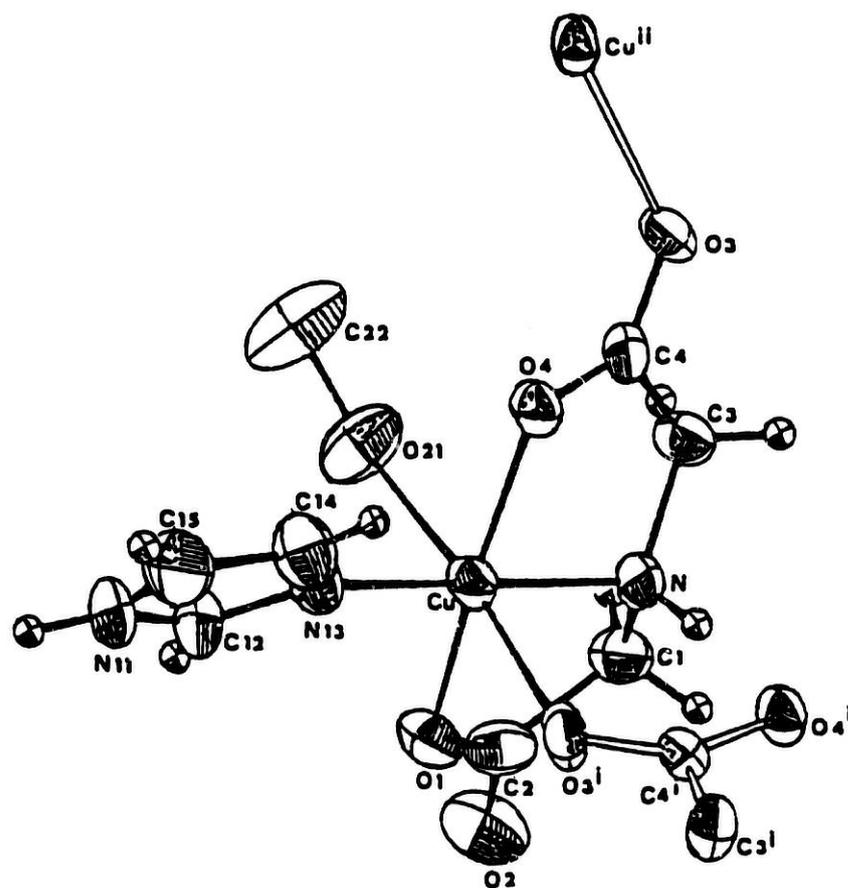
	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Cu	0.36427(9)	0.2741(1)	0.1240(1)	2.46
N	0.5548(7)	0.367(1)	0.2089(8)	2.37
C(1)	0.557(1)	0.419(1)	0.354(1)	3.21
C(2)	0.405(1)	0.443(2)	0.374(1)	3.38
O(1)	0.3044(7)	0.402(1)	0.2757(7)	3.25
O(2)	0.3921(8)	0.509(1)	0.4845(7)	4.78
O(3)	0.6864(6)	0.025(1)	0.0282(7)	3.34
O(4)	0.4701(6)	0.1362(9)	0.0121(7)	2.66
C(3)	0.661(1)	0.241(1)	0.188(1)	2.84
C(4)	0.6022(9)	0.125(1)	0.067(1)	2.63
N(11)	-0.0418(8)	0.097(1)	-0.006(1)	4.28
C(12)	0.070(1)	0.150(2)	0.088(1)	3.61
N(13)	0.1780(7)	0.189(1)	0.0305(8)	2.75
C(14)	0.128(1)	0.163(2)	-0.109(1)	3.60
C(15)	-0.007(1)	0.104(2)	-0.131(1)	4.61
O(21)	0.393(1)	0.028(1)	0.2863(9)	5.11
C(22)	0.370(2)	-0.138(2)	0.233(1)	6.49
OW	0.898(5)	0.839(8)	0.477(5)	13.06

<sup>a</sup>B<sub>eq</sub> = 4/3 Σ<sub>i</sub> Σ<sub>j</sub> β<sub>ij</sub> a<sub>i</sub> a<sub>j</sub>.

**TABLA 4. DISTANCIAS DE ENLACE (Å) Y ANGULOS (°) EN EL ENTORNO DEL Cu(II) DE [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O.**  
Desviaciones estándar entre paréntesis.

Cu-N(13)	1.940(7)
Cu-N	1.977(7)
Cu-O(4)	1.979(6)
Cu-O(1)	1.986(7)
Cu-O(3 <sup>i</sup> )	2.438(7)
Cu-O(21)	2.468(9)
N(13)-Cu-N	176.6(4)
N(13)-Cu-O(4)	95.2(3)
N(13)-Cu-O(1)	97.5(3)
N(13)-Cu-O(3 <sup>i</sup> )	86.8(3)
N(13)-Cu-O(21)	90.0(3)
N-Cu-O(4)	83.5(3)
N-Cu-O(1)	84.2(3)
N-Cu-O(3 <sup>i</sup> )	90.3(3)
N-Cu-O(21)	93.0(3)
O(4)-Cu-O(1)	164.7(2)
O(4)-Cu-O(3 <sup>i</sup> )	98.4(3)
O(4)-Cu-O(21)	86.9(3)
O(1)-Cu-O(3 <sup>i</sup> )	90.7(3)
O(1)-Cu-O(21)	84.7(3)
O(3 <sup>i</sup> )-Cu-O(21)	174.0(3)

Código de simetría: i: 1-x, 1/2+y, -z.



**Figura 16:** Entorno de coordinación en la estructura cristalina del complejo

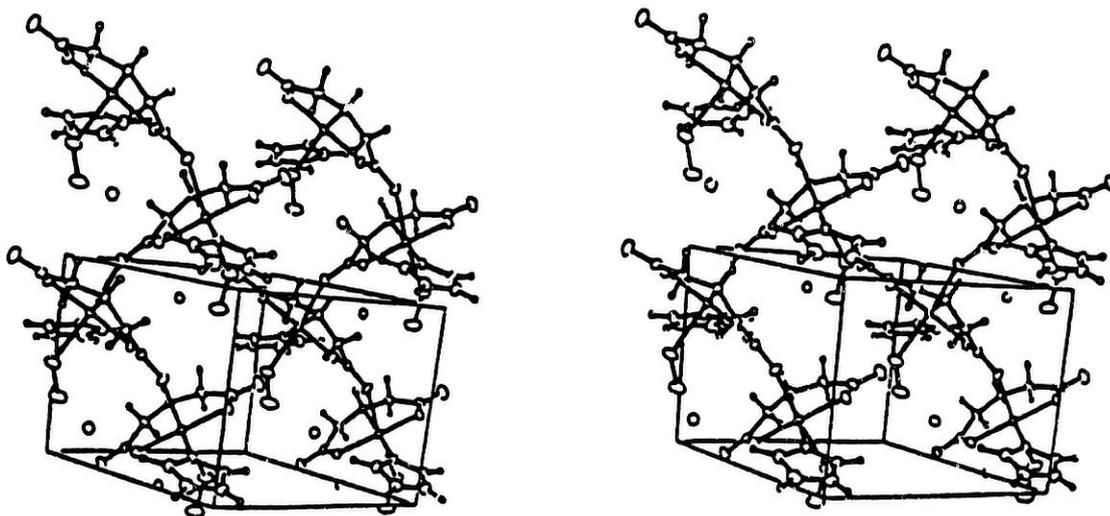
$[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , con numeración de sus átomos.

Códigos de simetría, i:  $1-x, 1/2+y, -z$ ; ii:  $-x, -1/2+y, -z$ .

la numeración de sus átomos distintos de hidrógeno y la figura 17 reproduce la representación estereoscópica de la celda unidad del cristal.

### Coordinación del cobre(II)

En el complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , el átomo de cobre(II) está unido a dos átomos de nitrógeno y a cuatro átomos de oxígeno que definen un entorno de coordinación octaédrico alargado tipo 4+2. El átomo de nitrógeno "piridínico" N(13) del ligando imidazol y los átomos N, O(1) y O(4) del mismo ligando iminodiacetato definen aproximadamente un entorno plano-cuadrado para el cobre(II) que completa su coordinación octaédrica distorsionada con dos enlaces trans-apicales típicamente más largos con un oxígeno carboxilato (O3<sup>i</sup>) de un ligando iminodiacetato adyacente (código de simetría i: 1-x, 1/2+y, -z) y con el átomo de oxígeno O(21) de la molécula de metanol. El átomo de Cu(II) está situado a 0.056Å del plano medio P(1) definido por los cuatro átomos dadores mas próximos, desplazado hacia la posición apical que ocupa el dador O(3<sup>i</sup>). Los dos enlaces trans-axiales Cu-O(3<sup>i</sup>) y Cu-O(21) son de semejante longitud y típicamente más largos que los otros cuatro enlaces del plano tetragonal en complejos octaédricos de Cu(II) donde opera el efecto Jahn-Teller sin particulares constricciones. La coordinación del metanol al cobre(II) ha sido observada en bastantes casos, como los referidos en (53-57), con distancias de enlace



**Figura 17:** Representación estereoscópica de la celda unidad del cristal de  
 $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ .

Cu-O metanólico desde 2.16(1) a 2.60(1) Å. La distancia Cu-O(21) del complejo aquí descrito es muy próxima al valor encontrado en uno de los compuestos citados (53).

El enlace Cu-N(13) en el nuevo complejo, con relación Cu/IDA/ImH = 1/1/1, es algo más corto (1.940(7) Å) que los enlaces Cu-N(imidazólico) en los complejos análogos de Cu(II) con aminodicarboxilatos o péptidos e imidazol, de estructura conocida (1.95-1.98(1) Å).

La coordinación del Cu(II) en el complejo [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)] es marcadamente distinta a la establecida por nosotros para la entidad dinuclear [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> de tipo 4+1+1, donde el cobre(II) muestra un entorno de pirámide tetragonal muy achatada y una muy débil interacción Cu...O(2<sup>i</sup>) con un oxígeno del IDA quelante del segundo cobre(II) a 2.873(2) Å (ver en i.2. y ref. 23 y 26).

### Conformación de los ligandos

El ligando imidazol es estrictamente plano (con desviaciones calculadas para cada uno de sus átomos respecto al plano medio correspondiente dentro de las desviaciones estándar). El plano del ligando imidazólico define con el plano medio tetragonal de coordinación del cobre(II) un considerable ángulo diedro (36.8°). En

consecuencia, en el complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]$  el ligando imidazol actúa como un buen dador- $\sigma$  (mostrando preferencia por una de las posiciones de coordinación más próximas al cobre(II), en el plano tetragonal) pero sin apreciable contribución de tipo  $\pi$  (metal $\leftarrow$ ligando).

El ligando iminodiacetato(2-) actúa como quelante tridentado para un átomo de cobre(II) y aporta el átomo O(3) a un segundo átomo  $\text{Cu}^I$ , mediante un grupo carboxilato puente asimétrico en disposición sin-anti. Los dos grupos de IDA desempeñan una función cristaloquímica diferente (fig. 16). Particular interés tiene notar que en el complejo aquí considerado el papel de quelante tridentado de IDA se realiza constituyendo dos anillos quelato de cinco miembros (tipo glicinato-cobre(II)) casi "coplanares", con planos medios que definen un ángulo diedro de sólo  $15.5(3)^\circ$ . Esta disposición "casi coplanar" de dos anillos quelato de la entidad  $\text{Cu}$ -IDA contrasta con la disposición "casi perpendicular" de tales anillos en los complejos relacionados  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23, 26), en los que el ligando IDA quelata a un  $\text{Cu}(\text{II})$  satisfaciendo dos de sus posiciones ecuatoriales y una posición apical (distal). Los ángulos diedros definidos por los planos medios de dos anillos quelato de la entidad  $\text{Cu}(\text{II})$ -IDA en estos complejos son, respectivamente, de  $73^\circ$  y  $83^\circ$ .

Es evidente que la sustitución de un ligando imidazol en el complejo dinuclear  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2$  por una molécula de metanol (coordinada) en  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{CH}_3\text{OH})]$  afecta no solo al entorno de coordinación del Cu(II), que pasa del tipo 4+1+1 al tipo 4+2, sino que afecta a la propia función de quelante tridentado del ligando IDA, y también, al modo en que éste actúa como ligando auxiliar de un segundo cobre. Es interesante notar que la coordinación de una sola molécula de imidazol por agrupación quelato "Cu(IDA)" se produce en trans al enlace Cu-N(IDA) en el plano tetragonal de coordinación del cobre(II) y con un acortamiento de la distancia Cu-N(IDA) hasta 1.977(7) Å (por debajo de 2.000 Å) consustancial con la configuración "casi coplanar" de los anillos Cu-glicinato de la agrupación "Cu(IDA)". En efecto, la distancia Cu-N(IDA) en los sólidos  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43) y  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23) con los referidos anillos quelato "casi perpendiculares", es 2.014(3) y 2.049(3) Å, respectivamente (por encima de los 2.000 Å).

### Empaquetamiento del cristal

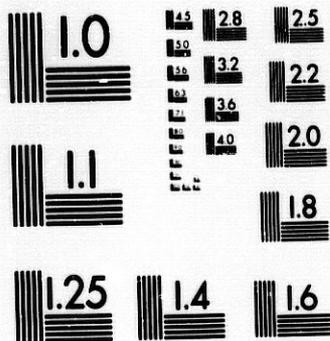
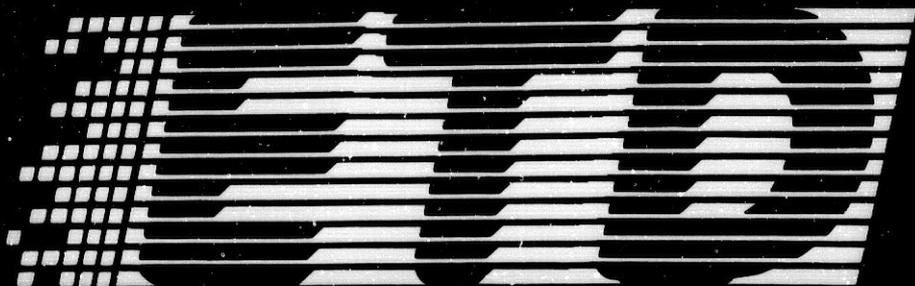
Las figuras 16 y 17 muestran que cada ligando IDA está efectivamente coordinado a dos átomos de cobre diferentes, cada uno de ellos unidos a dos ligandos IDA distintos, de modo que resultan cadenas polinucleares infinitas en zig-zag de unidades del complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ , análogas a las formadas por el

diaqua-complejo precursor  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43), aunque en claro contraste con las unidades dinucleares centrosimétricas establecidas para el sólido relacionado  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23).

Cada cadena en zig-zag del nuevo complejo, aquí discutido, está reforzada por enlaces de hidrógeno intra-cadena N-H...O(4<sup>i</sup>) entre el N-H de IDA y el O(4<sup>i</sup>) del ligando de la unidad adyacente (i: 1-x, 1/2+y, -z), con distancia N...O(4<sup>i</sup>) de 2.99(1) Å y ángulo en el hidrógeno de 157°. Además, la estructura del cristal está estabilizada por dos enlaces de hidrógeno inter-cadenas, en los que actúan como dadores: el N-H "pirrónico" del ligando ImH (N(1)-H(N11)...O(3<sup>ii</sup>), 2.71(1) Å, 171, iii: -1+x, y, z) y el OH metanólico (O(21)-H(O21)...O(2<sup>iv</sup>), 2.70(1) Å, iv: 1-x, -+y, 1-z), cuyo átomo de hidrógeno alcohólico, no localizado, se supone implicado en este tipo de interacción.

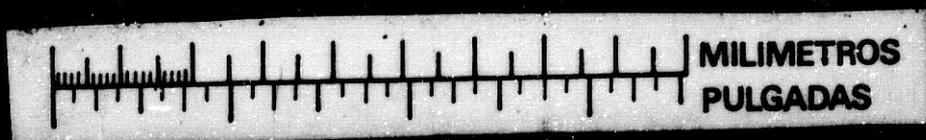
### III.2.3. Propiedades

Las muestras del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ , preparadas según se indica en II.1.1 y estudiadas estructuralmente para  $n = 0.37$ , ofrecen serias dificultades para su caracterización con garantías de fiabilidad, ya que el sólido pierde metanol y toma agua con manifiesta facilidad. A título de ejemplo, en la figura 18



MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART  
NATIONAL BUREAU OF STANDARDS  
STANDARD REFERENCE MATERIAL 1010a  
(ANSI and ISO TEST CHART No. 2)

1:24

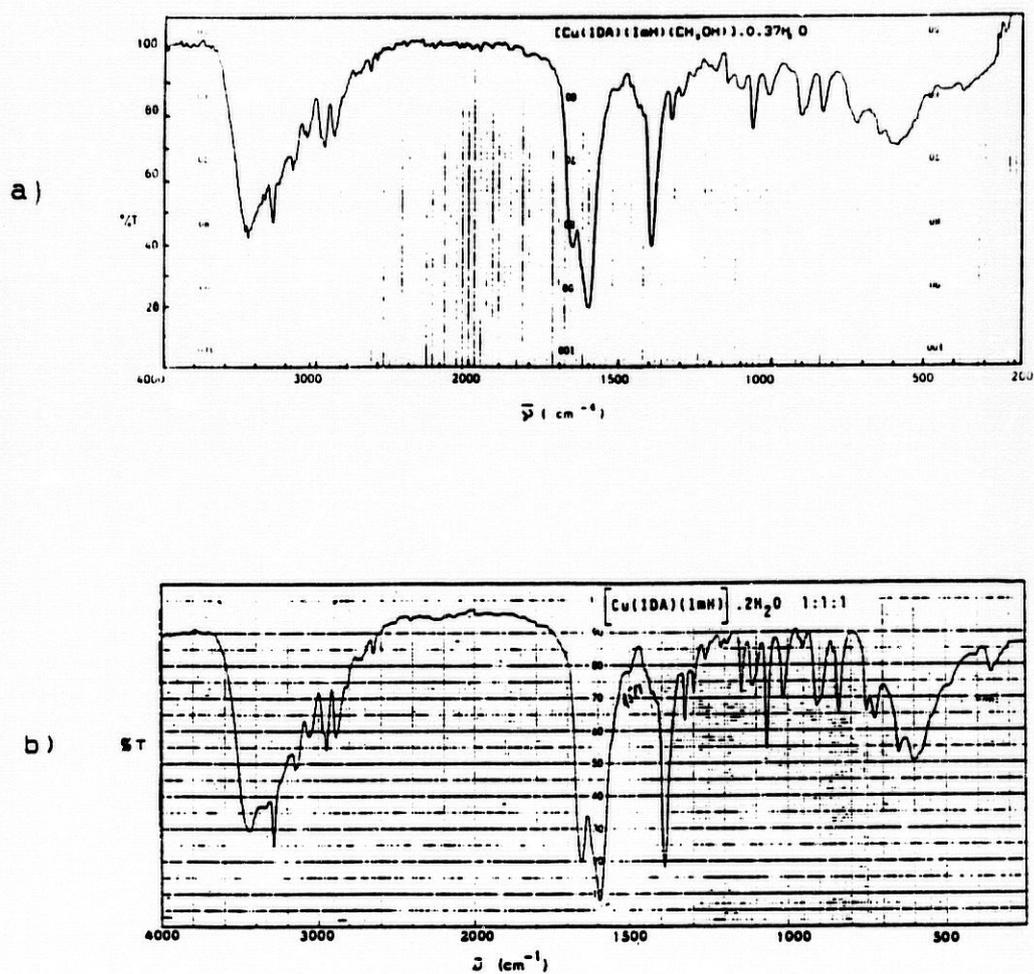


diaqua-complejo precursor  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43), aunque en claro contraste con las unidades dinucleares centrosimétricas establecidas para el sólido relacionado  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23).

Cada cadena en zig-zag del nuevo complejo, aquí discutido, está reforzada por enlaces de hidrógeno intra-cadena  $\text{N-H}\dots\text{O}(4^i)$  entre el N-H de IDA y el  $\text{O}(4^i)$  del ligando de la unidad adyacente (i:  $1-x, 1/2+y, -z$ ), con distancia  $\text{N}\dots\text{O}(4^i)$  de  $2.99(1)\text{Å}$  y ángulo en el hidrógeno de  $157^\circ$ . Además, la estructura del cristal está estabilizada por dos enlaces de hidrógeno inter-cadenas, en los que actúan como dadores el N-H "pirrónico" del ligando ImH ( $\text{N}(1)\text{-H}(\text{N}11)\dots\text{O}(3^{\text{ii}})$ ,  $2.71(1)\text{Å}$ ,  $171^\circ$ , iii:  $-1+x, y, z$ ) y el OH metanólico ( $\text{O}(21)\text{-H}(\text{O}21)\dots\text{O}(2^{\text{iv}})$ ,  $2.70(1)\text{Å}$ , iv:  $1-x, -y, 1-z$ ), cuyo átomo de hidrógeno alcohólico, no localizado, se supone implicado en este tipo de interacción.

### III.2.3. Propiedades

Las muestras del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n \cdot \text{nH}_2\text{O}$ , preparadas según se indica en II.1.1 y estudiadas estructuralmente para  $n = 0.37$ , ofrecen serias dificultades para su caracterización con garantías de fiabilidad, ya que el sólido pierde metanol y toma agua con manifiesta facilidad. A título de ejemplo, en la figura 18

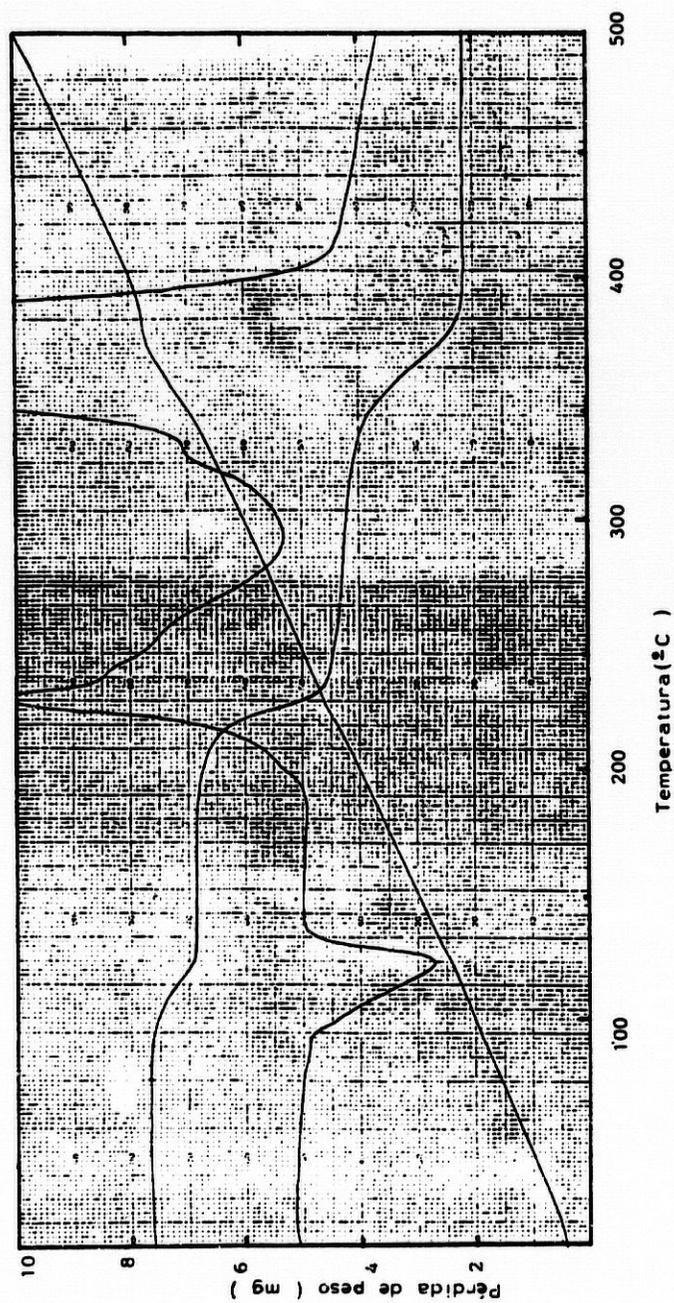


**Figura 18:** Comparación de los espectros de IR de muestras sólidas (comprimido de KBr) de:

a) [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O

b) [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O

se comparan los espectros de IR de los sólidos  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})].0.37\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})].2\text{H}_2\text{O}$  (estable indefinidamente a temperatura ambiente). De su observación se desprende que, durante la preparación del comprimido de KBr debe haberse transformado en el sólido dihidrato (sin metanol). También, la figura 19 muestra las curvas de TG-ATD de una muestra recién preparada del referido sólido conteniendo metanol. La primera pérdida de peso (10.52 %) entre 80 y 140°C, con efecto endotérmico máximo a 118°C, puede corresponder a la eliminación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  con algo de agua (calc. para el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]$  anhidro = 9.19 %, y con  $0.37\text{H}_2\text{O}$ , 12.84 %), aunque no puede descartarse su transformación previa en  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})].2\text{H}_2\text{O}$ , donde la eliminación de  $2\text{H}_2\text{O}$  representaría un 12.06 %. No obstante, las curvas de TG-ATD reproducidas en la figura 19 conducen a un residuo del 27.63 % hacia los 400°C que se corresponde con lo estimado para la formación de  $\text{CuO}$  a partir de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})].n\text{H}_2\text{O}$  con  $n = 0$  (calc. 26.98 %) o  $n = 0.37$  (calc. 26.39 %) y también para la eliminación de  $2\text{H}_2\text{O}$  a partir de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})].2\text{H}_2\text{O}$  (calc. 26.62 %), mientras este último sólido (no recristalizado en metanol) parece descomponerse para dar a  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}$  a 400°C (calc. 44.71 %, exp. 40.38 %) (24, 26).



**Figura 19:** Curvas de TG-AID del sólido



### III.2.3. Correlación con el sólido [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O.

En otro lugar (24, 26) se ha considerado la posibilidad de que la estructura del sólido Cu(IDA)(ImH).2H<sub>2</sub>O, que no pudo resolverse por métodos cristalográficos, esté relacionada con la del sólido con metanol coordinado (que estaría sustituido por agua coordinada). Dicho sólido dihidrato debería entonces formularse [Cu(IDA)(ImH)(H<sub>2</sub>O)].H<sub>2</sub>O. Cierta apoyo para esta suposición se tiene en que su espectro RSE axial "invertido", con  $g_{\parallel}$  (2.06) <  $g_{\perp}$  (2.18) y  $g_{\parallel}$  "significativamente" mayor de 2.00, podría corresponder a un sistema octaédrico con Cu(II) en estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$  y un ordenamiento antiferrodistorso con  $2\gamma = 90^\circ$ ; es decir, con un desalineamiento de los ejes moleculares locales (3), ya que semejante desalineamiento se aprecia en la estructura cristalina del sólido [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O.

### **III.3. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL SOLIDO**

#### **[Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

Según se expone en los epígrafes II.1.2 y II.1.3., todos los ensayos de síntesis por los métodos I (directo) y II, en los que se adicionó 4-metil-imidazol (4MeImH) para obtener una relación Cu/IDA/4MeImH 1/1/1 hasta 1/1/4, condujeron al aislamiento del mismo sólido de cobre (con datos analíticos aceptables para una relación 1/1/1) y, en su caso, exceso de ligando imidazólico. La purificación de este sólido a partir de sus disoluciones en agua caliente (60°C) dejadas enfriar y evaporar lentamente, permitió obtener cristales apropiados para su estudio cristalográfico.

#### **III.3.1. Estructura cristalina.**

La tabla 5 muestra datos relativos al cristal del sólido [Cu(IDA)(5MeImH)].-H<sub>2</sub>O. Las correspondientes coordenadas atómicas y parámetros de agitación térmica de dos átomos distintos de hidrógeno figuran en la Tabla 6. La Tabla 7 aporta distancias y ángulos de enlace en el complejo [Cu(IDA)(5MeImH)]. La estructura de este complejo se ilustra en la figura 20, mientras la figura 21 muestra una representación estereoscópica de la celda unidad en cristal.

**TABLA 5. DATOS DEL CRISTAL DE [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

---

Fórmula química	CuC <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Peso molecular	294.75
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	13.875(1)
b (Å)	5.748(1)
c (Å)	14.739(3)
B (°)	106.32(1)°
Z	4
$\mu$ (MoK $\alpha$ )(mm <sup>-1</sup> )	1.9525
$\lambda$ (Å)	0.70930
$\rho_{\text{cal}}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1.735
F(000)	604

---

**TABLA 6. COORDENADAS ATOMICAS Y PARAMETROS TERMICOS DE****[Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

Desviaciones estándar entre paréntesis.

	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
Cu	0.30661(8)	0.2738(2)	0.11666(8)	2.96(2)
O(1)	0.3216(4)	0.521(1)	0.0301(4)	3.3(1)
O(2)	0.2397(5)	0.815(1)	-0.0543(5)	4.5(2)
O(3)	0.2523(4)	0.027(1)	0.1819(4)	2.8(1)
O(4)	0.1174(5)	-0.047(1)	0.2321(4)	3.9(2)
O(5)	0.5820(6)	-0.639(1)	0.3960(5)	5.8(2)
N(1)	0.1766(6)	0.431(2)	0.1060(7)	6.4(2)
N(10)	0.4327(5)	0.130(1)	0.1195(4)	2.6(1)
N(20)	0.5868(5)	0.104(1)	0.1030(5)	3.1(2)
C(1)	0.2455(7)	0.648(2)	0.0003(6)	3.0(2)
C(2)	0.1538(6)	0.587(2)	0.0309(6)	2.9(2)
C(3)	0.1073(6)	0.268(2)	0.1261(6)	3.2(2)
C(4)	0.1621(7)	0.064(2)	0.1858(6)	2.8(2)
C(10)	0.5035(6)	0.226(2)	0.0887(6)	3.3(2)

$$^a B_{eq} = (3/4)[a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab(\cos\beta) B(1,2) + ac(\cos\beta) B(1,3) + bc(\cos\alpha) B(2,3)].$$

**TABLA 7. DISTANCIAS ATOMICAS (Å) Y ANGULOS (°) EN EL SOLIDO  
[Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

**Entorno del cobre(II)**

Cu-O(1)	1.96(1)	O(1)-Cu-O(3)	164.0(2)
Cu-O(3)	1.98(1)	O(1)-Cu-O(4 <sup>i</sup> )	101.2(2)
Cu-N(1)	1.99(1)	O(1)-Cu-N(1)	83.0(4)
Cu-N(10)	1.93(1)	O(1)-Cu-N(10)	93.7(3)
Cu-O(4 <sup>i</sup> )	2.41(1)	O(3)-Cu-O(4 <sup>i</sup> )	89.0(2)
Cu-Cu <sup>i</sup>	5.446(2)	O(3)-Cu-N(1)	84.4(3)
		O(3)-Cu-N(10)	98.7(3)
		O(4 <sup>i</sup> )-Cu-N(1)	91.7(4)
		O(4 <sup>i</sup> )-Cu-N(10)	90.3(2)
		N(1)-Cu-N(10)	176.4(4)

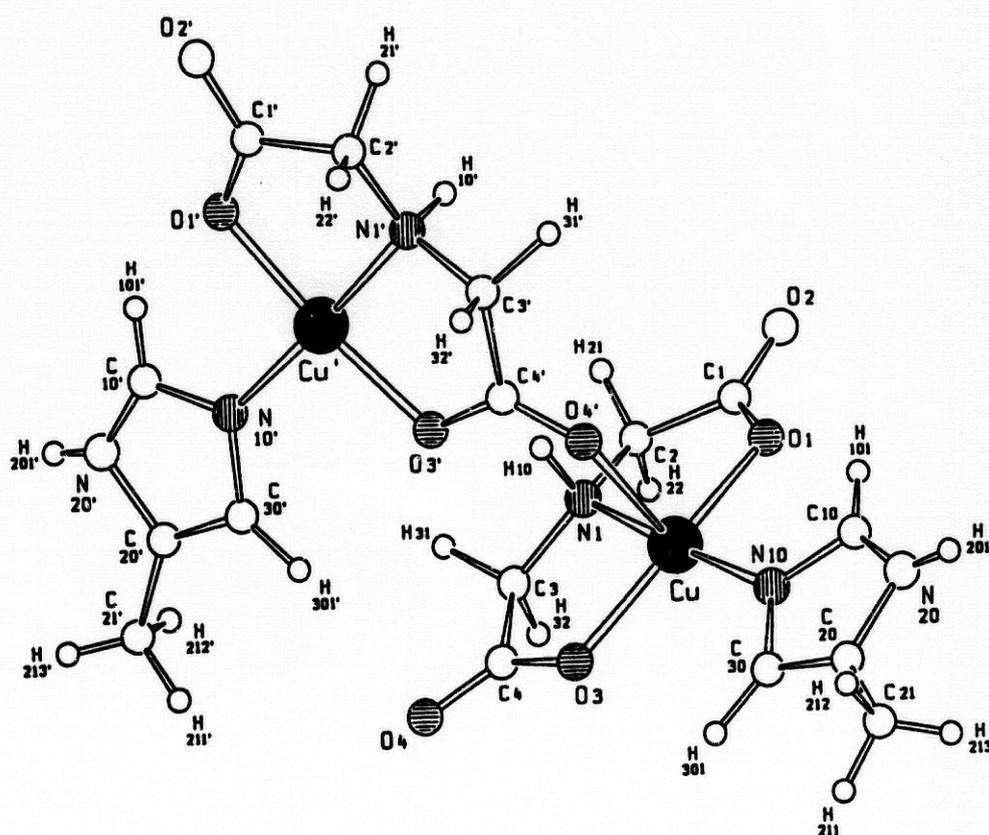
**IDA**

N(1)-C(2)	1.40(1)	Cu-O(1)-C(1)	114.6(6)
N(1)-C(3)	1.43(1)	Cu-O(3)-C(4)	114.5(5)
C(1)-C(2)	1.51(1)	Cu-N(1)-C(2)	110.9(8)
C(3)-C(4)	1.54(1)	Cu-N(1)-C(3)	109.4(7)
O(1)-C(1)	1.26(2)	C(2)-N(1)-C(3)	124.9(8)
O(2)-C(1)	1.24(1)	O(1)-C(1)-O(2)	124.8(9)
O(3)-C(4)	1.29(1)	O(1)-C(1)-C(2)	117.3(9)
O(4)-C(4)	1.22(1)	O(2)-C(1)-C(2)	117.9(8)
		N(1)-C(2)-C(1)	111.5(7)
		N(1)-C(3)-C(4)	111.6(7)
		O(3)-C(4)-O(4)	126.4(8)
		O(3)-C(4)-C(3)	115.4(8)
		O(4)-C(4)-C(3)	118.2(8)
		C(4 <sup>i</sup> )-O(4 <sup>i</sup> )-Cu	125.4(5)

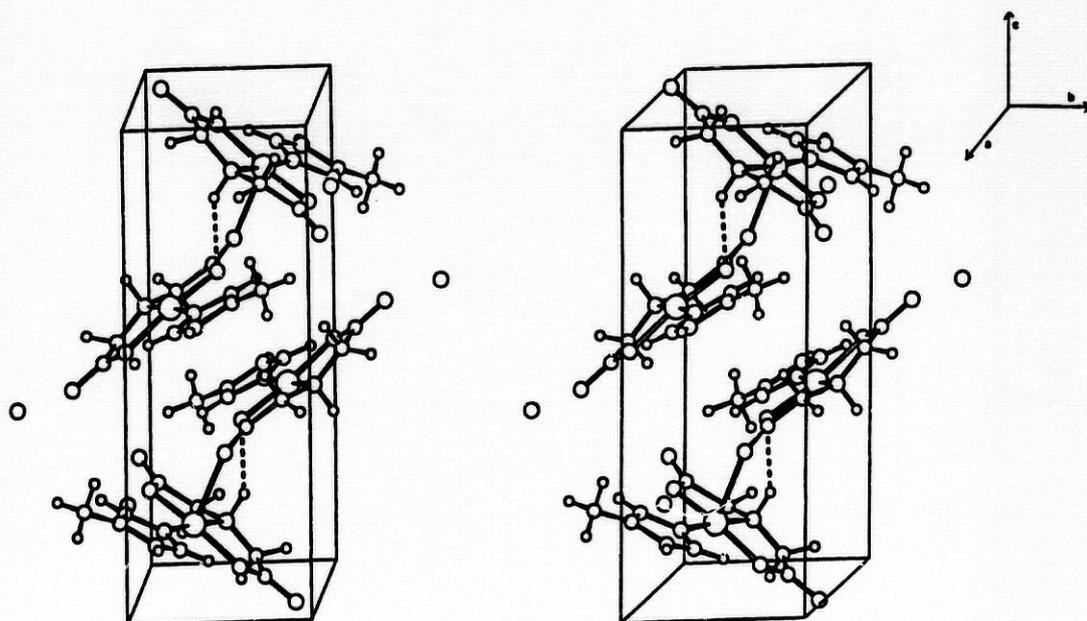
**5MeImH**

N(10)-C(10)	1.31(1)	Cu-N(10)-C(10)	125.0(6)
N(10)-C(30)	1.40(1)	Cu-N(10)-C(30)	130.7(6)
N(20)-C(10)	1.32(1)	C(10)-N(10)-C(30)	103.9(7)
N(20)-C(20)	1.38(1)	C(10)-N(10)-C(20)	106.9(8)
C(20)-C(21)	1.50(1)	N(10)-C(10)-C(20)	113.5(9)
C(20)-C(30)	1.34(1)	N(20)-C(20)-C(21)	120.8(8)
		N(20)-C(20)-C(30)	106.4(7)
		C(21)-C(20)-C(30)	132.7(9)
		N(10)-C(30)-C(20)	109.2(8)

Código de simetría i: 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z.



**Figura 20:** Entorno de coordinación del Cu(II) en la estructura cristalina de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , con numeración adoptada para sus átomos. Los átomos señalados con apóstrofe corresponden al código de simetría  $i: 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ .



**Figura 21:** Representación estereoscópica de la celda unidad del cristal de  
 $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

### Coordinación del cobre(II)

De la observación de la figura 20 se desprende que el átomo de cobre(II) presenta en el complejo [Cu(IDA)(5MeImH)] un entorno pentacoordinado, de tipo pirámide de base plano-cuadrada o tipo 4+1, que lo integran los átomos N(1), O(1) y O(3) de un mismo ligando IDA, el átomo N(10) de la molécula 5MeImH y, como dador apical o axial respecto a la base, el átomo O(4<sup>i</sup>) de una unidad adyacente del complejo que se relaciona con la anterior por el eje binario de traslación-rotación (código de simetría  $i: 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ). El átomo de cobre(II) se encuentra situado a 0.101(1)Å respecto al plano medio de la base, desplazado hacia el quinto dador O(4<sup>i</sup>). La base plano-cuadrada del entorno de coordinación esta ligeramente plegada, de modo que los átomos de nitrógeno (trans) se desplazan hacia el cobre(II) en semejante magnitud que lo hacen los átomos de oxígeno (trans) en sentido opuesto (con desviación media de 0.07(2) Å). El enlace Cu-O(4<sup>i</sup>) (2.41(1) Å) es típicamente más largo que los otros cuatro enlaces coordinados de la base del poliedro de coordinación (con distancias próximas a 2.0 Å)(3, 4, 15).

### Coordinación de 4MeImH al Cu(II) como 5MeImH

En el complejo ilustrado en la figura 20, la circunstancia estructural más notable es la evidencia de que la coordinación del 4-metil-imidazol (4MeImH) a la entidad quelato iminodiacetato de cobre(II), Cu(IIA), se lleva a cabo exclusivamente como su forma tautómera 5-metil-imidazol (5MeImH), en lo que se ha dado en llamar el "isómero remoto". No disponemos de evidencia experimental a cerca de la formación del "isómero adyacente" [Cu(IIA)(4MeImH)], donde el ligando imidazólico se coordine a la entidad Cu(IIA) como el tautómero 4MeImH. Por lo demás, la distancia de enlace Cu-N(10) (1.926(7) Å) es ligeramente menor que la del correspondiente enlace Cu(II)-N(5MeImH) (1.947 (3) Å) en el sólido análogo [Cu<sub>2</sub>(TCC)(5MeImH)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O del anión N,N,N',N'-tetrakis(carboximetil)cistaminato(4-) (TCC), donde también ambos átomos de cobre(II) adoptan en el complejo dinuclear centrosimétrico, una coordinación piramidal de base cuadrada (tipo 4+1) (25). En el nuevo sólido, aquí considerado, la distancia Cu-N(10) queda ligeramente por debajo del intervalo de distancias Cu-N(ImH) (1.95(1)-1.98(2) Å) usualmente encontrado en una variada serie de complejos tipo Cu(II)-aminodicarboxilato-imidazol y compuestos relacionados (22-25 y sus referencias). Como era de esperar, los cálculos revelan que el anillo heterociclo de 5MeImH es estrictamente plano, con desviaciones observadas para sus átomos que están comprendidas por sus correspondientes desviaciones

estándar, y con una desviación del carbono metílico C(21) de sólo 0.04(1) Å respecto al plano medio del heterociclo P(2). El átomo de cobre(II) se encuentra desplazado 0.202(1) Å respecto a ese plano P(2), que define con el plano tetragonal de coordinación P(1), un ángulo diedro de 7.1(1.5)°. En consecuencia, el heterociclo 5MeImH actúa generalmente como un ligando dador- $\sigma$  para el Cu(II), sin apreciable contribución de retrodonación electrónica  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  (cobre(II)→imidazol).

### Conformación de IDA

Otra característica estructural también interesante en el complejo [Cu(IDA)(5MeImH)] es la casi coplanariedad de los dos anillos quelato de cinco miembros (tipo glicinato) que comparten el enlace Cu-N(amino) en la entidad Cu(IDA) (figura 20). En este caso, los cálculos de los planos medios de tales anillos quelato, P(3) y P(4), revelan que éstos definen un ángulo diedro de 13.2°, en una situación claramente comparable a la del sólido [Cu(IDA)(ImH)(CH<sub>3</sub>OH)].0.37H<sub>2</sub>O (24), donde el correspondiente ángulo diedro es de 15.5(3)°, pero en manifiesto contraste con la disposición casi perpendicular de los anillos quelato de Cu(IDA) en el sólido con relación Cu/IDA/ImH = 1/1/2 (ángulo diedro 83° (23, 26) y también en el complejo progenitor [Cu(IDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (ángulo diedro 73°) sin imidazol (42).

La conformación adoptada por el ligando IDA en el complejo [Cu(IDA)-(5MeImH)] se acompaña de la coordinación del heterociclo (5MeImH) en trans al nitrógeno amínico del IDA y, también en este caso, el enlace Cu-N(IDA) (1.99(1)Å) es algo menor de 2.00 Å. Parece claro que en los complejos con relación Cu/IDA/ligando imidazólico = 1/1/1 y complejos análogos con aminoácidos o péptidos en vez del IDA, la preferencia del heterociclo imidazólico por coordinarse en trans al nitrógeno amínico, ocupando una de las posiciones más próximas al cobre(II) en su entorno, es una circunstancia operativa. Consideraciones adicionales sobre la repercusión de esta preferencia en la conformación del ligando IDA se hacen más adelante (ver III.5).

#### Empaquetamiento del cristal

La figura 21 muestra que el cristal de [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O consiste en moléculas de agua no coordinadas al cobre(II) y cadenas en zig-zag del complejo que se extienden antiparalelas a lo largo del eje b. En cada cadena, las sucesivas unidades de complejo están relacionadas por el eje binario de traslación-rotación. Además de los enlaces de coordinación Cu-O(4<sup>i</sup>), la cohesión interna de las cadenas se refuerza con enlaces de hidrógeno intracadena N(1)-H(10)...O(3<sup>i</sup>) (N(1)...O(3<sup>i</sup>), 3.05(1)Å; H(10)...O(3<sup>i</sup>), 2.205(5) Å; N(1)-H(10)...O(3<sup>i</sup>), 144.1(6), código de simetría i: 0.5-x,

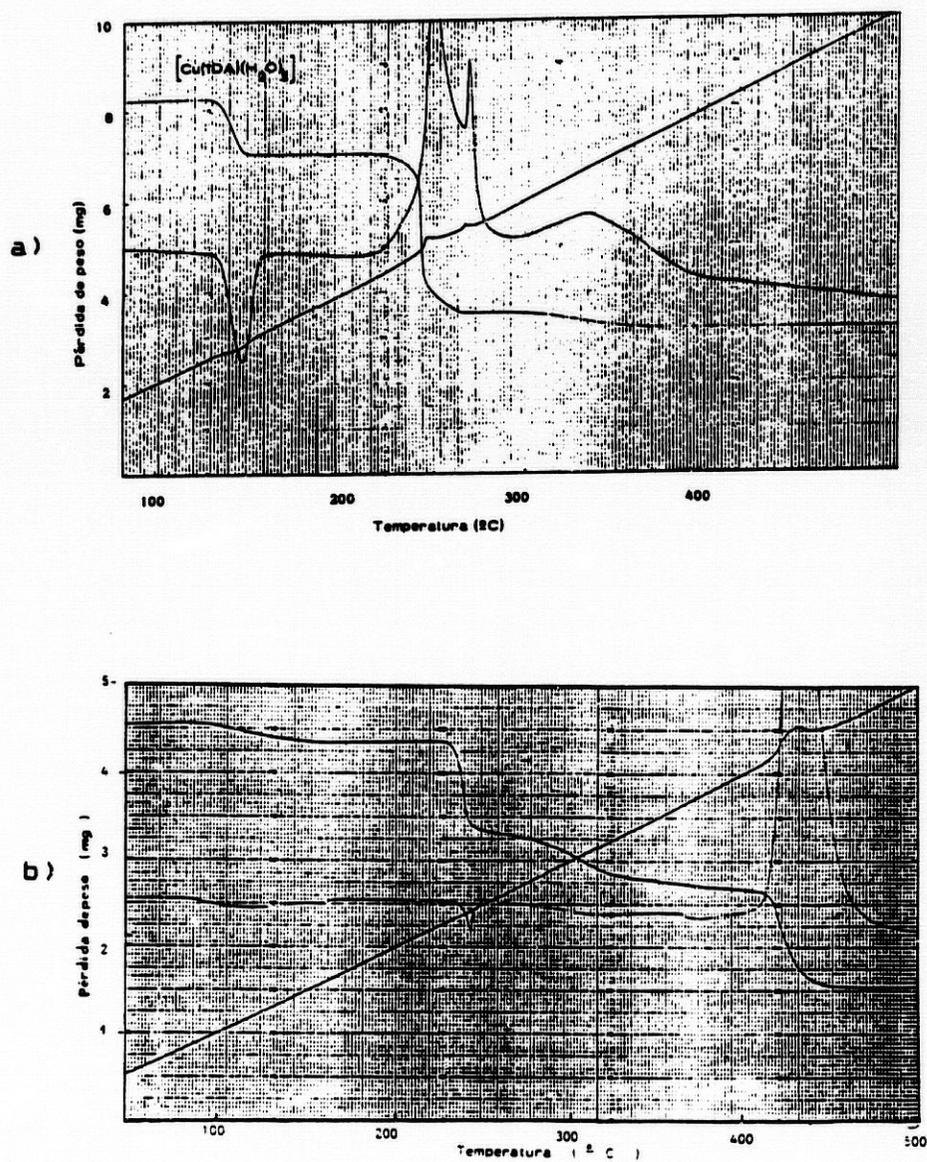
0.5+y, 0.5-z), en los que el enlace N-H de IDA actúa como dador de hidrógeno para el oxígeno carboxilato no coordinado O(3<sup>i</sup>) perteneciente al mismo grupo carboxilato del ligando IDA adyacente que aporta el quinto dador O(4<sup>i</sup>). También el nitrógeno pirrólico de 5MeImH está implicado en la formación de enlaces de hidrógeno con oxígenos carboxilato no coordinados O(2<sup>ii</sup>) de ligandos IDA pertenecientes a otras cadenas de complejo N(20)-H(201)...O(2<sup>ii</sup>) (con N(20)...O(2<sup>ii</sup>), 2.78(1) Å; H(201)...O(2<sup>ii</sup>), 1.963(7)Å; N(20)-H(201)...O(2<sup>ii</sup>), 160.5(5); código de simetría ii:1-x, 1-y, -z).

### III.3.2. Propiedades fisicoquímicas

La información estructural disponible del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  puede ahora relacionarse convenientemente con sus propiedades fisicoquímicas (térmicas, espectrales y magnéticas) como una apropiada fuente de información que complete las relaciones estructura-propiedades establecidas para el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (con estequiometría  $\text{Cu}/\text{IDA}/\text{ImH} = 1/1/2$ ) en un estudio anterior (23, 26 y epígrafe., I.2 de esta Memoria).

#### Estabilidad térmica

La figura 22 muestra las curvas de TG-ATD del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y, con fines comparativos, las del complejo precursor  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  que, como establece su estudio cristalográfico (43), tiene sus moléculas de agua coordinadas al Cu(II) octaédrico, una en posición ecuatorial ( $\text{Cu}-\text{O}(\text{W1}) = 1.991(3)$  Å) y otra en posición apical, axial o distal ( $\text{Cu}-\text{O}(\text{W2}) = 2.410(3)$  Å) (ver epígrafe I.2).



**Figura 22:** Curvas de TG-ATD: (a)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (8.10 mg).

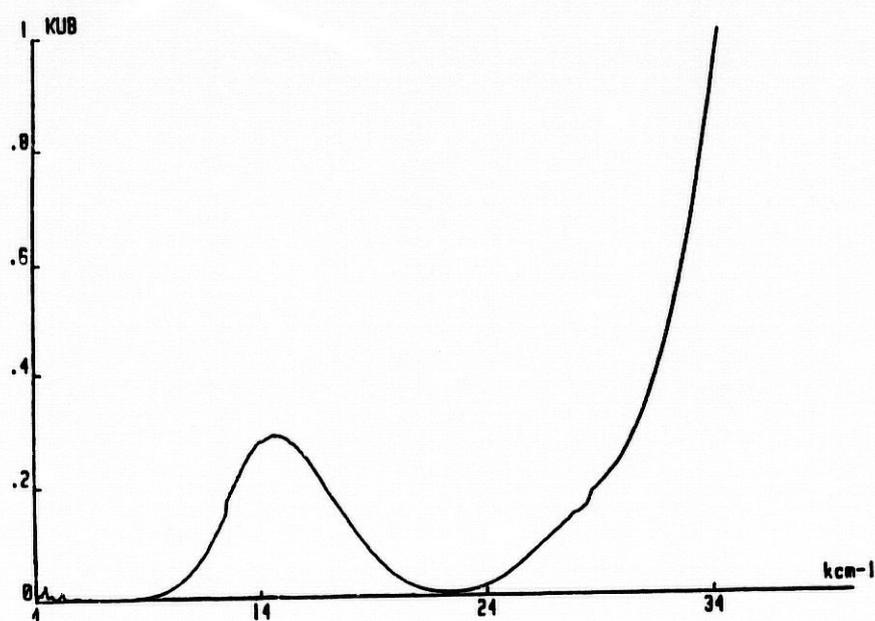
(b)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (4.80 mg).

El complejo diaqua(iminodiacetato)cobre(II) (fig. 22-a) pierde las dos moléculas de agua en un proceso solapado o global, entre 125 y 150°C, con efecto endotérmico máximo a 140°C (calc. 16.79 %. exp. 14.51 %), resultando [Cu(IDA)] "anhidro" que es estable hasta los 215°C, iniciando después una rápida descomposición pirolítica, muy exotérmica, para dar un residuo de CuO a los 370°C (calc. 37.06%, exp. 37.04 %).

El sólido [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O, con agua no coordinada y probablemente retenida por enlaces de hidrógeno, que deben contribuir a la estabilidad del cristal, inicia el proceso de deshidratación a 75°C, con efecto endotérmico centrado sobre los 100°C, para dar [Cu(IDA)(5MeImH)] anhidro a 140 °C y estable hasta los 230°C. Pérdida de H<sub>2</sub>O calc. 6.11 %, exp. 4.80 %. La pirólisis de los ligandos orgánicos conduce a CuO impuro sobre los 425°C (calc. 26.99 %, exp. 32.78 %).

### Espectros electrónico y vibracional

El espectro electrónico de [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O (figura 23) muestra una banda d-d con  $\bar{\nu}_{\max} = 14750 \text{ cm}^{-1}$  y hombro hacia  $14.600 \text{ cm}^{-1}$ . El baricentro de intensidad de esta banda algo asimétrica se sitúa entorno a los  $15.150 \text{ cm}^{-1}$ . Este dato puede compararse con el valor de  $\bar{\nu}_{\max} = 14.180 \text{ cm}^{-1}$  para el sólido



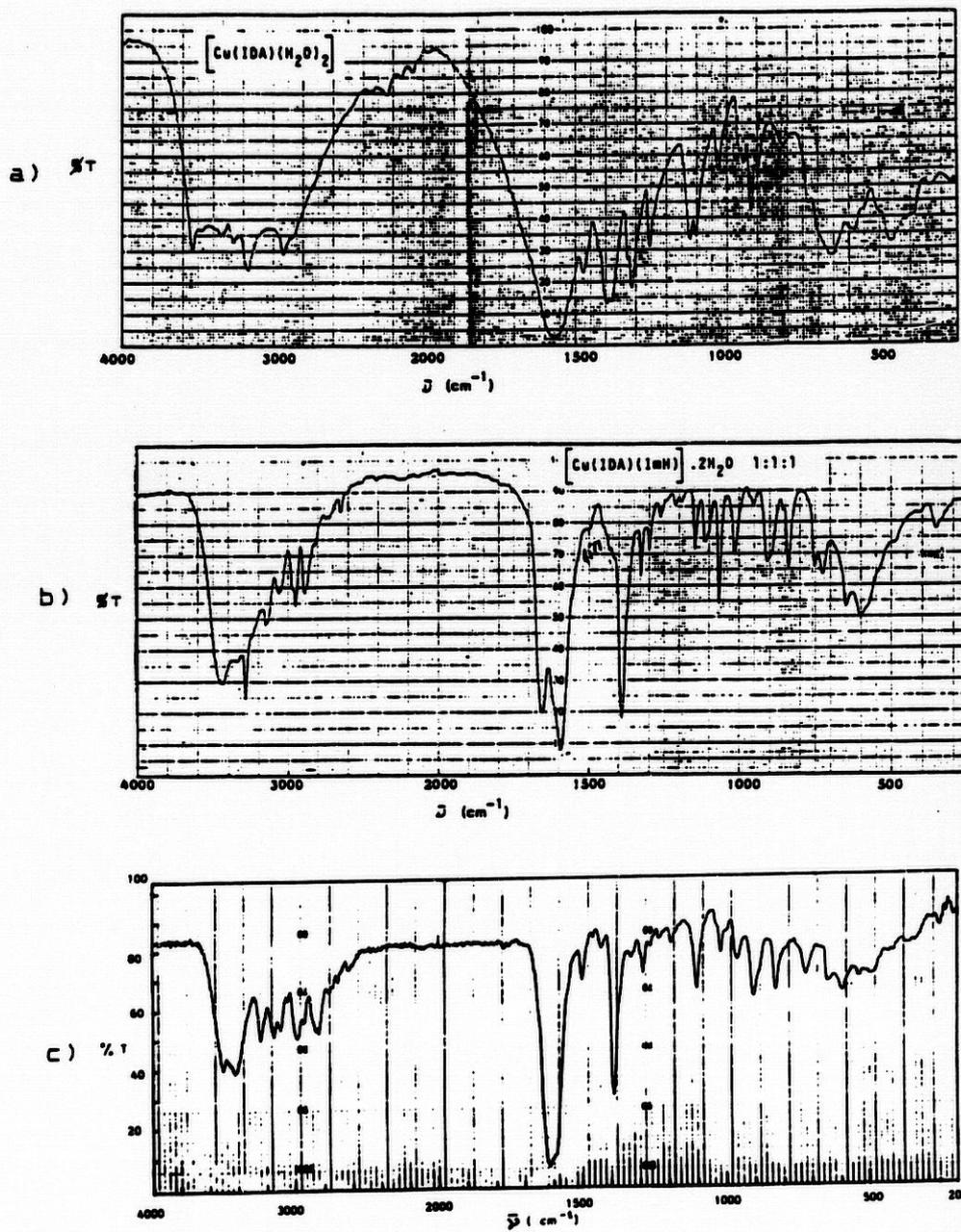
**Figura 23:** Espectro de reflectancia difusa de  
**[Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.**

[Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O, considerado de escaso valor informativo (24). Con todo, resulta evidente que los sólidos con relación Cu/IDA/ligando imidazólico = 1/1/1 absorben a menores frecuencias que [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O ( $\bar{\nu}_{\max} = 16.075 \text{ cm}^{-1}$ , hombro a  $17.275 \text{ cm}^{-1}$ , baricentro a  $16.500 \text{ cm}^{-1}$ ) (23).

El espectro IR de [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O (figura 24) muestra, entre otras, las bandas características ( $\text{cm}^{-1}$ ) de tensión  $\nu$  (3.500 y 3420) y de deformación  $\delta$ (1.640) de H<sub>2</sub>O, las bandas de tensión  $\nu$  (3150) y deformación  $\delta$ (1500) de N-H del IDA y tensión ( $\nu_{\text{as}} = 1.615, 1590$ (hombro),  $\nu_{\text{s}} = 1.390$  y  $1.375$ (h)) de grupos carboxilato de IDA (dos categorías) y, también, las bandas de tensión ( $\nu = 3.240$ ) y deformación ( $\delta = 1.550 \text{ cm}^{-1}$ ) del N-H "pirrólico" del 5MeImH.

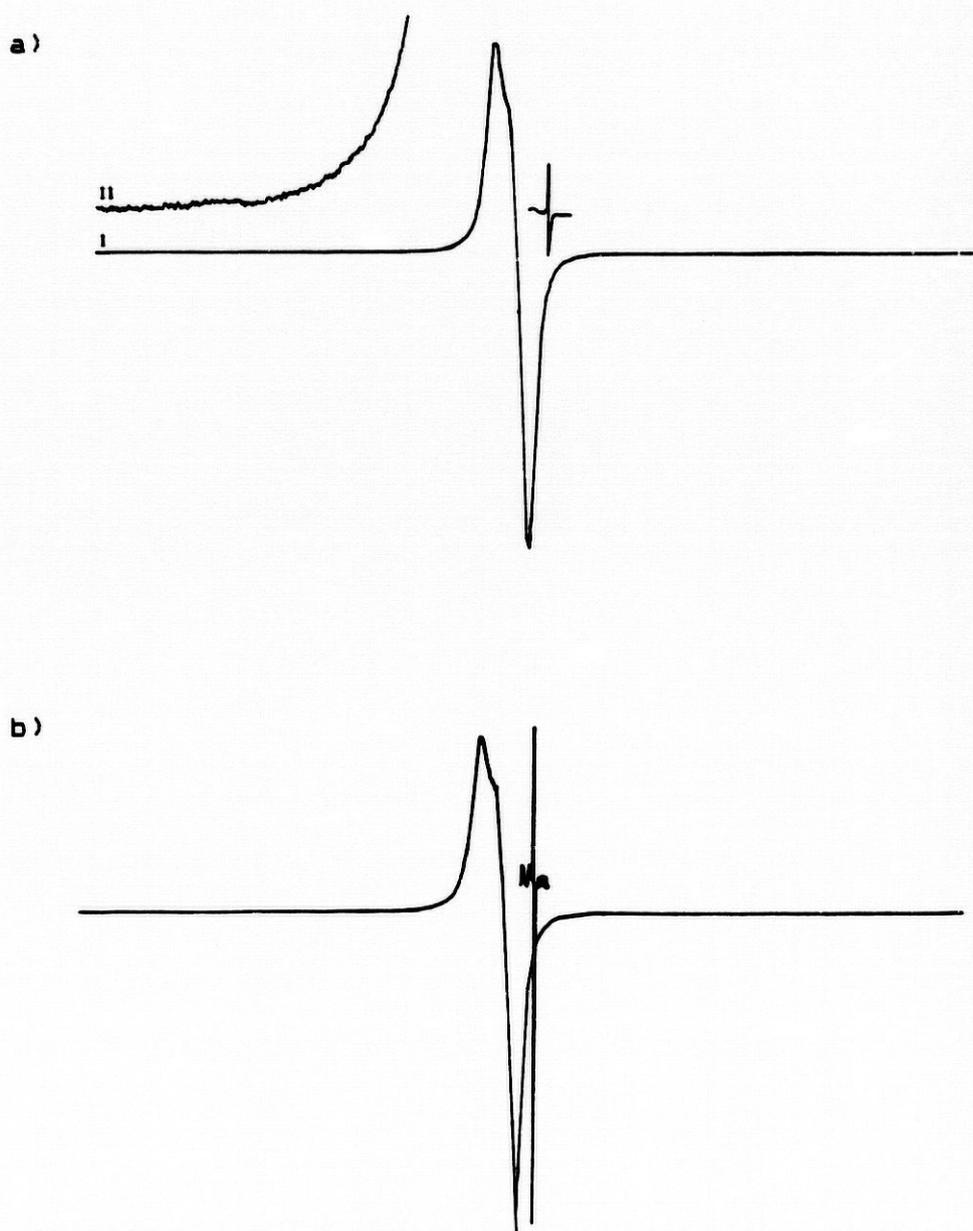
#### Espectro RSE y susceptibilidad magnética

El espectro de RSE de [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O, a 298 y 77 K, es de tipo axial (figura 25) y no muestra, con amplificaciones de x200, señal a campo mitad relacionable con la transición prohibida  $\Delta M_s = 2$ . La variación con la temperatura del inverso de la susceptibilidad magnética molar ( $1/\chi_{\text{mol}}$ ), entre 85 y 300 K, sigue la ley de Curie-Weiss  $\chi = C/(T-\theta)$  con un valor de  $C = 0.39 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  y de  $\theta = 2.6$  (figura 26). La Tabla 8 resume los valores de g calculados a partir de los espectros



**Figura 24:** Espectro IR de:

- a)  $[Cu(IDA)(H_2O)]$
- b)  $[Cu(IDA)(ImH)].2H_2O$
- c)  $[Cu(IDA)(5MeImH)].H_2O$ .



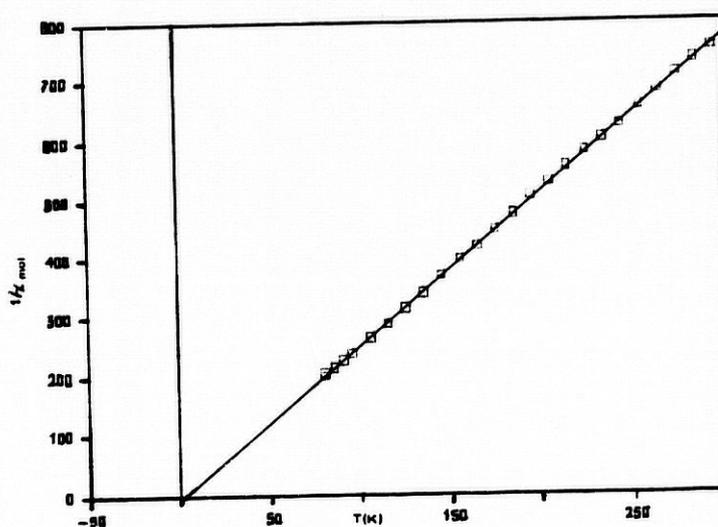
**Figura 25:** Espectro RSE de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

a)  $T = 298 \text{ K}$ . II= $\times 2$ , III= $\times 200$  en sensibilidad.

b)  $T = 77 \text{ K}$ . II= $\times 200$  en sensibilidad.

**TABLA 8. PROPIEDADES MAGNETICAS DEL SOLIDO**

T K	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$\mu_{\text{efec}}(\text{M.B.})$
298	2.19 <sup>5</sup>	2.08	1.76
77	2.17 <sup>4</sup>	2.07 <sup>6</sup>	-



**Figura 26:** Variación con la temperatura (K) del inverso de la susceptibilidad magnética molar ( $1/\chi_{\text{mol}}$ ) para el sólido [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O.

de RSE y el valor del momento atómico efectivo del Cu(II) en el complejo (1.76 M.B.) obtenido en base a las medidas magnéticas. Estos resultados son compatibles con el entorno de pirámide tetragonal distorsionada, establecido para el Cu(II) por el estudio cristalográfico y, en particular, con la naturaleza "mononuclear" (aunque polímero) de este complejo "magnéticamente diluido", donde las menores distancias entre átomos de cobre(II) (Cu-Cu<sup>i</sup> y Cu-Cu<sup>iii</sup>) son de 5.446(2) Å (código de simetría  $i = 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$  y  $iii = 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ), es decir, entre átomos de cobre(II) de unidades adyacentes en las cadenas en zig-zag que se han descrito para el sólido. El momento magnético efectivo del Cu(II) en el complejo [Cu(IDA)-(5MeImH)] es muy próximo al calculado sólo para la contribución del spin (1.75 M.B.) y al del sólido [Cu(IDA)(ImH)].2H<sub>2</sub>O (1.75 M.B.), pero sensiblemente superior al observado para el cobre(II) en el complejo dinuclear [Cu(IDA)(ImH)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (23, 24). No obstante, los espectros de RSE de [Cu(IDA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O no son de tipo "invertido" (con  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ) en contraste con los registrados para el sólido análogo con ImH no sustituido (25, 26).

### III.3.3. Repercusiones de la tautomería 4/5-MeImH en su coordinación a la entidad quelato Cu(IIA)

En relación con lo expuesto en los "Objetivos e interés del presente estudio" (epígrafe I.3), nuestros resultados sobre la reacción de Cu(II), iminodiacetato y 4-metil-imidazol son particularmente interesantes, no sólo en el aspecto positivo que supone el establecimiento de la estructura del "isómero remoto" en el sólido [Cu(IIA)-(5MeImH)].H<sub>2</sub>O, sino también por el sistemático fracaso de obtener un sólido con relación Cu(II)/IIA/(4/5-MeImH) = 1/1/2. Este resultado "negativo" contrasta con la posibilidad de preparación y el conocimiento de la estructura cristalina y molecular del sólido [Cu(IIA)(ImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (ver I.2 y las refs. 23 y 26) y con la preparación del sólido [Cu(IIA)(2MeImH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (formulado como "dinuclear" por analogía con el anterior). Es evidente que tanto el imidazol (no sustituido) como el 2-metil-imidazol tienen en común la imposibilidad de llevar a cabo una tautomería como la representada por la transposición entre 4-metil-imidazol y 5-metil-imidazol. En consecuencia, parece evidente que la posibilidad de "tautomería" 4/5-metil-imidazol actúa de algún modo haciendo inoperante el aislamiento de un sólido con relación Cu(II)/IIA/(4/5-MeImH) = 1/1/2. Es importante notar que, pese a las ventajas de tipo estérico que representan el aislamiento del isómero remoto en [Cu(IIA)(5MeImH)].H<sub>2</sub>O, el "factor estérico" es por sí solo insuficiente para dar cuenta de esta

situación, ya que tanto el simple ImH como su derivado 2MeImH (donde dicho "factor estérico" viene impuesto) permiten preparar con relativa sencillez sólidos con relación estequiométrica Cu(II)/IDA/ligando imidazólico 1/1/1 y 1/1/2. Por lo tanto, parece concluyente que es la "posibilidad de tautomería 4/5-MeImH", en sí misma, la que determina la referida restricción de coordinación a la entidad quelato "Cu(IDA)", permitiendo solo el aislamiento de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### **III.4. PROPIEDADES Y ESTRUCTURA MAS PROBABLE DE LOS SOLIDOS DE COBRE(II) CON IMINODIACETATO Y 2-METIL-IMIDAZOL.**

La reacción de diacua(iminodiacetato)cobre(II) con 2-metil-imidazol en medios acuosos permite obtener dos sólidos cristalinos, fácilmente diferenciables por observación al microscopio óptico, que además cristalizan de disoluciones concentradas con relación Cu/IDA/2MeImH 1/1/1 o 1/1/3 (esta última correspondiendo a una situación de exceso de ligando imidazólico). Los datos analíticos de estos sólidos revelan que se trata de compuestos hidratados con relación Cu/IDA/2MeImH 1/1/1 y 1/1/2, respectivamente (ver II.1.4 y II.1.5, respectivamente).

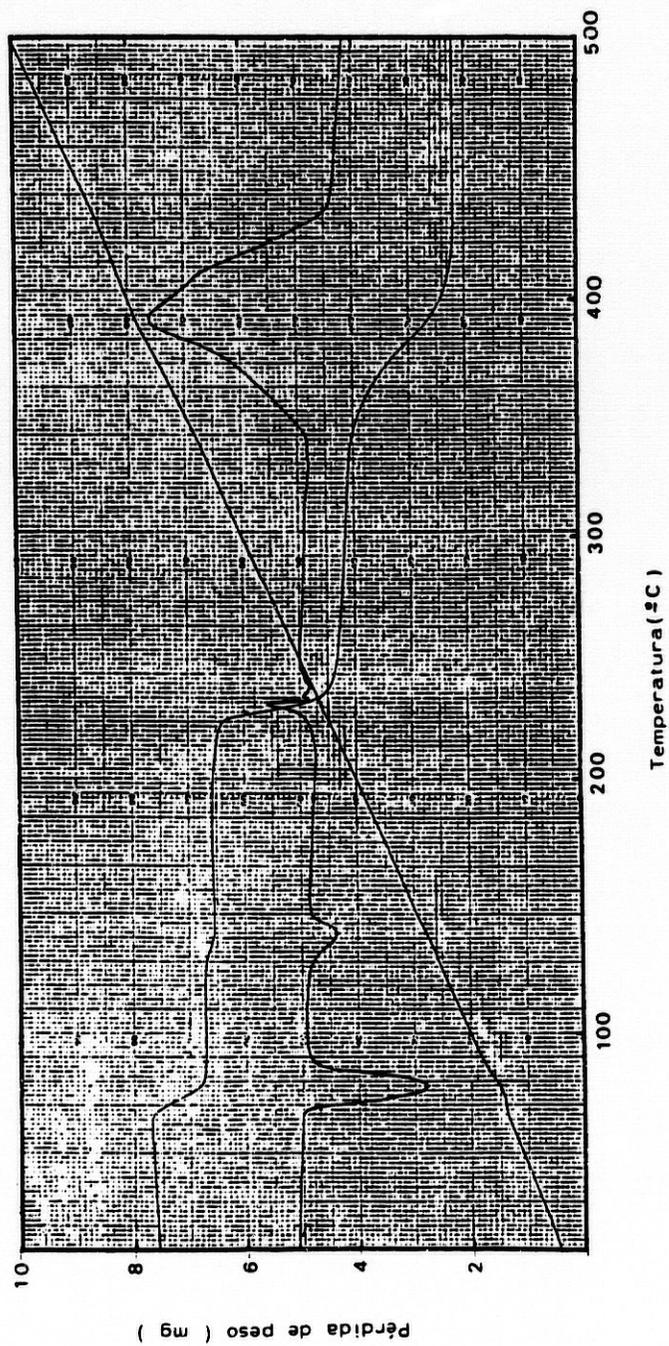
#### **III.4.1. Sólido con relación Cu/IDA/2MeImH = 1/1/1.**

De mezclas equimolares de Cu(II) -como hidroxicarbonato-, ácido iminodiacético ( $H_2IDA$ ) y 2MeImH o de  $[Cu(IDA)(H_2O)_2]$  y 2MeImH se aíslan, por evaporación a temperatura ambiente, cristales azules brillantes de un sólido hidratado, con datos analíticos correspondientes a la fórmula  $[Cu(IDA)(2MeImH)].3H_2O$ . Como se indica en II.1.4, este sólido trihidrato pierde agua en ambiente seco para dar un hemihidrato, estable en las condiciones ambientales normales del laboratorio.

### Estabilidad térmica

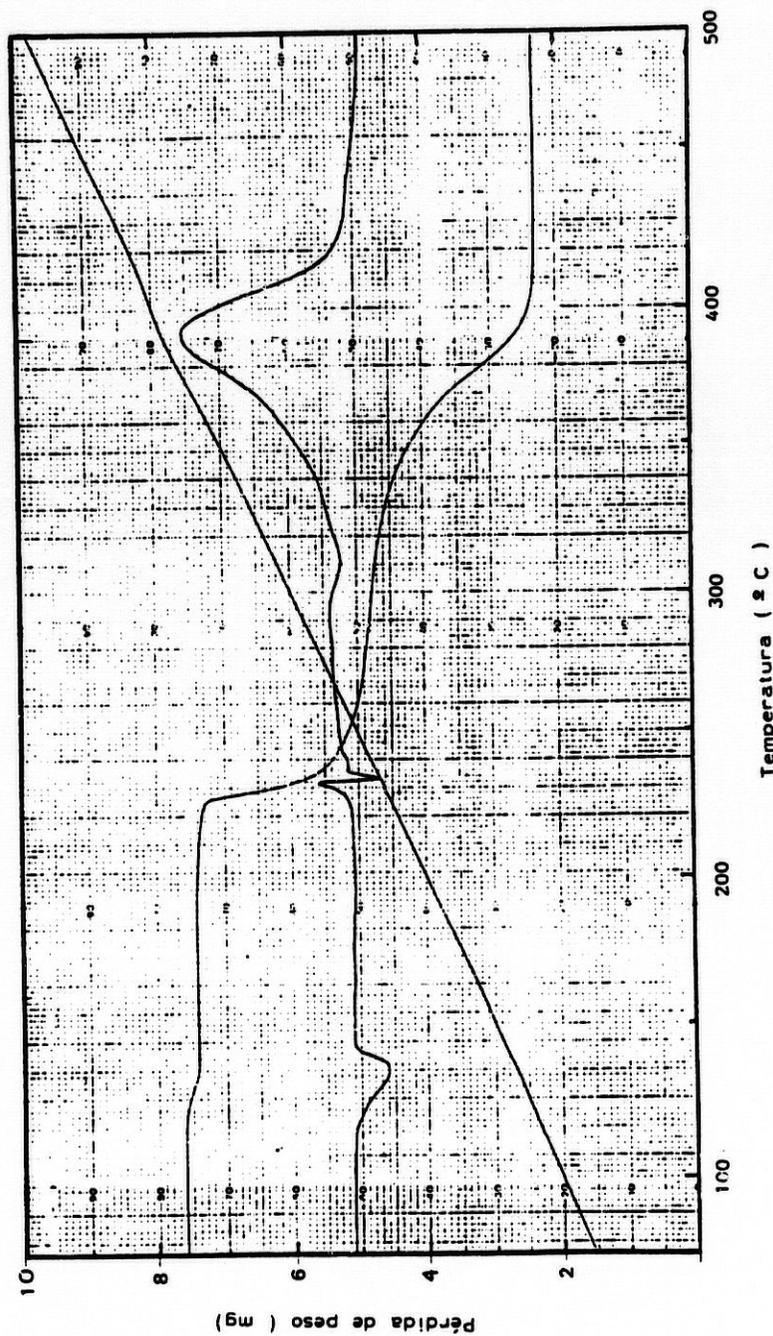
Las curvas de TG-ATD del sólido trihidrato  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (figura 27) muestran dos etapas iniciales de pérdida de agua, seguidas de la descomposición pirolítica del producto anhidro. La primera etapa, entre 65 y 90° C, con marcado efecto endotérmico a 75° C, corresponde a la pérdida de 2.5 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (calc. 13.61 %, exp. 13.3 %). El hemihidrato resultante pierde  $1/2\text{H}_2\text{O}$  (calc. 2.74 %, exp. 2.0 %) entre 125 y 145° C, con efecto endotérmico proporcionalmente menos marcado hacia 137° C, para dar un producto anhidro,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})]$ , que se descompone pirolíticamente sobre los 200° C, para dar un residuo de  $\text{CuO}$  (calc. 24.05%, exp. 26.67 %) hacia 425° C.

La pérdida de agua en ambientes secos transforma los cristales brillantes del sólido trihidrato en cristales opacos de la forma hemihidrato,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . Los termogramas de esta forma (figura 28) muestran la pérdida de  $1/2\text{H}_2\text{O}$  (calc. 3.15 %, exp. 2.67 %) entre 125 y 145° C, con máxima absorción hacia 133° C. El sólido anhidro  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})]$  es estable hasta los 200°C, descomponiéndose pirolíticamente para dar un residuo de  $\text{CuO}$  (calc. 27.84 %, exp. 29.3 %) sobre los 425°C. Los resultados de análisis térmico de las formas tri- y hemi-hidratos se diferencian solo en la primera etapa de eliminación de 2.5 moles de agua por mol



**Figura 27:** Curvas de TG-AID de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

(muestra 7.5 mg)



**Figura 28:** Curvas de TG-ATD de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

(muestra 7.5 mg).

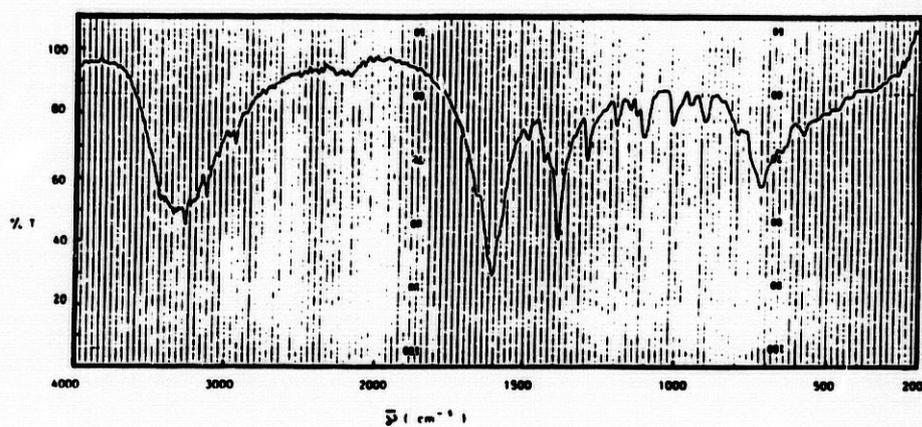
de compuesto trihidrato. De acuerdo con esto, se ha comprobado en repetidas ocasiones que la recristalización de la forma hemihidrato en agua permite recuperar, por recristalización, la forma trihidrato.

El intervalo de temperaturas al que se produce la primera etapa de deshidratación parcial del trihidrato corresponde a moléculas de agua débilmente retenidas en la red cristalina, por lo que debe suponerse que se trata de moléculas de agua no coordinadas al metal. La transformación del trihidrato en  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  afecta a la transparencia de los cristales, pero se produce sin modificar aparentemente la forma de los cristales. Aunque el intervalo de temperatura al que se produce la deshidratación final del hemihidrato pudiera en principio corresponder tanto a agua débilmente coordinada como a agua no coordinada pero bastante bien retenida por enlaces de hidrógeno en la red, parece más lógico aceptar, por su procedencia térmica (del trihidrato) y por su relación estequiométrica ("hemi"-hidrato), que se trata de agua no coordinada al Cu(II).

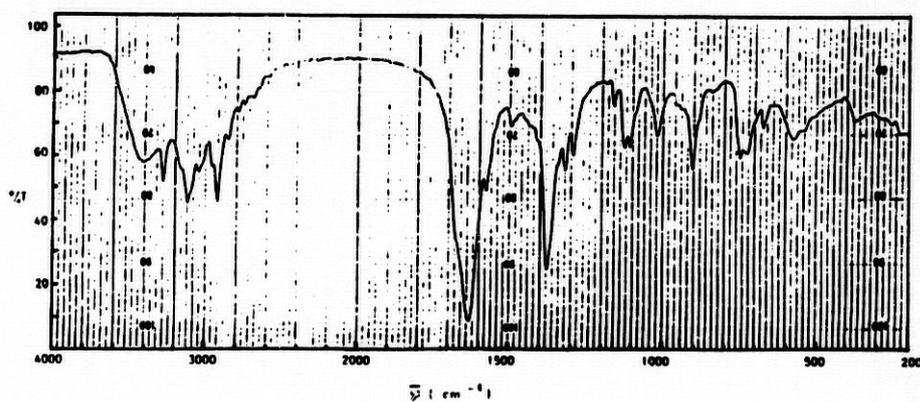
#### Espectros electrónico y vibracional

De acuerdo con lo que se viene diciendo, la figura 29 muestra los espectros IR obtenidos con muestras de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  para las formas trihidrato

a)



b)



**Figura 29:** Espectro IR de sólidos con relación Cu(II)/IDA/2MeImH 1/1/1.

a)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

b)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

( $n=3$ ) y hemihidrato ( $n=1/2$ ). El espectro de la forma trihidrato muestra menor resolución general y, en particular, una intensificación de las absorciones debidas a los modos  $\nu(\text{O-H})$  ( $\sim 3.400 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  ( $\sim 1.640 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\pi(\text{H}_2\text{O})$  ( $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ ) del agua.

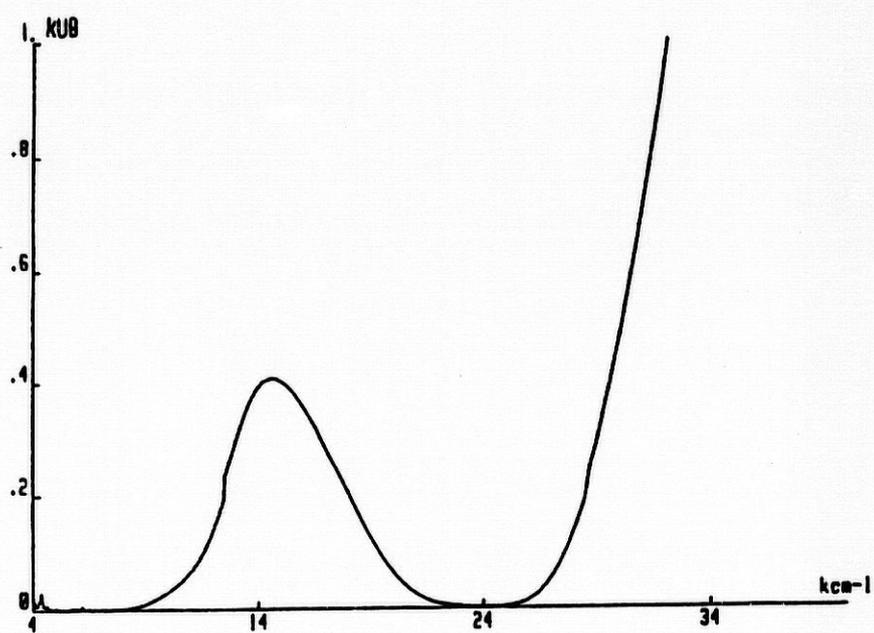
En el espectro del hemihidrato (figura 29-b) se aprecian, entre otras, las bandas o absorciones ( $\text{cm}^{-1}$ ) debidas al agua ( $\nu(\text{O-H})\sim 3.400$ ,  $\delta(\text{H}_2\text{O})\sim 1.640$ ,  $\pi(\text{H}_2\text{O})\sim 720$ ), al ion iminodiacetato ( $\nu(\text{N-H})$ , 3.100;  $\nu_{\text{as}}$  y  $\nu_{\text{s}}$  de carboxilato, 1.620 y 1.360) y de 2MeImH ( $\nu(\text{N-H})$  3.260;  $\delta(\text{N-H})$ , 1.530).

Con fines comparativos, los espectros IR de ambos hidratos  $[\text{Cu}(\text{IDA})\text{-}(2\text{MeImH})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (figura 29) pueden compararse con los de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y los sólidos "mixtos" análogos con ImH y 5MeImH, que se muestran en la figura 24. Con fines de identificación, puede apreciarse la facilidad con que los espectros IR permiten distinguir cualitativamente al complejo diacua(iminodiacetato)cobre(II) - precursor- de ambas formas hidratadas del complejo con relación  $\text{Cu}(\text{II})/\text{IDA}/2\text{MeImH} = 1/1/1$ . La diferenciación de estos sólidos también puede hacerse convenientemente por sus correspondientes análisis térmicos (TG-ATD), pero, a este respecto, la espectroscopía IR ofrece las ventajas de requerir menos muestra y de su mayor disponibilidad general como técnica de rutina en los laboratorios.

Por su mayor estabilidad térmica, los espectros de reflectancia difusa y resonancia de espín electrónico y el estudio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se investigaron en el hemihidrato  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . El espectro de reflectancia de este sólido (figura 30) muestra la banda d-d del Cu(II) sin resolver y algo asimétrica, con máximo  $\bar{\nu}_{\text{max}} = 14.600 \text{ cm}^{-1}$  y baricentro de intensidad hacia  $15.360 \text{ cm}^{-1}$ . Estos datos pueden compararse con los de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\bar{\nu}_{\text{max}} = 14.180 \text{ cm}^{-1}$ ) y de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\bar{\nu}_{\text{max}} = 14.750 \text{ cm}^{-1}$  y baricentro de intensidad hacia  $15.150 \text{ cm}^{-1}$ , con entorno de coordinación para Cu(II) de pirámide de base cuadrada). En razón a estas consideraciones, parece aceptable suponer que el entorno de coordinación del Cu(II) en  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  -y tal vez en el correspondiente trihidrato- debe ser muy similar al del sólido análogo con 5MeImH, es decir, un entorno de pirámide con base plano cuadrada.

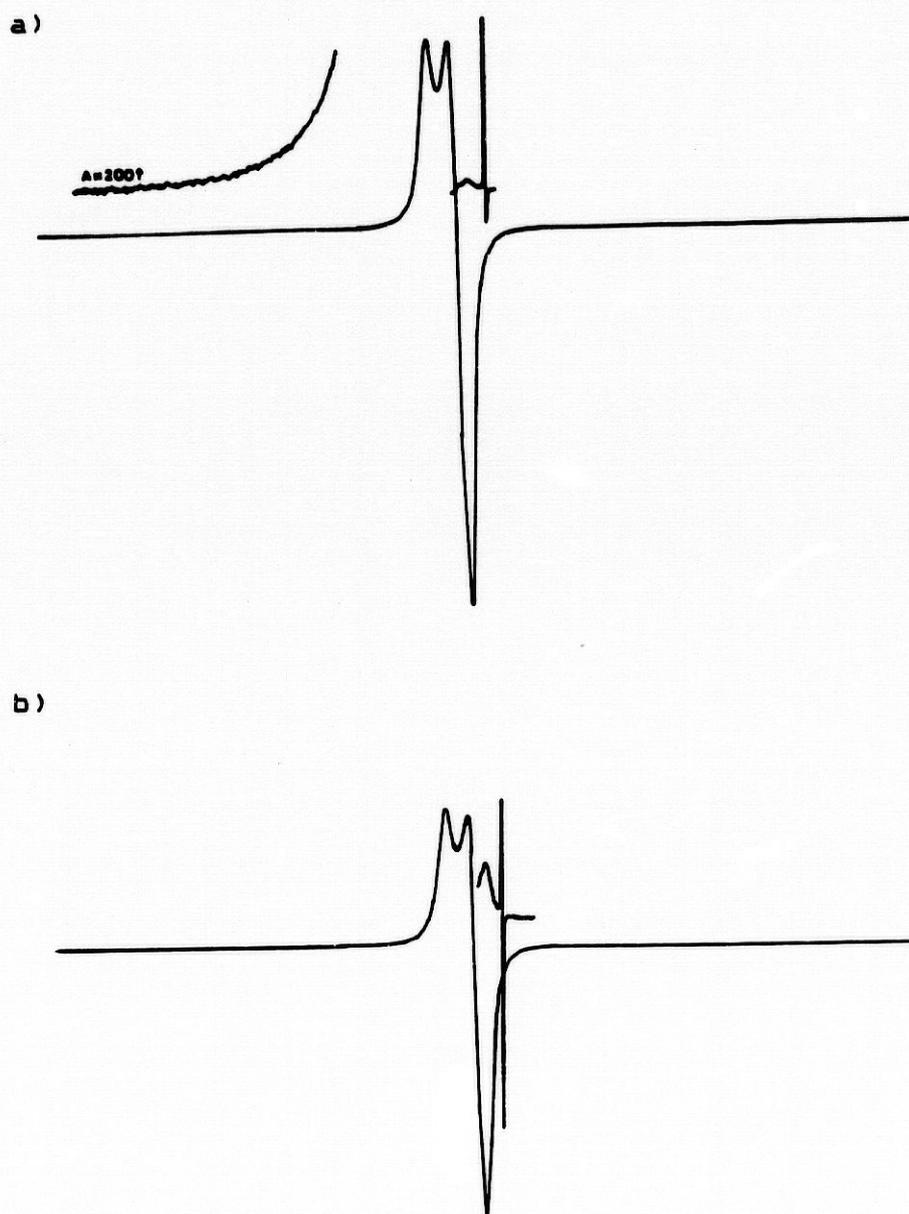
### **Espectros de RSE y susceptibilidad magnética**

El espectro RSE de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (figura 31) a 298 K y 77 K es de tipo rómbico con  $g_1 = 2.07$ ,  $g_2 = 2.12$  y  $g_3 = 2.26$ . La variación con la temperatura del inverso de la susceptibilidad magnética molar de este sólido (figura 32) entre 85 y 290 K muestra un comportamiento rectilíneo correspondiente a la ley



**Figura 30:** Espectro de reflectancia difusa del sólido

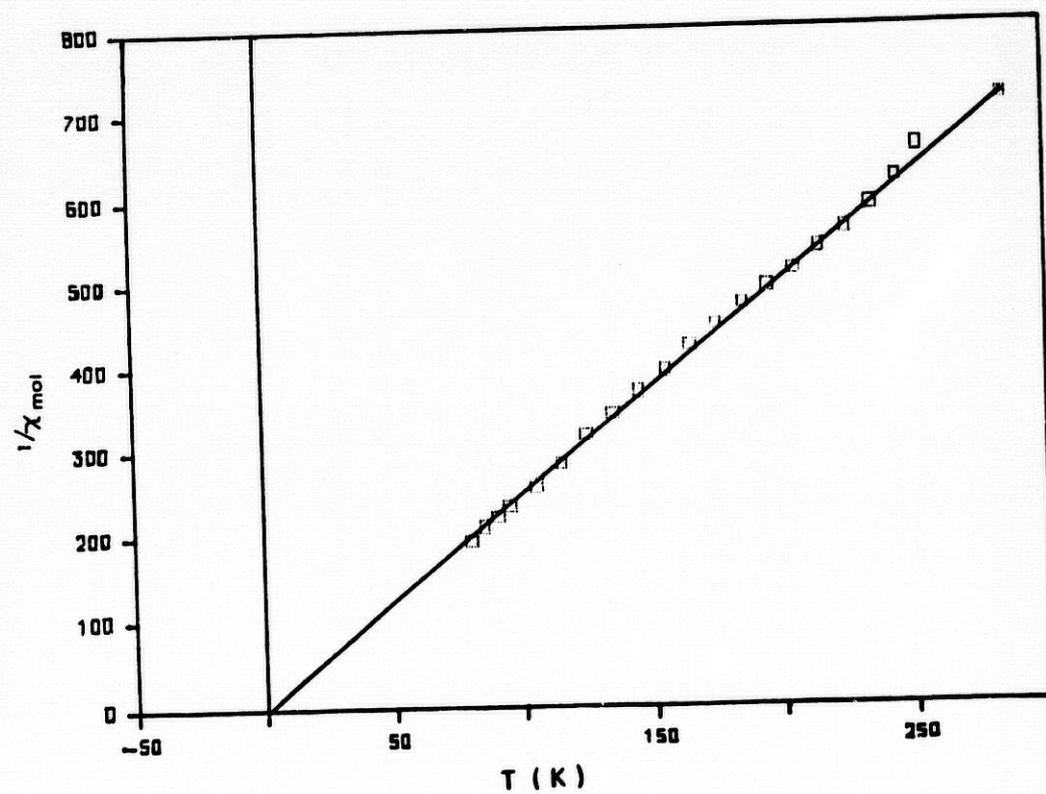




**Figura 31:** Espectros RSE de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

a)  $T = 298 \text{ K}$ .

b)  $T = 77 \text{ K}$ .



**Figura 32:** Variación con la temperatura (K) del inverso de la susceptibilidad magnética molar ( $1/\chi_{mol}$ ) para el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ .

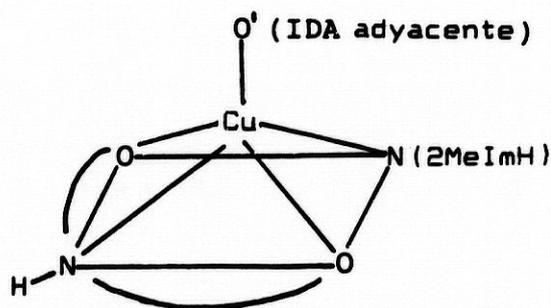
de Curie-Weiss, con  $C = 0.35 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  y  $\theta = 7.9$ . El valor calculado para el momento atómico efectivo del Cu(II) en este compuesto es  $\mu_{\text{efec}} = 1.77 \text{ M.B.}$ , muy próximo al de sólo el espín (1.75 M.B.). Los datos magnéticos disponibles son también compatibles con un sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  donde las unidades de complejo constituyen centros de coordinación independientes, aunque la asociación de estas a través de ligandos IDA-puente pueda dar lugar a cadenas -similares a las establecidas para el sólido análogo de 5MeImH- sin interacciones magnéticas particularmente intensas entre un átomo de Cu(II) y los otros más próximos de su entorno en el cristal, es decir, lo que comúnmente se refiere como un sólido magnéticamente diluido. Los datos RSE son, además, compatibles, entre otros, con un entorno del Cu(II) de tipo 4+1, de pirámide de base plano cuadrada distorsionada (alargada).

#### Estructura más probable

Sobre la base de cuantas consideraciones se vienen haciendo y teniendo en cuenta la preferencia del ligando imidazólico por coordinarse en trans al nitrógeno del IDA y entre los ligandos más próximos al cobre(II), la estructura más probable de los sólidos  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (con  $n = 3$  o  $1/2$ ) debe consistir en unas redes cristalinas constituidas por moléculas de agua (no coordinadas al cobre) y el complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})]$ , para el que puede proponerse una estructura análoga a la

establecida por el estudio cristalográfico para  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]$ . Mucho menos probable parece que el compuesto trihidrato se debiera formular  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , con un presunto entorno octaédrico distorsionado (alargado) análogo al establecido para  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]$ , pero que tuviera una molécula de agua coordinada en posición apical (distal), en vez de la molécula de metanol, pues en tal caso la descomposición térmica (deshidratación) del sólido trihidrato ocurriría a través de la formación de un monohidrato.

Aunque los datos térmicos, espectrales y magnéticos disponibles no puedan confirmarlo, los resultados de los estudios cristalográficos incluidos en esta Tesis Doctoral sugieren, como más probable que la quelación del cobre(II) por IDA en los sólidos con relación  $\text{Cu}/\text{IDA}/2\text{MeImH} = 1/1/1$  se realiza adoptando los anillos metalglicinato una disposición casi coplanar. Sobre este supuesto, la coordinación del  $\text{Cu}(\text{II})$  en los sólidos  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  se podría esquematizar como:



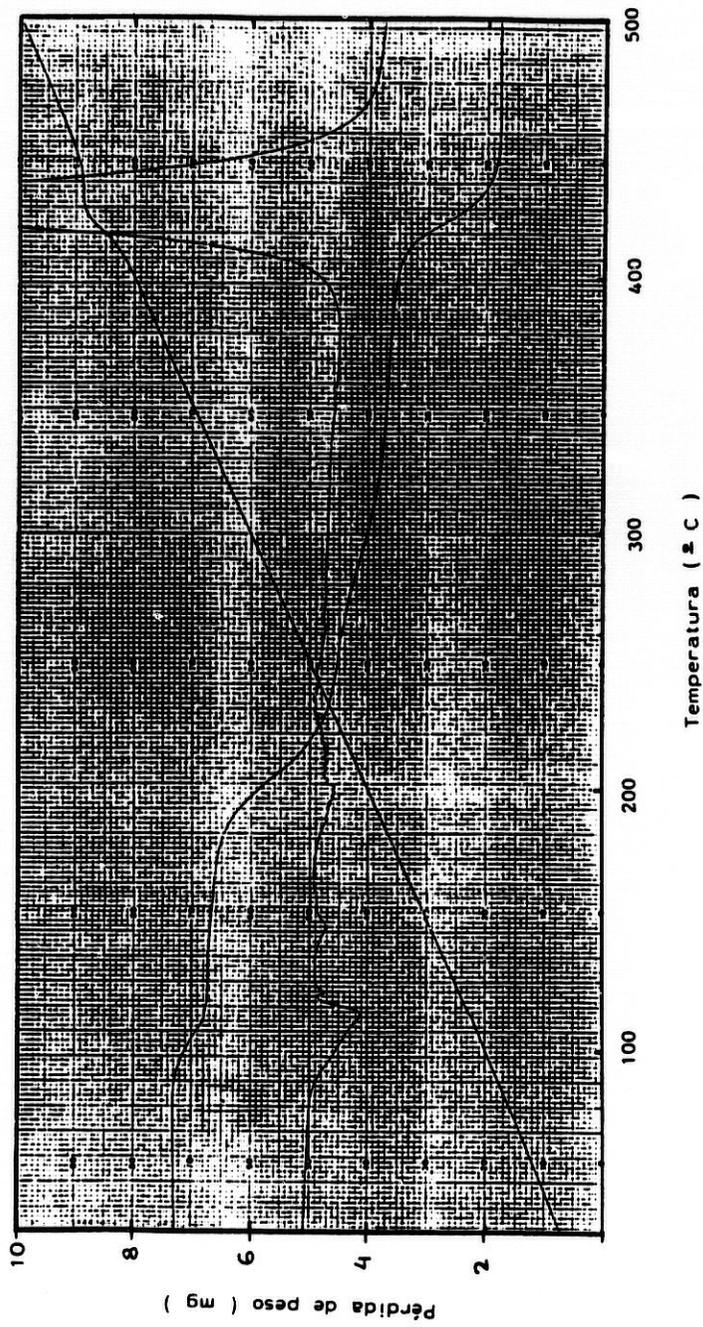
Esta suposición, como más probable, permite considerar que la diferencia entre las redes cristalinas de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  puede estar inicialmente fundamentada en el distinto modo en que los enlaces N-H de 5MeImH y de 2MeImH se puedan implicar en la formación de enlaces de hidrógeno.

#### III.4.2. Sólido con relación Cu/IDA/2MeImH = 1/1/2.

De mezclas concentradas Cu/IDA/2MeImH = 1/1/3, conseguidas convenientemente por dilución en agua de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y 2MeImH, en relación molar 1:3, se aísla por evaporación un sólido que, según sus datos de análisis elemental, responde a la fórmula cualitativa  $\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Por las razones que más adelante se indican, este sólido puede formularse como "dimérico", es decir,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Estabilidad térmica

Las curvas de TG-ATD del sólido con relación Cu/IDA/2MeImH = 1/1/2 (figura 33) muestran la pérdida de casi toda su agua (4H<sub>2</sub>O para la forma dimérica) entre 85 y 130°C (calc. 9.12 %, exp. 8.06 %) con un efecto endotérmico global que

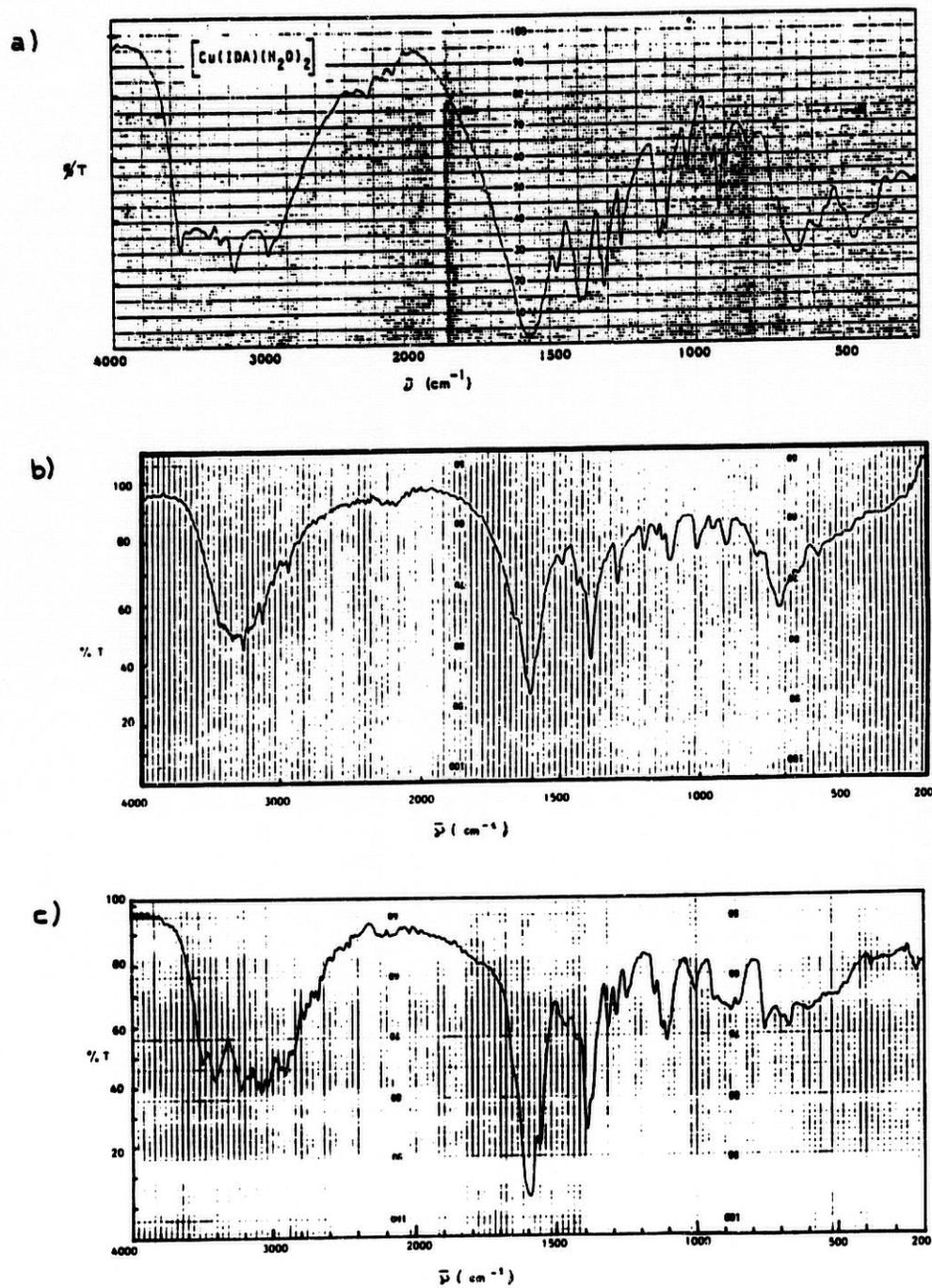


**Figura 33:** Curvas de TG-AID del sólido formulado como  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MelmH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (muestra: 7.2 mg).

es más intenso a 110°C. La curva de ATD revela el solapamiento de varios efectos en este intervalo de temperatura y de otros dos efectos endotérmicos menores entorno a 150°C. En consecuencia, cabe pensar que la deshidratación del sólido ocurre en varias etapas y, aunque sin llegar a ser completa a 130°C, debe tratarse de agua no coordinada (la mayor parte se pierde incluso por debajo de 110°C). La deshidratación completa de la muestra (que puede ser efectiva hacia 165°C) se sigue de la descomposición pirolítica en dos etapas, una con compensación aparente de efectos endo- y exo-térmicos (hasta los 375°C) y otra muy fuertemente exotérmica que debe conducir a un residuo mezcla de  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$  hacia los 400°C (calc. 33.8 %, exp. 23.61 %) y de CuO (calc. 20.13 %, exp. 23.61 %) o de óxido cúprico impuro. La formación de oxinitrato cúprico ha sido considerada en la etapa final de descomposición de los dos sólidos mixtos de Cu(II), IDA e imidazol aislados con anterioridad (24, 26), mientras que los sólidos 1/1/1 de Cu/IDA/5MeImH o 2MeImH parecen descomponerse pirolíticamente para dar CuO (ver III.3.2 y III.4.1).

### Espectros electrónico y vibracional

En la figura 34 se comparan los espectros de infrarrojo del complejo diacua(iminodiacetato)cobre(II) y de los dos sólidos obtenidos por su reacción con 2-metil-imidazol, apreciándose nuevamente su interés con fines de identifica-



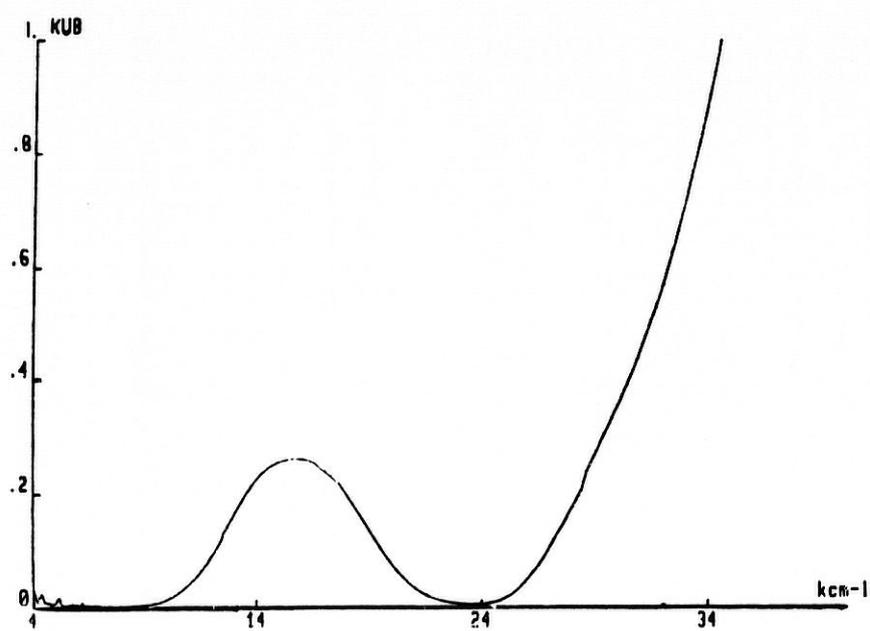
**Figura 34:** Comparación de espectros de infrarrojo:

- a)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$
- b)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- c)  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

ción diagnóstica en los correspondientes ensayos de síntesis y recristalizaciones ulteriores.

El espectro del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (figura 34-c) muestra, entre otras, las bandas o absorciones ( $\text{cm}^{-1}$ ) debidas al  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu$  a 3.500 y 3.440), al N-H de 2MeImH ( $\nu$ , 3.230;  $\delta$ ,  $\sim 1.560$ ), al N-H de IDA ( $\nu$ , 3.100~3.140;  $\delta$ , 1.520~ 1.530, hombro) y a los grupos carboxilato de dos categorías de IDA ( $\nu_{\text{as}}$  1.595 y 1.560, hombro;  $\nu_s$  1.395 y 1.375 hombro). Además de confirmar la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$ , IDA y 2MeImH en la constitución del sólido en cuestión, parece lógico pensar que los dos grupos carboxilato de IDA desempeñan una función estructural diferente, por ejemplo, uno como monodentado y otro bidentado-puente entre dos átomos de Cu(II) o bien uno como ligando en una posición proximal (distancia Cu-O  $\sim 2.0 \text{ \AA}$ ) y otro en una posición apical o distal (CuO  $\sim 2.4 \text{ \AA}$ ) o tal vez una situación que abarque ambas suposiciones anteriores. No es posible optar por una de estas hipótesis sin grandes riesgos de caer en equívoco, pero parece razonable considerar la diferenciación de dos categorías de grupos carboxilato en el ligando IDA.

El espectro de reflectancia difusa del sólido con relación Cu/IDA/2MeImH = 1/1/2 (figura 35) muestra una banda d-d ligeramente asimétrica, con  $\bar{\nu}_{\text{max}} = 15.650 \text{ cm}^{-1}$  y hombro muy suave hacia  $17.700 \text{ cm}^{-1}$ , situando el baricentro de intensidad



**Figura 35:** Espectro de reflectancia difusa del sólido



hacia los  $16.000\text{ cm}^{-1}$ . Estos datos representan un desplazamiento hacia mayores frecuencias respecto a lo descrito para el sólido análogo con relación Cu/IDA/2MeImH = 1/1/1 (con  $\bar{\nu}_{\text{max}} = 14.600\text{ cm}^{-1}$  y baricentro de intensidad hacia  $15.360\text{ cm}^{-1}$ ) como cabe esperar de la entrada de un segundo ligando imidazólico entre los dadores más próximos al Cu(II), en sustitución de un átomo de oxígeno-carboxilato de IDA.

La Tabla 9 muestra un resumen de los datos de la banda d-d, deducidos a partir de los espectros de reflectancia difusa, para el Cu(II) y su tipo de coordinación (establecido por resultados cristalográficos) en complejos mixtos de cobre(II) con iminodiacetato y ligandos imidazólicos. De su examen se desprende una marcada semejanza para los complejos de igual relación Cu/IDA/ligando imidazólico 1/1/1 y 1/1/2. Sobre esta base puede pensarse que las estructuras de coordinación en ambos tipos estequiométricos de complejos no puede ser muy diferente. Parece así razonable suponer que el complejo aquí considerado deba formularse como  $[\text{Cu}(\text{IDA})\text{-}(\text{2MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  por analogía con la fórmula  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , establecida por resultados cristalográficos (23, 26 y I.2 en esta Memoria).

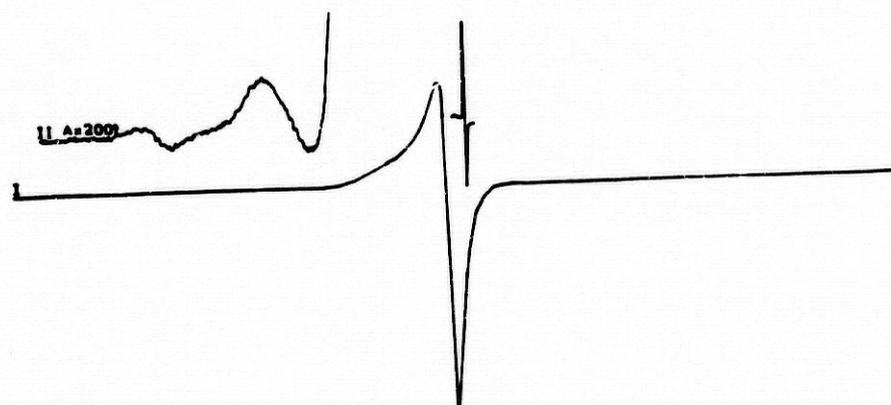
**TABLA 9. COMPARACION DE DATOS DE LA BANDA d-d ( $\text{cm}^{-1}$ ) Y DE LA COORDINACION DEL Cu(II) EN COMPLEJOS "MIXTOS" DE IMINODIACETATO (IDA) Y LIGANDOS IMIDAZOLICOS.**

	$\bar{\nu}_{\text{max}}$	Baricentro de intensidad	Coord.
Cu(IDA)(ImH).2H <sub>2</sub> O	14.180	14.180	(?)
[Cu(IDA)(5MeImH)].H <sub>2</sub> O	14.750	15.150	4+1
[Cu(IDA)(2MeImH)].1/2H <sub>2</sub> O	14.600	15.150	(?)
[Cu(IDA)(ImH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	16.075	16.500	4+1+1(di-
	17.275(h)		nuclear)
[Cu(IDA)(2MeImH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	15.650	16.000	(?)
	17.700(h)		

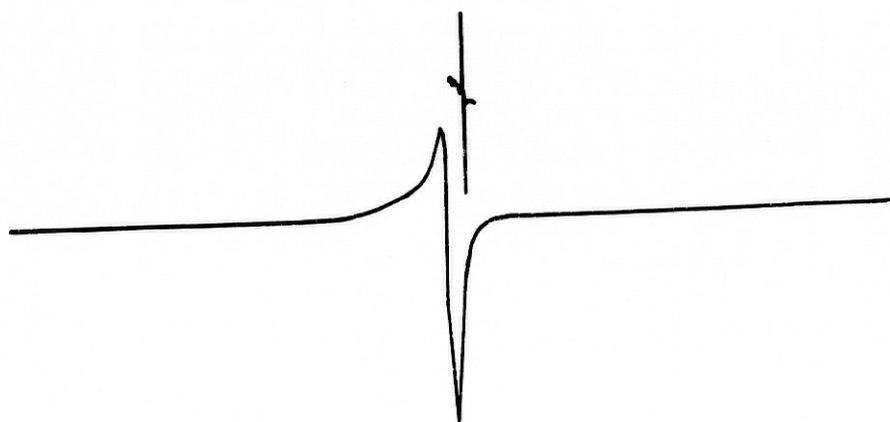
### Espectros de RSE y susceptibilidad magnética

La figura 36 muestra los espectros de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a 298 K y 77 K, que tiende a mostrarse como de tipo axial, con  $g_{\parallel} \approx 2.20$  y  $g_{\perp} = 2.05$  (menos se aproxima a un hábito quasiisotrópico, con un valor medio de  $g = 2.07$ ). Con amplificaciones ( $\times 200$ ) se aprecia, además, una débil señal a campo mitad ( $g \sim 4$ ) que se debe atribuir a la transición prohibida  $\Delta M_s = 2$ . Esta señal ha sido también observada en los espectros RSE del sólido dinuclear  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23, 26 y I.2 en esta Memoria) y se registra con frecuencia para complejos dinucleares de Cu(II) con la menor distancia entre átomos de cobre(II) vecinos de 4.4 a 5.5 Å. En el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , con espectro de RSE de tipo axial,  $g_{\parallel} = 2.23$  y  $g_{\perp} = 2.02$  a 298 K, la distancia internuclear Cu-Cu<sup>i</sup> es de 5.0295(3) Å. No obstante, la presencia de esta señal ha sido también registrada en espectros de RSE de sólidos de complejos de Cu(II) no dinucleares, sino polinucleares (cadenas) (59) o incluso mononucleares (60), con distancias Cu-Cu mayores que las indicadas (6~7 Å). En consecuencia, la detección de la señal a "campo mitad" ( $g \sim 4$ ) puede entenderse como sugerente de complejos dinucleares de cobre(II), aunque sin excluir categóricamente otras posibilidades.

a)



b)



**Figura 36:** Espectro RSE de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

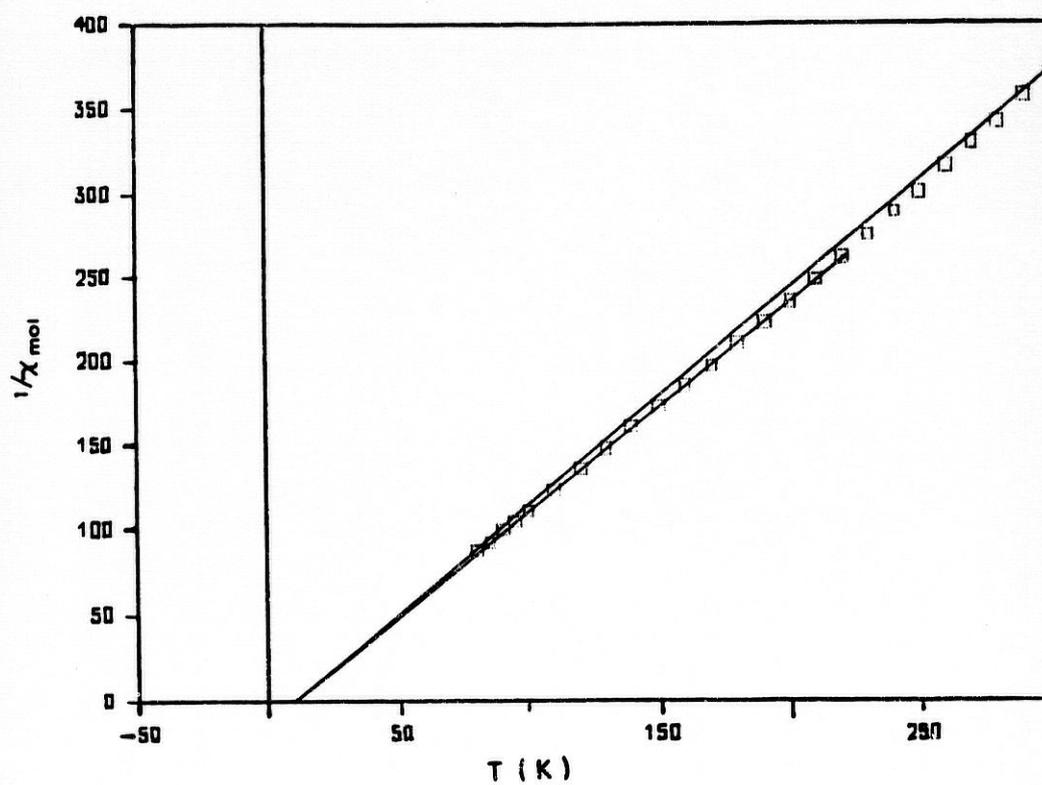
a) 298 K

b) 77 K.

La variación con la temperatura del inverso de la susceptibilidad magnética molar de  $[\text{Cu}(\text{IIA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , entre 80 y 300 K, tiene un comportamiento tipo Curie-Weiss, con  $C = 0.39 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  de Cu(II) y  $\theta = 8.65$  (figura 37). El momento atómico efectivo estimado para el Cu(II) en este sólido es de 1.76 M.B. También para el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se ha observado el seguimiento de la ley de Curie-Weiss (77 -298 K) con  $C = 0.39 \text{ K.uem.mol}^{-1}$  de Cu(II) y  $\theta = 11.7$ , estimándose  $\mu_{\text{efec}} = 1.65 \text{ M.B.}$  para el Cu(II) a 298 K, datos indicativos de cierta interacción magnética, aunque no demasiado intensa.

#### Estructura más probable

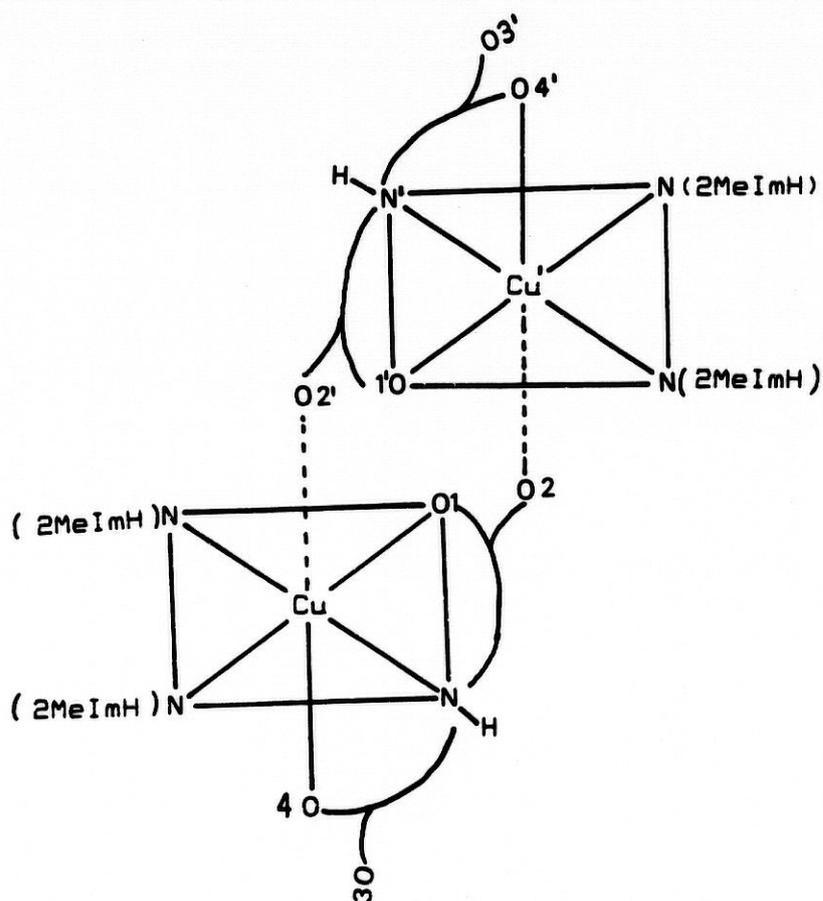
La información disponible es compatible y sugiere como más probable, para el sólido con relación  $\text{Cu}(\text{II})/\text{IDA}/2\text{MeImH} = 1/1/2$ , una estructura similar a la establecida, por el estudio cristalográfico, para  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Es decir, puede pensarse que el sólido en cuestión está constituido por una red de moléculas de agua (no coordinadas al metal) y de asociaciones dimeras  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2$ , de acuerdo con la fórmula estequiométrica de tetrahidrato, repetidas veces aludida. No obstante, a juzgar por la magnitud relativa del momento atómico efectivo, cabe pensar en que la menor de las distancias entre átomos de Cu(II) en



**Figura 37:** Variación con la temperatura (K) del inverso de la susceptibilidad magnética molar ( $1/\chi_{mol}$ ) para el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

$[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu_{\text{efec}} = 1.76$  M.B.) debe ser superior a la establecida para  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu_{\text{efec}} = 1.65$  M.B.,  $\text{Cu}-\text{Cu}^i = 5.029(1)$  Å).

La estructura de la entidad dinuclear o asociación dimérica del complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2$  podría esquematizarse como:



donde por analogía con  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2$ , se ha supuesto una conformación de las agrupaciones quelato  $\text{Cu}(\text{IDA})$  con una disposición casi perpendicular de sus dos anillos tipo metal-glicinato, que comparten el enlace  $\text{Cu}-\text{N}(\text{IDA})$ , y también, se ha asumido que la asociación dimérica se realiza mediante el oxígeno carboxilato,  $\text{O}(2)$  u  $\text{O}(2')$ , no implicado en el anillo quelato casi coplanar con el plano tetragonal de coordinación de cada átomo de cobre(II). No hay, por supuesto argumentos para descartar que la interacción o asociación de las semi-unidades  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]$  se llevase a cabo de forma parecida, pero aportando los átomos de oxígeno  $\text{O}(3)$  y  $\text{O}(3')$  a las interacciones débiles con los cobres adyacentes. Lo que si parece claro es que, en cualquier caso, la asociación de dos semiunidades  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]$  debe conducir a una distancia  $\text{Cu}-\text{Cu}'$  sensiblemente mayor que la establecida ( $5.0295(3)\text{\AA}$ ) para la entidad dimérica con imidazol no sustituido,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2$ , a juzgar, sobre todo, por la diferencia del momento atómico efectivo del cobre(II) en los sólidos correspondientes a ambos complejos (1.76 y 1.65 M.B., respectivamente). El origen de esta "diferencia" no puede esclarecerse desde el momento en que se desconoce la estructura del derivado de  $2\text{MeImH}$ . No obstante, el estudio cristalográfico del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23, 26) vino a confirmar las importantes restricciones estéricas que representan la cis-coordinación de dos moléculas  $\text{ImH}$  a un mismo átomo de cobre(II), que previamente se habían revelado en otros trabajos estructurales (35, 39). A esta circunstancia cabe ahora añadir el factor estérico que

debe representar la presencia del grupo metilo como sustituyente en posición-2 del anillo imidazólico. Cabe pensar que este factor estérico adicional no solo debe afectar a la cis-coordinación de dos moléculas de 2MeImH al mismo cobre(II), sino que puede esto repercutir de algún modo en la forma en que el N-H "pirrólico" de estos ligandos participe en enlaces de hidrógeno (y en el empaquetamiento del cristal) afectando también a la constitución de las entidades diméricas  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})_2]_2$ .

### III.5. CONSIDERACIONES FINALES.

Las estructuras de los sólidos  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})].0.37\text{H}_2\text{O}$  (24) y  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})].\text{H}_2\text{O}$  (52), con relación  $\text{Cu}/\text{IDA}/\text{ImH} = 1/1/1$  e incluidas en este trabajo, difieren notablemente de las aportadas con anterioridad para el complejo precursor  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43) -sin imidazol- y para el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (23, 26) -con relación  $\text{Cu}/\text{IDA}/\text{ImH} = 1/1/2$ - en que la conformación de los anillos cobre(II)-glicinato en la unidad quelato  $\text{Cu}(\text{IDA})$  es "casi coplanar" en los dos primeros casos y "casi perpendicular" en los dos últimos.

En un intento por racionalizar la influencia de ligandos con nitrógeno heterocíclico dador en la conformación de los anillos quelato de la agrupación  $\text{Cu}(\text{IDA})$ , recientemente, J. Niclós y cols. (61) han preparado y caracterizado cristalográficamente el compuesto (2,2'-bipiridina)(iminodiacetato)cobre(II) hexahidrato que, en razón de su estructura, puede también formularse como  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2,2'\text{-bipy})]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Los datos estructurales de este estudio complementan los de otro anterior (62) en que se aportan los resultados cristalográficos del sólido di- $\mu$ -4,4'-bipiridina bis(iminodiacetato)dicobre(II) hexahidrato,  $[\text{Cu}_2(\text{IDA})(4,4'\text{-bipy})].6\text{H}_2\text{O}$ . Curiosamente estos sólidos difieren también en la conformación casi perpendicular (61) o casi coplanar (62) de los anillos quelato de la agrupación  $\text{Cu}(\text{IDA})$  en función de la

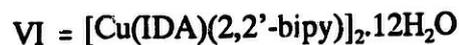
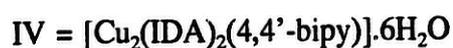
relación Cu/IDA/(ligando con N-heterocíclico dador) = 1/1/2 o 1/1/1, respectivamente.

Los datos de la Tabla 10 incluyen una serie de "iminodiacetatos de cobre(II)", donde el átomo de cobre(II) adopta una coordinación tipo 4+1 (compuesto III), auxiliada a veces por un enlace adicional de semi-coordinación (V) o por una débil interacción Cu...O (IV y VI) o bien una coordinación octaédrica tetragonalmente alargada, tipo 4+2 (I y II). Los datos de esta tabla revelan también que los complejos con relación Cu/IDA/N-heterocíclico = 1/1/1 (II a IV) tienen configuración casi coplanar de los anillos quelato en la agrupación Cu(IDA), mientras que ambos ejemplos con relación Cu/IDA/N-heterocíclico = 1/1/2 tienen una conformación "casi perpendicular" de los anillos en la agrupación Cu(IDA), análoga a la descrita para el diacuo-complejo (I, sin ligando con N-heterocíclico dador). La conformación "casi coplanar o casi perpendicular" de los anillos quelato de la agrupación Cu(IDA) guardan una correlación cuando menos curiosa con la distancia del enlace Cu(II)-N(IDA) menor o mayor de 2.00(1) Å, para los compuestos de la Tabla 10.

Los datos de la Tabla 10 admiten las observaciones generales siguientes. En primer lugar, en los compuestos con relación Cu/IDA/N-heterocíclico = 1/1/1 (II a IV) la entrada del ligando con N-heterocíclico dador se produce siempre en disposición trans respecto al enlace Cu-N(IDA), lo que debe causar un efecto

**TABLA 10. CONFORMACION DE LOS ANILLOS QUELATO Y DISTANCIA DEL ENLACE Cu-N(IDA) EN EL COMPLEJO DIACUA(IMINO-DIACETATO)COBRE(II) Y EN DERIVADOS CONTENIENDO LIGANDOS CON NITROGENO HETEROCICLICO COMO DADOR.**

Compuesto*	Conformación de anillos quelato en Cu(IDA)**	Distancia Cu-N(IDA)	Ref.
I	⊥	2.014(3)	(43)
II	-	1.977(7)	(24)
III	-	1.99(1)	(52)
IV	-	1.994(4)	(62)
V	⊥	2.049(1)	(23,26)
VI	⊥	2.05(1)	(61)
		(valor medio)	



\*\* ⊥ = "casi perpendicular"

- = "casi coplanar"

trans-estabilizante que "acorta" este último enlace por debajo de un valor de distancia crítico (2.00(1) Å) y promueve la adopción de una conformación casi coplanar de los anillos quelato de la agrupación Cu(IDA), que, junto al N-heterocíclico dador, completa la coordinación tetragonal del cobre(II). En efecto, el acortamiento de la distancia Cu-N(IDA) debería producir un incremento de las tensiones en el hipotético anillo quelato que se produciría por coordinación de un oxígeno carboxilato en una posición apical (distal, con Cu-O de 2.25 a 2.45 Å) del cobre(II). Por consiguiente, el acortamiento de la distancia Cu-N(IDA) debe inducir a que el ligando IDA ocupe tres posiciones proximales (coplanares) del entorno del cobre(II), dando enlaces Cu-N y Cu-O (dos) de ~2.0 Å.

Segundo, en los compuestos con relación Cu/IDA/N-heterocíclico = 1/1/2, con dos N-heterocíclicos procedentes de ligandos univalentes (ImH) o de un quelante bidentado (2,2'-bipy), la coordinación de un segundo nitrógeno heterocíclico dador se hace invariablemente en cis respecto al primero, en el plano tetragonal que contiene el enlace Cu-N(IDA), lo que limita las posibilidades de IDA en dicho plano a la ocupación de solo dos posiciones del entorno del Cu(II), induciendo al quelante tridentado IDA a formar dos anillos quelato casi perpendiculares. Esta función quelante de IDA supone, asimismo, la satisfacción de dos posiciones proximales (ecuatoriales) y una posición distal(axial) del entorno del cobre(II), es decir, dando

dos enlaces (Cu-N y Cu-O<sub>2</sub>) de  $\sim 2.0$  Å y un tercero (Cu-O<sub>3</sub>) de 2.2 - 2.4 Å. La relajación de uno de los anillos quelato en la agrupación Cu(IDA) debe acompañarse de un significativo alargamiento del enlace Cu-N(IDA) por encima de un valor crítico (2.00(1) Å), como se observa para los compuestos V y VI en la Tabla 10.

Las preferencias coordinantes observadas por el primer ligando N heterocíclico "entrante" por la posición trans respecto al enlace Cu-N(IDA) no parecen respetarse por el agua. La estructura cristalina del sólido [Cu(IDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (43) -ver fig. 13- muestra la coordinación en trans respecto al enlace Cu-N(IDA), de un oxígeno carboxilato de una unidad adyacente (Cu-O(3')) de 1.961(3) Å, mientras las moléculas de agua se coordinan en cis respecto al enlace Cu-N(IDA) ocupando una posición ecuatorial o proximal (Cu-OW(1) = 1.991(3) Å) y otra distal o axial (Cu-OW(2) = 2.0410(3) Å). En este complejo, sin ligando N-heterocíclico dador, la configuración de los anillos quelato en la entidad quelato Cu(IDA) es casi perpendicular y resulta interesante observar que, también en este caso, la distancia Cu-N(IDA) es mayor de 2.00(1) Å.

El valor crítico referido para el enlace Cu-N(IDA), para los complejos de la Tabla 10 no tiene porqué aceptarse como definitivo o de validez general, por lo que los resultados del presente estudio pueden, entre otras posibilidades, ampliarse al estudio de complejos de Cu(II) con otros quelantes que generen agrupaciones

Cu(II)DA N- o C-sustituidas y con heterociclos con N-dador como los referidos y otros muchos más.

## **CONCLUSIONES**

Sobre la base de los antecedentes y de los resultados y la discusión del presente estudio, se alcanzan las siguientes conclusiones:

1. Por recristalización del sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de sus disoluciones en metanol anhidro caliente se aíslan cristales poliédricos azules de un nuevo producto que, de acuerdo con su estudio cristalográfico, responde a la composición metanol(imidazol)(iminodiacetato)cobre(II)0.37 hidrato,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ . Este sólido es claramente sensible a la humedad ambiental.
2. Por reacción estequiométrica de hidroxicarbonato de cobre(II) con ácido iminodiacético y 2-metil- o 4-metil-imidazol (2MeImH o 4MeImH) o de diacua(iminodiacetato)cobre(II) con los citados imidazoles metil-sustituídos, en medios acuosos, se aíslan sólidos cristalinos hidratados con relación cobre(II)/iminodiacetato/ligando imidazólico = 1/1/1. La reacción de 2-metil-imidazol (en exceso) con diacua(iminodiacetato)cobre(II) permite también aislar un sólido con relación  $\text{Cu}(\text{II})/\text{IDA}/(2\text{MeImH}) = 1/1/2$ , mientras que todos los ensayos realizados con exceso de 4-metil-imidazol en vez de 2-metil-imidazol, para preparar un sólido de equivalente estequiometría, resultaron infructuosos, hecho que se atribuye a las repercusiones de la tautomería

4-metil-/5-metil-imidazol en su coordinación a la entidad quelato Cu(IDA).

3. El estudio cristalográfico de  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$  revela, además de su composición, que se trata de un cristal monoclinico, del grupo espacial  $P2_1$ , integrado por cadenas polinucleares en zig-zag de unidades del complejo y moléculas de agua, cuyas posiciones están parcialmente ocupadas al azar de acuerdo con la fórmula establecida. Las cadenas en zig-zag  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$  están reforzadas por un enlace de hidrógeno intra-cadena entre el grupo N-H de un ligando IDA y un átomo de oxígeno ( $\text{O}4^b$ ) del ligando IDA de la unidad adyacente. El grupo N-H de ImH y probablemente el grupo O-H de  $\text{CH}_3\text{OH}$  establecen enlaces de hidrógeno inter-cadenas con oxígenos de IDA.
  
4. En el complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})]_n$ :
  - a) El átomo de cobre(II) presenta una coordinación octaédrica alargada, tipo 4+2, donde el plano tetragonal lo constituyen el átomo de nitrógeno piridínico ( $\text{N}13$ ) del imidazol y el átomo de nitrógeno (N) y dos átomos de oxígeno carboxilato ( $\text{O}1$  y  $\text{O}4$ ) del quelante tridentado IDA. Un oxígeno carboxilato ( $\text{O}3^b$ ) de un ligando IDA adyacente y el oxígeno ( $\text{O}21$ ) de la molécula de

metanol, con enlaces trans-axiales típicamente más largos, completan la hexacoordinación del metal.

- b) La molécula de imidazol, estrictamente plana, se coordina en trans al nitrógeno amínico de IDA y como ligando dador- $\sigma$ , sin contribución  $\pi(\text{Cu(II)} \leftarrow \text{ImH})$  de retrodonación, a juzgar por el considerable ángulo diedro ( $36.8^\circ$ ) que define con el plano tetragonal de coordinación del cobre(II).
- c) La función de ligando quelante tridentado se realiza constituyendo dos anillos quelato, tipo glicinato-cobre(II), casi coplanares (ángulo diedro entre planos medios  $\phi = 15.5(3)^\circ$ , a diferencia de la conformación "casi perpendicular" de estos anillos en los sólidos  $[\text{Cu(IDA)(H}_2\text{O)}_2]$  ( $\phi = 73^\circ$ ) y  $[\text{Cu(IDA)(ImH)}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\phi = 83^\circ$ ).
5. El estudio cristalográfico del sólido obtenido de mezclas Cu(II)/IDA/4-metilimidazol = 1/1/1 a 4 revela que se trata del monohidrato del "isómero remoto",  $[\text{Cu(IDA)(5MeImH)}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ . El cristal está constituido por cadenas indefinidas en zig-zag de unidades del complejo y moléculas de agua no coordinadas al cobre(II). La estabilidad de estas cadenas está también reforzada por enlaces de hidrógeno

intra-cadena entre el grupo N-H de un ligando IDA y un oxígeno carboxilato (O3<sup>i</sup>) del IDA de una unidad adyacente. El grupo N-H "pirrónico" de 5MeImH forma enlace de hidrógeno con un oxígeno carboxilato de un ligando IDA de otra cadena de complejo.

6. En el complejo [Cu(IDA)(5MeImH)]<sub>n</sub>:
- a) La coordinación del cobre(II) es de pirámide de base cuadrada, distorsionada (tipo 4+1) que la integran el átomo (N10) piridínico de 5MeImH y tres átomos (N1, O1 y O3) de un mismo ligando IDA (tridentado), que definen la base, y un oxígeno carboxilato (O4<sup>i</sup>) del IDA de una unidad adyacente, como dador apical, a una distancia del cobre(II) típicamente mas larga (2.41(1) Å).
  - b) La coordinación del ligando imidazólico, en el complejo considerado, se lleva a cabo sola y exclusivamente en la forma tautómera 5-metil-imidazol. También el ligando 5MeImH actúa como dador-σ, dando un enlace Cu-N(10) sensiblemente corto (1.926(7) Å) respecto a los datos de compuestos relacionados y en trans respecto al enlace Cu-N(IDA).
  - c) Asimismo, la conformación de los anillos quelato de la entidad Cu(IDA) es "casi coplanar", con un ángulo diedro entre sus planos medios ( $\phi = 13.6^\circ$ ) muy

similar al correspondiente ángulo diedro en el sólido  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ , pero en manifiesto contraste con la disposición "casi perpendicular" de estos anillos quelato en  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]$  y en  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{ImH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- d) Las propiedades térmicas, espectrales y magnéticas investigadas se explican convenientemente en base a la estructura cristalina del compuesto y otros datos aportados por la bibliografía para compuestos análogos.
7. Del sistema  $\text{Cu}(\text{II})/\text{IDA}/2\text{MeImH} = 1/1/1$  se aíslan cristales de (2-metilimidazol)(iminodiacetato)cobre(II) trihidrato,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sólido que pierde agua en ambientes secos o por calentamiento (65-90°C) para dar un hemihidrato,  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , que es estable a temperatura ambiente y se deshidrata entre 125 y 145°C. En base a las propiedades térmicas, espectrales y magnéticas, se propone para el complejo  $[\text{Cu}(\text{IDA})(2\text{MeImH})]$ , como más probable una estructura similar a la establecida para  $[\text{Cu}(\text{IDA})(5\text{MeImH})]$ , con entorno de pirámide de base cuadrada, alargada (tipo 4+1) para la coordinación del cobre(II).

8. Para el sólido con relación  $\text{Cu(II)/IDA/2MeImH} = 1/1/2$ , los datos analíticos y las propiedades térmicas, espectrales y en particular, magnéticas investigadas sugieren, como mas probable, la fórmula dimérica  $[\text{Cu(IDA)(2MeImH)}_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , con una estructura para el complejo similar a la estructura para las unidades dinucleares  $[\text{Cu(IDA)(ImH)}_2]_2$  en el cristal de su forma dihidrato, pero con una distancia internuclear entre dos átomos de cobre(II) más próximos significativamente mayor que la correspondiente al sólido análogo con imidazol ( $5.0295(3) \text{ \AA}$ ). Esta diferencia debe tener su origen en las repercusiones del factor estérico del sustituyente 2-metilo en el anillo imidazólico, sobre la coordinación de dos ligandos 2MeImH a un mismo cobre(II), y en la constitución del propio cristal del compuesto.
9. Los datos estructurales aportados en el presente estudio y los publicados para (di- $\mu$ -4,4'-bpiridina)bis(iminodiacetato)dicobre(II) hexahidrato, con relación  $\text{Cu(II)/IDA/N-heterocíclico} = 1/1/1$ , revelan que la entrada preferente del ligando con nitrógeno heterocíclico dador en la posición trans al enlace Cu-N(IDA) debe causar un efecto trans-estabilizante que acorta este último enlace ( $\leq 2.00(1) \text{ \AA}$ ) y promueve la adopción de una configuración "casi coplanar" de los anillos quelato en la agrupación Cu(IDA).

10. La conclusión anterior permite también, racionalizar la configuración "casi perpendicular" de los anillos quelato de la agrupación Cu(IIA) en los sólidos  $[\text{Cu(IIA)(ImH)}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu(IIA)(2,2'-bipy)}]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , con relación Cu(II)/IIA/N-heterocíclico dador = 1/1/2 y aportados por la bibliografía, sobre la base de que la entrada de un segundo átomo de nitrógeno heterocíclico dador en cis respecto al primero, en el plano tetragonal de coordinación del cobre(II), impone la conformación "casi perpendicular" de los anillos quelato en la agrupación Cu(IIA), con una relajación del enlace Cu-N(IIA) por encima de un valor crítico que, para los sólidos considerados, es 2.00(1) Å.

**BIBLIOGRAFIA**

- 1.- B.J. HATHAWAY y D.E. BILLING, *Coord. Chem. Rev.*, 5, 143 (1970).
- 2.- H. SIGEL (edit.), "Metal Ions in Biological Systems", Marcel Dekker, Based-New York, 1973-1992 (cont.) vols. 1 a (continua).
- 3.- B.J. HATHAWAY, "Copper" Cap. 53 en vol. 5 de "Comprehensive Coordination Chemistry", G. WILKINSON, R.D. GILLARD y J.A. Mc CLEVERTY (Edts.) Pergamon Press, Oxford, 1987.
- 4.- B.J. HATHAWAY, *Struct. Bonding*, 57, 55 (1984).
- 5.- "Properties of Copper", Vol. 12 en ref. 2 (1981).
- 6.- "Copper Proteins", Vol. 13 en en ref. 2 (1981).
- 7.- T.G. SPIRO (Edit.) "Copper Proteins", Vol. 3 en "Metal Ions in Biology Series", Wiley-Interscience, New York, 1981.

- 8.- G. MALMSTROM, "Some Aspects of Structure and Function in Copper Containing Oxidases", Cap. 3 en "New Trends in Bioinorganic Chemistry", R.J.P. Williams y J.R.R. Frausto da Silva (Edits.), Academic Press, London, 1978.
- 9.- R.B. MARTIN, "Complexes of  $\alpha$ -Amino Acids with Chelatable Side Chain Donor Atoms", Cap. 1 del Vol. 9 (1979) en ref. 2.
- 10.- R.P. MARTIN, M.M. PETTIT-RAMEL y J.P. SCHARFF, "Mixed Ligand in Metal Ion Complexes of Amino Acids and Peptides", Cap. 1 del Vol. 2 (1973) en ref. 2.
- 11.- H. SIGEL, "Structural Aspects of Mixed-Ligand Complex Formation in Solution", Cap. 2 del Vol. 2 (1973) en ref. 2.
- 12.- R.F. JAMESON, "Coordination Chemistry of Copper with Regard to Biological Systems", Cap.1 en ref. 5.
- 13.- J. BERTINI y A. SCOZZAFAVA, "Copper(II) as Prove in Sustituted Metalloproteins", Cap. 2 en ref. 5.

- 14.- R.J. SUNDBERG y R.B. MARTIN, *Chem.Rev.*, 73, 471 (1974).
- 15.- H.C. FREEMAN, *Adv. Protein Chem.*, 22, 257 (1967).
- 16.- J. ISRAELI y H. SAULNIER, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 482 (1968).
- 17.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, J.M. GONZALEZ PEREZ  
y J. NICLOS GUTIERREZ, *Acta Crystallogr.*, C41, 1739 (1985).
- 18.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, J.M. GONZALEZ PEREZ,  
S. GONZALEZ GARCIA y J.NICLOS GUTIERREZ, *Inorg. Chem.*, 26, 2365  
(1985).
- 19.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, J.M. GONZALEZ PEREZ  
y J.NICLOS GUTIERREZ, *Inorg. Chem.*, 1227 (1988).
- 20.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, E. ABARCA GARCIA, J.  
NICLOS GUTIERREZ y M.F. GARDETTE, *Inorg. Chim. Acta*, 175, 155 (1990).

- 21.- J.M. GONZALEZ PEREZ, J.NICLOS GUTIERREZ, NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT y M. WINTEMBERGER, *Inorg. Chim. Acta*, 184, 243 (1991).
- 22.- J.M. GONZALEZ PEREZ, NGUYEN-HUY DUNG, J.NICLOS GUTIERREZ, B. VIOSSAT y M.L. VICENTE GELABERT, *Inorg. Chim. Acta*, 166, 115 (1989).
- 23.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, A.G. SICILIA ZAFRA, J.M. GONZALEZ PEREZ y J. NICLOS GUTIERREZ, *Inorg. Chim. Acta*, 169, 9 (1990).
- 24.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, J.M. GONZALEZ PEREZ, J. NICLOS GUTIERREZ y M.F. GARDETTE, *Inorg. Chim. Acta*, 174, 145 (1990).
- 25.- NGUYEN-HUY DUNG, B. VIOSSAT, A. BUSNOT, M.E. ABARCA GARCIA, J.M. GONZALEZ PEREZ y J. NICLOS GUTIERREZ, *Acta Crystallogr.*, C49, 19 (1993).

- 26.- A.G. SICILIA ZAFRA, "Complejos mixtos de cobre(II) con imidazol y (N-Carboximetil)glicinato(2-) en estado sólido", Tesina de Licenciatura, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada 1989.
- 27.- J.A. FEE, "The Copper/Zinc Superoxide Dismutase", Cap. 8 en ref. 6.
- 28.- J.S. RICHARDSON, K.A. THOMAS y D.C. RICHARDSON, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 986 (1975) y *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 72, 1349 (1975).
- 29.- P. COLMAN, H.C. FREEMAN, J.M. GUSS, M. MURATA, V.A. NORRIS, J.A. RAMSHAW y M.P. VENKATAPPA, *Natura*, 272, 319 (1978).
- 30.- E.T. ADMAN, R.E. STENKAMP, L.C. SIEKER y L.H. JENSEN, *J. Mol. Biol.*, 123, 35 (1978).
- 31.- D.L. Mc FADDEN, A.T. Mc PHAIL, P.M. GROSS, C.D. GARNER y F.M. MABBS, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 263 (1975).

- 32.- T. GLOWIAK y I. WNEK, Acta Crystallogr., C 41, 324 (1985).
- 33.- T. GLOWIAK y I. WNEK, Acta Crystallogr., C 41, 507 (1985).
- 34.- W. VREUGDENHIL, P.J.M.W.L. BRIKER, R.W.M. TEN HOEDT, G.C. VERS  
CHOR y J. REEDIJK, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 429 (1984).
- 35.- H. OKAWA, M. MIKURIYA y S. KIDA, Bull. Chem. Soc. Jap., 56, 2142 (1983).
- 36.- K. MIKI, S. KAIDA, M. SAEDA, K. YAMAMOTA, N. KASAI, M. SATO, J.I.  
KAKAYA, Acta Crystallogr., C 42, 1004 (1986).
- 37.- L. ANTOLINI, G. MARCOTRIGLIANO, L. MENAUBE, G.C. PELLACANI  
y M. SALADINI, Inorg. Chem., 21, 2263 (1982).
- 38.- L. ANTOLINI, G. MARCOTRIGLIANO, L. MENAUBE, G.C. PELLACANI,  
M. SALADINI y M. SOLA, Inorg. Chem., 24, 3621 (1985).

- 39.- D.J. BELL, H.C. FREEMAN, A.M. WOOD, R. DRIVER y W.R. WALKER, J. Chem. Soc., Sec. D, 1441 (1969).
- 40.- S.V. DESHPANDE y T.S. SRIVASTAVA, Polyhedron., 2, 761 (1983).
- 41.- L.P. BATTAGLIA, A. BONAMARTINI CORRADI, G. MARCOTRIGIANO, L. MENAUBE y G.C. PELLICANI, Inorg. Chem., 22, 1902 (1983).
- 42.- C.M. GRAMACOLI y R.E. MARSH, Acta Crystallogr., 21, 594 (1966).
- 43.- A. PODDER, J.K. DATTAGUPTA, N.N. SAHA y W. SAENGER, Acta Crystallogr., B 35, 53 (1979).
- 44.- J.P. COSTES, F. DAMAN y J.P. LAURENT, Inorg. Chem., 30, 1887 (1991) y sus referencias.
- 45.- R.E. SHEPHERD, T.J. LORUS, R.R. KOEPEL, R. HEDGE y J.S. MISTRY, Inorg. Chim. Acta, 171, 139 (1990).

- 46.- N. WALKER, D. STUART, Acta Chystallogr., A 39, 158 (1983).
- 47.- C.M. SHELDRIK, "SHELXS86, A program for the solition of structures from X-ray diffraction data", University of Göttingen, Alemania, 1986.
- 48.- W.H. ZACHARIASEN, Acta Crystallogr., 16, 1139 (1963).
- 49.- W.C. HAMILTON y J.A. IBERS (Editores). "International Tables for X-ray Crystallography". Vo. IV., p. 99, 140. Birmingham: Kynocch Press, 1974 (Distribuidas en la actualidad por Academic Publishers, Dordrecht).
- 50.- B.A. FRENZ, "The Enraf Nonius CAD-4-SDP. A realtime system for current data collection and crystal structure solution". En "Computing in Crystallography", editado por H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld y G.C. Bassi, Deft Univ. Press, 1976.
- 51.- E. KELLER, "SCHAKAL, Program for plotting molecular and Crystal structures". University of Friburg, Germany, 1988.

- 52.- A. CASTIÑEIRAS, A. BUSNOT, M.E. ABARCA GARCIA, A.G. SICILIA ZAFRA, J.M. GONZALEZ PEREZ y J. NICLOS GUTIERREZ, *Inorg. Chim. Acta*, remitido (1993).
- 53.- S.K. MANDAL, L.K. THOMPSON, K. NAG, J.P. CHARLAND y E.J. GABE, *Com. J. Chem.*, 65, 2815 (1987) y algunas de sus referencias.
- 54.- E. BULITTA, U. CASELLATO, P. GERREIRO, P.A. VIGATO y R. GRAZIANI, *Inorg. Chim. Acta*, 134, 13 (1987).
- 55.- C.B. CASTELLANI, O. CARNAGO y A. CODA, *Acta Crystallogr.*, C44, 267 (1988).
- 56.- Y. NISHIDA y K. TAKAHASHI, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 691 (1988).
- 57.- L.L. BOSER y E. SINN, *Inorg. Chim. Acta*, 142, 197 (1988).
- 58.- W.B. GWENTHER, "Quantitative Chemistry: Measurements and equilibrium", Addison-Wesley Pub., Massachusetts, 1968.

- 59.- M. TULVE, M. VERDAGUER, J. FAUS, F. TINTI, J.MORATAL, A. MONGE y E. GUTIERREZ-PUEBLA, *Inorg. Chem.*, 26, 3520 (1990).
- 60.- X. SOLANS, M. AGUILO, A. GLEIZES, F. FAUS, M. JULVE y M. VERDAGUER, *Inorg. Chem.*, 29, 775 (1990).
- 61.- A. CASTIÑEIRAS, M.E. ABARCA, I. de la CUEVA, J.M. GONZALEZ y J. NICLOS, *J. Coord. Chem.*, en prensa (1993).
- 62.- XU DUANJUN, CHENG CHAORUNG, XU YUANZHI y ZHUO KANGJINJ, *JIGAN XUAXUE*, 6, 106 (1987).