



Universidad de Granada  
Facultad de Farmacia  
Departamento de Química Inorgánica

**NUEVOS QUELATOS DE COBRE(II) CONTENIENDO COLIGANDOS  
HETEROCICLOS NITROGENADOS: ESTUDIO ESTRUCTURAL**

**HANAN EL BAKKALI**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA  
TESIS DOCTORAL**

Granada, 4 de diciembre de 2013

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Hanan El Bakkali  
D.L.: GR 1048-2014  
ISBN: 978-84-9028-964-8



**NUEVOS QUELATOS DE COBRE(II) CONTENIENDO COLIGANDOS  
HETEROCICLOS NITROGENADOS: ESTUDIO ESTRUCTURAL**

Memoria de Tesis Doctoral presentada por  
**Dña. HANAN EL BAKKALI**  
para optar al  
Grado de Doctora por la Universidad de Granada

Granada, 4 de diciembre de 2013.

Fdo.: Hanan El Bakkali

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Dr. Juan Niclós Gutiérrez

Dra. Josefa María González Pérez

Catedrático de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada

Catedrático de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada

Dr. Duane Choquesillo Lazarte  
Investigador contratado en el Laboratorio de Estudios Cristalográficos,  
IACT-CSIC (Granada)





La doctoranda HANAN EL BAKKALI y los directores de la tesis; JUAN NICLÓS GUTIÉRREZ, JOSEFA MARIA GONZALEZ PÉREZ y DUANE CHOQUESILLO LAZARTE, declaran, bajo su responsabilidad, que el trabajo ha sido realizado por la doctoranda con la supervisión de los directores de la tesis y que, hasta donde su conocimiento alcanza, se han respetado los derechos de otros autores a ser citados, cuando se han utilizado sus resultados o publicaciones.

Granada, 4 de diciembre de 2013.

#### DIRECTORES DE LA TESIS

Juan Niclós Gutiérrez    Josefa María González Pérez    Duane Choquesillo Lazarte

#### DOCTORANDA

Hanan El Bakkali



Intentaré resumir en unas líneas la gratitud que siento hacia todas las personas que han estado presentes durante esta etapa de la Tesis Doctoral, permitiendo que hoy deje de ser un sueño, para pasar a ser una realidad.

En primer lugar, mi agradecimiento más sincero al Prof. Juan Niclós Gutiérrez, por toda su ayuda y sabios consejos. Le agradezco que me haya abierto. hace ya cinco años, las puertas de su Grupo de investigación, dándome la oportunidad de desarrollar una Tesis Doctoral, y de tener una visión más amplia del mundo de investigación.

Me gustaría dar las gracias de una manera muy especial a la Prof. Josefa María González Pérez, por su ayuda y apoyo inestimables, por sus consejos, su orientación y disponibilidad en la realización del presente trabajo.

Gracias, Juan y Pepa, por vuestro cariño, amistad y enorme paciencia; muchas gracias por haberme dedicado vuestro tiempo y por haberme hecho la vida mucho más fácil, durante la fase final de este trabajo. Sin vosotros, este no hubiera sido posible.

Al Dr. Duane Choquesillo Lazarte, por su disponibilidad, su dedicación, sus consejos y, sobre todo, por su colaboración en este trabajo. Gracias por su disposición siempre cuando la he necesitado

En esta misma línea, resulta del todo necesario señalar que la colaboración de Alfonso Castiñeiras ha permitido la elaboración de esta Tesis Doctoral. Le agradezco su disponibilidad, apoyo e inestimable ayuda.

Quiero expresar mi agradecimiento, más específico, al Dr. Antonio Matilla (Nono) por su cercanía, sus consejos y ayuda incondicional

A la Dr. Alicia Domínguez Martín; desde que me incorporé al Departamento ha mostrado su disposición incondicional. Gracias por su ayuda y apoyo, por su saber ser y saber estar en todos los frentes, y lo más importante, por su amistad.

También quiero expresar mi agradecimiento a los compañeros con los que he compartido mi espacio de trabajo, por su apoyo incondicional en todos los frentes, por no dejarme sentir que estoy fuera de mi tierra en ningún momento. A Almudena, por su acogida desde el momento que aterrice en las tierras granadinas, gracias por su amistad. A Inma Velo por ser mi gran amiga; muchas gracias por calmar mis inquietudes tanto en el trabajo como en lo personal, por cederme su tiempo y, sobre todo, por su enorme paciencia en mis momentos insoportables. A Ricardo, Manolo, Queca, D. Antonio, Alejandro y Pilar, por compartir buenos momentos y por crear un ambiente único. A mis nuevas compañeras, Inma Pérez, Ana y Marina; aunque no hemos compartido todo el tiempo de este trabajo, pero habéis sabido crear un ambiente muy especial para mí. A María Eugenia, por su amistad y por las risas que nos llegan desde el Departamento de Química Farmacéutica y Orgánica. Gracias por los momentos compartidos y por estar presente cuando la he necesitado. Gracias a todos, por ser mi familia aquí, en España, lo que me hace sentir una persona muy afortunada.

Al Prof. Luis Lezama, del Departamento de Química inorgánica en la universidad del País Vasco, por su contribución en las medidas de EPR y susceptibilidad magnética, recogidas en esta Tesis.

Al Centro de Instrumentaciones Científicas de la universidad de Granada. En especial a D. José Romero Garzón, a D. Alfredo Molina Quesada, y al Dr. Miguel Ángel Salas Peregrín, cuyas contribuciones han hecho posible este trabajo.

A mis Profesores de La Facultad de Ciencias de Tetuán (Marruecos) y, en especial, al Prof. Ahmed Ibn Mansour, por su apoyo, amistad y sobre todo por recomendarme la investigación.

Al Ministerio de Asuntos Exteriores de España, por la concesión de una beca predoctoral AECID (Agencia Española de Cooperación Internacional para Desarrollo) y a la Junta de Andalucía y a la Universidad de Granada, por la financiación al grupo “Complejos de metales de transición con interés bioinorgánico y/o terapéutico” (FQM-283). Sin estas ayudas, este trabajo realizado, habría sido imposible.

Por último, expreso mi más profundo agradecimiento a toda mi familia. Gracias a mis padres, por su confianza y por haberme enseñado como seguir para delante, y a

mis hermanos, por ser como son. A mis dos maravillosos sobrinos, por llegar a mi vida, estando haciendo este presente trabajo.

Y a aquellas personas que han estado presentes en mi camino y, aunque ya no estén, por haber puesto su granito de arena, para que hoy sea quién y cómo soy....

En Granada, a 4 de Diciembre de 2013.

Hanan El Bakkali



## INDICE





<i>Preámbulo</i>	1
Abreviaturas	5
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	9
<b>2. OBJETIVOS</b>	39
<b>3. EXPERIMENTAL Y MÉTODOS</b>	47
<b>3.1. Síntesis de ligandos y de los compuestos utilizados</b>	49
<b>3.1.a. Síntesis del ácido N-(1-naftil)iminodiacético, H<sub>2</sub>NamiDA</b>	49
<b>3.1.b. Síntesis del compuesto binario [Cu(1NamIDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (1N)</b>	50
<b>3.1.c. Síntesis de compuestos ternarios</b>	51
<b>3.2. Caracterización de los compuestos</b>	51
<b>3.2.a. Estudio cristalográfico y resolución estructural por difracción de rayos X</b>	51
<b>3.2.b. Otras técnicas experimentales</b>	53
<b>4. RESULTADOS SOBRE COMPLEJOS METÁLICOS CONTENIENDO MALONATOS</b>	55
<b>4.1. Complejos metálicos con malonato</b>	58
<b>4.2. Complejos metálicos con bencilmalonato</b>	91
<b>5. RESULTADOS SOBRE COMPUESTOS CONTENIENDO EL QUELANTE TRANS-1,4-CICLOHEXANODIAMINOTETRAACETATO, 1,4-CDTA</b>	123
<b>5.1. Quelatos de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo coligandos que aportan un dador N-heterocíclico a cada centro metálico</b>	125
<b>5.1.a. Compuesto binario de cobre(II) y trans-1,4-CDTA</b>	126
<b>5.1.b. Compuestos ternarios 2C a 8C de cobre(II) y trans-1,4-CDTA</b>	132
<b>5.1.c. Isomería de enlace 4/5-metilimidazol sin precedentes en una molécula compleja dinuclear de cobre(II)</b>	179
<b>5.1.d. Consideraciones generales acerca del quelato de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo, además, coligandos que aportan un dador N-heterocíclico a cada centro metálico</b>	190
<b>5.2. Quelatos de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios</b>	191

<b>conteniendo dos dadores N-heterocíclicos por cada centro metálico</b>	
<b>5.2.a.</b> <i>Estructura y propiedades de compuestos ternarios conteniendo dos dadores con N-heterocíclicos por cada centro metálico</i>	192
<b>5.2.b.</b> <i>Consideraciones generales sobre quelatos de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo dos dadores con N-heterocíclico por cada centro metálico</i>	223
<b>5.3. Quelatos de Cu(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo citosina (Hcyt) e isocitosina (Hicyt)</b>	225
<b>5.3.a.</b> <i>Derivados con citosina</i>	225
<b>5.3.b.</b> <i>Derivados de isocitosina</i>	246
<b>5.3.c.</b> <i>Consideraciones sobre quelatos de Cu(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo citosina (Hcyt) e isocitosina (Hicyt)</i>	252
<b>5.4. Polímeros de coordinación conteniendo la forma bis-zwiteriónica de 1,4-H<sub>2</sub>CDTA como ligando puente</b>	253
<b>5.4.a.</b> <i>Polímeros 1D isotípicos de cobalto(II) o cinc(II) construidos con unidades plano-cuadradas tetra(aqua)-metal(2+) y la forma bis-zwiteriónica del ligando <math>\mu_2</math>-O,O'-trans-1,4-dihidrógeno-ciclohexanodiaminotetraacetato(2-)</i>	255
<b>5.4.b.</b> <i>Isotipismo del compuesto poli-[(<math>\mu_2</math>-O,O'-trans-1,4-dihidrógeno-ciclohexanodiaminotetraacetato)tetra(aqua)cadmio(II) hexahidrato con sus análogos de cobalto(II) o cinc(II)]</i>	265
<b>6. RESULTADOS SOBRE COMPUESTOS CONTENIENDO EL QUELANTE N(1-NAFTILMETIL)IMINODIACETATO, NamIDA</b>	271
<b>6.1.</b> <b>El ácido N-(1-Naftilmetil)iminodiacético, su quelato de cobre(II) y complejos ternarios con ligandos nitrogenados de interés biológico</b>	273
<b>6.2.</b> <b>Cocrystalización de moléculas mononuclear y metalácido-trinuclear desde una disolución acuosa de cobre(II) conteniendo NamIDA y 2,4-diaminopirimidina como coligandos</b>	320
<b>7. CONCLUSIONES</b>	329
<b>7.1.</b> <b>Relativas a complejos con quelante tipo malonato.</b>	331
<b>7.2.</b> <b>Relativas a complejos de trans-1,4-ciclohexanodiaminotetraacetato.</b>	333
<b>7.3.</b> <b>Relativas al ácido N-(1-naftilmetil)iminodiacético y sus complejos.</b>	336

## **PREÁMBULO**



*A quien pueda interesar...*

Hanan El Bakkali accedió al Grupo de investigación FQM-283 (*Complejos de metales de transición con interés bioinorgánico y/o terapéutico*) tras realizar un Máster de Química avanzada en la Universidad de Málaga. Tras una estancia en el Grupo, de un curso, regresó a Marruecos, desde donde concursó a una Beca doctoral MAEC-AECID, convocada por resolución del MAEC (BOE de 16-12-2009, Programa II.A), con expectativas de prórrogas anuales de “hasta un cuarto año, en caso de cursar estudios de doctorado en España...”. Le fue concedida la beca, para el Curso 2010-2011, y dos prórrogas anuales, mediante el Programa II.E (Renovación de Máster y Doctorado) para los cursos 2011-2012 y 2012-2013. Sin embargo, la actual política de recortes, que ha afectado de forma tan dramática a la Cooperación Internacional Española, dejó frustrada toda posibilidad de una tercera renovación. Contando, desde el principio con expectativas de estudios de doctorado por cuatro años (siempre que su rendimiento académico fuera apropiado) y con mi compromiso y apoyo, como director, me planteé prever con las máximas garantías su reincorporación a la Universidad en Marruecos. Después de varias entrevistas personales con el Profesor Ahmed Ibn Mansour, planificamos, como mejor opción, que Hanan El Bakkali realizara una Tesis Doctoral en la UGR (con mi dirección y la codirección de Josefa María González Pérez y Duane Choquesillo Lazarte) y otra a presentar en la Universidad AbdelMalek Essádi (Tetúan) (co-dirigida por ambos). El trabajo experimental de ambas Tesis Doctorales está completado y de sus resultados se ha venido informando en buena parte de cuantas *Comunicaciones científicas* figuran en su *Curriculum vitae*, así como en un primer artículo, publicado en *Polyhedron*, y una revisión, que hace poco vio la luz en *Coordination Chemistry Reviews*. La imposibilidad de un cuarto año de estudios de doctorado trunca nuestros planes y, en particular, el itinerario de publicaciones (artículos) que teníamos diseñado. No obstante, otros dos manuscritos, remitidos en fechas muy recientes, están siendo revisados en el momento de escribir estas líneas.

Por cuanto antecede, me es grato manifestar, a través de estas líneas, mi más firme apoyo a la presentación de esta Memoria de Tesis Doctoral, por Hanan El Bakkali, dada su acreditada solvencia investigadora. A ella le deseo la ventura que las *circunstancias actuales* le han puesto difícil. Al Grupo de investigación le agradezco que haya sabido estar, a la altura de las *circunstancias*, permitiéndole focalizar el apoyo solidario del que Hanan se ha hecho merecedora.

En Granada, a 8 de diciembre de 2013.

Juan Nicolás Gutiérrez

## **ABREVIATURAS**





1,4-CDTA	anión trans-1,4-ciclohexilendiaminotetraacetato(4-)
1,4-H <sub>4</sub> CDTA	ácido trans-1,4-ciclohexilendiaminotetraacético
1Meade	1-metiladenina
1-Phim	1-fenilimidazol
2,2'-bprmd	2,2'-bipirimidina
2,2'-bpy	2,2'-bipiridina
2,3-bppz	2,3-bis(2-piridil)(pirazina)
2,4-dapyd	2,4-diaminodipiridina
2-Etim	2-Etilimidazol
2-Phim	2-fenilimidazol
3Meade	3-metiladenina
4,4'-bpy	4,4'-bipiridina
4,7-DMphen	4,7-dimetilfenantrolina
4-4'-bpy	4,4'-bipiridina
4Meim	4-metilimidazol
5,5'-DMbpy	5,5'-dimetilbipiridina
5Meim	5-metilimidazol
Bzmal	anión bencilmalonato(2-)
ch	ciclohexano
CSD	Cambridge StructuralDatabase
FT-IR	Infrarrojo de transformado de Fourier
H2ap	2-aminopurina
H <sub>2</sub> IDA	ácido iminodiacético
H <sub>2</sub> Mal	ácido malónico
H <sub>2</sub> NamIDA	ácido N-(1-naftil)iminodiacético

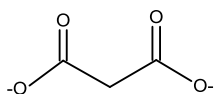
Hade	adenina
Hapol	aluporinol
Hbim	bencilimidazol
Hcyt	citocina
Hicyt	isocitocina
Him	imidazol
Hpur	purina
Hpz	pirazol
Hxan	xantina
IDA	anión iminodiacetato (2-)
Mal	anión malonato(2-)
MEBIDA	anión metilbenciliminodiacetato(2-)
Meim	1-metilimidazol
MIDA	anión metiliminodiacetato(2-)
MOBIDA	anión metoxibenciliminodiacetato(2-)
NamIDA	anión N-(1-naftil)iminodiacetato(2-)
NBzIDA	anión N-benciliminodiacetato(2-)
NBzim	N-bencilimidazol
pdc	anión piridindicarboxilato(2-)
phen	1,10-fenantrolina
Pz	Pirazina
RMN	resonancia magnética nuclear
RSE	resonancia espín electrónico
TG	Análisis termogravimétrico (Termogravimetría)

## **INTRODUCCION**

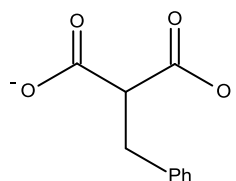


Es criterio compartido por todos los miembros del Grupo de Investigación FQM283 (Junta de Andalucía-UGR), *Complejos de metales de transición con interés bioinorgánico y/o terapéutico* (BIOMEC), que el tema de una Tesis doctoral debe ser, para el/la doctorando/a, *viable* y, sobre todo, *formativo*. La temática de un trabajo de esta naturaleza surge, con frecuencia, a partir de resultados previos de la propia labor de investigación desarrollada por el Grupo. Por varias razones, mis directores de Tesis Doctoral me plantearon diversos temas que cumplían con las anteriores premisas. Tras incorporarme a este Grupo de investigación, procedente de la Universidad de Málaga, donde había cursado un *Máster de Química Avanzada*, se me propuso trabajar con complejos de cobre(II) con mezclas de conteniendo un ligando quelante tipo iminodiacetato y heterociclos nitrogenados, sin que esto excluyera la posibilidad de utilizar tanto otros quelantes como otros cationes divalentes de la primera serie de transición o pos-transición. Los ligandos quelantes debían ser incapaces de satisfacer todas las posiciones de coordinación del metal. La función quelante tridentada de un ligando tipo iminodiacetate se ajusta a ello, pero también muchos otros quelantes bi- o tri-dentados.

Tratando de “centrar” los *Objetivos de la Tesis doctoral*, me puse a trabajar utilizando tres tipos diferentes de ligandos quelantes. De una parte, inicié investigaciones con malonatos (mal y análogos, quelantes bidentados), tratando de obtener complejos conteniendo adenina como coligando. Una revisión a este respecto, en la base de datos CSD, pone de manifiesto aportaciones notables del Grupo de investigación dirigido por Pascual Román, con Oscar Castillo, entre otros colaboradores de eses Grupo perteneciente a la Universidad del País Vasco. En este contexto, existía además la posibilidad de trabajar con bencilmalonato (Bzmal) y diiminas aromáticas quelantes, para ahondar en la posibilidad de expresar la aromaticidad del anillo quelato, de cinco miembros, cobre (II)-diimina aromática por apilamiento de la parte aromática de Bzmal, esclarecer cuando ésto sucede o deja de suceder parecía un reto atractivo. Los resultados obtenidos, en este contexto se aportan en el capítulo 4 de esta Memoria.

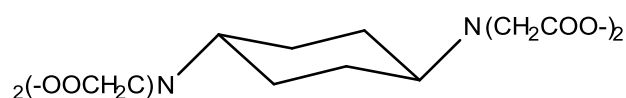


Malonato (mal)



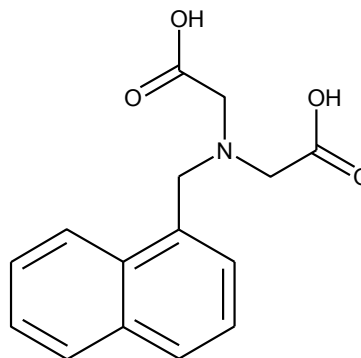
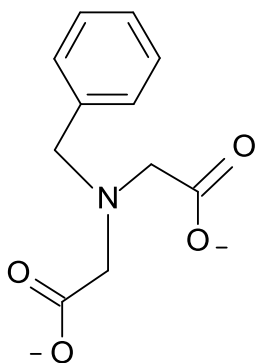
Bencilmalonato (Bzmal)

Resultados previos del grupo se centraban en la obtención de compuestos ternarios donde dos agrupaciones iminodiacetato estaban unidas a un espaciador aril-alquílico tipo *xilileno*. Cabía la posibilidad de complementar estos resultados utilizando un quelante dinucleante con espaciador cicloalquilo. Con este propósito, se abordó la síntesis de compuestos ternarios de cobre(II) conteniendo el quelante *trans*-1,4-ciclohexanodiaminotetraacetato (1,4-CDTA) y diversas bases heterocíclicas nitrogenadas. Este quelante dinucleante ha sido también utilizado para la preparación de algunos compuestos conteniendo un cation divalente distinto de cobre(II).



Trans-1,4-ciclohexanodiaminotetraacetato (1,4-CDTA)

Alternativamente, un amplio grupo de resultados que, en buena parte son fruto de una Tesis doctoral anterior, utilizaban quelantes mononucleantes de tipo N-benciliminodiacetato (NBzIDA). Los resultados disponibles ponían de manifiesto la implicación del anillo aromático del N-sustituyente bencilo en frecuentes interacciones  $\pi,\pi$ -intermoleculares interligandos. Para valorar con mayor conocimiento el significado de estos resultados, se me propuso preparar un quelante donde el grupo fenilo del bencilo fuera reemplazado por un grupo naftilo, lo que introducía una agrupación aromática de mayor envergadura y unida, a través de un grupo metileno puente, al nitrógeno del quelante iminodiacetato. En este sentido se preparó, por primera vez, el quelante N-(1-naftilmetil)iminodiacetato, NamIDA. Con él se obtuvo el quelato binario de cobre(II) y una serie de compuestos ternarios conteniendo, además, diversos heterociclos nitrogenados. En el capítulo 6 de esta memoria, se aportan los resultados estructurales del ligando quelante en su forma ácida, del compuesto binario y de un grupo de compuestos ternarios que contienen un coligando nitrogenado con cierto interés biológico.



N-benciliminodiacetato (NBzIDA)

N-(1-naftilmetil)iminodiacetato (NamIDA)

En el momento de redactar esta Memoria, con las condiciones que tratan de reflejarse en su *Preámbulo*, parte de los resultados obtenidos han sido publicados en un artículo (*Polyhedron* y otros resultados han sido remitidos como manuscritos para las revistas *Crystal Growth and Design* e *Inorganic Chemistry Communications*. La situación actual, a tenor de la opinión de los correspondientes *reviewers*, permite manifestar que, con alta probabilidad, a la hora de defender la presente Tesis doctoral, se disponga de la aceptación y/o publicación (en web) de al menos un artículo en cada una de las tres *directrices de investigación*, sobre las que ha transcurrido este trabajo de Tesis Doctoral.





## Review

# Unravelling the versatile metal binding modes of adenine: Looking at the molecular recognition patterns of deaza- and aza-adenines in mixed ligand metal complexes



Alicia Domínguez-Martín<sup>a,\*</sup>, María del Pilar Brandi-Blanco<sup>a</sup>,  
Antonio Matilla-Hernández<sup>a</sup>, Hanan El Bakkali<sup>a</sup>, Valeria Marina Nurchi<sup>b</sup>,  
Josefa María González-Pérez<sup>a</sup>, Alfonso Castiñeiras<sup>c</sup>, Juan Niclós-Gutiérrez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, E-18071 Granada, Spain

<sup>b</sup> Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, Università di Cagliari, Cittadella Universitaria, 09042 Monserrato, (CA), Italy

<sup>c</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

## Contents

1. Introduction	2815
2. Deaza-adenine metal complexes	2815
2.1. Metal complexes with 7-azaindole (H7azain, 1,6,7-trideaza-adenine)	2815
2.1.1. 'Outer sphere' complexes with H <sub>2</sub> 7azain <sup>+</sup> cation	2815
2.1.2. Metal complexes with neutral H7azain	2816
2.1.3. Metal complexes with H7azain and 7azain(1 <sup>-</sup> ) ligands	2819
2.1.4. Metal complexes with 7azain(1 <sup>-</sup> ) ligand	2819
2.2. Metal complexes with 4-azabenzimidazole (H4abim, 1,6-dideaza-adenine)	2822
2.3. Metal complexes with 5-azabenzimidazole (H5abim, 3,6-dideaza-adenine)	2824
2.4. Metal complexes with purine (Hpur, 6-deaza-adenine)	2824
2.5. Metal complexes with 7-deaza-adenine (H7deaA)	2826
3. Metal complexes with adenine isomers	2827
3.1. Metal complexes with 2-aminopurine (H2AP)	2827
3.2. Metal complexes with 4-aminopyrazolo[3,4-d]pyrimidine (H4app, 7-deaza-8-aza-adenine)	2829
3.3. Metal complexes with 7-amino-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine (7atp, 1-deaza-5-aza-adenine)	2830
4. Metal complexes with aza-adenine ligands	2831
4.1. Metal complexes with 2,6-diaminopurine (Hdap)	2831
4.2. Metal complexes with 8-aza-adenine (H8aA)	2834
5. General remarks	2834
5.1. Tautomerism phenomena	2834
5.2. Metal binding patterns	2835
5.2.1. Metal binding patterns of deaza-adenine ligands	2835
5.2.2. Metal binding patterns of adenine isomers	2836
5.2.3. Metal binding with aza-adenine ligands	2836

**Abbreviations:** A, acceptor; AcO, acetate(2<sup>-</sup>) ion; ACN, acetonitrile; adp, adipate(2<sup>-</sup>) ion; 7atp, 7-amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine; BF<sub>4</sub>, tetrafluoroborate; btec, benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate(4<sup>-</sup>) ion; (bis-Phpz)pyr, 2,6-bis(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridine; btrc, benzene-1,2,3-tricarboxylate(3<sup>-</sup>) ion; bpm, 2,2'-bipyrimidine; CBIDA, N-(p-chloro)benzyliminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>, methyl-mercury; Cp, cyclopentadienyl (1<sup>-</sup>) ion; 2-(cPh)AcO, 2-(carboxylatophenyl)acetate(2<sup>-</sup>) ion; CSD, Cambridge Structural Database; cyclen, 1,4,7,10-tetraazacyclododecane; D, donor; DCE, dichloroethane; DCM, dichloromethane; DFT, Density Functional Theory; 6,9-diMeAde-H, 6,9-dimethyladeninate(1<sup>-</sup>) ion; DMBA-H, N,N-dimethyl-benzylamine(1<sup>-</sup>) ion; DMF, dimethylformamide; DMOet, dimethoxyethane; DMSO, dimethylsulfoxide; 5,7-dtt, 5,7-diamino[1,2,4]triazolo[1,5-a][1,3,5]triazine; EIDA, N-ethyliminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; EtAcO, ethylacetate; EtO, ethoxide; FBIDA, N-(p-fluoro)benzyliminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; H4abim, 4-azabenzimidazole; H5abim, 5-azabenzimidazole; Hade, adenine; H4app, 4-aminopyrazolo[3,4-d]pyrimidine; H2AP, 2-aminopurine; H8aA, 8-aza-adenine; H7azain, 7-azaindole; Hallopor, allopurinol; H<sub>2</sub>EDTA, dihydrogen-ethylendiaminetetraacetate(2<sup>-</sup>) ion; H7deaA, 7-deaza-adenine; Hdap, 2,6-diaminopurine; HFP, 1,3-hexafluoro-2-propanolate(1<sup>-</sup>) ion; hp, homophthalate(2<sup>-</sup>) ion; Hpur, purine; IDA, iminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; mal, malonate(2<sup>-</sup>) ion; MEBIDA, N-(p-methyl)benzyliminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; MeO, methoxide; MeOH, methanol; NBu<sub>4</sub>, tetrabutylammonia; NBzIDA, N-benzyliminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; ox, oxalate(2<sup>-</sup>) ion; PBu<sub>3</sub>, tributylphosphine; PEt<sub>3</sub>, triethylphosphine; PiPr<sub>3</sub>, tris-isopropylphosphine; 1,3-pn, 1,3-propanediamine; PrA, propylideneamine; PrO, propionate(2<sup>-</sup>) ion; PPh<sub>3</sub>, triphenylphosphine; pz, pyrazolate(1<sup>-</sup>) ion; suc, succinate(2<sup>-</sup>) ion; TEBIDA, N-tert-butyliminodiacetate(2<sup>-</sup>) ion; terpy, terpyridine; TFPy, 2,3,5,6-tetrafluoro-4-pyridyl; THF, tetrahydrofuran; tm, trimasate(3<sup>-</sup>) ion; tol, toluene; tp, terephthalate(2<sup>-</sup>) ion; ZIF, zeolitic imidazolate frameworks.

\* Corresponding author. Tel.: +34 958 243853; fax: +34 958 246219.

E-mail address: [adominguez@ugr.es](mailto:adominguez@ugr.es) (A. Domínguez-Martín).

6. Conclusions and outlook .....	2836
Acknowledgements .....	2837
References .....	2837

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 9 December 2012  
 Received in revised form 12 March 2013  
 Accepted 18 March 2013  
 Available online 3 April 2013

Dedicated to Professors Nguyen-Huy Dung and Bernard Viosat who first encouraged our interest in crystallographic work in Coordination Chemistry.

## Keywords:

Deaza-adenines  
 Adenine isomers  
 Aza-adenines  
 Molecular recognition  
 Metal-binding patterns  
 Metal complexes  
 Intra- and inter-molecular interactions

## ABSTRACT

To better understand the extreme versatility of adenine as a ligand, the metal binding patterns of some closely related N-ligands have been carefully analysed. All the selected ligands comply with the requirement of having at least one N-heterocyclic atom in each cycle of the purine skeleton. The N-ligands are: (a) deaza-adenines [7-azaindole (H7azain), 4-azabenzimidazole (H4abim), 5-azabenzimidazole (H5abim), 7-deaza-adenine (H7deaA), purine (Hpur)] (b) adenine isomers [2-aminopurine (H2AP), 4-aminopyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine (H4app), 7-amino[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (7atp)] and (c) aza-adenines [2,6-diaminopurine (Hdap), 8-aza-adenine (H8aA)]. The different molecular recognition patterns are reviewed on the basis of the available structural information in the Cambridge Structural Database, version 5.33 (updated Nov. 2012). No restraints have been placed concerning the neutral or charged species of these N-ligands or the metal ions involved in the coordination. Attention is paid to the proton tautomerism and its metal binding patterns, highlighting many examples where the molecular recognition pattern is carried out by the cooperation of a metal–N bond and an intra-molecular inter-ligand H-bonding interaction.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Over the past few decades, the number of papers on metal complexes with purine ligands and derivatives has markedly increased [1–9]. This is particularly true for structures with adenine, in its anionic, neutral or cationic forms, which suggests that adenine is an extremely versatile ligand [4,8,9]. The behaviour of this nucleobase seems to be related to the tautomerism phenomena of its dissociable proton, to its denticity and the peculiar disposition of its N-donor atoms. This question was the subject of a previous review on copper(II) complexes with adenine [4]. More recently, our research group published an updated review in which adenine and oxo-purine complexes were also considered with all possible metal ions [9]. The conclusions reached encouraged further research in the fascinating area of coordination chemistry. In this context, two additional subjects merit attention: (i) metal complexes with N-heterocyclic ligands related to adenine and (ii) metal complexes with N-substituted adenine ligands. This work reviews all the structural contributions related to N-heterocyclic adenine-like ligands, in particular deaza-adenines, isomers of adenine and aza-adenine ligands. The formulas of these ligands are included in Scheme 1, accompanied by the corresponding abbreviation. Moreover, to make it easier to compare adenine with the ligands under study, the conventional notation for purine will be used for the ligands, irrespective of the IUPAC numbering notation. Thus, for example, the N-donor atoms of 7-azaindole will be numbered as N3 (pyrimidine moiety) and N9 (pyrrole moiety) instead of N7 and N1, respectively. In all cases, the tautomer included for each ligand is that directly related to the most stable tautomer of adenine, which is H(N9)ade. The ligands here have at least one N-heterocyclic donor atom in each of the two fused rings within the purine skeleton. This restraint allows for the presence of the dissociable proton, and therefore the tautomerism phenomena, in all the ligands with the sole exception of 7-amino[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (7atp, 1-deaza-5-aza-adenine), in which one of the N-atoms is placed on the C5 bridging carbon. In the case of ligands with a primary exocyclic amino group, at least one is located in position 6, with the sole exception of 2-aminopurine.

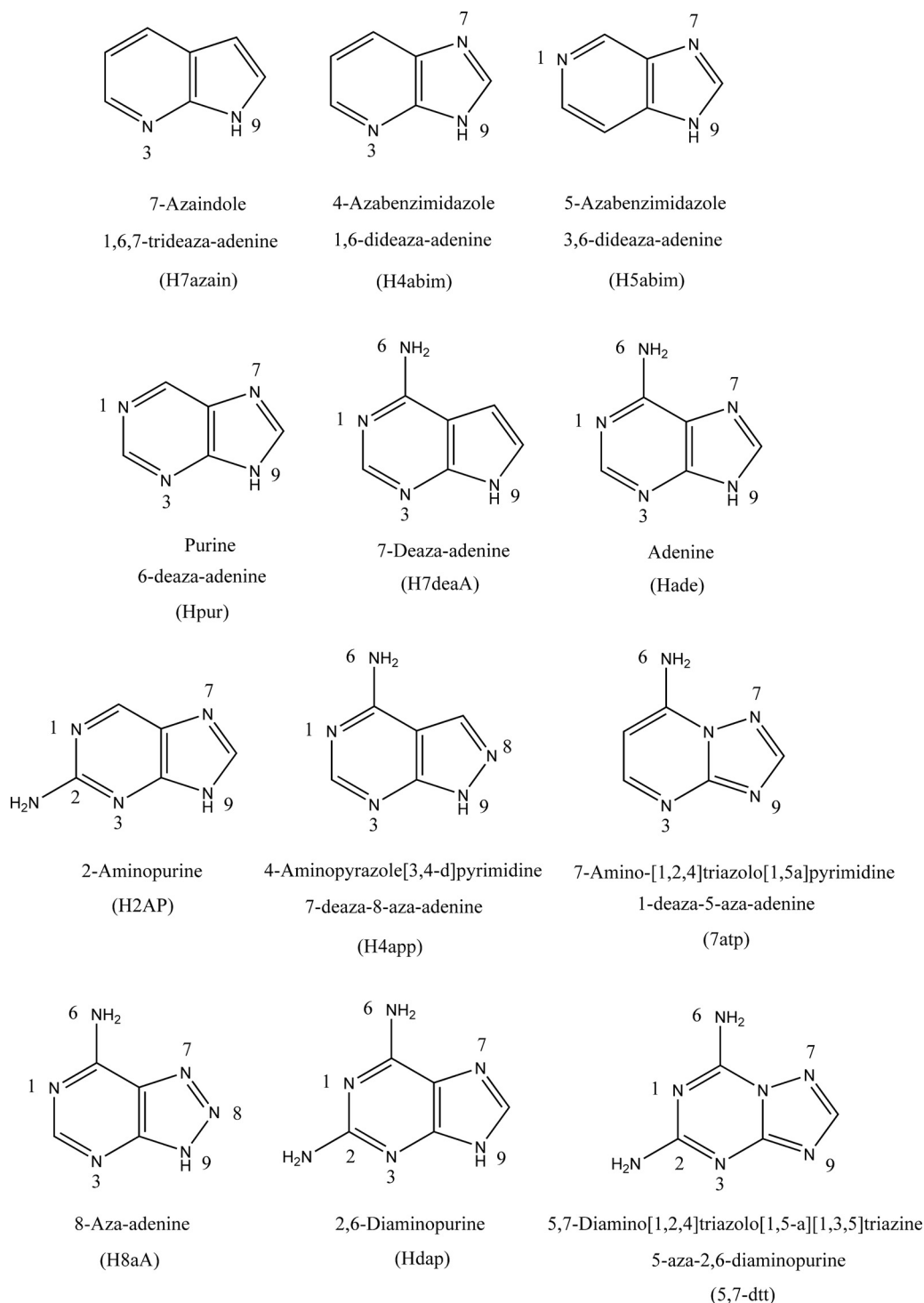
## 2. Deaza-adenine metal complexes

## 2.1. Metal complexes with 7-azaindole (H7azain, 1,6,7-trideaza-adenine)

Applying the aforementioned criteria, there are only four possible di-nitrogenated heterocycles, included in Scheme 2. For these N-ligands, the Cambridge Structural Database (CSD) only reports structures of 7-azaindole (also called 1H-pyrrolo[2,3-*b*]pyridine) as well as its numerous metal complexes. The dissociation constant of 7-azaindole ( $pK_a = 4.59$ ) was first reported in the 1960s [10]. During the following decades, the properties of 7-azaindole were widely studied from many points of view, addressing for instance its H-bonding and phototautomerisation abilities [11,12]. A recent review was also published on the luminescence and reactivity of metal complexes with H7azain or its derivatives [13]. The free ligand was structurally characterised by Beauchamp et al. in 1990 (JESPAY) [14]. In the crystal, two non-equivalent molecular groups of four H7azain were observed, with four molecules being self-associated by symmetry related H-bonds (Fig. 1). The difference between the two molecular groups is related to the geometric disorder of only one of the H7azain groups. Cyclic tetramer behaviour was previously described for 7-azaindole in non-polar solvents [11] such as, for instance, benzene in JESPAY.

2.1.1. 'Outer sphere' complexes with H<sub>2</sub>7azain<sup>+</sup> cation

Four structures of anionic metal complexes with H<sub>2</sub>7azain<sup>+</sup> as counterion have been reported. In (H<sub>2</sub>7azain)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] (BIFXET) [15], there are two non-equivalent cations. One is associated with a chloro ligand by N3-H...Cl (3.112 Å, 147.7°) while the other cation interacts with two different chloro ligands via two N3-H...Cl (3.187 Å, 167.9°) and N9-H...Cl (3.275 Å, 169.9°) H-bonds. The structure of this compound suggests that the N3-H group (formally displaying a positive charge) has more tendencies to be associated via hydrogen bonds. The compounds (H<sub>2</sub>7azain)<sub>3</sub>{[Cu<sub>3</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl<sub>8</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>Cl} (HAGNOS) [16] and (H<sub>2</sub>7azain)<sub>5</sub>{[Cu<sub>5</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl<sub>14</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>Cl} (HAGNIM) [16] contain 1D-polymeric complex anions with aqua and μ<sub>2</sub>-bridging chloro



**Scheme 1.** Formulas of the N-ligands discussed in this work.

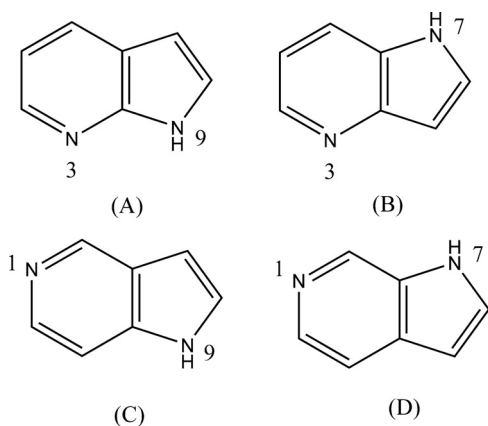
ligands that interact with the  $\text{H}_2\text{7azain}^+$  cations. In HAGNOS and HAGNIM, the organic cations are delocalised over two different positions. In  $(\text{H}_2\text{7azain})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{OH}]$  (PEGCUA) [17], the anion and cation interact by means of an  $\text{N3-H}\cdots\text{O}$  (2.732 Å, 143.0°) H-bond.

### 2.1.2. Metal complexes with neutral H7azain

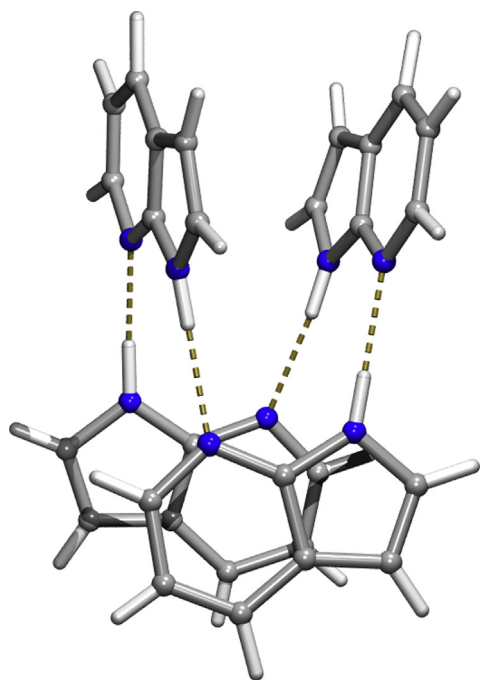
Structures of ternary complexes having different H7azain ligand:metal ratios, from 1:1 to 4:1, have been reported.

(a) H7azain:metal ratio 1:1.

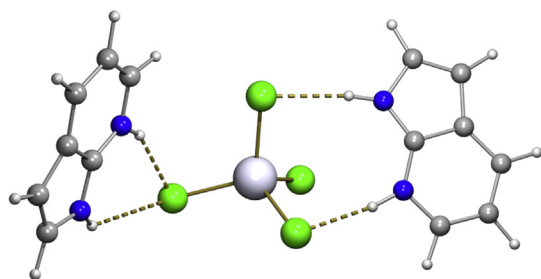
There are four ternary complexes containing 7-azaindole and iminodiacetate (IDA) or an N-substituted iminodiacetate. Two of these compounds with formulas  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H7azain})]_n$  [18] and  $\{[\text{Cu}(\text{FBIDA})(\text{H7azain})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  [19] are polymers where H7azain binds the Cu(II)-chelate via the Cu–N3 bond and the N9–H $\cdots$ O(coord.) interaction. The molecular compounds  $[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{H7azain})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [19],  $[\text{Cu}(\text{EIDA})(\text{H7azain})(\text{H}_2\text{O})]$  (BUNZIU) [20] and  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{H7azain})(\text{H}_2\text{O})]$  (BUNZOA) [20] also display the Cu–N3 bond but the H7azain/metal-chelate binding



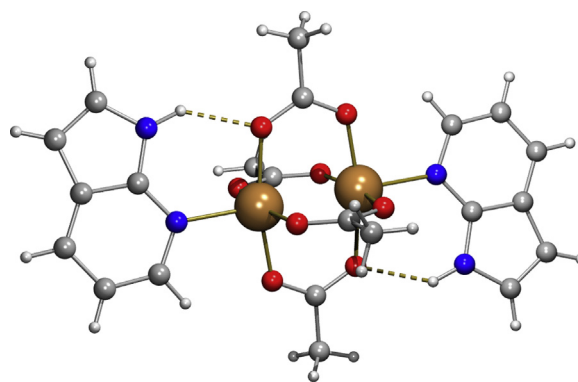
**Scheme 2.** Formulas of the four possible trideaza-adenine ligands: (A) 7-azaindole (1H-pyrrolo[2,3-*b*]pyridine); (B) 1H-pyrrolo[3,2-*b*]pyridine; (C) 1H-pyrrolo[3,2-*c*]pyridine; (D) 1H-pyrrolo[2,3-*c*]pyridine. Scheme numbering is according to purine conventional notation.



**Fig. 1.** Group of four non-disordered H7azain free ligands in JESPAY [14], showing the symmetry related N9-H...N3 intra-molecular interactions.



**Fig. 2.** Asymmetric unit in  $(\text{H}_2\text{7azain})_2[\text{ZnCl}_4]$  (BIFXET) [15]. The complex anion is associated with two 7-azaindazolium(1+) ligands by means of H-bonding interactions that involve both N3-H and N9-H groups.



**Fig. 3.** Centrosymmetrical complex molecule of  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-AcO})_4(\text{H7azain})_2]$  (KOQDID) [22]. The Cu–N3 bond (2.178 Å) is assisted by N9-H...O(coord., 2.822 Å, 141.0°) H-bond.

pattern in their crystal structures is different. In the first two molecular complexes, the coordination bond is reinforced by the N9-H...O(coord. carboxylato) interaction [2.883 Å, 123.2° in  $[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{H7azain})(\text{H}_2\text{O})\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  and 2.765 Å, 133.8° in BUNZIU] while in BUNZOA the coordination bond is assisted by a bifurcated interaction that involves the N9-H group and one coordinated O-carboxylate atom of NBZIDA (2.996 Å, 108.9°) along with one non-coordinated O-carboxylate atom of an adjacent NBZIDA ligand (2.874 Å, 163.5°). The structure of a Nb(V) derivative (YESNUF) has been reported [21] that contains the cation  $[\text{NbO}(\text{H7azain})(\text{Cl})_4]^+$  and one univalent organic anion derived from H7azain via the reaction of two heterocyclic units, with the formation of an N3–C2 bond. In the cation, H7azain exhibits the Nb–N3 bond (2.533 Å) assisted by the intra-molecular N9-H...Cl (3.185 Å, 121.8°) inter-ligand interaction.

In  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-AcO})_4(\text{H7azain})_2]$  (KOQDID) [22], the binuclear core binds two H7azain ligands via the Cu–N3 bond and the intra-molecular N9-H...O (coord. carboxylato) interaction (Fig. 3). This structure is interesting because it shows that the metal binding pattern is also possible when neutral H7azain occupies the apical site of the 4+1 environment. In general, N-heterocyclic purine-like donor atoms bind the borderline Cu(II) ion, occupying any of the four closest sites of the distorted coordination polyhedron. However, whenever rigid planar chelating ligands, such as two bidentate acetylacetonate ligands or macrocycles (such as cyclen) are present, these ligands preferably occupy the basal positions driving the N-heterocyclic donor atom of the purine-like ligands to the apical/distal coordination sites. This was also observed in a recent paper by K. Aoki et al. [23] where apical coordination was reported for different  $[\text{Cu}(\text{cyclen})(\text{purinate-like})]$  complexes.

The copper(II) compound KOQDID is similar to  $[\text{Rh}_2(\mu_2\text{-PrO})_4(\text{H7azain})_2]$  (PRNRHB) [24] and to the mixed-valence compound  $[\text{Ru}^{\text{II}}, \text{Ru}^{\text{III}}(\mu_2\text{-AcO})_4(\text{H7azain})_2][\text{PF}_6]\cdot \text{DCE}$  (TAVWOD) [25]. In these compounds, metal–N3 bonds (Cu–N3 2.178 Å in KOQDID, Rh–N3 2.266 Å in PRNRHB or Ru–N3 2.288 Å in TAVWOD) are observed along with one intra-molecular N9-H...O(coord.) inter-ligand interaction. In KOQDID and PRNRHB, this intra-molecular interaction is rather strong while in TAVWOD the N9-H...O(coord., 3.048 Å, 119.7°) interaction is weaker. This feature is related to the fact that in KOQDID and PRNRHB the dihedral angle between the mean plane of H7azain and the  $\text{M}_2$  helix plane is close to 20°, while in TAVWOD the dihedral angle value is 43°. However, despite its weakness, this interaction with the diruthenium tetraacetate core must be considered since it assists in stabilising the overall binding and in orienting the H7azain ligand. In addition, the N9-H group is



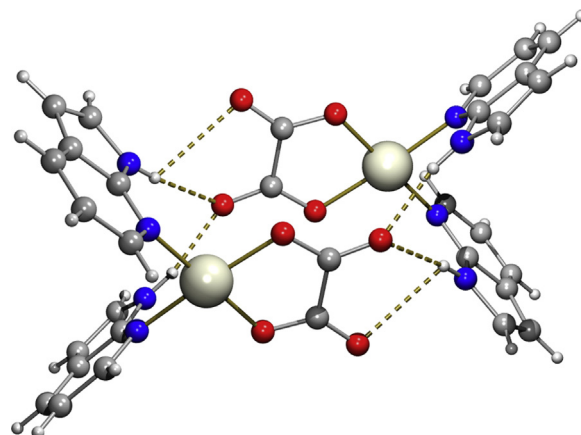
also involved in a quite strong H-bonding interaction where the  $\text{PF}_6^-$  counteranion acts as an acceptor in  $\text{N9-H}\cdots\text{F}(2)$  (2.894 Å, 144.50°).

In  $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})_6(\text{H7azain})_4]\cdot 0.5\text{EtAcO}$  (WJROO) [26], the complex molecule is built from the  $\text{Cu}_4\text{OCl}_6$  core. The  $\mu_4\text{-O}$  atom is coordinated tetrahedrally to four Cu ions, which are bridged in pairs by six chlorine atoms. Trigonal-bipyramidal coordination around each of these four Cu atoms is completed by four H7azain ligands bonded via N3. Structural results are also available for similar clusters containing other related ligands [27]. In the crystal, H7azain ligands exhibit different torsion angles (36.4° on average for ligands 1 and 4 and 60° on average for ligands 2 and 3) that produce different orientations of the ligands. Therefore, only some of N9-H groups are accessible to form hydrogen bonds with the equatorial Cl atoms. In particular, H7azain ligands 1 and 4 show moderately strong intra-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{Cl1}$  (3.129 Å, 122.70°) or  $\text{N9-H}\cdots\text{Cl4}$  (3.139 Å, 135.20°) hydrogen bonds, respectively, while in ligands 2 and 3 the N-H groups are roughly equidistant from two chlorines. Thus, ligands 2 and 3 participate in weak but massive electrostatic interactions that are important for crystal packing, building chains along the *c* axis. Indeed, similar distortions for related clusters have been attributed to packing effects. Similar compounds are  $\text{trans-}[\text{Re}^{\text{V}}(\text{O})(\text{H7azain})(\text{Cl}_2)(\text{EtO})(\text{PPh}_3)]$  (WERLEK) [28] and  $[\text{CH}_3\text{-Hg}(\text{H7azain})(\mu_2\text{-NO}_3)]_2$  (JESPIG) [14] where the Hg–N3 bond (2.127 Å) cooperates with a nearly linear  $\text{N9-H}\cdots\text{O}$  (non-coordinated nitrate) inter-molecular interaction (2.862 Å, 178.9°).

(b) H7azain:metal ratio 2:1.

This group of compounds includes the coordination polymer  $\text{trans-}\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-SO}_4)(\text{H7azain})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (BUNZUG) [20] in which the bridging sulfate anion occupies the apical positions of two adjacent 4+2 copper(II) centres (Cu–O 2.478 Å) and the H7azain and aqua ligands occupy cis-positions. Each H7azain ligand is involved in a Cu–N3 (2.012 Å) bond and one  $\text{N9-H}\cdots\text{O}$  (coord. sulfate, 2.817 Å, 153.7°) interaction.

A family of compounds has been reported with the general formula  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_2(\mu_2\text{-N,N-N}_3)(\mu_2\text{-O,O'-A})_2]$  that displays two cis-H7azain ligands (A is nitrate (ULUZEH) [29], perchlorate (ULUZOR) [29] or trifluoromethyl-sulfonate (ULUZIL) [29]). A family of closely related compounds with the general formula  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_2(\mu_2\text{-MeO})(\mu_2\text{-O,O'-A})_2]$  (A is nitrate (IVECOC) [30], perchlorate (IVECES) [30] or trifluoromethyl-sulfonate (IVECIW) [30]) has also been reported. In most of these compounds, the binding pattern consists of a Cu–N3 bond and the intra-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{O}(A)$  H-bonding interaction. An interesting square planar complex of copper(II) with formula  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_2\text{Cl}_2]$  (RIVQET) [31] has been reported. In the crystal, the complex molecules build chains that extend along the *b* axis as a consequence of inter-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{Cl}$  (3.215 Å, 141.0°) H-bonds that involve one chloride ligand of one adjacent unit. No intra-molecular interactions are present in this compound that could assist the Cu–N3 bond, as reported for all the other complexes. This fact may be related to the high torsion angle (>50°) of the H7azain ligands. In the compound  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{H7azain})_2\text{Cl}_2]\cdot\text{DMF}$  (FAMRIW) [32], both H7azain ligands are coordinated to the metal centre via N3 and build  $\text{N9-H}\cdots\text{O}(\text{DMF})$  interactions with the solvent (2.868 Å, 163.9° or 2.803 Å, 166.2°). Thus, the O–DMF atom plays a double H-accepting role. Similarly, in the crystal of the related compound  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{H7azain})_2(\text{ox})]$  (FAMROC) [32], the Pt–N3 bond is not reinforced but the N9-H group is involved in inter-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{O}(\text{ox})$  H-bonding interactions (single or bifurcated) leading to the formation of pairs of complex molecules (Fig. 4).



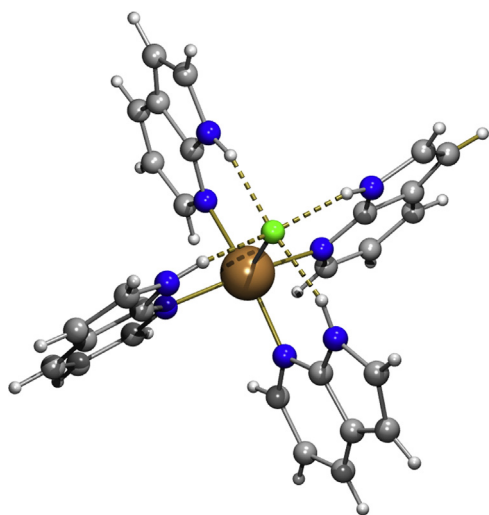
**Fig. 4.** Pairs of complex molecules in  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{H7azain})_2(\text{ox})]$  (FAMROC) [32]. These units are connected by two different inter-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{O}$  interactions: single (2.858 Å, 168.4°) and weak bifurcated (3.067 Å, 174.4° and 3.035 Å, 105.9°).

In the tetrahedral compound  $[\text{Zn}(\text{H7azain})_2\text{Cl}_2]$  (BIFXAP) [15], the Zn–N3 bond is assisted by two  $\text{N9-H}\cdots\text{Cl}$  interactions sharing the same Cl-acceptor. In the crystal of the related compound  $[\text{Zn}(\text{H7azain})_2(\text{AcO})_2]$  (UCEDEL) [33] the two H7azain ligands play different roles: one H7azain reinforces the Zn–N3 bond with a single  $\text{N9-H}\cdots\text{O}$  (non-coord. AcO) H-bonding interaction while the other H7azain is involved in a bifurcated  $\text{N9-H}\cdots\text{O}$  (non-coord. AcO) interaction. Here, the O-acceptor atoms belong to the same complex molecule where they cooperate with the corresponding Zn–N3 bond (intra-molecular) or to an adjacent complex molecule (inter-molecular), where they associate pairs of complex molecules. In  $[\text{ReOCl}_2(\text{EtO})(\text{H7azain})_2]$  (LENYEI) [34] each Re–N3 bond (2.136 Å) is assisted by two intra-molecular H-bonds involving the H7azain ligand as acceptors. Therefore each N9-H group yields the  $\text{N9-H}\cdots\text{Cl1}$  or  $\text{Cl1B}$  (3.290 Å, 117.3°) and  $\text{N9-H}\cdots\text{O1}$  (2.915 Å, 118.0°) hydrogen bonds. Two different chloride atoms are acceptors for the H-bonds while the O-acceptor is shared by the two bifurcated interactions.

(c) H7azain:metal ratio 4:1.

The structures of two compounds have been reported where the metal environment is partially satisfied with four H7azain ligands. In the salt  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_4\text{F}]\text{BF}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (HIVLEE) [35] (Fig. 5), the metal exhibits a 4+1 type square-pyramidal geometry with the trans-basal angles having the same value. The fluoride ligand occupies the apical site (Cu–F 2.190 Å) while four H7azain ligands remain in the basal positions. H7azain ligands are coordinated by their N3 donor atoms (Cu–N3 2.038 Å) and the coordination bonds act in cooperation with the corresponding  $\text{N9-H}\cdots\text{F}$  (2.692 Å, 147.5°) H-bonds, involving the apical fluoro ligand as acceptor. These four interactions probably contribute to efficiently coordinating the fluoride ligand, yielding a significantly short Cu–F(apical) bond distance. One interesting detail about this compound is that the fluoride ligand comes from  $\text{BF}_4(1-)$  anions but the reaction solvent is essentially MeOH. The structure of this complex is closely related to the compound  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_4\text{Cl}][\text{Cu}(\text{H7azain})_2\text{Cl}_3]$  (WJRII01) [35] discussed below.

The molecular complex  $\text{trans-}[\text{Re}(\text{O})_2(\text{H7azain})_4]\text{Cl}\cdot 0.5\text{HCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (LENYIM) [34] has significant crystallographic limitations in the elucidation of the relative orientation of the H7azain ligands because these ligands do not have specific orientation preferences when the oxygen atom is already bound. However, the two most likely rotamers have been characterised. In both cases an octahedral environment was



**Fig. 5.** Complex cation in  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_4\text{F}]\text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (HIVLEE) [35]. The four Cu–N3(H7azain) bonds are assisted by intra-molecular N9–H...F H-bonds, involving the same H-acceptor.

observed. The coordination of H7azain ligands represents the formation of the Re–N3 bonds (2.17 or 2.19 Å). The H7azain moieties are aligned with the O–Re–O direction as a result of the rather strong intra-molecular N9–H...O (coord. oxo, average 2.58 Å) interactions. In the two different rotamers, the cis–N–Re–N angles always remain at 90° and the O–Re–O angles are 180°. In contrast, the value of the trans–N–Re–N angles is different (180° or 165°).

(d) Other H7azain/metal ratios.

The compound  $\{[\text{Cu}_2(\text{H7azain})_3(\mu_2\text{-N}_3)_3\text{ClO}_4] \cdot \text{MeOH}\}_n$  (ULUZUX) [29] is a 1D polymer where alternating binuclear units are linked by  $\mu_2\text{-N,N'-N}_3$  bridges. One copper(II) centre has two H7azain ligands and satisfies the 4+1 coordination with three N-atoms from azide ligands while the other metal centre has only one H7azain ligand plus three N-azide donors and one O-perchlorate atom. Two different H7azain/metal ratios are also observed in  $[\text{Cu}(\text{H7azain})_4\text{Cl}][\text{Cu}(\text{H7azain})_2\text{Cl}_3]$  (WAJRI01) [35]. This interesting compound was obtained by Reedijk et al. from the reaction of  $\text{CuCl}_2$  and H7azain. Its nature is molecular but it is fairly different from the mononuclear compound described above as HIVLEE. Here, the dinuclear molecule may be understood as a result of a ligand self-exchange reaction in which the complex  $2[\text{CuCl}_2(\text{H7azain})_3]$  yields the  $[\text{CuCl}(\text{H7azain})_4]^+$  cation and  $[\text{CuCl}_3(\text{H7azain})_2]^-$  anion. In the complex cation, four H7azain ligands are coordinated to the Cu(II) centre via N3. The H7azain ligands display a different rotamer to that previously reported for the related complex cation in the HIVLEE salt (*vide supra*). Thus, only two such heterocyclic ligands are accessible to form intra-molecular N9–H...Cl (3.133 Å, 144.8°) H-bonds that reinforce the Cu–N3 coordination bond. In contrast, the other two H7azain ligands participate in N9–H...Cl (3.198 Å, 143.9°) inter-molecular H-bonds that involve the apical chloro ligand of the complex anion, thus associating both the complex anion and cation. Consequently, these pairs of ions are H-bonded forming a cationic–anionic complex unit. In the complex anion, only two H7azain ligands are coordinated by the N3 donor atom and assisted by weak intra-molecular N9–H...Cl (3.136 Å, 114.5°) interactions. The donor–acceptor distances in all the H-bonds are quite similar, but not the angles. This is related to the different inclination of the H7azain planes with respect to the Cu–Cl–Cu axis. Thus, the presence of lower torsion angles in the complex cation is related to stronger H-bonds while

higher torsion angles in the complex anion lead to weak/low angle interactions.

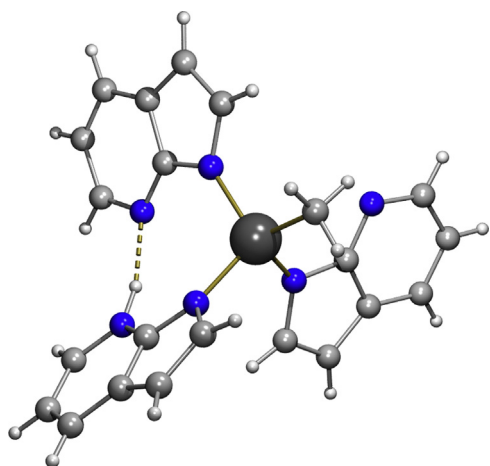
### 2.1.3. Metal complexes with H7azain and 7azain(1–) ligands

The crystal of the binuclear complex  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-AcO})_2(\mu_2\text{-7azain})_2(\text{H7azain})_2]$  (JAVRUT) [36] is closely related to the structure of  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-AcO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  (CUAQAC22) [37]. The difference between both structures consists of the substitution in JAVRUT of two AcO bridges by two 7-azaindolate bridges and the two water molecules by two H7azain ligands. Given the conformational rigidity of the N-heterocyclic ligand, the Cu...Cu (2.747 Å) inter-atomic distance in JAVRUT is longer than the corresponding one in CUAQAC22 (2.616 Å). The H7azain ligands occupy the apical site of the copper(II) atoms in JAVRUT with a Cu–N3 distance of 2.229 Å. This Cu–N3 bond is reinforced by an intra-molecular N9–H...O(coord., 2.789 Å) interaction. One intermediate case between CUAQAC22 and JAVRUT is seen in the compound  $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4(\text{H7azain})_2]$  (previously described as KOQDID) where the inter-metallic distance is 2.651 Å. From this comparison it follows that the increase in the inter-metallic distance is due to the contribution of two factors. The more important factor is related to the rigidity of the  $\mu_2\text{-7azain}$  bridges, although the contribution of the apical H7azain ligands must also be considered. Indeed, with apical ligands, the distance is fine-tuned, in contrast to bridging ligands.

The coexistence of the neutral and anionic forms of 7-azaindole is also described in isomorphous square planar complexes in the salts  $(\text{NBu}_4)\text{cis-}[\text{M}^{\text{II}}(\text{H7azain})(\text{7azain})(\text{C}_6\text{F}_5)_2] \cdot \text{H7azain}$  [M = Pd (HUWJAL) and Pt (HUWJEP)] [38]. The neutral H7azain exhibits its most stable tautomer H(N9)7azain, and thus the coordination is directed towards N3. In contrast, the 7azain(1–) anion behaves as a unidentate ligand binding the metal centre via N9. Interestingly, the cis-geometry of these complexes favours the formation of an intra-molecular N9–H...N3 inter-ligand interaction, which is certainly responsible for the orientation of the pyrrolo and the pyridine moieties of the two ligands. The presence of two different ionic species of 7-azaindole in the same crystal could be related to the acidity of the metal ion. Thus in the presence of electron-poor  $\text{C}_6\text{F}_5$  ligands, the borderline Pearson acids Pd(II) and Pt(II) turn into strong Lewis acids that effectively compete with the  $\text{H}^+$  of neutral H7azain. In principle, the low basicity of N3 is sufficiently balanced by the intra-molecular H-bond. Consequently, the extra proton migrates to the cationic ligand. A similar rationale can be applied to the family of molecular complexes  $[\text{Al}(\text{H7azain})(\text{7azain})(\text{F}_3\text{C})_2\text{CHO}]$  (QIDJOC) [39],  $[\text{Al}(\text{H7azain})(\text{7azain})_2(\text{CH}_3)]$  (QIDJES) [39] (Fig. 6) and  $[\text{Al}(\text{H7azain})(\text{7azain})_3] \cdot 0.5\text{DCM}$  (QIDJIW) [39]. Here, the coordination of H7azain and 7azain to aluminium is unidentate via N9, which means that neutral 7-azaindole displays the rare tautomer H(N3)7azain. Interestingly, these three compounds are the only examples in the literature on the H(N3)7azain tautomer. Coordination via N9 in both anionic and neutral forms of 7-azaindole could be attributed to the high affinity of the indole nitrogen atom to the hard Pearson acid  $\text{Al}^{3+}$ . However, the influence of the intra-molecular N3–H...N3 hydrogen bond on this metal binding pattern should not be underestimated. Indeed, the tautomerisation of the proton to N3 is committed to the stabilisation of the complex molecule and also favoured by the cis-geometry of the H7azain/7azain ligands in the three studied compounds. The extra protons resulting from the dissociation of H7azain ligands would form  $\text{CH}_4$  and therefore no cationic species are observed.

### 2.1.4. Metal complexes with 7azain(1–) ligand

The dissociation of the proton, located on N9 in the most stable tautomer, leads to the formation of the 7-azaindolate(1–) anion. This anionic form does not have any tautomeric possibilities, which



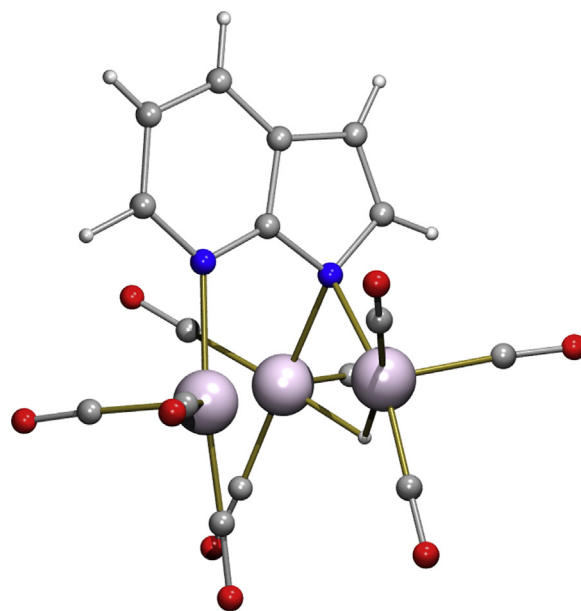
**Fig. 6.** Complex molecule of  $[Al(H7azain)(7azain)_2(CH_3)]$  (QIDJES) [39]. Neutral 7-azaindole exhibits the rare tautomer H(N3)7azain. In the crystals, two Al–N9 bonds cooperate with the intra-molecular N3–H...N3 (2.697 Å, 165.3°) H-bond.

increases the basicity of the ligand and also encourages different metal binding patterns, including bridging modes.

**2.1.4.1. Unidentate 7azain(1<sup>−</sup>) ligand.** Only three structures are available in which 7azain acts as a unidentate ligand:  $[Au(7azain)(PPh_3)]$  (YIRLIU) [40],  $[CH_3-Hg(7azain)]$  (JESPEC) [14] and  $[Pt(7azain)(DMBA-H)(S-DMSO)] \cdot 0.5H_2O \cdot 0.25tol$  (HUWJOZ) [38]. In all three compounds, 7azain coordinates via N9. In the HUWJOZ crystal, the non-coordinated water molecules are involved in O–H...N3 interactions, building pairs of complex molecules.

**2.1.4.2. 7azain(1<sup>−</sup>) ion as bidentate chelating ligand.** The structures of two ytterbium complexes are known where 7azain acts only as a bidentate chelating ligand. In *trans*- $[Yb(7azain)_2(DMOet)_2]$  (GORJEC) [41], the cation Yb(II) adopts an octacoordinated environment where the two disordered 7azain ligands act as bidentate chelators  $\eta^2$ -N3,N9. The crystal of  $[Yb(7azain)(\eta^5-Cp)_2]$  (LIZZID) [42] has two crystallographically independent molecules within the asymmetric unit which mainly differ in the delocalisation of the 7azain ligands. In the refined unit, the bond lengths are typical of eight-coordinated complexes, with the coordination bonds being Yb–N9 2.279 Å and Yb–N3 2.362 Å. The isolation of the  $\eta^2$ -N,N binding mode is quite common for metal complexes of pyrazolate ligands and large lanthanide ions, as in reference [43]. Therefore, the formation of this type of strained four chelating ring in 7azain can be partially understood if 7-azaindole is considered as another supplier of two N-donor atoms. In comparison to pyrazolate ligands, 7azain has more steric hindrances due to the large bite angle (there is one carbon separation between the two N-donors). The synthetic procedures of the compounds GORJEC and LIZZID both use  $Tl(7azain)$  as a source of 7-azaindolate; consequently, the influence of the Lewis acidic character of the Yb(II) ions on this metal binding pattern cannot be explained.

**2.1.4.3. 7azain(1<sup>−</sup>) ion with unidentate and bridging bidentate roles.** The most surprising metal binding pattern described for 7azain is probably that reported by L.A. Oro et al. according to the  $[Ru_3(\mu_2-H)(\mu_3-7azain)(CO)_9]$  formula (GERRIE) [44] (Fig. 7). In this trinuclear complex, each metal centre has three unidentate carbonyl ligands. Alternatively, H and 7azain play bridging modes: (i) the H ligand is coordinated to two metal centres; and (ii) the 7azain ligand is coordinated to three metal centres. The unequivocally tridentate role of 7azain means that its N9-donor is a quaternary nitrogen. Thus, the metal binding role of 7azain in this compound



**Fig. 7.** Structure of  $[Ru_3(\mu_2-H)(\mu_3-7azain)(CO)_9]$  (GERRIE) [44] where the 7-azaindolate(1<sup>−</sup>) anion displays the unique tridentate role. The Ru...Ru distances are close to 2.76 Å.

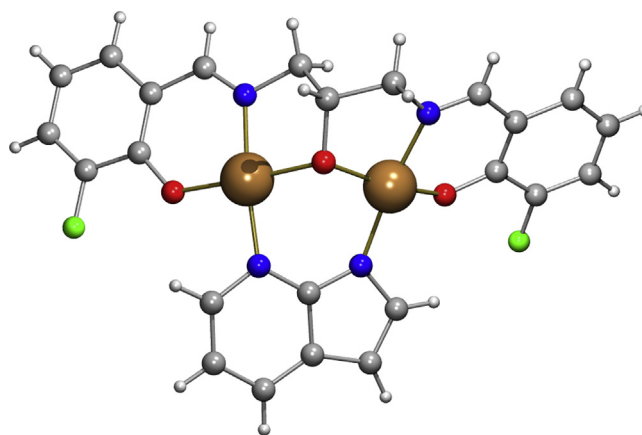
can be described as the  $\mu_2$ -N3,N9 bridging bidentate role in cooperation with the unidentate function of N9 or unidentate coordination via N3 in cooperation with the bidentate  $\mu_2$ -N9 role.

#### 2.1.4.4. 7azain(1<sup>−</sup>) ion as bridging ligand.

##### (a) One bridging 7azain(1<sup>−</sup>) ligand between two metal centres

In general, the 7-azaindolate(1<sup>−</sup>) anion has been always attractive due to the possibility that it can act as a bridging ligand between two metal centres. This bridging role highlights the similarities between the 7azain(1<sup>−</sup>) and purinate(1<sup>−</sup>) ligands. Hence, at least in this respect, 7azain(1<sup>−</sup>) should be considered a bioisostere of purine, and particularly, a deaza-adenine ligand.

A significant number of complexes that exhibit the  $\mu_2$ -N3,N9-7azain role have been reported with different metal ions: Co(II) (FASHOW) [45]; Ni(II) (QACNUD) [46]; Cu(II) (AYEYOS) [47]—Fig. 8, (AYEYUY) [47] and (HAWBAK) [48]; Zn(II) (SUF-BIE) [49]; Pt(II) (HUWJIT) [38] and (LABPEJ) [50]; Os (RONBAX)



**Fig. 8.** Structure of  $[Cu_2(\mu_2-7azain)(\mu_2-1,3-bis(3-fluorosilylideneamino)propan-2-olato)]$  (AYEYOS) [47] showing the rather common  $\mu_2$ -bridging role of 7azain(1<sup>−</sup>) anion (Cu–N3 1.971 Å, Cu–N9 1.947 Å).



[51] and (RONBIF) [51]; as well as one bimetallic compound with Ag(I) and Pt(II) (HUNLIL) [52].

The copper(II) compounds (AYEYOS AYEYUY and HAWBAK) are both binuclear in nature and share the presence of a pentadentate dinucleating chelating ligand. Stabilising the binuclear entity essentially involves the  $\mu_2$ -O-alcoholate and the  $\mu_2$ -N<sub>3</sub>,N<sub>9</sub>-7azain bridges. This structural feature generates a metal–organic 6-membered ring that leads to a Cu...Cu separation between 3.117 Å (HAWBAK) [48] and 3.239 Å (AYEYOS) [47]. The lowest inter-metallic distance in HAWBAK is related to the additional contribution of the  $\mu_2$ -(O-DMSO) monoatomic bridge. In this context, while AYEYOS and AYEYUY [47] exhibit a slightly distorted square planar coordination, HAWBAK [48] is 4+1 type pentacoordinated where the O-DMSO donor occupies the apical position. In the three compounds, the two metal centres are non-equivalent, which is reflected, among other features, in the different distortions of the mean basal coordination plane and different coordination distances, i.e. the Cu...O apical distances in HAWBAK are 2.370 Å and 2.460 Å. This is similar to the hetero-metallic compound NBu<sub>4</sub>[Pt,Ag( $\mu_2$ -7azain)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PrA)] (HUNLIL) [52], in which 7azain coordinates its N-donor atoms to two different metal ions (the N<sub>3</sub> donor to a Pt(II) centre and the N<sub>9</sub> donor to an Ag(I) ion) with very similar M–N(7azain) distances (~2.1 Å), showing an inter-metallic distance of 3.004 Å.

Structures of three multi-nuclear complexes have been reported in which the 7azain ligand acts as a  $\mu_2$ -bridge. The compounds [Zn<sub>4</sub>( $\mu_4$ -O)( $\mu_2$ -7azain)<sub>6</sub>].H<sub>2</sub>O.DCM (SUFBIE) [49] and [Co<sub>4</sub>( $\mu_4$ -O)( $\mu_2$ -7azain)<sub>6</sub>].HCCl<sub>3</sub> (FASHOW) [45] are very similar (Fig. 9). They have four tetrahedral cores of metallic atoms linked by one oxo donor in the centre and six peripheral  $\mu_2$ -7azain ligands bridging two adjacent metallic centres connected by the edges of the tetrahedron. A related heptanuclear compound [Cu<sub>7</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>4</sub>](AcO)<sub>2</sub>.tol.3MeOH [53] has also been characterised. In the disk-shaped cation, the central copper(II) atom is surrounded by O-donor atoms from six  $\mu_3$ -OH bridging ligands in an octahedral environment. Additionally, six non-equivalent peripheral Cu(II) ions exhibit similar octahedral coordination. The peripheral Cu centres are coordinated to the six 7azain ligands via N<sub>3</sub> from one 7azain and via N<sub>9</sub> from a second 7azain. The coordination spheres of the Cu centres are completed by bridging methanol and bridging aqua ligands, with two of the Cu(II) ions bonded to two  $\mu_2$ -O-methoxo ligands and four Cu(II) ions each bonded to one  $\mu_2$ -O-methoxo and one  $\mu_2$ -O-aqua ligand.

(b) Two bridging 7azain(1–) ligands between two metal centres.

Structures of two  $\mu_2$ -7azain bridges of aluminium (GALLUA) and (GALPAK) [54]; molybdenum (CEPMPZ) [55] and (JADDOH) [56]; rhodium (CESWUS10) and (DEDRUZ) [57]; and silver (REGNOG) [58] have been reported.

The inter-metallic distances in the Al complexes [Al<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (GALLUA) [54] and [Al<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(O(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -O(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (GALPAK) [54] are significantly different ~3.8 Å and 3.372 Å, respectively. This contrasts with that observed in Mo complexes [Mo<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Pet<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (CEPMPZ) [55] and [Mo<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Ac)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] (JADDOH) [56] where the distances are very similar and noticeably shorter (CEPMPZ, 2.125 Å and JADDOH, 2.112 Å). The silver complex [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>2</sub>] (REGNOG) [58] is fairly simple since it only involves the  $\mu_2$ -7azain ligands, thus producing a nearly planar molecule.

In the centro-symmetric tetranuclear compound [Cu<sub>4</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>( $\mu_2$ -MeO)<sub>4</sub>] (FASHIQ) [45], pairs of  $\mu_2$ -7azain connect pairs of metal centres two by two. In addition, four methoxide(1–) ligands play bridging roles between the Cu(II)

centres with low steric hindrance, resulting in a fairly stable complex. Two types of metal environments can be observed in this curious tetranuclear molecule: (i) two square-planar centres that have two O-(MeO) atoms as cis-donors and two N<sub>9</sub>(7azain) donor atoms; and (ii) two centres with 4+1 coordination that display in cis two O-(MeO) donors and two N<sub>3</sub>(7azain) donors plus one apical O-DMF donor. The inter-metallic distance between the two MeO bridges (3.014 Å) and two 7azain bridges (2.999 Å) is surprisingly similar.

(c) Four bridging 7azain(1–) ligands between two metal centres.

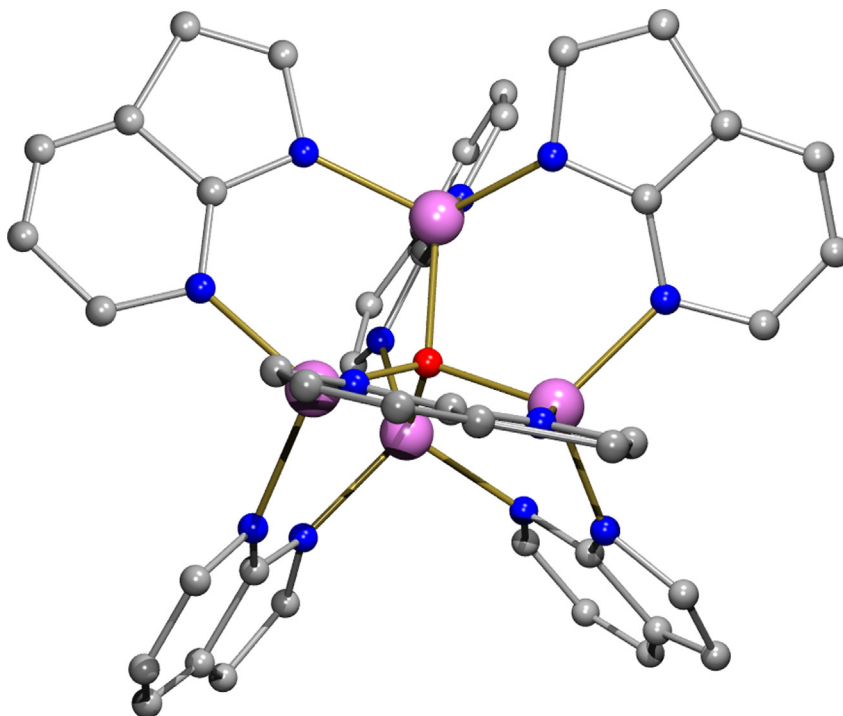
Compounds with four  $\mu_2$ -7azain bridges between two metal centres for aluminium (GALNUC) and (NOMVAM01) [54] and different divalent metal ions such as Cr (SEZVIC) [59] and (XAFFIT) [60]; Ni (JAVSAA) [36]; Cu (FASHEM) [45]; Nb (ADEKUP) [61], (HOYRAO) [62] and (PAWFEY) [63]; Mo (MEHCAD) [64] and (MEHCEH) [64]; and W (NIQJEC) [65] have been described.

The compound [Al<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (GALNUC) [54] consists of a centro-symmetric molecule where four bridging  $\mu_2$ -N<sub>3</sub>,N<sub>9</sub>-7azain ligands bind two aluminium centres with an inter-metallic distance of 3.40 Å. This compound is closely related to the aforementioned GALLUA complex. In an attempt to improve the stability of these 7-azaindole aluminium complexes toward air, the alkyl groups were partially replaced by one oxo ligand yielding the Al complex [Al<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>( $\mu_3$ -O)(HFP)<sub>2</sub>].THF (NOMVAM01) [54]. In this trinuclear compound, 7azain exhibits two different bridging modes for two types of Al ions. The coordination of the methyl group to one Al centre determines its tetrahedral environment which is also satisfied by the  $\mu_3$ -oxo ligand and two N<sub>9</sub>(7azain) bonds from two different  $\mu_2$ -7azain ligands, thus associating the three Al centres. The two remaining Al centres adopt bipyramidal trigonal coordination where each aluminium centre is coordinated by two O-donors in trans-configuration ( $\mu_3$ -oxo and one O-HFP) and three N-atoms of three different  $\mu_2$ -7azain ligands. Hence, the two pentadentate Al centres display four bridging 7azain ligands while the tetrahedral Al ion only shows two 7azain bridges. The compound [Cr<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>(O-DMF)<sub>2</sub>].2DMF (SEZVIC) [59] was prepared in order to study the interaction between metal centres, in this case separated by 2.604 Å. However, the magnitude of this inter-metallic distance, as well as the nature of the metallic properties of the compound, cannot be interpreted as the existence of a 'super-long' Cr–Cr quadruple bond. Something similar occurs with [Li<sub>2</sub>(DMF)<sub>4</sub>( $\mu_2$ -DMF)<sub>2</sub>][Cr<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (XAFFIT) [60] where the Cr–Cr distance is 2.688 Å. The structure of compound [Cu<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>(O-DMF)<sub>2</sub>] (FASHEM) [45] (Fig. 10) is quite similar to that of SEZVIC, but in the copper(II) derivative the inter-metallic distance is 2.781 Å and the metal environment is 4+1 type. In [Ni<sub>2</sub>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>].DMF (JAVSAA) [36], the 3d<sup>8</sup> electronic configuration of nickel(II) favours the square planar conformation, thus showing a Ni–Ni separation of 2.594 Å. This difference in distance can be explained by the absence of a fifth donor atom per each metal centre. In the compound Li<sub>2</sub>[Nb<sub>2</sub>(7azain)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>].4THF (PAWFEY) [63], the binuclear core has four  $\mu_2$ -7azain bridges, with a Nb...Nb distance of 2.278 Å. The chloro ligands are loosely coordinated to the Nb atoms (Nb–Cl 2.849 Å).

(d) Other compounds with singular 7azain bridging ligands.

In the structure of the tetranuclear bimetallic compound [Cu<sub>2</sub><sup>I</sup>Au<sub>2</sub><sup>I</sup>( $\mu_2$ -7azain)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (YIRLAM) [40] (Fig. 11), the copper(I) atoms adopt a distorted trigonal conformation, with the metal centres located nearly in the N,N,N-plane. The two Cu(I) centres exhibit two bridging 7azain(1–) ligands plus one  $\mu_2$ -7azain that associates the Cu(I) and Au(I) ions. On the other hand, the Au(I) centres adopt an almost





**Fig. 9.** Complex molecule of  $[\text{Co}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_2\text{-7azain})_6]\cdot\text{HClCl}_3$  (FASHOW) [45]. The four tetrahedral metal centres are coordinated by six  $\mu_2\text{-7azain}$  ligands and one  $\mu_4\text{-O}$  ligand. In particular, three cobalt(II) ions are coordinated by two N9 and one N3(7azain) donors while the last Co(II) centre is chelated by three N3 donors.

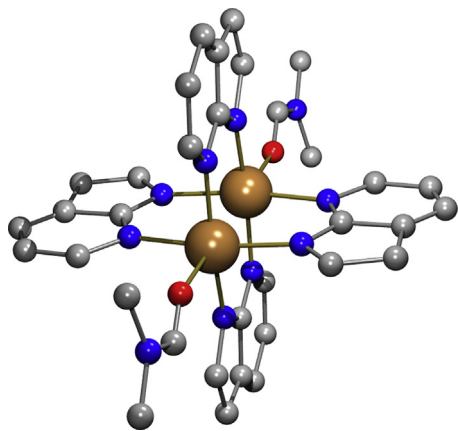
linear coordination ( $\angle\text{N9-Au-P } 171.8^\circ$ ). Another interesting bridging role is observed in the compound  $[\text{Al}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-7azain})_6(\text{HFP})_2]\cdot 2\text{tol}$  (GALQEP) [54]. This compound is an expansion of compound NOMVAM01 [54] where the methyl group has also been replaced by a second oxo-bridge. Thus, each oxo atom is coordinated to three metal centres to produce two types of aluminium ions: two central and two terminals. Like NOMVAM01, here both metal centres adopt a pentacoordinated environment that differs in the nature of the donors that satisfy the aluminium coordination. The peripheral Al ions are coordinated by two N3 donors and one N9 donor of three different  $\mu_2\text{-7azain}$  ligands while the central Al ions are coordinated by two N9 atoms and one N3( $\mu_2\text{-7azain}$ ) atom. The two O-donor atoms in the peripheral Al ions are one O-HFP and one  $\mu_3\text{-O}$

while in the central Al ion the two O-donors are provided by the  $\mu_3\text{-oxo}$  ligand.

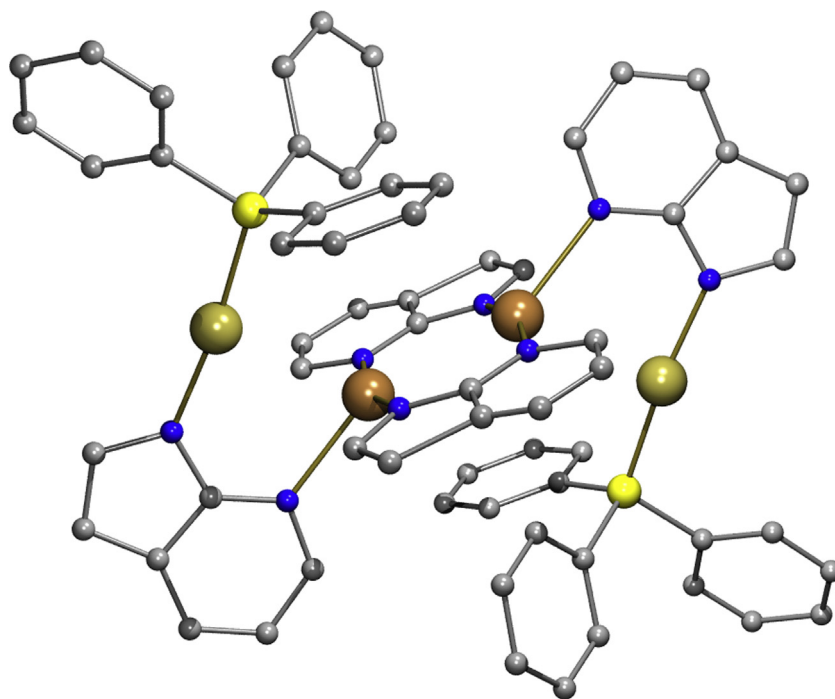
## 2.2. Metal complexes with 4-azabenzimidazole (H4abim, 1,6,-dideaza-adenine)

In clear contrast to what has been reported for 7-azaindole, the available structural information for 4-azabenzimidazole is very scarce. For instance, the molecular and/or crystal structure of the H4abim ligand has not been reported. In 1981, L. Beniamin et al. [66] determined the stability constants of different metal complexes with H4abim and provided a  $\text{p}K_a$  value of 4.10 (macroconstant) for the H4abim ligand. The  $\text{p}K_a$  values of the corresponding methylated derivatives N9-methyl- (3.83) and N7-methyl- (3.67) 4abim have also been reported [67]. Very recently, two DFT studies were done [19,68] which suggest that H(N9)4abim is the most stable tautomer. However, when a solvent effect (water) is included in the DFT calculations, the difference in terms of energy between H(N9)4abim and H(N7)4abim is significantly reduced [19]. All this information is consistent with that found for the crystals of two octanuclear  $\text{Ga}^{\text{III}}$  complexes (UWUWIT and UWUWOZ) [69], where the H(N7)4abim tautomer was observed playing a solvate role. The small difference in relative basicity between the N9 and N7 atoms is also related to the fact that two different 2'-deoxy- $\beta$ -D-ribonucleosides can be synthesised derived from H4abim (with the sugar moiety linked to N7 or N9 (PITWAR or PITWEB, respectively) [70]).

There is no known salt containing the 4-azabenzimidazolium(1+ or 2+) cations. Several crystal structures are available for metal complexes with neutral H4abim, in particular, three crystal structures for mixed-ligand complexes with unidentate H4abim. Two of these compounds have a Cu(II)-iminodiacetate chelate and the H(N9)4abim tautomer:  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{H4abim})]_n$  (BUNZEQ) [20] and  $\{[\text{Cu}(\text{CBIDA})(\text{H4abim})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [19]. In both ternary complexes the metal coordination is 4+1 type and the metal binding pattern only represents the formation of the Cu–N7 bond ( $\sim 1.95 \text{ \AA}$ ), thus preventing the formation of an intra-molecular inter-ligand

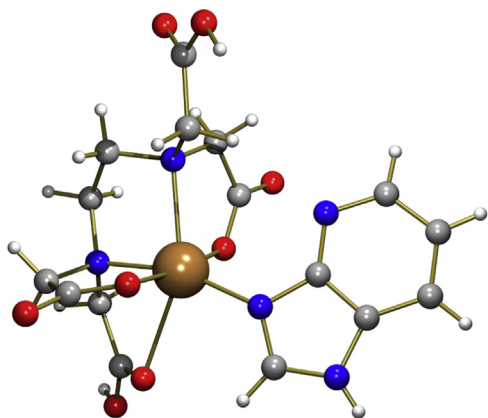


**Fig. 10.** Structure of the centrosymmetric compound  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-7azain})_4(\text{O-DMF})_2]$  (FASHEM) [45]. H-atoms are omitted for clarity. The apical site is occupied by the DMF ligands (Cu–O 2.326 Å) while the basal positions are occupied by the  $\mu_2\text{-7azain}$  ligands (Cu–N3  $\sim 2.01 \text{ \AA}$ , Cu–N9  $\sim 1.99 \text{ \AA}$ ).



**Fig. 11.** Structure of the bimetallic compound  $[\text{Cu}_2^1\text{Au}_2^1(\mu_2\text{-7azain})_4(\text{PPh}_3)_2]$  (YIRLAM) [40]. H-atoms omitted for clarity. Inter-metallic distance  $\text{Cu(I)}\cdots\text{Au(I)}$  3.010 Å.

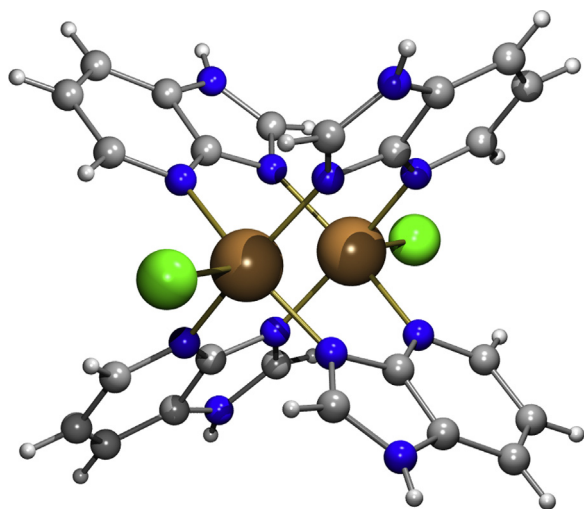
H-bond. However, in the two cases, the N9–H group is involved in the formation of inter-molecular H-bonding interactions, which play a key role in the crystal packing. The third reported compound with neutral H4abim is  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})(\text{H4abim})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [19] (Fig. 12). Here, the copper(II) centre exhibits an octahedral polyhedron where the longest coordination bonds correspond to an N-donor and an O-carboxylic atom of the pentadentate  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  ligand. Particularly noteworthy is the presence of the H(N7)4abim tautomer which drives the metal coordination via N9 (the most basic N-donor in the heterocycle). Hence, the cooperation of the Cu–N9 bond with intra-molecular interaction is not possible. This is the only example of this binding pattern and the exact opposite of the Cu–N7 bond seen, for example, in BUNZEQ. The small amount of information available suggests that, in accordance with earlier theoretical results, there is no clear stabilisation of one of the two preferred tautomers of neutral H4abim: H(N9) or H(N7). Alternatively, the metal binding observed in  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})(\text{H4abim})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [19]



**Fig. 12.** Complex molecule of the compound  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})(\text{H4abim})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [19]. In the 4 + 1 + 1 copper(II) environment, the apical sites are: Cu–N 2.293 Å and Cu–O 2.584 Å. The Cu–N9 bond (1.974 Å) is not in cooperation with H-bonds.

is also peculiar for another reason. This pattern is in clear contrast to that described for the closely related compound  $(\text{H}_2\text{ade})[\text{Cu}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (EGOWIG) [71]. Despite the fact that both mixed-ligand complexes were synthesised using the same procedure, in EGOWIG, adenine exists as an adeninium(1+) cation while in  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})(\text{H4abim})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , the H4abim ligand remains in neutral form. This means that the chelating ligand  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  was not able to transfer one of its protons to the purine-like ligand and, therefore, to obtain the protonated species  $\text{H}_2\text{4abim}(1+)$ , as expected by the authors. The non-protonability of H4abim in this complex is most likely related to the stability of the Cu–N bond and the relative basicity on the N-atoms. Unfortunately, however, there is not enough thermodynamics or solid-state data to explain this behaviour.

Crystal structures of three binuclear copper(II) complexes have also been studied where H4abim acts as the  $\mu_2\text{-N3,N9}$  bridging bidentate ligand:  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-N3,N9-H4abim})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2\cdot 3\text{MeOH}$  (TETGJ) [72];  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-N3,N9-H4abim})_4\text{Br}_2]\text{Br}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (TETGOP) [72] (Fig. 13) and  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-N3,N9-H4abim})_4(\text{SO}_4)_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (COSVIQ) [73]. In these compounds, the metal centres are linked by four bridging deaza-adenine ligands coordinated by their N3 and N9 donor atoms in a paddlewheel-like fashion, thus exhibiting the tautomer H(N7)4abim. The subtle influence of the apical ligands on the inter-metallic  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  distance corresponds to the slightly longer distances in the halide(1–) derivatives (3.055 Å average in TETGJ, 3.039 Å in TETGOP) compared to that reported for the  $\text{SO}_4^{2-}$  derivative (2.960 Å in COSVIQ). Furthermore, the structures of two 3D polymers containing the 4abim(1–) anion, with formula  $[\text{M}_2(\mu_2\text{-N7,N9-4abim})_2]_n$  (M = Fe (XASGON) [74] or Zn (MIHHOB) [75]), have been reported. The isomorphous nature of the Fe(II) complex and one derivative of cobalt(II) was confirmed by X-ray powder diffraction since no suitable crystals were obtained for the Co(II) analogue [74]. In these compounds, each metal ion is coordinated to two N7 and two N9 donors from four bridging  $\mu_2\text{-4abim}$  ligands. The  $\mu_2\text{-N7,N9}$  mode may produce the formation of coordination polymers for geometric reasons. Curiously, no unidentate role has been reported for the 4abim(1–) anion. The rationale of the metal binding behaviour of 4abim(1–) can be understood as



**Fig. 13.** Binuclear core in the compound  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-N3,N9-H4abim})_4\text{Br}_2]\text{Br}_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (TETGOP) [72]. Neutral H4abim ligand shows the bidentate  $\mu_2\text{-N3,N9}$  bridging mode. The Cu–N distances are fairly similar (Cu–N3 2.036 Å, Cu–N9 2.039 Å).

the contribution of two factors: (1) in the anion, the three N-donors are available for coordination; and (2) as noted above, the basicity of the N7 and N9 donors is quite close, so there is no clear preference between N7 and N9 that makes the  $\mu_2\text{-N7,N9}$  bidentate role plausible for 4abim(1<sup>−</sup>). This N7/N9 dichotomy would also explain why there is still no report on the H(N3)4abim neutral form.

One interesting aspect is the disposition of the bridging purine-like ligands within the metal centre. Here, the coplanar coordinated bridging H4abim or 4abim(1<sup>−</sup>) ligands always coordinate their N-donor atoms in an opposite way regarding the same metal centre, as if there were an inversion centre in the middle of the molecule. For instance, in TETGIJ [72] the bridging N3 and N9 atoms are provided to the Cu(II) ions by different H4abim ligands. This general feature has been long known for paddlewheel-like compounds with all kinds of purine-like ligands, e.g.  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-N3,N9-Hade})_4(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ADAQCU) [76]. Indeed, this was seen in Section 2.1 with the coplanar bridging 7-azaindolate ligand (i.e. ADEKUP [61]), although it must be stressed that the 7azain ligand does not have any preferential orientation in an important number of structures (i.e. MEHCEH [64]).

### 2.3. Metal complexes with 5-azabenzimidazole (H5abim, 3,6-dideaza-adenine)

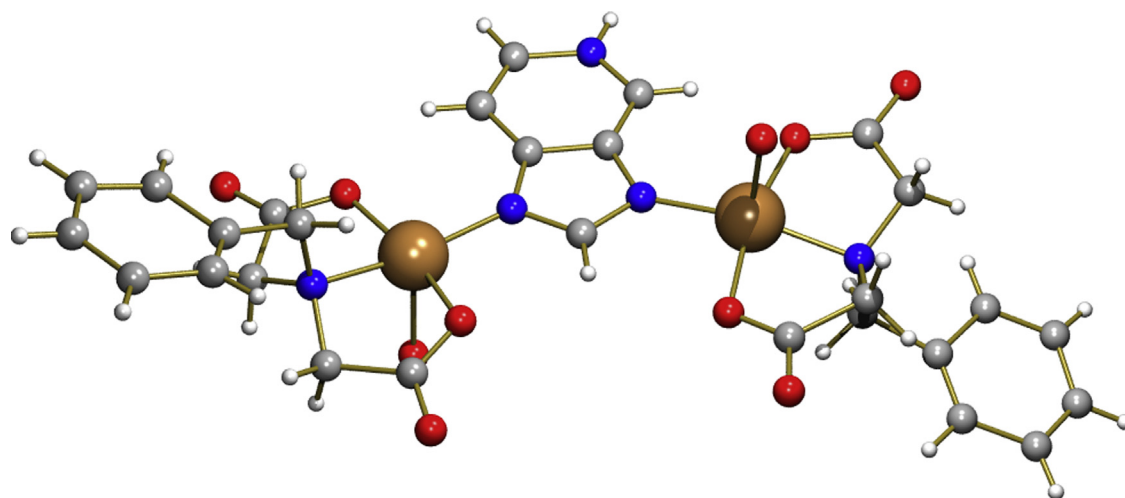
The acidity constants and the crystal structure of the isolated H5abim ligand have not been reported. In contrast, DFT calculations including solvent effects (water) have been performed for this ligand that suggest H(N9)5abim as the most stable tautomer, closely followed in terms of energy by the H(N7) tautomer [19]. No structures are available where H5abim is involved as a solvate or as a part of synthetic nucleosides/nucleotides either. Indeed, only two structures of ternary compounds have been reported for H5abim with Cu(II)-iminodiacetate chelates:  $\{[\text{Cu}_2(\text{IDA})_2(\mu_2\text{-N7,N9-H5abim})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  [19] and  $[\text{Cu}_2(\text{NBzIDA})_2(\mu_2\text{-N7,N9-H5abim})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [19] (Fig. 14). The main difference between these two complexes is their molecular or polymeric nature, which is directly related to the different coordination environments, 4+2 or 4+1, respectively. The most noticeable feature of these compounds is the  $\mu_2\text{-N7,N9}$  bridge mode of the heterocyclic ligand, which represents the use of the H(N1)5abim tautomer. This means that the formation of the Cu–N7 and Cu–N9 coordination bonds cannot be reinforced by intra-molecular N–H...O interactions although the N1–H group is

actively involved in inter-molecular H-bonds in the crystal packing. The structures of these latter compounds are closely related to that of compound  $[\text{Cu}_2(\text{NBzIDA})_2(\mu_2\text{-N7,N9-Hade})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [77]. In this complex, adenine shows the rare tautomer H(N3) which makes the cooperation of the Cu–N7 and Cu–N9 bonds possible with the corresponding intra-molecular N6–H...O and N3–H...O interactions. Alternatively, the sole structure reported for the 5abim(1<sup>−</sup>) anion is a 3D polymer,  $[\text{Zn}(\mu_2\text{-N7,N9-5abim})_2]_n$  (MIHHIV) [75], closely related to its analogue with  $\mu_2\text{-4abim}$  (*vide supra*, Section 2.2.). Both compounds were investigated because of their zeolitic imidazolate framework structures (ZIFs), their gas-adsorbent properties and their selective adsorbent preferences. For 5-azabenzimidazole, only the  $\mu_2\text{-N7,N9}$  bridging role has been reported regardless of its neutral or anionic form. The structural discrepancies between the two azabenzimidazole ligands (H4abim and H5abim) seem to be related to the different relative basicity of their N-atoms. Again, the imidazole-like nitrogen atoms (N9 and N7 atoms) are close in basicity but, in contrast, the N1 donor is more basic than the N3 donor in H4abim.

### 2.4. Metal complexes with purine (Hpur, 6-deaza-adenine)

The acidity constants of purine were studied in the 1980s [78] where pK<sub>a</sub> values of 2.4 and 9 for the dissociation of N1(H) and N9(H), respectively, were provided. However, an N7,N9 dichotomy for H<sup>+</sup> binding has been suggested [78]. The structure of this N-heterocyclic ligand was also established in the 1960s (PURINE01) [79] and exhibits the tautomer H(N7)pur. In the crystal of urea-2Hpur (PURURE) [80], however, the purine solvate is present as the H(N9)pur tautomer. Moreover, the co-existence of the two H(N7)pur and H(N9)pur tautomers was reported in  $\text{trans-}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{Hpur}$  (DABLUN) [81]. In the latter compound, the trans-complex molecule is connected to four solvate Hpur ligands by means of inter-molecular interactions that involve the two aqua ligands, showing two O–H...N3[H(N7)pur] and two O–H...N1[H(N9)]pur H-bonds. Each of these four purine ligands is further associated, by pi,pi-stacking interactions, with neighbouring purine ligands. Therefore, a double-stranded ribbon is generated along the c axis where the complex molecules are hosted in the middle of four multi-stacked chains of solvate purine ligands. Adjacent ribbons are associated by two strong inter-molecular N9–H...N1[H(N7)pur] and N7–H...N7[H(N9)pur] H-bonds generating a 3D H-bonded framework. Both tautomers are actively involved in the H-bonded network. The structures of two nucleosides derived from Hpur have also been reported: 9-b-D-ribofuranosylpurine (NEBULR) [82] and 9-(2-deoxy-2-fluoro-b-L-arabinofuranosyl)purine (NISVIU) [83].

The purinium(1<sup>+</sup>) cation exists as H<sub>2</sub>(N1,N9)pur<sup>+</sup> in the crystal structure of  $(\text{H}_2\text{pur})\text{ClO}_4 \cdot (\text{dibenzo-18-C-6})_2 \cdot \text{ACN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (WIVFIQ) [84]. This compound is a purinium(1<sup>+</sup>) perchlorate co-crystallised with two crown ethers, acetonitrile and water. In the crystal, both N1–H and N9–H groups build bifurcated H-bonding interactions with pairs of O-ether acceptors from two different ether crown molecules. The H<sub>2</sub>(N1,N9)pur<sup>+</sup> cation was also reported in the outer-sphere complex  $\{(\text{H}_2\text{pur})[\text{AlF}_4(\mu_2\text{-F})_2]\}_n$  (ELEGEL) [85]. In this case, the stabilisation of the purinium tautomer is the result of specific interactions between the organic cation and the complex anion. The complex anion  $[\text{AlF}_4(\mu_2\text{-F})_2]_n$  is a coordination polymer that extends along the c axis leading to lineal chains. Thus, purinium(1<sup>+</sup>) cations are intercalated between adjacent chains associating them thanks to inter-molecular hydrogen bonding interactions involving the N1–H and N9–H groups [N1–H...F (2.597 Å, 166.6°) and N9–H...F (2.637 Å, 165.7°)]. The 1D polymer  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_3(\text{H}_3\text{pur})]_n$  (GOJGOB) [86] (Fig. 15) extends along the b axis and consists of alternating pentacoordinated complex units where the Cu(II) centres are surrounded by five

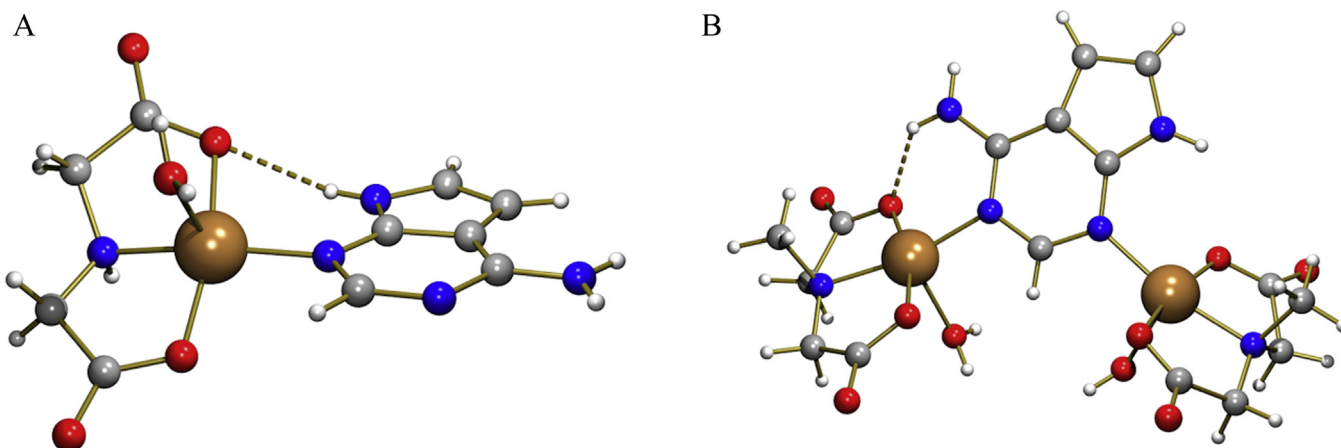


**Fig. 14.** Complex molecule of the compound  $[\text{Cu}_2(\text{NBzIDA})_2(\mu_2\text{-H5abim})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [19]. Only one of the two disordered positions of H5abim ligand is depicted for clarity (average Cu–N distance 1.960 Å). The bridging mode  $\mu_2\text{-N7,N9}$  is the only metal binding pattern reported for this ligand, either in neutral or anionic form.

chloro ligands or by four chloro ligands and one purinium(2+) cation as the  $\text{H}_3(\text{N1,N7,N9})\text{pur}^{2+}$  tautomer. The metal environment is 4+1 type and the apical positions are occupied by a chloro ligand (2.754 Å) or by the N3 donor of the purinium cation (2.561 Å), respectively. The Cu–N3 bond is assisted by an intra-molecular N9–H...Cl (3.217 Å, 138.0°) interaction. The N9–H group has a bifurcated role. Neighbouring 1D polymeric chains are linked by means of H-bonding interactions that involve, significantly, the  $\text{H}_3(\text{N1,N7,N9})\text{pur}^{2+}$  cation, in particular one single (N7–H...Cl, 3.055 Å, 164.3°), one bifurcated (N1–H...Cl<sub>2</sub>, 3.163 Å, 127.3° and 3.238 Å, 142.4°) and the inter-molecular N9–H...Cl (3.168 Å, 126.1°). In the crystal of the closely related compound (CLPRCV) [87], the purinium(1+) cation exits as  $\text{H}_2(\text{N1,N9})\text{pur}^+$ , which is bonded to the corresponding Cu(II) ion via N3 in an apical site (2.563 Å). Again, the N1–H and N9–H bonds are involved in bifurcated H-bonding interactions with chloride acceptors. In the tetrahedral molecular compound  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pur})\text{Cl}_3]$  (BIFWUI) [15], the tautomer  $\text{H}_2(\text{N1,N9})\text{pur}^+$  gives the Zn–N7 bond (2.054 Å). In the crystal, pairs of complex molecules are associated by symmetry related H-bonds N1–H...Cl (3.197 Å, 146.7°) which are further linked to adjacent pairs by the N9–H...Cl interactions (3.169 Å, 161.8°).

Neutral purine is able to act either as a unidentate or a bridging ligand. In the case of unidentate purine, the crystal

structures of a family of four polymers with general formula  $[\text{M}^{\text{II}}(\mu_2\text{-ox})_4(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})_n]_n$ , M = Mn (SEGCIR) [88], Co (LAFSAN) [89] (Fig. 16), Cu (LAFRUG) [89] or Zn (LAFSER) [89] have been reported. In these polymers, the oxalate ligand acts as a bridging-tetradentate between two metal centres. Hence, these compounds produce linear polymers where the metal centre exhibits an octahedral environment built by two  $\mu_2$ -oxalate ligands, perpendicular to each other, one aqua ligand and one neutral purine via N9, thus showing the tautomer H(N7)pur. One interesting feature in this isomorphous series is the variation in the M–N9(Hpur) coordination distance: Mn (2.253 Å) < Co (2.125 Å) ~ Zn (2.117 Å) < Cu (2.009 Å). The longest M–N distance corresponds to the manganese(II) compound, a metal ion placed at the border between hard and borderline Pearson acids. In contrast, the shortest M–N bond corresponds to the Cu(II) compound, with Cu(II) being the softest borderline Pearson acid in this series. The M–N distances in these compounds tend to decrease according to the Irving-Williams series (Mn > Fe < Co < Cu > Zn, with Co ~ Zn), established from stability constants from complexes with these divalent cations and ligands with N- or O-donors. A closely related compound has been reported with purine and adenine ligands. The hybrid polymer agrees with the formula  $[\text{M}^{\text{II}}(\mu_2\text{-ox})(\text{Hpur})_{0.76}(\text{Hade})_{0.24}(\text{H}_2\text{O})_n]_n$  (LAFSAN01) [89], in which the average Co–N9 bond distance is 2.121 Å. The tautomer H(N9)pur has also been observed in the



**Fig. 15.** View in the ac plane of the 3D architecture of the crystal of compound  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_4\text{Cl}_2(\text{H}_3\text{pur})]_n$  (GOJGOB) [86]. Adjacent polymeric chains running along the b axis connect to each other thanks to inter-molecular H-bonds that involve all the N–H groups of the  $\text{H}_3(\text{N1,N7,N9})\text{pur}(2+)$  cation as H-donors and chloro atoms as acceptors.



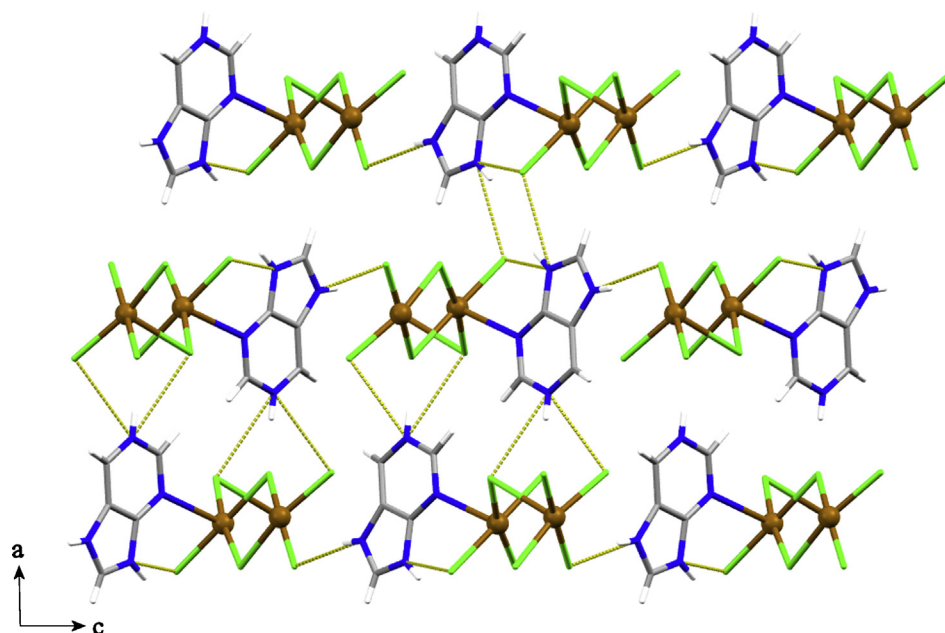


Fig. 16. Fragment of the linear polymer  $[\text{Co}(\mu_2\text{-ox})(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (LAFSAN) [89]. This compound belongs to an isostructural series of polymers with transition metal ions.

tetrahedral molecular complex  $[\text{Zn}(\text{Hpur})_2\text{Cl}_2]$  (ZAYDAE) [90]. Here, the Zn–N7 bond distances (2.027 Å or 2.033 Å) are similar to that found in the tetrahedral complex  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{pur})\text{Cl}_3]$  (2.054 Å), but shorter than those in the octahedral compound LAFSER (2.117 Å). This is a logical consequence of the influence of the coordination number on the metal–ligand distances.

Furthermore, the tautomer H(N9)pur acts as a bridging  $\mu_2\text{-N1,N7}$ -Hpur in the tetranuclear compound  $[\text{Hg}(\text{CF}_3)_2(\mu_2\text{-Hpur})_4]$  (YAKREI) [91]. This metal binding pattern is unknown for adenine, particularly with regard to the N1 donor atom [9]. Indeed, the only structure of neutral adenine that involves the N1 donor atom in coordination is  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-N1,N9-Hade})(\text{H}_2\text{O})(\text{gly})(\text{NO}_3)]_n$  (CARCEE) [92] where H(N7)ade shows the  $\mu_2\text{-N1,N9}$  mode. Regarding other neutral adenine-like ligands, only two other compounds involve N1 in coordination, surprisingly also in bidentate modes:  $\mu_2\text{-N1,N3}$ -H7deaA [19] (*vide infra*) and  $\mu_2\text{-N1,N8}$ -H4app [93] (*vide infra*). All these metal binding patterns are unique since the involvement of N-donors from the 5- and 6-membered rings in bidentate modes in purine-like ligands is normally associated with the  $\mu_2\text{-N3,N9}$  role, linked to paddlewheel-type compounds. Moreover, except for purine, Hade, H7deaA and H4app ligands have the exocyclic amino group in 6, which actively participates in intra-molecular hydrogen bonds. Alternatively, both adenine and purine are able to build  $\mu_2\text{-N7,N9}$  bridges. This metal binding mode is seen in the 1D polymer  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-N7,N9-Hpur})(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (BIKJIO) [94], where neutral purine uses the tautomer H(N1)pur.

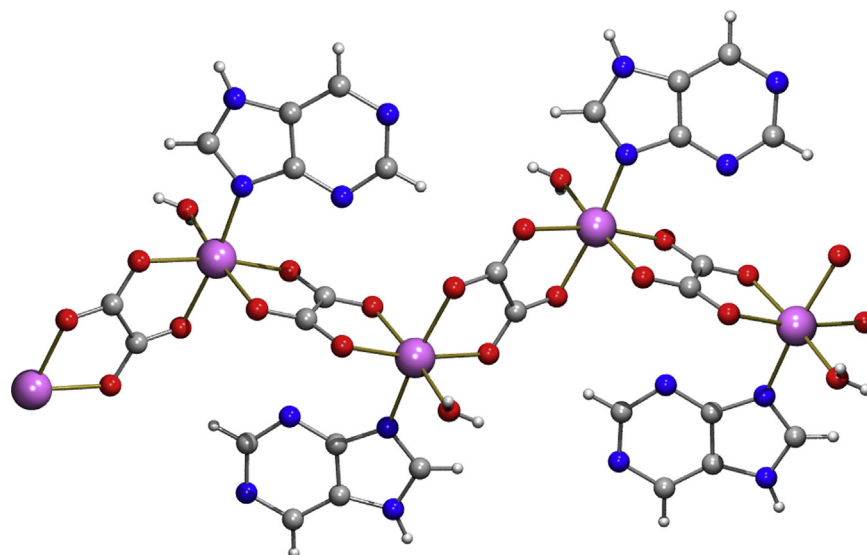
The lack of the  $^6\text{NH}_2$  exocyclic amino group in purine prevents the formation of purinate anions with two or more negative charges, and the deprotonation of purine only produces the univalent purinate(1<sup>−</sup>) anion. This is in clear contrast to adenine, which is able to dissociate the protons from the exocyclic amino group when it is coordinated to metal centres with a marked soft Pearson acid character. All the coordination modes reported for the purinate(1<sup>−</sup>) anion involve its N9 donor atom, which is the most basic donor in the heterocycle. Indeed, this is the case with the tetrahedral molecular complex  $[\text{Ti}(\text{Cp})_2(\text{pur})\text{Cl}]$  (CUGHAN) [95] as well as two Au(I) mononuclear complexes  $[\text{Au}(\text{pur})(\text{PPh}_3)] \cdot 2\text{MeOH}$  (FASWOM) [96] and  $[\text{Au}(\text{pur})(\text{PBu}_3)]$  (FASWUS) [96] and two binuclear complexes  $[\text{Au}_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{pur})_2]$  (FASWAY) [96] and  $[\text{Au}_2(\mu_2\text{-Ph}_2\text{PC}_3\text{H}_6\text{PPh}_2)(\text{pur})_2]$  (FASWEC) [96]. In all these

compounds, the metal environment is almost linear. Crystals of two hydrated ZIF structures closely related to the 4- and 5-benzimidazolate ligands have been reported, according to the general formula  $\{[\text{M}(\mu_2\text{-N7,N9-pur})_2] \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}\}$  with M = Co (MIHHER) [75] or Zn (MIHHAN) [75]. Very recently, the synthesis of the anhydrous ZIF  $[\text{Zn}(\mu_2\text{-N7,N9-pur})_2]_n$  (YAVMIT) [97] was described. In this 3D polymer, each metal centre exhibits a nearly non-distorted tetrahedral coordination. The same bridging mode has been described for the trinuclear compound  $[\text{Pd}_3(\mu_2\text{-N7,N9-pur})_3(\text{PiPr}_3)_3(\text{TFPy})_3]$  (VIRNAM) [98] (Fig. 17). In this cyclic molecule, the purinate rings lie on the same side of the plane defined by the three Pd atoms. The major denticity established for the purinate(1<sup>−</sup>) anion was found in the ZIF polymers  $[\text{Zn}(\mu_3\text{-N1,N7,N9-pur})(\text{AcO})]_n$  and  $\{[\text{Zn}(\mu_3\text{-N1,N7,N9-pur})(\text{Br})] \cdot 0.25\text{DMF}\}_n$  (XEDPON and XEDPIH, respectively) [99]. The  $\mu_3\text{-N1,N7,N9}$  bridging role uses the three most basic N-donor atoms in the purinate(1<sup>−</sup>) anion. This molecular pattern has never been observed for the adeninate(1<sup>−</sup>) anion. In contrast, the  $\mu_4$ -tetradentate role has been described for adeninate(1<sup>−</sup>) but not for the purinate(1<sup>−</sup>) anion.

Purine protonation sites under careful analysis resemble those of adenine: N9 > N1 > N7. This basicity order is logical given that the absence of the 6-exocyclic amino group increases the basicity of N1 in purine. Nonetheless, solution studies reveal an N7,N9 dichotomy that is generally evidenced by the metal binding abilities of purine. Thus, in contrast to the proton affinity, the purinate(1<sup>−</sup>) anion coordinates via N9, N9 + N7 or N9 + N7 + N1. The N7,N9 dichotomy has been previously observed for the two benzimidazolate ligands described above (H4abim and H5abim). Finally, the N3 donor is the least basic donor in the purine heterocycle.

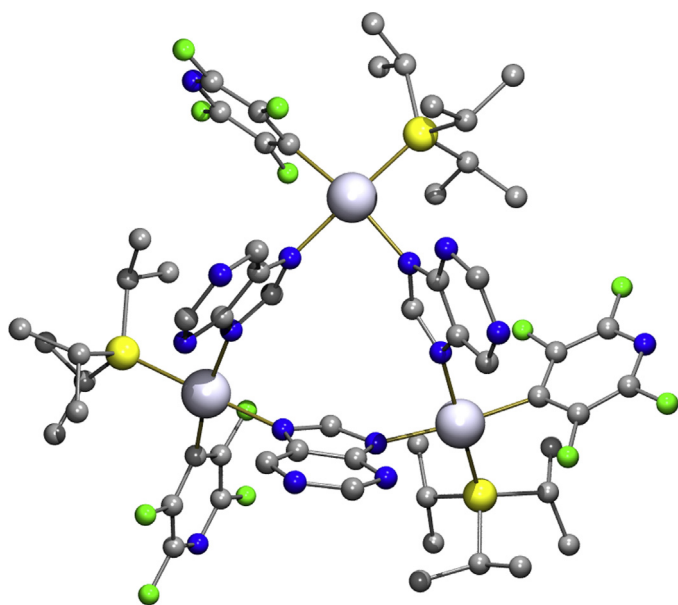
## 2.5. Metal complexes with 7-deaza-adenine (H7deaA)

Due to its pharmaceutical interest, the structure of tubercidine (7-deazaadenosine, TUBERC01) [100] and closely related synthetic nucleosides have been reported [101–104]. However, no structural information is available about the free H7deaA ligand or its anions or cations. In 2013, the structures of three ternary copper(II) complexes with neutral unidentate H7deaA and iminodiacetate chelators were reported [19]:  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H7deaA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**Fig. 17.** Molecular complex molecule in the trinuclear compound  $[\text{Pd}_3(\mu_2\text{-N7,N9-pur})_3(\text{P}i\text{Pr}_3)_3(\text{TFPy})_3](\text{VIRNAM})$  [98]. H-atoms are omitted for clarity. The three palladium ions are not equivalent; the Pd–N7 and Pd–N9 bond distances are slightly different, approx. 2.09 Å and 2.08 Å, respectively.

(Fig. 18A),  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{H7deaA})]_n$  and  $[\text{Cu}(\text{MEBIDA})(\text{H7deaA})]_n$ . In all these complexes, the Cu(II) centres exhibit a 4 + 1 coordination and the H7deaA shows its most stable tautomer, H(N9)7deaA. Irrespective of molecular or polymeric nature of the complexes, H7deaA coordinates the metal ion via N3 and this bond is assisted by an intra-molecular N9–H...O(coord. carboxylato) inter-ligand interaction. This pattern is the same as that described for H7azain (*vide supra*, Section 2.1). In addition, the compound  $[\text{Cu}_2(\text{MIDA})_2(\mu_2\text{-N1,N3-H7deaA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [19] (Fig. 18B) has been reported in which the neutral H(N9)7deaA plays the unprecedented  $\mu_2\text{-N1,N3}$ -bidentate role. Surprisingly, the N9–H group does not cooperate with the Cu–N3 bond and only the Cu–N1 bond is assisted by an intra-molecular inter-ligand N6–H...O (2.853 Å,



**Fig. 18.** A) Molecular structure of  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H7deaA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [19]. H7deaA acts as monodentate ligand via N3 (Cu–N3 1.964 Å) assisted by a weak intra-molecular H-bond (N9–H...O, 3.011 Å, 121.2°); B) Molecular structure of  $[\text{Cu}_2(\text{MIDA})_2(\mu_2\text{-H7deaA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [19] showing the unique  $\mu_2\text{-N1,N3}$  (Cu–N1 1.993 Å, Cu–N3 1.986 Å) bidentate role. Only the Cu–N1 bond is assisted by the N6–H...O interaction (N6–H...O 2.853 Å, 132.3°).

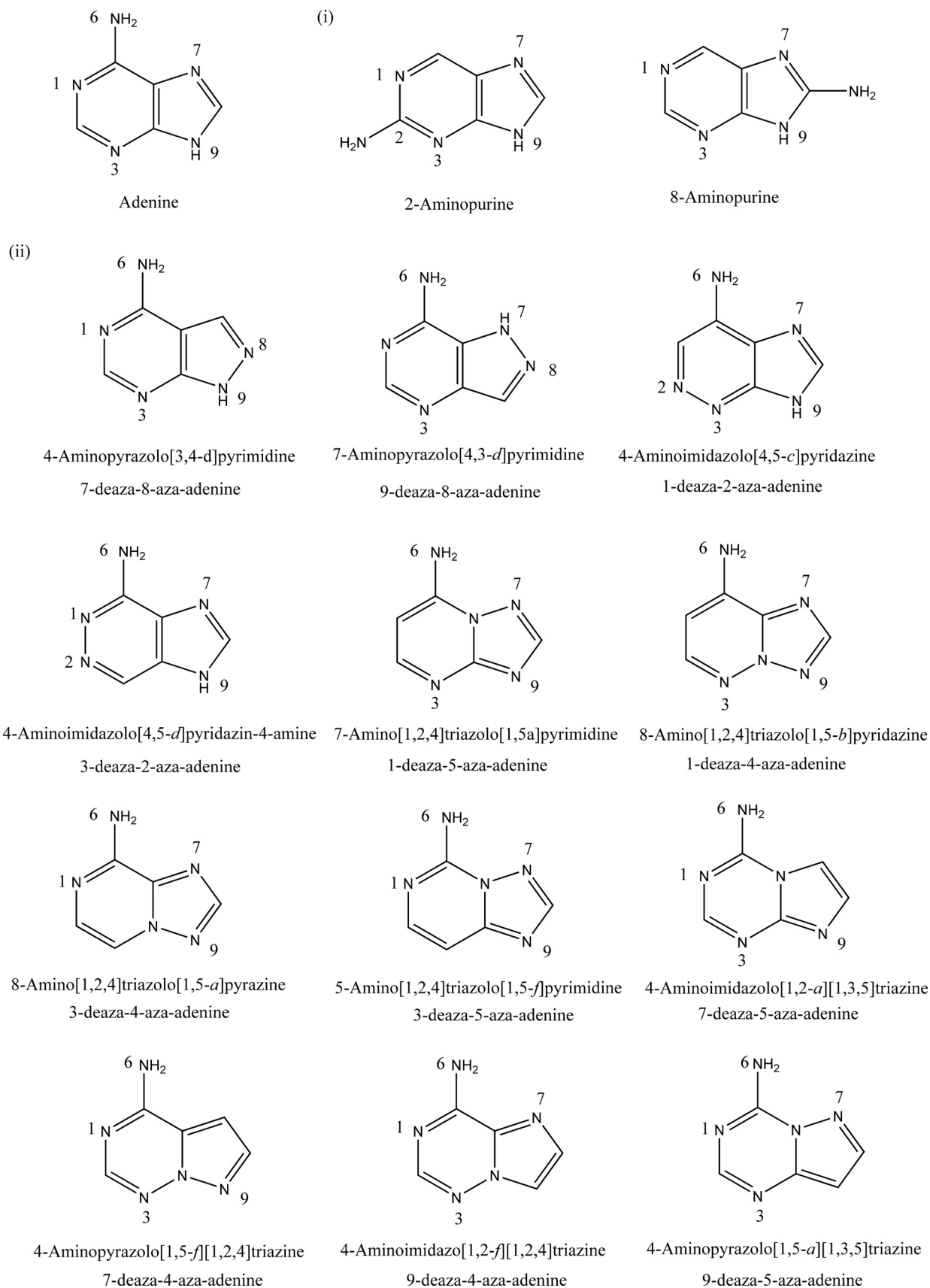
132.3°) hydrogen bond. Thus, the N9–H group is involved in inter-molecular interactions determined by crystal packing. This compound is especially interesting because of the presence of the Cu–N1 bond. As discussed above, only one compound has been reported where Hade involves its N1 donor in coordination  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-N1,N9-Hade})(\text{H}_2\text{O})(\text{gly})(\text{NO}_3)]_n$  (CARCEE) [4,92].

### 3. Metal complexes with adenine isomers

One of the approaches that may help to better understand the fascinating versatility of adenine is found in the research on the metal binding properties of isomers of this nucleobase. In the study of adenine isomers, there are two possibilities: (i) shifting the 6-exocyclic amino group to carbons 2 or 8 of adenine; or (ii) shifting one N-heterocyclic donor atom in the adenine skeleton (see Scheme 3). Regarding the shift of the exocyclic amino group, there is no available structural information to date regarding 8-aminopurine while information on 2-aminopurine is very limited. Several searches in the literature for structural results for all the possible combinations derived from the translocation of one N-heterocyclic donor atom within the adenine skeleton surprisingly showed that only two isomers have structural records: 4-aminopyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine and 7-amino-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. Therefore this section will analyse the information gathered about the ligands 2-aminopurine, 4-aminopyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine and 7-amino-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. It is also possible to build adenine isomers with the empirical formula  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$ , where more than one N-heterocyclic donor atom is shifted, i.e. 4-Aminopyrazolo[3,4-*d*]pyridazine (3,7-dideaza-2,8-diaza-adenine). However, no structural information about these ligands was found either.

#### 3.1. Metal complexes with 2-aminopurine (H2AP)

The structure of 2-aminopurine monohydrate (MIMWAH01) [105] places the dissociable proton in N9, thus showing the H(N9)2AP tautomer, according to other theoretical studies about H2AP tautomerism [106]. The structure of the first-line antiviral drug Famcyclovir has also been reported and chemically defined as a synthetic nucleoside derived from H2AP (Famcyclovir·H<sub>2</sub>O, (YACHAL) [107]).



**Scheme 3.** Formulas of possible adenine isomers resulting from the translocation of (i) one exocyclic amino group or (ii) one N-heterocyclic donor atom within the bicyclic skeleton of adenine. Scheme numbering is according to purine conventional notation.

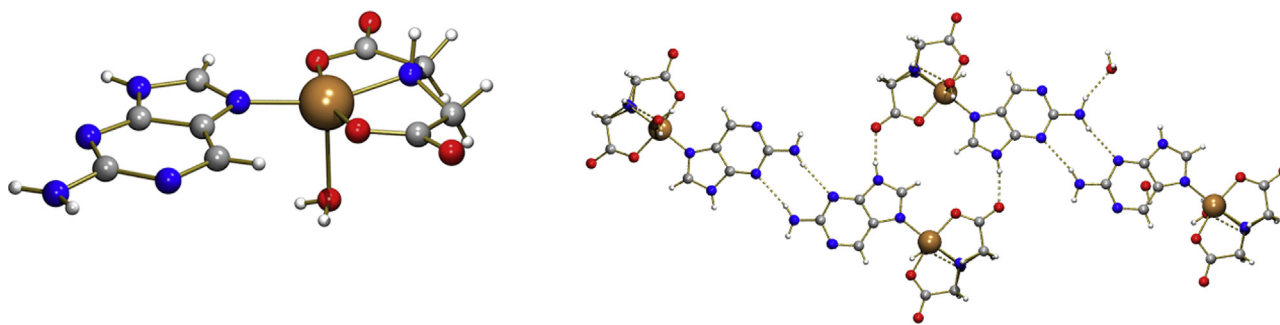


Fig. 19. Left: Molecular complex of  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{AP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (OSOGUZ) [108]. Cu–N7 bond distance: 1.955 Å. Right: Detail of 1D chains built by N2–H...N1 H-bonds.

For metal complexes, the structural information of H2AP is fairly scarce. One recent paper [108] reports on the structures of four ternary complexes with copper(II)-iminodiacetate-like chelates and H2AP. The chelating ligands include the iminodiacetate(2<sup>−</sup>) ion (IDA) itself as well as three N-derivatives with a non-coordinating N-arm (methyl, benzyl or p-tolyl):  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{AP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (OSOGUZ) [108] (Fig. 19),  $[\text{Cu}(\text{MIDA})(\text{H}_2\text{AP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (OSOHAG) [108],  $\{[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{H}_2\text{AP})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (OSOHEK) [108] and  $[\text{Cu}(\text{MEBIDA})(\text{H}_2\text{AP})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  (OSOHIO) [108]. Regardless of their molecular or polymeric nature, in all these compounds the Cu(II) centre adopts a square-base pyramidal coordination with the O-aqua or O-carboxylate donors as apical atoms. In all the cases, H2AP exhibits the H(N9)2AP tautomer and binds the metal via N7. Obviously the Cu–N7 bond cannot cooperate with any intra-molecular N–H...O inter-ligand interaction. This behaviour is in clear contrast to that observed for the corresponding compounds with Hade instead of H2AP [4,109]. There, the chelates Cu(IDA), Cu(NBzIDA) and Cu(MEBIDA) bind H(N9)ade via the Cu–N3 bond plus the intra-molecular N9–H...O interaction. In contrast, the chelate Cu(MIDA) exhibits a different molecular recognition pattern and coordinates H(N9)ade through the Cu–N7 bond, assisted by the intra-molecular N6–H...O interaction. The invariable metal binding behaviour of H2AP as well as its preference to bind metal ions via the imidazole moiety has been explained by the influence of the 2-amino exocyclic group. The NH<sub>2</sub> group on C2 varies the relative basicity of the N-heterocyclic atoms, slightly increasing N7-basicity and significantly reducing N3 with respect to adenine. Moreover, the amino group imposes steric hindrance on N1 and N3, making the pyrimidine moiety a poor metal binding site in contrast to that observed for adenine. Particularly noteworthy is the role of the N2–H<sub>2</sub> group in the reported compounds, building chains via inter-molecular Watson-Crick-like H-bonding interactions.

### 3.2. Metal complexes with 4-aminopyrazolo[3,4-d]pyrimidine (H4app, 7-deaza-8-aza-adenine)

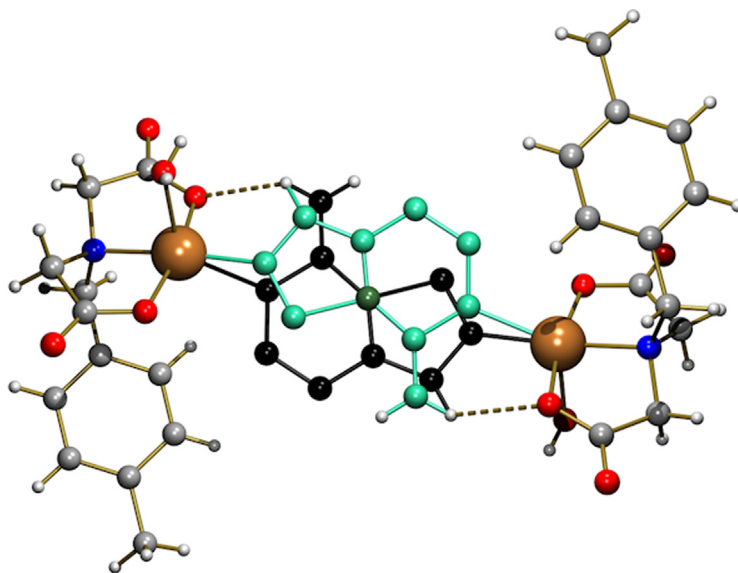
The formula of H4app represents the translocation of the N7 and C8 atoms within the adenine skeleton. The crystal structure of the free ligand is not available. Solution studies of H4app suggest an N-basicity order similar to adenine. Acidity constants are calculated for the dissociations of protons placed on N1 and N9 ( $\text{p}K_1 = 4.6$  and  $\text{p}K_2 = 11$ , respectively), with a remarkably small difference in basicity between the N8 and N9 donor atoms [110]. The structures of at least four nucleosides have been described that include 8-azatubercidine monohydrate (AZTUBC) [111] and two polymorphs of 2'-deoxy-8-azatubercidine (BOQLIC and BOQLOI) [112].

In the late 1980s, the crystal structure of one compound derived from H4app and methyl-mercury was reported:  $[\text{Hg}_2(\text{H}_4\text{app})](\text{NO}_3)_2$  (VEWTIA) [113]. In VEWTIA, this N-ligand acts as the H(N1)4app tautomer showing the  $\mu_2$ -N8,N9 coordination mode. In 2013, this metal binding mode was also established

for one non-linear, acyclic tetranuclear compound with formula  $[\text{Cu}_4(\text{FBIDA})_4(\mu_2\text{-N}_8,\text{N}_9\text{-H}_4\text{app})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$  [93]. The molecular topology of this compound is particularly influenced by the intra-molecular H-bonds established between the apical aqua ligand from the Cu<sub>4</sub> centre and the O-carboxylate atoms from the FBIDA chelating ligand corresponding to the Cu1 (2.905 Å, 140.0°) and Cu3 (2.757 Å, 165.0°) units. Although the  $\mu_2$ -N8,N9 mode could seem quite hindered *a priori*, this bridging role is widely described for simple pyrazolate and pyrazolate-like ligands with a large variety of metal ions (see for example  $\{\text{Na}_2[\text{Cu}_6(\mu_4\text{-btrc})_2(\mu_2\text{-Hbtrc})(\mu_2\text{-pz})_3(\mu_2\text{-OH})_3]\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  (GAYTEH) [114] and  $[\text{Co}_2(\mu_2\text{-bis-Phpz})\text{pyr}]_2(\mu_2\text{-O},\text{O}'\text{-SO}_4)]\cdot \text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (KEDQIV) [115]). Currently, most of these structures are being synthesised to obtain new metal organic frameworks for numerous applications such as catalysis, ion exchange and gas separation and storage. Regarding pyrazolopyrimidines, the  $\mu_2$ -N8,N9 bridging role has been also described for the hypoxanthine isomer allopurinol in the compound  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-allopur})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (PECMEP) [116]. In comparison to the above H4app compound, PECMEP is very simple and has the allopurinolate(1<sup>−</sup>) anion instead of the neutral form. These findings support the idea that N8 and N9 are the most basic donors in the heterocycle. Interestingly, a different bidentate bridging role has been reported for H4app in the binuclear complex  $[\text{Cu}_2(\text{MEBIDA})_2(\mu_2\text{-N}_1,\text{N}_8\text{-H}_4\text{app})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [93] (Fig. 20). Hence, the N-heterocyclic ligand exhibits the H(N9)4app tautomer. In this compound, the Cu–N1 and Cu–N8 bonds are assisted by the corresponding intra-molecular N6–H...O and N9–H...O inter-ligand interactions, respectively. This structure is complex, in that the H4app ligand is disordered over two positions with an occupancy factor of 0.5.

A group of several CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup> derivatives with the 4app(1<sup>−</sup>) and 4app-H(2<sup>−</sup>) anions has also been reported. In the compound  $[\text{CH}_3\text{-Hg}(4\text{app})]$  (VEWTAS) [113], methyl-mercury is coordinated to the N9 donor of the 4app(1<sup>−</sup>) anion, which acts as a unidentate ligand. Furthermore, the 4app(1<sup>−</sup>) anion is able to accept from two to four CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup> groups in the compounds  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_2(\mu_2\text{-4app})]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (VEWTEW) [113],  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_3(\mu_3\text{-4app})](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (VEWTOG) [113] and  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_4(\mu_4\text{-4app})](\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (VEWVAU) [113] (Fig. 21), leading to the bridging modes  $\mu_2$ -N3,N9,  $\mu_3$ -N1,N8,N9 and  $\mu_4$ -N1,N3,N8,N9, respectively. In these three compounds, the N9 atom is always involved in coordination, which again highlights the fact that this N-atom is the most basic donor in the heterocycle. The  $\mu_2$ -N3,N9 bidentate mode is fairly common for purine-like ligands and has already been described in this study several times. Nonetheless, the experimental results suggest that in these bridging modes, the pyrazole N8 atom is generally preferred as a secondary binding site to the N3 atom, a consequence of the relative basicity of the N-donor atoms of H4app. An NMR study of VEWTEW in d<sub>6</sub>-DMSO shows the  $\mu_2$ -N8,N9 isomer present up to 5%. These bridging modes also have the absence of the N6-atom as a metal binding donor in common. However, the involvement of the





**Fig. 20.** Complex molecule of  $[\text{Cu}_2(\text{MEBIDA})_2(\mu_2\text{-N1,N8-H4app})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [93]. The two disordered positions of the H4app ligand are plotted in black and turquoise, respectively. The carbon atom shared by the two disordered positions is depicted in dark green. Solvent molecules omitted for clarity.

N6 exocyclic amino group in coordination has been reported for the 4app-H(2<sup>-</sup>) anion in the structure of the salt  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_4(\mu_4\text{-4app-H})](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VEWTUM) [113]. In VEWTUM, the tetradentate  $\mu_4\text{-N3,N6,N8,N9}$  bridging mode of the 4app-H(2<sup>-</sup>) anion involves the metalation of N6 accompanied by the dissociation of one of its H-atoms. Although it does not have any structural support, NMR studies of this compound in DMSO show the shift of one  $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$  moiety from N3 to N1, leading to the tetradentate  $\mu_4\text{-N1,N6,N8,N9}$  bridging mode. This and other results obtained from the study of metal complexes with H4app derivatives reveal that the N6 metalation, and subsequent deprotonation, increases the basicity of the N1 donor.

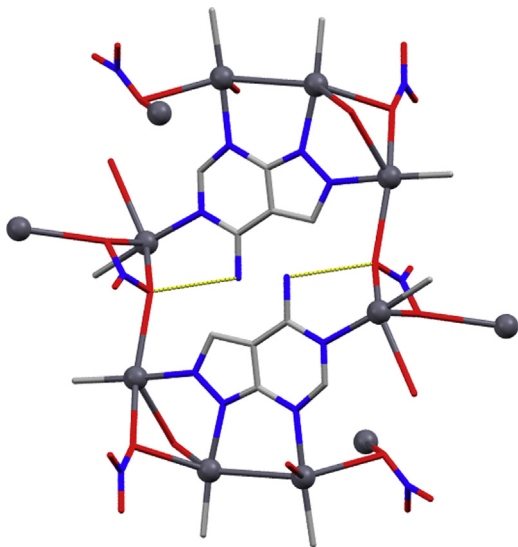
The apparent difference in the metal binding behaviour between H2AP and H4app must be analysed carefully, taking into account the lack of structural support for methyl-mercury complexes with H2AP. The available data about ternary complexes having

Cu(II)-iminodiacetate chelates and H2AP or H4app reveal a significant difference between the consequences of the translocation of the exocyclic amino group (from C6 to C2) or the N-heterocyclic donor (from N7 to N8) within the adenine moiety.

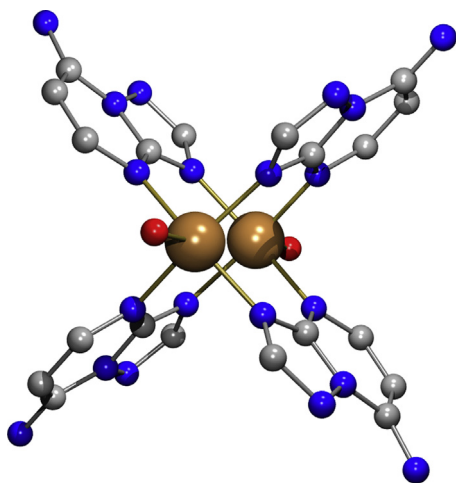
### 3.3. Metal complexes with 7-amino-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine (7atp, 1-deaza-5-aza-adenine)

The 7atp ligand is an isomer of adenine resulting from the translocation of the N1 and C5 atoms of adenine that shifts the N-donor to the inaccessible bridging position between C6 and N7. Because of this translocation, 7atp has three aromatic C–H groups instead of the two present in adenine, and proton tautomerism phenomena cannot, therefore, be expected in neutral 7atp. This is seen in the crystal structure of the ligand (VANVUD) [117].

Several metal complexes are known where the 7atp ligand is present either in its cationic, neutral or anionic form. The 7atp ligand is protonated in the outer-sphere complex  $(\text{H7atp})_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (YADWIL) [118]. Surprisingly, the  $\text{H7atp}^+$  cation is protonated at the N3 position. The protonation of the N3 donor is probably related to the formation of inter-molecular H-bonds in the crystal packing, using O-ox or O-water as acceptors. The molecular and/or crystal structures of four complexes where neutral 7atp is coordinated via the N9 donor have also been described. The most simple structure corresponds to the molecular complex  $[\text{Cu}(\text{mal})(7\text{atp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (VANWAK) [117]. In this compound, the copper(II) coordination is 4+1 type and the two aqua ligands satisfy one basal and the apical sites. The Cu–N9 bond (2.009 Å) is reinforced by the intra-molecular interaction  $(\text{w})\text{O-H}\cdots\text{N3}$  (2.703 Å, 150.9°), involving the basal aqua and the 7atp ligands. Here, the 7atp:Cu(II) ratio is 1:1. The crystal structures of two polymeric compounds with a 2:1 7atp:Cu(II) ratio have also been reported. In  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-ox})(7\text{atp})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (VANWIS) [117], the oxalate ligand acts as a syn-anti bridging carboxylate between two copper(II) ions and as a chelating ligand for one of these metal centres. Alternatively, in the compound  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-suc})(7\text{atp})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (VANWOY) [117] the copper(II) ion is six-coordinated and the  $\text{suc}(2\text{-})$  anion acts as a bridging ligand coordinating the two O-atoms of each carboxylate group to the same metal centre, thus building a 1D chain that extends along



**Fig. 21.** Fragment of the polymer  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_4(\mu_4\text{-4app})](\text{NO}_3)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  (VEWVAU) [113]. No H-atoms are depicted due to the absence of real coordinates available in the CDS. The Hg–N1 bond is weakly assisted by an H-bonding interaction (interatomic N6<sup>-</sup>⋯O(coord.) distance 3.069 Å).



**Fig. 22.** Complex molecule in  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-7atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (VANWEO) [117]. This metal binding pattern has also been reported previously for deaza-adenine ligands, as well as adenine itself.

the *a* axis. In these two compounds the Cu–N9 bond distances [1.977 or 1.989 Å (in VANWIS) or 1.984 Å (in VANWOY)] are slightly shorter than in the related complex VANWAK. In the binuclear compound  $[\text{Zn}_2(7\text{atp})_4(\mu_2\text{-}2,2'\text{-bpm})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 7\text{atp}$  (FAJZAT) [119], each metal centre is octahedrally coordinated by two *cis*-aqua ligands, two N-donors from the bridging  $\mu_2\text{-}2,2'\text{-bpm}$  and two *trans*-7atp ligands via N9 (Cu–N9 2.176 or 2.203 Å). Furthermore, the neutral form of 7atp is also able to exhibit the bidentate  $\mu_2\text{-N}3, \text{N}9$ -bridging mode in two binuclear complexes:  $[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-}7\text{atp})_2(\text{ClO}_4)_2]$  (OCIYEG) [120] and  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}7\text{atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$  (VANWEO) [117] (Fig. 22). This kind of binding pattern is also well-known for adenine, as well as other adenine-like ligands. The inter-metallic distances in OCIYEG and VANWEO are very similar and show a value close to 3 Å. They are also very similar to the inter-metallic distances of related compounds of H4abim but, in general, slightly longer than those corresponding to H7azain complexes. This could be attributed to the presence of the quaternary N atom in position 5, which influences the bite angles of the nucleobase. Hence, H4abim and 7atp have closer angle values ( $\angle \text{N}3\text{-C}4\text{-N}9 \sim 127^\circ$  and  $\angle \text{C}6\text{-C}5\text{-N}7 \sim 132^\circ$  for H4abim and  $\angle \text{N}3\text{-C}4\text{-N}9 \sim 130^\circ$  and  $\angle \text{C}6\text{-N}5\text{-N}7 \sim 124^\circ$  for 7atp) while H7azain has more steric restrictions ( $\angle \text{N}3\text{-C}4\text{-N}9 \sim 125^\circ$  and  $\angle \text{C}6\text{-C}5\text{-C}7 \sim 134^\circ$  for H7azain).

As noted above, 7atp does not have a tautomerisable proton bonded to the N-heterocyclic atoms. However, this N-ligand is able to dissociate protons from the N6-exocyclic amino group, producing different anionic forms. The dissociation of the N6 exocyclic amino group is energetically disfavoured; hence, deprotonation of the N6-protons will only occur whenever the conditions for chelation are satisfied, which is usually related to the presence of some marked soft Pearson acids. However, very recently the structure of a Zn(II) complex  $\{[\text{Zn}(\mu_3\text{-}7\text{atp-H})(1,3\text{-pn})]\text{ClO}_4\}_n$  (VARZEV) [121] (Fig. 23) was reported where the 7atp ligand acts in the monoanionic form 7atp-H(1–). This compound has two crystallographically non-equivalent Zn(II) atoms within the 1D polymeric chain that extends along the *b* axis. Two aspects are particularly intriguing in this compound: (i) it shows the deprotonation of the exocyclic amino group tied to a Zn(II) ion, which is unequivocally considered a borderline Pearson acid; and (ii) it displays the chelating + bridging  $\mu_2\text{-N}3, \text{N}6, \text{N}7$  metal binding pattern. Curiously, the  $\mu_2\text{-N}3, \text{N}6, \text{N}7$  mode has also been established for one Li(I) derivative with [6,9-diMeAde-H]<sup>–</sup> (NIYDUV) [122]. Only a few compounds that show the chelating-N6,N7(adenine-like) role have been reported [9]. The  $\eta^2\text{-N}6, \text{N}7$  mode can be accompanied by the dissociation of one of

the protons of the exocyclic amino group (as observed in VARZEV) or by the shift of one of the protons of the exocyclic amino group to a closer N-heterocyclic donor in the adenine moiety, in principle the N1 atom. For instance, the tautomerisation of one of the protons from N6 to the N1 atom has been described for two compounds with the adeninate(1–) anion and the soft Pearson acids Ru(II) or Ir(II) (TIWQEV or XEDMEY, respectively) [9]. However, 7atp does not have an N1 donor. Thus, to ensure the minimum charge separation, the dissociation of one proton from the exocyclic amino group is the preferred option with 7atp, rather than shifting this proton to a remote N-acceptor such as N3, N7 or N9. Another interesting aspect concerns the bridging pattern associated with the  $\eta^2\text{-N}6, \text{N}7$  mode. While VARZEV shows the  $\mu_2\text{-N}3, \text{N}6, \text{N}7$  role, in TIWQEV and XEDMEY the  $\mu_2\text{-N}6, \text{N}7, \text{N}9$  bridge is reported. The fact that N9 is not involved in coordination in the 7atp-H complex seems not to be related to its intrinsic basicity but might be influenced by the participation of the N9-H group in intra-molecular interactions, which stabilises the complex units.

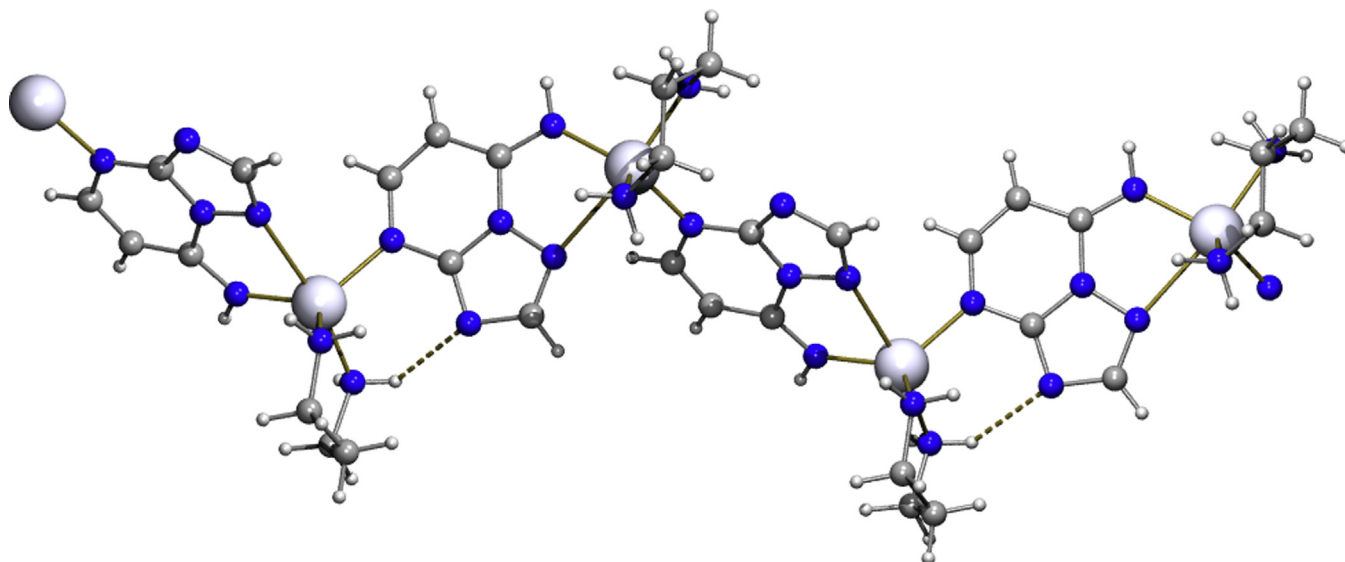
#### 4. Metal complexes with aza-adenine ligands

Aza-adenine ligands are adenine derivatives that exhibit additional N-exocyclic amino groups (at C2 and/or C8) or N-heterocyclic atoms (at C2, C4, C5 and/or C8) or a combination of these possibilities. An extensive search in the CSD only shows relevant structural information for two of these N-ligands: 2,6-diaminopurine and 8-aza-adenine.

However, three additional crystal structures have been reported for other aza-adenine ligands. First, the crystal structure of the salt 8-aza-2,6-diaminopurinium(1+) sulfate mono-hydrate (AZADMS10) [123] has been found. Second, a synthetic nucleoside derived from 2-aza-adenine (ZADENH10) [124] has been described. Finally, one copper(II) complex has been reported with the 5,7-diamino[1,2,4]triazolo[1,5-*a*][1,3,5]triazine (5,7-dtt) ligand. In the centro-symmetrical octahedral compound  $[\text{Cu}(5,7\text{-dtt})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  (LAQBOV) [125] (Fig. 24), the aza-adenine ligand shows a Cu–N9 bond (1.983 Å) and the structure is stabilised by an intra-molecular inter-ligand (basal aqua)O–H...N3(5,7-dtt) H-bonding interaction (2.761 Å, 148.7°). In the crystal, the 5,7-dtt ligand is largely involved in H-bonding interactions. Thus, pairs of complex molecules are associated by symmetrically related N2–H...N1 H-bonds, building chains that are further connected by N6–H...N7 Hoogsteen-like H-bonds (see Fig. 24). The 3D network is accomplished thanks to the chloride ions and aqua ligands.

##### 4.1. Metal complexes with 2,6-diaminopurine (Hdap)

The dissociation constants of Hdap have been known since the late 1960s ( $\text{p}K_1 = 4.98$  and  $\text{p}K_2 = 10.46$ ) [126]. These values are rather similar to those reported for the dissociation of N1(H) and N9(H) protons of Hade ( $\text{p}K_1 = 4.20$  and  $\text{p}K_2 = 9.65$ , respectively) [127] and therefore the same attribution has been tentatively considered for 2,6-diaminopurine. Recently, the crystal structure of the free Hdap monohydrate ligand (WUZROZ) [128] was established, which shows the tautomer H(N9)dap. In the crystal, adjacent Hdap units build zigzag ribbons by means of two pairs of symmetrically related H-bonds: N2–H...N1 and N9–H...N3. In addition, non-coordinated water molecules connect the ribbons producing 2D layers. The 3D network is accomplished by  $\pi, \pi$ -stacking interactions between adjacent anti-parallel Hdap ligands. Surprisingly, the N6-exocyclic amino group is not involved in H-bonds. Moreover, the structures of three complexes with carboxylate ligands and Nd (AYOKUV) [129], Dy (DUKPIJ) [130] or Ho (DUKPOP) [130] and H(N9)dap solvate have been reported. The structure of

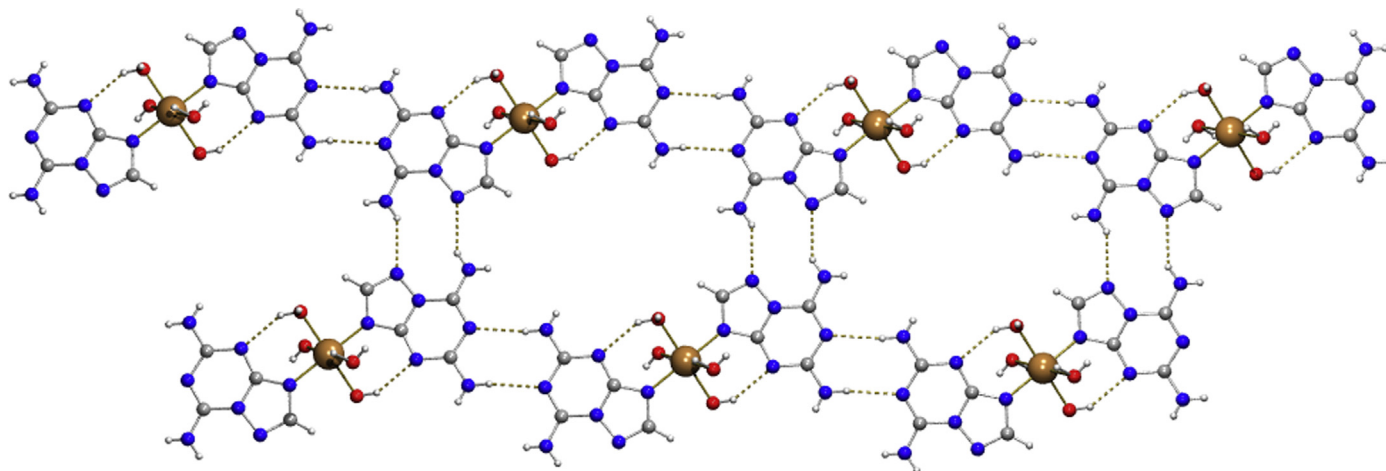


**Fig. 23.** Fragment of the polymer  $\{[\text{Zn}(\mu_3\text{-7atp-H})(1,3\text{-pn})]\text{ClO}_4\}_n$  (VARZEV) [121]. Here, the rare chelating + bridging  $\mu_2\text{-N3,N6,N7}$  role is reported. The stability of the polymer is reinforced by the existence of the Zn–N3 bond and a weak H-bond (3.075 Å, 129.7°).

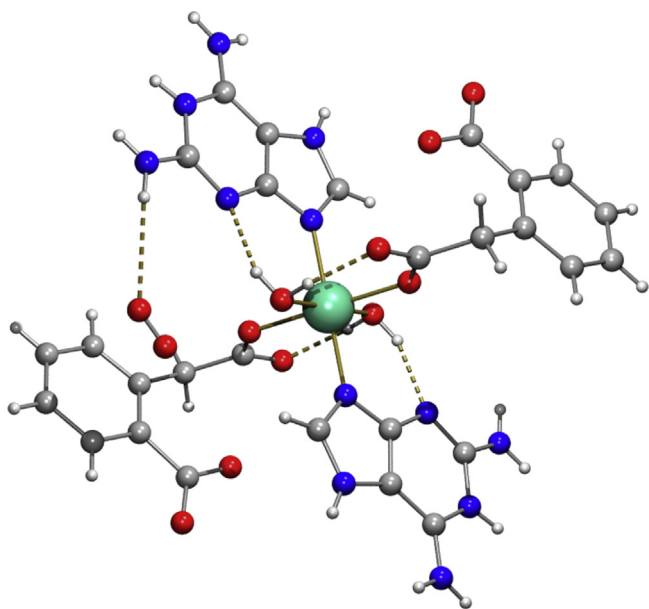
several nucleosides derived from Hdap is also known, including the well-known antiretroviral agent Abacavir (CUHGAO) [131].

Two salts of the cationic species  $\text{H}_2(\text{N1,N9})\text{dap}^+$  have been reported. The first contains one organic anion (WUZRUF) [128] while the second has one dodecafluoro-closo-dodecaborane anion (OYUZOY) [132]. In both cases, the  $\text{H}_2\text{dap}^+$  cations generate infinite chains built by  $\text{N6-H}\cdots\text{N7}$  and  $\text{N2-H}\cdots\text{N3}$  or  $\text{N9-H}\cdots\text{N3}$  H-bonding interactions (in WUZRUF or OYUZOY, respectively). Inter-molecular interactions are also present in the crystal involving the N1-H group. The outer-sphere complex  $(\text{H}_2\text{dap})[\text{Nd}_2(\mu_2\text{-croconato})_2(\text{croconato})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$  (AKEHOO) [133] has one Nd(III) binuclear anion and the  $\text{H}_2(\text{N3,N7})\text{dap}(1+)$  cation. In the crystal, adjacent binuclear complex anions connect with each other by inter-molecular interactions, generating cages where the  $\text{H}_2\text{dap}^+$  cations are hosted. This produces a rather stable H-bonded 3D framework in which all the N-H and N-H<sub>2</sub> groups of  $\text{H}_2\text{dap}^+$  are involved in stabilising the structure. In principle, the difference in terms of energy between the  $\text{H}_2(\text{N1,N9})\text{dap}^+$  and the  $\text{H}_2(\text{N3,N7})\text{dap}^+$  tautomers should not be significantly high, so the existence of these different tautomers could be related to packing aspects.

The  $\text{H}_2\text{dap}^+$  cation has also been found coordinated to several metal centres. For instance, two iso-structural compounds with Co(II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{dap})(\text{hp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (OQUMUJ) [134] or Ni(II)  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{dap})(\text{hp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (OQUMOD) [134] (Fig. 25) have been reported. Here, the metal centres exhibit trans-octahedral environments generated by pairs of carboxylate, aqua and  $\text{H}_2\text{dap}(1+)$  ligands. In these compounds, the coordination of the N-cation is via N9 using the  $\text{H}_2(\text{N1,N7})\text{dap}^+$  tautomer. The M–N9 coordination bond (2.147 Å in OQUMUJ) is assisted by an intra-molecular (aqua)O–H $\cdots$ N3 inter-ligand interaction (2.741 Å, 160.4° in OQUMUJ). In addition, further intra-molecular interactions contribute to the greater stability of the complex molecule. The structure of the salt  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{H}_2\text{dap})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{btcc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (AWICUF) [135] shows a non-centrosymmetrical complex cation where the N-ligand is coordinated via N9 (Co–N9 bonds 2.144 Å or 2.149 Å) as the  $\text{H}_2(\text{N3,N7})\text{dap}^+$  tautomer. In this case there is no possibility of any intra-molecular interaction since only aqua ligands and the N3-H (H-donor groups) are present in the metal environment. Instead, the  $\text{H}_2\text{dap}^+$  cation is actively involved in the inter-molecular interactions both as H-donor and H-acceptor, contributing to the 3D architecture of the crystal.



**Fig. 24.** View of the H-bonding network that builds 2D layers in the crystal of compound  $[\text{Cu}(5,7\text{-dtt})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  (LAQBOV) [125]. Inter-molecular H-bonds:  $\text{N2-H}\cdots\text{N1}$  (3.030 Å, 171.8°) and  $\text{N6-H}\cdots\text{N7}$  (2.970 Å, 146.2°).

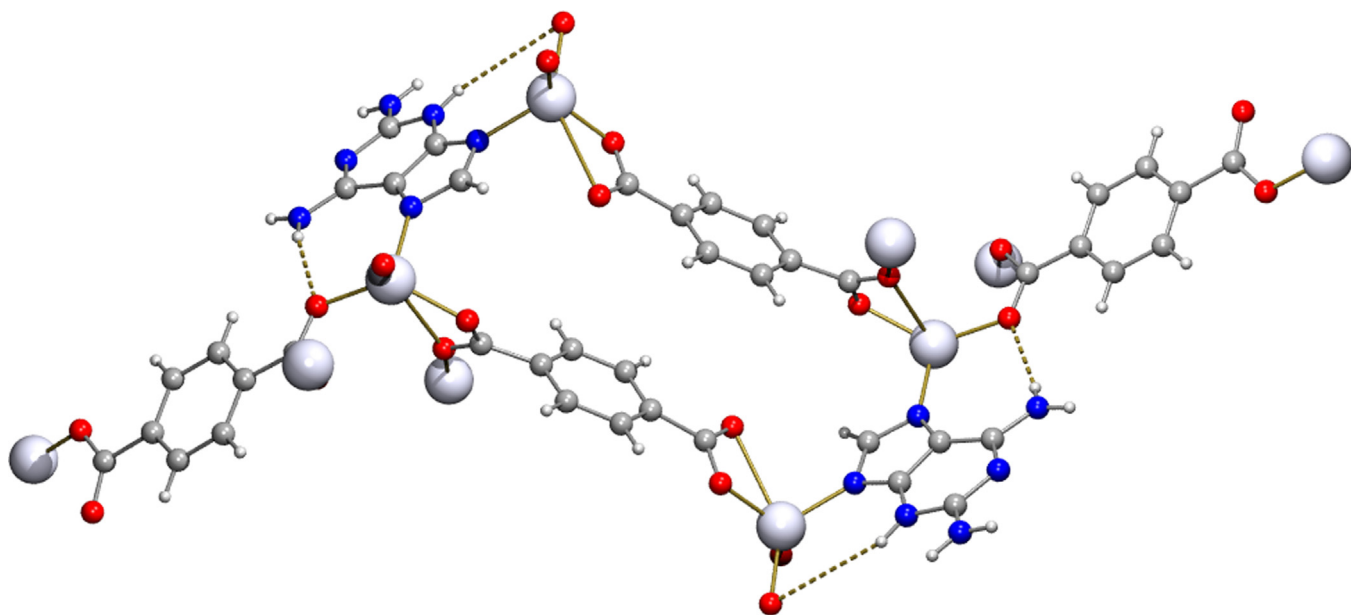


**Fig. 25.** Complex molecule in the centrosymmetrical compound  $[\text{Ni}(\text{H}_2(\text{N}1,\text{N}7)\text{dap})_2(2\text{-}(\text{cPh})\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (OQUMOD) [134]. Molecular recognition consists of a Ni–N9 bond (2.101 Å) plus an intra-molecular O–H...N3 interaction (2.733 Å, 154.8°).

A comprehensive structural study was recently published where 2,6-diaminopurine is coordinated either in its cationic, neutral or anionic forms. The  $\text{H}_2(\text{N}3,\text{N}7)\text{dap}^+$  cation is coordinated via N9 in the polymeric complex  $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{dap})(\text{btrc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  (QUDKOQ) [136]. In this polymer, the Zn(II) ion is pentadentate and adopts a bipyramidal trigonal geometry. The Zn–N9 bond is not reinforced by an intra-molecular H-bonding interaction despite the presence of one proton in the N3 donor atom. Alternatively, the  $\text{H}_2(\text{N}1,\text{N}9)\text{dap}^+$  cation is coordinated via N7 in one Cd(II) polymer  $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{dap})(\text{tp})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0.5\text{tp}\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (QUDLAD) [136]. In this case, the Cd(II) atom adopts a slightly distorted octahedral geometry in which the aza-adenine ligand exhibits the Cd–N7 bond reinforced by an intra-molecular N6–H...O(coord.; 2.924 Å, 146.62°)

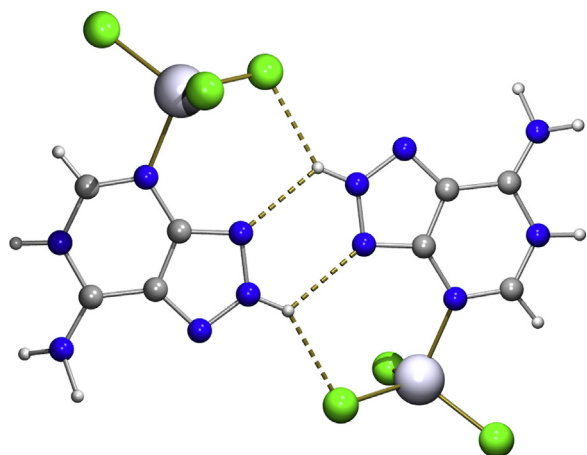
interaction. In the crystal, 1D Z-shaped chains are built by the bridging role of  $\text{tp}(2-)$  anions and the N–H groups of  $\text{H}_2\text{dap}^+$  are involved as H-donors in the H-bonded network. In addition, three Zn(II) polymers built by aromatic polycarboxylates and neutral 2,6-diaminopurine have been described. In the three related compounds, Hdap always displays a  $\mu_2$ -bidentate bridging role although two different tautomers and two metal binding patterns are shown. In one of these compounds,  $\{[\text{Zn}_4(\mu_2\text{-Hdap})_2(\mu_3\text{-OH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (QUDKAC) [136], Hdap acts as  $\mu_2$ -N3,N9–H(N7)dap. The Zn–N3 bond cooperates with a N2–H...O(coord.) inter-ligand interaction while the Zn–N9 bond cannot be assisted by an intra-molecular H-bond. The inter-metallic Zn...Zn distance is close to 3 Å, as seen above for the related compounds of H4abim and 7atp. Hdap and H4abim have almost the same bite angles ( $\angle\text{N}3\text{-C}4\text{-N}9$  127° and  $\angle\text{C}6\text{-C}5\text{-N}7$  132°). The compound QUDKAC is built by 2D covalent layers in which the metal centres exhibit a pyramidal square-based coordination. In contrast, in the two other polymers,  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-Hdap})(\text{tp})_2]_n$  (QUDKEG) [136] (Fig. 26) and  $\{[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-Hdap})(\mu_2\text{-OH})(\text{tm})]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (QUDKIK) [136], the N-ligand plays the  $\mu_2$ -N7,N9–H(N3)dap role. In these compounds, the Zn–N7 and Zn–N9 coordination bonds are both reinforced by the N6–H...O(coord.) and N3–H...O(non-coord.) intra-molecular interactions, respectively. The Zn(II) ions exhibit a tetrahedral coordination generating a supra-molecular 2D polymeric structure. Finally, the  $\text{dap}(1-)$  anion is reported in the Cd(II) polymer  $\{[\text{Cd}_3(\mu_3\text{-dap})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adp})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (QUDKUW) [136]. Here, the anionic  $\text{dap}^-$  ligand plays the  $\mu_3$ -N3,N7,N9-bridging role, generating a 2D framework. In this compound, the tridentate role and the size of the cadmium ions impose a large Cd...Cd separation of 3.582 Å between the metal centres linked to N3 and N9. Only the Cd–N7 bond (2.298 Å) is assisted by an intra-molecular N6–H...O(coord.) (2.779 Å, 161.9°) H-bond.

The  $\text{dap}(1-)$  anion displays the N9 unidentate role in a mixed-ligand Zn(II) complex with a tris-pyrazolyl-borate chelator (WULXEG) [137]. In the crystal, the  $\text{dap}(1-)$  ligand is largely involved in inter-molecular interactions linking adjacent complex molecules through Watson-Crick-like H-bonds. The M–N9 bond is expected for unidentate coordination since N9 is the most basic N-donor in the heterocycle. The preference for N9-coordination is also observed for neutral Hdap and even for its  $\text{H}_2(\text{N}3,\text{N}7)\text{dap}^+$



**Fig. 26.** Fragment of the polymer in  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-Hdap})(\text{tp})_2]_n$  (QUDKEG) [136]. Both coordination bonds (Zn–N7 2.003 Å and Zn–N9 1.984 Å) are assisted by H-bonding interactions stabilising the 2D supramolecular framework (N6–H...O 2.912 Å, 155.3° and N3–H...O 2.739 Å, 172.7°, respectively).





**Fig. 27.** Pairs of complex molecules in the crystal of  $[\text{Zn}(\text{H}_28\text{aA})\text{Cl}_3]$  (AZADZN10) [145]. Adjacent molecules are linked by symmetry related bifurcated inter-molecular H-bonds  $\text{N}8\text{-H}\cdots\text{N}9$  and  $\text{N}8\text{-H}\cdots\text{Cl}$  (2.939 Å, 117.6° and 3.250 Å, 142.1°, respectively).

and  $\text{H}_2(\text{N}1,\text{N}7)\text{dap}^+$  cationic forms. In addition to N9, N7 and N3 donor atoms must be considered as potential metal binding sites in the 2,6-diaminopurine ligand. Indeed, they are actively involved in tautomerism phenomena. In contrast, the N1 atom seems to be significantly influenced by the presence of the exocyclic amino groups in C2 and C6.

#### 4.2. Metal complexes with 8-aza-adenine (H8aA)

The 8-aza-adenine ligand involves an additional N-atom within the imidazole moiety of adenine. The Stability Constant Database reports the dissociation constants of 8-aza-adenine at different temperatures (308–328 K), giving average  $\text{pK}_a$  values of  $\text{pK}_1 = 2.7$  and  $\text{pK}_2 = 5.9$  [138]. More recently, other solution studies have been carried out at 298 K providing the values  $\text{pK}_1 = 2.7$  and  $\text{pK}_2 = 6.3$  [139]. These  $\text{pK}_a$  values are in close agreement and correspond to the macroconstants of the  $\text{H}_28\text{aA}^+$  and H8aA species. To date, the crystal structure of the neutral 8-aza-adenine ligand has not been reported. Since the 1990s, interest in 8-azapurine derivatives has rapidly increased due to their potential biological activity, in particular their antitumor properties. Consequently, some 8-aza-adenine nucleosides have been structurally characterised, such as 8-azadenosine hydrochloride (VASVAM) [140], a related nucleoside containing a residue of homocysteine in the 5'-carbon (SAHCYB10) [141] and an analogue that has the sugar moiety linked to N7 (WUZSIU) [142]. The crystal structures of the salts  $(\text{H}_28\text{aA})\text{Cl}$  (AZADNC) [143], with the protons located at N1 and N9, and  $(\text{H}_28\text{aA})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (FAXFOZ) [144], with the protons located at N8 and N9, are also known. The structures of these cationic forms reflect the similarity not only between H8aA and Hade but also with the H4app ligand, which shows a similar basicity between its N8 and N9 atoms (*vide supra*). In these ligands, the most basic N-donor is N9. Only the crystal structure in which the  $\text{H}_28\text{aA}^+$  cation is coordinated to a metal centre is available. In the tetrahedral compound  $[\text{Zn}(\text{H}_28\text{aA})\text{Cl}_3]$  (AZADZN10) [145] (Fig. 27), the N-ligand shows the  $\text{H}_2(\text{N}1,\text{N}8)8\text{aA}(1^+)$  tautomer and is coordinated to the Zn(II) centre via N3 (2.073 Å). It has been suggested that the metalation on N3 promotes the shift of the proton from N9 to N8.

The crystal structure of three compounds having the neutral form H8aA has been reported. In the polymer  $[\text{Hg}(\text{H}8\text{aA})_2(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}]_n$  (BABZUZ) [146], H8aA exists as the  $\text{H}(\text{N}9)8\text{aA}$  tautomer. The structure of this polymer consists of alternating units of  $\mu_2\text{-Cl}$  ligands where each metal centre coordinates two H8aA ligands through the N3 donor atom. Unexpectedly, the N9-H

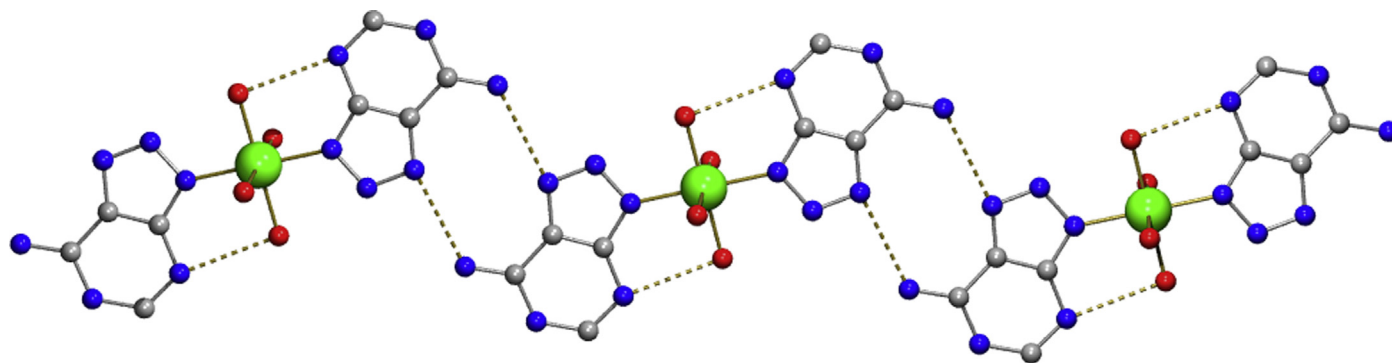
group is not involved in intra-molecular  $\text{N}9\text{-H}\cdots\text{Cl}$  interactions. In the compounds  $[\text{CH}_3\text{-Hg}(\text{H}8\text{aA})]\text{NO}_3$  (DOCDA) [147] and  $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{H}8\text{aA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  (FAXDOX) [144] (Fig. 28) the  $\text{H}(\text{N}1)8\text{aA}$  tautomer exhibits the  $\text{M-N}9$  bond. The last copper(II) complex has aqua ligands in basal and trans-apical positions. In this case, the basal aqua ligands are more polarised and the  $\text{Cu-N}9$  bond is reinforced by an intra-molecular interaction (inter-atomic (basal aqua)  $\text{O}\cdots\text{N}3$  distance of 2.754 Å). In the crystal, adjacent complex molecules are linked by symmetry related Hoogsteen-like H-bonds ( $\text{N}6\text{-H}\cdots\text{N}7$ ), building chains which are further associated by means of inter-molecular  $\text{N}1\text{-H}\cdots\text{O}$  (apical aqua) interactions (inter-atomic distance of 2.761 Å) (see Fig. 28). The 3D network is accomplished by the nitrate ions. The structure of two compounds derived from methyl-mercury and the univalent anion  $8\text{aA}(1^-)$  has also been reported. In the crystal of the molecular complex  $[\text{CH}_3\text{-Hg}(8\text{aA})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (DOCDEE) [147], the 8aA ligand is coordinated by means of the  $\text{Hg-N}9$  bond (2.088 Å). Moreover, pairs of  $\text{Hg}\cdots\text{N}8$  interactions (2.804 Å) associate neighbouring molecules in dimers. In the crystal of the salt  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_2(\mu_2\text{-}8\text{aA})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (DOCDD) [147] the  $8\text{aA}^-$  anion displays the  $\mu_2\text{-N}3,\text{N}9$  role ( $\text{Hg-N}3$  2.133 Å and  $\text{Hg-N}9$  2.093 Å). In this bridging mode, the steric hindrance caused by the relative high volume of the mercury ions produces a  $\text{Hg}\cdots\text{Hg}$  inter-metallic distance of 3.478 Å, noticeably higher than twice the Van der Waals radius of mercury (1.50 Å). Moreover, the  $\text{Hg}\cdots\text{N}8$  (2.899 Å) interaction is also present. The idea that the insertion of the N8 atom into the skeleton of adenine reduces the electronic density in the triazole ring has been discussed. This would reduce the coordination abilities of the N7 donor atom and increase the basicity of N3.

The crystal structure of the compound  $[(\text{CH}_3\text{-Hg})_3(\mu_3\text{-N}1,\text{N}6,\text{N}9\text{-}8\text{aA-H})]\text{NO}_3$  (DOCDOO) [147] is also available. Here, the presence of the  $8\text{aA-H}(2^-)$  anion is tied to the metalation of N6, accompanied by the dissociation of one H atom from the exocyclic amino group. This noticeably increases the basicity of the N1 donor atom, producing the  $\mu_3\text{-N}1,\text{N}6,\text{N}9$  bridging mode ( $\text{Hg-N}1$  2.160 Å,  $\text{Hg-N}6$  2.126 Å,  $\text{Hg-N}9$  2.093 Å). As observed earlier for the compounds DOCDEE and DOCDD, pairs of  $\text{Hg}\cdots\text{N}8$  interactions (2.720 Å) associate neighbouring molecules in dimers. In the 8-aza-adeninate(1<sup>-</sup>) and (2<sup>-</sup>) anions, the N9 atom is always involved in coordination, which indicates that N9 is the most basic donor. In the related methyl-mercury complexes, the  $\text{Hg-N}9$  bond is always the shortest one, with an average value of 2.09 Å. In contrast,  $\text{Hg-N}(\text{pyrimidine})$  bond distances are always over 2.12 Å, with  $\text{Hg-N}1$  being the longest one (2.16 Å).

## 5. General remarks

### 5.1. Tautomerism phenomena

7-azaindole exists in the crystal of both the free ligand and metal complexes as its most stable tautomer ( $\text{H}(\text{N}9)7\text{azain}$ ), except in the case of three Al complexes where the  $\text{H}(\text{N}3)7\text{azain}$  tautomer is present. This unusual tautomer seems to be favoured by the coexistence of the neutral and anionic forms of 7-azaindole in the crystals, thus making intra-molecular  $\text{N}3\text{-H}\cdots\text{N}3$  interactions possible, and also the acidic Lewis character of the aluminium ions. The successive addition of N-heterocyclic atoms to the H7azain scaffold produces an increasing tautomerism phenomenon that affects not only the isolated ligands but also the corresponding metal complexes. This general trend is translated into particular cases depending on the position of the N-heterocyclic donor atoms within the molecular bicyclic skeleton. Thus, 4-aza- and 5-azabenzimidazole can easily shift their tautomerisable proton between the N9 and N7 donors due to their close basicity. However, while the N3 donor is never involved in tautomerism phenomena in H4abim,



**Fig. 28.** Detail of the molecular complexes in  $\text{trans-}[\text{Cu}(\text{H8aA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  (FAXDOX) [144] building 1D chains by symmetry related H-bonding interactions (interatomic  $\text{N6}\cdots\text{N7}$  distance 2.887 Å). No H-atoms are depicted due to the absence of real coordinates available in the CSD.

in H5abim the H(N1) tautomer has been reported in the  $\mu_2$ -N7,N9 bidentate bridging mode. This aspect might be related to a higher basicity of N1 (H5abim) with respect to N3 (H4abim). Unfortunately, only macroacidity constants are available for H7azain and H4abim.

The presence of the  $^{-6}\text{NH}_2$  exocyclic amino group and the absence of the N7 donor in 7-deaza-adenine produces a unique situation that favours the existence of the most stable tautomer, H(N9)7deaA. This feature also drives the coordination through the pyrimidine moiety and, in particular, enhances the involvement of the N1 donor in metal complexes where the M–N1 bond is reinforced by the intra-molecular  $\text{N6-H}\cdots\text{A}$  interaction. This fact has been also observed for one adenine isomer (H4app) that also exhibits the absence of the N7 donor. Although there are no reported acidity constants for H7deaA, the basicity order of H4app is supported by two solution studies.

In contrast, the absence of the  $^{-6}\text{NH}_2$  exocyclic amino group and the presence of the N7 donor in purine encourage tautomerism phenomena, both in the purine crystal and in the crystals of different solvates or metal complexes, where H(N9)pur, H(N7)pur and H(N1)pur are found. These data are in overall agreement with the basicity order  $\text{N9} > \text{N1} > \text{N7} > \text{N3}$ , generally accepted for the N-heterocyclic donors of Hade. However, although the same sequence seems to be applied to Hpur for proton affinity, an important N7/N9 dichotomy has been found regarding metal binding.

The shift of the exocyclic amino group from C6 (in Hade) to C2 (in H2AP) significantly prevents the tautomerism of 2-aminopurine. Indeed, only the H(N9)2AP tautomer has been found. However, the translocation of N-heterocyclic donors in 4-aminopyrazolo[3,4-*d*]pyrimidine does not affect the tautomeric possibilities of this ligand, which shows two different tautomers in the two metal complexes reported for it: H(N9)4app and H(N1)4app.

Regarding aza-adenine ligands, neutral 2,6-diaminopurine always shows the H(N9)dap tautomer. However, in different simple salts and outer- or inner-sphere complexes, the univalent  $\text{H}_2\text{dap}^+$  cation exhibits one of the three different tautomers:  $\text{H}_2(\text{N1,N9})\text{dap}$ ,  $\text{H}_2(\text{N1,N7})\text{dap}$  or  $\text{H}_2(\text{N3,N7})\text{dap}$ , thus involving its four N-heterocyclic donors in tautomerism phenomena. Moreover, these cations are able to bind metals assisted by the appropriate hydrogen bonds. The molecular structure of H8aA has not been established by crystallographic methods although it has been suggested that the dissociable/tautomerisable proton should be on N9 or N8. The 8-aza substitution produces a significant withdrawal of electron density from the N7 and N9 donors of 8-azaadenine. Thus, N8 reduces the importance of N7 in the heterocycle as a whole. The  $\text{H}_2(\text{N1,N9})8\text{aA}^+$  and  $\text{H}_2(\text{N8,N9})8\text{aA}^+$  tautomers have been identified in salts of chloride and nitrate ions, suggesting that the N9 donor should be considered the most basic donor. Moreover, this supports the idea that the basicity between N9 and N8, and maybe between N8 and N1, should not be so different. A similar conclusion can also

be deduced from the behaviour of the 7-deaza-8-aza-adenine adenine isomer which has a pyrrole 5-membered ring (H4app) instead of a 1,2,3-triazole ring (in H8aA) with respect to the imidazole 5-membered ring in adenine. In addition, the  $\text{H}_28\text{aA}^+$  cation involves the N1, N8 and N9 atoms in tautomerism phenomena, but there are no reports for either H(N3) or H(N7).

## 5.2. Metal binding patterns

This review provides the relevant structural support about the metal binding patterns of different N-ligands derived from adenine. For practical reasons, the behaviour of deaza-adenine, adenine isomers and aza-adenine ligands will be addressed independently.

### 5.2.1. Metal binding patterns of deaza-adenine ligands

To a remarkable degree, the most thoroughly investigated deaza-adenine ligand is H7azain, followed at a distance by Hpur. 7-Azaindole incorporates the minimum requisites in this review and is thus considered a 1,6,7-trideaza-adenine. A varied coordination chemistry is known for H7azain, including outer-sphere metal complexes with the  $\text{H}_27\text{azain}^+$  cation, and metal complexes with either the H7azain molecule or its 7azain(1 $^{-}$ ) anion, or even both forms in the same complex. All the available information for metal complexes with neutral 7-azaindole, with different ligand-to-metal ratios (1:1, 2:1 and 4:1 or combinations thereof), reveals that the most stable tautomer is H(N9)7azain. In these complexes, the M–N3 bond is usually present along with an intra-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{A}$  inter-ligand interaction, with acceptors  $\text{A} = \text{O}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ . The maximum expression of this cooperation is found in the cation  $[(\text{H7azain})_4\text{F}]^+$  where the four short Cu–N3 bonds cooperate with four intra-molecular  $\text{N9-H}\cdots\text{F}$  interactions. The N-H group in neutral H7azain tends to form intra-molecular H-bonds in tetrahedral complexes while complexes with square planar geometry are essentially driven to form inter-molecular H-bonds. The metal binding patterns of the 7azain(1 $^{-}$ ) anion are fairly rich. It can act as a unidentate ligand via N9, as a bidentate chelating  $\eta^2$ -N3–N9, as a bridging  $\mu_2$ -N3,N9 and even in a very unusual coordination role as a unidentate +  $\mu_2$ -bridge. However, the most frequent coordination role corresponds to  $\mu_2$ -N3,N9(7azain). This pattern has been reported for one, two or four bridges between two metal centres. A significant number of structures containing 7azain bridges are comprised of the stabilisation of one O- or oxo-bridging donor atom. In 7azain complexes, the N3–C–N9 ( $\sim 125^\circ$ ) bite angle and the relevant structural rigidity of the ligand are responsible for the inter-metallic distances that limit the interaction between metal centres and the bond order in the metal–metal interaction, which is also affected by the coordination of other co-ligands.

In clear contrast, the metal binding patterns of the trinitrogenated heterocycles (H4abim or H5abim and their

corresponding anions) are very limited. The available DFT and structural information suggest small differences in basicity between the N7 and N9 donor atoms in H4abim and H5abim, with this difference being slightly reduced for H5abim. In the crystals, H4abim acts as a unidentate ligand via N7 or N9 or as a bridging ligand in the  $\mu_2$ -N3,N9 and  $\mu_2$ -N7,N9 modes. To date, only the  $\mu_2$ -N7,N9 role has been reported either for H5abim and its anion 5abim(1-).

7-deaza-adenine has four nitrogen atoms, including the  $^{-6}\text{NH}_2$  exocyclic amino group, absent in the other deaza-adenine ligands. The scarce structural support shows the molecular form coordinated as unidentate via N3, reinforced by an intra-molecular N9-H...O interaction, or as a  $\mu_2$ -N1,N3 bridge. The bridging mode occurs in a complex where Cu-N1 cooperates with the intra-molecular N6-H...O interaction while the Cu-N3 bond is not assisted by H-bonding interactions. This is related to the driving forces within the crystal that involve the N9-H group in inter-molecular H-bonds. No complex is known containing cationic or anionic forms of this interesting ligand.

Remarkably little structural information is available regarding purine complexes. This is in clear contrast to the ample and varied information about adenine. In purine, there is no exocyclic amino group in 6 and therefore no possibility of reinforcing the M-N1 or M-N7 bonds with an N6-H...A interaction. However, the absence of the N6-exocyclic amino group also enhances the basicity of the N1 donor, which is less hindered in purine. The metal binding patterns of neutral Hpur and its versatility as a ligand are related to the relevance of tautomerism phenomena (*vide supra*). For instance, H(N7)pur acts as unidentate via N9, H(N9)pur coordinates by N7 or as  $\mu_2$ -N1,N7 and H(N1)pur plays a role as  $\mu_2$ -N7,N9. Alternatively, the pur(1-) anion acts as N9-unidentate or the  $\mu_2$ -N7,N9 and  $\mu_3$ -N1,N7,N9 bridging modes. There are no known complexes where the pur(1-) anion behaves as tetradentate nor are there any examples showing the involvement of the N3 atom in coordination with Hpur or its cations or anions.

### 5.2.2. Metal binding patterns of adenine isomers

Of the adenine isomers studied in this work, only two have tautomeric possibilities: H2AP and H4app. Likewise, only two of the N-ligands considered here exhibit the exocyclic amino group on carbon 6: H4app and 7atp. In contrast, H2AP has the amino group shifted to carbon 2. The scarce available information about this N-ligand is limited to four mixed-ligand copper(II) complexes where the H(N9)2AP tautomer coordinates via N7 in all the cases. No chance of intra-molecular N-H...A interaction is possible. Clearly, both electronic and steric hindrances, associated with the  $^{-2}\text{NH}_2$  group, come together, favouring metalation in N7.

Alternatively, the translocation of the N7 and C8 atoms in Hade generates the isomer H4app for which only bidentate roles have been established:  $\mu_2$ -N8,N9-H(N1)4app and  $\mu_2$ -N1,N8-H(N9)4app. This mode cooperates with intra-molecular N6-H...O and N9-H...O interactions. As noted in Section 5.1., the absence of the N7 atom somehow favours the involvement of N1 as a donor atom. Several derivatives of methyl-mercury and 4app(1-) have been described with the N9-unidentate or  $\mu_2$ -N3,N9,  $\mu_3$ -N1,N3,N9 or  $\mu_4$ -N1,N3,N8,N9 bridging coordination modes. Additionally, one complex has been described for the divalent anion 4app-H(2-) with the  $\mu_4$ -N3,N6,N8,N9 mode.

The shift of the N1 donor of adenine to the bridging position between C6 and N7 yields the 7atp ligand. The molecular form of this N-ligand does not have a tautomerisable proton and usually plays the N3-unidentate or  $\mu_2$ -N3,N9 bridging roles. For the univalent anion 7atp-H(1-), the  $\mu_2$ -N3,N6,N7 role has also been established. Noticeably, in this compound, the N6 donor is deprotonated and coordinated to a Zn(II) ion, defined as a borderline Pearson acid. This tridentate mode involves the cooperation of the

N6,N7 chelating mode and the additional bridging mode using N3. No protonated forms are reported for H4app or H2AP. In contrast, 7atp exists as H(N3)7atp(1+) in an outer-sphere metal complex with the anion bis-(oxalate)copper(II) [118].

### 5.2.3. Metal binding with aza-adenine ligands

The contributions regarding metal complexes of aza-adenines mainly focus on 2,6-diaminopurine, with two exocyclic amino groups, and on 8-aza-adenine, with one additional N8-heterocyclic atom with respect to adenine.

The  $\text{H}_2(\text{N}1,\text{N}7)\text{dap}^+$  and  $\text{H}_2(\text{N}3,\text{N}7)\text{dap}^+$  tautomers correspond to metal complexes where the N-ligand coordinates as unidentate via N9, while the  $\text{H}_2(\text{N}1,\text{N}9)\text{dap}^+$  tautomer shows the M-N7 bond assisted by an N6-H...O interaction. Alternatively, the neutral form Hdap acts as  $\mu_2$ -N3,N9 or  $\mu_2$ -N7,N9 bidentate ligands using the H(N7)dap or H(N3)dap tautomers, respectively. These metal binding patterns have been also established for complexes with neutral adenine. The dap(1-) anion behaves as an unidentate ligand via N9 or as a  $\mu_3$ -N3,N7,N9 tridentate bridge. This coordination role does not involve N1 coordination, which must be hindered by the relevant steric factor of the exocyclic amino groups in C2 and C6.

The tautomeric possibilities of 8aza-adenine are remarkable, especially considering the reported cations (*vide supra*). Despite the reduction in the electronic charge densities within the 1,2,3-triazole moiety of H8aA (as a consequence of the introduction of N8), the three N-donors N7, N8 and N9 are available for coordination. However, the metal-binding abilities of the N7 donor overall are clearly modified in comparison to adenine. This is also seen in the molecular form where H8aA can coordinate via N9 using the H(N1)8aA tautomer or via M-N3 using the H(N9)8aA tautomer. This M-N3 bond is present along with an intra-molecular N9-H...Cl H-bonding interaction. The 8aA(1-) anion can display N9-unidentate or  $\mu_2$ -N3,N9 bridging roles, while the 8aA-H(2-) anion is able to build the  $\mu_3$ -N1,N6,N9 mode in a methyl-mercury derivative [147] involving the exocyclic amino group in coordination. The deprotonation and coordination of the exocyclic amino group of adenine is well-known for metal ions considered soft Pearson acids.

## 6. Conclusions and outlook

The current available structural information about deaza-adenines, adenine isomers and aza-adenine ligands and, in particular, about their metal complexes, offers a very unbalanced and limited panorama. However, some general ideas can be derived from the information gathered. The increase of N-heterocyclic donors and their distribution within the bicyclic skeleton, as well as the presence or absence of exocyclic amino groups, are factors that highly influence not only tautomerism phenomena but also the coordination abilities of the N-ligands. In mixed-ligand complexes, the binding patterns that exhibit an M-N(N-ligand) coordination bond reinforced by an intra-molecular (N-H...A or D-H...N) inter-ligand interaction are noticeably favoured. This is possible when the other co-ligands are or have appropriate H-acceptors and/or H-donors.

Recently, further developments in this area have been encouraged by the potential biological and/or therapeutic activity of these adenine-like ligands, their synthetic nucleosides and even some of their metal complexes. Moreover, the study of the molecular recognition patterns of deaza-adenines, adenine isomers and aza-adenines ligands is closely tied to the development of new biomaterials with promising physico-chemical applications. In particular, the use of N-ligands as building blocks in metal organic frameworks, such as ZIFs, is currently being investigated with the aim of hosting or separating different guest molecules with some degree of selectivity.



## Acknowledgements

Financial support from Research Group FQM-283 (Junta de Andalucía) and MICINN-Spain (Project MAT2010-15594) is acknowledged. Structural support from 'Factoría de Cristalización' CONSOLIDER INGENIO-2010 project is also acknowledged. ADM gratefully acknowledges ME-Spain for an FPU Ph.D Contract. HEB acknowledges an MAE-AECID (Spain) fellowship.

## References

- [1] B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* 200–202 (2000) 487.
- [2] B. Lippert, in: K.D. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 54, Wiley, 2005 (Chapter 6).
- [3] A. Terrón, J.J. Fiol, A. García-Raso, M. Barceló-Oliver, V. Moreno, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1973.
- [4] D. Choquesillo-Lazarte, M.P. Brandi-Blanco, I. García-Santos, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1241.
- [5] P.J. Sanz Miguel, P. Amo-Ochoa, O. Castillo, A. Houlton, F. Zamora, N. Hadjilias, E. Sletten (Eds.), *Metal Complex-DNA Interactions*, Blackwell-Wiley, 2009 (Chapter 4).
- [6] O. Castillo, A. Luque, J.P. García-Terán, P. Amo-Ochoa, A.S. Abd-El-Aziz, Ch.E. Carraher, Ch.U. Pittman, M. Zeldin (Eds.), *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements*, Wiley, 2009 (Chapter 9).
- [7] B. Lippert, N.V. Hud (Eds.), *Nucleic Acid-metal Ion Interactions*, RSC Publishing, 2009 (Chapter 2).
- [8] S. Verma, A.K. Mishra, J. Kumar, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 79.
- [9] D.K. Patel, A. Domínguez-Martín, M.P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, V.M. Nurchi, J. Niclós-Gutiérrez, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 193.
- [10] T.K. Adler, A. Alber, *J. Chem. Soc.* (1960) 1794.
- [11] J.A. Walsmsley, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3181.
- [12] X.-F. Yu, S. Yamazaki, T. Taketsugu, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 1056.
- [13] S.-B. Zhao, S. Wang, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3142.
- [14] P. Dufour, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, N. Dufour, A.M. Lebus, F. Belanger-Gariepy, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 193.
- [15] W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* 37b (1982) 653.
- [16] J. Poitras, M. Leduc, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 71 (1993) 549.
- [17] F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, S. Guidotti, T. Beringhelli, G.D'Alonso, D. Dongui, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1683.
- [18] A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, C. Sánchez de Medina-Revilla, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, H. Kozłowski (Eds.), *Proceeding of the 9th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EUROBIC9)*, Medimond, 2008, p. 105.
- [19] A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, J.A. Dobado, I. Vidal, L. Lezama, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Dalton Trans.* 43 (2013) 6119.
- [20] D. Choquesillo-Lazarte, A. Domínguez-Martín, A. Matilla-Hernández, C. Sánchez de Medina-Revilla, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* 29 (2010) 170.
- [21] J. Poitras, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1675.
- [22] Y. Kani, M. Tsuchimoto, S. Ohba, *Acta Crystallogr.* C56 (2000) e193.
- [23] Md.S. Rahman, H.Q. Yuan, T. Kikuchi, I. Fujisawa, K. Aoki, *J. Mol. Struct.* 966 (2010) 92.
- [24] F.A. Cotton, T.R. Fethouse, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 600.
- [25] B.R.A. Bland, H.J. Gilfoy, G. Vamvounis, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M.A.S. Aquino, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3927.
- [26] J. Poitras, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 70 (1992) 2846.
- [27] (a) R.T. Stibrany, J.A. Potenza, Private Communication in CSD (2007), code BOGCEG;  
(b) G.M. Chiarella, D.Y. Melgarejo, A.V. Prosvirin, K.R. Dunvar, J.P. Fackler, *J. Cluster Sci.* 21 (2010) 551.
- [28] A.M. Lebus, A.L. Beauchamp, *Acta Crystallogr.* C50 (1994) 882.
- [29] G.A. Van Albada, M.G. Van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *J. Reedijk, Inorg. Chim. Acta* 367 (2011) 15.
- [30] G.A. Van Albada, M.G. Van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *J. Reedijk, J. Mol. Struct.* 995 (2011) 130.
- [31] G.A. Van Albada, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *J. Reedijk, Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 1463.
- [32] P. Starha, J. Marek, Z. Travnicek, *Polyhedron* 33 (2012) 404.
- [33] Q. Wu, J.A. Lavigne, Y. Tao, M. D'Orío, S. Wang, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 5248.
- [34] A.M. Lebus, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 71 (1993) 2060.
- [35] G.A. Van Albada, S. Nur, M.G. Van der Horst, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *J. Reedijk, J. Mol. Struct.* 874 (2008) 41.
- [36] S.-M. Peng, C.-H. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.* 35 (1988) 325.
- [37] G. Ferguson, C. Glidewell, *Acta Crystallogr.* E59 (2003), m710.
- [38] J. Ruiz, V. Rodríguez, C. de Haro, A. Espinosa, J. Pérez, C. Janiak, *Dalton Trans.* 39 (2010) 3290.
- [39] J. Ashenurst, G. Wu, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2541.
- [40] C.-K. Chan, C.-X. Guo, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1994) 3677.
- [41] G.B. Deacon, E.E. Delbridge, B.W. Skelton, A.H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 751.
- [42] G.B. Deacon, E.E. Delbridge, G.D. Fallon, C. Jones, D.E. Hibbs, M.B. Hursthouse, B.W. Skelton, A.H. White, *Organometallics* 19 (2000) 1713.
- [43] (a) G.B. Deacon, E.E. Delbridge, C.M. Forsyth, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 1766;  
(b) G.B. Deacon, A. Gitlits, B.W. Skelton, A.H. White, *Chem. Commun.* (1999) 1213.
- [44] J.A. Cabeza, L.A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1988) 1437.
- [45] S.-M. Peng, Y.-N. Lin, *Acta Crystallogr.* C42 (1986) 1725.
- [46] G. Sánchez, F. Ruiz, J. García, M.C. Ramirez de Arellano, G. López, *Helv. Chim. Acta* 80 (1997) 2477.
- [47] Y.-C. Chou, S.-F. Huang, R. Koner, G.-H. Lee, Y. Wang, S. Mohanta, H.-H. Wei, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2759.
- [48] L.D. Popov, S.I. Levchenkov, I.N. Shcherbakov, V.V. Lukov, K.Y. Suponitsky, V.A. Kogan, *Inorg. Chem. Commun.* 17 (2012) 1.
- [49] C.-F. Lee, K.-F. Chin, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 467.
- [50] J.A. Bailey, V.M. Miskowski, H.B. Gray, *Acta Crystallogr.* C49 (1993) 793.
- [51] F.-S. Kong, Y.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1237.
- [52] J.M. Casas, J. Fornies, A. Martín, A.J. Rueda, *Organometallics* 21 (2002) 4560.
- [53] J.A. Przyojski, N.N. Myers, H.D. Arman, A. Prosvirin, K.R. Dunbar, M. Natarajan, M. Krishnan, S. Mohan, J.A. Walsmsley, *J. Inorg. Biochem.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.04.006>, in press.
- [54] J. Ashenurst, L. Brancaléon, A. Hassan, W. Liu, H. Schmider, S. Wang, Q. Wu, *Organometallics* 17 (1998) 3186.
- [55] F.A. Cotton, D.G. Lay, M. Millar, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 186.
- [56] F. Allaire, A.L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* 156 (1989) 241.
- [57] L.A. Oro, M.A. Ciriano, B.E. Villarroya, A. Tiripicchio, F.J. Lahoz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 1891.
- [58] J. Beck, M. Reitz, *Z. Naturforsch.* 52b (1997) 604.
- [59] J.J.H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, F. Van Bolhuis, A.L. Spek, W.J.J. Smeets, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2147.
- [60] F.A. Cotton, C.A. Murillo, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3728.
- [61] M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1399.
- [62] M. Tayebani, K. Feghali, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, L.K. Thompson, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 3659.
- [63] F.A. Cotton, J.H. Matonic, C.A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6047.
- [64] F.A. Cotton, L.M. Daniels, C.A. Murillo, H.-C. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* 300 (2000) 319.
- [65] F.A. Cotton, L.R. Falvello, W. Wang, *Inorg. Chim. Acta* 261 (1997) 77.
- [66] B. Lenarcik, W. Maciejewski, *Pol. J. Chem.* 55 (1981) 31.
- [67] J. Müller, F.-A. Polonius, M. Roitzsch, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1225.
- [68] S. Yurdakul, S. Badoglu, *Spectrochim. Acta A* 89 (2012) 252.
- [69] W. Uhl, M. Voss, J. Muler, K. Seubert, *Chem.-Eur. J.* 17 (2011) 7582.
- [70] J. Muller, F.-A. Polonius, E. Freisinger, E.G. Bardaji, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 397.
- [71] E. Serrano-Padial, D. Choquesillo-Lazarte, E. Bugella-Altamirano, A. Castiñeiras, R. Carballo, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* 21 (2002) 1451.
- [72] G.A. Van Albada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, *J. Reedijk, Polyhedron* 25 (2006) 3278.
- [73] C. Sánchez de Medina-Revilla, D. Choquesillo-Lazarte, A. Domínguez-Martín, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, H. Kozłowski (Eds.), *Proceeding of the 9th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EUROBIC9)*, Medimond, 2008, p. 101.
- [74] S.J. Rettig, V. Sánchez, A. Storr, R.C. Thompson, J. Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3931.
- [75] H. Hayashi, A.P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keefe, O.M. Yagui, *Nat. Mater.* 6 (2007) 501.
- [76] A. Terzis, A.L. Beauchamp, R. Rivest, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1166.
- [77] P.X. Rojas-González, A. Castiñeiras, J.M. González-Pérez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6190.
- [78] (a) R.L. Benoit, M. Fréchette, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 995;  
(b) D. Gningue, J.-J. Aaron, *Talanta* 32 (3) (1985) 183.
- [79] D.G. Watson, R.M. Sweet, R.E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 573.
- [80] A. Itai, H. Yamada, T. Okamoto, Y. Iitaka, *Acta Crystallogr.* B33 (1977) 1816.
- [81] G. Valle, G. Plazzogna, R. Ettore, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1985) 1271.
- [82] T. Takeda, Y. Ohashi, Y. Sasada, *Acta Crystallogr.* B30 (1974) 825.
- [83] T. Ma, J.-S. Lin, M.G. Newton, Y.-C. Cheng, C.K. Chu, *J. Med. Chem.* 40 (1997) 2750.
- [84] M. Nissinen, S. Kiviniemi, K. Rissanen, J. Pursiainen, *CrystEngComm* 2 (2000) 102.
- [85] A. Cadiau, K. Adil, A. Hemon-Ribaud, M. Leblanc, A. Jouanneaux, A.M.Z. Slawin, P. Lightfoot, V. Maisonneuve, *Solid State Sci.* 13 (2011) 151.
- [86] E. Sletten, J. Sletten, N.A. Froystein, *Acta Chem. Scand.* A 42 (1988) 413.
- [87] W.S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* B37 (1981) 945.
- [88] J.P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, G. Beobide, P. Román, *Dalton Trans.* (2006) 902.
- [89] J.P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román, F. Lloret, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5761.
- [90] H.L. Laity, M.R. Taylor, *Acta Crystallogr.* C51 (1995) 1791.
- [91] P. Nockemann, F. Schulz, D. Naumann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 649.
- [92] S. Das, C. Madhavaiah, S. Verma, P.K. Bharadwaj, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3236.



- [93] A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, J.A. Dobado, H. Martínez-García, L. Lezama, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1039/c2dt32191b>.
- [94] P.I. Vestues, E. Sletten, *Inorg. Chim. Acta* 52 (1981) 269.
- [95] A.L. Beauchamp, D. Cozak, A. Mardhy, *Inorg. Chim. Acta* 92 (1984) 191.
- [96] U.E.I. Horvath, S. Cronje, J.M. McKenzie, L.J. Barbour, H.G. Raubenheimer, *Z. Naturforsch.* 59 (2004) 1605.
- [97] A. Cadiou, K. Adil, *Acta Crystallogr.* E68 (2012), m449.
- [98] A. Steffen, T. Braun, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 8674.
- [99] J. Kahr, J.P.S. Mowat, A.M.Z. Slawin, R.E. Morris, D. Fairen-Jimenez, P.A. Wright, *Chem. Commun.* 48 (2012) 6690.
- [100] J. Abola, M. Sundaralingam, *Acta Crystallogr.* B29 (1973) 697.
- [101] V. Zabel, W. Saenger, F. Seela, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 131.
- [102] R. McKenna, R. Kuroda, S. Neidle, P. Serafinowski, *Acta Crystallogr.* C43 (1987) 1790.
- [103] C.J. Gainsford, R.F.G. Frohlich, G.B. Evans, *Acta Crystallogr.* E66 (2010) o1688.
- [104] A.B. Eldrup, M. Prhvac, J. Brooks, B. Bhat, T.P. Prakash, Q. Song, S. Bera, N. Bhat, P. Dande, P.D. Cook, C.F. Bennett, S.S. Carroll, R.G. Ball, M. Bosserman, C. Burlein, L.F. Colwell, J.F. Fay, O.A. Flores, K. Getty, R.L. LaFemina, J. Leone, M. MacCoss, D.R. McMasters, J.E. Tomassini, D. Von Languen, B. Wolanski, D.B. Olsen, *J. Med. Chem.* 41 (2004) 5284.
- [105] R.K. Neely, S.W. Magennis, S. Parsons, A.C. Jones, *ChemPhysChem* 8 (2007) 1095.
- [106] R. Ramaekers, L. Adamowicz, G. Maes, *Eur. Phys. J.D.* 20 (2002) 375.
- [107] M.R. Harnden, R.L. Jarvest, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, *Nucleos. Nucleot.* 9 (1990) 499.
- [108] A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 1073.
- [109] E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, M.J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J.D. Martín-Ramos, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* 399 (2002) 160.
- [110] G. Dodin, M. Dreyfus, O. Bensaude, J.-E. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7257.
- [111] S. Sprang, R. Scheller, D. Rohrer, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2867.
- [112] F. Seela, M. Zulauf, H. Reuter, G. Kastner, *Acta Crystallogr.* C55 (1999) 1947.
- [113] W.S. Sheldrick, P. Bell, H.-J. Hausler, *Inorg. Chim. Acta* 163 (1989) 181.
- [114] H. Zang, Y. Lu, Z. Zhang, H. Fu, Y. Li, D. Volkner, D. Denysenko, E. Wang, *Chem. Commun.* 48 (2012) 7295.
- [115] L. Wan, C. Zhang, Y. Xing, Z. Li, N. Xing, L. Wan, H. Shan, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 6517.
- [116] G. Hägg, H. Schmalte, E.J. Dubler, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 941.
- [117] A.B. Caballero, A. Rodríguez-Diéguez, I. Vidal, J.A. Dobado, O. Castillo, L. Lezama, J.M. Salas, *Dalton Trans.* 41 (2012) 1755.
- [118] A.B. Caballero, O. Castillo, A. Rodríguez-Diéguez, J.M. Salas, *Acta Crystallogr.* E67 (2011), m1531.
- [119] A.B. Caballero, C. Marín, I. Ramírez-Macías, A. Rodríguez-Diéguez, M. Quirós, J.M. Salas, M. Sánchez-Moreno, *Polyhedron* 33 (2012) 137.
- [120] A.B. Caballero, J.K. MacIaren, A. Rodríguez-Diéguez, I. Vidal, J.A. Dobado, J.M. Salas, C. Janiak, *Dalton Trans.* 40 (2011) 11845.
- [121] A.B. Caballero, A. Rodríguez-Diéguez, M. Quirós, L. Lezama, J.M. Salas, *Inorg. Chim. Acta* 378 (2011) 194.
- [122] T. Kruger, T. Buffer, H. Lang, C. Wagner, D. Steinborn, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1190.
- [123] P. Singh, D.J. Hodgson, *Acta Crystallogr.* B31 (1975) 845.
- [124] P. Singh, D.J. Hodgson, *Acta Crystallogr.* B35 (1979) 973.
- [125] P. Tasker, D. Nation, S. Parsons, D. Messenger, *Private Communication in CSD* (2005).
- [126] H. Reinert, R. Weiss, *Z. Phys. Chem.* 350 (1969) 1310.
- [127] M.M.A. Mohamed, M.R. Shehata, M.M. Shoukry, *J. Coord. Chem.* 53 (2001) 125.
- [128] A.M. Atria, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* C66 (2010) o547.
- [129] A.M. Atria, A. Astete, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* E67 (2011), m1191.
- [130] A.M. Atria, A. Astete, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* C65 (2009), m411.
- [131] J.P. Jasinski, R.J. Butcher, H.S. Yathirajan, L. Mallesha, K.N. Mohana, B. Narayana, *J. Chem. Cryst.* 39 (2009) 864.
- [132] J.L. Belletire, S. Schneider, S.A. Shackelford, D.V. Peryshkov, S.H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* 132 (2011) 925.
- [133] A.M. Atria, M. Morel, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* C67 (2011), m17.
- [134] A.M. Atria, G. Corsini, N. Herrera, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* C67 (2011), m169.
- [135] A.M. Atria, M.T. Garland, R. Baggio, *Acta Crystallogr.* C67 (2011), m275.
- [136] E.-C. Yang, Y.-N. Chang, H. Liu, Z.-C. Wang, X.-J. Zhao, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 4933.
- [137] D. Badura, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6013.
- [138] K. Ramalingam, C. Krishnamoorthy, *Inorg. Chim. Acta* 67 (1982) 167.
- [139] J. Wierzychowski, B. Wielgus-Kutrowska, D. Shugar, *Biochim. Biophys. Acta* 1290 (1996) 9.
- [140] P. Singh, D.J. Hodgson, *Acta Crystallogr.* C45 (1989) 1586.
- [141] V.B. Pett, H.-S. Shieh, H.M. Berman, *Acta Crystallogr.* B38 (1982) 2611.
- [142] D. Jiang, Y. He, D. Budow, Z. Kazimierzczuk, H. Eickmeier, H. Reuter, F. Seela, *Acta Crystallogr.* C66 (2010), o561.
- [143] L.G. Purnell, D.J. Hodgson, *Acta Crystallogr.* B32 (1976) 1450.
- [144] W.S. Sheldrick, P. Bell, *Z. Naturforsch.* 42 (1987) 195.
- [145] L.G. Purnell, D.J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3651.
- [146] B.J. Graves, D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2223.
- [147] W.S. Sheldrick, P. Bell, *Inorg. Chim. Acta* 123 (1986) 181.

## **OBJETIVOS**

Los objetivos de la presente Tesis Doctoral surgen de la proyección de los más recientes doctorados llevados a cabo en el grupo de investigación FQM283, contando con colaboraciones estables entre el grupo y la Universidad de Santiago de Compostela y/o el Laboratorio de Estudios Cristalográficos (CSIC, Granada). Los objetivos que se aportan en esta Memoria son la parte esencial de la labor investigadora realizada por la doctoranda durante aproximadamente cinco años, tres de los cuales contando con la financiación de una Beca de la AECID.

Son tres las directrices que han presidido el desarrollo de esta Tesis Doctoral y, también, de parte del trabajo realizado, aunque no incluido en ella.

#### *Complejos con quelante tipo malonato (mal).*

En esta línea de trabajo se incluyen complejos que pueden diferenciarse en dos grupos. El primero corresponde a compuestos conteniendo un catión divalente de transición, además del propio malonato y adenina como ligandos. En esta línea, debe tenerse en cuenta una serie de aportaciones previas, en buena parte surgidas del grupo que dirigen los Profesores Pascual Román y Oscar Castillo, de la Universidad del País Vasco. Otro grupo de compuestos han sido preparados para ahondar en las circunstancias que posibilitan la expresión del anillo quelato Cu(II)-( $\alpha,\alpha'$ -diimina aromática quelante) mediante su apilamiento con el grupo fenilo del quelante bencilmalonato (Bzmal). Para este propósito, que cuenta con un antecedente destacado de nuestro grupo de investigación y, en parte de otros, se han preparado un considerable número de complejos ternarios conteniendo Cu(II), bencilmalonato y una selección de ligandos heterocíclicos nitrogenados.

#### *Complejos con trans-ciclohexanodiaminotetraacetato.*

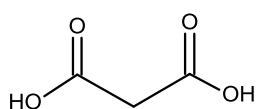
Una segunda directriz investigadora plantea la conveniencia de obtener complejos metálicos, en su mayor parte con Cu(II), que tienen un nuevo ligando quelante potencialmente hexadentado, portador de dos agrupaciones iminodiacéticas convenientemente distanciadas por un espaciador alicíclico. En este sentido, se optó por la preparación del quelante trans-1,4-ciclohexanodiaminotetraacetato (1,4-CDTA). Los complejos preparados, en este contexto, son en su mayor parte compuestos con mezcla de ligandos que incorporan ligandos heterocíclicos monodentados o bidentados, incluyendo también las nucleobases pirimidínicas isómeras citosina (Hcyt) e isocitosina (Hicyt).

*Complejos con N-(1-naftilmetil)iminodiacetato.*

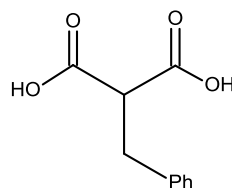
La tercera línea de trabajo, que ha presidido esta Tesis Doctoral, va encaminada a la obtención de un quelante tipo aril-metil-iminodiacetato y complejos de Cu(II) conteniendo coligandos heterocíclicos nitrogenados. Para contribuir a la profundización de los resultados obtenidos en estudios anteriores, se contempló la conveniencia de introducir asimetría en la parte aromática del referido quelante. En este sentido, se optó por la síntesis del ligando N-(1-naftilmetil)iminodiacetato (NamIDA). En este quelante la parte aromática contiene dos anillos bencénicos fusionados, mientras que el grupo metilén-iminodiacetato pende solo de uno de ellos.

Las **fórmulas de los ligandos**, utilizados en este trabajo, se muestran a continuación, con la aclaración de que para cada tipo de quelante (malonatos, 1,4-CDTA o NamIDA) se han usado solo parte de los heterociclos nitrogenados como coligandos.

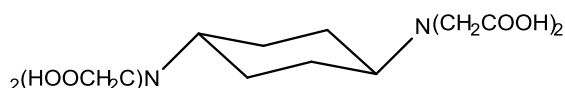
**ACIDOS DE QUELANTES**



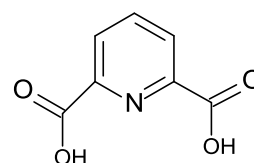
Malónico (H<sub>2</sub>mal)



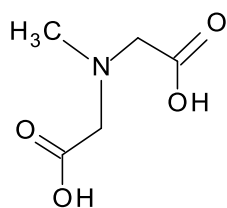
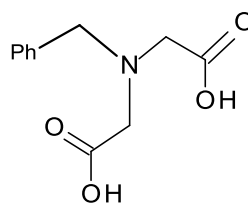
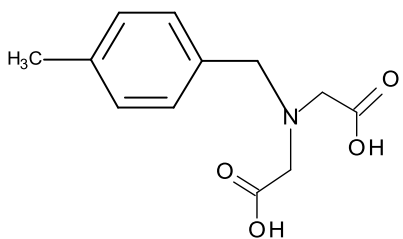
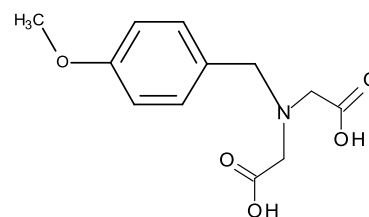
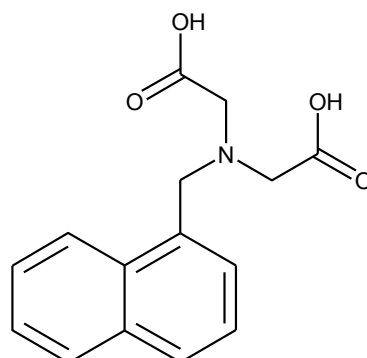
Bencilmalónico (H<sub>2</sub>Bzmal)



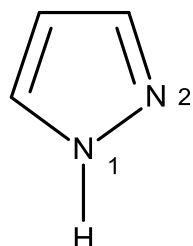
1,4-Ciclohexilendiaminotetraacetico (1,4-H<sub>4</sub>CDTA)



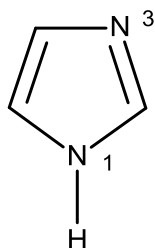
Piridindicarboxilico (H<sub>2</sub>pdc)

Metiliminodiacético (H<sub>2</sub>MIDA)N-Benciliminodiacético (H<sub>2</sub>NBzIDA)Metilbenciliminodiacético (H<sub>2</sub>MEBIDA)Metoxibenciliminodiacético (H<sub>2</sub>MOBIDA)N-(1-Naftil)metiliminodiacético (H<sub>2</sub>NamIDA)

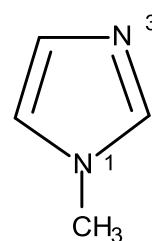
## BASES NITROGENADAS



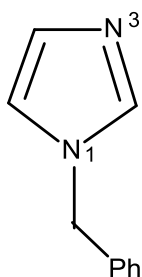
Pirazol (Hpz)



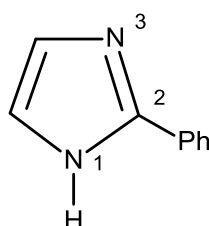
Imidazol (Him)



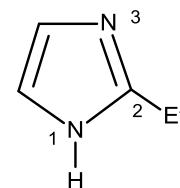
1-Metilimidazol (Meim)



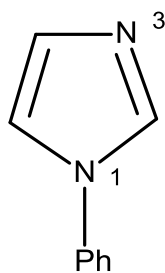
N-Bencilimidazol (NBzim)



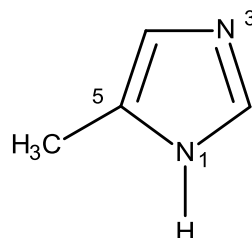
2-Fenilimidazol (2-Phim)



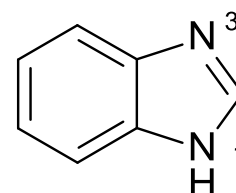
2-Etilimidazol (2-Etim)



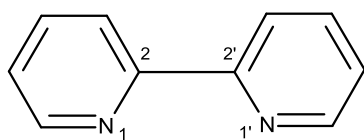
1-Fenilimidazol (1-Phim)



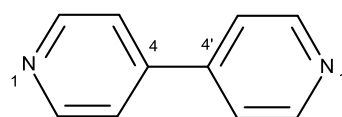
5-Metilimidazol (5Meim)



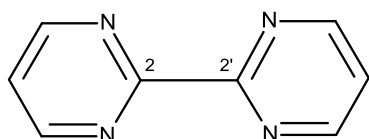
Bencilimidazol (Hbim)



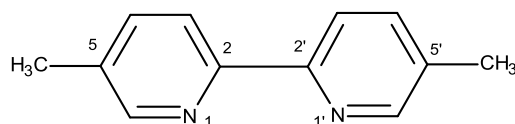
Bipiridina (bpy)



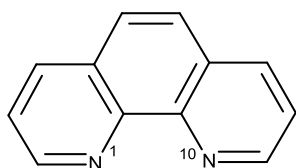
4,4'-Bipiridina (4,4'-bpy)



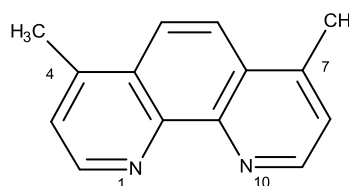
2,2'-Bipirimidina (2,2'-bprmd)



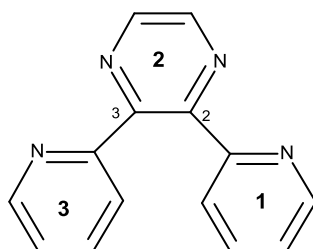
5,5'-Dimetil-bipiridina (5,5'-DMbpy)



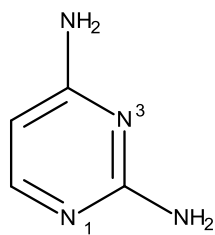
1,10-Fenantrolina (phen)



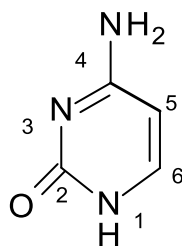
4,7-Dimetil-1,10-fenantrolina (4,7-DMphen)



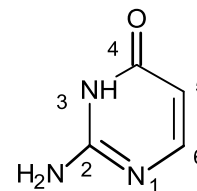
2,3-Bis(2-piridil)pirazina (2,3-bppz)



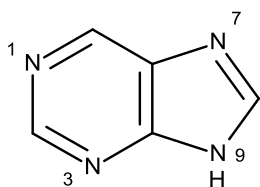
2,4-Diaminopirimidina (2,4-dapyd)



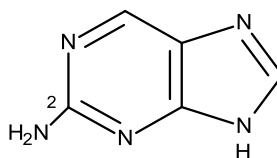
Citosina (Hcyt)



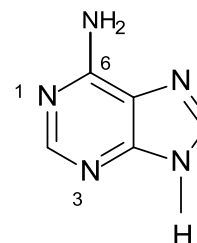
Isocitosina (Hicyt)



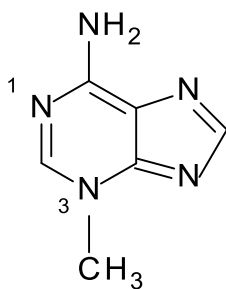
Purina (Hpur)



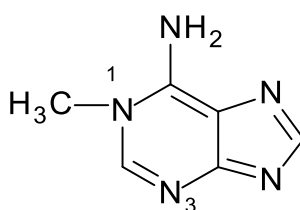
2-Aminopurina (H2ap)



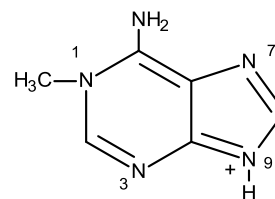
Adenina (Hade)



3-Metiladenina (3Meade)

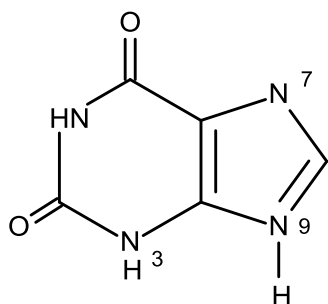


1-Metiladenina (1Meade)

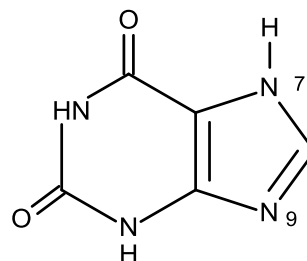


Cati3n 1-Metiladeninio(1+)

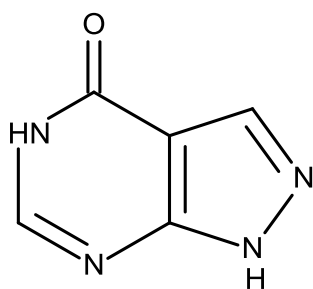




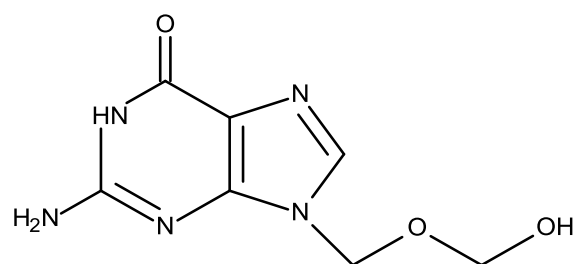
Xantina (tautómero H(N9)xan)



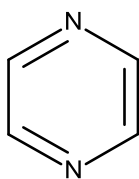
Xantina (tautómero H(N7)xan)



Alopurinol (Hapol)



Aciclovir (acv)



Pirazina (Pz)

### **3. EXPERIMENTAL Y MÉTODOS**



### 3.1. SINTESIS DE LIGANDOS Y DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS.

El procedimiento general de síntesis de los compuestos que se aportan en esta Memoria de Tesis Doctoral consiste en la reacción de los diferentes carbonatos metálicos y el ligando principal, con una estequiometría determinada, en agua, o en diferentes disolventes alcohólicos y seguidos de la adición de un ligando auxiliar (bases nitrogenadas) en la proporción adecuada. La reacción entre el ácido y el carbonato básico de cobre se hace sistemáticamente en un medio acuoso y/o alcohólico, iniciándola con calefacción moderada (temperatura < 50 °C), agitación constante y vacío (trompa de agua), teniendo ambos productos en un matraz kitasato de 500ml, tapado. Cuando la reacción parece completa y no se observan visualmente reactivos, se suprime el vacío y se prolonga la agitación y calefacción hasta que los reactivos hayan reaccionado. A continuación se adiciona el ligando auxiliar y se mantienen las condiciones de agitación y calefacción. La disolución resultante se filtra sin vacío sobre un cristalizador y se deja evaporar a temperatura ambiente o en casos específicos se conservan en una estufa a una temperatura estabilizada de 35 °C.

#### 3.1.a. Síntesis del ácido *N*-(1-naftil)iminodiacético, *H<sub>2</sub>NamiDA*

Una solución enfriada de KOH (37.50 g, 0.668 mol en 100 ml de agua) fue adicionada gota a gota, a una solución de ácido cloroacético (31.56 g, 0.334 mol en 150 ml de agua), manteniendo la temperatura por debajo de -10 °C, con baño de hielo-sal. A la solución alcalina resultante, se adicionaron 0.159 mol (25.00g, d=1.073) de 1-Naftilmetilamina y posteriormente 0.059mol (2,81 g) de KOH (pH~9). Esta mezcla de reacción se calentó a 82 °C, en corriente de flujo, durante aproximadamente dos horas y posteriormente fue enfriada a temperatura ambiente, acidificada con HCl 6N (pH ~3) y concentrada en vacío hasta la aparición de precipitado (KCl), enfriándose en baño de hielo-sal. Tras su eliminación por filtración, la disolución madre fue entonces acidificada (pH=2) por adición de HCl 6N y el precipitado blanco obtenido eliminado

por filtración, lavado con agua y recristalizado por reacción con  $\text{NaHCO}_3$  (hasta completa disolución) seguido de adición de cantidad equivalente de  $\text{HCl}$  6N.

El ácido N-(1-naftil)iminodiacético fue recristalizado en agua/isopropanol y secado al aire. Muestras de polvo del ácido fueron estudiadas por análisis elemental y/o análisis termogravimétrico antes de ser usado para la síntesis de complejos metálicos. La muestra de polvo recogida está en consonancia con la fórmula  $\text{H}_2\text{NamiDA} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  y arrojo los siguientes datos analíticos (%): Anal. Calc.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : C, 63.82; H, 5.71; N, 4.96. Anal. Exp. C, 64.15; H, 6.62; N, 5.08 %. Rendimiento: 51% (22 g).

### 3.1.b. Síntesis del compuesto binario $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1N).

Hasta la fecha, todos los intentos de preparar el compuesto binario entre el ácido  $\text{H}_2\text{NamIDA}$  y cobre(II), utilizando carbonato básico de cobre,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , han resultado infructuosos. Sin embargo se obtuvieron finas agujas de, útiles para llevar a cabo el estudio de rayos X, de  $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante la preparación del compuesto ternario  $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})_n]$ . La síntesis se realizó de la forma siguiente: 0.25mmol (0.055g) de carbonato básico de cobre, en 100ml de agua destilada, se hacen reaccionar con 0.50mmol (0.140g) de  $\text{H}_2\text{NamIDA}$  en kitasato, con calentamiento suave ( $50^\circ\text{C}$ ), agitación y vacío moderado, tras lo cual se obtuvo una solución de color azul claro a la que se le añaden, lentamente, 0.50 mmol (0.040 g) de pirazina (Pz) con agitación y calefacción suave, durante tres horas. La solución es filtrada, sin vacío, sobre un cristizador y dejada en reposo a temperatura ambiente, cubierta con plástico para controlar la evaporación. Tras dos meses, los pretendidos cristales del compuesto ternario  $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})_n]$ , no pudieron aislarse; en su lugar, se obtuvieron abundantes cristales de  $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ , apropiados para su estudio por difracción de rayos X.

El producto se obtuvo con un 55% de rendimiento. Resultados del análisis elemental (%), Calc. para  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{CuNO}_8$ : C, 44.28; H, 5.20; N, 3.44. Exp.. C,44.65; H,5.58; N, 3.82.

### **3.1.c. Síntesis de compuestos ternarios.**

En todos los casos se partió de 0.25 mmol (algunas veces 0.125 mmol) de hidroxicarbonato de cobre ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) que se suspendió en unos 100 ml de agua destilada (o mezcla hidro-alcohólica al 50 %) a los que se les fue añadiendo lentamente, con agitación, vacío y calefacción suave, la cantidad calculada del ligando principal (0.50 mmol ó 0.25 mmol); tras la disolución casi total se añade el ligando auxiliar (0.50 mmol ó 0.25 mmol) y se deja reaccionando un tiempo hasta la total disolución. En algunas ocasiones y, ante la difícil solución acuosa del/de los ligando/s auxiliares, se adiciona éste/estos, en disolución alcohólica de isopropanol. Tras lo cual se filtra en placa del nº 3, sin vacío y vertiendo directamente a un cristizador. Transcurridos un tiempo (variable entre dos semanas o incluso dos meses en algunos casos) se obtienen, cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Datos relativos a análisis y caracterización, se dan en la parte de la memoria donde se describen cada uno de los compuestos investigados (Partes 4 a 6).

## **3.2. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS**

De carácter general, los compuestos que han sido sintetizados han sido sistemáticamente caracterizados por difracción de rayos X y por otras técnicas, que se describen a continuación.

### **3.2.a. Estudio cristalográfico y resolución estructural por difracción de rayos X.**

En aquellos casos, en los que se obtuvieron cristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, éste se llevó a cabo en los difractómetros BRUKER SMART APEX (Universidad de Granada), en difractómetros del Laboratorio

de Estudios Cristalográficos y en difractómetros de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los datos se tomaron a 293(2) K y, en aquellos casos en los que fue necesario, a baja temperatura, utilizando radiación MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y de polarización y, también, de absorción por métodos semiempíricos (SADABS) [G. M. Sheldrick SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. Universidad de Goettingen, Alemania. 1997]). Las estructuras se resolvieron por métodos directos [G. M. Sheldrick, *Acta crystallog., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 46 (1990) 467], refinándose sobre  $F^2$ , utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados con parámetros de desplazamientos anisotrópicos para los átomos diferentes de hidrógeno [G. M. Sheldrick SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. Universidad de Goettingen, Alemania, 1997]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se posicionaron mediante cálculos geométricos apropiados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X [J. A. C. Wilson. *Internacional Tables for X-ray Crystallography, Vol. C*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1995.]. Los cálculos geométricos se han realizado con el programa PLATON [A. L. Spek PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Universidad de Utrecht, Holanda, 2003]. Las representaciones gráficas fueron generadas usando los programas SHELXTL [A. L. Spek PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Universidad de Utrecht, Holanda, 2003] y PLATON. En aquellos casos donde los datos obtenidos no son de buena calidad y las moléculas de disolvente están muy desordenadas, se ha empleado la aplicación SQUEEZE del programa PLATON, eliminando la contribución del disolvente del archivo que contiene los datos de las reflexiones medidas, mejorándose así el refinamiento estructural.

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

### 3.2.b. Otras técnicas experimentales.

- Análisis elemental.

El contenido de C, H y N se determinó con un analizador Fisons-Carlo Erba EA1108, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

- Espectroscopía FT/IR.

Se preparó una muestra sólida del compuesto investigado por la técnica del comprimido (KBr, Urvasol<sup>R</sup>, Merck) y se registró su espectro infrarrojo en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR 20 SXB, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, o JASCO FT-IR 410, disponible en la instrumentación propia del Grupo de investigación, promediando de 150 a 300 barridos.

- Espectroscopía visible: Reflectancia difusa.

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

- Análisis termogravimétrico con estudio de gases evolventes.

El estudio de la pirólisis del compuesto investigado se realizó (25-750 °C, 10 °C/min) en corriente de aire (flujo de 100 mL/min) usando una Termobalanza Shimadzu TGA-DTG-50H, con una interface TGA Nicolet que permite, también, el registro de espectros FT-IR de muestras de los gases producidos durante sucesivos intervalos de tiempo, en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magma 550. Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.



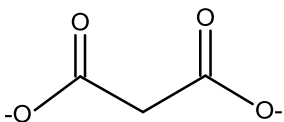


**4. RESULTADOS SOBRE COMPLEJOS METALICOS CONTENIENDO MALONATOS.**

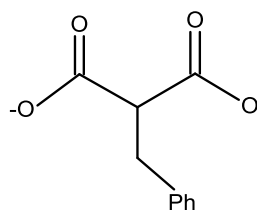


En esta Parte 4 de la Memoria se incluyen los resultados sobre complejos metálicos que contienen un ligando tipo malonato (mal). De una parte, se presentan los resultados de tres compuestos (**1M a 3M**) que contienen, como coligandos principales, el propio malonato (mal) y adenina (Hade). Dado que los resultados relativos a estos compuestos han sido remitidos, para su publicación, a *CrystalGrowth and Design* y que, en el momento de redactar estas líneas, el manuscrito ha sido adaptado, atendiendo a las sugerencias planteadas por los revisores, como epígrafe 4.1 se aporta la versión modificada del *Manuscrito*, precedido de un Resumen (en español). Al final de la Memoria, como Anexo M-1, se aporta el *Material suplementario*, que acompaña al manuscrito.

El epígrafe 4.2 recoge los resultados acerca de seis nuevos complejos de cobre(II) con mezcla de ligandos que tienen, como denominador común, el contener C-benzilmalonato (Bzmal) como uno de los coligandos principales. Estos compuestos (**4M a 9M**) contienen, además, un heterociclo nitrogenado y han sido preparados para ahondar en las formación de complejos donde existe la posibilidad de una singular interacción intramolecular por apilamiento- $\pi,\pi$  entre el anillo aromático de Bzmal y el anillo quelato constituido por el cobre(II) y una  $\alpha,\alpha'$ -diimina aromática quelante. Estos estudios son consecuencia directa de lo publicado, por nuestro Grupo de investigación, en un artículo (*Inorg. Chem.* 41, 6956-58, 2002) que, por su singular interés, se incorpora como Anexo M-2 de esta Memoria.



mal



Bzmal

#### 4.1. Complejos metálicos con malonato.

**Compuesto 1M:**  $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Compuesto 2M:**  ${}^1_{\infty} [\text{Cu}(\mu\text{-mal})(\text{7H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ .

**Compuesto 3M:**  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-7H-ade-N3,N9})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**TÍTULO: Estructuras supramoleculares por autoensamblaje mediante débiles interacciones en complejos metálicos con mezcla de ligandos, adenina y malonato.**

*Contenido:* Reacciones entre malonato sódico y sales de Co(II), Cu(II) o Zn(II) en presencia de adenina conducen a la obtención de los compuestos  $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1M**),  ${}^1_{\infty} [\text{Cu}(\mu\text{-mal})(\text{7H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$  (**2M**) and  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-7H-ade-N3,N9})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3M**), que han sido caracterizados por análisis elemental, espectrometría de masas, espectros FT-IR, electrónicos y de RSE, medidas magnéticas y difracción de rayos X con los correspondientes cristales únicos. El compuesto **1M** es una sal, cuyo par de iones se relacionan por interacciones no-covalentes. El compuesto **2M** es un polímero 1D construido por unidades dinucleares  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})_2]$  estabilizadas por el papel puente de los ligandos malonato quelantes. El compuesto **3M** contiene moléculas complejas centro-simétricas donde los centros metálicos Zn(II) están puenteados por un par de ligandos adenina, dispuestos de forma simétrica y actuando con el modo  $\mu\text{-N3,N9}$  mediante el tautómero H(N7)ade. Este tautómero es, de hecho, común a los tres nuevos complejos. Las estructuras metalo-supramoleculares de los compuestos **1M-3M** están esencialmente regidas por enlaces de hidrógeno e interacciones- $\pi,\pi$  a los grupos carboxilato, los ligandos aqua y las moléculas de agua de cristalización (éstas presentes en **1M** y **3M**) y los ligandos adenina. En estas estructuras, el comportamiento como ligandos de los malonato (mal) guarda relación con el metal, mientras que la implicación en enlaces de hidrógeno e interacciones de apilamiento- $\pi,\pi$  de los ligandos adenina influyen en las interacciones débiles que participan en la formación de las redes 3D. Las propiedades magnéticas del polímero **2M** han sido investigadas entre 2 y 300 K. El comportamiento global es débilmente antiferromagnético ( $J = -3 \text{ cm}^{-1}$ ) con un intercambio promovido entre pares de centros metálicos asociados por dos puentes aqua (separados por  $3.352(1) \text{ \AA}$ ). Interacciones ferromagnéticas muy débiles ocurren, también, entre pares de centros asociados por dos grupos carboxilato-puente anti-sesgados (con separaciones de  $5.383(1) \text{ \AA} > 5 \text{ \AA}$ ). En el polímero 1D, ambas separaciones se suceden alternativamente. Las propiedades espectrales y la estabilidad térmica de los nuevos compuestos se describen con detalle. Estos tres compuestos se describen con detalle en el manuscrito que recientemente ha sido enviado para su publicación en *Crystal Growth and Design* que se transcribe a continuación (en el momento de redactar la presente memoria, se dispone de la aceptación de los referees).

**Manuscrito**, remitido a y pre-aceptado en *Crystal Growth and Design*:

**Metallo-supramolecular structures by self-assembly through weak interactions in mixed ligand metal complexes of adenine and malonate.**

H. El Bakkali,<sup>2</sup> A. Castiñeiras,<sup>1</sup> I. García-Santos,<sup>1</sup> J. M. González-Pérez,<sup>2</sup> y J. Niclós-Gutiérrez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain.*

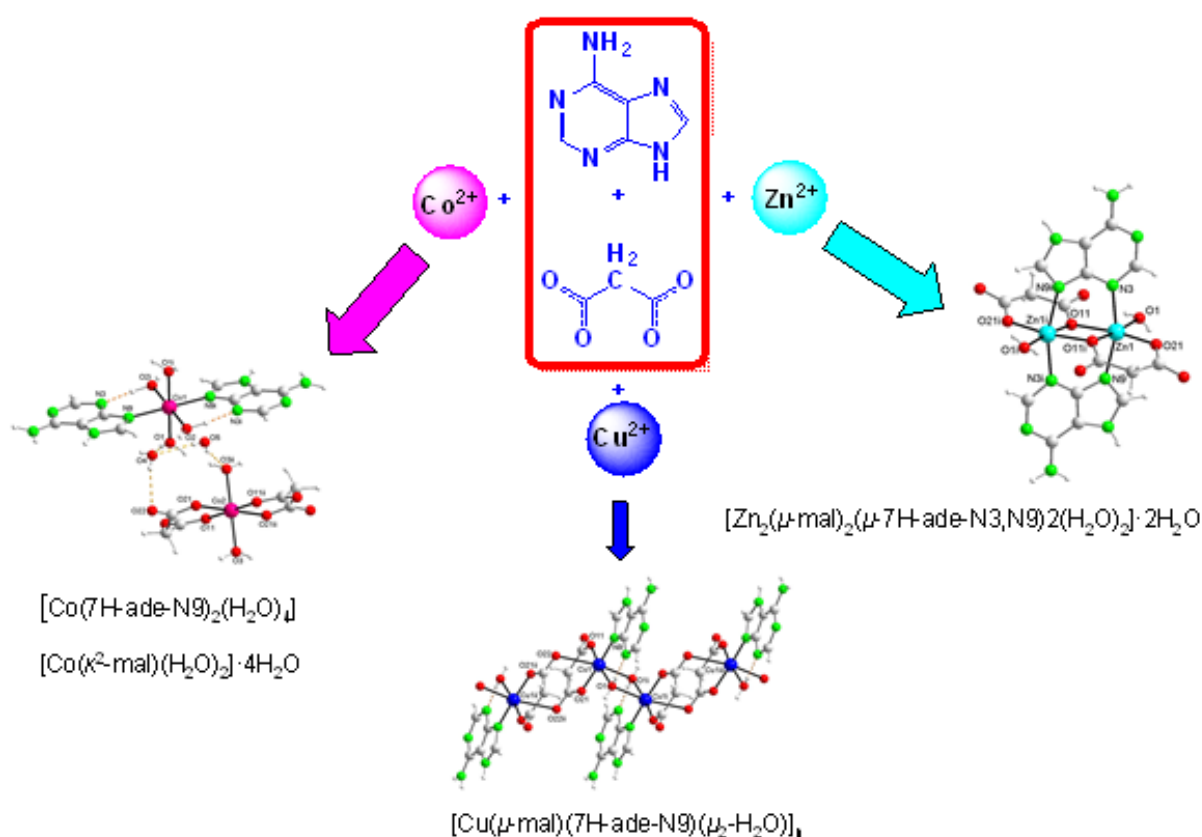
<sup>2</sup>*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, E-18071 Granada, Spain.*

**ABSTRACT:** The reactions of sodium malonate with Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> or Zn<sup>II</sup> salts in the presence of adenine afforded the compounds [Co(7H-ade-N9)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Co( $\kappa^2$ -mal)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O (**1**),  $^1_\infty$ [Cu( $\mu$ -mal)(7H-ade-N9)( $\mu_2$ -H<sub>2</sub>O)] (**2**) and [Zn<sub>2</sub>( $\mu$ -mal)<sub>2</sub>( $\mu$ -7H-ade-N3,N9)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**3**), all of which have been characterized by elemental analyses, mass spectrometry, FT-IR, electronic and EPR spectroscopy, magnetic measurements and single crystal X-ray diffraction. Complex **1** is an ion-pair product managed by charge-assisted non-covalent interactions. Complex **2** is formed by binuclear [Cu(mal)(Hade)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> units bridged by malonate ligands and 1D coordination polymeric chains are formed. Complex **3** is a centrosymmetric dimer in which two Zn<sup>II</sup> ions are bridged by two adenine ligands coordinated by N3 and N9 atoms from a pair of head-to-tail Hade ligands to give a  $\mu$ -N3,N9 coordination mode. The metallo-supramolecular crystal structures of **1–3** are essentially maintained by hydrogen-bonding and  $\pi$ , $\pi$ -stacking interactions involving the adenine, the carboxylate groups and water molecules of coordination and crystallization (in compounds **1** and **3**). In these structures the nature of the malonate coordination is dependent on the metal, whereas the hydrogen bonding and  $\pi$ -stacking capabilities of the adenine ligand influence the interactions observed in forming the three-dimensional structures. The magnetic properties of **2** were investigated in the temperature range 2–300 K. Overall,

---

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel.: +34 88181 4951; fax: +34 88181 5090.  
E-mail address: alfonso.castineiras@usc.es (A. Castiñeiras)

weak antiferromagnetic behavior occurs ( $J = -3 \text{ cm}^{-1}$ ) with a susceptibility maximum at 50 K, with the exchange pathway being provided by aqua bridges [Cu–Cu separation of  $3.3522(5) \text{ \AA}$ ]. Very weak ferromagnetic interactions are also observed through the malonate ligand in an uncommon *anti-skew* non-coplanar coordination mode, with a copper-copper separation of  $5.3828(5) \text{ \AA}$ . Magnetostructural comparisons with analogous compounds with oxo-bridged Cu(II) binuclear complexes are also provided. Spectroscopic and thermal stability data for all complexes are described in detail.



## INTRODUCTION

The successful synthesis of preconceived supramolecular assemblies depends on the careful selection of starting materials with potential for appropriate conformations and interactions (coordination; hydrogen bonding;  $\pi$ - $\pi$ , C-H $\cdots\pi$  and/or other van der Waals interactions), and of reaction conditions that effectively muster these interactions to produce the desired structure.<sup>1-5</sup> General principles in this field include the definition of modular units in which metal ions act as formers (rather than templates), arranging ligands around themselves in accordance with their coordination numbers and stereochemical preferences; the use of ligands with hydrogen-bonding positions that will be available for the construction of hydrogen bond networks;<sup>6</sup> the enrichment of such networks, to the benefit of supramolecular stability, by the additional presence of water molecules;<sup>7</sup> and the use of supramolecular synthons organized through specific intermolecular interactions.<sup>8</sup> However, since both metal ions and ligands can have multiple possibilities of interaction, application of these principles requires an understanding of the factors that govern their “choice” of interaction in particular cases; the more that is known of their behavior in particular cases, the better will be that understanding.

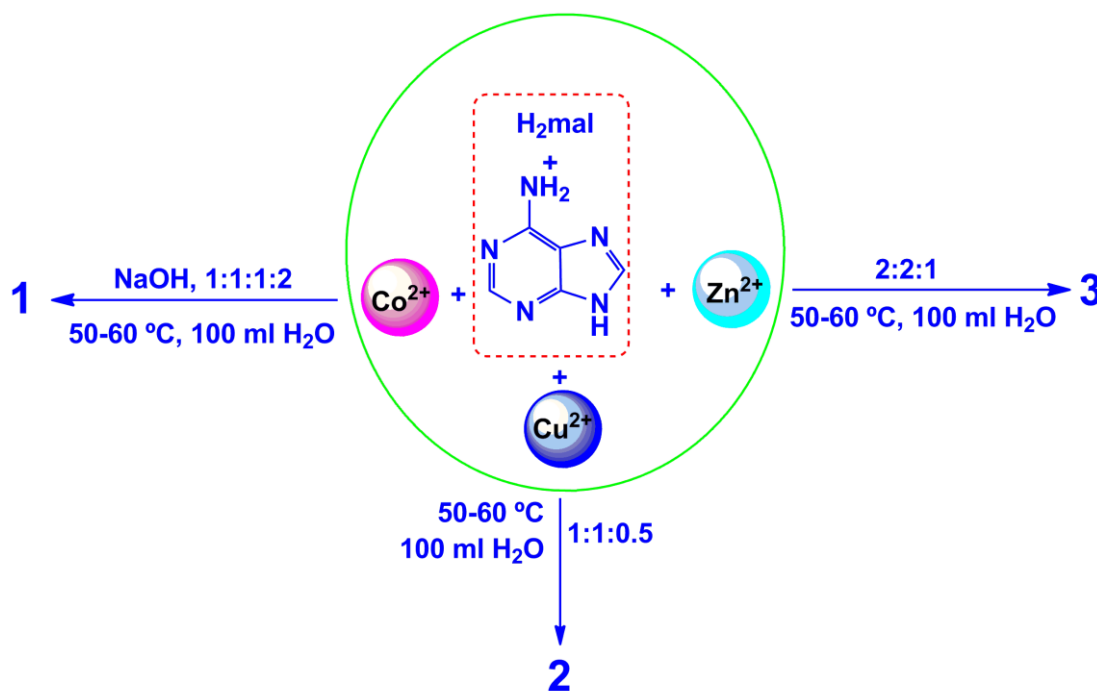
The highly soluble nucleobase adenine (Hade) has five proton attachment sites with basicities that decrease in the order N9 > N1 > N7 > N3(endocyclic) > N6(exocyclic). This unit provides a very wide range of binding possibilities, including monodentate, bridging and/or chelating bidentate and tridentate modes. Which mode is realized depends essentially on its substituents, the properties of the metal ion, and the properties of any auxiliary ligands that complete the metal coordination sphere.<sup>9</sup>

Carboxylate ligands have been widely used in magnetic systems due to the versatility of the carboxylate group as a bridge between metal ions that can mediate magnetic exchanges of various kinds.<sup>10</sup> Among the carboxylates, the malonate dianion mal can adopt a variety of coordination modes, including monodentate, chelating and bridging, and more than one of these modes can occur in the same compound.<sup>11</sup>

As an extension of our work on the crystal engineering of inorganic-organic hybrid materials,<sup>12</sup> three new mixed complexes of Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> or Zn<sup>II</sup> with adenine (Hade) and malonic acid (H<sub>2</sub>mal) ligands were isolated and fully characterized by elemental analysis, mass spectrometry, FT-IR spectroscopy, X-ray crystallography and TG-DTG.



The structures of these compounds are discussed in regard to the roles of metal ions, ligands, and weak intra- and intermolecular interactions. Additionally, the magnetic properties of the 1D coordination polymer  $[\text{Cu}(\mu\text{-mal})(7\text{H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$  are presented.



<<Scheme 1>>

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials and Physical measurements.** All of the starting materials employed were commercially available (Hade was obtained from Acros,  $\text{H}_2\text{mal}$  was purchased from Aldrich and other analytical-grade reagents were from Merck) and were used without further purification. Elemental analyses for carbon, hydrogen and nitrogen were performed with a Fisons-Carlos Erba 1108 microanalyser. Mass spectra were obtained on a BIOTOF II API 4000 spectrometer for ESI.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra in  $\text{DMSO-d}_6$  for **3** were run on Bruker AMX 300 and WM 300 instruments, respectively, using TMS as internal reference. IR spectra were recorded as KBr pellets ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ) on a Bruker IFS-66v spectrophotometer or with a Jasco FT-IR 410 spectrophotometer. Electronic (diffuse reflectance) spectra were recorded on a Shimadzu UV-3101PC spectrophotometer. TGA experiments were carried out on a Shimadzu Thermobalance TGA-DTG-50H Instrument from room temperature to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

in a flow of air ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) and series of FT-IR spectra (20–30 per sample) of evolved gasses were recorded using a coupled FT-IR Nicolet Magma 550 spectrophotometer. X-band Electron Paramagnetic Resonance spectra at room temperature were recorded on a Bruker EPR 300E spectrometer. Room temperature magnetic moments were determined for **1** on a Quantum Design PPMS susceptometer. Variable temperature magnetic susceptibility measurements were carried out on polycrystalline samples of **2** in the temperature range 2–300 K using a Quantum Design SQUID susceptometer under a magnetic field of 1 T. Diamagnetic corrections for the complexes were estimated from Pascal's constants.

**Synthesis of the complexes.** *Synthesis of  $[\text{Co}(\text{Hade})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$*

**(1).**  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (290 mg, 1 mmol),  $\text{H}_2\text{mal}$  (110 mg, 1 mmol) and NaOH (80 mg, 2 mmol) were reacted in water (100 mL) with stirring and Hade (140 mg, 1 mmol) was added with heating (50–60 °C) and stirring until dissolution was complete. The cloudy solution was filtered and a pink solid was isolated. Slow evaporation of the mother liquors provided suitable crystals for X-ray diffraction. Yield 55% on the basis of  $\text{Co}^{\text{II}}$  salt.

Elemental analysis: Found: C 25.04, H 4.64, N 18.36. Calc. for  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Co}_2\text{N}_{10}\text{O}_{18}$  (772.39): C 24.88, H 4.43, N 18.13. IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3473s  $\nu(\text{OH})$ ; 3354s, 3146s  $\nu(\text{NH})$ ; 1656s  $\delta(\text{NH}_2)$ ; 1632s  $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$ ; 1584vs, 1571vs  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ ; 1466m, 1436m, 1408m  $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$ ; 1364s, 1336m  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ ; 1264w  $\nu(\text{CN})$ ; 1185w, 1043w  $\nu(\text{CN})$ , 967w, 923w  $\rho(\text{NH}_2)$ ; 797w, 721m  $\delta(\text{OCO})$ ; 608m, 546w, 465w, 454w  $\nu(\text{CoO})$ ; 392m, 383m, 374m, 324s  $\nu(\text{CoN})$ ; 239s, 215s. ESI MS,  $m/z$  (%  $I_{\text{rel}}$ ): 293.88 (100),  $[\text{Co}(\text{mal})(\text{ade}) - \text{H}]^+$ ; 368.87 (44),  $[\text{Co}(\text{Hade})(\text{Hmal})_2]^+$ . UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$ ): 29070, 20920, 15106.  $\mu = 3.47 \text{ BM}$ .

*Synthesis of  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**2**).*  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (110 mg, 0.5 mmol) and  $\text{H}_2\text{mal}$  (110 mg, 1 mmol) were reacted in water (100 mL) in a Kitasato flask with heating (50–60 °C), stirring and vacuum until complete dissolution was achieved. Hade (140 mg, 1 mmol) was added and the mixture was stirred for 30 min. The cloudy solution was filtered and cooled to room temperature. After a week of evaporation, dark blue crystals had formed and many of these were suitable for X-ray diffraction studies. The product was collected in successive fractions. Yield 70% on the basis of  $\text{Cu}^{\text{II}}$  salt.

Elemental analysis: Found: C 29.97, H 2.99, N 21.65. Calc. for  $C_8H_9CuN_5O_5$  (318.75): C 30.15, H, 2.85, N 21.97. IR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3453bm,  $\nu(\text{OH})$ ; 3361s, 3172s  $\nu(\text{NH})$ ; 3109s, 1675vs  $\delta(\text{NH}_2)$ ; 1614s  $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$ ; 1585vs  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ ; 1453s, 1400s  $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$ ; 1370m, 1353m  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ ; 1329m, 1280m  $\nu(\text{CN})$ ; 1210m, 1107w, 1019w  $\nu(\text{CN})$ ; 983w, 954w  $\rho(\text{NH}_2)$ ; 909w, 789m, 736m, 726m  $\delta(\text{OCO})$ ; 691w, 661m, 623w, 608m, 561vw, 553w, 482w, 465vw, 422vw  $\nu(\text{CuO})$ , 376w, 323w, 305w, 208w. ESI MS,  $m/z$  (%  $I_{\text{rel}}$ ): 300.99 (7),  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})]$ ; 318.86 (4)  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]$ , 333.04 (14),  $[\text{Cu}(\text{Hade})_2]^+$ . UV/Vis ( $\lambda_{\max}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 30100, 15038.

*Synthesis of  $[\text{Zn}(\text{mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3).*  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (230 mg, 1 mmol) and  $\text{H}_2\text{mal}$  (210 mg, 2 mmol) were reacted in water (100 mL) in a Kitasato flask with heating (50–60 °C), stirring and vacuum. The solution was left to cool to room temperature and Hade (270 mg, 2 mmol) was added with stirring. The mixture was stirred for two days. The cloudy solution was filtered and slow evaporation of the solution gave a small amount of crystals suitable for X-ray analysis. The product was collected in successive fractions. Yield 77% on the basis of  $\text{Zn}^{\text{II}}$  salt.

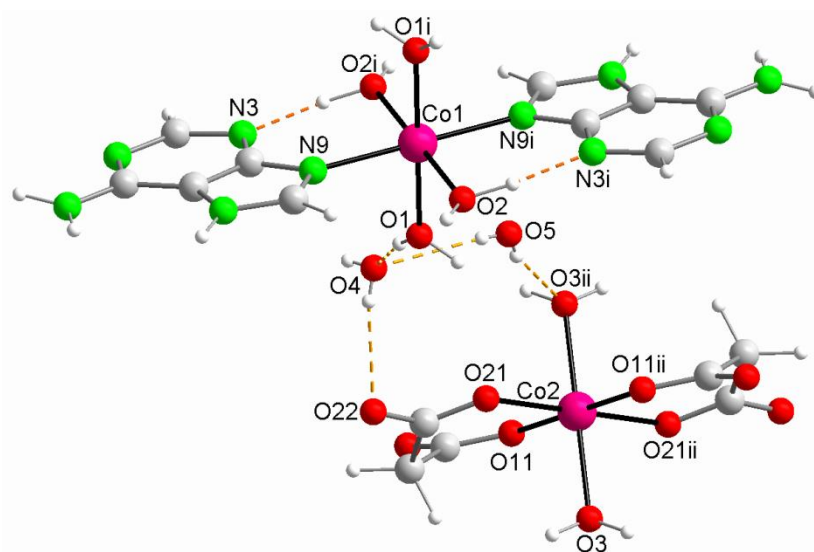
Elemental analysis: Found: C 27.35, H 2.61, N 21.00. Calc. for  $C_{16}H_{22}N_{10}O_{12}Zn_2$  (677.22): C 28.38, H 3.27, N 20.68.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm): 12.82 (1H, bs, N7H), 8.09 (1H, s, C2H), 8.07 (1H, s, C8H); 7.06 (2H, s, N6H $_2$ ); 2.98 (2H, s, CH $_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm): 170.0 CO, 156.2 C6, 152.3 C1, 138.9 C5, 131.7 C8, 125.3 C4, 38.9 CH $_2$ . IR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3425s  $\nu(\text{OH})$ ; 3340s, 3194m  $\nu(\text{NH})$ ; 1681s  $\delta(\text{NH}_2)$ ; 1653s, 1623vs, 1600vs  $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$ ; 1564vs  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ ; 1473m, 1430m, 1405s  $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$ ; 1383s, 1367s, 1338m  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ ; 1283m, 1261m  $\nu(\text{CN})$ ; 1219m, 1155m, 1130w, 1035w  $\nu(\text{CN})$ ; 962m  $\rho(\text{NH}_2)$ ; 938w, 795m, 724m  $\delta(\text{OCO})$ ; 668m, 647m, 610m, 486w, 475w, 466w, 427w  $\nu(\text{ZnO})$ , 337w, 240w, 218w. ESI MS,  $m/z$ . %  $I_{\text{rel}}$ ): 266.08 (28),  $[\text{Zn}_2(\text{Hade})]^+$ ; 301.12 (59),  $[\text{Zn}(\text{mal})(\text{ade})]^+$ ; 331.02 (98),  $[\text{Zn}(\text{ade})_2 - 2\text{H}]^+$ ; 437.20 (23),  $[\text{Zn}(\text{mal})(\text{Hade})_2]^+$ .

**Crystallography.** Diffraction data were obtained at room temperature on a Bruker X8 Kappa APEXII<sup>13</sup> from crystals mounted on glass fibers. Data were corrected for Lorentz and polarization effects and for absorption following the SADABS method.<sup>14</sup> The structures were solved by direct methods,<sup>15</sup> which revealed the positions of all non-hydrogen atoms. These were refined on  $F^2$  by a full-matrix least-squares procedure using anisotropic displacement parameters.<sup>15</sup> All hydrogen atoms were located in

difference maps, and the positions of O-H and N-H hydrogens were refined (others were included as riders); the isotropic displacement parameters of H atoms were constrained to 1.2  $U_{eq}$  of the carrier atoms. Molecular graphics were generated with PLATON<sup>16</sup> and DIAMOND.<sup>17</sup>The crystal data, experimental details and refinement results are summarized in Table 1.

## RESULTS AND DISCUSSION

**General comments on synthesis.** Reactions of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{HO})_2$  or  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  with malonic acid ( $\text{H}_2\text{mal}$ ) in basic aqueous media, followed by addition of adenine ( $\text{Hade}$ ) in 1:1:1, 1:2:2 and 1:2:2 ratios, respectively, with mild heating afforded crystalline solids of formulae  $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}(\mu\text{-mal})(\text{7H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$  (**2**) and  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-7H-ade-N3,N9})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**) in good yields (see Scheme 1). The formation of these complexes was established by chemical analysis and the presence of appropriate peaks in the electrospray ionization mass spectra (ESI-MS) at  $m/z$  293.88  $[\text{Co}(\text{mal})(\text{ade}) - \text{H}]^+$ , 368.87  $[\text{Co}(\text{Hmal})_2(\text{Hade})]^+$ , 300.99  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})]$ , 318.86  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]$ , 333.04  $[\text{Cu}(\text{Hade})_2]^+$ , 266.08  $[\text{Zn}_2(\text{Hade})]^+$ , 301.12  $[\text{Zn}(\text{mal})(\text{ade})]^+$ , 331.02  $[\text{Zn}(\text{ade})_2 - 2\text{H}]^+$  and 437.20  $[\text{Zn}(\text{mal})(\text{Hade})_2]^+$ .

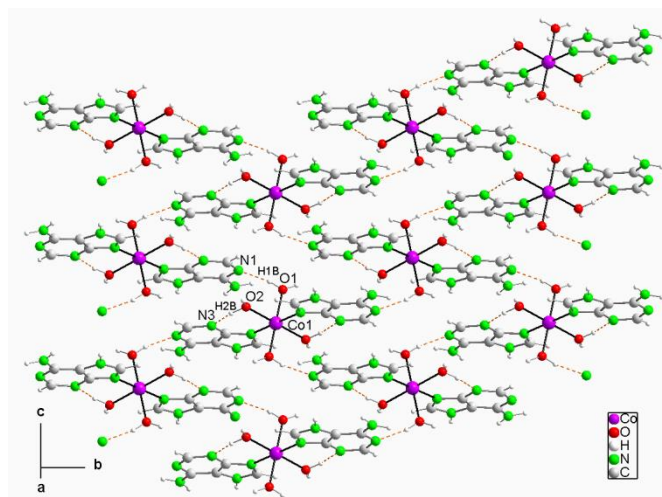


<<Fig. 1>>

### Structural studies of $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **1**.

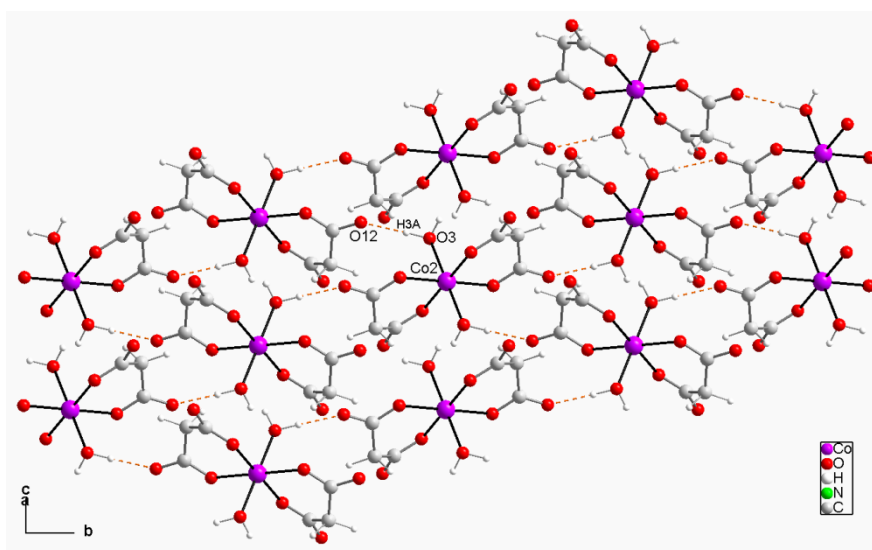
Compound **1** is an ionic complex consisting of a  $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  cation that is charge-balanced by a  $[\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  anion and four solvent water molecules. In the cationic and anionic complexes, each cobalt atom occupies a special position (inversion center) such that there are two independent half-cations and half-anions in the asymmetric unit.  $\text{Co}^{2+}$  in the cation has an undistorted octahedral geometry, with four oxygen atoms of aqua ligands in the equatorial positions and two *trans* N9 atoms of the neutral adenine achieving the octahedral environment around cobalt. In the  $[\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  anion four coplanar oxygen atoms from two chelated malonate ligands provide the equatorial plane and the axial positions are occupied by two aqua ligands. Selected bond lengths and angles are given in Tables 2 and 3 and a representation of the two ions is shown in Fig. 1.

In the anion, the average Co–O distance in the equatorial plane is 2.069 Å. This value is consistent with the general coordination rules and is in good agreement with those observed in transition metal complexes containing the monomeric building block  $[\text{M}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  anion.<sup>8b,18</sup> As expected, the apical Co–O length of 2.127 Å is slightly longer than the equatorial Co–O distances and is also longer than corresponding distances reported for octahedral aqua-cobalt(II) complexes.<sup>19</sup> In the cation, the Co–N9 distance of 2.151(2) Å is comparable with the average value of 2.156(3) Å reported for cobalt complexes of adenine involving apical N9 coordination.<sup>20</sup> The mean value for the equatorial Co–O bonds of 2.104(2) Å can also be considered as normal. There is an intramolecular hydrogen bond between the coordinated O2 water molecule as a hydrogen donor and the pyridine N3 atom as an acceptor (Fig. 1, Table 4). These interactions contribute to stabilize the cation, resulting in a slight increase in the Co–O distances and a decrease in the Co–N distances.



&lt;&lt;Fig. 2&gt;&gt;

The  $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  cations are interconnected through hydrogen bonding between the aqua ligand O2 and the uncoordinated pyridine nitrogen atom N1 of the adenine (Table 4). These hydrogen bonds lead to zig-zag steps that form sheets, as shown in Fig. 2 (see Supporting Information SM1).

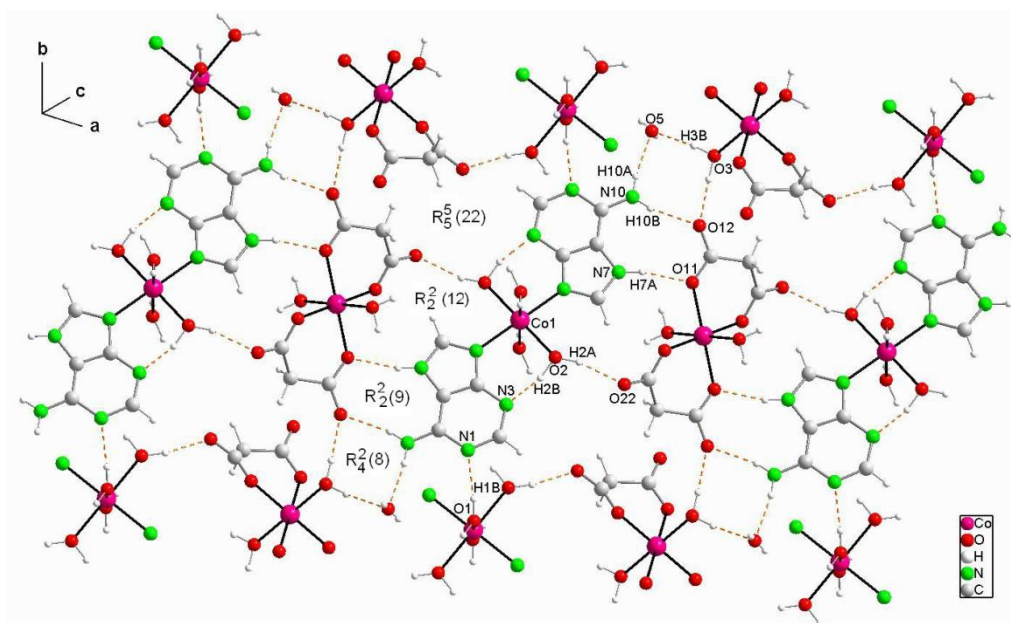


&lt;&lt;Fig. 3&gt;&gt;

As for the cations, hydrogen bonds also interconnect the  $[\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  anions and this leads to the formation of sheets, as shown in Fig. 3. These hydrogen bonds involve the aqua ligand O3 as hydrogen donors and the uncoordinated malonate oxygen atom O12 as acceptors, so that each anion is connected simultaneously to four neighboring anions by hydrogen bonding, two as acceptors and two as donors. In

addition, each anion is linked to the crystallization water molecules to generate ten-membered hydrogen-bonded rings with the graph set  $R_3^3(10)^{21}$  (Fig. 1). This assembly is attached to the corresponding cation by hydrogen bonding between the aqua ligand O1 as a donor and the crystallization water molecule O4 as an acceptor (Fig. 1).

The most important supramolecular interactions in the crystal structure of 1 are those between the cations and anions (Fig. 4). The three NH groups of each of the Hade ligands form hydrogen bonds with oxygen atoms of a crystallization water molecule O5 and with a neighboring anion. The imidazole NH bonds and an amino NH bond form a heterosynthron with a carboxylate group to generate 9-membered hydrogen-bonded rings with the graph set R (9). This ring is fused to another ring, with the graph set R (8), that bridges two different ions and is formed by the amino group of a cation and the aqua ligand of an anion as donors and the uncoordinated oxygen atoms of a carboxylate of a new neighbor anion and the crystallization water molecule O5 as acceptors. Additionally, R (12) ring motifs are fused to R (9) with aqua and carboxylate oxygen atoms as donors and acceptors, respectively, in addition to the aforementioned N–H···O shared by both rings. Note that the H bonds to the malonate carboxylate groups are likely to be very strong because of the negative charge of the latter.<sup>22</sup> Details of the hydrogen bond parameters for compound 1 are given in Table 4.

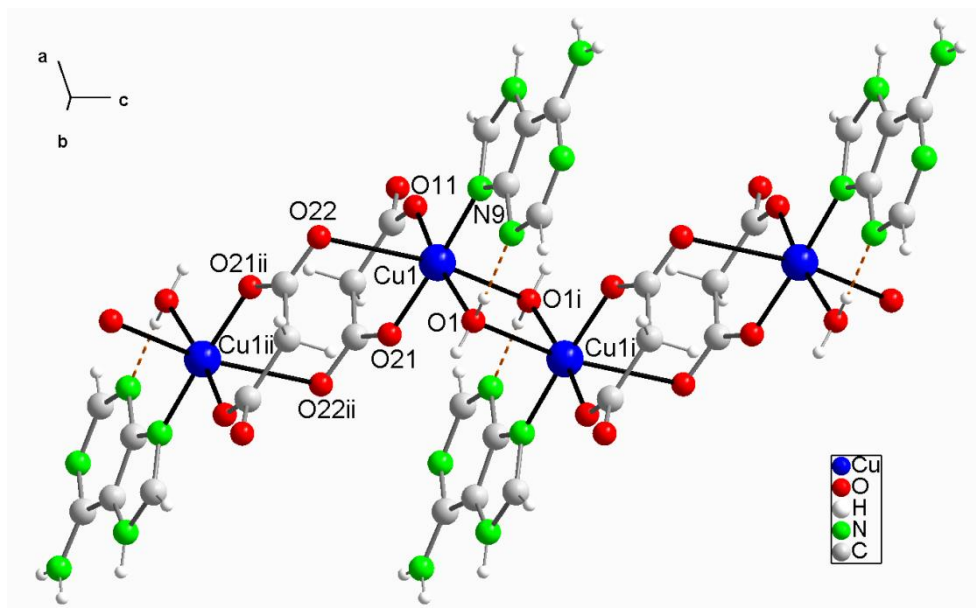


<<Fig. 4>>

Finally, the cationic chain (Fig. 2) is linked by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between overlapping Hade units along the *c* axis at a centroid-centroid distance<sup>23</sup> of around 3.5 Å (see Supporting Information SM5). Analysis of the columnar arrays and the relationships between neighboring ring cations in stacks shows that a zig-zag array is present (see Supporting Information SM2). Intermolecular interactions between cations along the columns and between adjacent columns are reinforced by the hydrogen-bonding interactions described above (see Supporting Information SM1).

**Structural studies of  $\infty^1[\text{Cu}(\mu\text{-mal})(7\text{H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ , **2**.** The structure determination revealed that the binuclear  $[\text{Cu}(\text{mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]_2$  units of **2** are bridged by malonate ligands with the formation of 1D coordination polymeric chains along the *c*-axis, as shown in Figure 5. Selected bond lengths and angles are given in Tables 2 and 3. The coordination environment around each copper ion may be described as pseudo-octahedral. The equatorial plane contains two oxygen atoms (O11, O21) of the chelated malonate, one oxygen atom (O1) of an asymmetrically bridging water molecule and one nitrogen atom (N9) of the adenine ligand. All four of these bonds are short. The oxygen atom (O22) of a carboxylate group of the malonate ligand from a neighboring  $\text{mal}^{2-}$  and the symmetry related oxygen atom  $\text{O1}^i$  ( $i = -x, -y, -z$ ) from a second bridging water molecule occupy the axial positions and both have long bonds (Table 2). The coordination may be considered as 4+1+1, as usually found in Jahn–Teller active copper(II) complexes. Deviations of the copper atoms from the mean plane formed by the four equatorial atoms is about 0.022(7) Å and the maximum deviation of any equatorial atom from the mean plane around copper is 0.1289(7) Å. The dihedral angle between the equatorial plane and the mean plane of adenine is 10.86(7) Å.



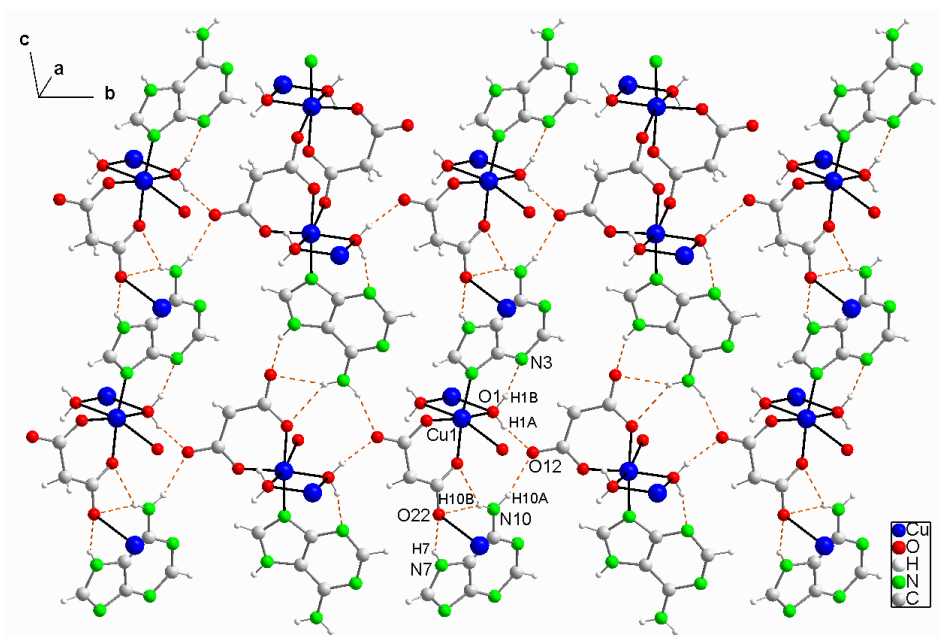


<<Fig. 5>>

The adenine is coordinated via N9 with a Cu–N distance of 2.008(2) Å (Table 2), as found in other octahedral copper(II) complexes with purine or adenine as terminal ligands.<sup>24</sup>

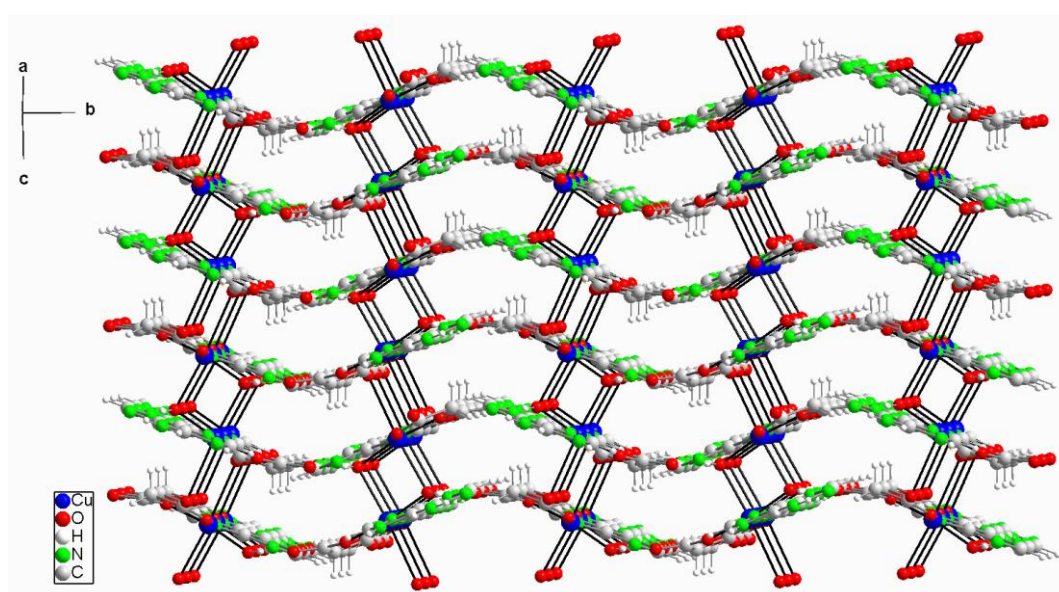
A di- $\mu$ -aqua-dicopper(II) motif is formed by two symmetry-related copper atoms. The bridging oxygen atoms arrange to form a planar central Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rhombus with O1–Cu1–O1<sup>i</sup> and Cu1–O1–Cu1<sup>i</sup> bond angles of 82.97(5)° and 97.03(5)°, respectively. The Cu- $\mu$ -OH<sub>2</sub> distances found in the complex lie in the range found in six-coordinate polymeric copper(II) compounds, i.e. 1.91 to 1.99 Å for Cu–O<sub>equatorial</sub> and 2.37 to 2.99 Å for Cu–O<sub>apical</sub>.<sup>25</sup> In this motif the Cu1–Cu1<sup>i</sup> distance is 3.3522(5) Å.

In contrast to the situation found in **1**, the malonate in **2** acts as a tridentate ligand. In this coordination mode two oxygen atoms (O11, O21) coordinate the same metal in a  $\eta^5$ -chelation [Cu–O, 1.907(1) and 1.934(1) Å, respectively] and another one is bound to an additional metal as a unidentate ligand [Cu1–O22 2.795(2) Å], adopting a bridging  $\kappa^2\text{O},\text{O}'';\kappa\text{O}'$  coordination mode typical of malonate complexes.<sup>11a</sup> The remaining oxygen atoms act as hydrogen bond acceptors and this blocks polymerization in this direction.



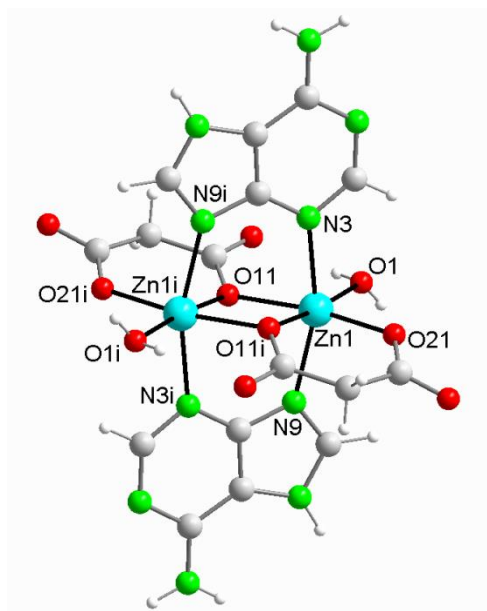
&lt;&lt;Fig. 6&gt;&gt;

The most interesting structural feature in complex **2** is that each copper(II) ion in the dimeric subunit is linked to two copper(II) ions in two adjacent dimeric subunits by two carboxylate groups in an uncommon *anti-skew* non-coplanar coordination mode (torsion angles Cu–O–C–O *ca.* 90° and 172°). This leads to eight-membered metallocycles with a *twist-chair* conformation<sup>26</sup> and a Cu1–Cu1<sup>ii</sup> distance of 5.3828(5) Å (ii = -x, -y, -z-1). Thus, the structure of **2** consists of zig-zag chains of alternating aqua- and carboxylate-bridged copper(II) ions running along the *c* direction (Fig. 5).



&lt;&lt;Fig. 7&gt;&gt;

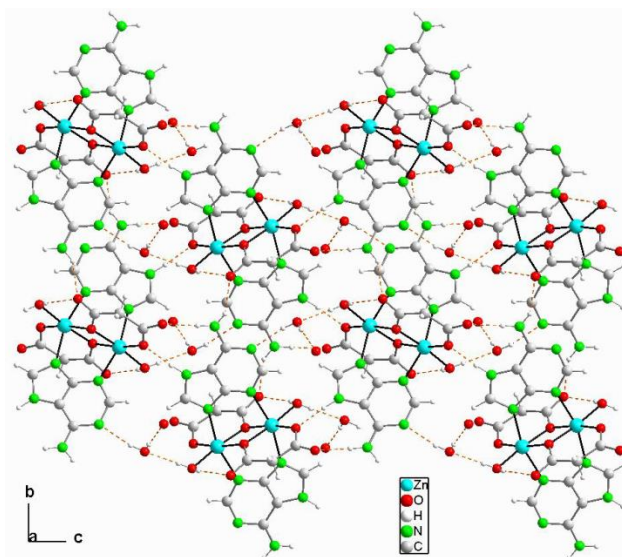
A packing view of **2** in the *bc* plane shows that chains are grouped together in layers through hydrogen bonding (Table 4) that involves the coordinated water and adenine molecules as donors through the O–H and N–H bonds, respectively, and coordinated and uncoordinated malonate oxygen atoms as acceptors. This arrangement generates various-membered hydrogen-bonded fused rings, with the graph sets  $R_3^2(8)$ ,  $R_2^1(4)$  and  $R_2^1(7)$  in the [001] direction and  $R_3^4(22)$  in the [010] direction (Fig. 6) to form an infinite three-dimensional network based on wavy layers, as shown in Fig. 7. In addition, the layers are pillared through the adenine ligands, which are stacked through  $\pi$ - $\pi$  interactions involving the imidazole rings from adjacent chains ( $-x+1, -y, -z+1$ ).<sup>23</sup> The separation between centroids is 3.594(1) Å and the off-set angle is 0° (see Supporting Information SM3).



<<Fig. 8>>

**Structural studies of  $[Zn_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-7H-ade-N3,N9})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **3**.** The structure of **3** is isotypic with  $[M_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-Hade})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ )<sup>11b</sup>. The structure of the main component of these compounds  $[Zn(\mu_2\text{-mal})(\mu_2\text{-7H-ade-N3,N9})(\text{H}_2\text{O})_2]$  is shown in Fig. 8. This unit consists of a centrosymmetric dimer in which two zinc(II) ions are bridged by two adenine ligands coordinated by their two N atoms (pyrimidine N3 and imidazole N9) from a pair of head-to-tail arranged Hade units, to give a  $\mu\text{-}\kappa\text{N3}:\kappa\text{N9}$  coordination mode, and two carboxylate oxygen atoms of two malonate





&lt;&lt;Fig. 10&gt;&gt;

The crystal structure of **3** is stabilized through intermolecular hydrogen bonding involving the coordinated and uncoordinated oxygen atoms of the malonate ligand as acceptors (except O11) and N–H adenine bonds and water molecules as donors. The dimeric molecules are connected to give layers parallel to the (100) plane through N–H···O hydrogen bonds (see Supporting Information SM4) in which the uncoordinated malonate O22 acts as an acceptor and an amino N–H bond of Hade as a donor and N–H···O hydrogen bonds involving the N–H imidazole of Hade and the coordinated malonate O21 to give a ring with graphic set  $R_2^2(9)$ , as shown in Fig. 9. The second amine hydrogen atom and the hydrogen atoms of water molecules form hydrogen bonds with one another and with uncoordinated oxygen atoms or pyrimidine nitrogen atom N1 to give a three-dimensional network (Fig. 10). Details of the hydrogen bonding in **3** are given in Table 4.

**Spectroscopic studies of complexes.** The infrared spectrum of the uncoordinated malonate anion is characterized by two bands at  $1700\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ] and  $1400\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ], in addition to medium intensity bands for  $\delta(\text{OCO})$  at  $800$  and  $700\text{ cm}^{-1}$ .<sup>31</sup> The IR spectra of the complexes contain several bands that can be assigned to the malonate ligand. Specifically, in the three complexes the  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  stretching modes appear in the range  $1624\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$ , while  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  stretching modes appear between  $1400$  and  $1320\text{ cm}^{-1}$ . As already seen in the spectra of other malonato complexes, the variability in the number of  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  bands is explained by the different mode and

strength of the metal-carboxylate bond.<sup>32</sup> However, the participation of the carboxylate in different hydrogen bonds may lead to splitting of some bands. In the structural analysis of the complexes reported here it was observed that malonate ligands exhibit different coordinative behavior, a situation that explains the presence of several bands corresponding to the  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  stretching modes. For example, in **1** the malonate acts as a bidentate chelate system and a band is observed at  $1584\text{ cm}^{-1}$ . In **2**, however, the malonate acts as a tridentate bridging ligand and two bands are observed at  $1584$  and  $1545\text{ cm}^{-1}$ . In **3** the malonate also acts as a tridentate ligand but in this case an oxygen atom coordinates simultaneously to two zinc centers in a bidentate manner to form one asymmetric bridge and three bands at  $1624$ ,  $1600$  and  $1564\text{ cm}^{-1}$  are observed. In addition, several absorption bands are observed at higher frequencies ( $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ) and these are characteristic of  $\nu(\text{OH})$  of the hydrogen bonded water molecules and  $\nu(\text{NH}_2)$  and  $\nu(\text{NH})$  of adenine. The shifts in these bands indicate that hydrogen atoms are involved in hydrogen bonding. The bands in the region  $1470\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ , assigned to  $\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})$  modes, indicate coordination of adenine via N9. The weak bands below  $600\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the  $\nu(\text{MN})$  and  $\nu(\text{MO})$  vibrations.

The electronic spectrum of complex **1** in the visible region is dominated by an intense band at around  $29100\text{ cm}^{-1}$ , which is assigned to an  $\text{O}\rightarrow\text{Co}$  ligand-to-metal charge-transfer transition. In the range of the  $d\text{-}d$  transitions the reflectance spectrum is characteristic of an essentially octahedral symmetry, with two bands around  $20900$  and  $15100\text{ cm}^{-1}$  that can be assigned to  ${}^4T_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}(\text{P})$  and  ${}^4T_{1g}\rightarrow{}^4A_{2g}$  transitions, respectively.<sup>33</sup>

The reflectance spectrum of complex **2** exhibits a strong absorption band near to  $30100\text{ cm}^{-1}$ , which is assigned to a  $\text{O}\rightarrow\text{Cu}$  ligand-to-metal charge-transfer transition, whereas the  $d\text{-}d$  absorptions are observed as a medium-broad band at around  $15000\text{ cm}^{-1}$ , which is consistent, when considered along with the X-ray structural data described above, with a distorted octahedral structure for this polymeric compound.<sup>33</sup>

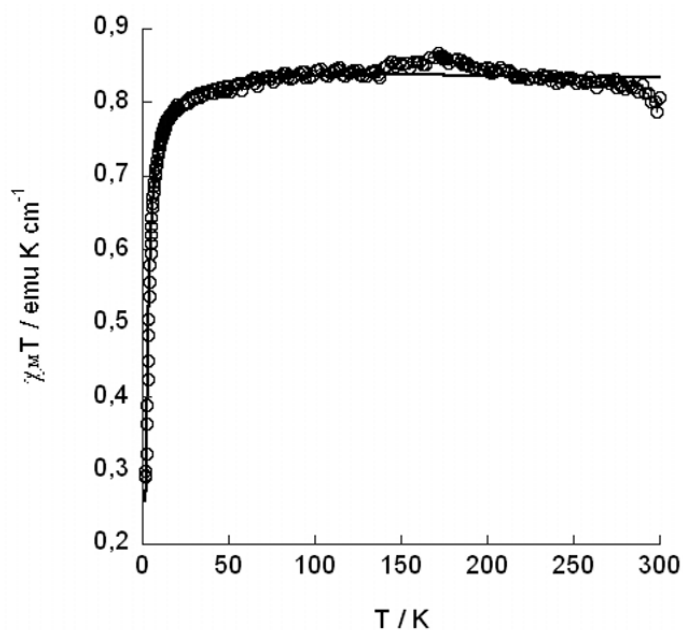
**Thermogravimetric analysis.** Thermogravimetric analysis experiments were conducted to investigate the thermal stability of the crystalline materials. The results are given in (see Supporting Information SM6-SM9). For complex **1**, the first two



consecutive weight loss steps occurred in the temperature range 25–148 °C and these correspond to the release of lattice water molecules. At higher temperature the complex started to decompose. A new two-step mass loss process was observed and the third step, between 150–404 °C, corresponds principally to pyrolysis of the malonate ligand and this produced CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The degradation of the rest of the organic part in the solid residue took place in the fourth step, which occurred in the temperature range 404–450 °C, with one violent exothermic peak at 426 °C. This process represents the loss of about 39% of the sample and produced CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO and nitrogen oxides due to decomposition of the remaining malonate and total decomposition of Hade in an overlapping process. The final residue had 24.11% of the weight of the initial sample and appears to be Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calculated: 24.07%).<sup>34</sup> In the TGA curve of complex **2**, the 3D network is stable up to 200 °C, indicating the absence of crystallization water molecules. In this case decomposition occurred with two consecutive weight loss steps (75.06%) upon further heating. These steps were complete at 435 °C. This weight loss is assigned to consecutive removal of aqua, malonate and adenine ligands and it produced H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and traces of CO, N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub>. The residual solid seemed to be copper(II) oxide (calculated: 26.95%). The thermogravimetric curve for compound **3** shows similar weight loss behavior to compound **1**. The first weight loss is assigned to the removal of crystallization water molecules. Thermal analysis shows a first step between room temperature and 146 °C with a weight loss of around 7%. The next three consecutive weight loss steps occurred in the range 146–635 °C (74.14%). These correspond to decomposition of the network, starting with removal of ligand aqua molecules and the beginning of malonate ligand pyrolysis to give H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The process continues with the termination of malonate ligand pyrolysis and the beginning of adenine ligand decomposition, ending with decomposition of this ligand in the range 483–635 °C, as revealed by the release of nitrogen oxides and some H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The residual solid appears to be zinc oxide (calculated: 24.04%).

Magnetic properties. The magnetic behavior of **2** was studied in the range 2–300 K and the plot of  $\chi_{MT}$  versus T is shown in Fig. 11. At 300 K,  $\chi_{MT}$  is 0.89 emu•mol<sup>-1</sup>•K, which is the value expected for two magnetically quasi-isolated spin doublets ( $g > 2.00$ ). On cooling the compound from room temperature (300 K) to 50 K,  $\chi_{MT}$  increased slightly. Below 50 K, the  $\chi_{MT}$  value decreased rapidly on further cooling before reaching a minimum of 0.24 emu mol<sup>-1</sup> K at 2 K. Such magnetic behavior is indicative of antiferromagnetic interactions of copper(II) centers. From the structural

point of view, complex 2 is an alternating one-dimensional system in which the copper(II) ions are linked by malonate and aqua bridging ligands. From the magnetic point of view, however, taking into account the relatively long Cu-bridging malonate distance (ca. 2.80 Å), compound 2 may be considered as a binuclear complex in which two copper(II) ions are linked by two aqua ligands, in contrast to the behavior observed in  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\text{suc})(\text{NN})_2(\text{NO}_3)_2]_n$  (suc = succinate, NN = bpy or phen).<sup>35</sup> In addition, for a carboxylate-bridged copper(II) system where the CuOCOCu exchange pathway involves an equatorial position at one copper(II) ion and an axial position of the nearest neighboring copper(II), as in 2, one would expect very weak ferromagnetic behavior.<sup>32</sup> On considering this situation – and assuming the hypothesis of the molecular field approximation to account for the possible very small interactions through the malonate ligands – the experimental data for the dinuclear Cu(II) entity of 2 were fitted by applying the Bleaney–Bowers formula<sup>36</sup> using the Hamiltonian  $H = -JS_1S_2$ . The fit was achieved by minimization of  $R = \Sigma(\chi_{\text{m}}T_{\text{calc}} - \chi_{\text{m}}T_{\text{obs}})^2/(\chi_{\text{m}}T_{\text{obs}})^2$  by a least-squares procedure. The best-fit parameters obtained are  $J = -3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.12$  with an R of  $3.2 \times 10^{-3}$ .

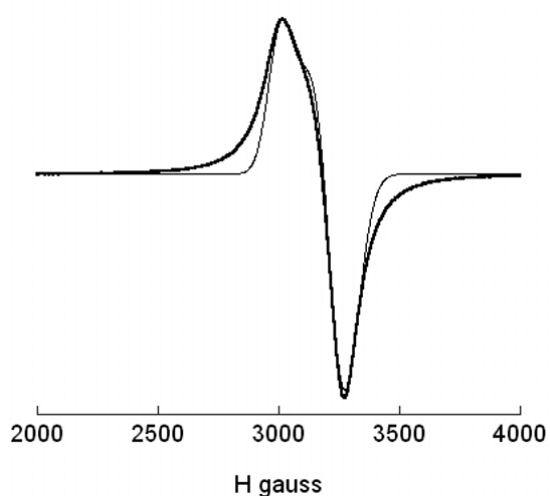


<<Fig. 11>>

Oxo-bridged Cu(II) binuclear complexes are amongst the families that have been most widely studied experimentally since they provide examples of the simplest case of magnetic interaction involving only two unpaired electrons. A vast amount of research shows that the nature and strength of the exchange are chiefly affected by the Cu–O–Cu



bond angle ( $\theta$ ). The classical correlation between the experimental exchange coupling constants ( $2J$ ) and the Cu–O–Cu bond angles indicates that the complexes are generally antiferromagnetic for  $\theta > 98^\circ$  and ferromagnetic for  $\theta < 98^\circ$ .<sup>37</sup> Moreover, it has been suggested that out-of-plane displacement of the hydrogen atoms of the aqua or hydroxo bridge also has an important influence on exchange.<sup>37c</sup> Small values of  $\theta$  appear to be combined with large out-of-plane displacements of the hydrogen atoms, and both of these favor ferromagnetic character, as does decreasing Cu–O distance. In short, the structural requirements for an oxo-bridged Cu(II) binuclear compound to have strong ferromagnetic coupling are that it have small Cu–O–Cu angles, short Cu–O distances, large out-of-plane shifts of the hydrogen atoms on the bridge, and hinge-distorted Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In **2** the exchange pathway between each pair of Cu<sup>II</sup> ions runs essentially through two  $\mu$ -aqua bridges with a Cu–O–Cu angle of  $97.03^\circ$  and out-of-plane shifts of the hydrogen atoms of  $53.0^\circ$  (H1A) and  $57.5^\circ$  (H1B). The observed interactions resulting from these competing influences are antiferromagnetic. This behavior contrasts with that observed in [Cu<sub>2</sub>( $\mu_5$ -btb)( $\mu$ -OH)( $\mu$ -H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (H<sub>3</sub>btb = benzene-1,2,3-tricarboxylic acid), a 1D coordination polymer with Cu<sub>2</sub> units and three magnetically active exchange pathways that link the copper(II) ions through a long  $\mu$ -aqua bridge, an *anti-syn* carboxylate bridge, and a mixed  $\mu$ -hydroxo + *syn-syn* carboxylate bridge. At temperatures higher than 30 K this system behaves as isolated Cu<sub>2</sub> units with strong ferromagnetic Cu–Cu coupling through the  $\mu$ -hydroxo and *syn-syn* carboxylate bridges.<sup>38</sup>



<<Fig. 12>>

**EPR spectroscopy.** The X-band EPR spectrum of a polycrystalline sample of compound **2** recorded at room temperature is shown in Fig. 12. The spectrum consists of an almost axial signal with  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . This spectrum is consistent with a  $d_{x^2-y^2}$  ground orbital state, as expected for a 4+1+1 geometry.<sup>39</sup> The lack of hyperfine patterns, particularly at the  $g_2$  peaks, is attributed to narrowing effects<sup>40</sup> due to exchange interactions, a situation in agreement with the bulk magnetic properties of the complex. The spectrum was fitted<sup>41</sup> assuming the anisotropic  $S = 1/2$  spin Hamiltonian  $\hat{H} = \beta \hat{S} \hat{g} \mathbf{H}$ , resulting in values of 2.270 and 2.132 for the EPR parameters  $g_{\parallel}$  and  $g_{\perp}$ , respectively.

## CONCLUSIONS

The structural results show that the combination of malonate and adenine ligands with different centers allows the isolation of three kinds of compound, i.e., ionic  $[\text{Co}(7\text{H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**), coordination polymer  $[\text{Cu}(\mu\text{-mal})(7\text{H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$  (**2**) and dimer  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-7H-ade-N3,N9})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**). The combination of H-bonds and  $\pi$ -stacks of adenine on the  $M(\text{mal})$  core led to diverse metallo-supramolecular architectures. These observations indicate that the self-assembling ability of adenine and the strong  $\pi$ -stacking of adenine are effective tools for the control of molecular arrangement. The results described here also demonstrate that the relative orientation of the carboxylate groups in the malonate dianion is a crucial factor in determining both the molecular and the metallo-supramolecular structure of the products from the reactions with adenine and  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  salts.

In the coordination polymer  $[\text{Cu}(\mu\text{-mal})(7\text{H-ade-N9})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$  (**2**) the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ion, which is chelated, remains in the same plane as the carboxylate groups of malonate, whereas the unidentate coordinated copper(II) deviates considerably from this plane and the oxygen atom becomes axial. As a consequence of the coupling of orbitals of different symmetry, the magnetic interactions are expected to be weak ferromagnetic and the final antiferromagnetic behavior is due to the copper(II) ions linked by aqua bridging ligands alternating in the one-dimensional system with copper(II) ions linked by malonate bridges.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

Additional structural information is provided in SM1 to SM5 (CCDC 695244, 605247, and 605249). Relevant spectroscopic properties, thermal stability information and magnetic properties can be found in SM6–SM9 and SM10, respectively. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

### AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author: \*Phone: +34 881 81 49 51. Fax: +34 881 81 50 90.

E-mail: [afonso.castineiras@usc.es](mailto:afonso.castineiras@usc.es) (A.C.).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Research Groups FQM-283 and FQM-174 (Junta de Andalucía) and MICINN-Spain (Project MAT2010-15594) is acknowledged.

### REFERENCES

1. (a) Desiraju, G. R. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311. (b) Hollingsworth, M. D. *Science* **2002**, *295*, 2410. (c) Trask, A. V.; Motherwell, W. D. S.; Jones, W. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1013. (d) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342.
2. Davis, A. V.; Yeh, R. M.; Raymond, K. N. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4793.
3. Biradha, K.; Fujita, M. in: G. R. Desiraju (Ed.), *Perspectives in Supramolecular Chemistry: Crystal Design, Structure and Function*, vol. 7, Wiley: New York, 2003.
4. (a) Li, L.-L.; Lin, K.-J.; Ho, C.-J.; Sun, C.-P.; Yang, H.-D. *Chem. Commun.* **2006**, 1286. (b) Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9952. (c) Beobiden, G.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P.; Thomas-Gipson, J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2716.

5. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 2000.
6. Seddon, K. R.; Zaworotko M. J. (Eds.), *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*, NATO, ASI series, Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1998.
7. (a) Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***1991**, 426. (b) Infantes, L.; Motherwell, S. *CrystEngComm***2002**, 4, 454.
8. Desiraju, G. R. *J. Chem. Sci.***2010**, 122, 667.
9. Yang, E.-C.; Zhao, H.-K.; Feng, Y.; Zhao, X.-J. *Inorg. Chem.***2009**, 48, 3511 and references cited therein.
10. Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.***2009**, 38, 1353 and references cited therein.
11. (a) Rodríguez-Martín, Y.; Hernández-Molina, M.; Delgado, F. S.; Pasán, J.; Ruíz-Pérez, C.; Sanchíz, J.; Lloret, F.; Julve, M. *CrystEngComm***2002**, 4, 522. (b) Pérez-Yañez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; García-Terán, J. P.; Luque, A.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.***2009**, 3889. (c) Caballero, A. B.; Rodríguez – Diegues, A.; Lezama, L.; Salas, J. M. *Cryst. Growth Des.***2012**, 12, 3583.
12. Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; González-Pérez, J. M.; Niclós-Gutiérrez, J. *Proc. 9<sup>th</sup> Eur. Biolog. Inorg. Chem. Conf.***2008**, 135.
13. Bruker APEX2 Software, Bruker AXS Inc. V2.0-1, Madison, Wisconsin, USA, 2005.
14. Sheldrick, G. M. *SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*. University of Göttingen, Germany, 1997.
15. Sheldrick, G. M. *ActaCrystallogr.***2008**, A64, 112.
16. Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
17. Brandenburg, K.; Putz, H. *DIAMOND, Version 3.2*, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2009.
18. Zhao, X.-J.; Zhang, Z.-H.; Wang, Y.; Du, M. *Inorg. Chim. Acta***2007**, 360, 1921.
19. (a) Blackburn, A. V.; Gallucci, J. C.; Gerkin, R. E. *ActaCrystallogr.***1990**, B46, 712. (b) *ActaCrystallogr.***1991**, C47, 282.
20. (a) de Meester, P.; Skapski, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.***1973**, 1596. (b) Atria, A. M.; Garland, M. T.; Baggio, R. *Acta Crystallogr.***2012**, C67, m275.
21. (a) Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.***1990**, 23, 120. (b) Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J. *ActaCrystallogr.***1990**, B46, 256. (c) Etter, M. C. *J. Phys.*

- Chem.***1991**, 95, 4601. (d) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L. Chang, N.-L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.***1995**, 34, 1555.
22. (a) Mackaren, J. K.; Sanchiz, J.; Gili, P.; Janiak, Ch. *New J. Chem.***2012**, 36, 1596. (b) Maclaren, J. K.; Janiak, Ch. *Inorg. Chim. Acta***2012**, 389, 183. (c) Ward, M. D. *Struct. Bonding (Berlin)***2009**, 132, 1. (d) Gilli, G.; Gilli, P. *The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*; Oxford University Press: Oxford, 2009.
23. Janiak, Ch. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.***2000**, 3885.
24. (a) García-Terán, J. P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Román, P.; Lloret, F. *Inorg. Chem.***2004**, 43, 5761. (b) Aoki, K.; Salam, M. A.; Munakata, Ch.; Fujisawa, I. *Inorg. Chim. Acta***2007**, 360, 3658. (c) Choquesillo-Lazarte, D.; Brandi-Blanco, M. P.; García-Santos, I.; González-Pérez, J. M.; Castiñeiras, A.; Niclós-Gutiérrez, J. *Coord. Chem. Rev.***2008**, 252, 1241. (d) Patel, D. K.; Domínguez-Martín, A.; Brandi-Blanco, M. P.; Choquesillo-Lazarte, D.; Nurchi, V. M.; Niclós-Gutiérrez, J. *Coord. Chem. Rev.***2012**, 256, 193.
25. Melník, M.; Kabešová, M.; Koman, M.; Macáškova, L'; Holloway, C. E. *J. Coord. Chem.***2000**, 90, 177.
26. Hendrickson, J. B. *J. Am. Chem. Soc.***1967**, 89, 7036.
27. Bürgi, H.-B.; Dunitz, J. D. (Eds), *Structure Correlations*, v. 2, VCH: Weinheim, 1994.
28. (a) Yang, E. C.; Chan, Y.-N.; Ziu, H.; Wang, Z.-Ch.; Zhao, X.-J. *Cryst. Growth Des.***2009**, 9, 4933. (b) An, J.; Geib, S. J.; Rosi, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8376. (c) An, J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Pohl, E.; Yeh, J. I.; Rosi, N. L. *Nat. Comms.* **2012**, 3, 604.
29. (a) Mastropietro, T. F.; Armentano, D.; Marino, N.; De Munno, G. *Polyhedron***2007**, 26, 4945. (b) Stylianov, K. C.; Warren, J. E.; Chong, S. Y.; Rabone, J.; Bacsá, J.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J. *Chem. Commun.***2011**, 47, 3389.
30. Wei, C. H.; Jacobson, K. B. *Inorg. Chem.***1981**, 20, 356.
31. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 15th ed., John Wiley & Sons: New York, 1997.
32. Sanchíz, J.; Rodríguez-Martín, Y.; Ruíz-Pérez, C.; Mederos, A.; Lloret, F.; Julve, M. *New J. Chem.***2002**, 26, 1624.

33. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed. Elsevier: Amsterdam, 1984.
34. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Lago, A. B. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.01.029>.
35. Ghoshal, D.; Maji, T. K.; Mostafa, G.; Sain, S.; Lu, T.-H.; Ribas, J.; Zangranda, E.; Chaudhuri, N. R. *Dalton* **2004**, 1687.
36. Bleaney, B.; Bowers, K. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1952**, 214, 451.
37. (a) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hadtfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2107. (b) Khan, O. *Molecular Magnetism*, VCH publishers: New York, 1993. (c) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297.
38. (38) Habib, H. A.; Sanchiz, J.; Janiak, Ch. *Dalton Trans.* **2008**, 4877.
39. Hathaway, J.; Billing, D. E. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, 5, 143.
40. Anderson, P. W. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 316.
41. *Win EPR-Simfonia 1.25*, Bruker AnalytikGmbH: Karlsruhe, FRG 1994-1996.

**Table 1.** Crystal data and structure refinement for **1–3**.

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Empirical Formula	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub> Zn <sub>2</sub>
Color, habit	Pink, prism	Blue, needle	Colorless, prism
Formula weight	772.39	318.74	677.18
Temperature, K	100(2)	100(2)	100(2)
Crystal size (mm)	0.16 × 0.11 × 0.08	0.15 × 0.08 × 0.05	0.35 × 0.13 × 0.13
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space Group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Unit Cell Dimensions			
<i>a</i> , Å	14.2033(8)	9.7930(5)	7.0521(3)
<i>b</i> , Å	14.7848(8)	14.4770(7)	10.5050(3)
<i>c</i> , Å	7.0659(3)	7.6369(4)	16.0669(6)
<i>α</i> , °	90(0)	90(0)	90(0)
<i>β</i> , °	102.643(2)	106.032(3)	90.121(2)
<i>γ</i> , °	90(0)	90(0)	90(0)
Volume, Å <sup>3</sup>	1447.81(13)	1040.60(9)	1190.27(8)
<i>Z</i>	2	4	2
Density (Mg/m <sup>3</sup> )	1.772	2.035	1.889
Absorption coeff., mm <sup>-1</sup>	1.244	2.129	2.101
<i>θ</i> range for data collection, °	1.47 to 27.13	2.16 to 27.88	2.32 to 30.55
Index Ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17 0 ≤ <i>k</i> ≤ 18 0 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 0 ≤ <i>k</i> ≤ 19 0 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 0 ≤ <i>k</i> ≤ 15 0 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Absorption Correction	SADABS	SADABS	SADABS
Reflections collected	12732	37590	38925
Ind. reflects., <i>R</i> <sub>int</sub>	3173, 0.0526	2472, 0.0318	3633, 0.0307
Data / parameters	3173 / 250	2472 / 187	3633 / 202
Final <i>R</i> Indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0347 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0807	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0252 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0581	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0224 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0541
<i>R</i> Indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0533 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0975	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0313 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0599	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0276 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0525
Goodness-of-Fit	1.027	1.061	1.045
Largest diff. peak/hole, eÅ <sup>-3</sup>	0.361 / -0.457	0.468 / -0.383	0.431 / -0.287

**Table 2.** Selected bond lengths (Å) for compounds **1–3**.

<i>Compound1</i>			
Co(1)–O(1)	2.0913(18)	Co(2)–O(21)	2.0531(16)
Co(1)–O(2)	2.1113(17)	Co(2)–O(11)	2.0847(16)
Co(1)–N(9)	2.1514(19)	Co(2)–O(3)	2.1252(17)
Co(1)⋯Co(2) <sup>i</sup>	8.5964(4)		
Symmetry transformations: i: $-x+I, -y, -z$			
<i>Compound2</i>			
Cu(1)–O(11)	1.9067(14)	Cu(1)–O(22)	2.7949(15)
Cu(1)–O(21)	1.9345(13)	Cu(1)⋯Cu(1) <sup>i</sup>	3.3523(5)
Cu(1)–O(1)	1.9611(14)	Cu(1)⋯Cu(1) <sup>ii</sup>	5.3828(5)
Cu(1)–N(9)	2.0078(15)	O(1)⋯O(1) <sup>i</sup>	2.972(3)
Cu(1)–O(1) <sup>i</sup>	2.4881(15)		
Symmetry transformations: i: $-x, -y, -z-I$ ; ii: $-x, -y, -z-I$			
<i>Compound3</i>			
Zn(1)–O(21)	2.0276(10)	Zn(1)–O(11)	2.1516(9)
Zn(1)–O(11) <sup>i</sup>	2.0842(9)	Zn(1)–N(3)	2.1401(11)
Zn(1)–O(1)	2.0692(10)	Zn(1)⋯Zn(1) <sup>i</sup>	3.1135(3)
Zn(1)–N(9)	2.1594(11)	O(11)⋯O(11) <sup>i</sup>	2.8729(18)
Symmetry transformations: i: $-x, -y, -z-I$			



**Table 3.** Selected bond angles (°) for the complexes **1 – 3**.

<i>Compound1</i>			
O(1)–Co(1)–O(2) <sup>i</sup>	90.26(7)	O(21)–Co(2)–O(11) <sup>ii</sup>	92.66(6)
O(1)–Co(1)–O(2)	89.74(7)	O(21)–Co(2)–O(11)	87.34(6)
O(1)–Co(1)–N(9) <sup>i</sup>	90.54(7)	O(21)–Co(2)–O(3)	92.81(7)
O(2)–Co(1)–N(9) <sup>i</sup>	90.09(7)	O(11)–Co(2)–O(3)	95.68(7)
O(1)–Co(1)–N(9)	89.46(7)	O(21)–Co(2)–O(3) <sup>ii</sup>	87.19(7)
O(2)–Co(1)–N(9)	89.91(7)	O(11)–Co(2)–O(3) <sup>ii</sup>	84.32(7)
Symmetry transformations, i: $-x+I, -y, -z$ ; ii: $-x, -y, -z+I$			
<i>Compound2</i>			
O(11)–Cu(1)–O(21)	95.03(6)	O(1)–Cu(1)–O(1)	82.93(5) <sup>i</sup>
O(11)–Cu(1)–O(1)	170.89(6)	N(9)–Cu(1)–O(1)	98.52(6) <sup>i</sup>
O(21)–Cu(1)–O(1)	87.29(6)	O(11)–Cu(1)–O(22)	88.96(5)
O(11)–Cu(1)–N(9)	88.16(6)	O(21)–Cu(1)–O(22)	80.62(5)
O(21)–Cu(1)–N(9)	173.31(6)	O(1)–Cu(1)–O(22)	100.11(5)
O(1)–Cu(1)–N(9)	90.48(6)	N(9)–Cu(1)–O(22)	93.58(5)
O(11)–Cu(1)–O(1)	88.37(5) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup> –Cu(1)–O(22)	167.52(4)
O(21)–Cu(1)–O(1)	87.47(5) <sup>i</sup>	Cu(1)–O(1)–Cu(1)	97.03(5) <sup>i</sup>
Symmetry transformations, i: $-x, -y, -z$			
<i>Compound3</i>			
O(21)–Zn(1)–O(11) <sup>i</sup>	89.38(4)	O(1)–Zn(1)–O(11)	93.22(4)
O(21)–Zn(1)–O(1)	92.57(4)	N(9)–Zn(1)–O(11)	81.15(4)
O(11) <sup>i</sup> –Zn(1)–O(1)	174.32(4)	O(21)–Zn(1)–N(3)	101.02(4)
O(21)–Zn(1)–N(9)	92.25(4)	O(11) <sup>i</sup> –Zn(1)–N(3)	84.24(4)
O(11) <sup>i</sup> –Zn(1)–N(9)	84.09(4)	O(1)–Zn(1)–N(3)	90.15(4)
O(1)–Zn(1)–N(9)	101.16(4)	N(9)–Zn(1)–N(3)	162.20(4)
O(21)–Zn(1)–O(11)	171.96(4)	O(11)–Zn(1)–N(3)	84.55(4)
O(11) <sup>i</sup> –Zn(1)–O(11)	85.39(4)	Zn(1) <sup>i</sup> –O(11)–Zn(1)	94.61(4)
Symmetry transformations, i: $-x, -y, -z+I$			

**Table 4.** Hydrogen bonds (Å, °) for compounds **1–3**.

D–H⋯A	d(D–H)	d(H⋯A)	d(D⋯A)	∠(DHA)
<i>Compound 1</i>				
O(1)–H(1A)⋯O(4)	0.82(3)	1.98(3)	2.794(3)	170(3)
O(1)–H(1B)⋯N(1) <sup>iii</sup>	0.88(3)	1.88(3)	2.745(3)	167(3)
O(2)–H(2A)⋯O(22) <sup>iv</sup>	0.80(3)	2.05(3)	2.843(2)	169(3)
O(2)–H(2B)⋯N(3) <sup>i</sup>	0.82(3)	1.88(3)	2.640(3)	155(3)
N(7)–H(7A)⋯O(11) <sup>v</sup>	0.79(3)	2.06(3)	2.852(3)	173(3)
N(10)–H(10A)⋯O(5) <sup>vi</sup>	0.81(3)	2.11(3)	2.899(3)	165(3)
N(10)–H(10B)⋯O(12) <sup>v</sup>	0.81(3)	2.03(3)	2.807(3)	159(3)
O(3)–H(3A)⋯O(12) <sup>vii</sup>	0.83(3)	1.98(3)	2.785(2)	166(3)
O(3)–H(3B)⋯O(5) <sup>viii</sup>	0.86(3)	1.93(3)	2.766(3)	163(3)
O(4)–H(4A)⋯O(22)	0.85(3)	1.99(3)	2.831(3)	170(3)
O(4)–H(4B)⋯O(22) <sup>ix</sup>	0.69(3)	2.09(3)	2.775(2)	175(4)
O(5)–H(5A)⋯O(4)	0.74(3)	2.01(3)	2.751(3)	179(3)
O(5)–H(5B)⋯O(3) <sup>ii</sup>	0.88(3)	2.10(3)	2.870(3)	145(3)
Symmetrytransformations, i: $-x+1, -y, -z$ ; ii: $-x, -y, -z+1$ ; iii: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; iv: $-x+1, -y, -z+1$ ; v: $x+1, y, z$ ; vi: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; vii: $-x, y-1/2, -z+3/2$ ; viii: $x, y, z+1$ ; ix: $x, -y+1/2, z-1/2$				
<i>Compound 2</i>				
O(1)–H(1A)⋯O(12) <sup>iii</sup>	0.76(3)	1.84(3)	2.589(2)	168(3)
O(1)–H(1B)⋯N(3)	0.75(3)	1.91(3)	2.624(2)	163(3)
N(7)–H(7)⋯O(22) <sup>iv</sup>	0.80(2)	1.99(2)	2.755(2)	158(2)
N(10)–H(10A)⋯O(12) <sup>v</sup>	0.80(3)	2.06(3)	2.803(2)	154(2)
N(10)–H(10B)⋯O(21) <sup>iv</sup>	0.82(3)	2.47(3)	3.159(2)	143(2)
N(10)–H(10B)⋯O(22) <sup>iv</sup>	0.82(3)	2.30(3)	3.086(2)	162(2)
Symmetrytransformations, iii: $-x, y+1/2, -z-1/2$ ; iv: $x+1, y, z+1$ ; v: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$				
<i>Compound 3</i>				
O(1)–H(1A)⋯O(2) <sup>ii</sup>	0.80(2)	1.92(2)	2.719(2)	175(2)
O(1)–H(1B)⋯O(12)	0.76(2)	2.05(2)	2.767(1)	157(2)
N(7)–H(7A)⋯O(21) <sup>iii</sup>	0.89(2)	1.86(2)	2.748(2)	173(2)
N(10)–H(10A)⋯O(22) <sup>iii</sup>	0.84(2)	2.04(2)	2.864(2)	170(2)
N(10)–H(10B)⋯O(12) <sup>iv</sup>	0.85(2)	2.09(2)	2.869(2)	152(2)
O(2)–H(2A)⋯O(22)	0.79(2)	1.97(2)	2.756(2)	170(2)
O(2)–H(2B)⋯N(1) <sup>v</sup>	0.80(2)	2.09(2)	2.867(2)	165(2)
Symmetrytransformations, i: $-x, -y, -z+1$ ; ii: $x-1, y, z$ ; iii: $x, -y+1/2, z+1/2$ ; iv: $-x, -y+1, -z+1$ ; v: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$				

## Figure captions

**Scheme 1.** Summary of the conditions for the preparation of **1–3**.

**Figure 1.** The molecular structure of **1** showing the hydrogen-bonding interactions between cation and anion (orange dashed lines). Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -z+1$ .

**Figure 2.** Hydrogen-bonded sheets interconnecting the complex cation in the structure of **1**. Hydrogen bonds are shown as orange dashed lines.

**Figure 3.** Layers of hydrogen-bonded interconnecting anions in the structure of **1**. Hydrogen bonds are shown as orange dashed lines.

**Figure 4.** Portion of the packing diagram in **1** showing the interaction linking the cations and anions. Hydrogen bonds are shown as orange dashed lines.

**Figure 5.** 1D coordination polymer of **2** showing the intermolecular hydrogen-bonding interactions (orange dashed lines). Symmetry codes: (i)  $-x, -y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -z-1$ ; (iii)  $x, y, z+1$ .

**Figure 6.** View of the supramolecular structure of **2** in the plane  $bc$  showing the formation of sheets. Hydrogen bonds are shown as orange dashed lines.

**Figure 7.** View of 3D supramolecular framework of **2** showing the wavy layers along  $b$  axis.

**Figure 8.** Molecular structure of the dimer of **3**. Water molecules of crystallization are omitted for clarity. Symmetry code: (i)  $-x, -y, -z+1$ .

**Figure 9.** Hydrogen bonding linking the dimers in **3**. Hydrogen bonds are shown as orange dashed lines.

**Figure 10.** View of the 3D supramolecular framework of **3** showing the hydrogen-bonding interactions as orange dashed lines.

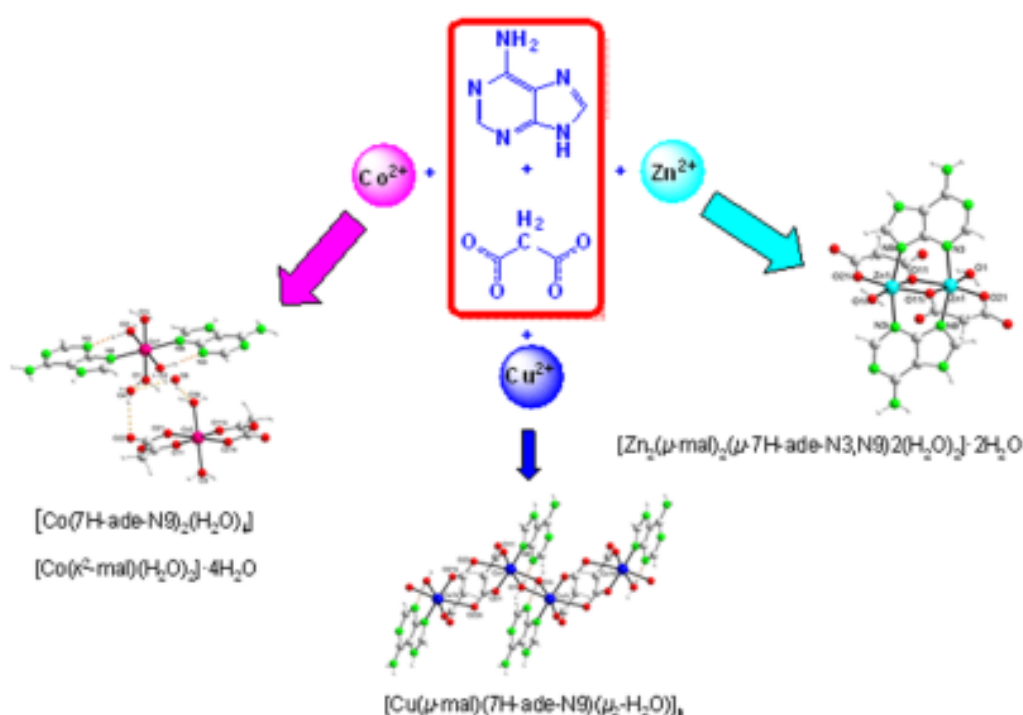
**Figure 11.** Thermal dependence of the  $\chi_{\text{M}}T$  product for compound **2**. Solid line is the best fit from eqn. (1) (see text).

**Figure 12.** X-band EPR spectrum from a polycrystalline sample of **2** at r.t. Solid line: experimental spectrum; fine line: theoretical curve.

**“For Table of Contents Use Only”**

Metallo-supramolecular structures by self-assembly through weak interactions in mixed ligand metal complexes of adenine and malonate

H. El Bakkali, A. Castiñeiras, I. García-Santos, J. M. González-Pérez, and J. Niclós-Gutiérrez

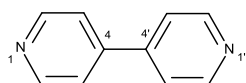


The reactions of sodium malonate with  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  or  $\text{Zn}^{\text{II}}$  salts in the presence of adenine afforded the compounds  $[\text{Co}(\text{7H-ade-N9})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\kappa^2\text{-mal})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}(\mu\text{-mal})(\text{7H-ade-N9})(\mu^2\text{-H}_2\text{O})]_n$  (**2**) and  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-mal})_2(\mu\text{-7H-ade-N3,N9})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**), all of which have been characterized by elemental analyses, mass spectrometry, FT-IR, electronic and EPR spectroscopy, magnetic measurements and single crystal X-ray diffraction.

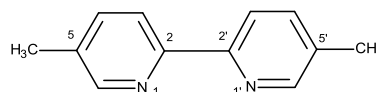


## 4.2. Complejos metálicos con bencilmalonato.

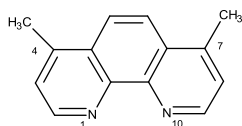
Hace tiempo, desde nuestro grupo de investigación, se publicó, como “*Communication*” un artículo en *Inorganic Chemistry* (ver Anexo M-2) donde se describía la estructura del compuesto  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  y se comparaba con la del compuesto  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ , descrita con anterioridad y tildada como portadora de una interacción de apilamiento *extraña*. En esta *Communication* se ponía de manifiesto la *expresión de la metaloaromaticidad del anillo quelato Cu(II)- $\alpha, \alpha'$ -diimina aromática*, mediante la interacción- $\pi, \pi$  intramolecular interligandos entre el anillo aromático (fenilo, de bencilo) del ligando Bzmal y el anillo quelato cobre(II)-( $\alpha, \alpha'$ -diimina aromática) – ver **Anexo M2**. Los parámetros de esta interacción- $\pi, \pi$  son verdaderamente notables. Con la idea de ahondar, en este mismo sentido, la presente Tesis doctoral aportan las estructuras de seis nuevos compuestos ternarios (**4M** a **9M**) donde, además de cobre(II) y bencilmalonato, actúa otro coligando con dador N-heterociclo, de entre los que figuran en la siguiente selección :



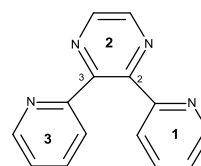
4,4'-bpy



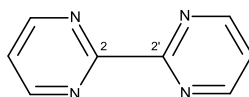
5,5'-DMbpy



4,7-DMphen



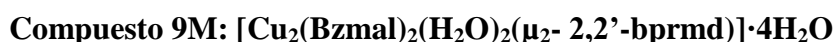
2,3-bppz



2,2'-bprmd

Excepto 4,4'-bpy, los restantes ligandos nitrogenados son  $\alpha,\alpha'$ -diiminas aromáticas o pueden comportarse como tales, en sus funciones quelantes. Igualmente se detalla caracterización por espectroscopia FT/IR y de visible-UV, así como se presentan los datos de Análisis Térmico con estudio de los gases emitidos para el compuesto 5M.

Las fórmulas de los compuestos incluidos en este epígrafe son:

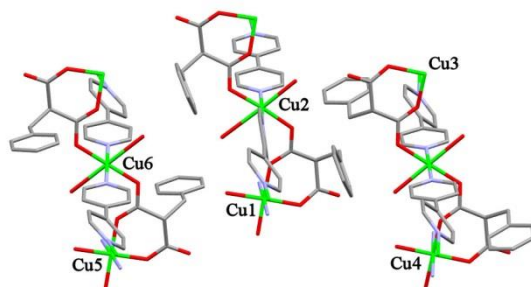


#### *Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas M1, M2 y M3. La fórmula molecular del compuesto es  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-Bzmal})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  y con ella se pone de manifiesto la naturaleza polímera del compuesto, que consiste de tres cadenas 1D similares aunque no equivalentes. En cada cadena se produce la alternancia de dos centros metálicos no equivalentes Cu1 y Cu2 o Cu3 y Cu4 o Cu5 y Cu6. Todos los centros metálicos tienen entornos octaédricos alargados, en su mayoría de tipo 4+2, circunstancia que resulta tipo 4+1+1 para el Cu2. Los centros metálicos Cu1, Cu3 o Cu5 contienen dos quelantes Bzmal que aportan cuatro dadores O(Bzmal) definiendo un entorno plano cuadrado con cuatro distancias Cu-O próximas a 2 Å (figura M1). Cada uno de estos ligandos Bzmal contienen un grupo carboxilato puente tipo anti,syn, que le permite aportar un dador O-Bzmal a un centro metálico adyacente (Cu2 o Cu4 o Cu6). Es interesante observar que los grupos carboxilato puente aportan sus átomos O a dos centros metálicos diferentes generando, en ambos casos, enlaces cortos con distancias muy próximas a 2Å. Los centros metálicos Cu1, Cu3 o Cu5 completan su entorno octaédrico alargado con dos dadores N dispuestos en trans- y procedentes de dos ligandos 4,4'-bpy diferentes. Las distancias Cu-N, en estos centros, son próximas a 2.4 Å. Por otra parte, los centros metálicos Cu2, Cu4 y Cu6 son de tipo *all-trans*, 4+1+1 para Cu2 y 4+2 para Cu4 o Cu6. En estos entornos los cuatro dadores más próximos al metal son dos dadores N de ligandos 4,4'-bpy y dos dadores O procedentes de grupos carboxilato de ligandos Bzmal. Estos pares de átomos dadores se disponen en trans y producen enlaces con distancias próximas a 2

Å. Los centros metálicos Cu2, Cu4 o Cu6 complementan sus entornos octaédricos con dos ligandos trans-aqua apicales. Para el átomo Cu(II) estas distancias trans-apicales son: 2.340(5) y 2.714(9) Å, significativamente diferentes, hasta el extremo de que el enlace más largo se aproxima a la suma de radios de van der Waals, de Cu (1.40 Å) y O (1.50 Å), 2.90 Å. Por esta razón, el entorno de Cu2 se refiere como de tipo 4+1+1. Los entornos de los centros Cu4 y Cu6 contienen enlaces Cu-aqua(apical) similares y se describen como de tipo 4+2.

A pesar de las diferencias señaladas entre la cadena polimérica que contiene Cu1 y Cu2 y las vecinas que contienen Cu3 y Cu4 o Cu5 y Cu6, la distancia intermetálica en estos polímeros es 4.978(2)Å entre Cu1 y Cu2 y 4.913(2)Å entre Cu3 y Cu4 o entre Cu5 y Cu6. En la formación de estas cadenas poliméricas interesa señalar que la ratio Cu(II)/Bzmal/4,4'-bpy/H<sub>2</sub>O es de 1/1/1/1. También conviene notar que los centros Cu1, Cu3 y Cu5, quelados por dos ligandos Bzmal en un entorno aproximadamente plano cuadrado, complementan sus entornos tipo 4+2 con sendos dadores N(apicales) /distales procedentes de dos ligandos 4,4'-bpy diferentes. La coordinación trans apical de estos nitrógenos no se observa en los centros Cu2, Cu4 o Cu6, donde los dadores N procedentes de ligandos 4,4'-bpy ocupan posiciones proximales al metal, junto con sendos oxígenos procedentes de grupos carboxilato puente. En estos centros metálicos (Cu2, Cu4, Cu6) la afinidad de los dadores N(4,4'-bpy) (bases intermedias de Pearson) por los centros metálicos de Cu(II) (ácidos intermedios de Pearson) desplaza, al par de ligandos aqua, a las posiciones trans-apicales. Esta circunstancia conlleva que en las referidas cadenas poliméricas, cada ligando puente 4,4'-bpy satisfaga una posición apical/distal de un centro metálico y una posición proximal del otro. En estas cadenas poliméricas cabe diferenciar cuatro tipos de ligandos 4,4'-bpy, atendiendo a la disposición relativa (ángulo diedro) que definen sus anillos piridínicos. En la cadena 1 (conteniendo centros Cu1 y Cu2) coexiste el ligando 4,4'-bpy con N51 y N52 (ángulo diedro 2.66°) y el ligando 4,4'-bpy portador de N61 y N62 (ángulo diedro 35.43°). La cadena 2 que contiene los centros Cu3 y Cu4, es portadora del ligando 4,4'-bpy con N71 y N72 más alejados de la planaridad (ángulo diedro 50.89°). La cadena 3, con centros Cu5 y Cu6, contiene ligandos 4,4'-bpy portadores de N81 y N82 y cuyos anillos definen un ángulo diedro de 38.37°.



**Figura M1:** Unidad asimétrica de  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-Bzmal})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (se omiten el agua no coordinada y los hidrógenos).



**Tabla M1. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 4M, 5M y 6M**

Compuesto	4 M (C-505)	5 M (C-5)21	6M (C-504)
Fórmula empírica	C <sub>80</sub> H <sub>80</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>24</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Peso molecular	1791.68	1024.01	963.95
Temperatura (K)	110(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.7380	0.71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	9.825(3)	9.5934(3)	10.252(2)
<i>b</i> (Å)	11.981(3)	10.3740(3)	10.712(2)
<i>c</i> (Å)	33.636(9)	12.8772(5)	10.720(2)
$\alpha$ (°)	86.609(5)	69.045(2)	66.601(3)
$\beta$ (°)	86.086(5)	80.766(2)	89.707(3)
$\gamma$ (°)	72.489(5)	70.368(2)	72.337(3)
Volumen(Å <sup>3</sup> )	3764.0(18)	1126.05(6)	1020.5(3)
Z	2	1	1
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.581	1.510	1.569
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.202	1.021	1.111
<i>F</i> (000)	1848	534	498
Datos / restricciones / Parámetros	15294 / 6 / 1051	4601 / 0 / 298	3993 / 0 / 289
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.057	1.063	1.170
Índice R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1489	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0621	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1264
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	1.617 y -1.205	0.383 y -0.443	1.013 y -1.577

**TablaM2. Distancias (Å) de enlace en el compuesto 4M: {[Cu( $\mu$ 2-Bzmal)(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)]4·4H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>**

	Longitudes		Longitudes
Cu(1)-O(23)#1	1.914(5)	Cu(4)-N(72)#6	2.005(6)
Cu(1)-O(13)	1.921(5)	Cu(4)-N(72)	2.005(6)
Cu(1)-O(11)	1.951(5)	Cu(4)-O(34)#6	2.017(5)
Cu(1)-O(21)#1	1.954(5)	Cu(4)-O(34)	2.017(5)
Cu(1)-N(61)#2	2.396(6)	Cu(4)-O(3)#6	2.375(5)
Cu(1)-N(51)#3	2.426(6)	Cu(4)-O(3)	2.375(5)
Cu(1)-Cu(2)	4.978(2)	Cu(5)-O(43)#7	1.931(5)
Cu(2)-O(24)	1.986(5)	Cu(5)-O(43)	1.931(5)
Cu(2)-O(14)	1.995(5)	Cu(5)-O(41)	1.941(5)
Cu(2)-N(62)	2.010(6)	Cu(5)-O(41)#7	1.941(5)
Cu(2)-N(52)	2.011(6)	Cu(5)-N(81)#8	2.460(6)
Cu(2)-O(1)	2.340(5)	Cu(5)-N(81)#3	2.460(6)
Cu(2)-O(2)	2.714(9)	Cu(5)-Cu(6)	4.9125(15)
Cu(3)-O(33)#4	1.924(5)	Cu(6)-O(44)#9	1.968(5)
Cu(3)-O(33)	1.924(5)	Cu(6)-O(44)	1.968(5)
Cu(3)-O(31)	1.952(5)	Cu(6)-N(82)	2.018(6)
Cu(3)-O(31)#4	1.952(5)	Cu(6)-N(82)#9	2.018(6)
Cu(3)-N(71)#5	2.456(6)	Cu(6)-O(4)#9	2.519(6)
Cu(3)-N(71)#3	2.456(6)	Cu(6)-O(4)	2.519(6)
Cu(3)-Cu(4)	4.9125(15)		

#1 x+1,y,z #2 x,y+1,z #3 x+1,y-1,z #4 -x+2,-y,-z+1 #5 -x+1,-y+1,-z+1  
 #6 -x+1,-y,-z+1 #7 -x+2,-y,-z #8 -x+1,-y+1,-z #9 -x+1,-y,-z

**Tabla M3. Ángulos (°) de enlace en el compuesto 4M: {[Cu( $\mu$ 2-Bzmal)(4,4'-bpy)(H<sub>2</sub>O)]<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>**

	Ángulos		Ángulos
O(23)#1-Cu(1)-O(13)	178.4(2)	O(33)#4-Cu(3)-O(33)	180.0(3)
O(23)#1-Cu(1)-O(11)	87.5(2)	O(33)#4-Cu(3)-O(31)	87.56(19)
O(13)-Cu(1)-O(11)	91.0(2)	O(33)-Cu(3)-O(31)	92.44(19)
O(23)#1-Cu(1)-O(21)#1	91.4(2)	O(33)#4-Cu(3)-O(31)#4	92.44(19)
O(13)-Cu(1)-O(21)#1	90.2(2)	O(33)-Cu(3)-O(31)#4	87.56(19)
O(11)-Cu(1)-O(21)#1	178.8(2)	O(31)-Cu(3)-O(31)#4	180.000(1)
O(23)#1-Cu(1)-N(61)#2	93.4(2)	O(33)#4-Cu(3)-N(71)#5	93.0(2)
O(13)-Cu(1)-N(61)#2	86.8(2)	O(33)-Cu(3)-N(71)#5	87.0(2)
O(11)-Cu(1)-N(61)#2	90.6(2)	O(31)-Cu(3)-N(71)#5	87.0(2)
O(21)#1-Cu(1)-N(61)#2	89.8(2)	O(31)#4-Cu(3)-N(71)#5	93.0(2)
O(23)#1-Cu(1)-N(51)#3	87.4(2)	O(33)#4-Cu(3)-N(71)#3	87.0(2)
O(13)-Cu(1)-N(51)#3	92.5(2)	O(33)-Cu(3)-N(71)#3	93.0(2)
O(11)-Cu(1)-N(51)#3	90.5(2)	O(31)-Cu(3)-N(71)#3	93.0(2)
O(21)#1-Cu(1)-N(51)#3	89.1(2)	O(31)#4-Cu(3)-N(71)#3	87.0(2)
N(61)#2-Cu(1)-N(51)#3	178.7(2)	N(71)#5-Cu(3)-N(71)#3	180.0(1)
O(24)-Cu(2)-O(14)	173.1(2)	N(72)#6-Cu(4)-N(72)	180.0(3)
O(24)-Cu(2)-N(62)	89.7(2)	N(72)#6-Cu(4)-O(34)#6	88.4(2)
O(14)-Cu(2)-N(62)	93.2(2)	N(72)-Cu(4)-O(34)#6	91.6(2)
O(24)-Cu(2)-N(52)	88.9(2)	N(72)#6-Cu(4)-O(34)	91.6(2)
O(14)-Cu(2)-N(52)	88.0(2)	N(72)-Cu(4)-O(34)	88.4(2)
N(62)-Cu(2)-N(52)	178.0(2)	O(34)#6-Cu(4)-O(34)	180.00(15)
O(24)-Cu(2)-O(1)	105.75(19)	N(72)#6-Cu(4)-O(3)#6	92.8(2)
O(14)-Cu(2)-O(1)	80.67(19)	N(72)-Cu(4)-O(3)#6	87.2(2)
N(62)-Cu(2)-O(1)	86.6(2)	O(34)#6-Cu(4)-O(3)#6	78.30(17)
N(52)-Cu(2)-O(1)	95.1(2)	O(34)-Cu(4)-O(3)#6	101.70(18)
O(24)-Cu(2)-O(2)	72.1(2)	N(72)#6-Cu(4)-O(3)	87.2(2)
O(14)-Cu(2)-O(2)	101.5(2)	N(72)-Cu(4)-O(3)	92.8(2)
N(62)-Cu(2)-O(2)	92.6(3)	O(34)#6-Cu(4)-O(3)	101.70(18)
N(52)-Cu(2)-O(2)	85.6(3)	O(34)-Cu(4)-O(3)	78.30(17)

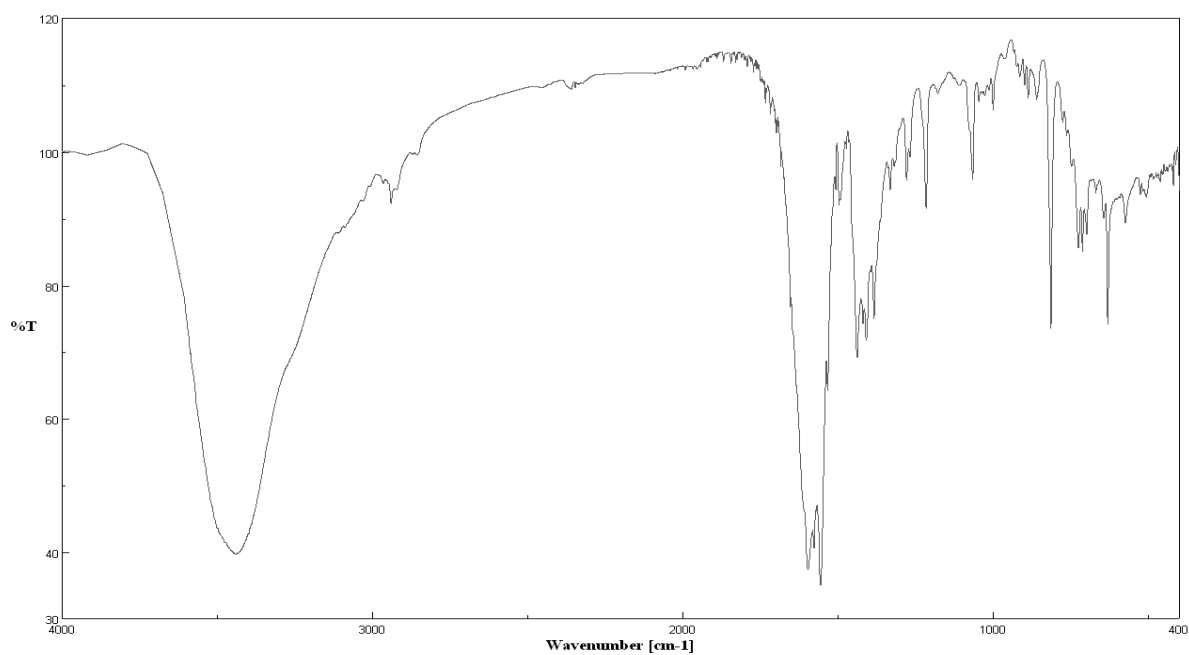
O(1)-Cu(2)-O(2)	177.7(2)	O(3)#6-Cu(4)-O(3)	179.999(1)
O(43)#7-Cu(5)-O(43)	180.0(4)	O(44)#9-Cu(6)-O(44)	180.0(3)
O(43)#7-Cu(5)-O(41)	87.8(2)	O(44)#9-Cu(6)-N(82)	90.3(2)
O(43)-Cu(5)-O(41)	92.2(2)	O(44)-Cu(6)-N(82)	89.7(2)
O(43)#7-Cu(5)-O(41)#7	92.2(2)	O(44)#9-Cu(6)-N(82)#9	89.7(2)
O(43)-Cu(5)-O(41)#7	87.8(2)	O(44)-Cu(6)-N(82)#9	90.3(2)
O(41)-Cu(5)-O(41)#7	180.00(6)	N(82)-Cu(6)-N(82)#9	180.0(5)
O(43)#7-Cu(5)-N(81)#8	89.4(2)	O(44)#9-Cu(6)-O(4)#9	77.41(19)
O(43)-Cu(5)-N(81)#8	90.6(2)	O(44)-Cu(6)-O(4)#9	102.59(19)
O(41)-Cu(5)-N(81)#8	90.0(2)	N(82)-Cu(6)-O(4)#9	88.3(2)
O(41)#7-Cu(5)-N(81)#8	90.0(2)	N(82)#9-Cu(6)-O(4)#9	91.7(2)
O(43)#7-Cu(5)-N(81)#3	90.6(2)	O(44)#9-Cu(6)-O(4)	102.59(19)
O(43)-Cu(5)-N(81)#3	89.4(2)	O(44)-Cu(6)-O(4)	77.41(19)
O(41)-Cu(5)-N(81)#3	90.0(2)	N(82)-Cu(6)-O(4)	91.7(2)
O(41)#7-Cu(5)-N(81)#3	90.0(2)	N(82)#9-Cu(6)-O(4)	88.3(2)
N(81)#8-Cu(5)-N(81)#3	180.0(4)	O(4)#9-Cu(6)-O(4)	180.0(3)

#1 x+1,y,z #2 x,y+1,z #3 x+1,y-1,z #4 -x+2,-y,-z+1 #5 -x+1,-y+1,-z+1  
 #6 -x+1,-y,-z+1 #7 -x+2,-y,-z #8 -x+1,-y+1,-z #9 -x+1,-y,-z

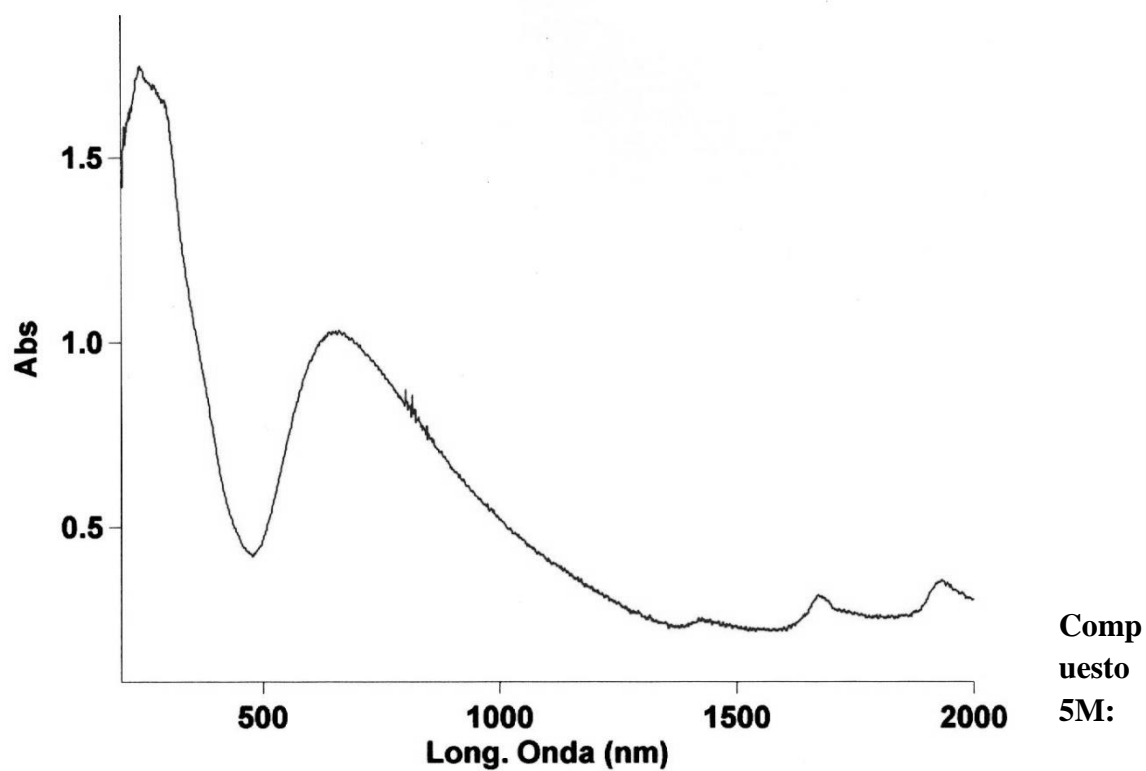
---

*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-Bzmal})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$



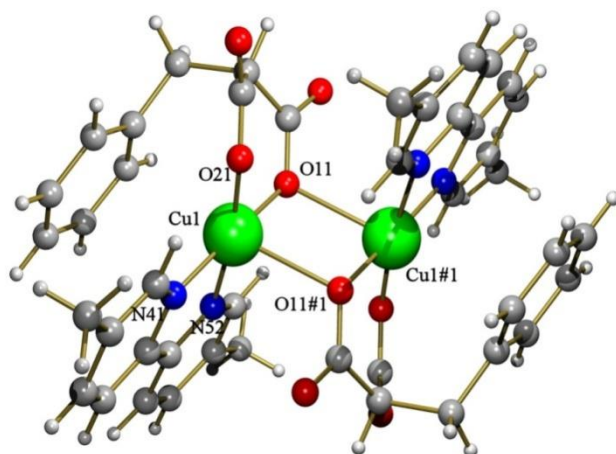
Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-Bzmal})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$



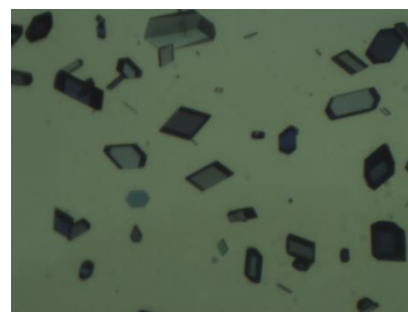
## [Cu(Bzmal)(5,5'-DMbpy)]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O

### Estudio Estructural

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas M1 y M5. Se trata de un compuesto que contiene unidades dinucleares centrosimétricas (ver fotos de cristales) donde cada centro metálico adopta una coordinación tipo 4+1, donde los dadores más próximos al cobre(II) son dos átomos O del quelante Bzmal y dos átomos N de la diimina quelante 5,5'-DMbpy (parámetro de Adisson  $\tau=0.04$ ). El ángulo diedro entre el plano de 4,4'-DMbpy y el plano medio basal de coordinación P(1) es  $\varepsilon = 7.68^\circ$ . El ligando Bzmal actúa además como puente mediante la función  $\mu_2$ -O(monoatómico) de un grupo carboxilato puente, lo que le permite aportar un dador O a la posición apical del entorno del cobre(II) adyacente (figura M2). En la molécula dinuclear, la separación intermetálica es de  $3.369(5)\text{\AA}$  y el ángulo Cu1-O1-Cu1#1 (#1 = -x,-y+1,-z) es  $100.02(5)^\circ$ . Lo más interesante de este compuesto es que el anillo aromático de Bzmal se apila con el anillo quelato generado por el cobre(II) y la diimina aromática quelante. Los parámetros que cuantifican la magnitud de esta interacción  $\pi,\pi$  ( $d_{c-c}=3.298\text{\AA}$ ,  $d_{\pi-\pi}=3.21\text{\AA}$ ,  $\alpha=3.55^\circ$ ,  $\beta\gamma=11.43^\circ$  ó  $14.31^\circ$ ). Estos parámetros estructurales son comparables a los correspondientes para los complejos mononucleares conteniendo bpy o phen (ver Anexo M-2).



(a)



(b)

**Figura M2:** Complejo en la unidad asimétrica de [Cu(Bzmal)(5,5'-DMbpy)]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (a) y foto de cristales del compuesto 5M (b)

**Tabla M5 . Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto 5M: [Cu(Bzmal)(5,5'-DMbpy)]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O**

	Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(21)	1.9222(13)	O(21)-Cu(1)-O(11)	91.43(5)	
Cu(1)-O(11)	1.9379(12)	O(21)-Cu(1)-N(41)	94.09(6)	
Cu(1)-N(41)	1.9818(15)	O(11)-Cu(1)-N(41)	174.37(6)	
Cu(1)-N(52)	1.9888(16)	O(21)-Cu(1)-N(52)	171.80(6)	
Cu(1)-O(11)#1	2.4389(13)	O(11)-Cu(1)-N(52)	92.63(6)	
Cu(1)-Cu(1)#1	3.3688(5)	N(41)-Cu(1)-N(52)	81.76(6)	
	2.839(3)	O(21)-Cu(1)-O(11)#1	97.60(5)	
		O(11)-Cu(1)-O(11)#1	79.98(5)	
		N(41)-Cu(1)-O(11)#1	100.34(5)	
		N(52)-Cu(1)-O(11)#1	90.13(5)	
		Cu(1)-O(11)-Cu(1)#1	100.02(5)	

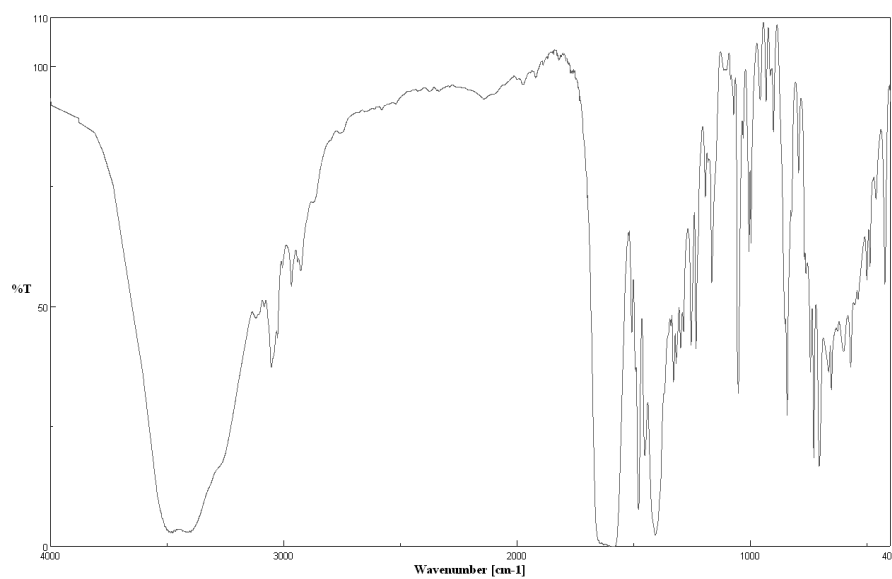
#1 -x, -y+1, -z

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)	0.81	2.12	2.929(2)	175.2
O(1)-H(1B)...O(4)	0.79	2.01	2.804(2)	177.1
O(2)-H(2A)...O(12)	0.81	1.99	2.7997(19)	171.5
O(2)-H(2B)...O(12)#2	0.82	2.19	2.948(2)	155.5
O(3)-H(3A)...O(2)	0.82	2.04	2.853(2)	177.8
O(3)-H(3B)...O(1)	0.79	2.07	2.863(2)	174.1
O(4)-H(4A)...O(22)#3	0.82	2.06	2.8813(19)	172.4
O(4)-H(4B)...O(3)#4	0.80	2.04	2.843(2)	178.3

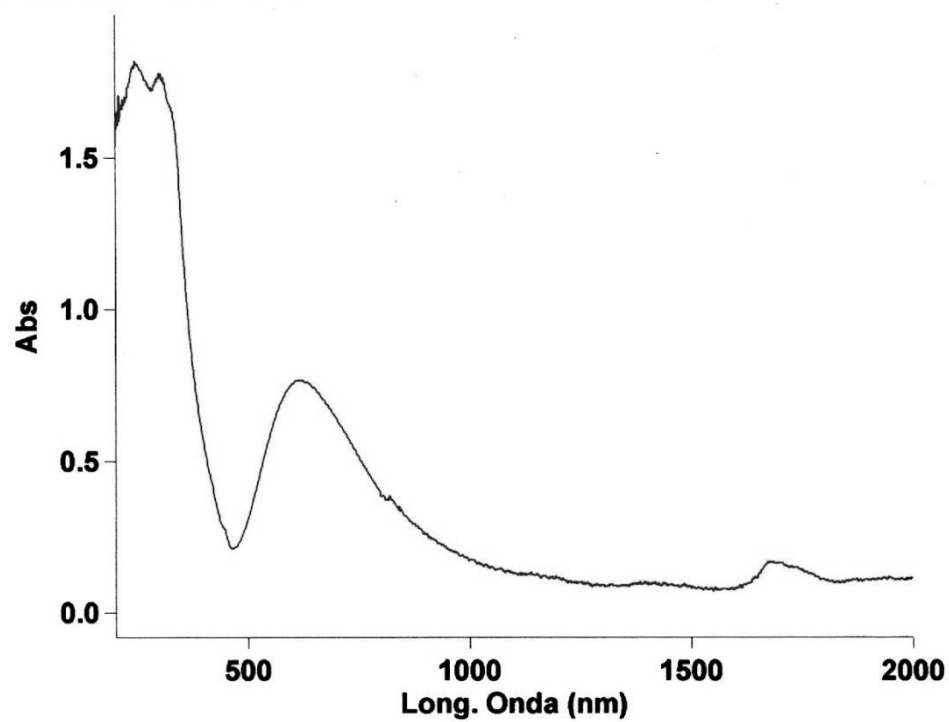
#1 -x,-y+1,-z #2 -x+1,-y+1,-z #3 -x,-y+1,-z+1  
 #4 -x+1,-y+1,-z+1

*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa) y Análisis termogravimétrico*

Espectro FT-IR [Cu(Bzmal)(5,5'-DMbpy)]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O



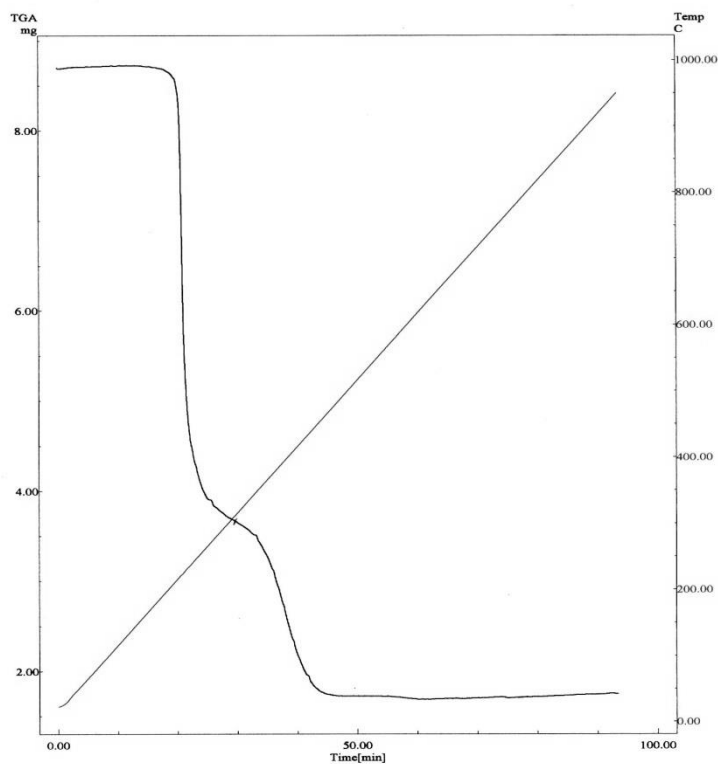
Espectro electrónico de [Cu(Bzmal)(5,5'-DMbpy)]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O



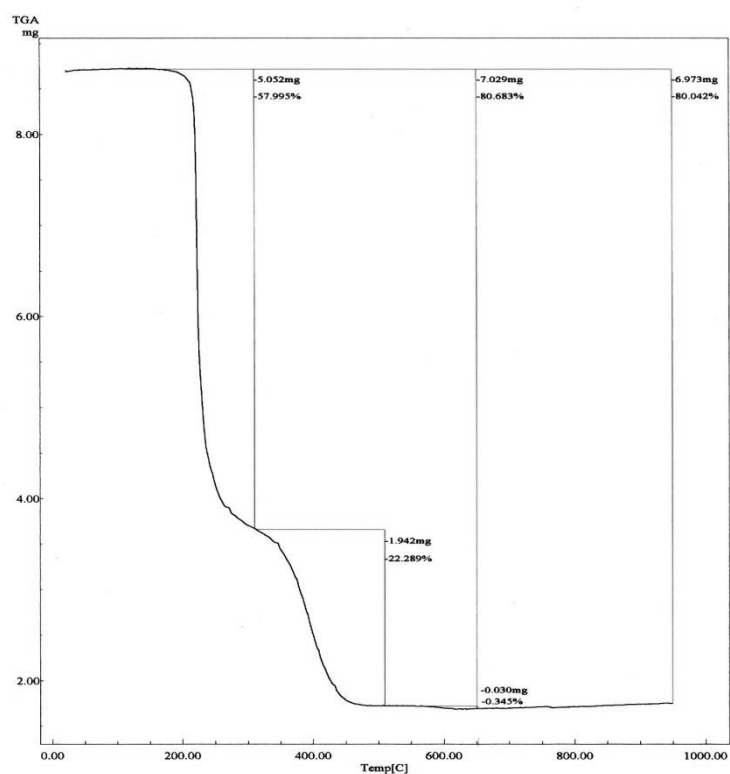


Análisis termogravimétrico (TG) del compuesto  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(5,5'\text{-DMbpy})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  con la identificación de los gases desprendidos durante la pirólisis por espectroscopia FT-IR

a) Curva de TG en función del tiempo

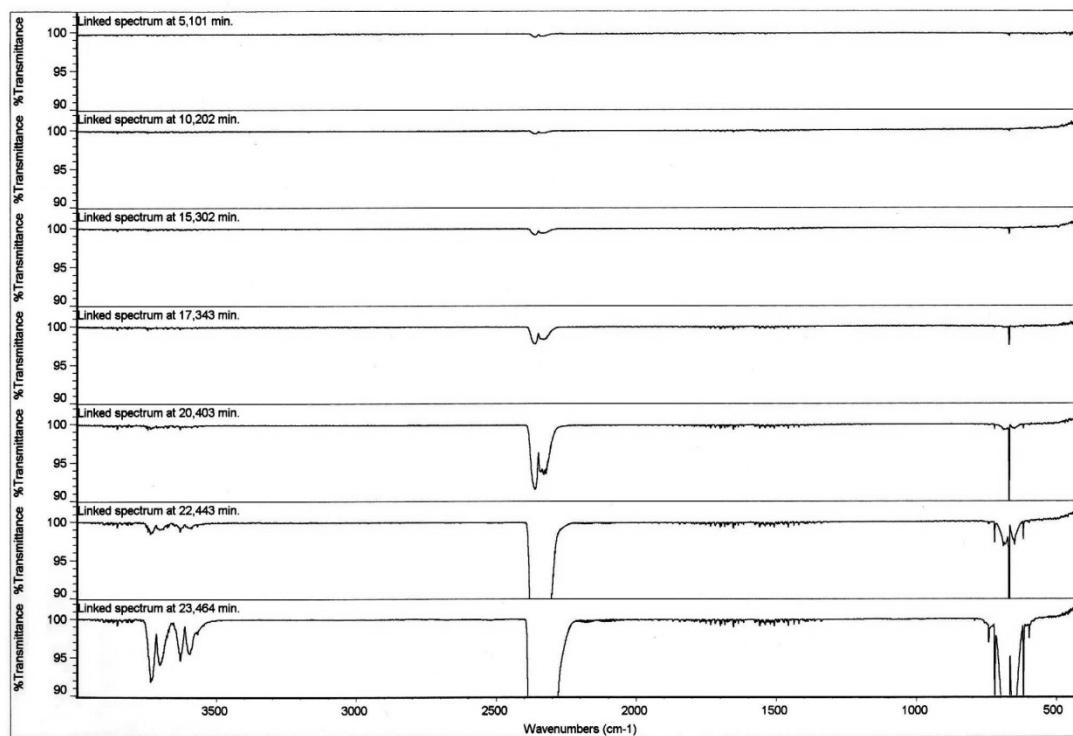


b) Curva de TG en función de temperatura

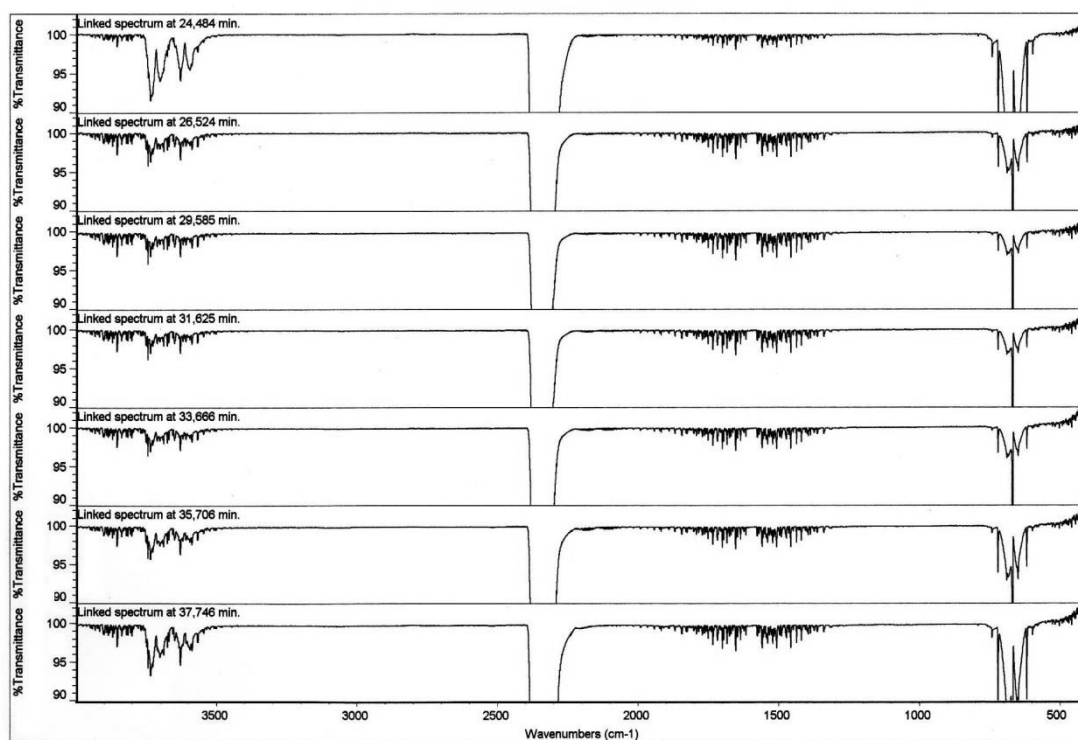


c) Selección de c) espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-4). Espectros seleccionados (5) y patrones de referencia (6)

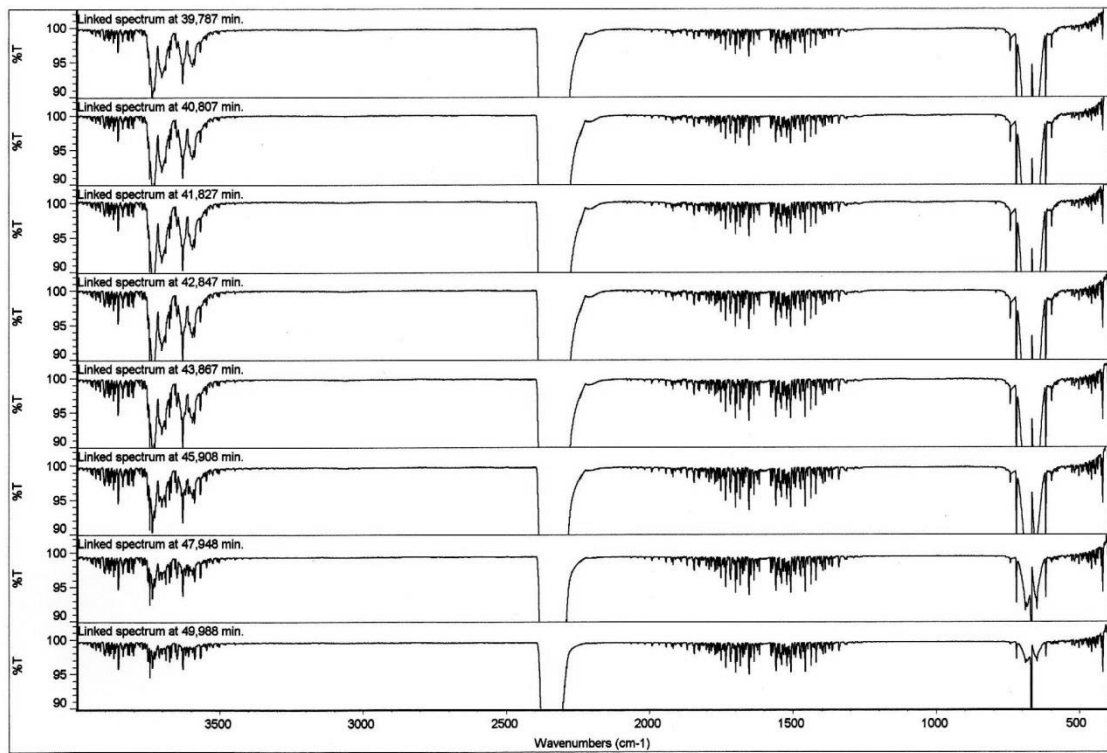
1)



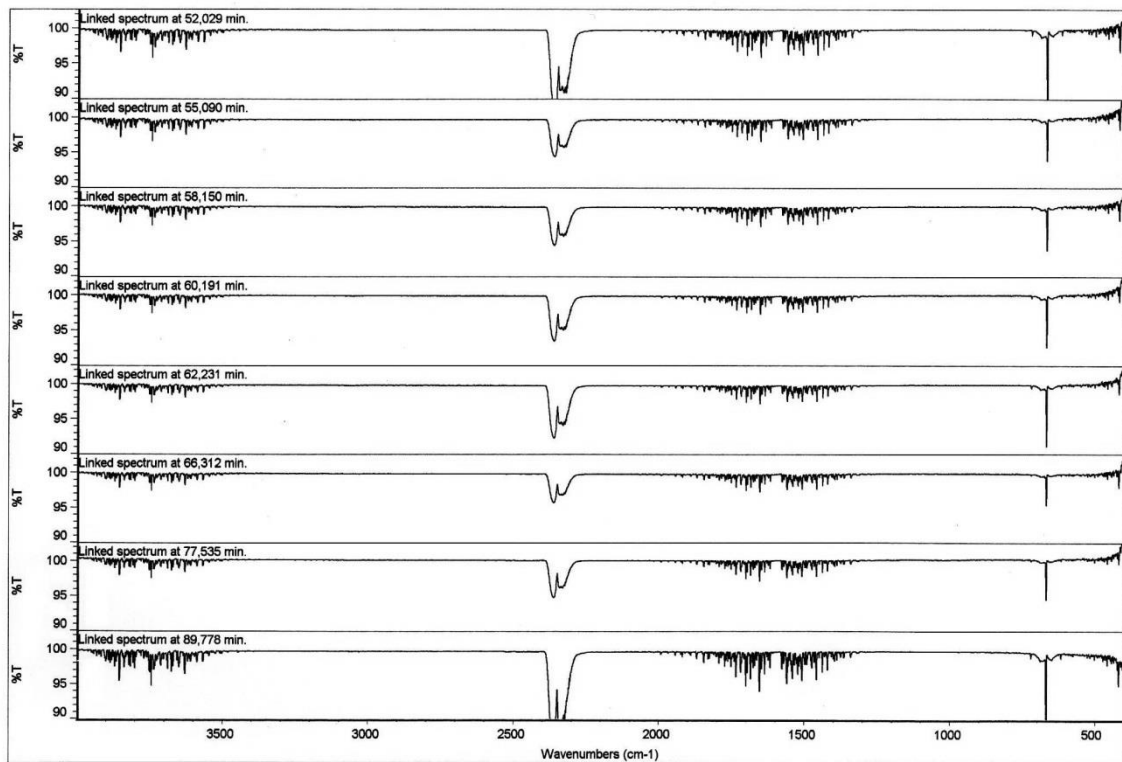
2)



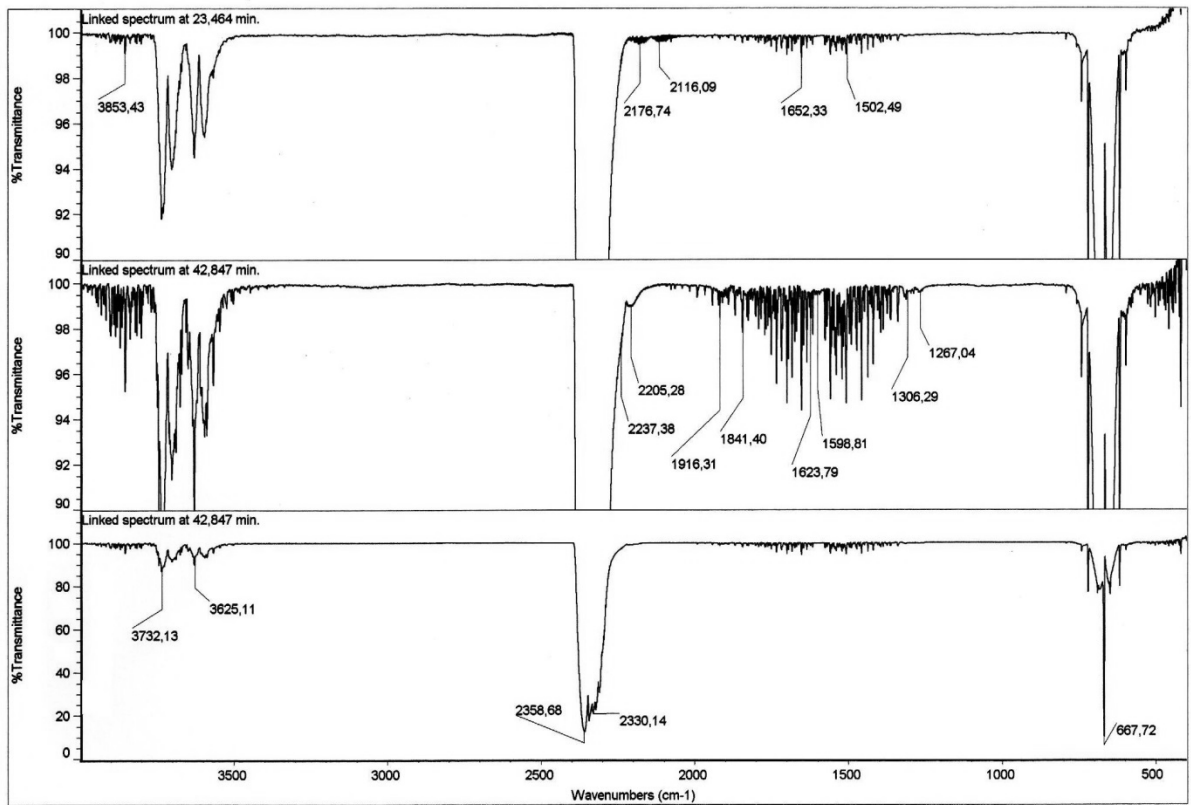
3)



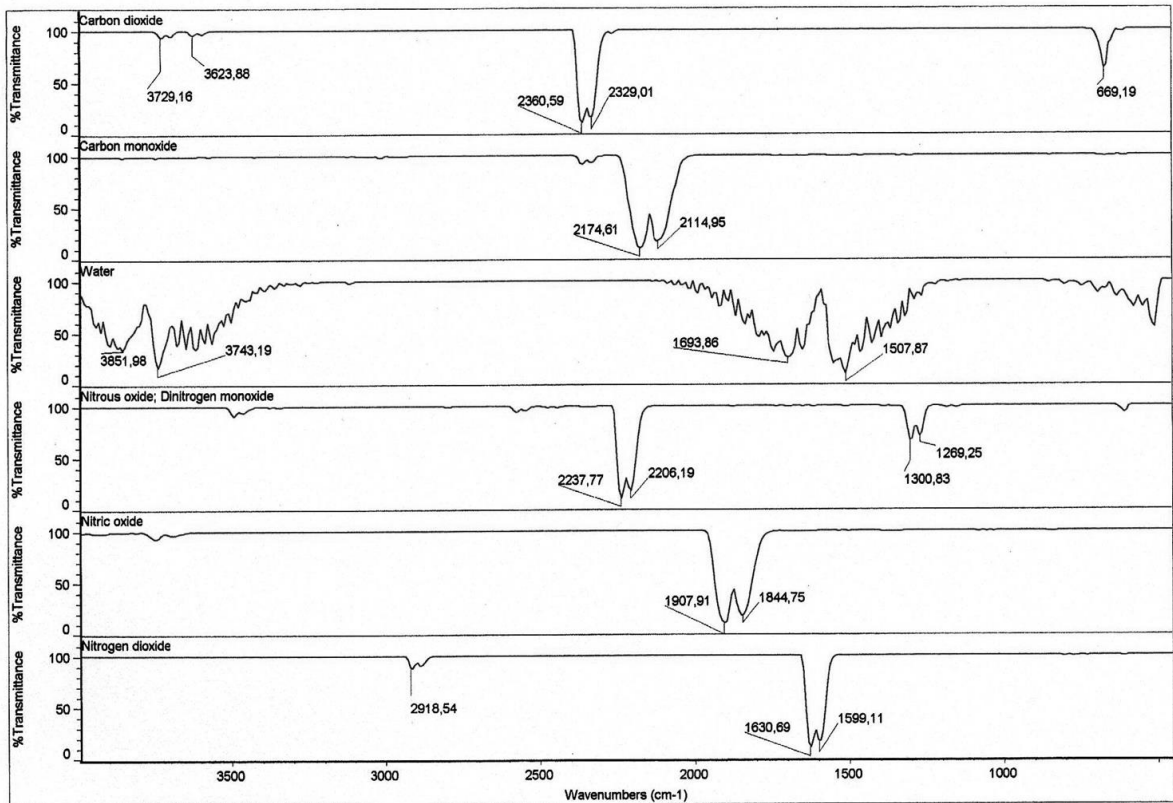
4)



5)



6)



## d) Resumen de los datos-TG y la interpretación de los resultados:

El compuesto 5M se descompone en tres etapas, en la primera puede apreciarse descarboxilación apreciable y pérdida del agua no coordinada. En una etapa posterior, se observa igualmente descarboxilación pero al mismo tiempo se produce emisión de gases nitrogenados, por lo que la muestra sufre una pirólisis. El compuesto deja un residuo del óxido metálico de un 19.32% (18.06% residuo de 2CuO).

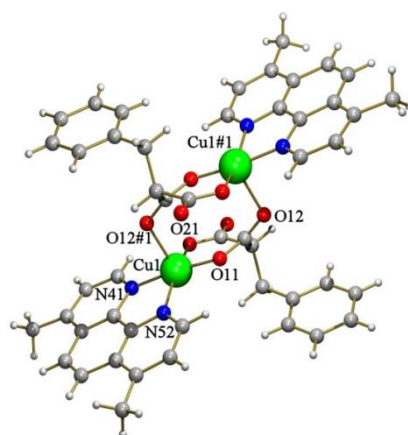
<b>etapa/ Residuo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>No. de espectros FT-IR</b>	<b>Pérdida de peso (exp.) %</b>	<b>Pérdida de peso (calc.) %</b>	<b>Gases o residuo</b>
1	110-310	6-29	9	57.995	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO(t)
2	310-515	29-48	12	22.289	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, NO
3	515-650	48-64	6	0.345	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
Residuo	~650	64	-	19.317	18.059	2CuO

## Compuesto 6M: [Cu(Bzmal)(4,7-DMphen)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

### Estudio Estructural

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas M1 y M6Se trata también de un compuesto que contiene moléculas complejas dinucleares centrosimétricas, aunque diferentes a las descritas para el compuesto anterior M5, dado que ahora el motivo de la dinuclearidad reside en puentes carboxilato tipo anti-sesgado, uno por cada ligando Bzmal (en vez de puentes O-monoatómico). En este compuesto **6M** la separación intermetálica en el complejo dinuclear es de 4.745(1)Å (figura M3 mientras que en **5M** era de sólo 3.369(5) Å. No obstante, el entorno de coordinación de los centros metálicos en **6M**es, también, de tipo 4+1 y contienen un oxígeno carboxilato como dador apical procedente del ligando Bzmal que queda al cobre(II) adyacente (ambos átomos de cobre(II) de la molécula está relacionados por la transformación #1 = -x,-y,-z+2). El entorno basal está constituido por dos dadores O del quelante Bzmal y dos dadores N de la diimina aromática 4,7-DMphen. El átomo de cobre(II) se desplaza 0.164(2) Å desde el plano medio basal de coordinación P(1) hacia el oxígeno apical. Los ángulos trans basales de coordinación conducen a un valor del parámetro de Addison  $\tau = 0.18$ , acorde con una moderada distorsión del plano medio basal P(1). El plano de la diimina aromática define con el plano medio basal de coordinación P(1) un ángulo diedro  $\epsilon$  de 6.29°, ligeramente inferior al referido para M5 (7.68°).

Lo más interesante en este compuesto es que en este compuesto no existe apilamiento- $\pi,\pi$  entre el anillo fenilo de Bzmal y el anillo quelato formado por el centro metálico y la diimina aromática. En el cristal, se forman cadenas multi-apiladas por una interacción- $\pi\pi$  donde se implican entre sí fenantrolinas adyacentes(relacionadas por la transformación -x,-y,1-z) a través de sus anillos-C6 ( $d_{c-c}=3.673$ Å,  $d_{\pi-\pi}=3.265$ Å, ángulo diedro entre planos de anillos apilados  $\alpha=0.00^\circ$  y ángulos de deslizamiento  $\beta=\gamma=27.26^\circ$ ) y el anillo-C6 de una con el anillo-N52 de otra ( $d_{c-c}=3.703$  Å,  $d_{\pi-\pi}=3.29$ Å, ángulo diedro entre planos de anillos apilados  $\alpha=2.28^\circ$  y ángulos de deslizamiento  $\beta=27.08^\circ$  y  $\gamma=27.19^\circ$ ).



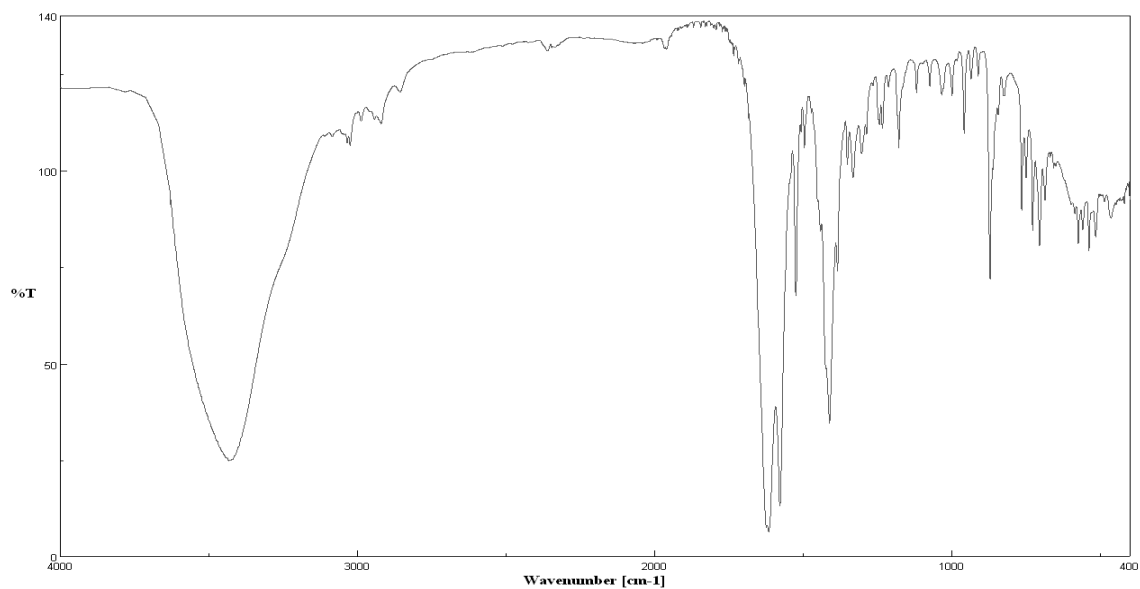
**Figura M3.** Unidad asimétrica de [Cu(Bzmal)(4,7-DMphen)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (agua no coordinada omitida).

**Tabla M6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto 6M: [Cu(Bzmal)(4,7-DMphen)]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O**

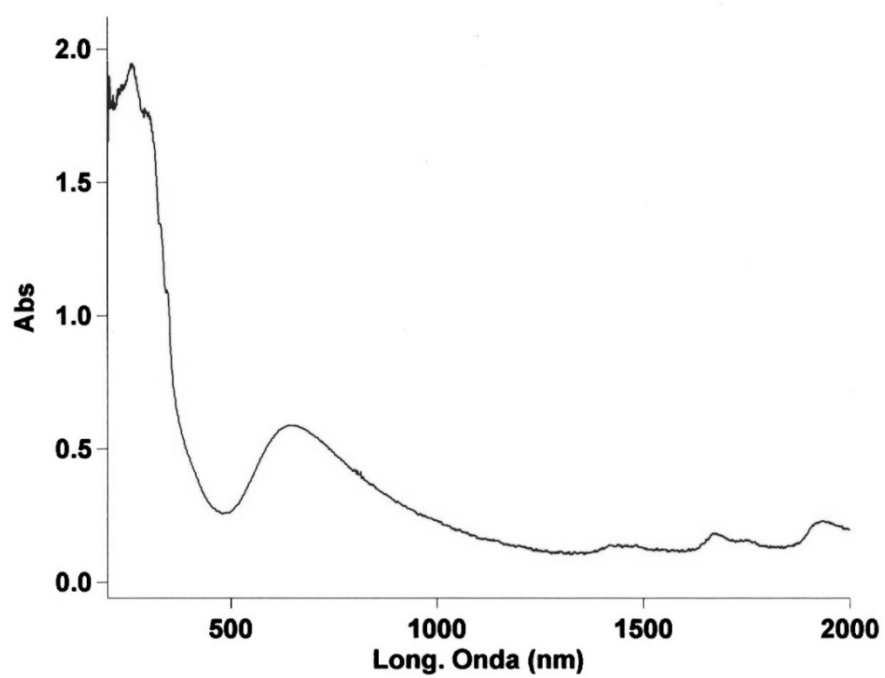
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(11)	1.928(3)	O(11)-Cu(1)-O(21)	95.54(13)	
Cu(1)-O(21)	1.929(3)	O(11)-Cu(1)-N(41)	172.61(13)	
Cu(1)-N(41)	1.994(4)	O(21)-Cu(1)-N(41)	91.07(14)	
Cu(1)-N(52)	2.010(4)	O(11)-Cu(1)-N(52)	91.33(14)	
Cu(1)-O(12)#1	2.290(3)	O(21)-Cu(1)-N(52)	161.66(16)	
Cu(1)-Cu(1)#1	4.7449(12)	N(41)-Cu(1)-N(52)	81.39(15)	
		O(11)-Cu(1)-O(12)#1	89.27(12)	
		O(21)-Cu(1)-O(12)#1	102.65(13)	
		N(41)-Cu(1)-O(12)#1	92.51(13)	
		N(52)-Cu(1)-O(12)#1	94.40(14)	
#1 -x,-y,-z+2				
D-H...A	d(D-H)	d(H... A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)#2	0.85	2.03	2.870(5)	169.3
O(1)-H(1B)...O(22)#3	0.85	2.38	3.180(6)	156.5
#2 x, y+1, z-1 #3 -x+1, -y, -z+1				

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(4,7\text{-DMphen})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$



Espectro electrónico  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(4,7\text{-DMphen})]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

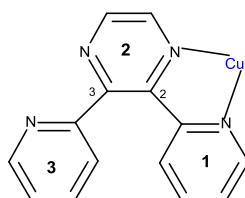




## Compuesto 7M: [Cu(Bzmal)(2,3-bppz)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O

### Estudio Estructural

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas M7 y M8. Se trata de un compuesto molecular donde el cobre(II), una vez más, adopta una coordinación tipo 4+1. El entorno basal de coordinación, que aporta los cuatro dadores más próximos al centro metálico, está satisfecho por los ligandos Bzmal y 2,3-bppz que actúan como quelantes bidentados (ver figura M4). El átomo metálico está desplazado 0.180 Å desde el plano medio basal de coordinación P(1) hacia el ligando aqua apical. Los ángulos trans-basales de coordinación conducen a un valor del parámetro de Addison  $\tau=0.13$ . La disustitución en *orto* del anillo pirazina con dos anillos piridina, representa un factor estérico lo suficientemente determinante como para impedir la coplanariedad de los tres anillos aromáticos de este heterociclo nitrogenado. En la estructura de este compuesto **7M** debe apreciarse que 2,3-bppz se comporta como un ligando 2,2'-bpy que contiene, como sustituyente, un grupo piridínico adicional sobre el anillo de pirazina:



Esquema de 2,3-bis(2-piridil)(pirazina) comportándose como ligando 2,2'-bpy

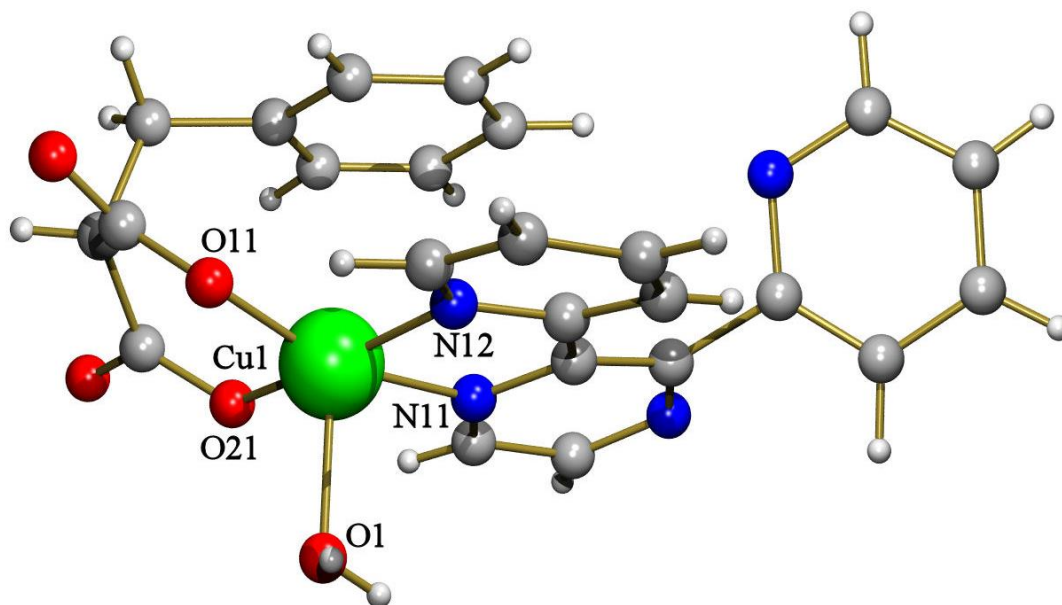
De acuerdo con la numeración de anillos apuntada en la fórmula anterior, para el heterociclo nitrogenado, es interesante notar que el ángulo diedro entre los anillos 1 y 2 implicados en la quelación de un átomo de cobre(II) es de 13.95°. Los planos del anillo 1 (piridínico) y el anillo 2 (pirazínico) definen con el plano medio basal de coordinación ángulos diedros de 9.43° y 13.47°, respectivamente. En claro contraste, el anillo piridínico 3 (no implicado en la coordinación) y el anillo pirazínico definen un ángulo diedro mucho más abierto que los anteriores, de 68.31°. Una consecuencia importante del factor estérico asociado a la disposición en *orto* entre los anillos piridina y el anillo pirazínico de 2,3-bppz es que su coordinación al cobre(II) sólo permite la formación de un anillo quelato de cinco miembros, lo que restringe la función quelante de 2,3-bppz a un papel similar al de 2,2'-bpy. En consecuencia, la distancia entre los dadores N11 y N12 del compuesto **7M** es de sólo 2.599 Å, mientras que la separación entre los potenciales dadores N14 y N15 en sus anillos (alejados de la coplanariedad) es de 3.317 Å. El comportamiento del quelante bidentado 2,3-bppz como una 2,2'-bpy (monosustituida) permite, una vez más, la interacción- $\pi,\pi$  intramolecular entre el anillo aromático de Bzmal y el anillo quelato formado por el cobre(II) y 2,3-bppz, con los siguientes parámetros:  $d_{c-c}$  3.578 Å,  $d_{\pi-\pi}$  3.27 Å, ángulo diedro entre anillos apilados  $\alpha = 0.80^\circ$ , ángulos de deslizamiento  $\beta$  o  $\gamma = 23.56^\circ$  ó  $24.28^\circ$ .

**Tabla M7. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 7M, 8M y 9M**

Compuesto	7M (C-405)	8M (C-686)	9M (C-6879)
Fórmula empírica	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Peso molecular	526.00	485.94	388.84
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71069
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1 (No. 2)	P21/c	P-1
<i>a</i> (Å)	9.3166(2)	8.014(5)	7.455(5)
<i>b</i> (Å)	10.8615(2)	10.985(5)	10.047(5)
<i>c</i> (Å)	11.2251(2)	23.570(5)	10.9926(5)
$\alpha$ (°)	80.5980(10)	90	71.430(5)
$\beta$ (°)	86.5870(10)	96.645(5)	86.238(5)
$\gamma$ (°)	89.7710(10)	90	81.256(5)
Volumen(Å <sup>3</sup> )	1118.63(4)	2061.0(17)	766.6(7)
<i>Z</i>	2	4	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.562	1.566	1.685
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.027	1.114	1.466
<i>F</i> (000)	542	1004	400
Datos / restricciones / Parámetros	6819 / 0 / 316	3776 / 0 / 280	3411 / 0 / 217
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.030	1.060	1.060
Índice R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0881	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0671	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1083
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	1.198 y -0.480	0.334 y -0.350	1.008 y -0.378

**TablaM8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto 7M: [Cu(Bzmal)(2,3-bpypz)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O**

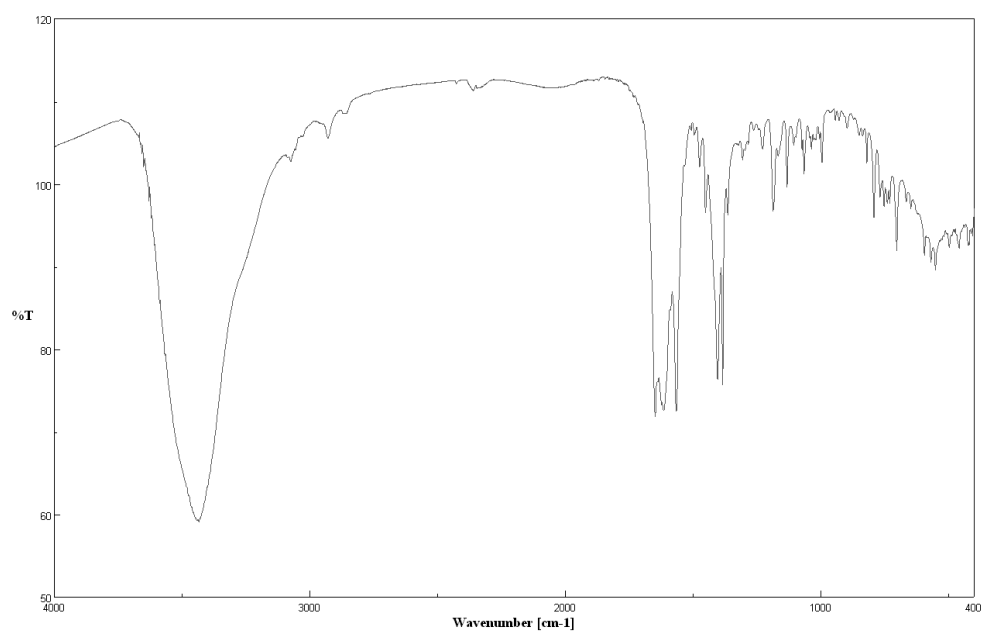
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(21)	1.9056(11)	O(21)-Cu(1)-O(11)	93.45(5)	
Cu(1)-O(11)	1.9181(11)	O(21)-Cu(1)-N(11)	90.19(5)	
Cu(1)-N(11)	2.0015(13)	O(11)-Cu(1)-N(11)	171.57(5)	
Cu(1)-N(12)	2.0096(13)	O(21)-Cu(1)-N(12)	163.70(5)	
Cu(1)-O(1)	2.2280(11)	O(11)-Cu(1)-N(12)	93.86(5)	
		N(11)-Cu(1)-N(12)	80.75(6)	
		O(21)-Cu(1)-O(1)	100.45(5)	
		O(11)-Cu(1)-O(1)	92.99(4)	
		N(11)-Cu(1)-O(1)	93.81(5)	
		N(12)-Cu(1)-O(1)	93.70(5)	
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2)	0.80	1.93	2.7182(17)	170.5
O(1)-H(1B)...O(22)#1	0.79	1.94	2.7209(16)	170.4
O(2)-H(2A)...O(12)#2	0.81	2.03	2.8398(19)	170.1
O(2)-H(2B)...O(12)#3	0.73	2.08	2.7922(18)	166.9
#1 -x, -y+1, -z+1 #2 x+1, y, z #3 -x, -y, -z+1				



**Figura M4. Complejo en la unidad asimétrica del cristal de**  
**[Cu(Bzmal)(2,3-bppz)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O.**

*Propiedades (Espectro FT/IR)*

Espectro FT-IR de [Cu(Bzmal)(2,3-bppz)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O



## Compuesto 8M: [Cu(Bzmal)(2,2'-bprmd)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O

### Estudio Estructural

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas M7 y M9. Se trata de un complejo mononuclear donde la coordinación del cobre(II) es de tipo 4+1. Los cuatro dadores más próximos al metal son dos oxígenos aportados por el quelante bidentado Bzmal y dos átomos de nitrógeno aportados por el ligando 2,2'-bprmd que, en este compuesto, actúa de modo claramente similar a un ligando 2,2'-bpy. El átomo metálico se desplaza 0.15 Å desde el plano medio basal de coordinación P(1) hacia el ligando agua (apical). Los ángulos trans-basales de coordinación conducen a un valor del parámetro de Addison  $\tau=0.03$ , poniendo de manifiesto su muy escasa distorsión respecto a su coplanariedad (ver figura M5). El ángulo diedro  $\varepsilon$  definido por el plano medio basal P(1) y el plano del ligando 2,2'-bprmd es de 6.23°. De acuerdo con la función tipo 2,2'-bpy y la ausencia de sustituyentes en el heterociclo 2,2'-bprmd, en este compuesto 8M se observa, una vez más, la interacción de apilamiento, intramolecular entre el anillo aromático de Bzmal y el anillo quelato formado por 2,2'-bprmd y el cobre(II). Los datos que cuantifican esta interacción pi-pi son:  $d_{c-c}=3.425\text{Å}$ ,  $d_{\pi-\pi}=3.26\text{Å}$ , ángulo diedro entre anillos apilados  $\alpha=2.62^\circ$  y ángulos de deslizamiento  $\beta$  o  $\gamma=16.65^\circ$  ó  $18.72^\circ$ .

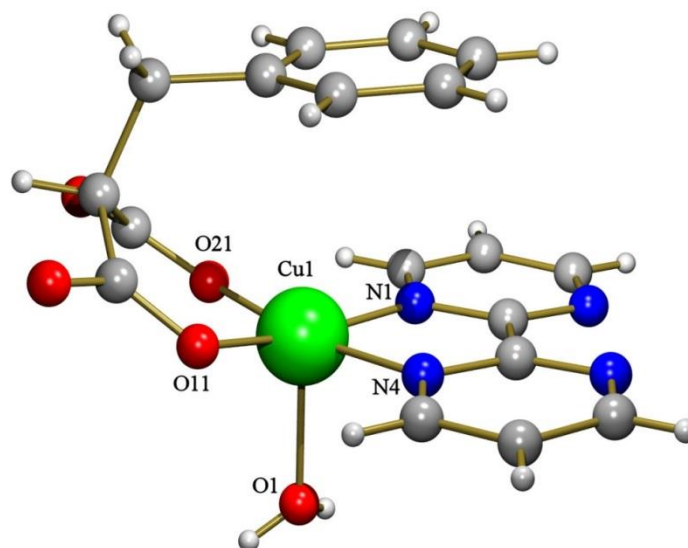


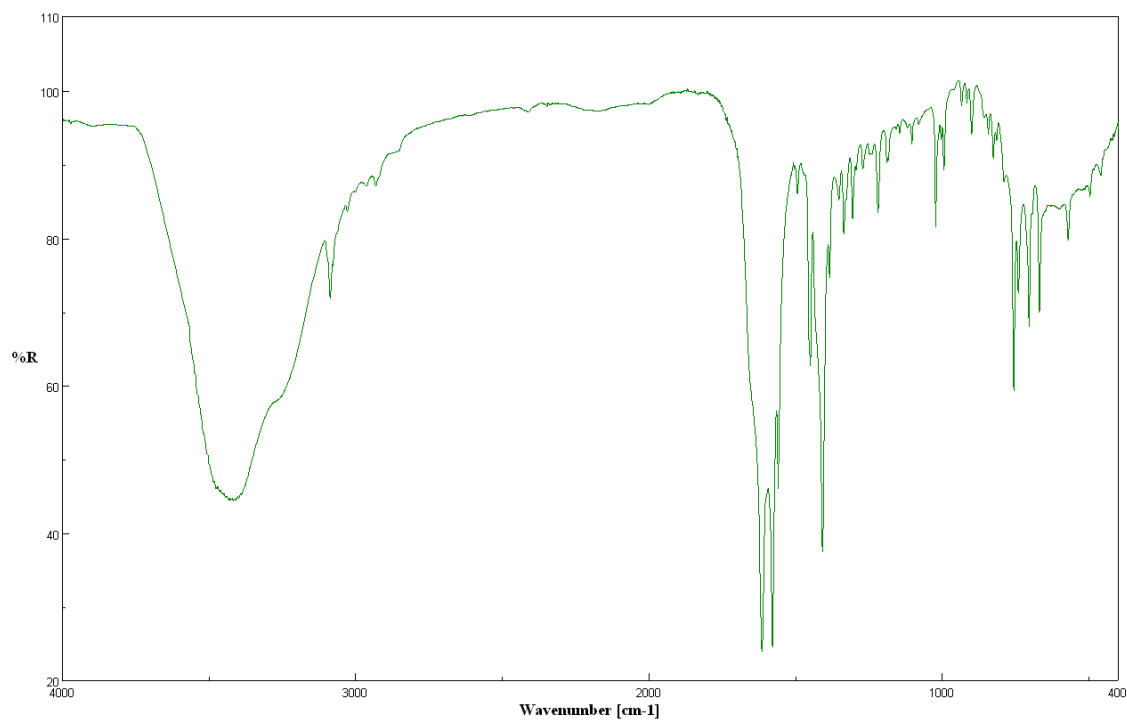
Figura M5. Unidad asimétrica de [Cu(Bzmal)(2,2'-bprmd)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O (se omite agua no coordinada).

**TablaM9. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto 8M: [Cu(Bzmal)(2,2'-bprmd)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O**

Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(21)	1.9142(15)	O(21)-Cu(1)-O(11)	92.82(6)
Cu(1)-O(11)	1.9269(17)	O(21)-Cu(1)-N(1)	91.54(7)
Cu(1)-N(1)	1.999(2)	O(11)-Cu(1)-N(1)	168.22(7)
Cu(1)-N(4)	2.0120(18)	O(21)-Cu(1)-N(4)	170.13(7)
Cu(1)-O(1)	2.2277(17)	O(11)-Cu(1)-N(4)	93.64(7)
		N(1)-Cu(1)-N(4)	80.73(7)
		O(21)-Cu(1)-O(1)	96.34(7)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	99.79(6)
		N(1)-Cu(1)-O(1)	90.59(6)
		N(4)-Cu(1)-O(1)	89.91(7)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)#1	0.84	1.95	2.786(2)	172.6
O(1)-H(1A)...O(21)#1	0.84	2.62	3.210(2)	127.9
O(1)-H(1B)...O(2)#1	0.82	2.01	2.811(2)	168.3
O(2)-H(2A)...O(3)	0.83	1.90	2.736(2)	175.7
O(2)-H(2B)...O(22)#2	0.81	1.90	2.708(2)	172.3
O(3)-H(3A)...O(4)#3	0.82	2.06	2.877(2)	171.2
O(3)-H(3B)...O(12)#4	0.82	1.98	2.797(2)	179.0
O(4)-H(4A)...O(2)#1	0.83	1.98	2.800(2)	172.2
O(4)-H(4B)...O(11)	0.83	2.09	2.911(2)	168.3

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

*Propiedades*Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(2,2' \text{-bprmd})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 

**Compuesto 9M: [Cu<sub>2</sub>(Bzmal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>- 2,2'-bprmd)]·4H<sub>2</sub>O**

*Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas M7 y M10. Se trata de moléculas complejas dinucleares centrosimétricas donde el motivo dinucleante es la función puente del ligando 2,2'-bprmd. Cada centro metálico adopta una coordinación 4+1 muy similar a la descrita para el compuesto **8M**. En este caso, el entorno basal lo integran dos dadores O del quelante Bzmal y otros dos dadores del quelante dinucleante 2,2'-bprmd, que hace de puente entre dos centros metálicos comportándose como si se tratara de un ligando 2,2'-bpy para cada uno de ellos. El átomo metálico está desplazado 0.092 Å desde el plano basal de coordinación P(1) hacia el ligando aqua (apical) (ver figura M6). Los ángulos trans-basales de coordinación conducen a un valor del parámetro de Addison  $\tau = 0.06$  (0.03 en **8M**). La distancia intermetálica en la molécula compleja dinuclear es de 5.431(3) Å. Aunque la menor separación entre átomos metálicos vecinos en el cristal es de 3.686(3) Å, como consecuencia de la asociación de moléculas adyacentes a través de enlaces de hidrógeno que implican a los ligandos aqua y átomos de O(carboxilato) como aceptores. El ángulo diedro definido entre el plano del ligando 2,2'-bprmd y el plano medio basal de coordinación P(1) es de sólo 2.73° (6.23° en el compuesto **8M**). Un aspecto sorprendente de este compuesto es la total ausencia de interacciones- $\pi$ - $\pi$ , incluidas por supuesto aquellas que pudieran vincular el anillo aromático de cada Bzmal con el anillo quelato de Cu(II) y el correspondiente semi-ligando 2,2'-bprmd. Las razones por las cuales esto último no ocurre pueden estar relacionadas con varias circunstancias, entre las que cabe considerar la influencia de los dos centros metálicos sobre los niveles electrónicos del ligando quelante-puente 2,2'-bprmd y/o la asociación por enlaces de hidrógeno que implican a los ligandos aqua apicales y a oxígenos de malonato. Estas interacciones generan capas 2D (paralelas al plano ab del cristal) que orientan los anillos aromáticos de Bzmal hacia sus superficies externas. La superposición de tales estructuras macromoleculares, en el sentido del eje c, generan canales hidrofóbicos que albergan *cuartetos* de moléculas de agua no coordinada, asociadas entre sí, con sus átomos de oxígeno en los vértices de tales paralelogramos.



**Tabla M10. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto 9M: [Cu<sub>2</sub>(Bzmal)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>- 2,2'-bprmd)]·4H<sub>2</sub>O**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(21)	1.9142(19)	O(21)-Cu(1)-O(11)	92.76(9)	
Cu(1)-O(11)	1.929(2)	O(21)-Cu(1)-N(2)	173.59(8)	
Cu(1)-N(2)	2.021(2)	O(11)-Cu(1)-N(2)	93.34(9)	
Cu(1)-N(1)	2.032(2)	O(21)-Cu(1)-N(1)	91.51(9)	
Cu(1)-O(1)	2.366(2)	O(11)-Cu(1)-N(1)	169.84(8)	
Cu(1)-O(11)#1	2.821(2)	N(2)-Cu(1)-N(1)	82.15(9)	
Cu(1)-Cu(1)#1	3.6858(17)	O(21)-Cu(1)-O(1)	95.11(8)	
Cu(1)-Cu(1)#2	5.431(3)	O(11)-Cu(1)-O(1)	105.36(8)	
		N(2)-Cu(1)-O(1)	85.19(8)	
		N(1)-Cu(1)-O(1)	83.42(8)	
		O(21)-Cu(1)-O(11)#1	97.94(8)	
		O(11)-Cu(1)-O(11)#1	79.93(8)	
		N(2)-Cu(1)-O(11)#1	81.18(8)	
		N(1)-Cu(1)-O(11)#1	90.35(8)	
		O(1)-Cu(1)-O(11)#1	165.68(6)	
#1 -x+1, -y+1, -z #2 -x, -y+1, -z				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)#3	0.81	1.98	2.776(3)	169.2
O(1)-H(1B)...O(12)#4	0.82	1.98	2.791(3)	171.9
O(2)-H(2A)...O(3)#5	0.89	1.88	2.723(4)	157.8
O(2)-H(2B)...O(12)	0.86	2.45	3.266(3)	160.6
O(2)-H(2B)...O(11)	0.86	2.47	3.115(3)	132.5
O(3)-H(3A)...O(2)	0.88	1.95	2.822(4)	171.8
O(3)-H(3B)...O(22)#1	0.86	2.19	3.041(3)	168.6
O(3)-H(3B)...O(21)#1	0.86	2.41	3.064(4)	132.8
#1 -x+1, -y+1, -z #2 -x, -y+1, -z #3 -x+1, -y, -z #4 x-1, y, z #5 -x+1, -y+1, -z+1				

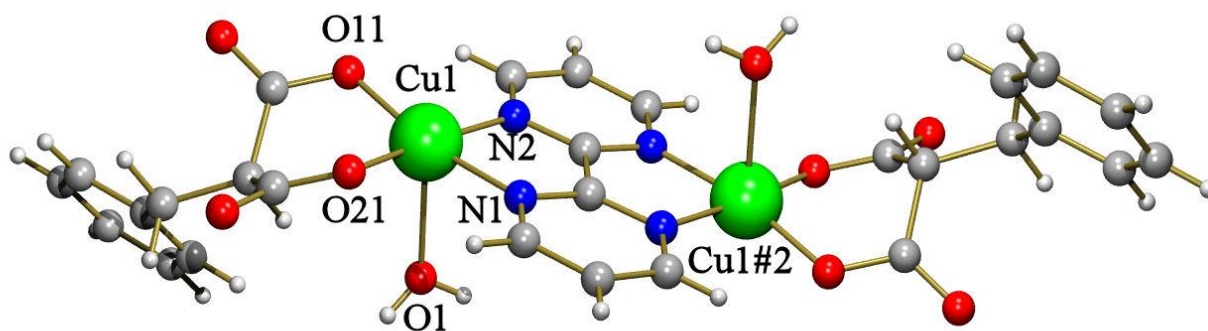
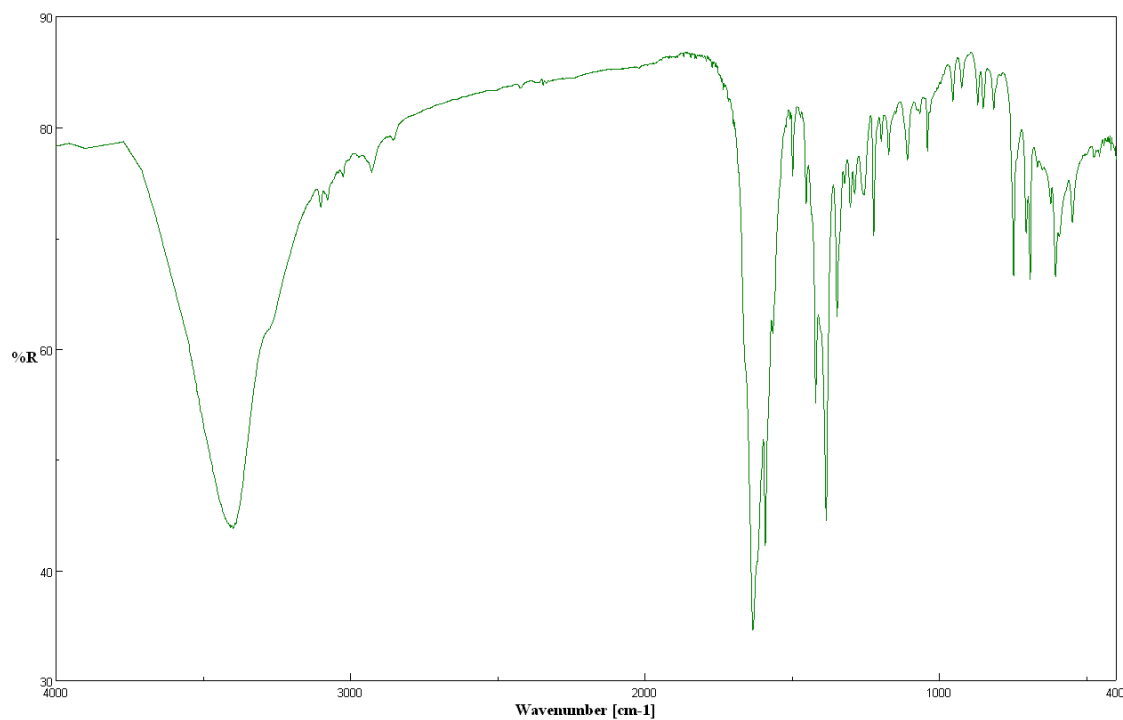


Figura M6. Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(\text{Bzmal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-}2,2'\text{-bprmd})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (se omiten las moléculas de agua no coordinada).

### Propiedades

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(\text{Bzmal})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_2\text{-}2,2'\text{-bprmd})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$



### Consideraciones generales sobre los complejos conteniendo bencilmalonato como quelante no nitrogenado.

A la vista de los resultados estructurales presentados para los complejos **4M** a **9M** y de los análogos descritos en la *Communication de Inorganic Chemistry* (Anexo M2) se debe abordar la interesante cuestión de cuando y como es posible el apilamiento intramolecular entre la parte aromática del sustituyente bencilo de Bzmal y el anillo quelato  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - ( $\alpha, \alpha'$ -diimina aromática). Además, se pueden plantear otras cuestiones; por ejemplo, si existe o no alguna correlación de esta interesante interacción con la conformación del anillo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -malonato. A este respecto, la tabla M11 aporta los parámetros de tales interacciones- $\pi, \pi$ , dónde las hay, así como comentarios adicionales entre los que se destaca la conformación del anillo  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -malonato. Los datos revelan que tal interacción de apilamiento se produce, en todos los casos, con distancias entre planos entre anillos apilados 3.2 a 3.4 Å, con ángulo diedro entre planos medios de tales anillos  $\alpha$  siempre inferior a  $10^\circ$  (y normalmente inferior a  $4^\circ$ ) y con ángulos de deslizamiento entre tales anillos,  $\beta$  o  $\gamma$ , normalmente entre  $10$  y  $20^\circ$  (con excepción de **7M**, donde estos ángulos son próximos a  $25^\circ$ ). Evidentemente esta interacción- $\pi, \pi$  no existe en el compuesto **4M**, dado que no es posible la quelación de 4,4'-bpy a un mismo centro metálico. Tampoco existe en **6M**, derivado de 4,7-DMphen, lo que probablemente deba atribuirse a que su dinuclearidad es debida a la función puente-O, O' de un grupo carboxilato de Bzmal con modo *sin-sesgado*. Este modo deja un centro muy próximo al plano del grupo carboxilato puente, mientras que el otro queda significativamente alejado de este plano. Esta característica del compuesto **6M** contrasta con lo establecido para el compuesto **5M**, donde la dinuclearidad está motivada por un grupo carboxilato, O-monoatómico puente de cada quelante Bzmal. En este compuesto la interacción- $\pi, \pi$  bencilo-(anillo quelato) arroja unos parámetros de apilamiento excelentes y la diimina quelante es 5,5'-DMbpy. Parece evidente que los grupos metilo de esta diimina no perturban el referido apilamiento. Otro tanto debiera esperarse de 4,7-DMphen, pero en **6M** esta diimina sólo conduce a la formación de cadenas multiapiladas, donde la parte aromática de Bzmal no participa, sino que se apilan diiminas de moléculas adyacentes, que se suceden a lo largo de la cadena.

Estas consideraciones refuerzan la idea de que la ausencia de apilamiento entre el anillo de Bzmal y el anillo quelato  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -(4,7-DMphen) debe relacionarse con el tipo de grupo carboxilato puente (no monoatómico). La sensibilidad de el apilamiento intramolecular bencilo/diimina quelante parece apreciarse en la estructura del compuesto **7M**, donde la función quelante bidentada de 2,3-bppz, como 2,2'-bpy sustituida, conduce a ángulos de deslizamiento entre anillos apilados próximos a  $25^\circ$ . Los datos disponibles son insuficientes para concluir si esto se debe al factor estérico del anillo piridínico no coordinado al cobre(II) o a su influencia como grupo electrón atrayente sobre el anillo pirazínico de 2,3-bppz. Particular interés tiene comparar los datos de la tabla M11 para los compuestos **8M** y **9M**, ambos derivados de 2,2'-bprmd. En el compuesto **8M** este heterociclo actúa esencialmente como 2,2'-bpy y produce la esperada interacción- $\pi, \pi$  entre la parte aromática de Bzmal y el anillo quelato

de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con este heterociclo nitrogenado. Por el contrario, el compuesto **9M** carece de esta interacción y los datos disponibles sólo permiten atribuirlo a la función puente del heterociclo 2,2'-bprmd como quelante de dos centros metálicos.

La bibliografía estructural de quelatos de  $\text{Cu}(\text{II})$  (o de otros iones metálicos) con ligandos tipo malonato es muy abundante y permite apreciar la considerable flexibilidad de estos anillos quelato, que puede resumirse en cuatro tipos. Prestando atención a la disposición de los dos donadores oxígeno y los dos átomos de carbono (carboxilato), con frecuencia, se observa que el anillo quelato metal-malonato (de seis miembros) adopta una conformación tipo *bote*. De este modo deriva la conformación tipo *sobre*, donde el metal se sitúa casi coplanar con los grupos carboxilato, mientras que el C-central (no carboxilato) se desvía de ese plano. Son también bastante frecuentes con conformaciones tipo *bote distorsionado* y con conformaciones tipo *silla*, análogas a la conformación más estable de un anillo tipo ciclohexano. La tabla M11 muestra que en todos los compuestos incluidos en ella, la conformación del anillo cobre(II)-malonato es tipo *bote*, con la única excepción del compuesto **6M**, en donde se aprecia cierta distorsión de esta conformación. Particular interés tiene notar que la conformación tipo *bote* del anillo cobre(II)-malonato es bien parecida para los compuestos **8M** y **9M**. Las desviaciones del átomo de cobre(II) y del carbono no carboxilato, con respecto al plano medio, definido por sendos oxígenos carboxilato coordinados y sendos carbonos carboxilato, es notable en ambos casos. En consecuencia, *no se observa correlación entre la conformación de los anillos cobre(II)-malonato y la ausencia de la interacción  $\pi,\pi$  entre el anillo aromático de Bzmal y el anillo quelato cobre-( $\alpha,\alpha'$ -diimina aromática)*. La referida flexibilidad de los anillos quelato metal(II)-malonato se pone, además, de manifiesto en las estructuras de los compuestos **1M** tipo *bote*, **2M** tipo *bote distorsionado* y **3M** tipo *sobre*, descritos en la parte 4.1 de esta Memoria.

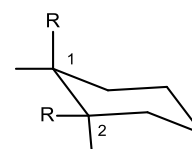
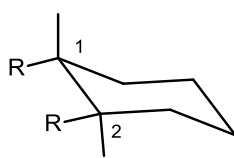
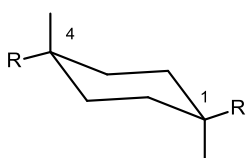
**TABLA M11.** Datos relativos a interacciones- $\pi,\pi$  intramoleculares tipo bencilo/anillo quelato  $\text{Cu}^{\text{II}}-(\alpha,\alpha'$ -diimina aromática), presentes o ausentes en complejos de cobre(II) con bencilmalonato y heterociclos nitrogenados aromáticos. Nota: Excepto en **4M** (derivado de 4,4'-bpy), cada heterociclo nitrogenado forma uno (**A,B**, 5-M-8M) o dos (**9M**) anillos quelato tipo  $\text{Cu}(\text{II})-(\alpha,\alpha'$ -diimina aromática).

Compuesto	$d_{\text{c-c}}$ (Å)	$d_{\pi-\pi}$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ y/o $\gamma$ (°)	Comentario
<b>A *</b>	3.51	3.41	8.2	10.7 / 16.4	También apilamiento entre anillos piridina/piridina inter-molecular. Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> .
<b>B **</b>	2.49	3.38	2.1	13.9 / 15.5	También apilamiento bencilo/bencilo inter-molecular. Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> .
<b>4M</b>	No	No	No	No	Carece de anillo quelato cobre(II)-diimina aromática. Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> .
<b>5M</b>	3.30	3.21	3.6	11.4 / 14.3	Dinuclear por puentes O-monoatómico. Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> .
<b>6M</b>	No	No	No	No	Dinuclear, con puentes carboxilato-sin, segado. Si apilamiento intermolecular. Anillo Cu-malonato tipo <i>botedistorsionado</i> .
<b>7M</b>	3.58	3.27	0.8	23.6 / 24.3	Mononuclear, con 2,3-bpyz, actuando como 2,2'-bpy sustituida. Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> .
<b>8M</b>	3.43	3.26	2.6	16.7 / 18.7	Mononuclear, con 2,2'-bprmd actuando como 2,2'-bpy (no sustituida). Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> : Cu + 0.524 Å, C +0.402 Å.
<b>9M</b>	No	No	No	No	Dinuclear con puentes $\mu_2$ -(2,2'-bprmd) entre dos Cu(II). Anillo Cu-malonato tipo <i>bote</i> : Cu + 0.636 Å, C +0.691 Å.

\*  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . \*\*  $[\text{Cu}(\text{Bzmal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**5. RESULTADOS SOBRE COMPUESTOS CONTENIENDO EL QUELANTE  
TRANS-1,4-CICLOHEXANODIAMINOTETRAACETATO, 1,4-CDTA.**

Conforme lo expuesto entre los objetivos de esta Tesis doctoral, la utilización del quelante *trans*-1,4-ciclohexanodiaminotetraacetato(4-) o 1,4-CDTA ha estado motivada por la ausencia completa de antecedentes estructurales así como por su presumible carácter dinucleante, como quelante puente y por su valor comparado con la abundante información estructural, que, sobre el ácido *trans*-1,2-H<sub>4</sub>CDTA y sus complejos, recoge la base CSD. Los isómeros *trans*-disustituídos de ciclohexano (ch) contienen los dos sustituyentes de la misma categoría, es decir, ambos axiales o ambos ecuatoriales. También es bien sabido, que el quelante *trans*-1,2-H<sub>4</sub>CDTA produce quelatos más estables que el *cis*-1,2-H<sub>4</sub>CDTA, dado que este último contiene las agrupaciones iminodiacetato, una como sustituyente axial y otra como sustituyente ecuatorial.



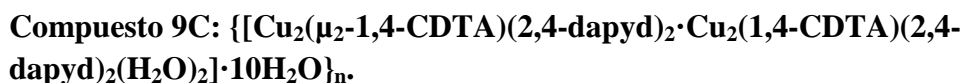
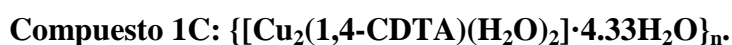
*trans*-1(e),4(e)-R<sub>2</sub>ch    *trans*-1(e),2(e)-R<sub>2</sub>ch    *cis*-1(a),2(e)-R<sub>2</sub>ch

En este punto de la Memoria se incluyen cuatro partes (5.1 a 5.4) donde se agrupan derivados de 1,4-CDTA con una racional afinidad. En primer lugar (5.1) se describe el “complejo binario” (es decir el bis-quelato de Cu(II) con *trans*-1,4-CDTA) junto con una serie de complejos con mezcla de ligandos, que incorporan un N-heterocíclico del coligando a cada centro metálico. Se sigue (5.2) con un grupo de compuestos donde el (o los) coligando(s) aporta(n) dos dadores N-heterocíclicos a cada centro metálico. Otro apartado (5.3) incluye derivados de las bases pirimidínicas citosina (Hcyt) e isocitosina (Hicyt) como coligandos del Cu(II) quelado por 1,4-CDTA o también por otros quelantes tridentados tipo iminodiacetato. Finalmente (5.4) se aportan resultados estructurales de complejos conteniendo la especie diprotonada *trans*-1,4-H<sub>2</sub>CDTA(2-) y cationes divalentes (M = Co, Zn o Cd) distintos de Cu(II).

Los nuevos compuestos, descritos en esta Parte 5, se numeran con dígitos seguidos de la letra C (1C-25C), en alusión al quelante *trans*-1,4-CDTA. La estructura cristalina del ácido *trans*-1,4-H<sub>4</sub>CDTA se incluye en el artículo, reproducido como parte del epígrafe 5.4.

### 5.1 Quelatos de cobre(II) con *trans*-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo coligandos que aportan un dador N-heterocíclico a cada centro metálico.

En este epígrafe se describen las estructuras moleculares y/o cristalinas del compuesto binario de Cu(II) con *trans*-1,4-CDTA (5.1a) y de un grupo de compuestos ternarios que contienen Cu(II), *trans*-1,4-CDTA y un coligando capaz de aportar un dador N-heterocíclico a cada centro metálico (5.1b y 5.1c). Los compuestos aquí considerados tienen las fórmulas que se indican a continuación:





### 5.1.a. Compuesto binario de cobre(II) y trans-1,4-CDTA.

#### Compuesto 1C: $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 4.33\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas C1, C2 y C3. La figura C1 muestra la estructura de este compuesto, que es de naturaleza polímera y contiene dos centros metálicos no equivalentes. De ella se desprende que ambos centros de cobre(II) tienen un entorno de coordinación tipo 4+1, es decir de pirámide de base cuadrada, donde el ligando aqua apical da lugar a un enlace más largo. Ambos entornos son muy similares, de manera que el centro metálico está desplazado 0.13 Å, desde el plano medio basal de coordinación P(1), hacia el dador apical. El entorno basal está algo distorsionado. La magnitud de los ángulos trans en los entornos basales (O-Cu-O > O-Cu-N) conduce a valores de parámetro de Addison  $\tau = 0.17$ .

Las distancias Cu(1)-O(21)≠1 (2.872(2) Å) y Cu(2)-O(51)≠2 (2.877(2) Å) (ver tabla C2) no deben ser tenidas en cuenta, para concluir que el entorno de los centros metálicos Cu(1) y Cu(2) en este compuesto 1C, es de tipo 4+1+1\* (donde el \* indicase un sexto enlace de coordinación o una apreciable *interacción*, aunque muy débil) por dos razones: a) Ambas distancias son extremadamente próximas a la suma de los radios de Van der Waals [ $r_{\text{vdw}}(\text{Cu}) + r_{\text{vdw}}(\text{O}) = 1.40 + 1.50 = 2.90 \text{ \AA}$ ], por lo que representan meros contactos, en la práctica asociados a la coordinación de los dadores O(22) y O(52)≠2 a los centros Cu(1) y Cu(2), respectivamente. b) Los ángulos O(1)-Cu(1)-O(21)≠1 (145.49(7)°) y O(2)-Cu(2)-O(51)≠2 (141.36°) dejan a los átomos O(21)≠1 y O(51)≠2 completamente desviados de la perpendicular respecto a los respectivos planos medios basales de coordinación de los centros metálicos Cu(1) y Cu(2).

Un aspecto importante de la estructura de este compuesto 1C es que la quelación de las agrupaciones iminodiacéticas se hace con conformación *mer*-NO<sub>2</sub>, lo que conlleva la polimerización mediante la ocupación de la posición trans-basal al dador N por un oxígeno carboxilato de una unidad adyacente. En esto, la conformación de la agrupación IDA del compuesto 1C, compuesto binario, difiere de la conformación del propio iminodiacetato en el polímero  $[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  donde el quelante adopta la conformación *fac*-NO+O(apical).

La polimerización del compuesto 1C se logra, por consiguiente, mediante la función  $\mu_2$ -puente de un grupo carboxilato en cada una de sus agrupaciones tipo IDA. Se trata de grupos carboxilato-anti, sin donde ambos oxígenos ocupan posiciones proximales de los centros metálicos a los que se unen. La distancia intermetálica entre los centros quelados por el ligando trans-1,4-CDTA es 7.835(1) Å, mientras que la distancia intermetálica entre dos centros unidos a un mismo grupo carboxilato-puente es de sólo 4.798(1) Å.

**Tabla C1. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 1C, 2C y 3C.**

Compuesto	1C	2C	3C
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>30.67</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>14.34</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
Peso molecular	583.64	777.72	705.66
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.7380	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-21/c	C2/c	I 2/a
<i>a</i> (Å)	13.9889(6)	22.070(4)	13.4486(4)
<i>b</i> (Å)	7.9591(3)	10.834(2)	8.9016(3)
<i>c</i> (Å)	19.8452(7)	13.411(3)	24.22138(9)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	95.342(2)	104.80(3)	102.2120(10)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen(Å <sup>3</sup> )	2199.95(15)	3100.3(11)	2833.14(17)
Z	4	4	4
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.758	1.666	1.654
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	2.008	1.447	1.573
<i>F</i> (000)	1203	1608	1464
Datos / restricciones / Parámetros	4494 / 0 / 307	3270 / 0 / 217	2903 / 0 / 190
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.057	1.053	1.056
Índice R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0781	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1158	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1158
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.439 y -0.439	0.507 y -0.967	0.403 y -0.350

**Tabla C2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) en el compuesto {Cu<sub>2</sub>(trans-1,4-CDTA)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]}·4.33(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>.**

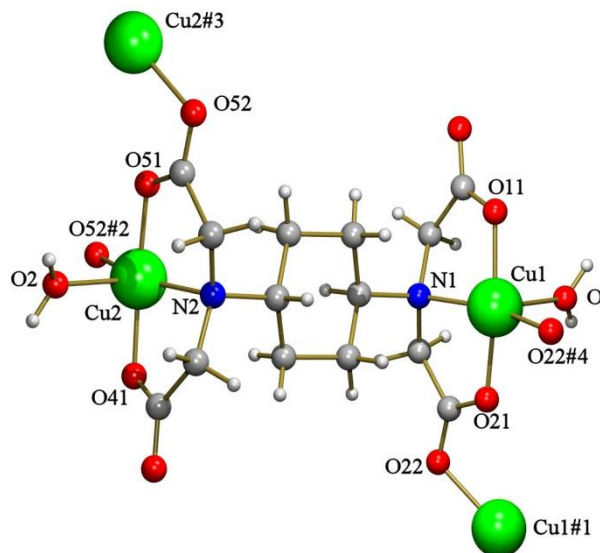
Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(11)	1.9367(19)	Cu(2)-O(51)	1.953(2)
Cu(1)-O(21)	1.950(2)	Cu(2)-O(41)	1.957(2)
Cu(1)-O(22)	1.9786(19)	Cu(2)-O(52)#2	1.972(2)
Cu(1)-N(1)	2.022(2)	Cu(2)-N(2)	2.015(2)
Cu(1)-O(1)	2.265(2)	Cu(2)-O(2)	2.269(2)
Cu(1)-O(21)#1	2.872(2)	Cu(2)-O(51)#2	2.877(2)
O(11)-Cu(1)-O(21)	167.80(8)	O(51)-Cu(2)-O(41)	168.04(9)
O(11)-Cu(1)-O(22)	100.84(8)	O(51)-Cu(2)-O(52)#2	89.91(8)
O(21)-Cu(1)-O(22)	90.89(8)	O(41)-Cu(2)-O(52)#2	101.79(9)
O(11)-Cu(1)-N(1)	85.12(9)	O(51)-Cu(2)-N(2)	85.08(9)
O(21)-Cu(1)-N(1)	85.25(9)	O(41)-Cu(2)-N(2)	84.70(9)
O(22)-Cu(1)-N(1)	157.67(9)	O(52)#2-Cu(2)-N(2)	159.79(9)
O(11)-Cu(1)-O(1)	86.83(8)	O(51)-Cu(2)-O(2)	88.85(8)
O(21)-Cu(1)-O(1)	87.38(8)	O(41)-Cu(2)-O(2)	86.96(8)
O(22)-Cu(1)-O(1)	102.39(8)	O(52)#2-Cu(2)-O(2)	98.80(8)
N(1)-Cu(1)-O(1)	99.39(9)	N(2)-Cu(2)-O(2)	100.66(9)
O(11)-Cu(1)-O(21)#1	79.55(7)	O(51)-Cu(2)-O(51)#2	110.67(3)
O(21)-Cu(1)-O(21)#1	110.94(2)	O(41)-Cu(2)-O(51)#2	79.21(7)
O(22)-Cu(1)-O(21)#1	50.56(7)	O(52)#2-Cu(2)-O(51)#2	50.42(7)
N(1)-Cu(1)-O(21)#1	110.72(8)	N(2)-Cu(2)-O(51)#2	113.57(8)
O(1)-Cu(1)-O(21)#1	145.49(7)	O(2)-Cu(2)-O(51)#2	141.36(7)

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

**Tabla C3. Distancias (Å) y ángulos (°) relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto  $\{\text{Cu}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 4.33(\text{H}_2\text{O})_n$ .**

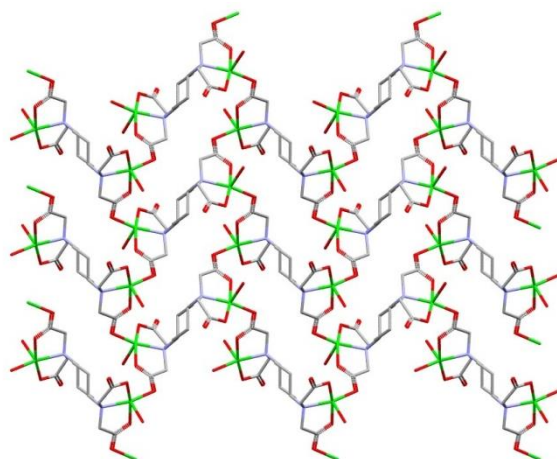
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)#5	0.85	1.94	2.778(3)	168.4
O(1)-H(1B)...O(3B)#6	0.91	1.81	2.663(7)	155.4
O(1)-H(1B)...O(3A)#6	0.91	1.87	2.770(4)	169.0
O(2)-H(2A)...O(4)#3	0.78	2.09	2.859(3)	169.7
O(2)-H(2B)...O(5)#7	0.84	1.95	2.791(3)	178.4
O(3A)-H(3A)...O(7)#4	0.82	1.88	2.543(8)	137.3
O(3A)-H(3A)...O(6)#8	0.82	2.35	2.801(5)	115.7
O(3A)-H(3B)...O(11)	0.84	1.99	2.795(4)	160.0
O(4)-H(4A)...O(42)#9	0.87	1.92	2.782(3)	168.2
O(4)-H(4B)...O(41)#3	0.93	2.01	2.815(3)	144.2
O(5)-H(5A)...O(42)#10	0.86	2.38	3.067(3)	137.0
O(5)-H(5B)...O(4)#3	0.96	1.86	2.808(3)	172.1
O(6)-H(6A)...O(42)#9	0.80	2.05	2.838(4)	167.8
O(6)-H(6B)...O(3A)#8	0.83	2.02	2.801(5)	156.5
O(6)-H(6B)...O(7)#11	0.83	2.36	2.990(7)	132.5
O(7)-H(7A)...O(12)#12	0.84	2.60	3.065(7)	116.7
O(7)-H(7B)...O(11)#1	0.90	1.99	2.826(7)	153.6

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

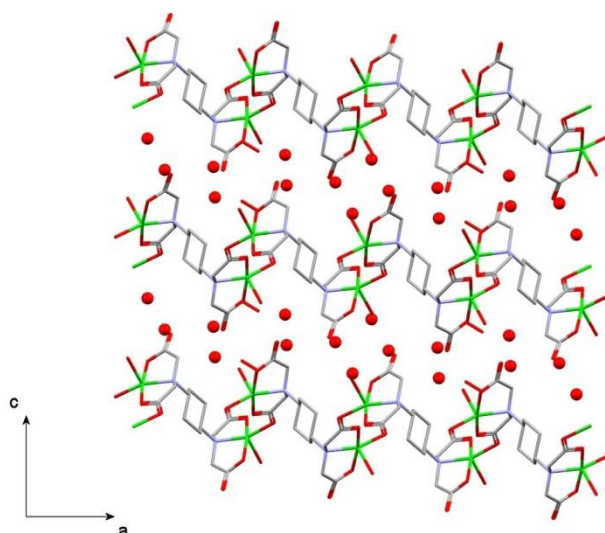


**Figura C1: Unidad asimétrica de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4.33\text{H}_2\text{O}\}_n$  (omitida agua no coordinada).**

El cristal compuesto **1C** es un polímero de coordinación que genera una estructura de tipo capa compacta que se extiende paralela al plano *ab* del cristal.

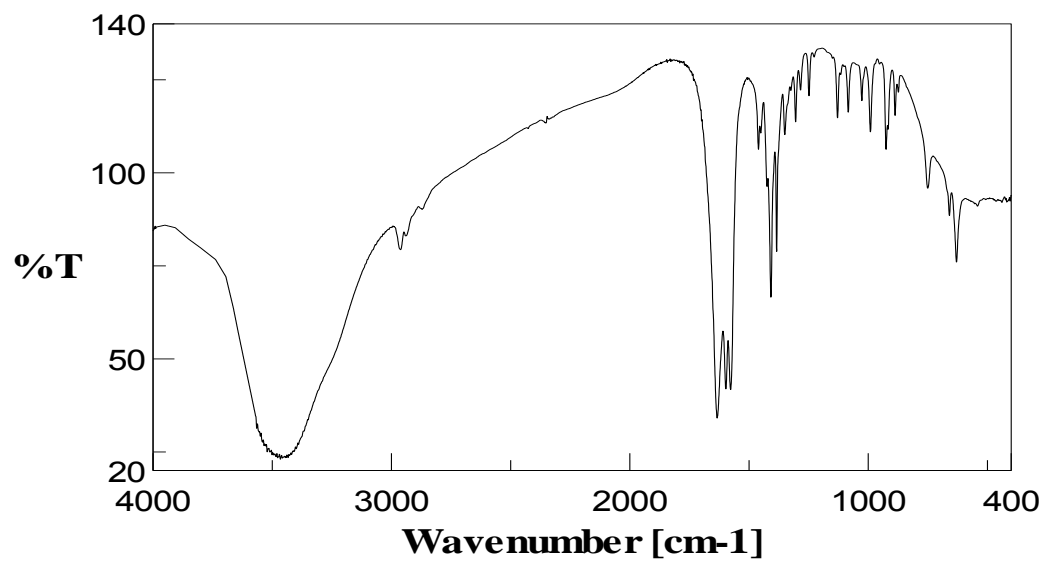


Las moléculas de agua no coordinadas participan de interacciones de enlace de hidrógeno, asociando capas que se apilan en la dirección del eje *c* del cristal para generar un estructura 3D.

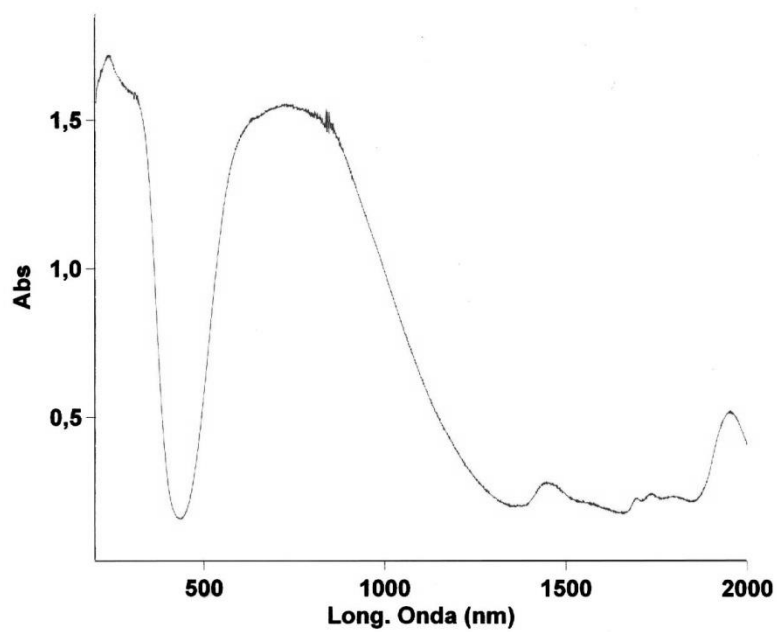


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4.33\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



Espectro electrónico  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4.33\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



### 5.1.b. Compuestos ternarios de cobre(II) y *trans*-1,4-CDTA 2C a 9C.

#### Compuesto 2C: $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hbim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Todos los esfuerzos por aislar y cristalizar un compuesto ternario conteniendo un imidazol (Him) por cada centro metálico, han resultado infructuosos. No obstante la utilización de bencimidazol (Hbim) permitió aislar este compuesto 2C, cuyos datos estructurales se resumen en las tablas C1 y C4. La estructura de este compuesto se muestra en la figura C2. Se trata de un compuesto molecular, centrosimétrico, donde los centros metálicos adoptan una coordinación tipo 4+1, con agua como ligando apical. Las agrupaciones tipo IDA del quelante *trans*-1,4-CDTA adoptan la conformación mer- $\text{NO}_2$ , previamente establecida para el compuesto binario. En el compuesto 2C, el dador N-heterocíclico de Hbim viene a sustituir al oxígeno carboxilato de una unidad adyacente en la estructura del compuesto binario, 1C, descrito en el epígrafe anterior. En pocas palabras, la coordinación de Hbim a ambos centros metálicos del compuesto 2C, no modifica la conformación de las agrupaciones tipo IDA del quelante dinucleante. En el compuesto 2C, los átomos metálicos están desplazados 0.09 Å desde el plano basal de coordinación P(1) hacia el ligando agua apical, en este compuesto, a partir de los ángulos trans basales de coordinación (O-Cu-O>N-Cu-N) conducen a un parámetro de Addison  $\tau=0.04$ , lo que indica una mínima distorsión del entorno basal. El ángulo diedro entre el plano del ligando Hbim y P(1) es  $\delta = 59.86^\circ$ . La distancia intermetálica entre los átomos de cobre del compuesto ternario es 7.809 Å, valor muy similar al del complejo binario.

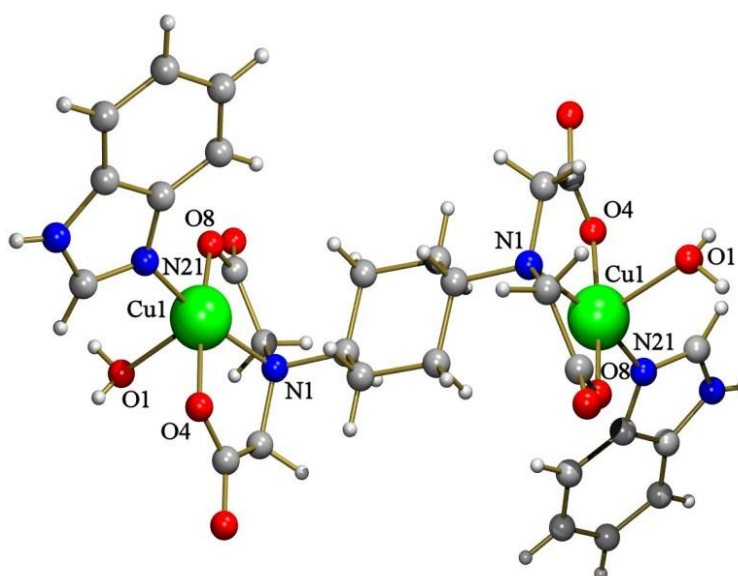


Figura C2: Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hbim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (omitida agua no coordinada).

**Tabla C4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(Hbim)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O.**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-N(21)	1.958(2)	N(21)-Cu(1)-O(4)	93.31(9)	
Cu(1)-O(4)	1.9599(18)	N(21)-Cu(1)-O(8)	98.34(8)	
Cu(1)-O(8)	1.9638(19)	O(4)-Cu(1)-O(8)	168.20(8)	
Cu(1)-N(1)	2.023(2)	N(21)-Cu(1)-N(1)	165.82(9)	
Cu(1)-O(1)	2.2774(18)	O(4)-Cu(1)-N(1)	84.34(8)	
		O(8)-Cu(1)-N(1)	84.81(8)	
		N(21)-Cu(1)-O(1)	102.43(8)	
		O(4)-Cu(1)-O(1)	84.96(7)	
		O(8)-Cu(1)-O(1)	90.69(7)	
		N(1)-Cu(1)-O(1)	91.32(7)	

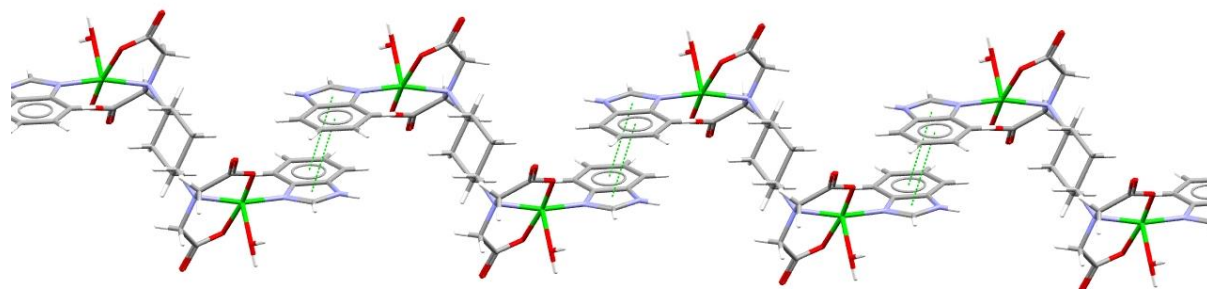
  

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (DHA)
N(23)-H(23) $\cdots$ O(2)#2	0.80	2.03	2.805(3)	162.7
O(2)-H(2B) $\cdots$ O(8)	0.84	2.02	2.813(3)	156.1
O(2)-H(2A) $\cdots$ O(9)#3	0.80	2.14	2.921(3)	163.1
O(1)-H(1B) $\cdots$ O(5)#4	0.91	1.82	2.731(3)	172.0
O(1)-H(1A) $\cdots$ O(5)#5	0.72	2.09	2.768(3)	155.6

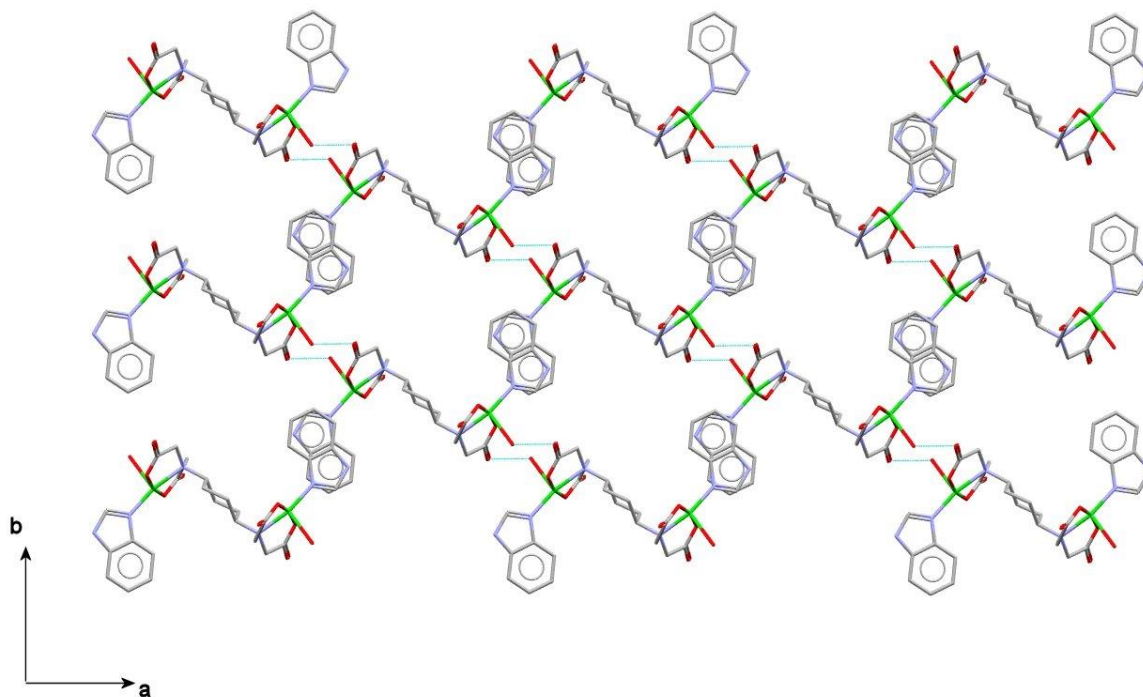
#2 -x, y, -z+1/2 #3 -x+1/2, -y+1/2, -z+1 #4 x, -y, z+1/2 #5 -x, -y, -z



Interacciones de apilamiento- $\pi,\pi$  entre pares anti-paralelos de ligandos Hbim ( $d_{c-c}$  3.524(2) Å,  $d_{\pi-\pi}$  ~3.34 Å,  $\alpha$  1.80°,  $\beta$  ó  $\gamma$  17.7° ó 18.8°) generan cadenas en zigzag que se asocian mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre ligandos agua y grupos carboxilato, para generar una capa que se extiende paralela al plano ab del cristal.

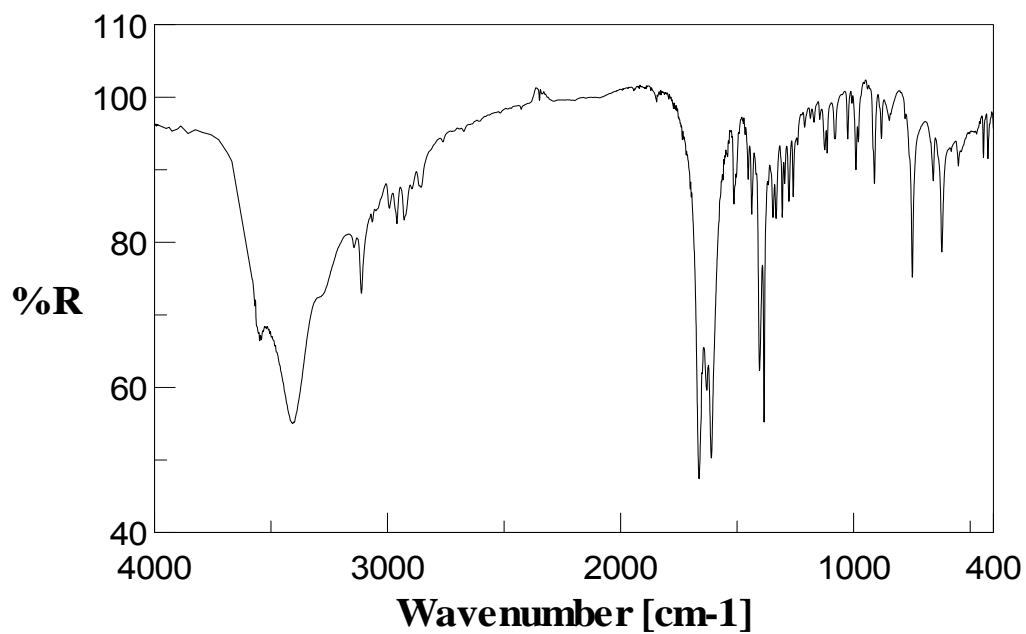


Interacciones- $\pi,\pi$  entre anillos imidazólicos ( $d_{c-c}$  3.505(2) Å,  $d_{\pi-\pi}$  ~3.34 Å,  $\alpha$  1.80°,  $\beta = \gamma$  18.9°) conectan estas capas para generar una estructura 3D. Enlaces de hidrógenos implicando moléculas de agua no coordinadas refuerzan la estructura 3D.

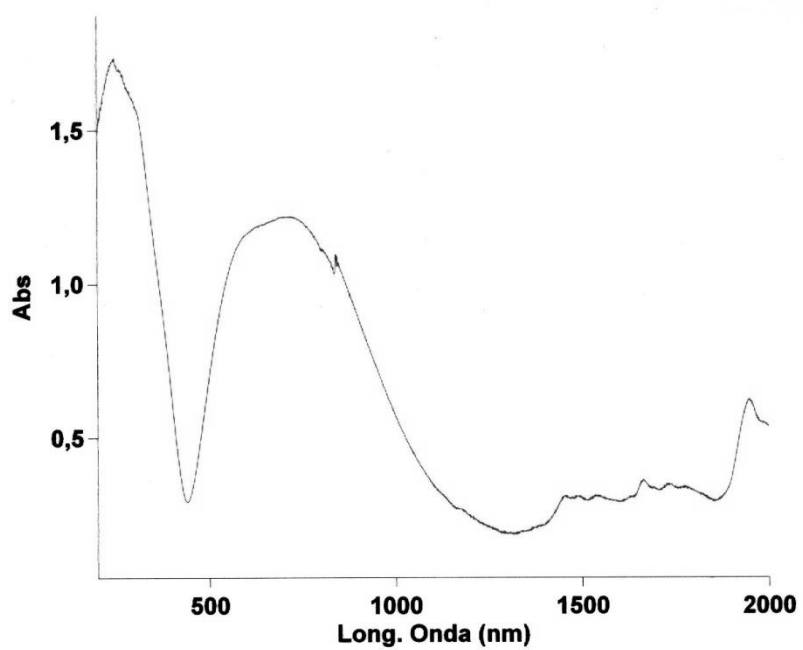


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa) y Análisis termogravimétrico*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hbim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

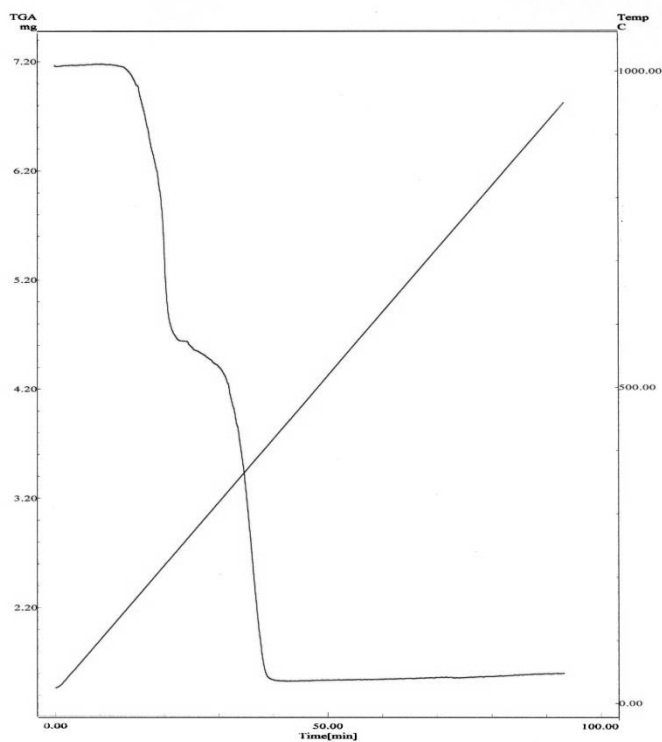


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hbim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

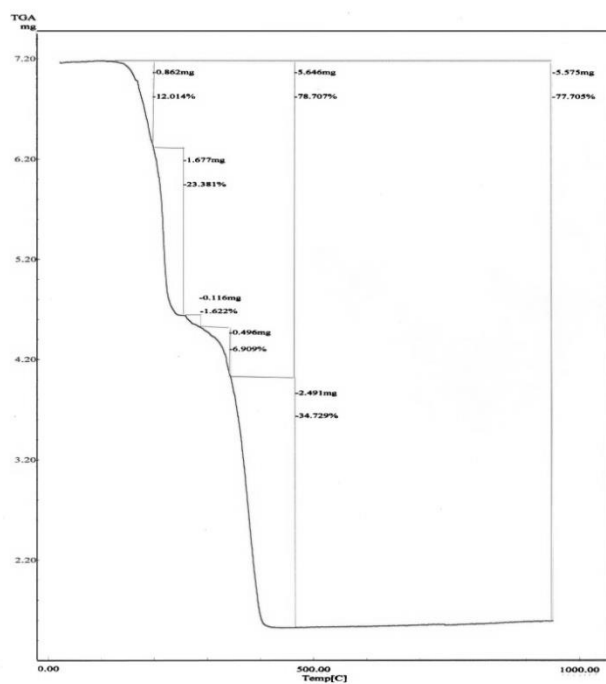


Análisis termogravimétrico (TG) del compuesto  $[\text{Cu}_2(1,4\text{CDTA})(\text{Hbim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con la identificación de los gases desprendidos durante la pirolisis por espectroscopía FT-IR.

Curva de TG en función de tiempo

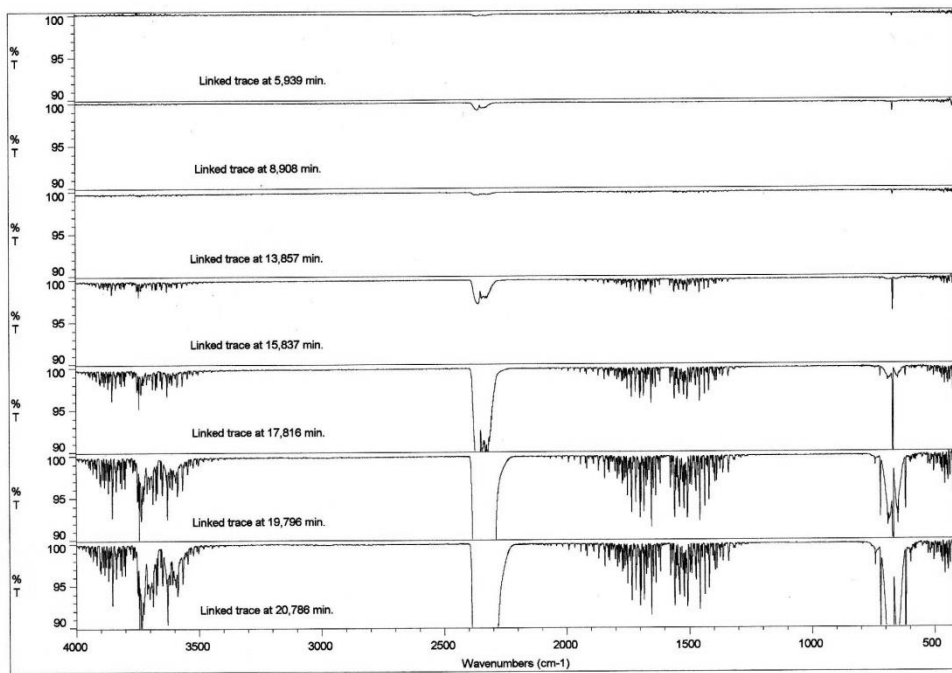


Curva de TG en función de la temperatura

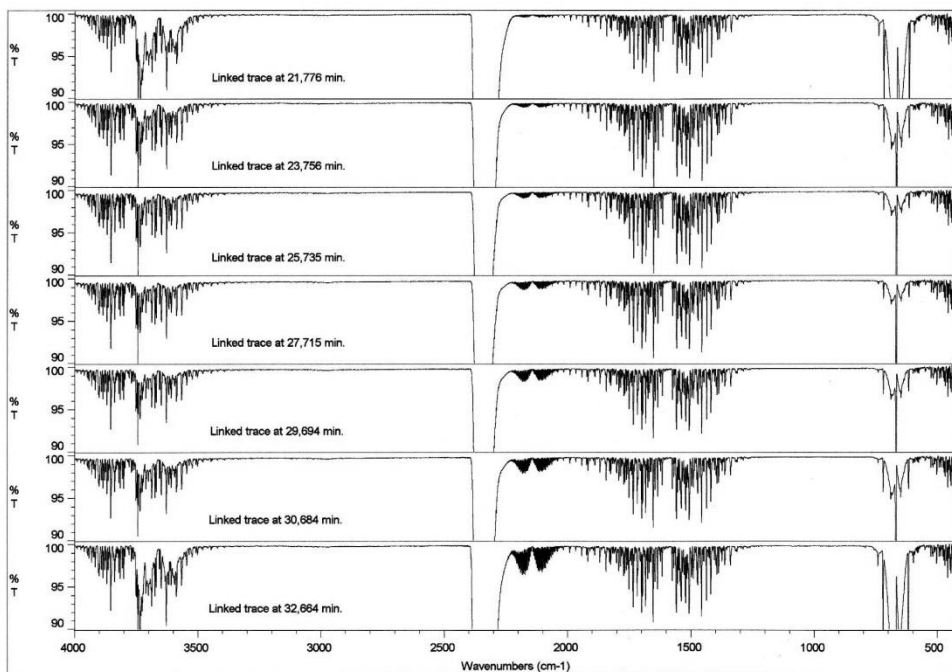


Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-4). Espectros seleccionados (5) y patrones de referencia (6)

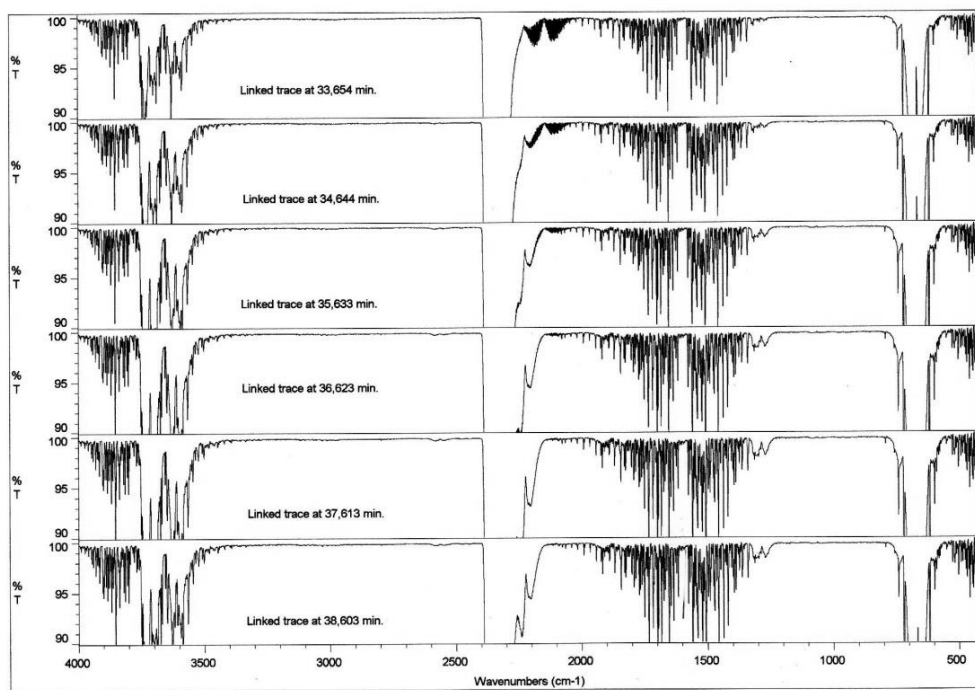
1)



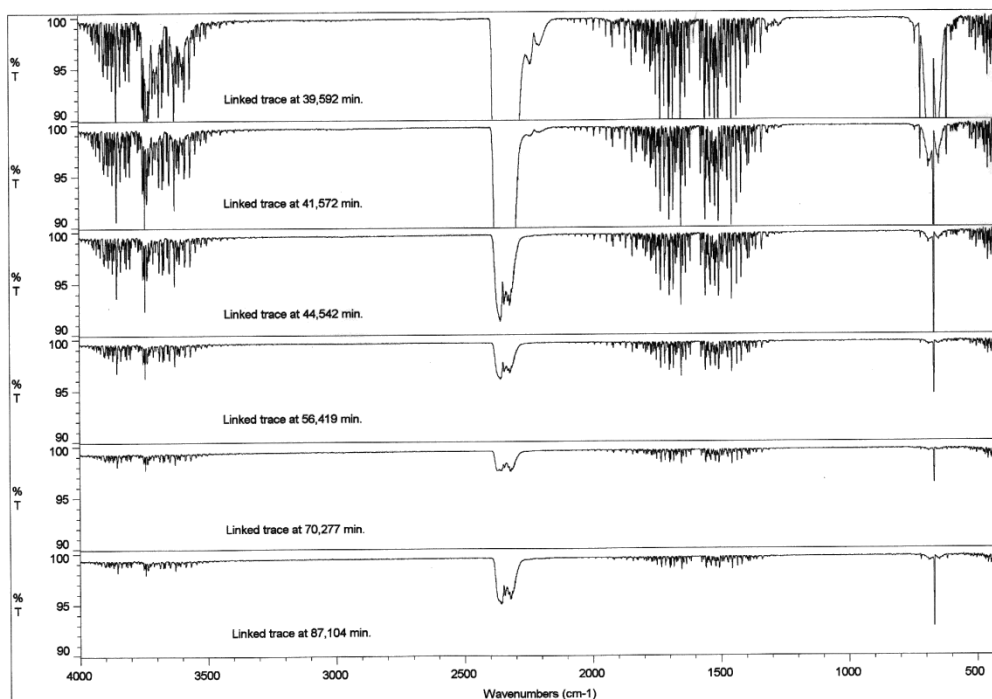
2)



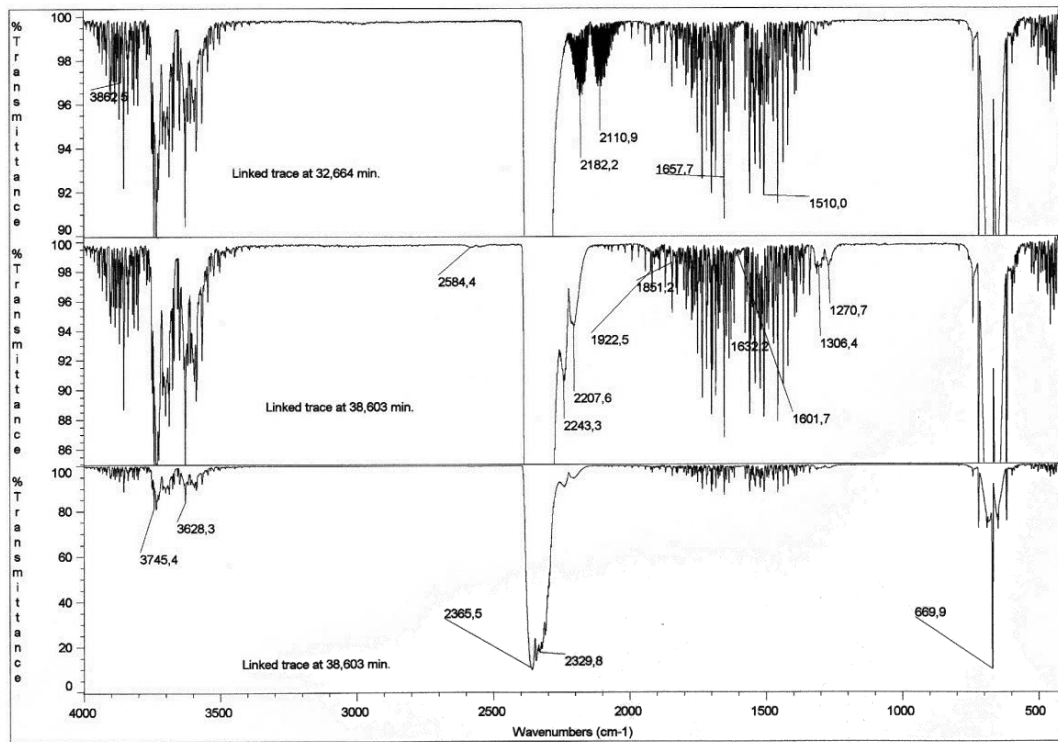
3)



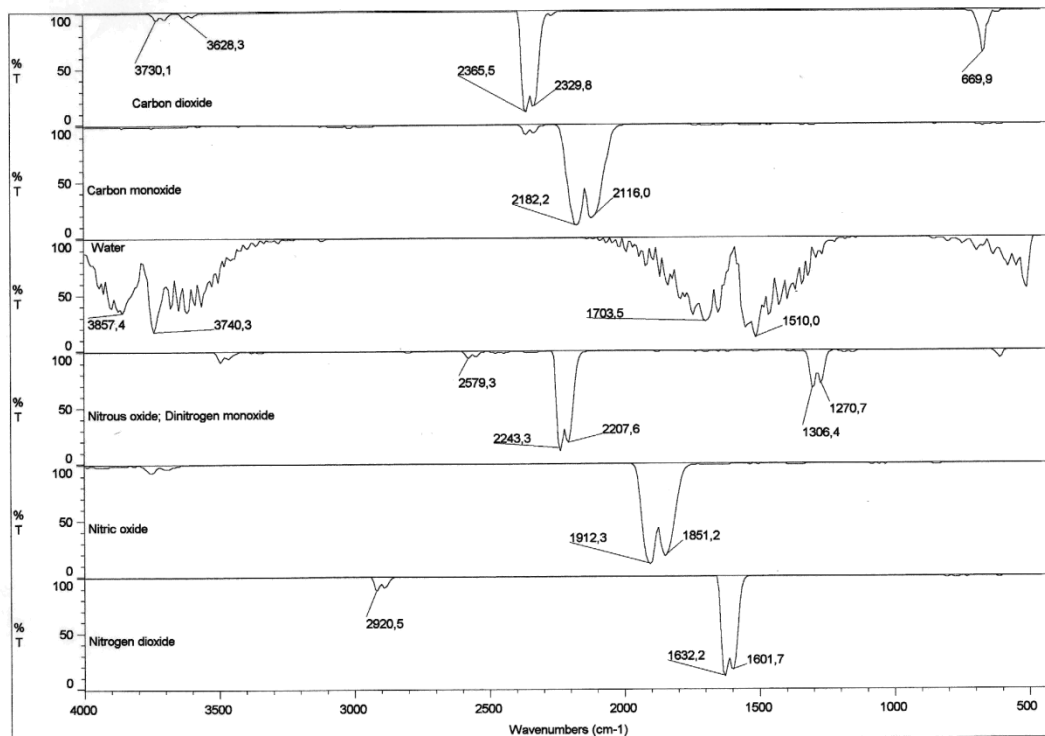
4)



5)



6)

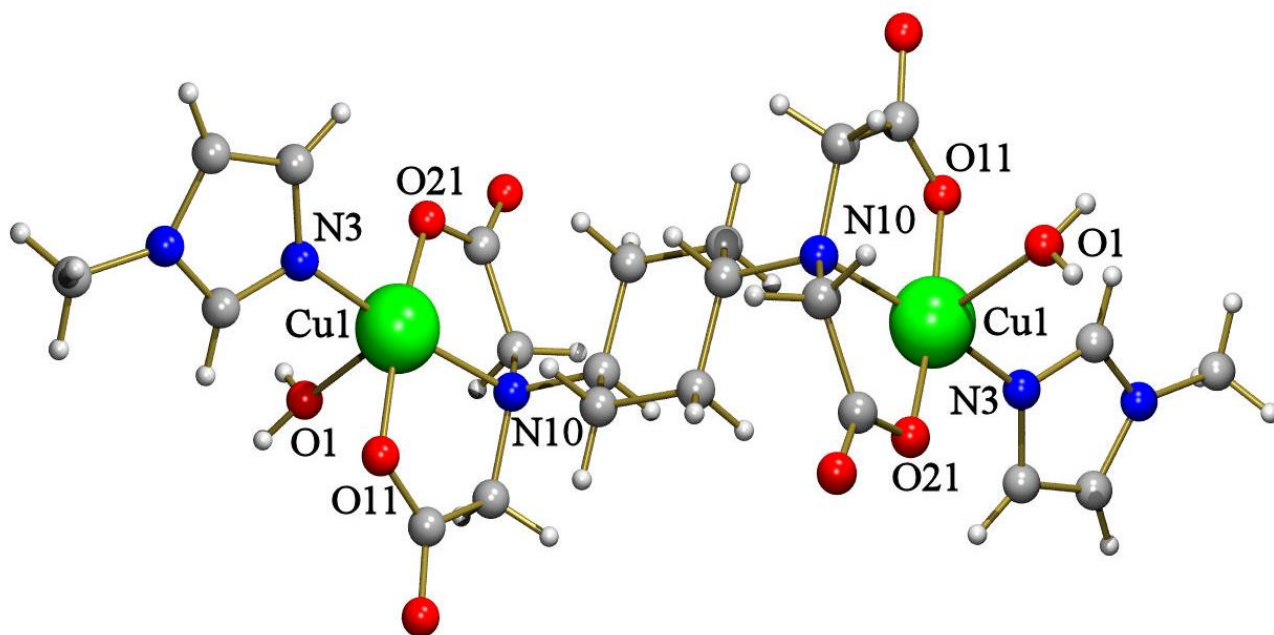


Resumen los datos-TG y la interpretación de los resultados.

<b>Etapas/ residuo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>No. de espectros FT-IR</b>	<b>Pérdida de peso (exp.) %</b>	<b>Pérdida de peso (calc.) %</b>	<b>Gases o residuo</b>
1	105-200	8-18	5	12.014	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
2	200-255	18-24	4	23.381	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO
3	255-290	24-28	2	1.622	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO,
4	290-340	28-34	4	6.909	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, NO
5	340-470	34-48	6	34.729	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub>
Residuo	~470	48	-	21.293	22.545	2CuO

**Compuesto 3C:  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Meim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

Los datos del estudio cristalográfico del compuesto 3C se muestran en las tablas C1 y C5. Se trata de un complejo molecular centrosimétrico cuya estructura reproduce la figura C3, los centros metálicos adoptan una coordinación tipo 4+1, con aqua apical y las agrupaciones tipo IDA en conformación mer- $\text{NO}_2$ . El cobre se desplaza del plano medio basal de coordinación P(1) tan solo 0.07 Å hacia el ligando apical. Los ángulos trans-basales ( $\text{O}-\text{Cu}-\text{O} > \text{O}-\text{Cu}-\text{N}$ ) conducen a un valor del parámetro de Addison  $\tau=0.02$ , acorde con una mínima distorsión del entorno de coordinación definido por los cuatro dadores más al metal. El ángulo diedro definido por el plano medio del ligando 1MeIm y el plano basal P(1) es de  $\delta = 40.71^\circ$ . La distancia intermetálica en la molécula dinuclear es de 7.817 Å.



**Figura C3: Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Meim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (omitida agua no coordinada).**



**Tabla C5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Meim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

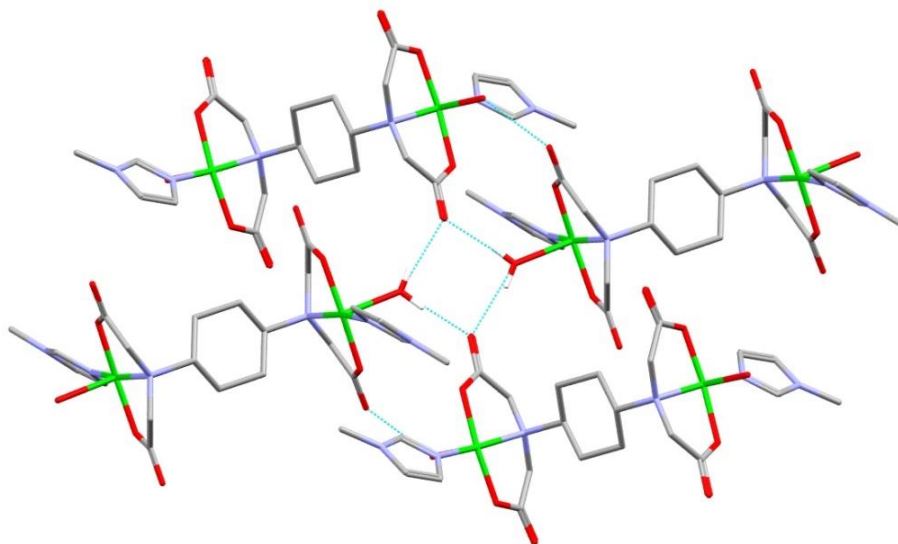
Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(21)	1.9468(13)	O(21)-Cu(1)-N(3)	97.39(6)
Cu(1)-N(3)	1.9490(15)	O(21)-Cu(1)-O(11)	169.54(5)
Cu(1)-O(11)	1.9626(13)	N(3)-Cu(1)-O(11)	92.81(6)
Cu(1)-N(10)	2.0093(15)	O(21)-Cu(1)-N(10)	85.51(6)
Cu(1)-O(1)	2.3623(13)	N(3)-Cu(1)-N(10)	168.29(6)
		O(11)-Cu(1)-N(10)	84.95(5)
		O(21)-Cu(1)-O(1)	91.10(5)
		N(3)-Cu(1)-O(1)	98.81(6)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	85.05(5)
		N(10)-Cu(1)-O(1)	92.45(5)

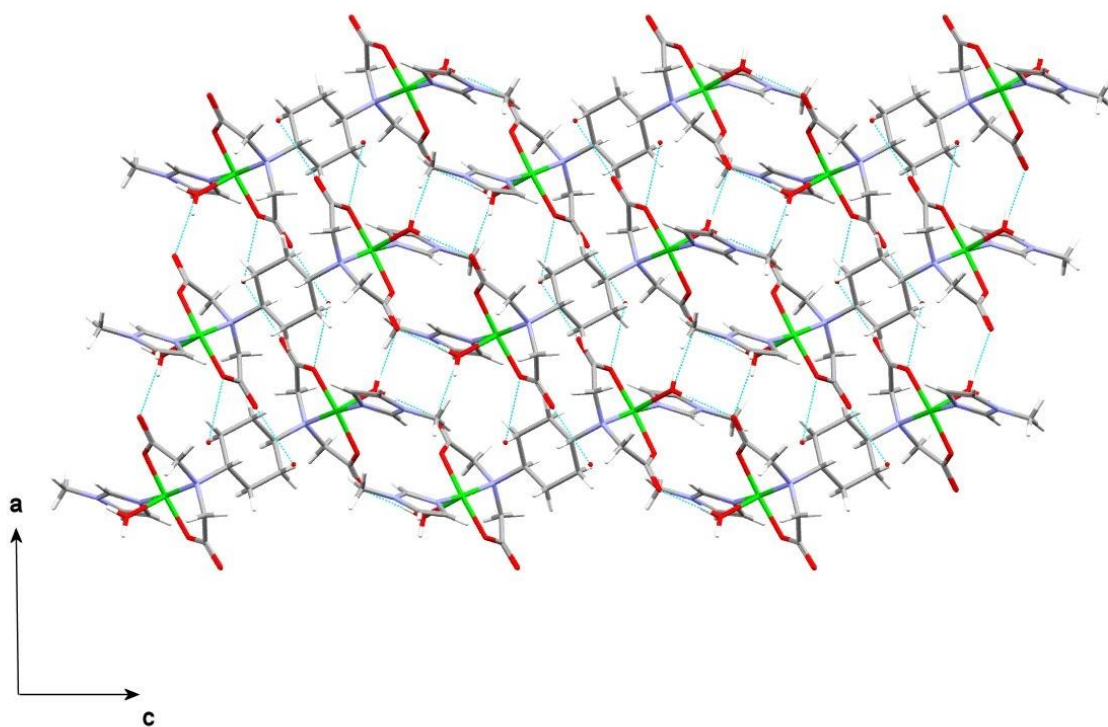
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)#2	0.86	1.92	2.7654(18)	169.0
O(1)-H(1B)...O(12)#3	0.77	2.05	2.7916(18)	162.5
O(2)-H(2A)...O(21)#4	0.87	2.13	2.9541(19)	159.9
O(2)-H(2A)...O(22)#4	0.87	2.64	3.379(2)	144.3
O(2)-H(2B)...O(22)#5	0.90	1.96	2.822(2)	161.3

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

Unidades dinucleares se asocian por enlaces de hidrógeno simétricos implicando el ligando agua y el O12(carboxilato) generando una estructura 3D.

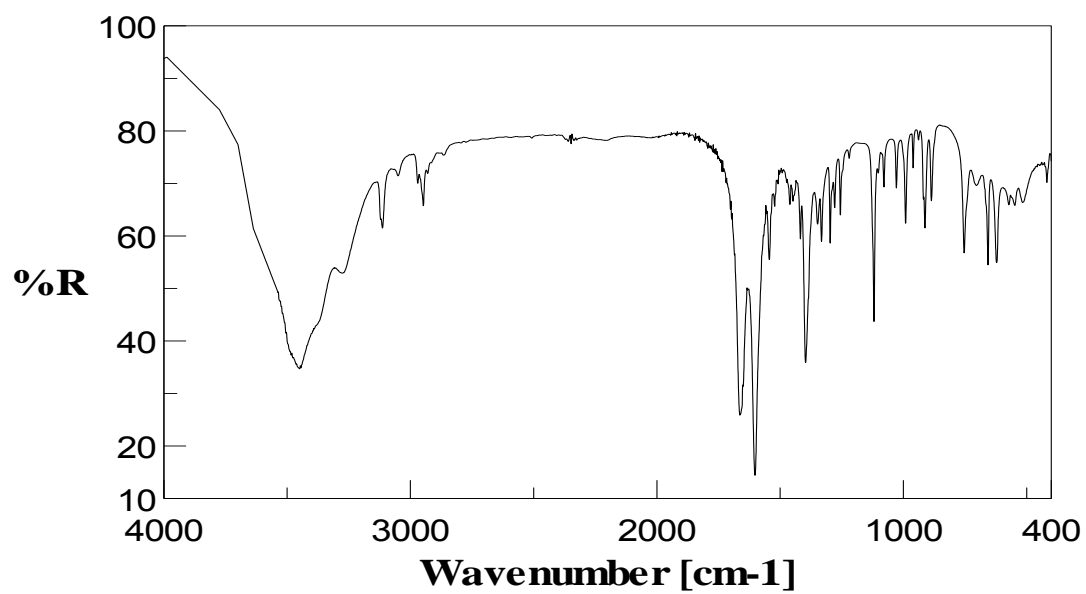


Las moléculas de agua no coordinadas refuerzan la arquitectura supramolecular.

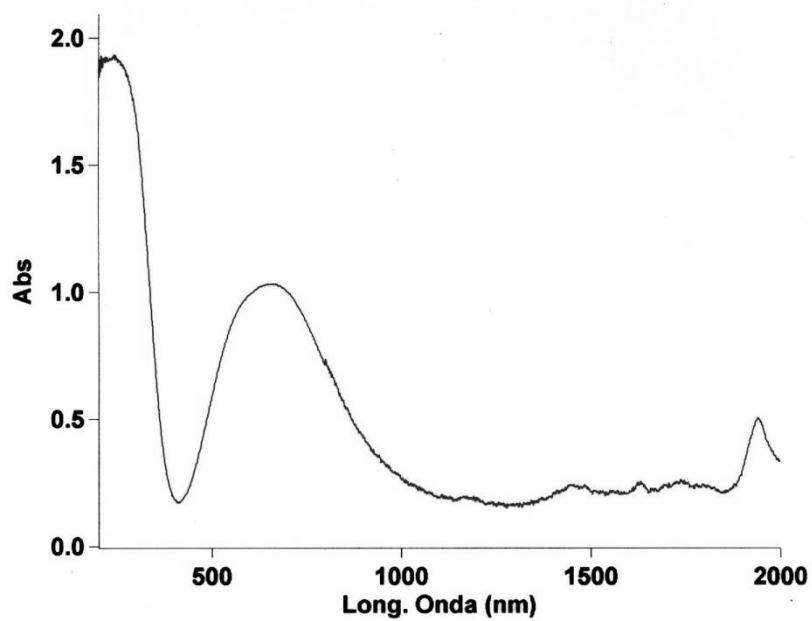


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Meim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Meim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Compuesto 4C:  $\{[\text{Cu}_2(\text{1,4-CDTA})(\text{1Bzim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Los datos del estudio cristalográfico del compuesto 4C se muestran en las tablas C6 y C7. Se trata de un compuesto polímero (figura C4) donde se alternan unidades complejas con ambos centros Cu1 o Cu2. La polimerización resulta de la función  $\mu_2$ -anti, sin adoptada por un grupo carboxilato de cada agrupación tipo IDA del quelante *trans*-1,4-CDTA. A diferencia de lo indicado para el quelato binario (compuesto 1C) en este compuesto, cada grupo carboxilato-puente aporta un oxígeno a una posición proximal del centro metálico quelado por la agrupación IDA y a una posición apical/distal de un centro metálico adyacente. De esa manera, cada centro metálico resulta con una coordinación tipo 4+1, donde su plano basal de coordinación P(1) lo satisface un dador N-heterocíclico del coligando 1BzIDA y tres dadores de la agrupación quelante tipo IDA en conformación mer-NO<sub>2</sub>, mientras que la posición apical/distal es satisfecha por un oxígeno carboxilato de un ligando *trans*-1,4-CDTA adyacente. Los entornos de coordinación de ambos centros metálicos Cu1 y Cu2 son muy similares. Los átomos metálicos se desplazan 0.20 Å, desde el plano basal P(1) hacia el dador apical. Los ángulos trans-basales de coordinación (O-Cu-O>N-Cu-N) son notablemente similares y conducen a valores del parámetro de Addison  $\tau_1=0.02$  y  $\tau_2=0.01$ , reflejando una mínima distorsión de los entornos basales de coordinación. El ángulo diedro  $\delta$  definido por el plano medio basal P(1) y el plano imidazólico de 1BzIDA es 19.79° para Cu1 o 18.01° para Cu2, mientras que el ángulo diedro entre el anillo fenilo y el anillo imidazólico es de 77.14° o 66.92° para el ligando 1BzIDA unido a Cu1 o Cu2. En las unidades dinucleares de este polímero, las distancias intermetálicas son Cu1...Cu1=8.477Å o Cu2...Cu2=8.577Å, sensiblemente más largas que en los compuestos 1C a 3C.

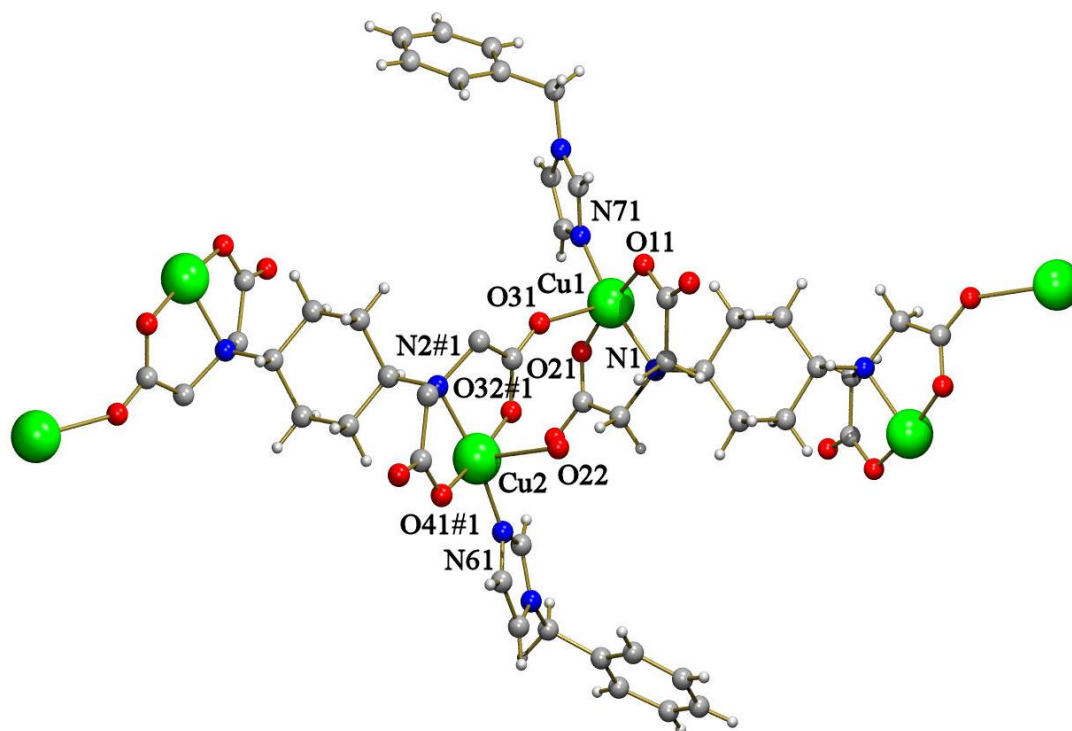
El polímero de coordinación genera una capa que se extiende paralela al plano (011) del cristal. Interacciones de tipo C-H/ $\pi$  asocian capas construyendo la estructura 3D. Las moléculas de agua no coordinadas se alojan en los canales que se extienden a lo largo de eje a del cristal.

**Tabla C6. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 4C, 5C y 6C.**

Compuesto	4C	5C	6C
Fórmula empírica	C <sub>34</sub> H <sub>36</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
Peso molecular	799.77	733.72	396.88
Temperatura (K)	100(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71069
Sistema Cristalino	Triclínico	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P4(3)	P21/c
<i>a</i> (Å)	6.1424(10)	12.5231(6)	11.131(5)
<i>b</i> (Å)	12.3429(18)	12.5231(6)	7.728(5)
<i>c</i> (Å)	19.598(3)	21.5317(11)	20.631(5)
$\alpha$ (°)	81.690 (8)	90	90.000(5)
$\beta$ (°)	87.971(9)	90)	104.780(5)
$\gamma$ (°)	87.186	90	90.000(5)
Volumen(Å <sup>3</sup> )	1586.8(4)	3376.8(3)	1716.0(14)
<i>Z</i>	2	4	4
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.674	1.443	1.536
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.410	1.323	1.305
<i>F</i> (000)	824	1528	820
Datos / restricciones / Parámetros	7226 / 0 / 460	6749 / 1 / 399	3017 / 0 / 226
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.109	1.031	1.066
Índice R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0619, wR2 = 0.1334	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1648	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0901
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	1.349 y -1.027	1.267 y -0.364	0.521 y -0.295

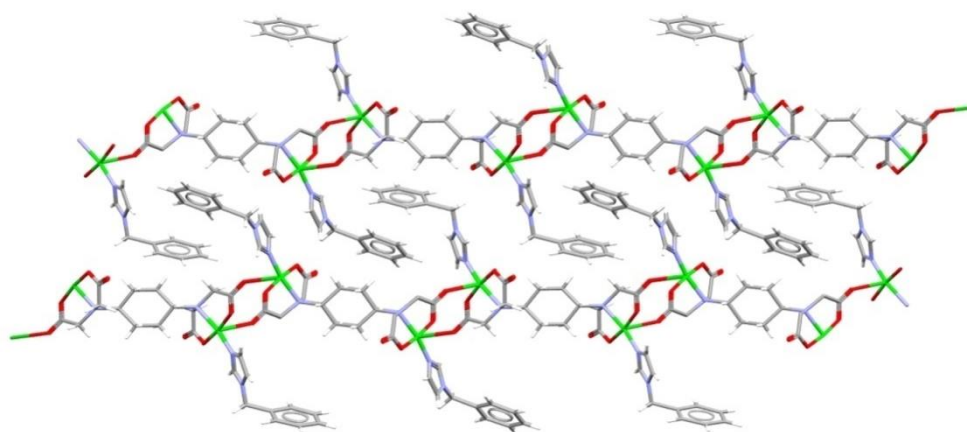
**Tabla C7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto  $[[\text{Cu}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{1Bzim})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ .**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(21)	1.919(4)	Cu(2)-O(32)#1	1.917(4)	
Cu(1)-O(11)	1.926(4)	Cu(2)-O(41)#1	1.925(4)	
Cu(1)-N(71)	1.956(5)	Cu(2)-N(61)	1.967(5)	
Cu(1)-N(1)	2.044(5)	Cu(2)-N(2)#1	2.036(5)	
Cu(1)-O(31)	2.450(4)	Cu(2)-O(22)	2.604(4)	
O(21)-Cu(1)-O(11)	170.11(17)	O(32)#1-Cu(2)-O(41)#	170.37(2)	
O(21)-Cu(1)-N(71)	95.71(19)	O(32)#1-Cu(2)-N(61)	97.60(2)	
O(11)-Cu(1)-N(71)	93.91(19)	O(41)#1-Cu(2)-N(61)	91.40(2)	
O(21)-Cu(1)-N(1)	85.39(19)	O(32)#1-Cu(2)-N(2)#1	86.05(2)	
O(11)-Cu(1)-N(1)	85.61(19)	O(41)#1-Cu(2)-N(2)#1	85.64(2)	
N(71)-Cu(1)-N(1)	168.88(19)	N(61)-Cu(2)-N(2)#1	170.09(2)	
O(21)-Cu(1)-O(31)	91.19(15)	O(32)#1-Cu(2)-O(22)	91.48(2)	
O(11)-Cu(1)-O(31)	85.55(15)	O(41)#1-Cu(2)-O(22)	84.61(2)	
N(71)-Cu(1)-O(31)	95.84(17)	N(61)-Cu(2)-O(22)	92.78(2)	
N(1)-Cu(1)-O(31)	95.20(16)	N(2)#1-Cu(2)-O(22)	96.34(2)	
#1 x+1, y, z				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)#5	0.86	1.94	2.796(7)	174.2
O(1)-H(1B)...O(1)#6	0.96	2.31	3.164(10)	148.1
#5 -x, -y+1, -z #6 -x, -y+2, -				



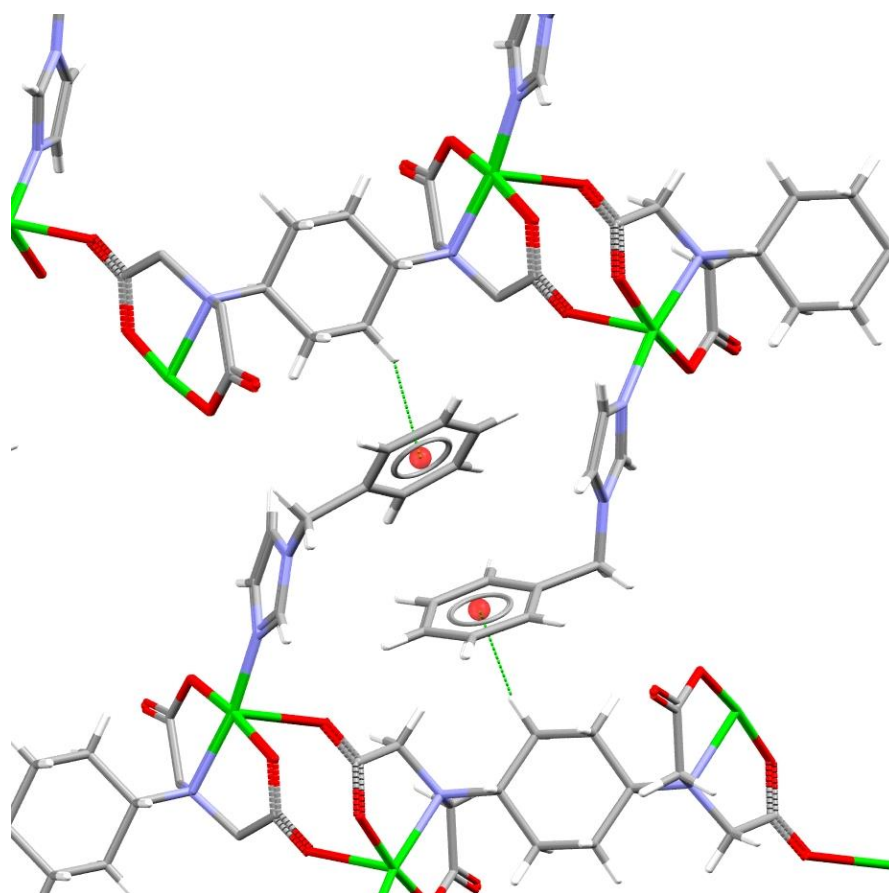
**Figura C4: Unidad asimétrica de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Bzim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (omitida agua no coordinada).**

El polímero de coordinación **4C** genera una capa que se extiende paralela al plano (011) del cristal.



Interacciones de tipo C-H/ $\pi$  asocian capas construyendo la estructura 3D. Los datos de estas interacciones son:

	H...Cg	X-H...Cg	X...Cg
C53-H53B ...Cg11 #1	2.94 Å	140°	3.74(1) Å
C56-H56B...Cg12 #2	2.98 Å	143°	3.80(1) Å
#1 -1+x,-1+y,z	#2 x, 1+y, z		

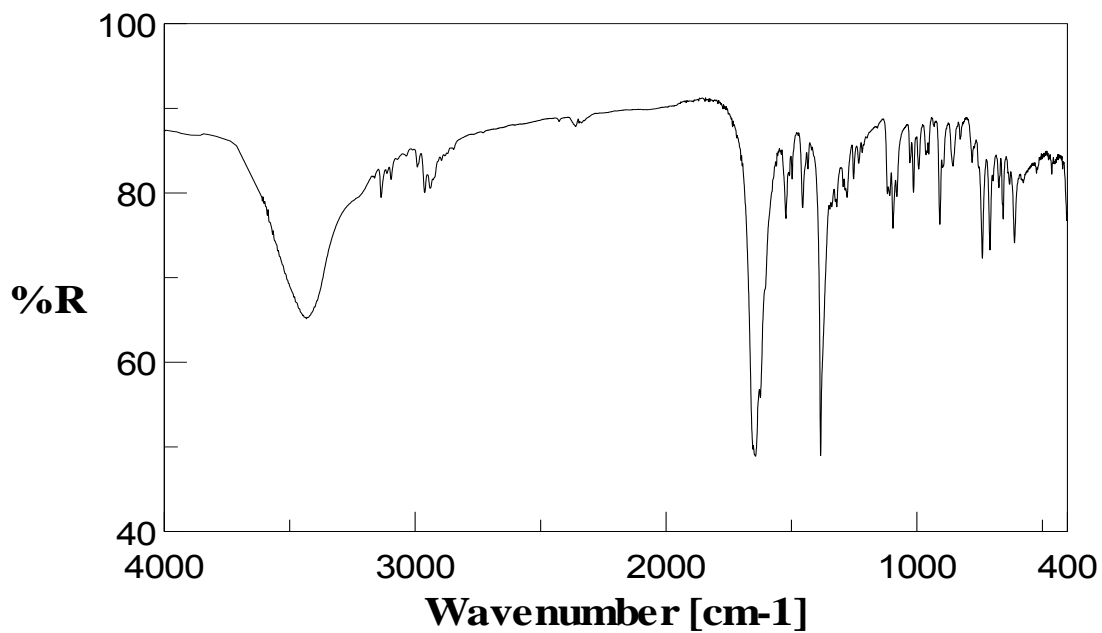


Las moléculas de agua no coordinadas se alojan en los canales que se extienden a lo largo de eje a del cristal.

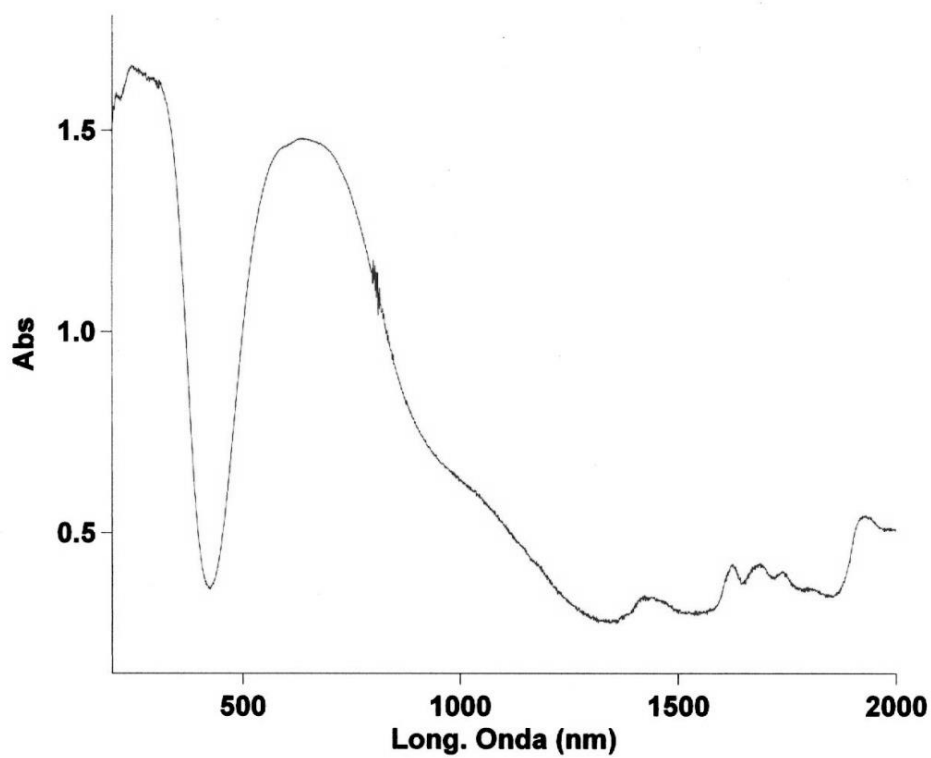


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Bzim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .

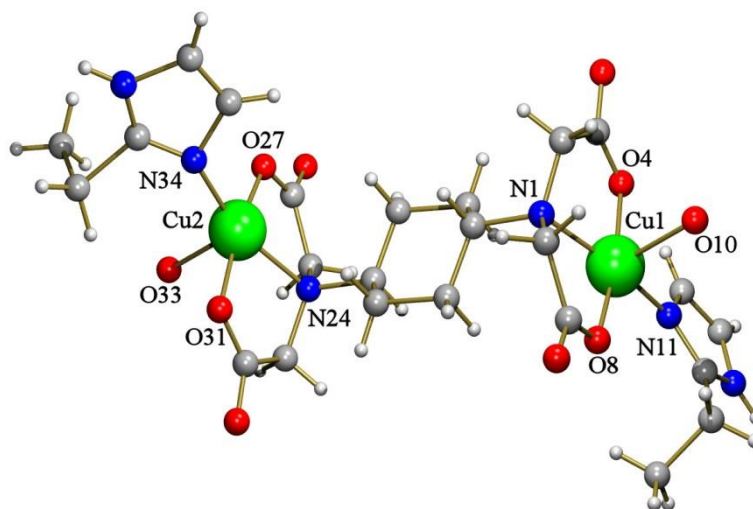


Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Bzim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ .



**Compuesto 5C:  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{Etim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

Los datos del estudio cristalográfico del compuesto 5C se muestran en las tablas C6 y C8. Se trata de un complejo molecular, dinuclear, no centrosimétrico y, por tanto, con dos centros metálicos Cu1 y Cu2 no equivalentes (figura C5). De modo similar a los compuestos 2C y 3C, también moleculares, los centros metálicos adoptan entornos tipo 4+1 con un ligando aqua apical, las agrupaciones IDA muestran, una vez más, la conformación mer-NO<sub>2</sub>. Los centros metálicos Cu1 y Cu2 están desplazados 0.109 (1) Å o 0.174 (1) Å desde su plano basal de coordinación hacia su dador apical. A partir de los ángulos trans-basales (O-Cu-O>N-Cu-N) resultan los valores del parámetro de Addison  $\tau_1=0.04$  y  $\tau_2=0.17$ , respectivamente. El ángulo diedro definido por el plano medio basal P(1) y el plano del anillo imidazólico arroja los valores de  $\delta_1=17.09^\circ$  o  $\delta_2=70.78^\circ$ . Estos datos revelan que la no equivalencia de los centros metálicos de la molécula, en este compuesto, se reflejan, en particular, en la desigual disposición del anillo imidazólico con respecto al plano basal de coordinación y en la distorsión de este plano basal. La distancia intermetálica en la molécula es, en este caso, 7.974(1) Å, muy próxima a 8 Å.

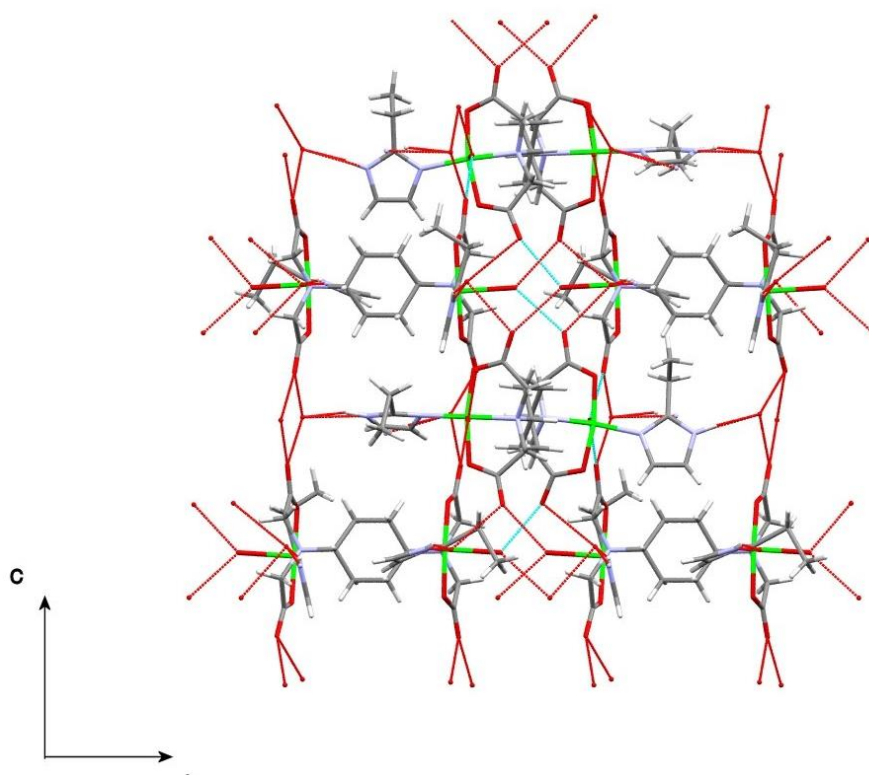


**Figura C5: Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{Etim})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (omitida agua no coordinada).**

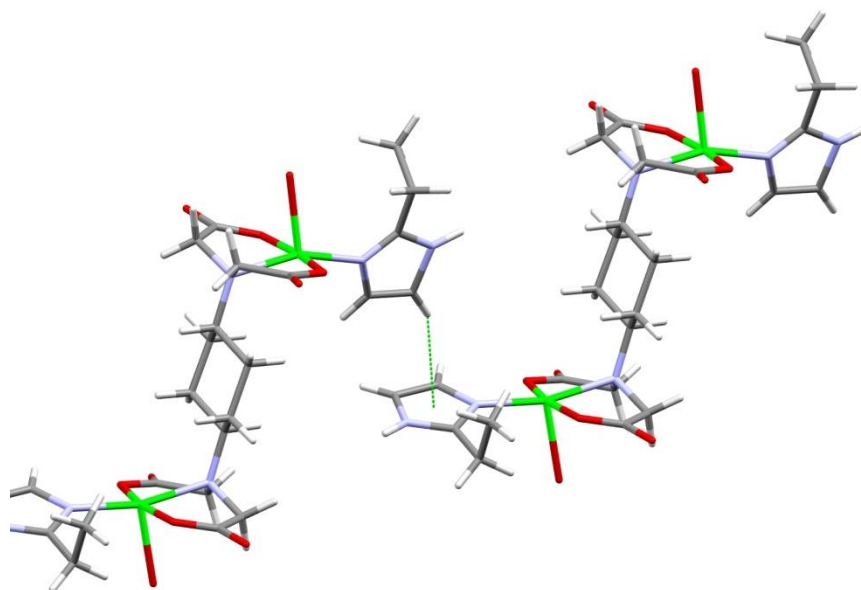
**Tabla C8. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(trans-1,4-CDTA)(H<sub>2</sub>Etim)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O.**

	Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(8)	1.939(6)	Cu(2)-O(27)	1.938(5)	
Cu(1)-O(4)	1.943(5)	Cu(2)-O(31)	1.946(5)	
Cu(1)-N(11)	1.968(6)	Cu(2)-N(34)	1.980(6)	
Cu(1)-N(1)	2.038(4)	Cu(2)-N(24)	2.044(4)	
Cu(1)-O(10)	2.297(5)	Cu(2)-O(33)	2.259(4)	
O(8)-Cu(1)-O(4)	168.5(2)	O(27)-Cu(2)-O(31)	168.56(2)	
O(8)-Cu(1)-N(11)	100.5(2)	O(27)-Cu(2)-N(34)	94.00(3)	
O(4)-Cu(1)-N(11)	91.1(2)	O(31)-Cu(2)-N(34)	97.40(3)	
O(8)-Cu(1)-N(1)	84.0(2)	O(27)-Cu(2)-N(24)	85.30(2)	
O(4)-Cu(1)-N(1)	84.7(2)	O(31)-Cu(2)-N(24)	83.90(2)	
N(11)-Cu(1)-N(1)	166.2(2)	N(34)-Cu(2)-N(24)	158.60(2)	
O(8)-Cu(1)-O(10)	89.5(2)	O(27)-Cu(2)-O(33)	87.40(2)	
O(4)-Cu(1)-O(10)	88.9(2)	O(31)-Cu(2)-O(33)	89.40(2)	
N(11)-Cu(1)-O(10)	101.1(2)	N(34)-Cu(2)-O(33)	109.30(3)	
N(1)-Cu(1)-O(10)	91.95(19)	N(24)-Cu(2)-O(33)	92.10(2)	
D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (DHA)
N(13)-H(13) $\cdots$ O(1)	0.86	1.96	2.800(8)	164.9
N(36)-H(36) $\cdots$ O(2)#1	0.86	1.95	2.786(9)	164.0
#1 -y, x, z-1/4				

Red 3D de enlaces de hidrógeno generado con participación de ligandos aqua y grupos carboxilato.

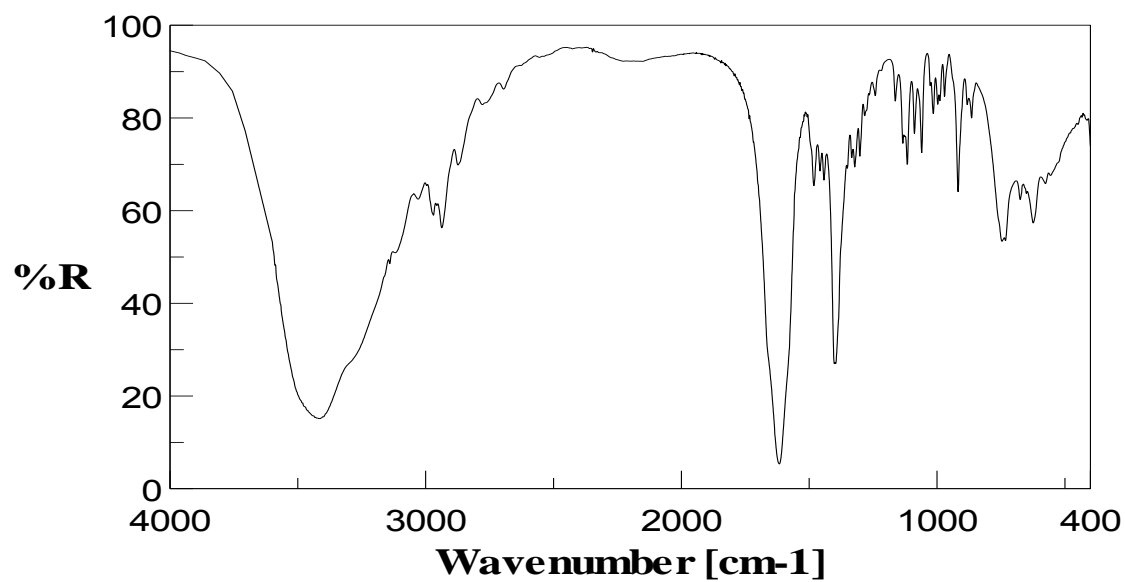


Enlaces de hidrógeno implicando grupos imidazol y moléculas de agua no coordinada, así como interacciones C-H/ $\pi$  refuerzan la estructura 3D.

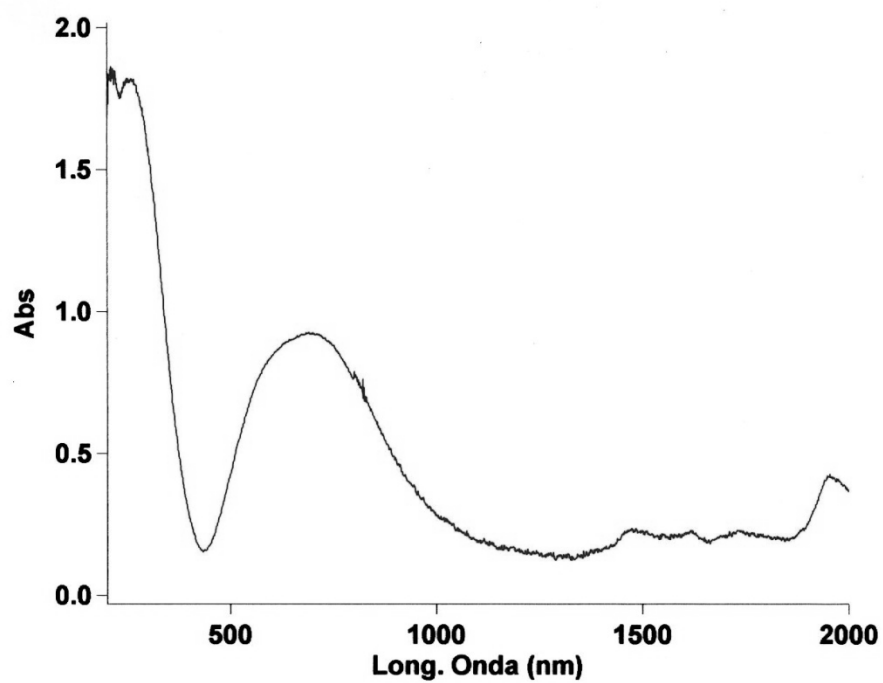


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{Etim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

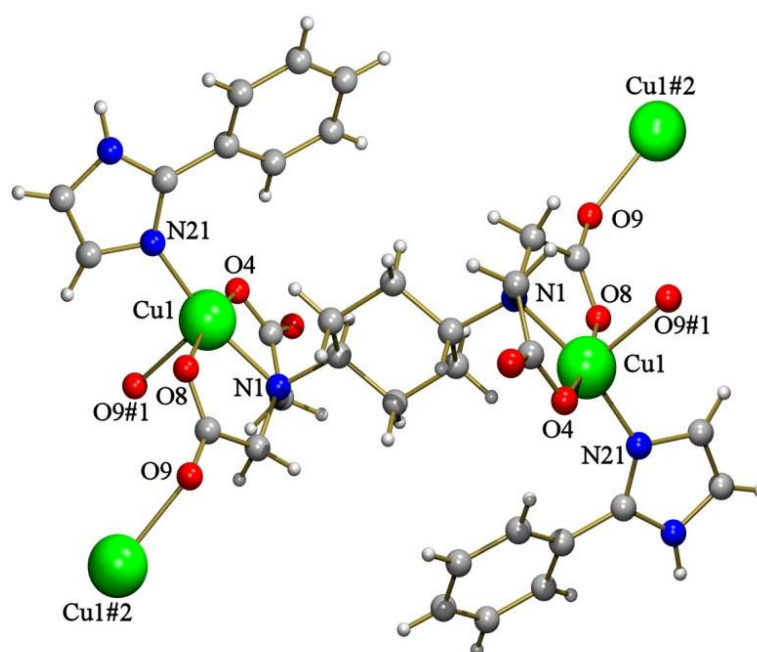


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{Etim})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Compuesto 6C:  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H2Phim})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Los datos del estudio cristalográfico del compuesto 6C se muestran en las tablas C6 y C9. Se trata de un complejo polímero resultante de la condensación de unidades dinucleares centrosimétricas (figura C6). Dado que el coligando H2Phim, aporta su dador N-heterocíclico a una posición proximal del entorno del centro metálico, la referida polimerización representa la función puente-anti, sin de un grupo carboxilato de cada agrupación IDA, para satisfacer una posición proximal del centro metálico, al cual quela, y la posición apical/distal de un centro metálico adyacente, una vez más, el entorno de coordinación del metal es tipo 4+1 y la conformación de las agrupaciones tipo IDA es mer-NO<sub>2</sub>, los datos de los ángulos trans-basales de coordinación (O-Cu-O > N-Cu-N) conducen a un parámetro de Addison  $\tau=0.06$ . El átomo metálico se desplaza desde el plano medio basal P(1) en 0.11Å, hacia el dador apical/distal. El ángulo diedro del plano medio basal P(1) y del anillo imidazólico es 67.48°, mientras que la unión del grupo fenilo al anillo imidazólico conducen a un ángulo diedro, entre ambos anillos, de solo 26.21°, valor muy inferior al referido entre los anillos aromáticos del ligando 1BzIDA en el compuesto 4C. En cada unidad dinuclear la separación entre sus centros metálicos es de 8.259Å.

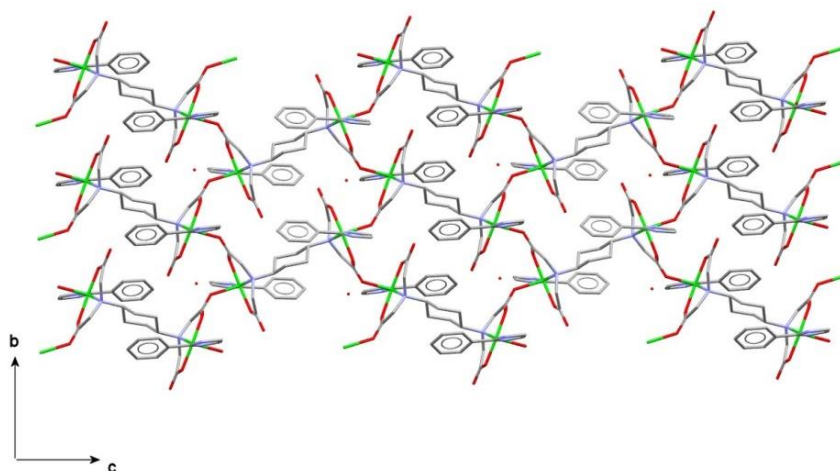


**Figura C6: Unidad asimétrica de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H2Phim})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (omitida agua no coordinada).**

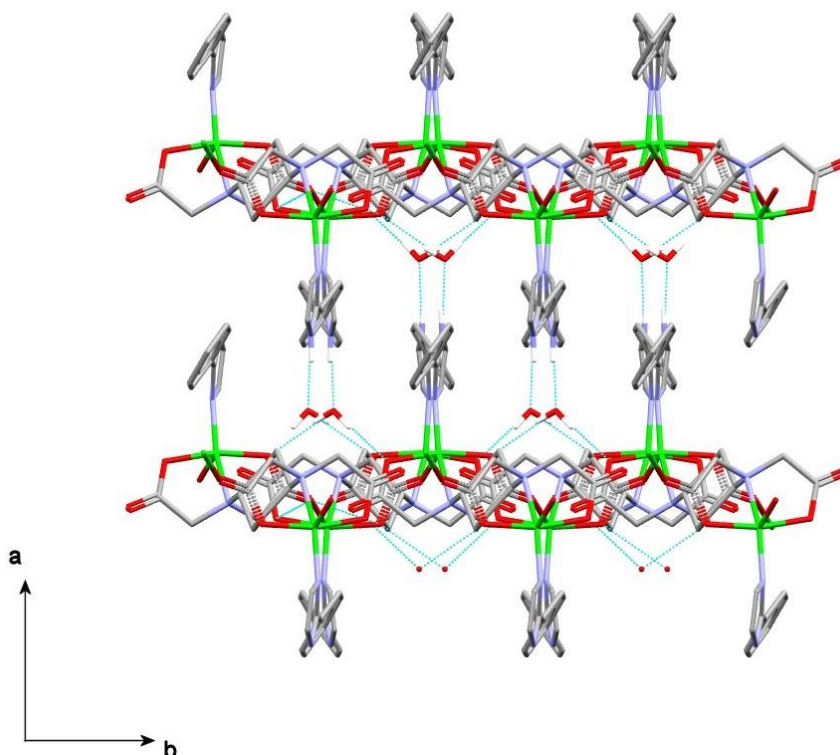
**Tabla C9. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto  $\{[\text{Cu}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{Phim})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(4)	1.951(2)	O(4)-Cu(1)-O(8)	167.90(8)	
Cu(1)-O(8)	1.956(2)	O(4)-Cu(1)-N(21)	101.02(9)	
Cu(1)-N(21)	1.981(2)	O(8)-Cu(1)-N(21)	91.03(9)	
Cu(1)-N(1)	2.019(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	83.86(9)	
Cu(1)-O(9)#1	2.252(2)	O(8)-Cu(1)-N(1)	84.75(9)	
		N(21)-Cu(1)-N(1)	64.27(10)	
		O(4)-Cu(1)-O(9)#1	192.28(9)	
		O(8)-Cu(1)-O(9)#1	184.78(8)	
		N(21)-Cu(1)-O(9)#1	199.11(9)	
		N(1)-Cu(1)-O(9)#1	195.59(9)	
#1 -x+1, y+1/2, -z+3/2				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(8)#4	0.76	2.02	2.769(3)	168.9
O(1)-H(1B)...O(4)	0.82	1.96	2.776(3)	175.6
N(24)-H(24)...O(1)#5	0.89	1.83	2.709(4)	171.7
#4 x, y+1, z #5 -x, y-1/2, -z+3/2				

Polímero de coordinación que genera una capa 2D, que se extiende paralela al plano bc del cristal. Las capas se asocian a lo largo del eje a mediante interacciones de enlaces de hidrógeno, implicando el anillo imidazólico de H2Phim, moléculas de agua no coordinadas y grupos carboxilato de 1,4-CDTA, generando una estructura 3D.



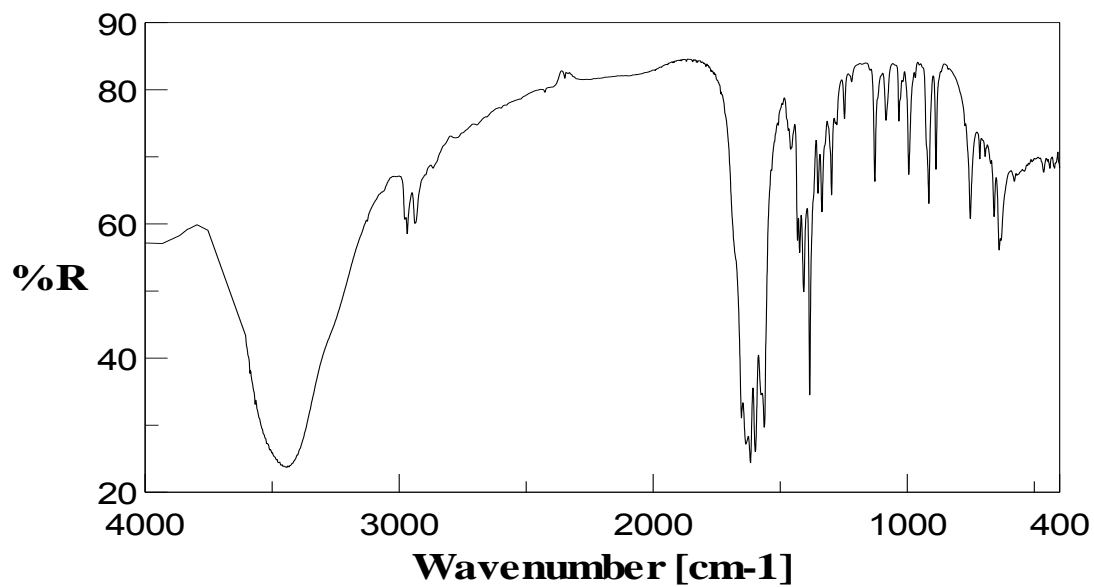
Las capas 2D se asocian, superponiéndose a lo largo del eje a, mediante interacciones de enlaces de hidrógeno, implicando el anillo imidazólico de H2Phim, moléculas de agua no coordinadas y grupos carboxilato de 1,4-CDTA, generando una estructura 3D.



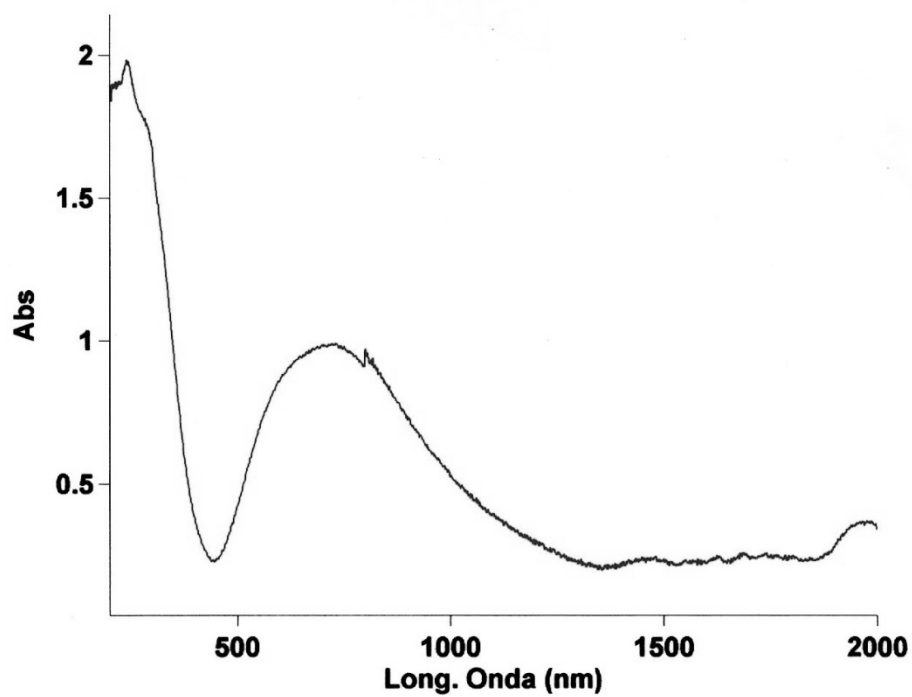


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{Phim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

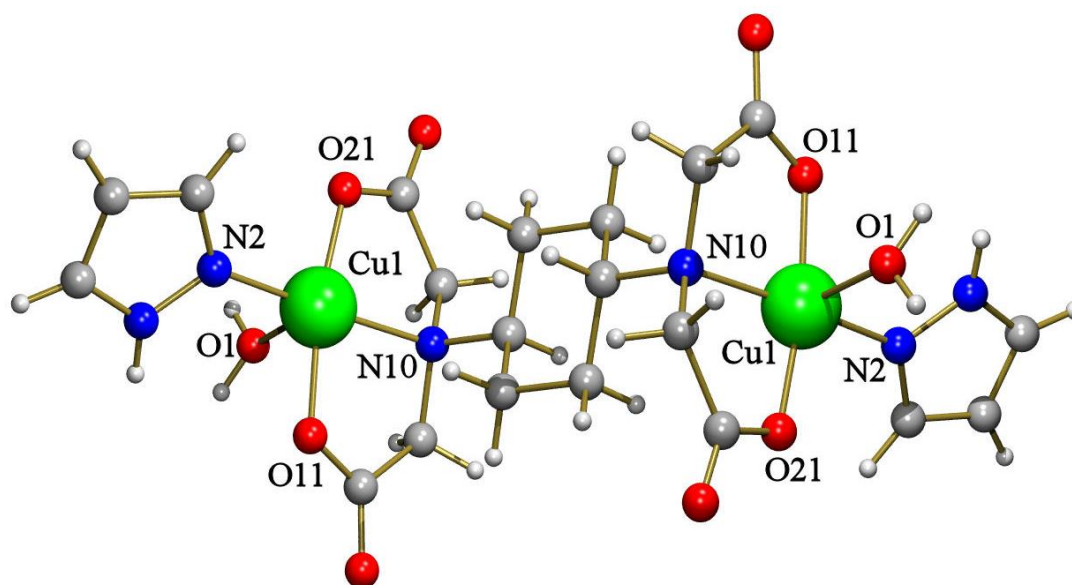


Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H}_2\text{Phim})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



**Compuesto 7C:  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

La síntesis del compuesto 7C se hizo con la estrategia de usar pirazol(Hpz) en lugar de un ligando imidazólico. Los resultados estructurales del compuesto 7C se resumen en las tablas C10 y C11. Se trata de un compuesto molecular, dinuclear, centrosimétrico cuya estructura se muestra en la figura C7. De su observación se desprende que el entorno de coordinación del metal es de tipo 4+1, con un ligando aqua en posición apical y las agrupaciones tipo IDA, de *trans*-1,4-CDTA, en conformación *mer*-NO<sub>2</sub>. Por consiguiente la estructura de este compuesto ilustra que el pirazol ejerce funciones como coligando que constituyen una alternativa a los referidos compuestos 2C a 6C, con ligandos de tipo imidazólico. El metal se desplaza del plano basal de coordinación, hacia el ligando apical, 0.080Å. La distorsión del plano basal P(1) es mínima (O-Cu-O < N-Cu-N) resultando el parámetro de Addison  $\tau=0.01$ . El ángulo diedro  $\delta$  definido entre el plano basal P(1) y el plano del ligando pirazólico es  $\alpha=41.62^\circ$ , valor muy similar al ángulo equivalente referido para el compuesto 3C, con 1MeImH como coligando. La separación intermetálica, en la molécula de 7C, es de 7.889Å.



**Figura C7: Estructura del complejo en  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (omitida agua no coordinada).**

**Tabla C10. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 7C, 8C y 9C.**

Compuesto	7C	8C	9C
Fórmula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>14</sub>
Peso molecular	677.61	769.70	797.74
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71069
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	I 2/a	C 2/m	P-1
<i>a</i> (Å)	13.5560(13)	15.9573(12)	11.028(11)
<i>b</i> (Å)	8.6769(10)	10.2131(9)	11.1697(11)
<i>c</i> (Å)	23.277(3)	10.5049(8)	13.9094(13)
$\alpha$ (°)	90	90	90.7010(10)
$\beta$ (°)	105.751(4)	112.038(3)	105.8500(10)
$\gamma$ (°)	90	90	93.0900(10)
Volumen(Å <sup>3</sup> )	2635.1(5)	1586.9(2)	1645.2(3)
<i>Z</i>	4	2	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.708	1.611	1.610
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.688	1.419	1.372
<i>F</i> (000)	1400	800	828
Datos / restricciones / Parámetros	2700 / 0 / 181	1722 / 0 / 120	56640 / 0 / 433
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.086	1.055	0.972
Índice R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0746	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0805	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0996
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.420 y -0.566	0.921 y -0.924	0.059 y -0.096

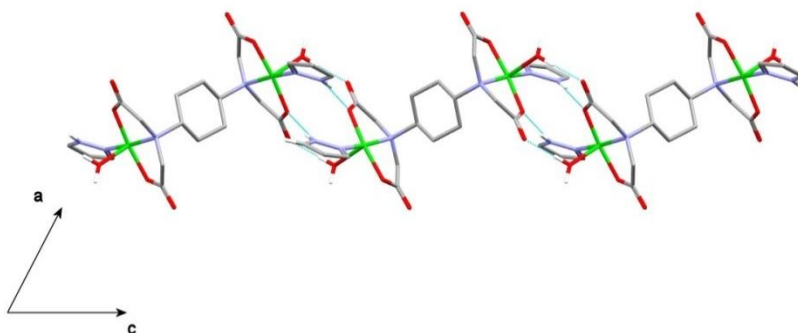
**Tabla C11. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4,CDTA)(Hpz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O.**

Cu(1)-O(21)	1.9493(16)	O(21)-Cu(1)-N(2)	95.93(7)
Cu(1)-N(2)	1.9521(19)	O(21)-Cu(1)-O(11)	169.80(6)
Cu(1)-O(11)	1.9683(15)	N(2)-Cu(1)-O(11)	94.25(7)
Cu(1)-N(10)	2.0114(18)	O(21)-Cu(1)-N(10)	85.49(7)
Cu(1)-O(1)	2.2777(15)	N(2)-Cu(1)-N(10)	170.39(7)
		O(11)-Cu(1)-N(10)	84.38(7)
		O(21)-Cu(1)-O(1)	90.32(6)
		N(2)-Cu(1)-O(1)	96.28(7)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	89.08(6)
		N(10)-Cu(1)-O(1)	93.21(6)

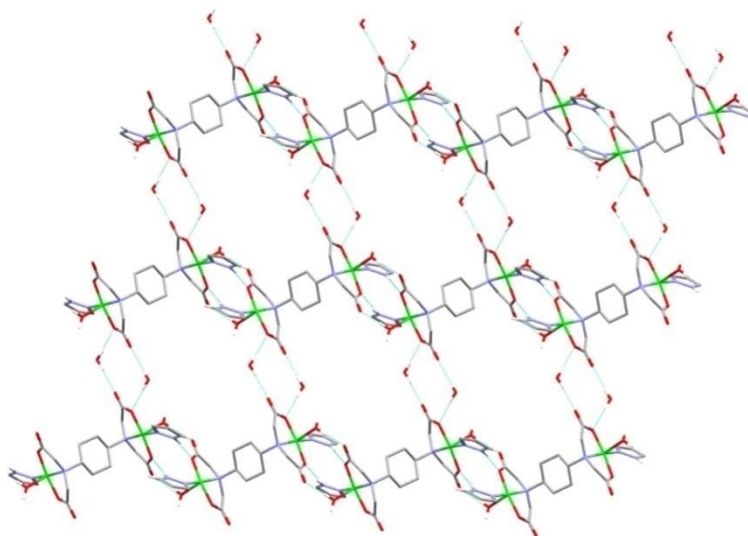
D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (DHA)
O(1)-H(1A) $\cdots$ O(12)#2	0.84	2.04	2.803(2)	151.7
O(1)-H(1B) $\cdots$ O(12)#3	0.87	1.83	2.704(2)	176.5
N(1)-H(1) $\cdots$ O(11)#3	0.88	2.05	2.912(3)	167.6
O(2)-H(2A) $\cdots$ O(21)#4	0.86	2.04	2.896(2)	174.8
O(2)-H(2B) $\cdots$ O(22)#5	0.84	2.05	2.886(2)	169.4

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

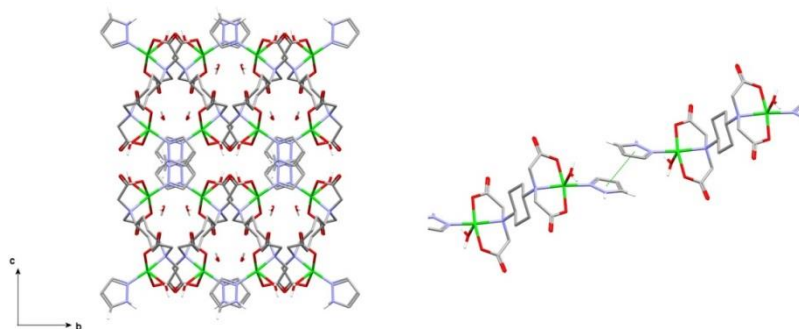
Interacciones de enlace de hidrógeno N-H(pirazol)···O(carboxilato) asocian unidades de complejo, generando una cadena, que se extiende a lo largo del eje c del cristal.



Moléculas de agua no coordinadas asocian cadenas para generar una capa 2D, que se extiende paralela al plano ac del cristal.

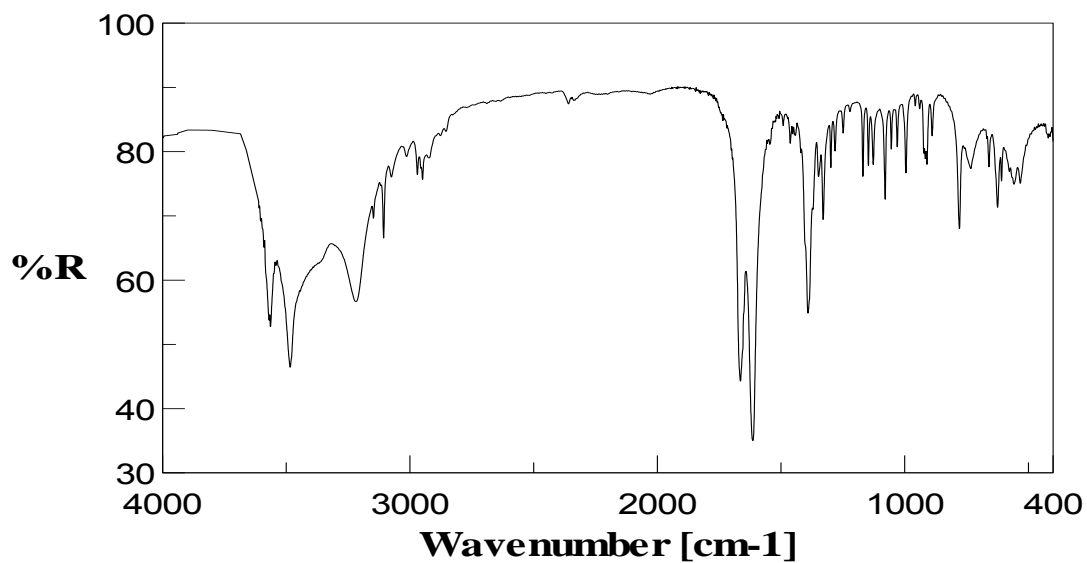


Interacciones- $\pi,\pi$  débiles ( $d_{c-c}$  3.852(2) Å,  $d_{\pi-\pi}$  3.428(1) Å,  $\alpha = 0^\circ$   $\beta = \gamma = 27.1^\circ$ ) entre anillos pirazólicos conectan capas, para generar la estructura 3D.

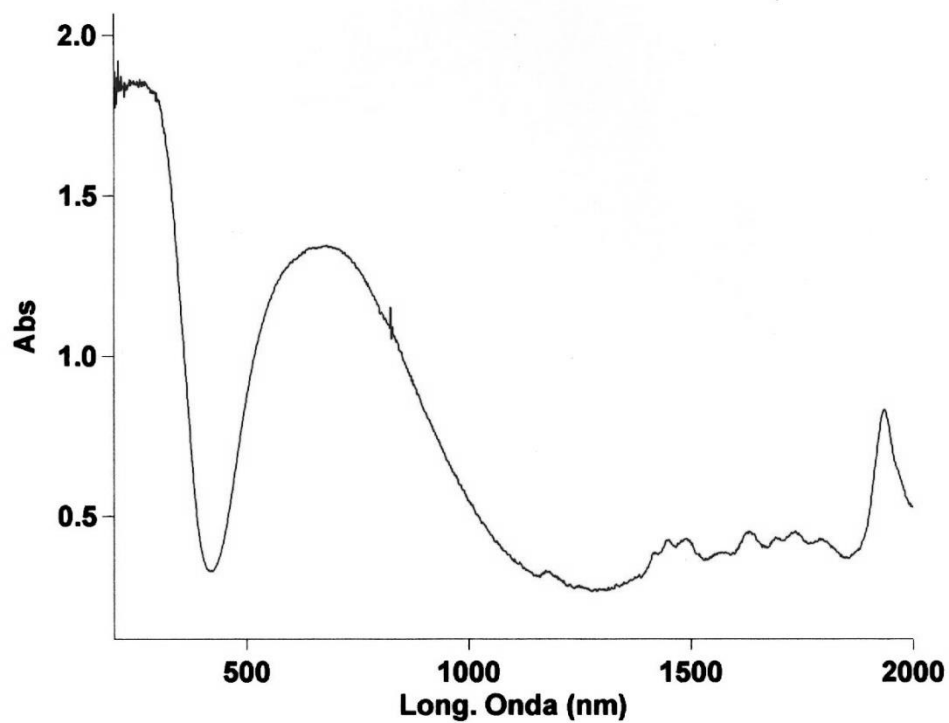


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

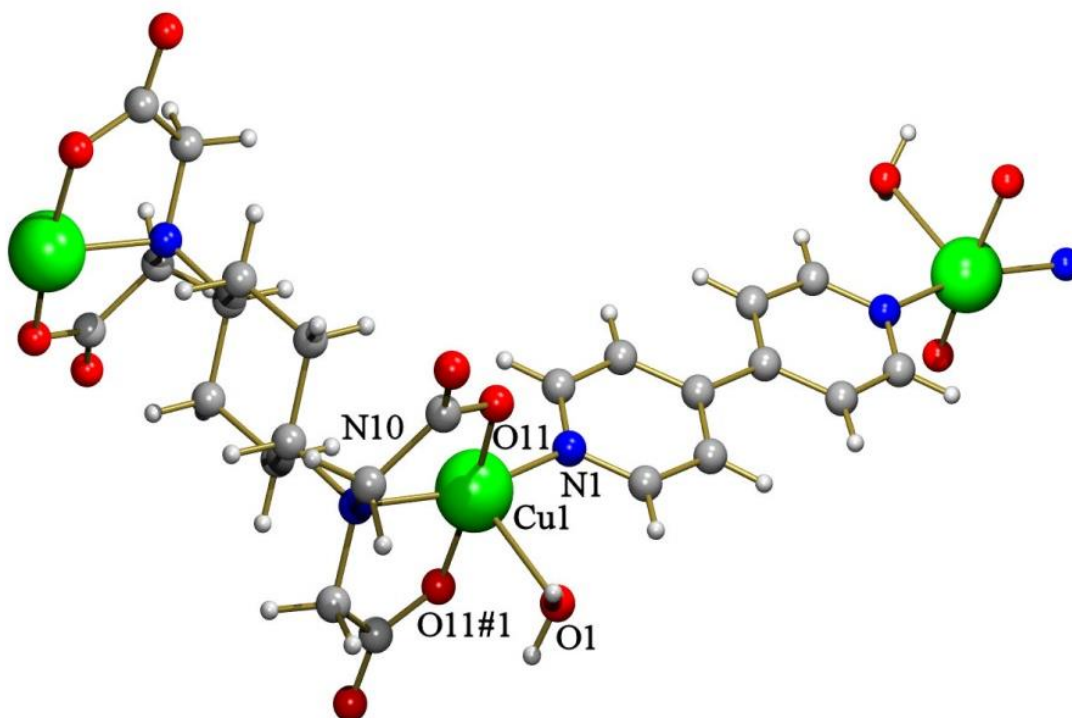


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Compuesto 8C:  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Los resultados estructurales del compuesto 8C se resumen en las tablas C10 y C12. Se trata de un compuesto polímero constituido por unidades dinucleares centrosimétricas, donde se alternan el quelante 1,4-CDTA (sólo como dinucleante) y el heterociclo 4,4'-bpy como ligando puente (figura C8). El entorno de coordinación de cada centro metálico es tipo 4+1, estando la posición apical/distal ocupada por un ligando agua. El átomo metálico se desplaza 0.12 Å desde el plano medio basal de coordinación P(1) hacia el ligando apical. El plano basal está ligeramente distorsionado. Los ángulos trans- basales de coordinación (O-Cu-O>N-Cu-N) conducen a un valor del parámetro de Addison  $\tau = 0.10$ . La conformación de las agrupaciones IDA de 1,4-CDTA es mer-NO<sub>2</sub> y cada semi-ligando 4,4'-bpy ocupa una posición del entorno basal. El ligando bpy es estrictamente plano y está orientado en perpendicular al plano medio basal de coordinación de los centros metálicos a que se une (el ángulo diedro del plano medio basal P(1) y del ligando 4,4'-bpy es de 90°). La naturaleza espaciadora del coligando 4,4'-bpy hace que la separación de los centros metálicos quelados por el mismo ligando 1,4-CDTA sea, en este compuesto, de 11.041 Å.



**Figura C8: Unidad asimétrica de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (omitida el agua no coordinada)**

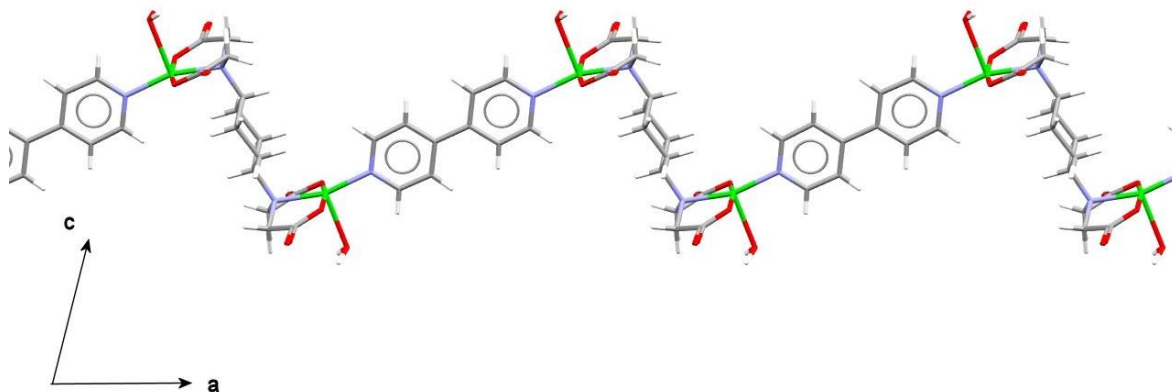
**Tabla C12. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(11)#1	1.935(2)	O(11)#1-Cu(1)-O(11)	168.74(12)
Cu(1)-O(11)	1.935(2)	O(11)#1-Cu(1)-N(1)	95.47(6)
Cu(1)-N(1)	1.987(3)	O(11)-Cu(1)-N(1)	95.47(6)
Cu(1)-N(10)	2.003(3)	O(11)#1-Cu(1)-N(10)	85.17(6)
Cu(1)-O(1)	2.365(3)	O(11)-Cu(1)-N(10)	85.17(6)
O(11)#1-Cu(1)-O(1)	88.19(6)		
O(11)-Cu(1)-O(1)	88.19(6)		
		N(1)-Cu(1)-O(1)	95.30(11)
		N(10)-Cu(1)-O(1)	101.99(11)
#1 x, -y, z			

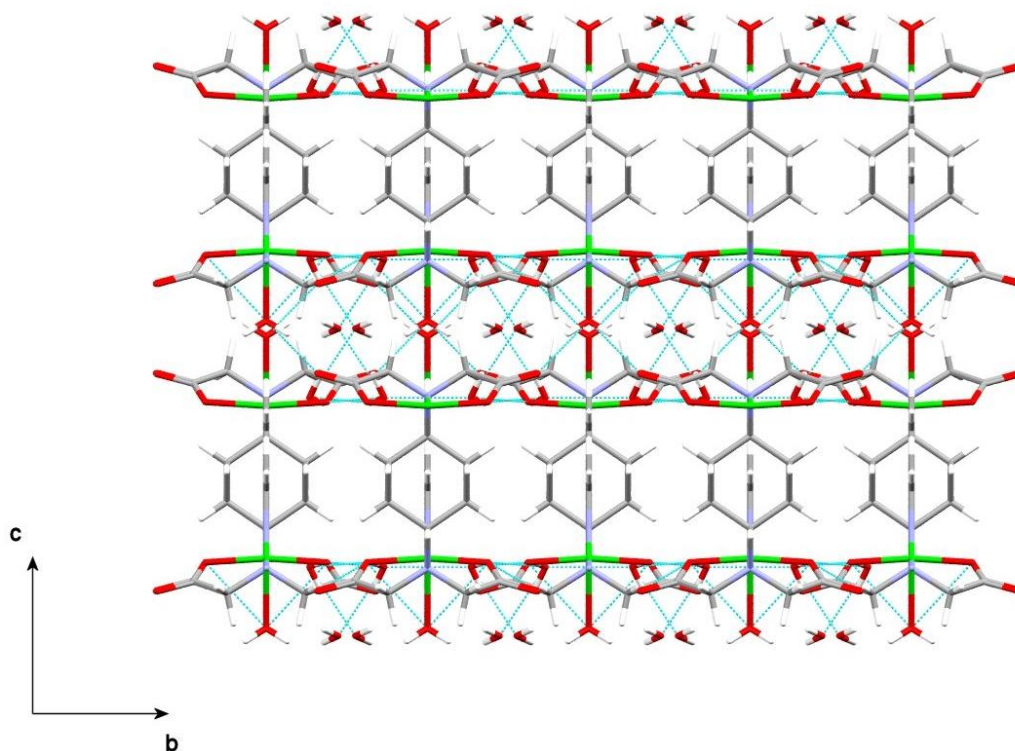
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)#4	0.84	1.90	2.710(3)	159.2
O(2)-H(2A)...O(1)	0.84	2.35	3.144(3)	158.3
O(3)-H(3A)...O(11)	0.85	2.02	2.849(3)	163.6
O(3)-H(3B)...O(2)	0.87	1.94	2.793(3)	168.9
#4 -x+1/2, -y+1/2, -z				



El polímero **8C** contiene cadenas en zigzag que se extienden a lo largo del eje *a* del cristal.

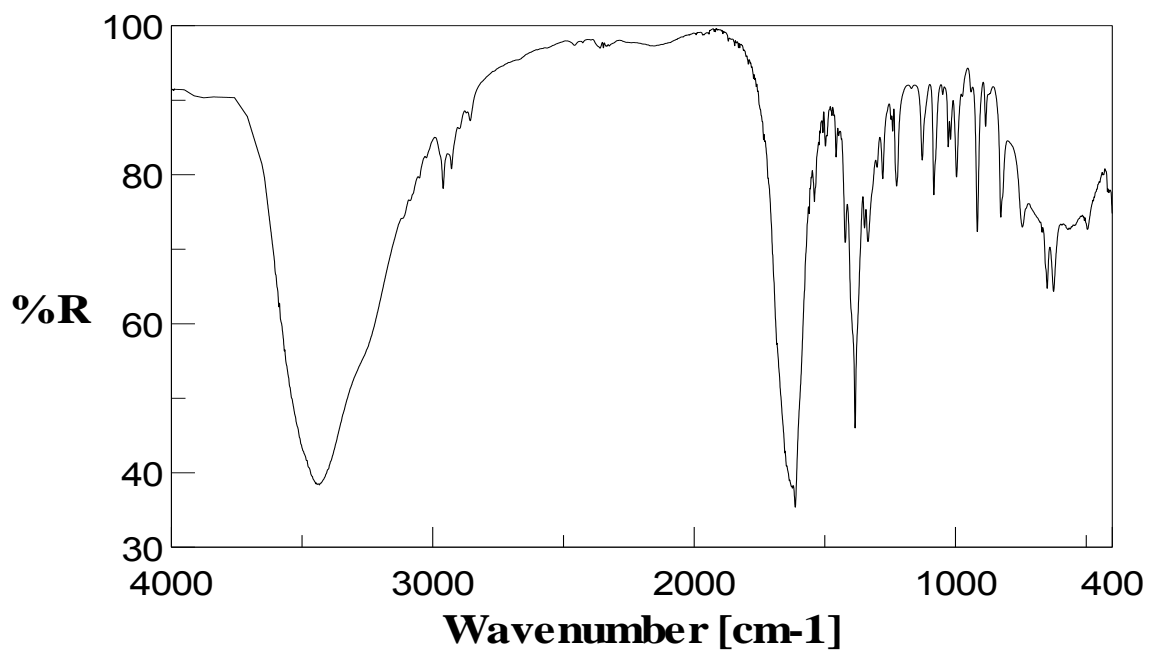


Ligandos aqua participan de enlaces de hidrógeno, conectando una cadena con otras dos adyacentes, generando un estructura 3D. Moléculas de agua no coordinadas refuerzan la estructura 3D.

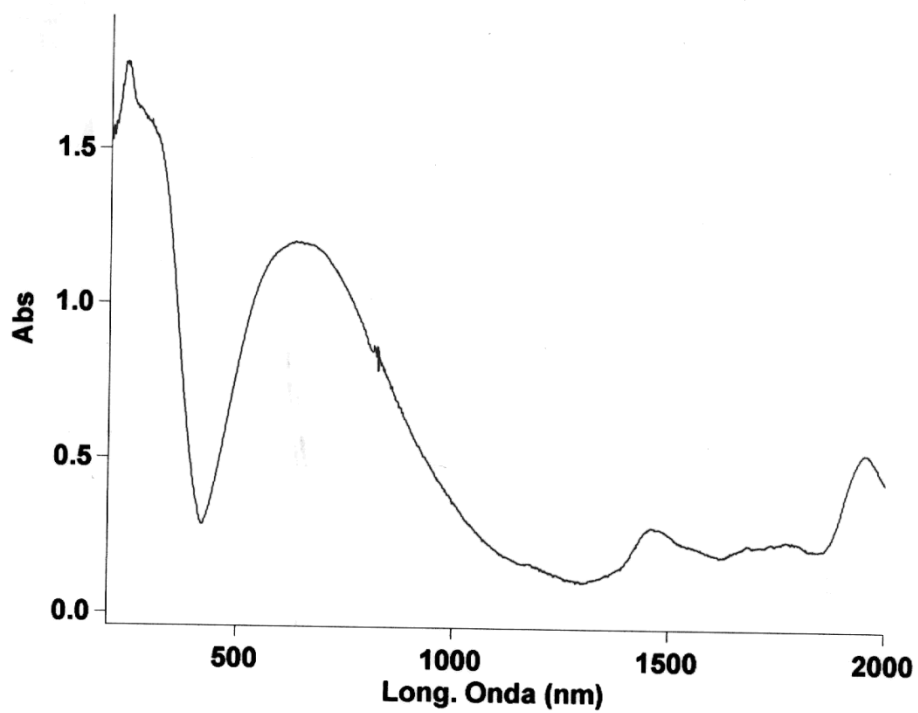


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa) y Análisis termogravimétrico*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

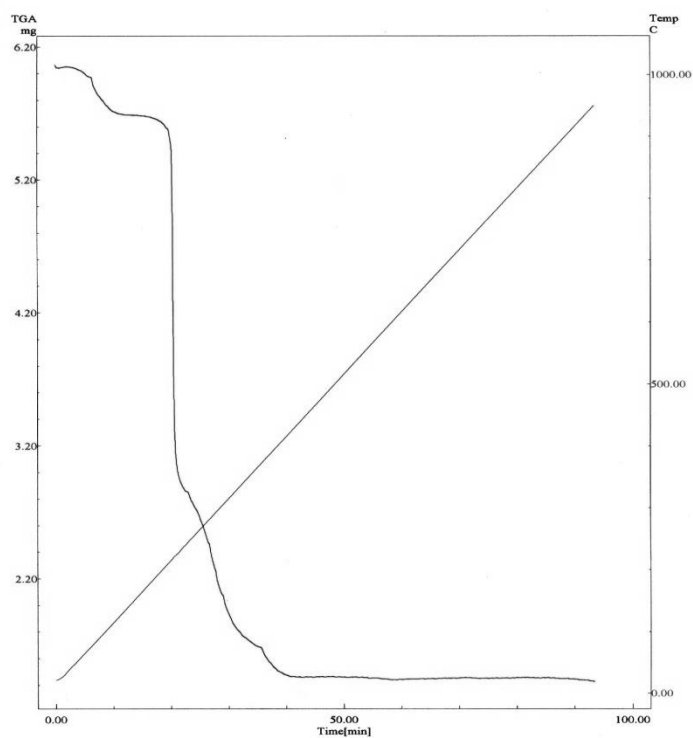


Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

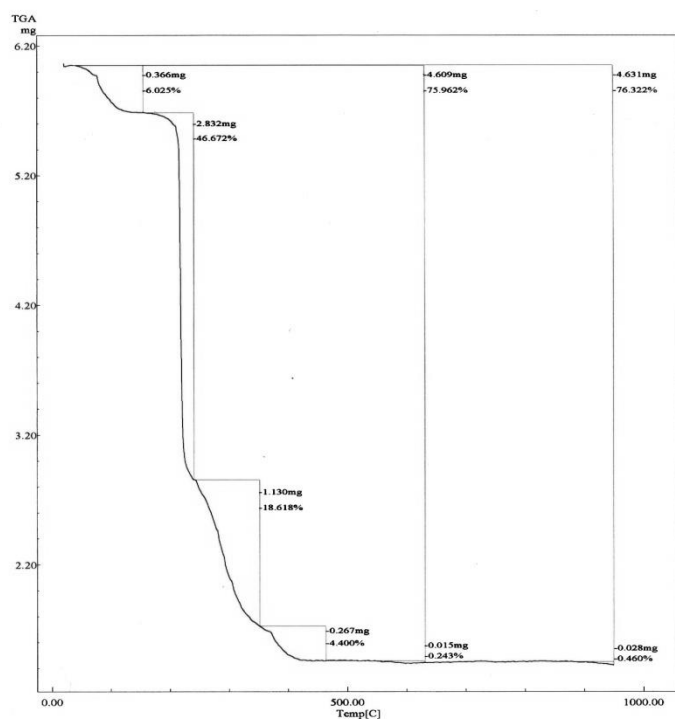


Estudios TG del compuesto.  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\mu_2\text{-}4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ . C-526 con la identificación de los gases desprendidos durante la pirolisis por espectroscopia FT-IR

Curva de TG en función de tiempo

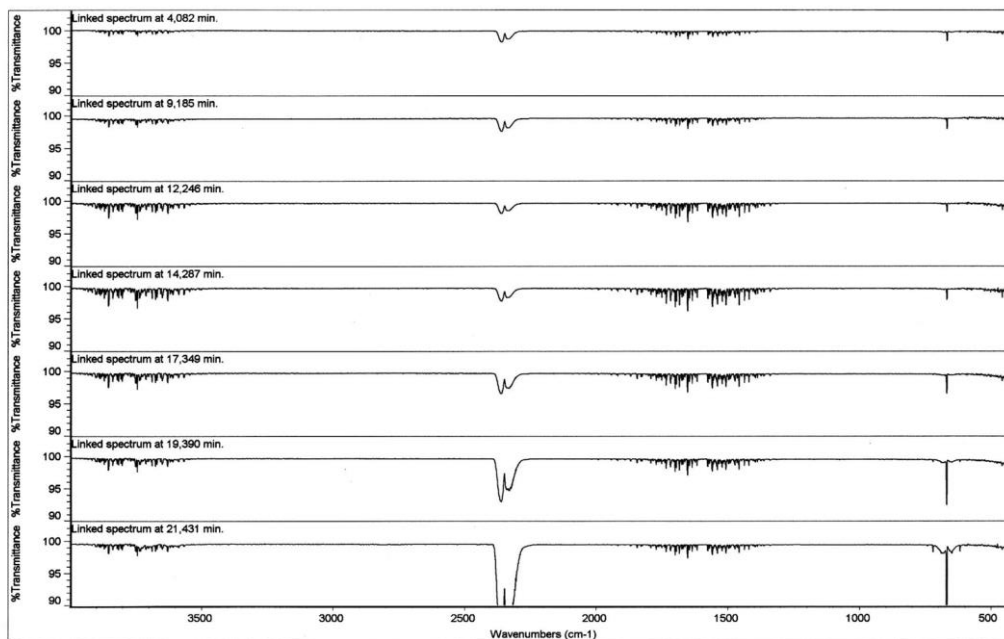


Curva de TG en función de temperatura

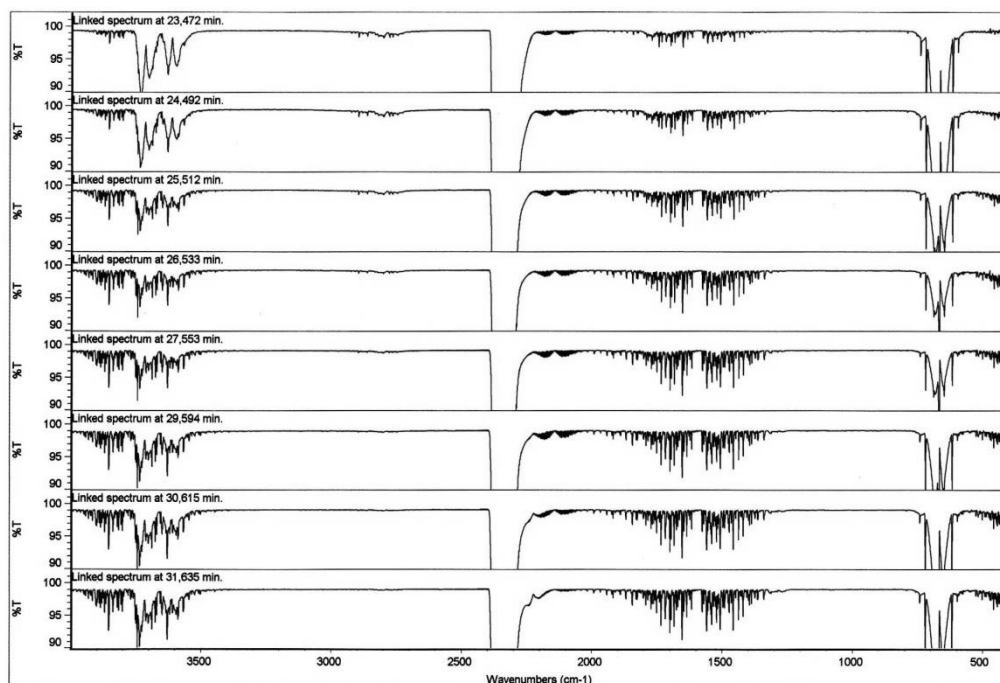


Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-4). Espectros seleccionados (5) y patrones de referencia (6)

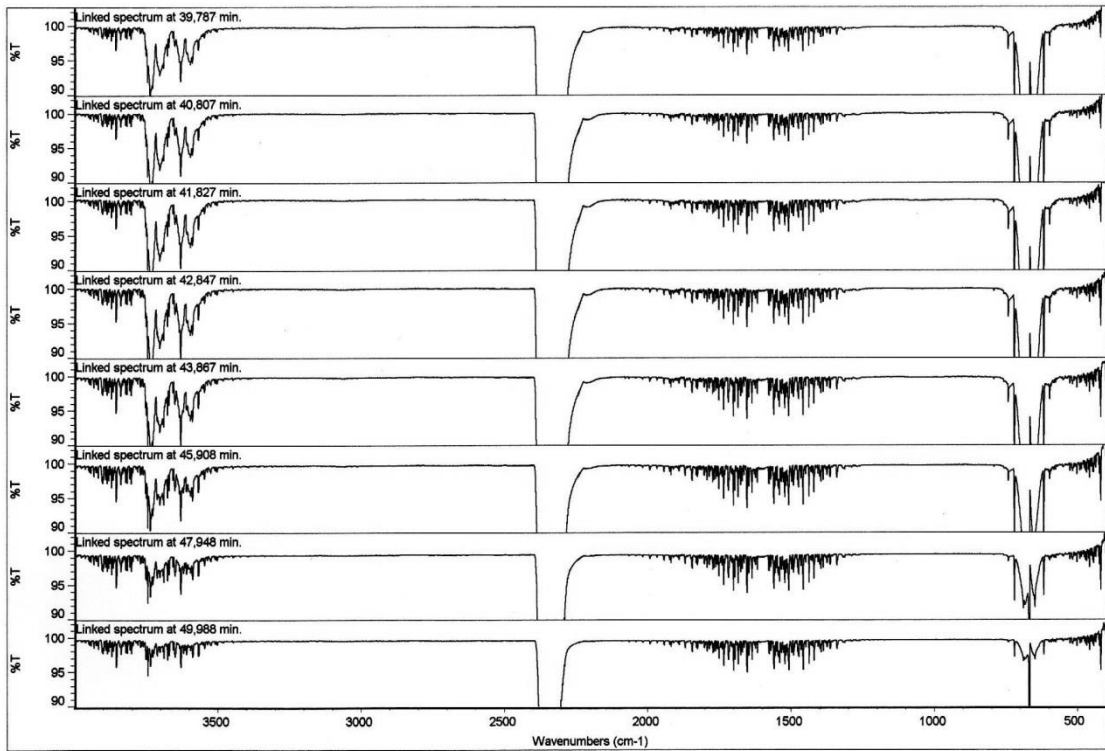
1)



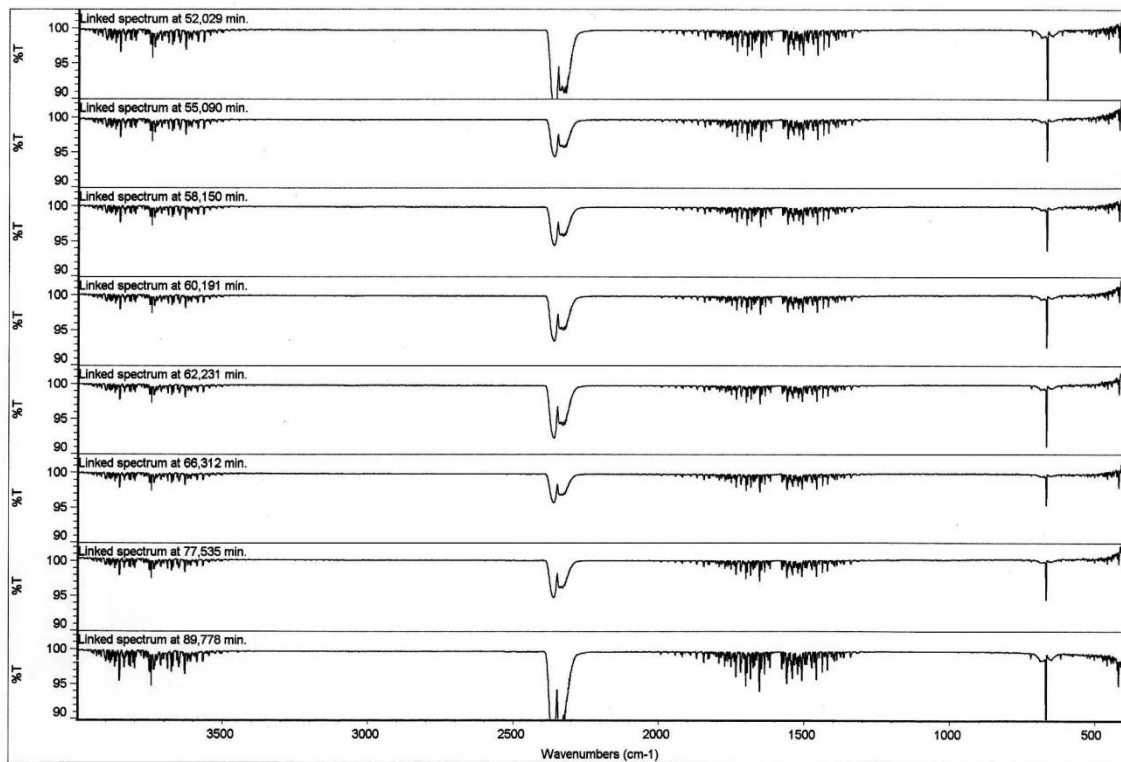
2)



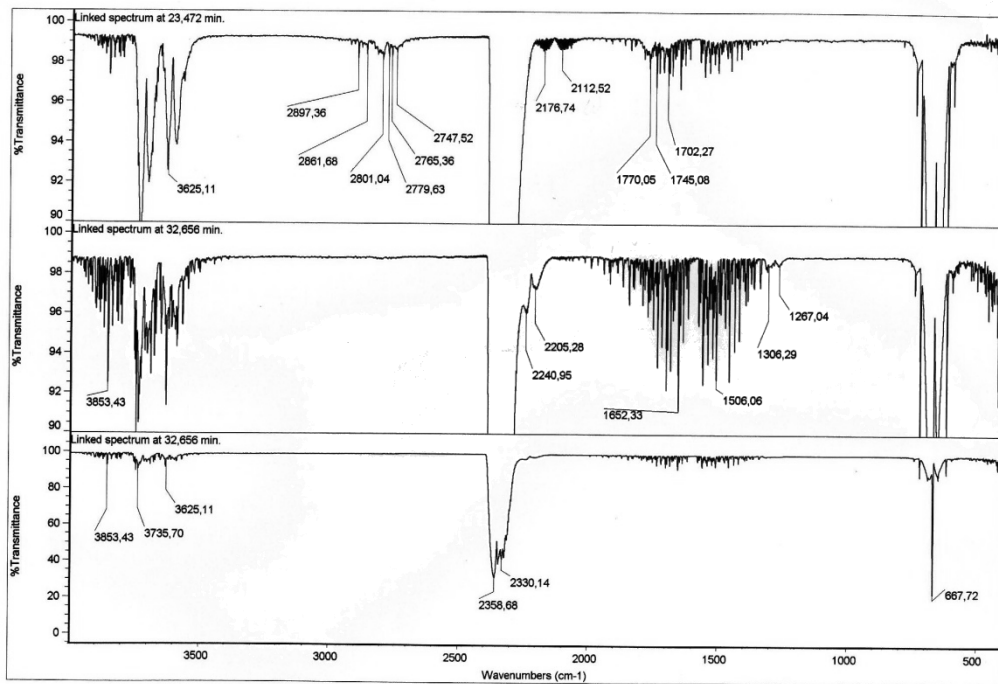
3)



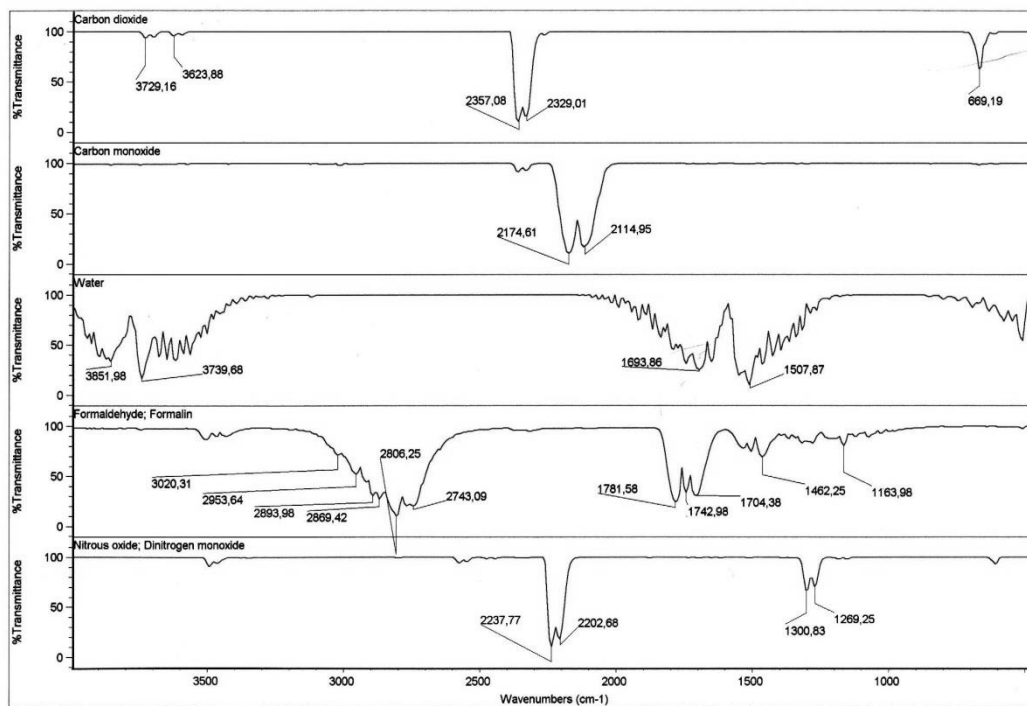
4)



5)



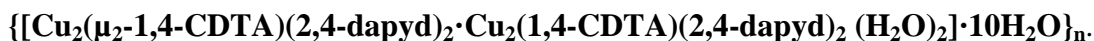
6)



Resumen de los datos-TG y la interpretación de los resultados.

<b>etapa/ Residuo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>No. de espectros FT-IR</b>	<b>Pérdida de peso (exp.) %</b>	<b>Pérdida de peso (calc.) %</b>	<b>Gases o residuo</b>
1	25-155	2-13	3	6.025	6.009	2.22H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (t)
2	155-235	13-23	4	46.672	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
3	235-356	23-34	9	18.618	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CO, N <sub>2</sub> O,
4	356-465	34-45	7	4.400	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
5	465-530	45-64	3	0.243	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
Residuo	~530	64	-	24.038	23.903	2CuO

### Compuesto 9C:

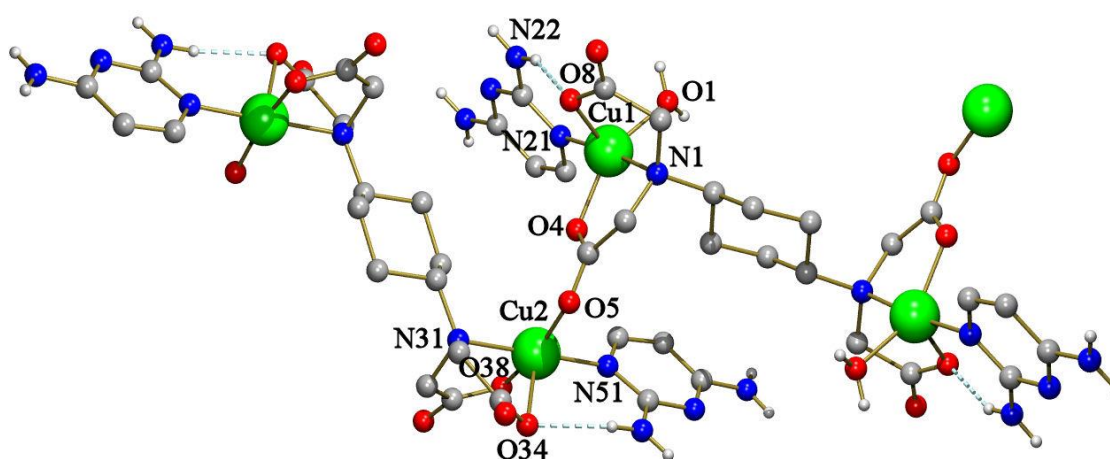


Los resultados estructurales del compuesto 9C se resumen en las tablas C10, C13 y C14. Se trata de un compuesto polímero 1D, donde se alternan unidades dinucleares con ambos centros de tipo Cu1 o de tipo Cu2. Los centros metálicos muestran un entorno de coordinación tipo 4+1. Los átomos Cu1 contienen un ligando aqua coordinado en una posición proximal, es decir, ocupando una de las cuatro posiciones de coordinación de su entorno. En contraste, los centros Cu2 reemplazan, el referido ligando aqua, por un O-carboxilato procedente de un ligando 1,4-CDTA adyacente y que, por consiguiente, queda a centros Cu1 (figura C9). La diferencia entre los centros metálicos Cu1 y Cu2 reside, también, en la distorsión de sus correspondientes planos basales de coordinación. En ambos tipos de centros metálicos, se cumple la desigualdad de los ángulos trans- basales de coordinación N-Cu-N > O-Cu-O, pero ambos ángulos N-Cu-N tienen un valor muy próximo a 175°, mientras que los ángulos trans-basales O-Cu-O importan solo 148.69 (10) ° para el centro Cu1 y 167.85 (11) para el centro Cu2. Estos datos llevan a parámetros de Addison  $\tau_1=0.44 \gg \tau_2=0.12$ . En otras palabras, la distorsión de los entornos de coordinación de los centros Cu1 se aproxima a la equidistancia (que se corresponde con un valor de  $\tau = 0.5$ ) entre un entorno de pirámide de base estrictamente cuadrada (con  $\tau=0$ ) y de bipirámide de base trigonal (que supondría, por ejemplo, ángulos N-Cu1-N de 180° y O-Cu1-O de 120°, conduciendo a un valor de  $\tau=1$ ). La estructura de este compuesto 9C contiene una característica conformacional excepcional. Se trata de la configuración de las agrupaciones IDA que, para ambos centros metálicos de este compuesto, son de tipo NO+O(apical) –con ambos anillos metal-glicinato, que comparte el enlace Cu-N, casi perpendiculares. Por el contrario, en el compuesto binario 1C y en los restantes compuestos ternarios de esta familia (2C a 8C) la conformación de las agrupaciones tipo IDA de 1,4-CDTA es de tipo mer-NO<sub>2</sub>, con ambos anillos metal-glicinato, que comparte el enlace Cu-N, casi coplanares. No se tiene constancia de que esto ocurra en un compuesto similar.

Nótese que el hecho de que las agrupaciones IDA adopten la conformación fac-NO+O(apical), con sus anillos tipo metal-glicinato casi perpendiculares entre sí, deja dos posiciones del entorno proximal/basal (entre las cuatro más próximas al centro metálico) disponibles para “otros átomos dadores”. En el caso que nos ocupa, puede ahora apreciarse que el átomo N-dador del coligando 2,4-dapyd se dispone, en ambos centros metálicos, ocupando justo en la posición-*trans* al dador-N del quelante 1,4-CDTA. Esta *preferencia coordinante*, no puede *apreciarse* en los compuestos 2C a 8C, puesto que la conformación mer-NO<sub>2</sub> de las agrupaciones tipo IDA de 1,4-CDTA fuerza a que el átomo N-heterocíclico dador (de los ligandos imidazólicos o de pirazol o de 4,4'-bpy) se sitúe en *trans* al átomo N-dador de 1,4-CDTA.



Se nos plantea ahora la interesante cuestión de cuál es el origen de la conformación fac-NO+O(apical) de las agrupaciones tipo IDA de 1,4-CDTA en el compuesto **9C**. Para dar respuesta a esta cuestión, conviene, en primer lugar, prestar atención a que la coordinación del coligando 2,4-dapyd se hace por su dador N1, que está sólo afectado por el factor estérico del grupo amino exocíclico ligado al C2. Esto, con franqueza, bien podría anticiparse, dado que su dador N3 se ve afectado por el factor estérico de sendos grupos amino exocíclicos, ligados a C2 o C4. Además, debe notarse que la coordinación de los ligandos 2,4-dapyd, en este compuesto, se hace en cooperación con una interacción intramolecular interligandos, por enlace de hidrógeno, que implica a un enlace N-H del grupo amino exocíclico sobre C2 y al aceptor O-carboxilato apical del entorno del Cu. Estas consideraciones generales son válidas para ambos tipos de centros metálicos en el compuesto **9C** y tienen reflejo en la magnitud de los ángulos diedros entre los planos basales de coordinación de los átomos de cobre y los correspondientes ligandos 2,4-dapyd, que importan 77.82° ó 70.23°, para los centros Cu1 o Cu2, respectivamente. Este tipo *cooperativo* de reconocimiento molecular entre el coligando nitrogenado y la agrupación quelato Cu(IDA), consistente en el enlace de coordinación Cu-N(IDA reforzado por un enlace de hidrógeno N-H...O intramolecular interligandos, no se da (ni es posible) en los compuestos **2C** a **8C**, ni tampoco en muchos otros compuestos análogos descritos en la bibliografía y registrados en la base CSD. En consecuencia, cabe *concluir* que la conformación mer-NO+O(apical) de las agrupaciones tipo IDA en el quelante 1,4-CDTA del compuesto **9C** está inducida para *posibilitar* el referido modo de reconocimiento molecular, que implica la formación del enlace coordinado Cu-N(2,4-dapyd) y el correspondiente enlace de hidrógeno intramolecular interligandos tipo N2-H...O(carboxilato, apical).



**Figura C9.** Fragmento de la cadena polimérica del compuesto **9C**, de fórmula:  $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-1,4-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 \cdot \text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$  (omitida agua no coordinada).

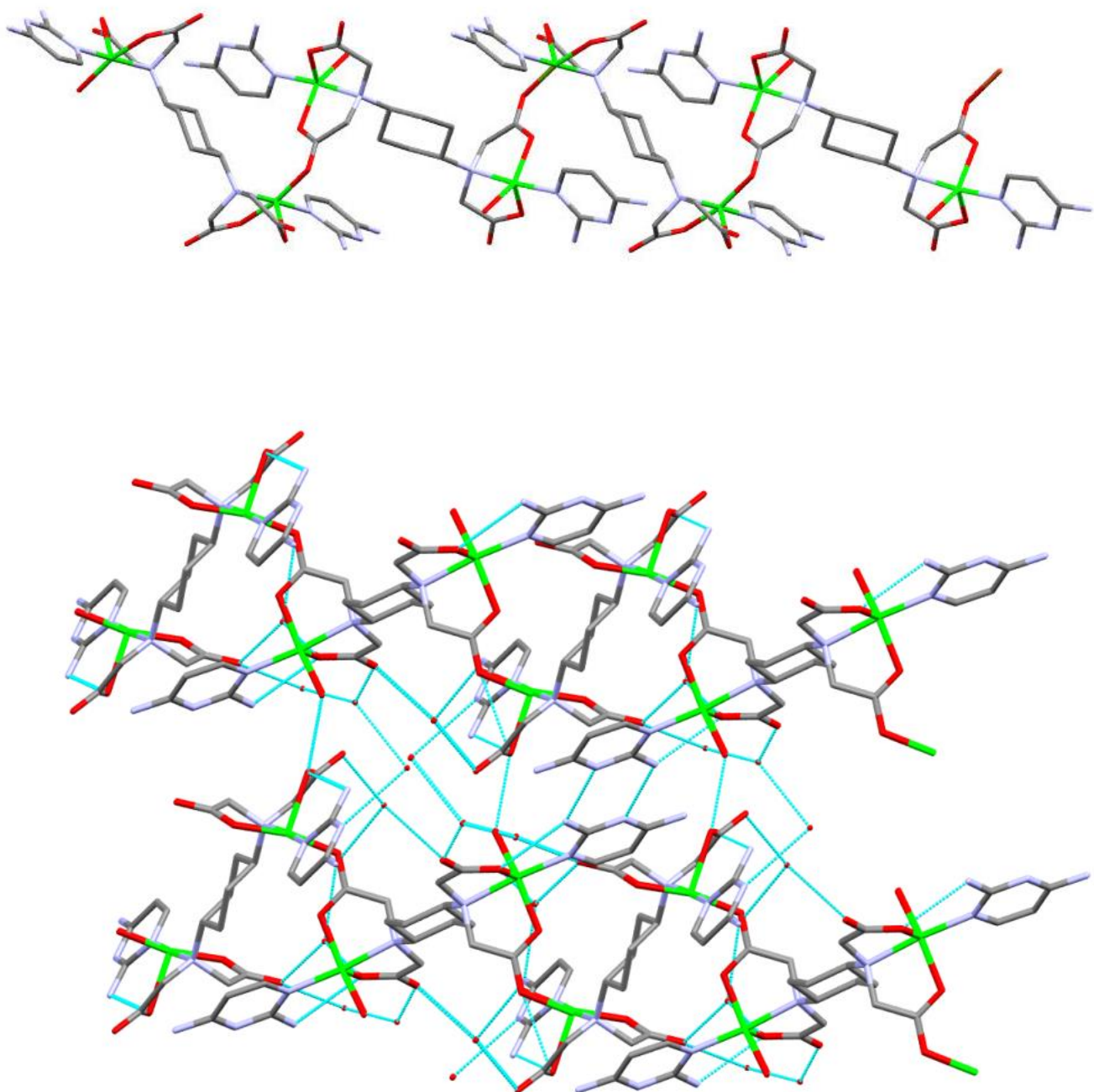
**Tabla C13. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto  $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-1,4-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 \cdot \text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-N(21)	1.985(3)	Cu(2)-O(38)	1.950(2)
Cu(1)-O(4)	1.995(2)	Cu(2)-N(51)	1.981(3)
Cu(1)-O(1)	2.002(2)	Cu(2)-O(5)	1.987(2)
Cu(1)-N(1)	2.056(3)	Cu(2)-N(31)	2.046(3)
Cu(1)-O(8)	2.168(2)	Cu(2)-O(34)	2.283(2)
N(21)-Cu(1)-O(4)	90.79(10)	O(38)-Cu(2)-N(51)	89.66(11)
N(21)-Cu(1)-O(1)	93.24(11)	O(38)-Cu(2)-O(5)	167.85(11)
O(4)-Cu(1)-O(1)	148.69(10)	N(51)-Cu(2)-O(5)	91.32(11)
N(21)-Cu(1)-N(1)	175.05(11)	O(38)-Cu(2)-N(31)	85.68(10)
O(4)-Cu(1)-N(1)	84.26(10)	N(51)-Cu(2)-N(31)	174.94(12)
O(1)-Cu(1)-N(1)	91.00(10)	O(5)-Cu(2)-N(31)	92.82(10)
N(21)-Cu(1)-O(8)	102.46(10)	O(38)-Cu(2)-O(34)	103.42(10)
O(4)-Cu(1)-O(8)	103.16(9)	N(51)-Cu(2)-O(34)	105.82(11)
O(1)-Cu(1)-O(8)	106.23(9)	O(5)-Cu(2)-O(34)	87.96(9)
N(1)-Cu(1)-O(8)	78.77(9)	N(31)-Cu(2)-O(34)	77.25(10)

**Tabla C14. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlaces de hidrógeno en el compuesto  $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-1,4-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 \cdot \text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

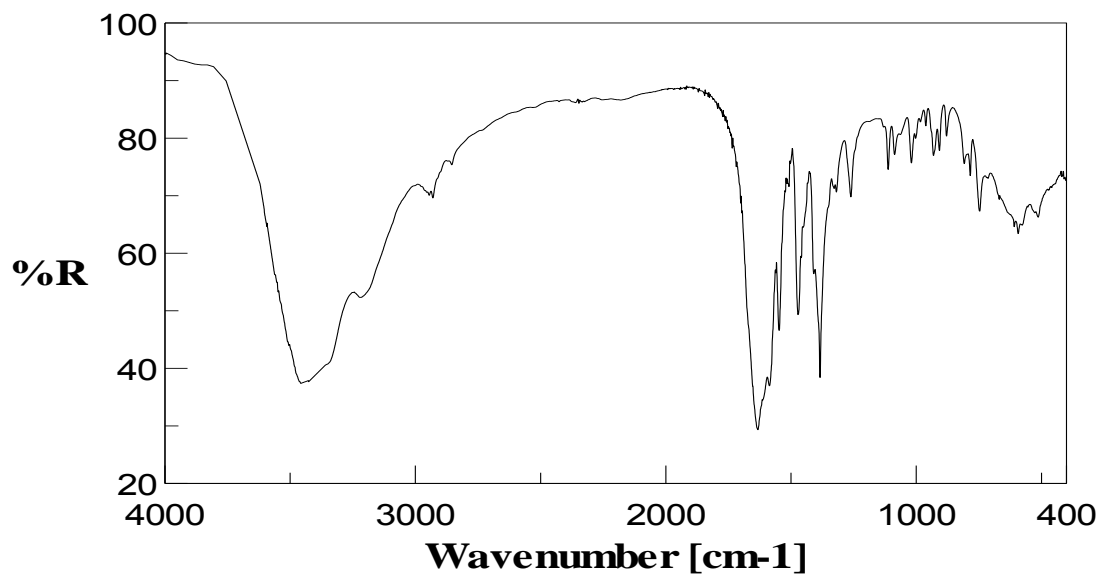
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(22)-H(22A)...O(8)	0.84	2.02	2.806(4)	156.8
N(54)-H(54A)...O(12)#3	0.82	2.10	2.848(5)	151.5
N(54)-H(54B)...O(13)#3	0.84	2.06	2.891(5)	170.8
O(1)-H(1B)...O(10)	0.85	1.77	2.616(4)	169.8
O(13)-H(13B)...O(35)	0.85	2.01	2.857(4)	179.6
O(10)-H(10A)...O(11)	0.85	1.93	2.777(4)	179.6
O(12)-H(12D)...O(8)	0.85	1.92	2.767(4)	179.5
N(52)-H(52A)...O(14)#3	0.88	2.45	3.227(5)	147.0
N(52)-H(52B)...O(34)	0.88	2.09	2.931(5)	158.6
O(11)-H(11D)...O(9)#3	0.85	1.94	2.786(4)	179.4
O(14)-H(14A)...O(35)#4	0.85	2.21	3.061(5)	179.5
O(14)-H(14B)...N(53)#5	0.85	2.19	3.043(5)	179.5
#3 x,y+1,z	#4 -x+2,-y,-z+1	#5 x,y-1,z		

Cadenas poliméricas del compuesto **9C** (arriba) se asocian mediante enlaces de hidrógeno centro-simétricos, implicando el ligando 2,4-dapyd, para formar una capa 2D (abajo). Moléculas de agua no coordinada conectan capas para generar una red 3D.

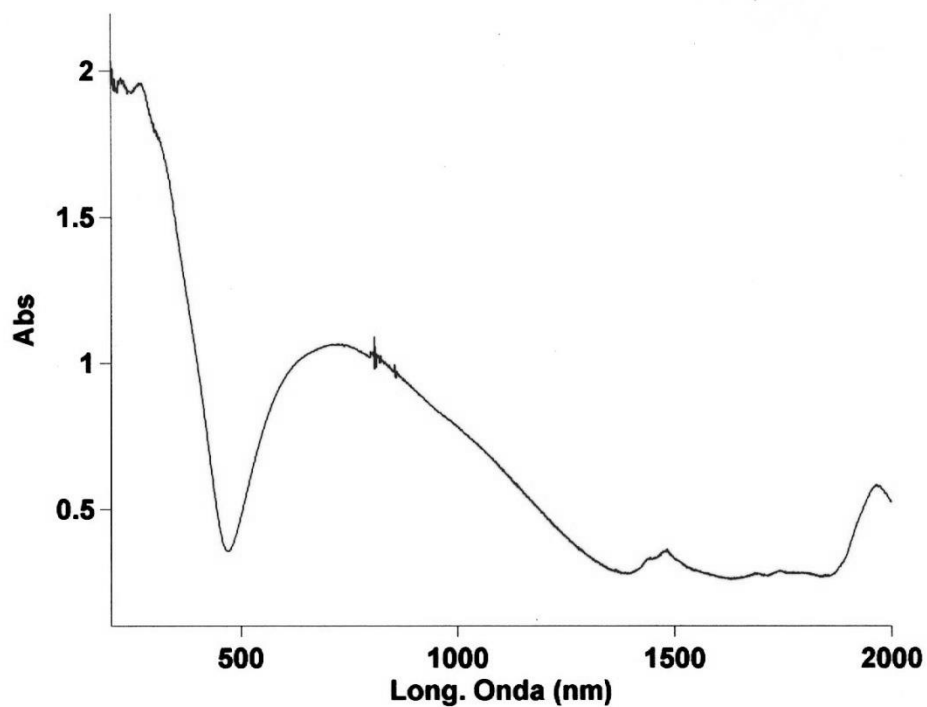


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 \cdot \text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-}1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 \cdot \text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,4\text{-dapyd})_2 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



**5.1.c. Isomería de enlace 4/5-metilimidazol sin precedentes en una molécula compleja dinuclear de cobre(II).**

**Manuscrito: Unprecedented 4/5-methylimidazole linkage isomerism within a dinuclear copper(II) complex molecule.**

Hanan El Bakkali, Alicia Domínguez-Martín, Duane Choquesillo-Lazarte, Esther Vílchez-Rodríguez, Josefa María González-Pérez, Alfonso Castiñeiras, Juan Niclós-Gutiérrez.

Pre-aceptado: *Inorganic Chemistry Communications* (Noviembre, 2013).

**Compuesto 10C: [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-1,4-CDTA)(H<sub>4</sub>Meim)(H<sub>5</sub>Meim) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O**

*Contenido:*

La coordinación de los tautómeros 4-metilimidazol (H<sub>4</sub>Meim) o 5metilimidazol (H<sub>5</sub>meim) a un centro metálico ofrece un claro ejemplo de isomería de enlace en compuestos de coordinación, originando los denominados *isómero adyacente* o *isómero remoto*, respectivamente. Razones estéricas predicen una mayor estabilidad de los isómeros remotos, de manera que los ejemplos donde sólo se coordina H<sub>4</sub>Meim son extremadamente limitados. En este artículo se describe la síntesis, estructura molecular y cristalina y propiedades del compuesto [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-1,4-CDTA)(H<sub>4</sub>Meim)(H<sub>5</sub>Meim) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O, que constituye un ejemplo sin precedentes donde el coligando N-heterocíclico coordina cada uno de sus tautómeros a cada uno de los centros metálicos del quelato Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA). Los resultados, así obtenidos, se presentan y discuten en el contexto de aportaciones previas, concluyendo que la estructura del nuevo compuesto es debida a la concurrencia de varios factores, entre los que destacan la estructura del cristal (*crystal packing*) y la mayor polaridad del enlace N-H en H<sub>4</sub>Meim que en H<sub>5</sub>Meim.

## Unprecedented 4/5-methylimidazole linkage isomerism within a dinuclear copper(II) complex molecule

Hanan El Bakkali<sup>a</sup>, Alicia Domínguez-Martín<sup>a</sup>, Duane Choquesillo-Lazarte<sup>b</sup>, Esther Vílchez-Rodríguez<sup>a</sup>, Josefa María González-Pérez<sup>a</sup>, Alfonso Castiñeiras<sup>c</sup>, Juan Niclós-Gutiérrez<sup>a,1</sup>

<sup>a</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, 18071 Granada, Spain.*

<sup>b</sup> *Laboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT, CSIC-University of Granada, Avenida de las Palmeras 4, 18100 Armilla, Granada, Spain.*

<sup>c</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.*

### Research highlights

The molecular and crystal structure of a novel ternary copper(II) complex is reported.

The dinuclear molecule is build with the  $\mu_2$ -bridging trans-1,4-CDTA chelator.

An unprecedented 4/5-methylimidazole linkage isomerism is found within the complex.

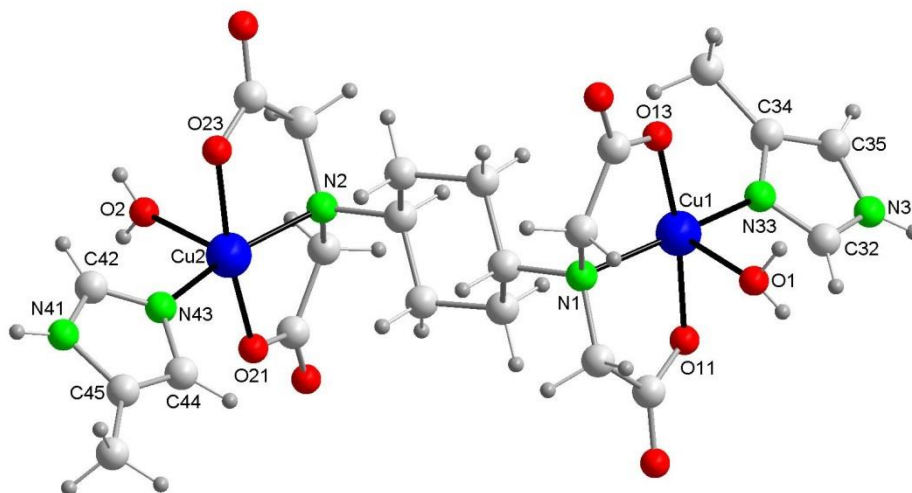
The N-H bond of H4Meim, but not that of H5Meim, builds an N-H...O interaction.

---

\* Corresponding author: Juan Niclós-Gutiérrez  
Tel. +34 958243855, fax +34 958246219.  
E-mail address: jniclos@ugr.es

## Synopsys entry

The linkage isomerism of 4-methyl- and 5-methyl-imidazole tautomers has never been reported for two different coordination centres within the same dinuclearcopper(II) complex.



## Graphical abstract

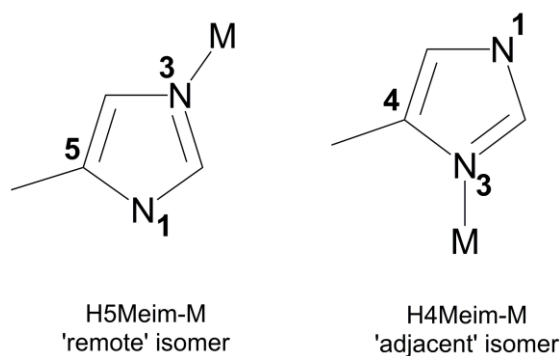
**Abstract.** A new dinuclear copper(II) complex namely  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-1,4-CDTA})(\text{H}_4\text{Meim})(\text{H}_5\text{Meim})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) (1,4-CDTA = trans-1,4-cyclohexanediaminetetraacetate(4-) ion, H<sub>4</sub>Meim/H<sub>5</sub>Meim = 4/5-methylimidazole) has been synthesized and characterized by elemental analysis, thermo-gravimetry (TG), FT-IR and electronic (diffuse reflectance) spectroscopy. Single-crystal X-ray diffraction analysis reveals that in the dinuclearcopper(II) complex molecule each tautomer (4-methylimidazole or 5-methylimidazole) is linked to a different metallic centre within the same molecule. The results are briefly discussed on the basis of the previous literature. Attention is paid to the driving forces of this unusual reported structure in order to deepen on the factors that influence the linkage isomerism.

**Keywords:** Linkage isomerism, 4/5-Methylimidazole, Copper(II), Crystal structure, trans-1,4-CDTA.



## Text

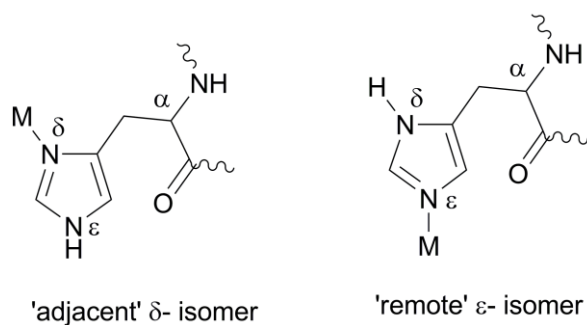
Linkage isomerism in coordination compounds is usually related to proton tautomerism in (poly-N)-ligands. A good example is found in the metal binding patterns of the ambidentate 4/5-methylimidazole ligand, H(4/5)Meim (Scheme I). Coordination of the H5Meim tautomer leads to the most stable complex (so-called 'remote' isomer) because of the higher distance between the substituent and the metal bond [1]. Therefore the 'remote' isomer shows lower steric hindrance than the 'adjacent' isomer which involves the H4Meim tautomer. A search in Cambridge Structural Database (CSD) on structures of transition metal complexes yielded 55 items containing the H5Meim tautomer but only 14 items including the H4Meim tautomer [2].



Scheme I

The metal binding abilities of the H4(R)imidazole tautomer significantly increase when the R group has at least one donor atom (N, O, S) available for coordination. This would yield to the formation of appropriate chelating rings N,N-, N,O- or N,S-, most commonly leading to five- or six-membered chelating rings. Keeping this in mind, the referred linkage isomerism displays a singular panorama in biological systems. It is well known that the H-free N-heterocyclic donor in the imidazol-yl-methyl moiety within the side chain of neutral histidine residues in oligopeptides and proteins is a borderline Pearson base. Hence, this nitrogen atom has reciprocal affinity with all first-row transition metal ions from Mn(II) to Zn(II). In biomolecules, the metal binding via the  $\delta$ -N-imidazole donor of histidine (considered as the H4Rim derivative or the 'adjacent' isomer –see Scheme II) is believed to be more frequent than the coordination of the  $\epsilon$ -N-imidazole donor (considered as the H5Rim derivative or the 'remote' isomer) [3].

Note that after metal-induced imidazole deprotonation both  $\delta$ - and  $\varepsilon$ -N atoms of histidine can build  $\mu_2$ -imidazolate metal-metal bridges as occur in mammalian Cu,Zn-superoxide dismutases [3]. The behaviour of histidine residues in metalloproteins cannot be related to the formation of five- or six-membered chelate ring, as already described for related N-ligands, since these macromolecules build large and flexible macrochelates. Besides steric hindrances, the higher basicity of the  $\delta$ -N- donor respect to  $\varepsilon$ -N-histidinyl donor atom is certainly a determining issue. Indeed, over the past decades, the influence of these factors (i.e. linkage isomerism, N-basicity, steric hindrances) have been taken into account to build model compounds that simulate the active site of different metalloproteins. This is the case of the dinuclear Cu(I)-histamine (hisNH<sub>2</sub>) derivative  $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{hisNH}_2)(\text{CO})]_2(\mu_2\text{-hisNH}_2)\}\text{BPh}_4$  [4]. In this compound, the chelating hisNH<sub>2</sub> ligands act as 4-(R)-imidazole derivatives building stable six-membered chelate rings, whereas the bridging  $\mu_2$ -N $\alpha$ ,N $\varepsilon$ -hisNH<sub>2</sub> ligand acts as a 5-(R)-imidazole, thus minimizing the steric factor.



Scheme II

It's worth mentioning three clear examples, reported in the CSD, in which only the H4Meim tautomer is involved as coligand. They are a Zn(II)-porphyrinate complex [5], a Zn(II)-hydrogen phosphate polymer [6] and a Co(II)-oxalate polymer with the 2:1 H4Meim:Co(II) ratio [7]. Recently, two unprecedented examples were reported where both tautomers (H4Meim and H5Meim) were linked to the same metal centre:  $[\text{Zn}(\text{H4Meim})_2(\text{H5Meim})_2](\text{squarate}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [8] and  $\{[\text{Cd}(\text{H4Meim})(\text{H5Meim})_2(\mu_2\text{-pyrazine-2,3-dicarboxylate})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  [9]. The reason why both tautomers coordinate to the same metal centre still remain unclear.

As a part of our program on mixed-ligand metal(II) complexes derived from the dinucleating chelator *trans*-1,4-cyclohexanediaminotetraacetate(4-) ion (1,4-CDTA) [10] we have obtained the compound  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-1,4-CDTA})(\text{H4Meim})(\text{H5Meim})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) [11]. Compound **1** has been studied by elemental analysis, thermo-gravimetric analysis (TG), FT-IR and electronic (diffuse reflectance) spectroscopy and single crystal X-ray diffraction [12-17]. Poly-crystalline samples of **1** lose part of their water content when powdered and/or under a dry-air flow. Thus, in the beginning of the thermo-gravimetric experiment, the sample agreed with the formula  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-1,4-CDTA})(\text{H4Meim})(\text{H5Meim})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$  (TG-formula weight = 676.84). The rest of the water molecules (2.4  $\text{H}_2\text{O}$ ) were lost in two overlapped steps (40-100 and 100-135 °C, experimental 6.39 %, calculated for 2.4  $\text{H}_2\text{O}$  6.39 %). Two additional steps (135-190 and 190-300 °C) yielded  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and trace amounts of  $\text{CO}$ , whereas other two further steps produce N-oxides ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  and traces of  $\text{NO}_2$ ) and traces of  $\text{CH}_4$ . The final residue (stable < 900 °C) seemed to be  $\text{CuO}$ , although in a lower amount (19.45 %) than that calculated for the residue value (23.51 %). This indicates that part of the sample could have been ejected from the balance during the pyrolytic steps (see Supporting Information S2.3). The FT-IR spectrum (wavenumbers in  $\text{cm}^{-1}$ ) showed bands tentatively assigned to modes of relevant IR-chromophores present in **1** (\* indicates overlapped ones). For water, we observed  $\nu_{\text{as}}\sim 3500$  and  $3427$ ,  $\nu_{\text{s}}\sim 3250$  and  $\delta\sim 1615^*$ . For *trans*-1,4-CDTA:  $\nu_{\text{as}}\sim 1615^*$  and  $\nu_{\text{s}}$  1384. For H(4/5)Meim:  $\nu(\text{N-H})$  3142,  $\delta(\text{N-H})$  1513 (weak peak) and  $\pi(\text{C-H})_{\text{arom}}$  725 (defined absorption) (see Supporting Information S2.1). The electronic spectrum of **1** exhibited a rather typical asymmetric d-d band, with maximum at  $15800\text{ cm}^{-1}$  and a smooth shoulder near  $10000\text{ cm}^{-1}$  (see Supporting Information S2.2). The intensity baricentre fell near  $13500\text{ cm}^{-1}$  according to the averaged contribution of both  $\text{CuN}_2\text{O}_2+\text{O}(\text{apical})$  chromophores in the complex molecule (see below).

The molecular and crystal structure of **1** (orthorhombic system, space group  $\text{Pna}2_1$ ) agrees with the reported spectroscopic and thermal properties and raises the question about the origin of the coexistence of both tautomers of H(4/5)Meim in the same complex molecule and coordinated to different metallic centres (Figure 1). Both copper(II) atoms exhibit rather similar square-base pyramidal coordination, type 4+1. The basal donors atoms are the N amino and two O carboxylate of a tridentate

iminodiacetate moiety (in *mer*-NO<sub>2</sub> conformation) plus the N-imidazole atom. The apical/distal sites within the two metallic centres are occupied by aqua ligands. Moreover, both metal surroundings are fairly similar. The Addison parameter indicates close basal distortions ( $\tau = (\theta - \varphi)/60$ , with  $\theta$  and  $\varphi$  being the trans-basal coordination angles, O-Cu-O > N-Cu-N in **1**;  $\tau_1$  0.01 and  $\tau_2$  0.07) and the dihedral angle  $\alpha$ , defined by the mean imidazole and basal coordination planes, (48.7° and 54.5° for Cu1 and Cu2 surroundings, respectively) no significantly different (see also Supporting Information S1). The dinuclating 1,4-CDTA chelator adopts its most stable conformation with both iminodiacetate moieties as equatorial pendants of the chair of the cyclohexane ring.

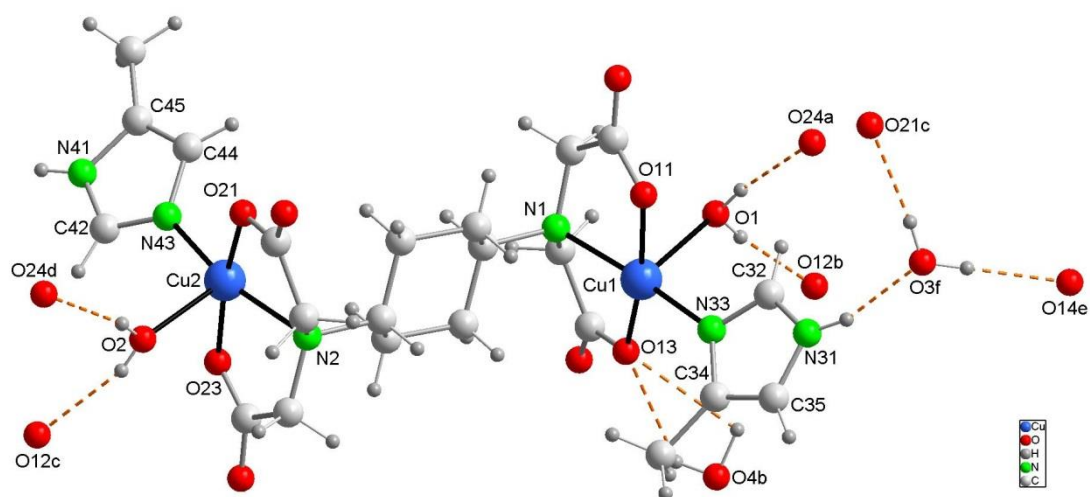


Figure 1

The Cu1 centre corresponds to the less stable ‘adjacent’ isomer (with H4Meim) whereas the Cu2 centre represents the less steric hindered ‘remote’ isomer (with H5Meim). The most relevant difference between Cu1 and Cu2, in terms of internal geometry, concerns to the ratio of the Cu-O(carboxylate) and Cu-N(H(4/5)Meim) bond distances. For the Cu1 centre (‘adjacent’ isomer) this ratio is Cu-O(carboxylate) < Cu-N(H4Meim) whereas the opposite ratio Cu-O(carboxylate) > Cu-N(H5Meim) is observed for the Cu2 centre (‘remote’ isomer). This correlation was not observed in the structures of closely related compounds  $\{[\text{Cu}(\text{IDA})(\text{H5Meim})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**) [18],  $\{[\text{Cu}(\text{TEBIDA})(\text{H5Meim})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**) [19] and  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-TCC})(\text{H5Meim})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4**) [20] (IDA = iminodiacetate(2-) ion, TEBIDA = N-tert-butyl-iminodiacetate(2-) ion and TCC = bridging-dinuclating chelator cystamine-N,N,N',N'-tetracetate(4-) ion). The IDA (**2**)

and TEBIDA (**3**) derivatives also have a 4+1 Cu(II) coordination and the chelator in mer-NO<sub>2</sub> conformation. In **4**, each half of the TCC ligand has a mer-NO<sub>2</sub>iminodiacetate group but acts as NO<sub>2</sub>+S-tripodal tetradentate chelator, giving a Cu-S(apical, disulfide) bond. Hence, the referred O-Cu-O > N-Cu-N ratio regarding the closest coordination bond distances seems not to be the main driving force for the observed linkage isomerism in the novel compound **1**.

Looking at the crystal packing, it mainly consists of a 3D H-bonded network where the O-H bonds within aqua ligands and lattice water act as H-donors for O-carboxylate acceptors. Curiously, only the N-H bond of H4Meim is involved in a similar interaction: N31-H31...O3<sup>6</sup> (2.765(7) Å, 162.5°, (symmetry code, f:-x+1/2, y-1/2, z+1/2) with the O acceptor belonging to a neighbouring water molecule. In clear contrast, the N-H bond of H5Meim has its best O4-water acceptor at 3.84 Å. Thus, it is not involved in H-bonding interactions. A weak  $\pi,\pi$ -stacking interaction is observed between pairs of H(4/5-Meim) ligands belonging to neighbouring molecules, with an averaged interplanar distance  $d_{\pi\pi}$  ~3.28 Å (inter-centroid distance  $d_{c-c}$  3.63 Å, dihedral angle between stacked ring planes  $\alpha$  7°, slipping angles  $\beta$  or  $\gamma$  22.0° or 28.8°- see Supporting Information S1).

The pK<sub>a</sub> values of various imidazole ligands linked to the Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>3+</sup> moiety have been reported [1]. These data suggest that the polarity of the N-H bond in the H4Meim tautomer (pK<sub>a</sub> = 10.46) is slightly higher than in the H5Meim tautomer (pK<sub>a</sub> = 10.70). Note that the imidazolic N-H bond strongly displays its electron donating influence in H5Meim rather than in H4Meim (see Scheme I). A priori, the implication of H4Meim in H-bonds in compound **1** might be related to the smaller steric hindrance of this tautomer. Nevertheless, in the aforementioned related Cu(II) compounds (**2-4**) the N-H bond of H5Meim effectively builds N-H...O interactions with carboxylate (compounds **2** and **3**) or water acceptors (compound **4**). We conclude that in the novel compound **1** the coexistence of ‘adjacent and remote’ isomers could be mainly related to concurrence of several factors involving the crystal packing and the dominant influence of the higher polarity (and the H-bonding possibilities) of the N-H bond in H4Meim rather than in H5Meim.

## Acknowledgements

Financial support from the Research Group FQM-283 (Junta de Andalucía) and MICINN-Spain (Project MAT2010-15594) is acknowledged. The project 'Factoría de Cristalización, CONSOLIDER INGENIO-2010' provided X-ray structural facilities. ERDF Funds and Junta de Andalucía support to acquire the FT-IR spectrophotometer Jasco 6300 is acknowledged. HEB, ADM and EVR thanks for the AECID-MAE PhD grant, FPU Contract-ME and Collaboration -ME grant respectively.

## Appendix A. Supplementary material

CCDC 963399 contains the supplementary crystallographic data for compound **1**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated to this article involve additional crystal data (S1), FT-IR and electronic spectroscopy and thermal analysis (S2). All the information can be found, in the electronic version, at doi: .....

## References

- 1] M.F. Hoq, R.E, Shepherd, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1851-1858.
- [2] CSD Database. The Cambridge Crystallographic Data Centre, v. 5.34 (updated Feb. 2013).
- [3] W. Kaim, B. Schwederski, A. Klein, *Bioinorganic chemistry. Inorganic elements in the chemistry of life: an introduction and guide*, 2nd edition, Wiley, 2013.
- [4] M. Pasquali, G. Marini, A. Gaetani-Manfredotti, C. Guatini, *Inorganic Chemistry*, 19 (1980) 2525-2531
- [5] M.O. Senge, *J. PorphyrinsPhthalocyanines* 2 (1998) 107.
- [6] A.A. Ayi, S Neeraj, A. Choudhury, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1481-1491
- [7] L.-M. Wang, D.-Q.Chu, Ch.-L.Pen, *Mendeleev Commun.* 12 (2002) 235-236.
- [8] O.Z. Yesilel, H. Erer, O. Buyukgungor, *Inorg. Chim. Acta* 12 (2009) 724-727
- [9] O.Z. Yesilel, G. Gunay, A. Mutlu, H. Olmez, O. Buyukgungor, *Inorg. Chim. Acta* 13 (2010) 1173-1177
- [10] H. El Bakkali, D. Choquesillo-Lazarte, A. Domínguez-Martín, M.P. Brandi-Blanco, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* 31 (2012) 463-471

[11] A blue solution of compound **1** was obtained by reaction of bluish  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  (55 mg, 0.25 mmol), trans- $\text{H}_4\text{CDTA}$  (87 mg, 0.25 mmol) and H(4/5)Meim (41 mg, 0.5 mmol) in water (70 mL), stirring and heating (50 °C) under moderate vacuum. The solution was left to cool down until r.t. and filtered without vacuum on a crystallization device. Slow evaporation yielded blue crystals of **1** which were collected in a yield of 76 %. They were stable at r.t. At the appropriate time, suitable single crystals for X-ray purposes were picked out from mother liquors. Elemental analysis: Calc. (%): C 37.45, H, 5.43, N, 11.91. Exp. (%): C, 37.38, H, 5.23, N, 11,87.

[12] Crystallographic methods: A single crystal of **1** was used for data collection (100(2) K) in a Bruker X8 Kappa AIIPEX diffractometer (Mo  $K\alpha$  radiation). The data were processed with APEX2 [13] and corrected for absorption using SADABS (transmissions factors: 1.000 - 0.889) [14]. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares techniques against  $F^2$  using SHELXL-97 programs [15]. Positional and anisotropic atomic displacement parameters were refined for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were located in difference maps and included as fixed contributions riding on attached atoms with isotropic thermal parameters 1.2 times those of their carrier atoms. The Flack  $x$  parameter (absolute structure parameter) was calculated to be 0.23(2) for the present structure and 0.77(2) for the inverted structure [16]. Criteria of a satisfactory complete analysis were the ratios of *rms* shift to standard deviation less than 0.001 and no significant features in final difference maps. Atomic scattering factors were taken from the International Tables for Crystallography [17].

[13] Bruker: APEX2 Software, Bruker AXS Inc. v2010.3-0, Madison, Wisconsin, USA, 2010.

[14] G.M. Sheldrick .SADABS.Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. University of Goettingen, Germany, 1997.

[15] G.M. Sheldrick (2008). ActaCrystallogr. A64 (2008), 112-122.

[16] H.D. Flack (1983). ActaCrystallogr. A39, 876-881.

[17] A. J. C. Wilson, International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995.

[18] A. Castiñeiras Campos, A. Busnot, M.E. Abarca García, A.G. Sicilia Zafra, J.M. González-Pérez, J. Niclós-Gutiérrez, Inorg. Chim. Acta, 215 (1994) 73-78.

[19] P.X. Rojas-González, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, S.A. Ruíz-García, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* 22 (2003)1027-1037.

[20] J. Niclós-Gutiérrez, E. Abarca García, B. Viossat, Nguyen-Huy Dung, A. Busnot, J.F. Hemidy, *Acta Crystallogr. C*49 (1993) 19-22.

### Figure Captions.

**Scheme I.** Metal binding modes for the ‘remote’ and ‘adjacent’ isomers within the H5Meim and H4Meim tautomers.

**Scheme II.** Linkage isomerism possibilities for the neutral side-chain of a histidine residue in a protein.

**Fig. 1.** Asymmetric unit of compound **1** showing the hydrogen-bonding interactions and the (H4Meim)N-H $\cdots$ O3<sup>f</sup>(water) interaction (orange dashed lines). Symmetry code, f:  $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$ . Coordination bond lengths (Å) and trans-basal angles(°): Cu1-O11 1.956(3), Cu1-O13 1.956(4), Cu-N33 1.962(5), Cu1-N1 2.032(4), Cu1-O1 2.324(4), Cu1-N43 1.926(5), Cu2-O23 1.967(4), Cu2-O21 1.968(4), Cu-N2 2.016(5), Cu2-O2 2.247(2), O11-Cu1-O13 168.14(2), N1-Cu1-N33 168.67(2), O21-Cu2-O23 168.19(2) and N2-Cu2-N43 164.26(2).



**5.1.d.** *Consideraciones generales acerca del quelato de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo, además, coligandos que aportan un dador N-heterocíclico a cada centro metálico.*

Del estudio comparado de las estructuras moleculares y/o cristalinas de los compuestos **1C** a **10C**, se deduce que las agrupaciones tipo IDA del quelante 1,4-CDTA adoptan la conformación mer-NO<sub>2</sub> tanto en el compuesto binario 1C como en los compuestos ternarios de esta familia 2C a 8C, con la sola excepción del compuesto 9C donde las referidas agrupaciones tipo IDA de 1,4-CDTA adoptan la conformación fac-NO+O(apical). Parece claro que la desviación de lo observado para 9C, con respecto a lo establecido para los compuestos 1C a 8C, viene motivada por la cooperación del enlace Cu-N(heterocíclico) con una interacción intramolecular interligandos, por enlace de hidrógeno, circunstancias que solo es factible con el coligando nitrogenado es 2,4-dapyd. Ahondando más en esta interesante cuestión, conviene señalar que la cooperación entre enlaces coordinados Cu-N y enlaces de hidrógeno intramoleculares interligandos tipo N-H...O(carboxilato) se da también en cierto número de iminodiacetatos de cobre(II) que contienen adenina como coligando, aunque en estos casos, la conformación de la agrupación iminodiacética es siempre de tipo mer-NO<sub>2</sub> [D.K. Patel, A. Domínguez-Martín, M.P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, V.M. Nirchi, J. Niclós-Gutiérrez, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 193-211]. Ejemplos notables de este tipo de compuestos incluyen la coordinación de adenina por los dadores N3 o N7 o los modos puente  $\mu_2$ -N3-N7 y  $\mu_2$ -N7,N9 [E. Bugella Altamirano, D. Choquesillo Lazarte y otros *Inorg. Chim. Acta*, 339 (2002) 160-170; M. J. Sánchez Moreno, D. Choquesillo Lazarte y otros *Inorg. Chem. Comm.*, 5 (2002) 800-802; P. X. Rojas González, A. Castiñeiras y otros *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6190-93]. En estos compuestos, la adenina utiliza su tautómero más estable H(N9)ade, excepto para el modo  $\mu_2$ -N7,N9 en que usa el raro tautómero H(N3)ade para poder reforzar los enlaces Cu-N7 y Cu-N9 con interacciones N6-H...O y N3-H...O, respectivamente [IC Nobel]. En todos estos casos, la coordinación de los referidos dadores al cobre(II) se acompaña del correspondiente refuerzo por enlace de hidrógeno intramolecular interligandos, tipo N-H...O.

## 5.2. Quelatos de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo dos dadores con N-heterocíclico por cada centro metálico.

Es bien conocido que el cobre(II) se encuentra entre los ácidos intermedios de Pearson, como lo son, también, todos los cationes divalentes de la segunda mitad en la primera serie de transición, incluido Zn(II). Esta circunstancia implica una mutua afinidad con ligandos que se comportan como bases intermedias de Pearson, entre las que ocupan un lugar muy destacado ligandos que contienen átomos dadores N-heterocíclicos. Esta es, en realidad, la razón esencial por la cual se prepararon los compuestos con mezcla de ligandos del epígrafe anterior y los que se incluyen en este apartado de la Memoria. Ahora se trata de usar dos coligandos monodentados o un coligando quelante bidentado capaces de aportar, en su conjunto, dos dadores N-heterocíclicos al mismo centro de cobre(II). La simpatía mutua de los centros metálicos de Cu(II) con los dadores N-heterocíclicos y la consabida distorsión de los entornos de coordinación de este centro metálico (por su configuración electrónica  $3d^9$  y el consiguiente efecto Jahn-Teller) permiten anticipar que la incorporación del referido par de dadores N-heterocíclicos se hará en dos de las cuatro posiciones más próximas del entorno de coordinación del Cu(II). Obviamente, esto supone que sólo otras dos de tales posiciones proximales podrán ser satisfechas por otros átomos dadores de la agrupación IDA, como quelante tridentado. *A priori*, existen dos posibles conformaciones para una agrupación quelante tipo IDA que permitan, al mismo tiempo, incorporar dos dadores N-heterocíclicos en posiciones proximales de coordinación del Cu(II): En primer lugar la conformación *fac*-N,O+O(apical) y, en segundo, la conformación *fac*-O<sub>2</sub>+N(apical). Se han descrito ejemplos, por nosotros y por otros, de ambas situaciones sin que exista una línea argumental (sólida) que permita predecir cuando sucede una cosa o la otra. No cabe duda de que resulta necesaria una ampliación del soporte estructural, a este respecto.

En lo que sigue, se describen las estructuras y propiedades de cinco compuestos, que se enmarcan en este epígrafe:

**Compuesto 11C:**  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Him})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Compuesto 12C:**  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H5Meim})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

**Compuesto 13 C:**  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Phim})_4] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ .

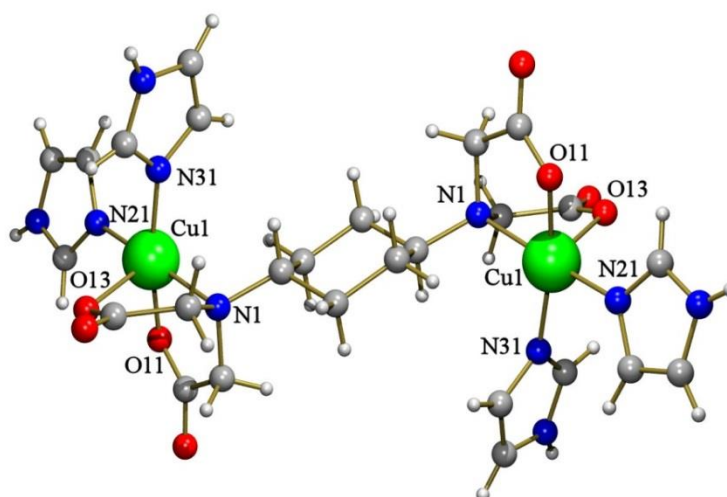
**Compuesto 14 C:**  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1,10\text{-phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Compuesto 15 C:**  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,2'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

**5.2.a. Estructura y propiedades de compuestos ternarios conteniendo dos dadores con N-heterocíclicos por cada centro metálico.**

**Compuesto 11C:  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Him})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

Los resultados estructurales del compuesto 11C se resumen en las tablas C15 y C16. Se trata de un compuesto molecular, que contiene unidades complejas centrosimétricas, donde cada centro metálico está coordinado por una agrupación tipo IDA del quelante dinucleante 1,4-CDTA, en conformación *fac*-N,O+ O apical y por dos imidazoles, que satisfacen dos de las cuatro posiciones más próximas del entorno de coordinación del cobre, que es tipo pirámide de base cuadrada o tipo 4+1 (figura C11). En este entorno, el valor de los ángulos trans-basales de coordinación (N-Cu-O < N-Cu-N) conduce a un parámetro de Addison  $\tau=0.06$ . El átomo de Cu(II) se desplaza 0.149 Å desde el plano medio basal P(1) hacia el átomo dador apical O13. Los ligandos imidazólicos, que ocupan posiciones-*cis* del plano basal, se disponen, por razones estéricas, casi en perpendicular (el ángulo diedro definido por sus planos es 79.87°, próximo a 90°). El ligando imidazólico Him-1 (con el dador N21) define un ángulo diedro con el plano basal de coordinación P(1) de sólo 22.90°, mientras que el ligando Him-2 (con dador N31) se dispone casi en perpendicular a dicho plano basal de coordinación (ángulo diedro 86.10°). La distancia intermetálica en la molécula dinuclear es 8.509 Å.



**Figura C11: Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Him})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Tabla C15. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 11C, 12C y 13C

Compuesto	11C	12C	13C
Fórmula empírica	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>66.60</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>16.40</sub>
Peso molecular	813.78	923.93	1197.21
Temperatura (K)	293(2)	100(2)	273(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c (No. 15)	P 21/n	P2(1)/n
<i>a</i> (Å)	21.7230(17)	15.14410(5)	9.6038(4)
<i>b</i> (Å)	11.2868(8)	18.2555(5)	30.7592(13)
<i>c</i> (Å)	14.5757(11)	17.3085(5)	10.4657(5)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	108.768(2)	115.8410(10)	115.4150 (10)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen(Å <sup>3</sup> )	3383.7(4)	3100.3(11)	2792.4(12)
<i>Z</i>	4	4	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.597	1.425	1.424
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.332	1.061	0.838
<i>F</i> (000)	1688	1936	1252
Datos / restricciones / Parámetros	3864 / 0 / 226	8809 / 0 / 514	4909 / 0 / 316
Bondad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	0.824	1.195	1.054
Indice R finales [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0643	R1 = 0.0763, wR2 = 0.1566	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0875
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.439 y -0.311	0.804 y -1.080	0.416 y -0.272

**Tabla C16. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(trans-1,4-CDTA)(Him)<sub>4</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O.**

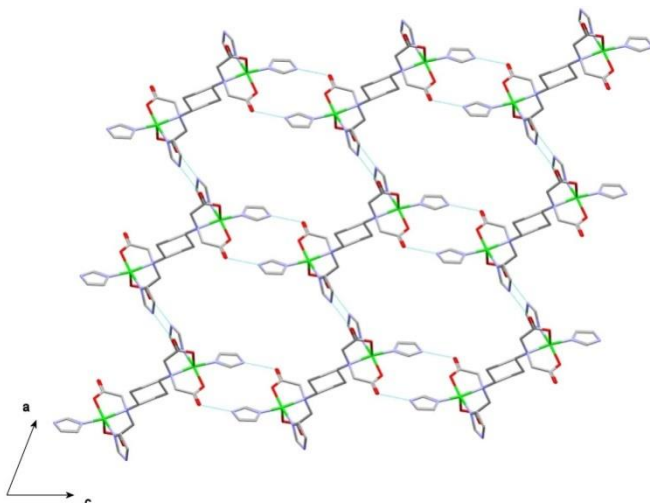
Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(11)	1.9455(19)	O(11)-Cu(1)-N(21)	88.47(9)
Cu(1)-N(21)	1.967(2)	O(11)-Cu(1)-N(31)	167.99(10)
Cu(1)-N(31)	1.988(2)	N(21)-Cu(1)-N(31)	91.94(10)
Cu(1)-N(1)	2.096(2)	O(11)-Cu(1)-N(1)	84.70(9)
Cu(1)-O(13)	2.198(2)	N(21)-Cu(1)-N(1)	171.83(9)
		N(31)-Cu(1)-N(1)	93.81(9)
		O(11)-Cu(1)-O(13)	93.49(9)
		N(21)-Cu(1)-O(13)	106.26(9)
		N(31)-Cu(1)-O(13)	97.91(10)
		N(1)-Cu(1)-O(13)	78.70(9)

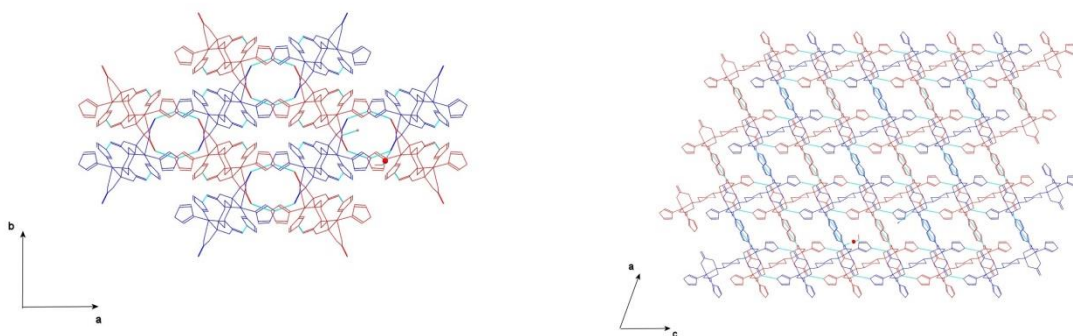
D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (DHA)
N(23)-H(23) $\cdots$ O(12)#2	0.84	1.86	2.692(3)	166.7
N(33)-H(33) $\cdots$ O(14)#3	0.82	1.92	2.703(3)	160.1
O(1)-H(1A) $\cdots$ O(14)#4	0.96	1.90	2.856(3)	173.8
O(1)-H(1B) $\cdots$ O(1)#5	0.85	2.08	2.934(5)	179.9
O(2)-H(2A) $\cdots$ O(13)#4	1.00	2.03	2.812(3)	132.9
O(2)-H(2B) $\cdots$ O(1)	0.92	2.09	2.972(4)	159.1

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

Interacciones de enlace de hidrógeno implicando el grupo N-H de ligandos imidazólicos y grupos carboxilato, asocian unidades dinucleares generando una capa 2D de tipo cuadrícula.

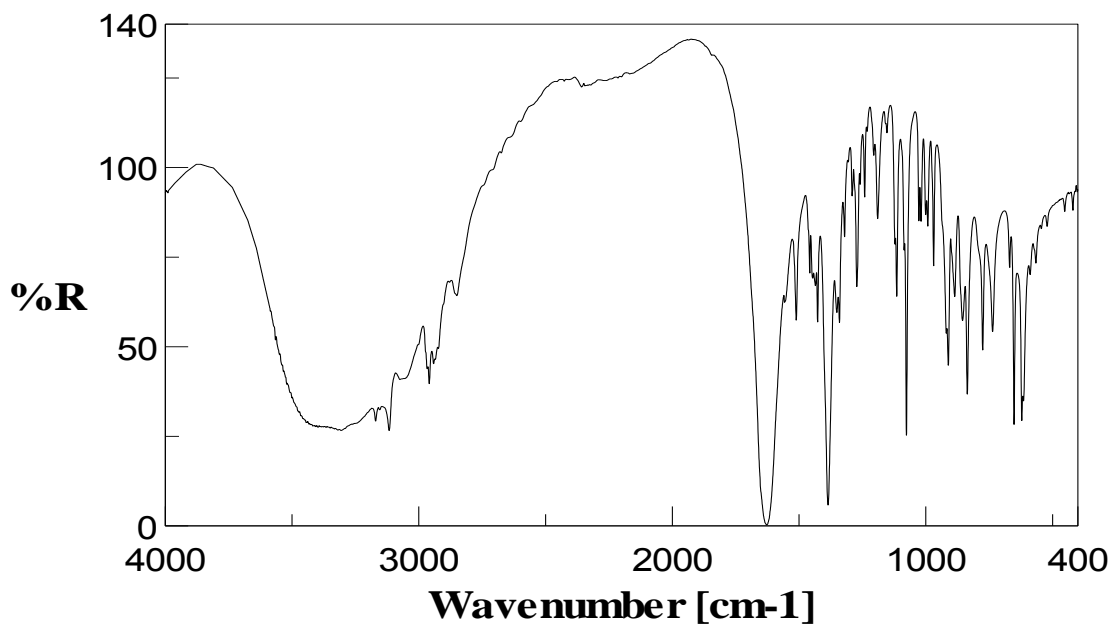


El cristal se genera por entrecruzamiento de dichas cuadrículas. En la figura de más abajo, puede apreciarse el entrecruzamiento en plano ab (izquierda) o ac (derecha). La estructura 3D se refuerza por enlaces de hidrógeno, con participación de las moléculas de agua no coordinadas.

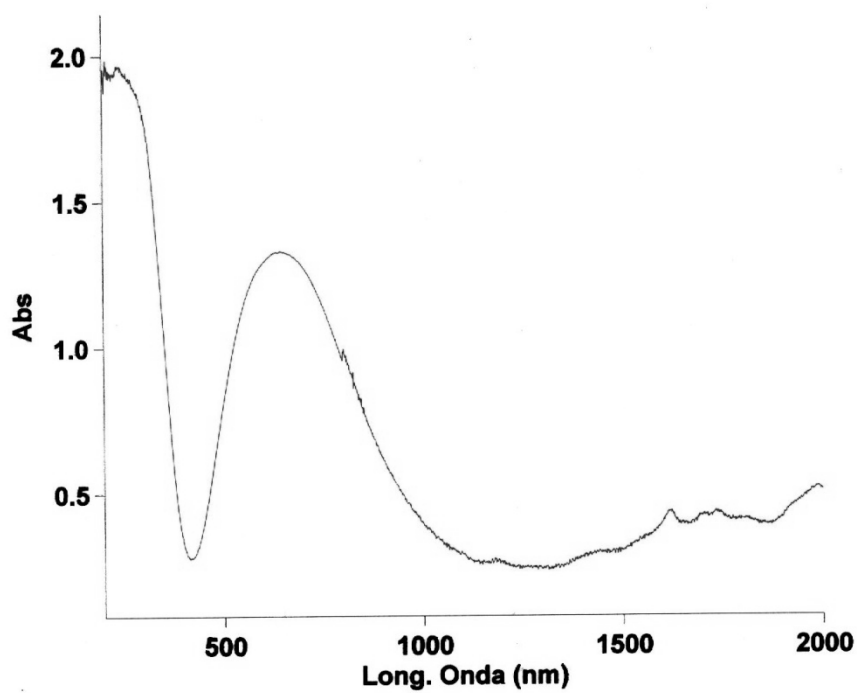


*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Him})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Espectro electrónico de de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Him})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



**Compuesto 12C: [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(H5Meim)<sub>4</sub>]·7H<sub>2</sub>O.**

Los resultados estructurales del compuesto **12C** se resumen en las tablas C15, C17 y C18. La resolución estructural, de este compuesto, revela que su unidad asimétrica contiene dos moléculas no equivalentes, aunque similares entre sí, siendo sus centros metálicos ambos Cu1 o ambos Cu2 (figura C12a y C12b respectivamente).

Ambos tipos de centros metálicos tienen ángulos trans- basales de coordinación acordes con la desigualdad N-Cu-O < N-Cu-N, pero la magnitud de esta desigualdad es más pronunciada para los centros Cu2. Los parámetros de Addison, correspondientes a estas moléculas complejas, son  $\tau_1=0.05$  y  $\tau_2=0.20$ . De nuevo, la disposición relativa de los ligandos imidazólicos, para cada centro metálico, es muy próxima a la perpendicularidad, con ángulos diedros que importan 86.26° para las moléculas 1 (con centros Cu1) y 89.78° para las moléculas 2 (con centros Cu2). También se observa que uno de los ligandos imidazólicos de cada centro forma un ángulo diedro relativamente reducido con el plano basal, con ángulos diedro 13.99° y 29.23° para las moléculas 1 y 2, mientras que el otro se dispone próximo a la perpendicularidad con ángulos diedro 88.43° y 87.99° para las moléculas 1 y 2.

Desde luego, el aspecto más destacable y singular de las moléculas complejas de este compuesto **12C**, es que sus ligandos imidazólicos existen sólo y exclusivamente en la forma tautomérica H5Meim. Es decir, que la coordinación del ligando imidazólico se realiza en forma del comúnmente conocido como *isómero remoto*, minimizando el factor estérico de su grupo metilo. Esto es conocido, por ejemplo, para el compuesto {[Cu(IDA)(H5Meim)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (A. Castiñeiras Campos, A. Busnot, M.E. Abarca, A.G. Sicilia, J.M. González Pérez, J. Niclós Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* 215 (1994) 73-78).



**Tabla C17. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(H5Meim)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.**

	Longitudes		Ángulos
Cu(1)-O(13)	1.950(4)	Cu(2)-O(21)	1.952(4)
Cu(1)-N(11)	1.979(4)	Cu(2)-N(51)	1.969(5)
Cu(1)-N(21)	1.980(5)	Cu(2)-N(41)	1.997(5)
Cu(1)-N(10)	2.101(4)	Cu(2)-N(20)	2.094(4)
Cu(1)-O(11)	2.246(4)	Cu(2)-O(23)	2.211(4)
O(13)-Cu(1)-N(11)	167.09(18)	O(21)-Cu(2)-N(51)	89.40(19)
O(13)-Cu(1)-N(21)	88.50(19)	O(21)-Cu(2)-N(41)	160.47(18)
N(11)-Cu(1)-N(21)	91.93(19)	N(51)-Cu(2)-N(41)	93.3(2)
O(13)-Cu(1)-N(10)	83.52(17)	O(21)-Cu(2)-N(20)	84.06(17)
N(11)-Cu(1)-N(10)	94.45(18)	N(51)-Cu(2)-N(20)	172.26(19)
N(21)-Cu(1)-N(10)	169.85(19)	N(41)-Cu(2)-N(20)	94.22(18)
O(13)-Cu(1)-O(11)	99.45(16)	O(21)-Cu(2)-O(23)	102.45(15)
N(11)-Cu(1)-O(11)	92.44(17)	N(51)-Cu(2)-O(23)	99.85(18)
N(21)-Cu(1)-O(11)	111.00(17)	N(41)-Cu(2)-O(23)	96.14(18)
N(10)-Cu(1)-O(11)	76.63(15)	N(20)-Cu(2)-O(23)	77.63(15)

**Tabla C18 .Distancia (Å) y ángulos (°) relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(H5Meim)<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.**

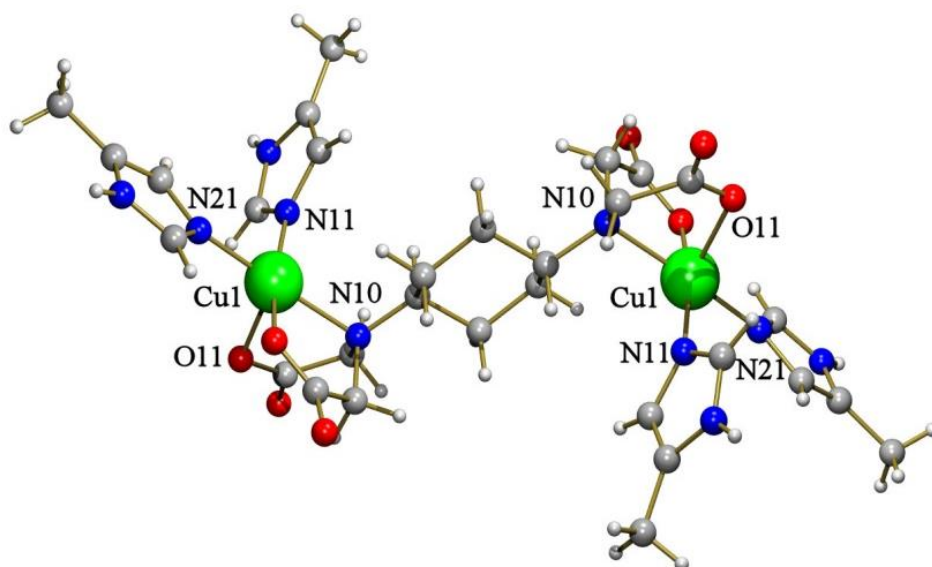
D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(13)-H(13)···O(4)#3	0.88	1.85	2.723(6)	171.2
N(23)-H(23)···O(1)#4	0.88	1.93	2.803(6)	169.2
N(43)-H(43)···O(22)#5	0.88	2.02	2.833(7)	153.3
N(53)-H(53)···O(2)#6	0.88	1.96	2.799(6)	159.7
O(1)-H(1A)···O(22)#7	0.85	2.30	3.148(5)	179.6
O(1)-H(1B)···N(23)#7	0.71	2.22	2.803(6)	139.7
O(2)-H(2A)···O(14)#8	0.85	1.94	2.739(6)	156.0
O(2)-H(2B)···O(3)	0.84	2.28	2.893(6)	129.7
O(3)-H(3A)···O(2)	0.84	2.07	2.893(6)	164.5
O(3)-H(3B)···O(5)	0.86	1.91	2.757(6)	171.7
O(4)-H(4A)···O(7)	0.85	1.91	2.746(7)	171.0
O(4)-H(4B)···O(14)	0.84	2.19	2.896(7)	141.2
O(5)-H(5A)···O(1)#4	0.85	2.00	2.844(6)	171.3
O(5)-H(5B)···O(12)#9	0.84	2.01	2.805(6)	158.3
O(6)-H(6A)···O(24)#4	0.84	2.00	2.798(6)	157.5
O(6)-H(6B)···O(12)#9	0.84	2.09	2.793(7)	140.9
O(7)-H(7A)···O(24)#10	0.85	1.96	2.812(7)	172.6

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

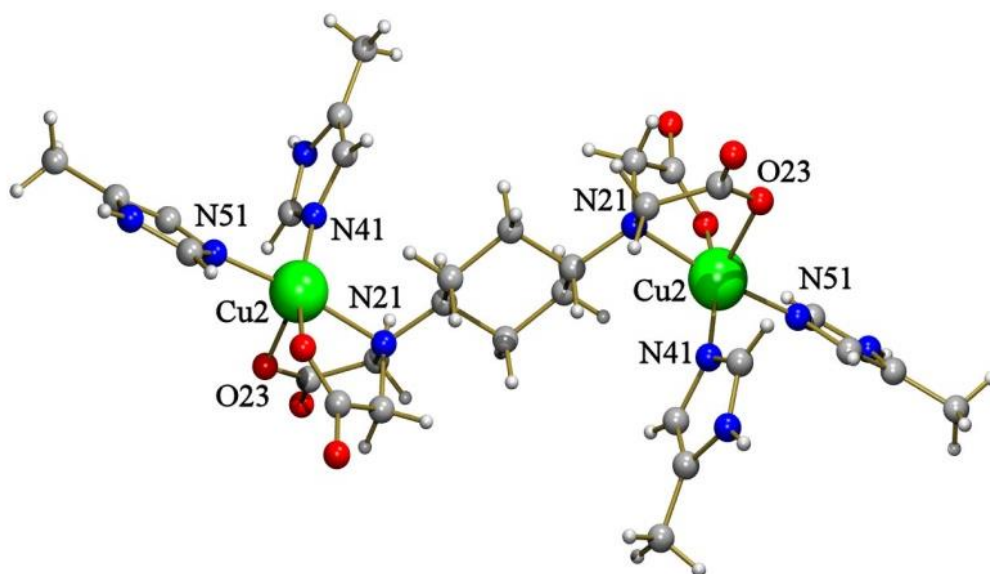
#6 x-1, y, z    #7 x-1/2, -y+1/2, z-1/2    #8 x+1, y, z    #9 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

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

a)

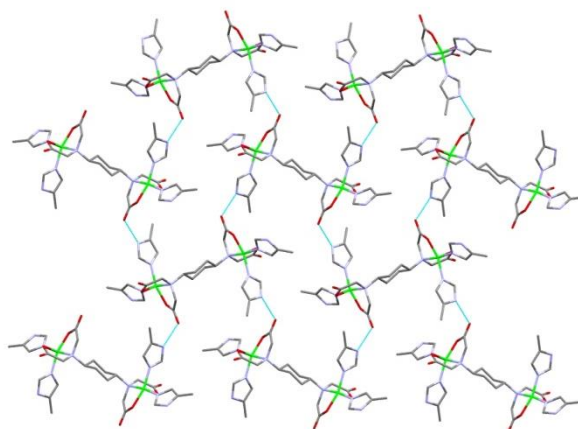


b)

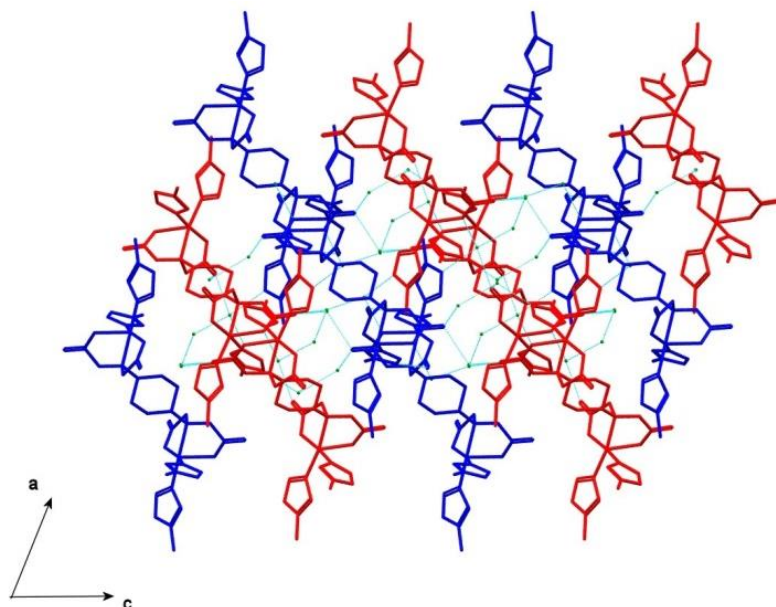


**Figura C12:** Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H5Meim})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (se omiten las moléculas de agua).

El complejo dinuclear que contiene Cu2 se asocia con otros del mismo tipo mediante enlaces de hidrógeno para generar una capa 2D.

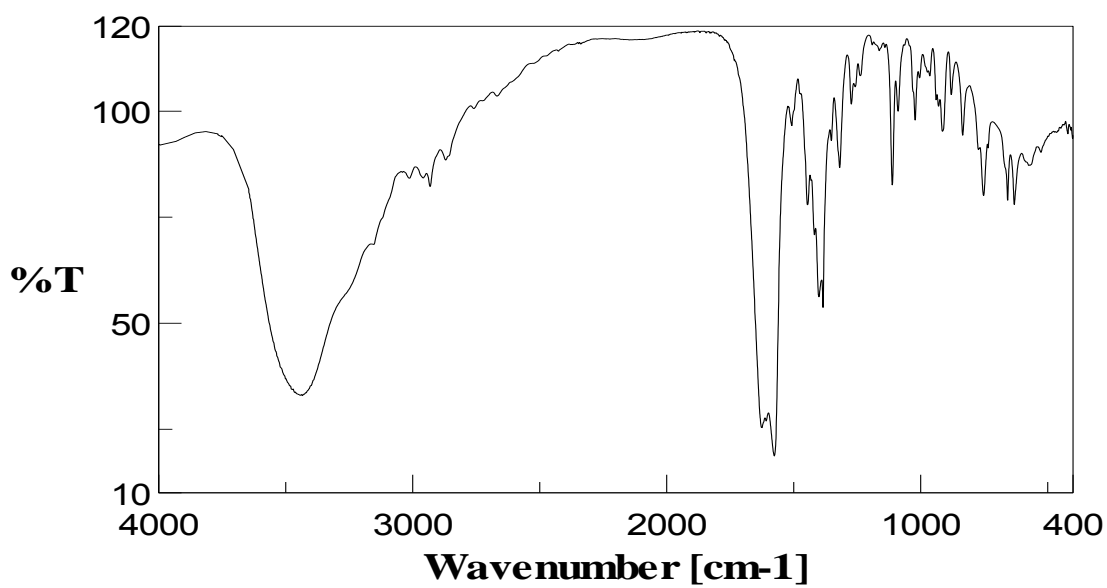


Complejos dinucleares conteniendo Cu1 (en azul) se alojan entre las mencionadas capas 2D (en rojo). Las capas (en rojo) y unidades dinucleares con Cu1(en azul) se asocian, entre sí, por enlaces de hidrógeno, implicando a las moléculas de agua no coordinadas.

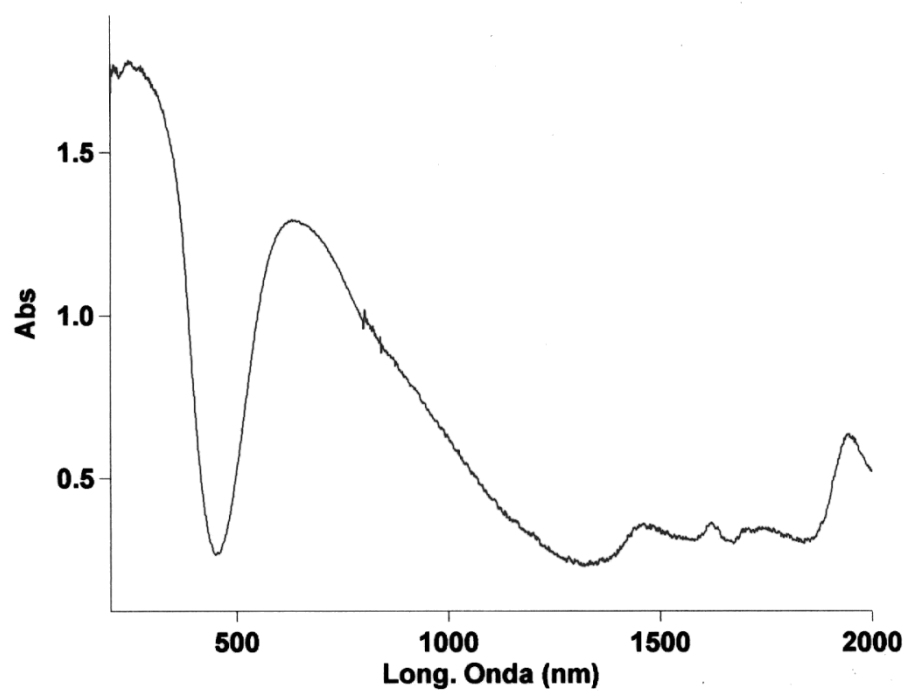


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa) y Análisis termogravimétrico*

Espectro FT-IR de  $\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H5Meim})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

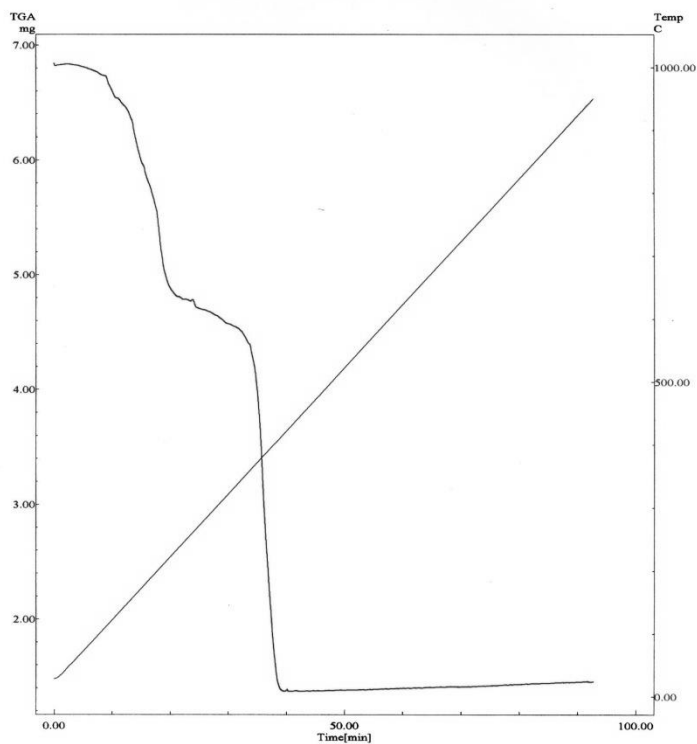


Espectro electrónico de  $\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H5Meim})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

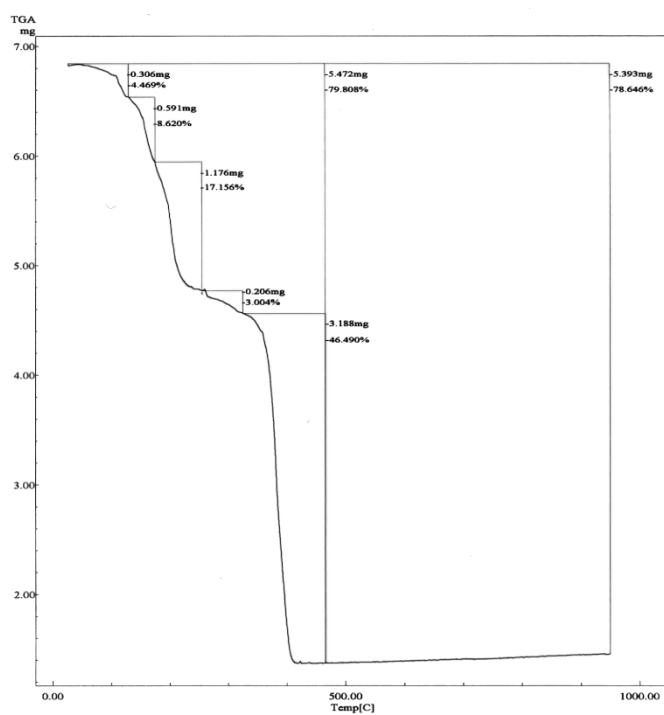


Estudios TG del compuesto  $\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{H5Meim})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , con identificación de los gases desprendidos durante la pirolisis por espectroscopia FT-IR

Curva de TG en función de tiempo

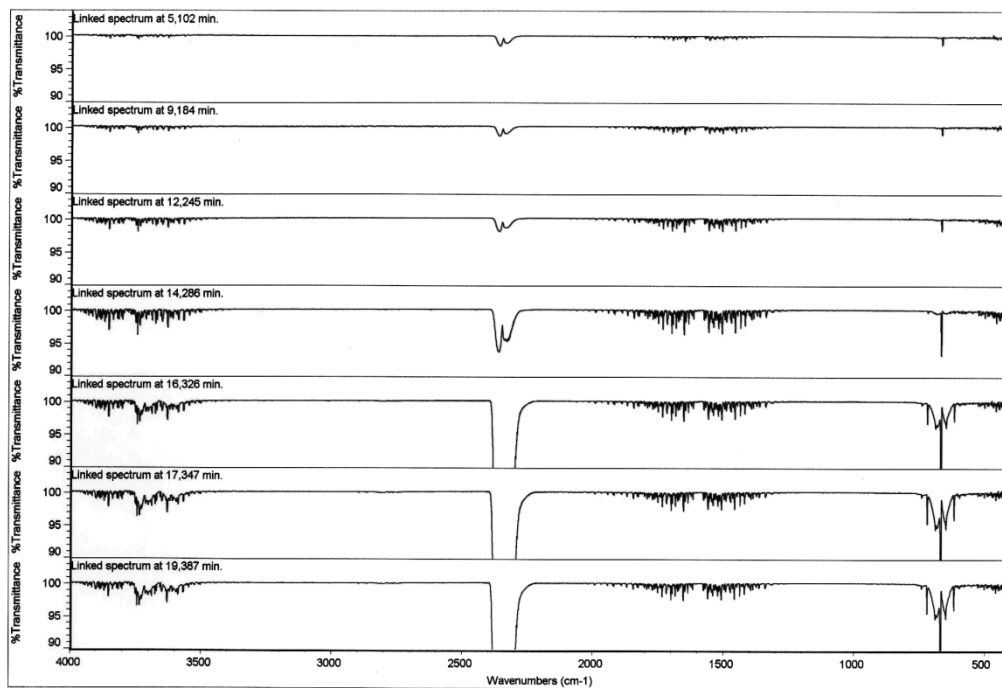


Curva de TG en función de la temperatura

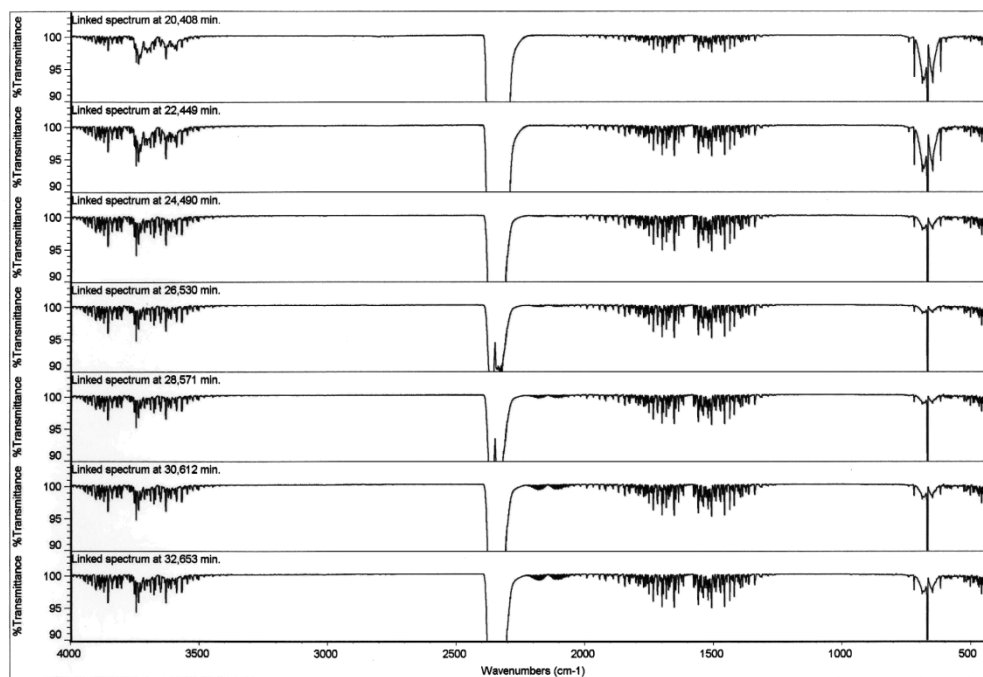


Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-5). Espectros seleccionados (6) y patrones de referencia (7 y 8)

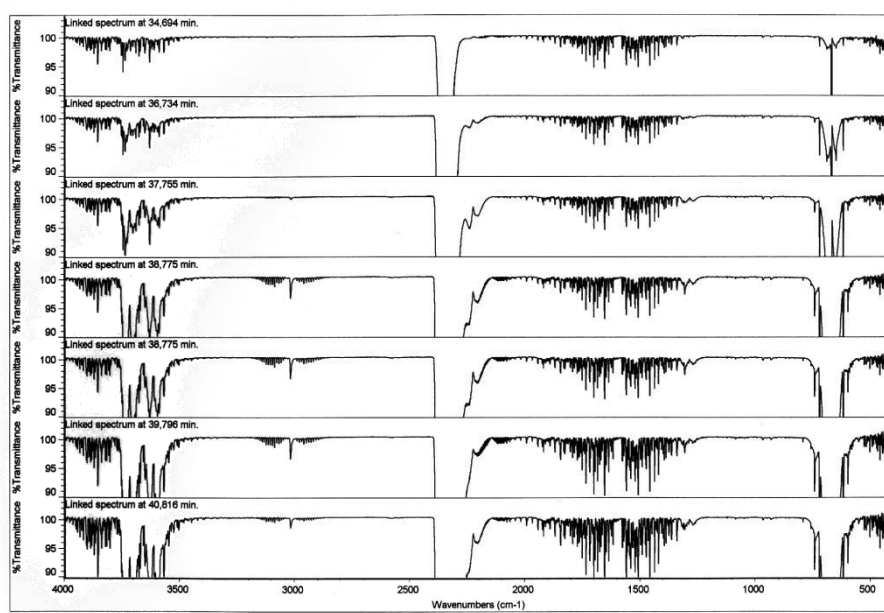
1)



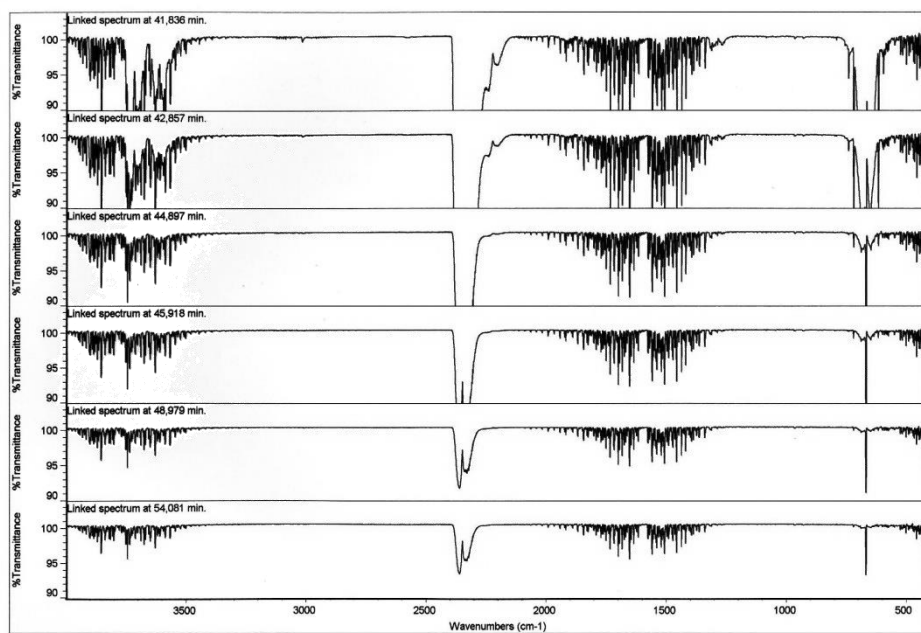
2)



3)

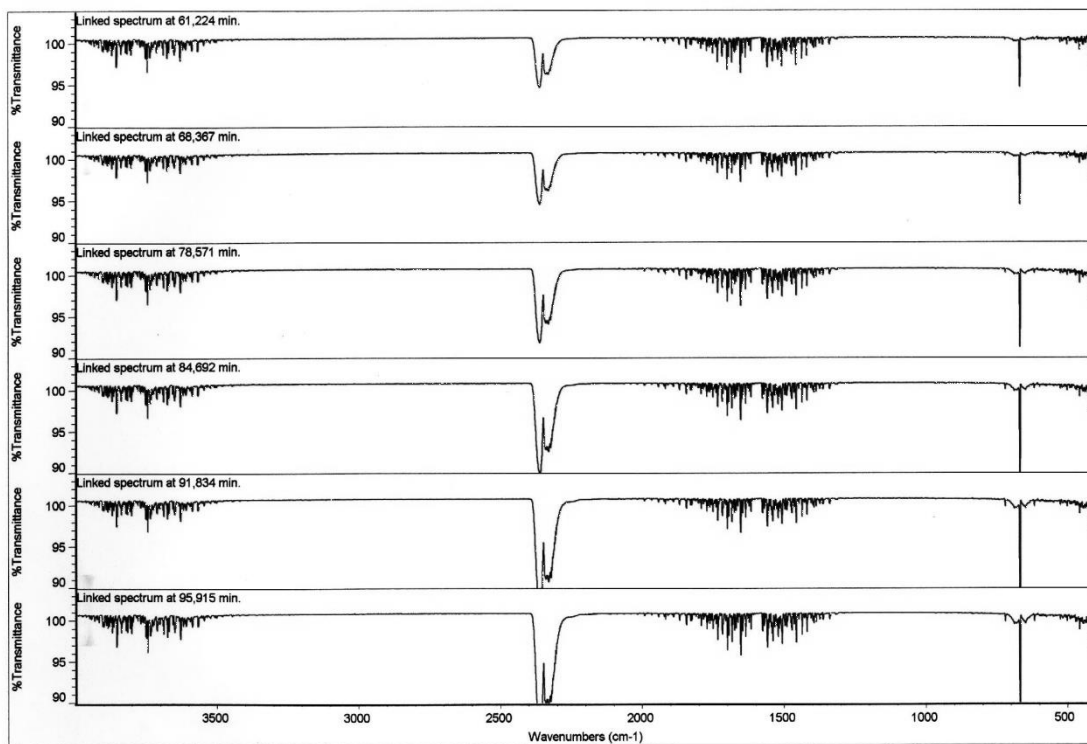


4)

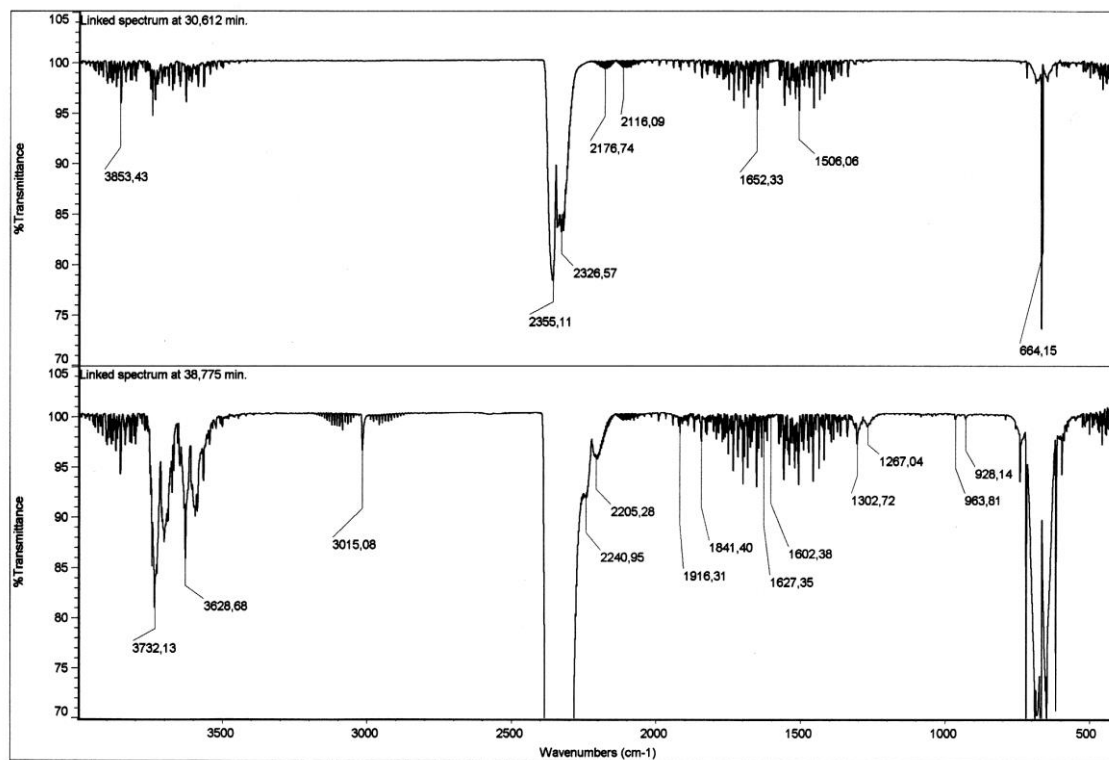




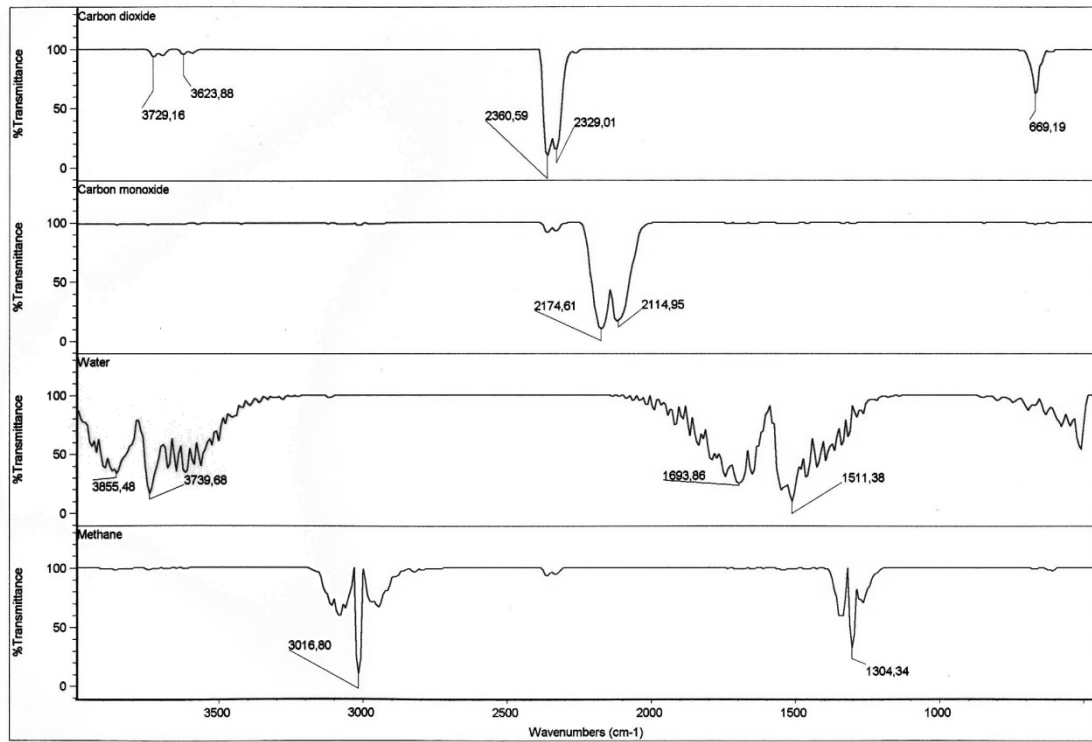
5)



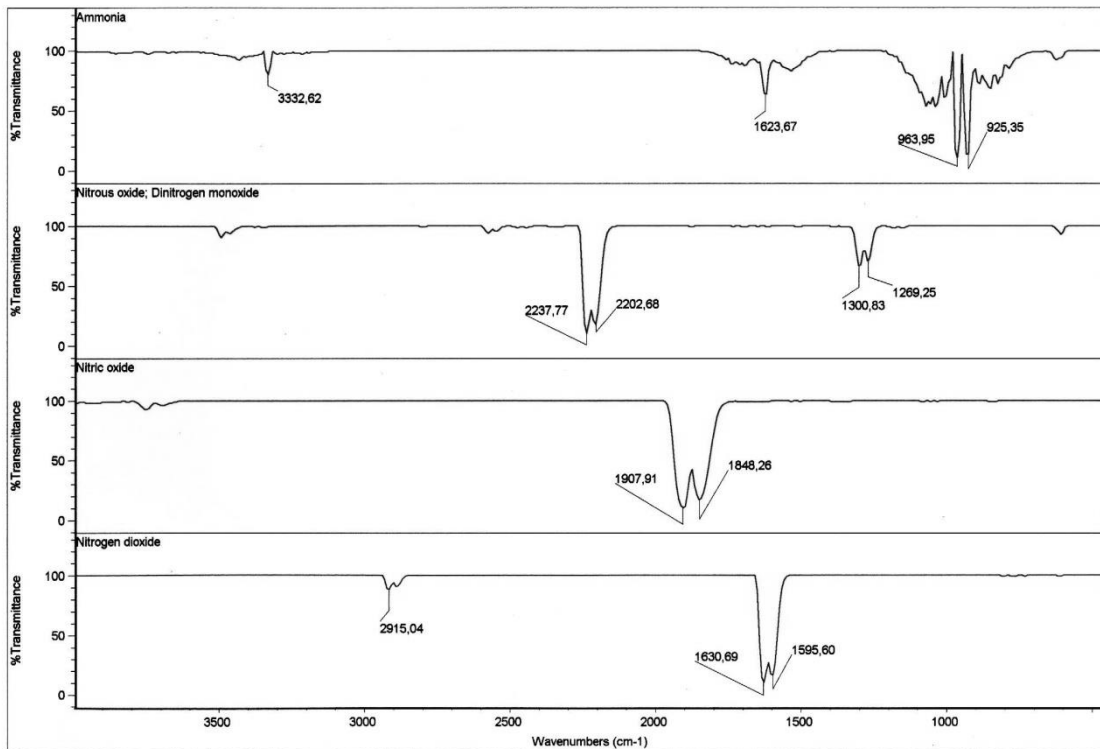
6)



7)



8)

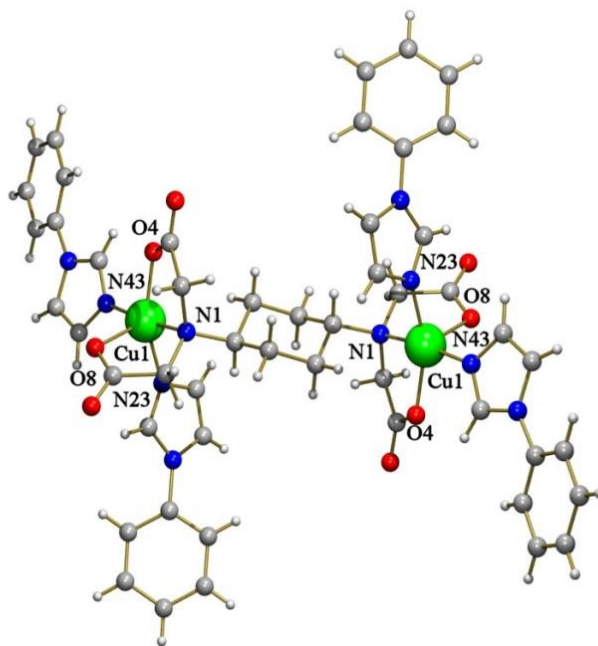


Resumen de los datos-TG y la interpretación de los resultados.

<b>Etapa / residuo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>No. de espectros FT-IR</b>	<b>Pérdida de peso (exp.) %</b>	<b>Pérdida de peso (calc.) %</b>	<b>Gases o residuo</b>
1	55-140	2,5-12	3	13.089	13.056	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (t)
2	140-180	12-16	4			H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
3	180-250	16-24	9	17.156	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO
4	250-320	24-33	7	3.004	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
5	320-470	33-45	3	46.490	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO(t), N <sub>2</sub> O, NO(t), CH <sub>4</sub> (t), NH <sub>3</sub> (t), NO <sub>2</sub> (t)
Residuo	~470	45	-	20.192	20.115	CuO.0.56 Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**Compuesto 13 C:  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Phim})_4]\cdot 8.5 \text{H}_2\text{O}$ .**

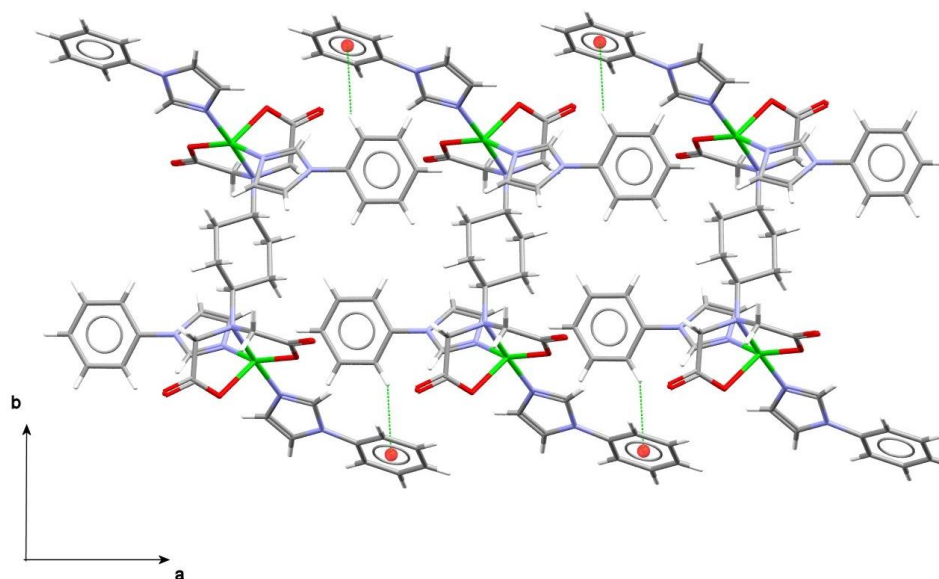
Los resultados estructurales del compuesto 13C se resumen en las tablas C15, C19. El compuesto consiste en moléculas dinucleares centrosimétricas y un grado de hidratación próximo a 8.5 moléculas de agua por molécula compleja (figC13). Cada centro metálico muestra una coordinación para el Cu (II) de tipo pirámide de base cuadrada o tipo 4+1, con la agrupación IDA en conformación *fac*-N,O +O apical. El átomo de cobre(II) se desplaza desde el plano basal 0.20Å hacia el dador apical. El valor de los ángulos de coordinación trans-basales (N-Cu-O < N-Cu-N) conduce a un parámetro de Addison  $\tau = 0.30$ , que pone de manifiesto una moderada distorsión del entorno basal de coordinación. Como en los compuestos 10C y 11C, un anillo imidazólico (con N43) define un ángulo de 22.28° con el plano basal de coordinación (con N23), mientras que el otro es prácticamente perpendicular a este plano basal P(1), ángulo diedro 83.40°. La disposición relativa del anillo imidazólico y el correspondiente fenilo es también diferente para ambos ligandos 1Phim, para aquel que contiene N43, sus anillos definen un ángulo diedro de 17.28°, mientras que este ángulo es de 49.05° para el ligando imidazólico con N23. La distancia intermetálica, en la molécula compleja es 8.481Å.

**Figura C13: Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Phim})_4]\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ .**

**Tabla C19. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(trans-1,4-CDTA)(1Phim)<sub>4</sub>]. 13C**

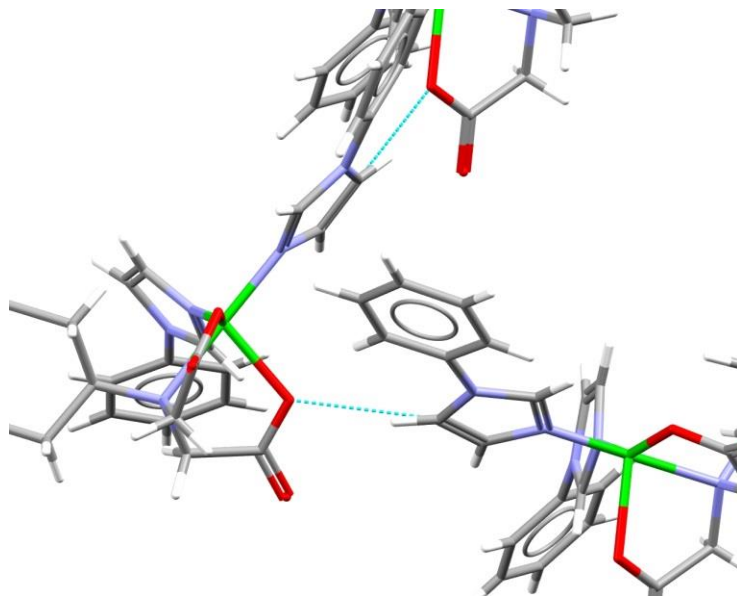
Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-N(43)	1.9713(19)	N(43)-Cu(1)-O(4)	89.98(7)
Cu(1)-O(4)	1.9787(16)	N(43)-Cu(1)-N(23)	92.99(8)
Cu(1)-N(23)	2.0080(2)	O(4)-Cu(1)-N(23)	155.36(8)
Cu(1)-N(1)	2.0688(19)	N(43)-Cu(1)-N(1)	173.38(8)
Cu(1)-O(8)	2.1511(17)	O(4)-Cu(1)-N(1)	83.84(7)
N(23)-Cu(1)-N(1)	93.61(8)		
N(43)-Cu(1)-O(8)	99.59(7)		
O(4)-Cu(1)-O(8)	105.52(7)		
N(23)-Cu(1)-O(8)	98.09(8)		
N(1)-Cu(1)-O(8)	79.88(7)		

Interacciones de tipo C-H $\cdots$  $\pi$  (C31-H31 $\cdots$ Cg7, ángulo C31-H31 $\cdots$ Cg7 147°, distancia C31 $\cdots$ Cg7 3.750(3) Å, Cg7 = centroide del anillo C46-C51) generan una estructura tipo cinta, que se extiende a lo largo del eje *a* del cristal.

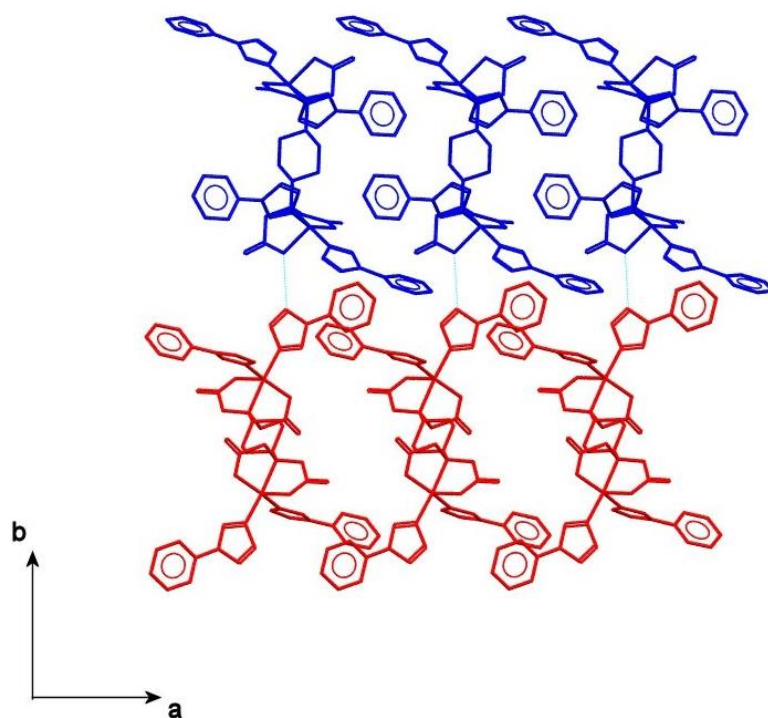


Interacciones de enlace de hidrógeno no clásicas (C-H...O) asocian cadenas para generar una estructura 3D.

Detalle

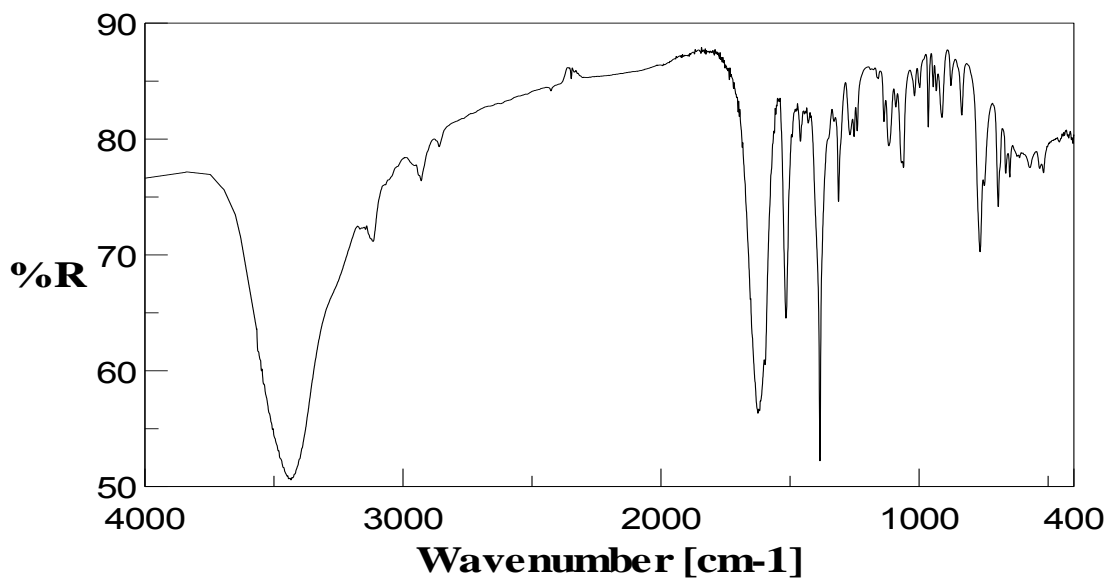


Estructura 3D, proyectada sobre eje c.

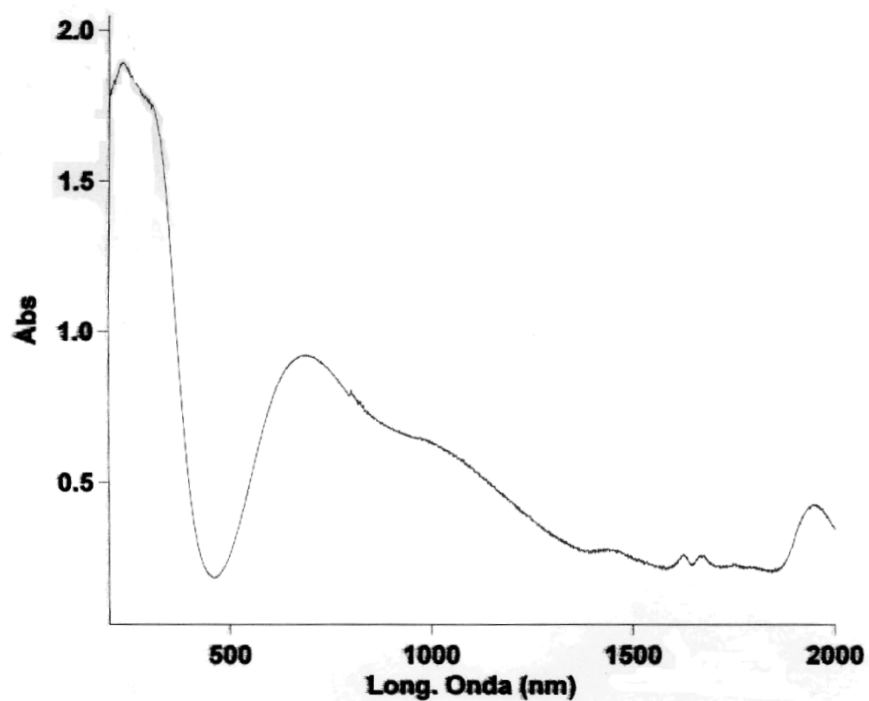


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Phim})_4] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ .



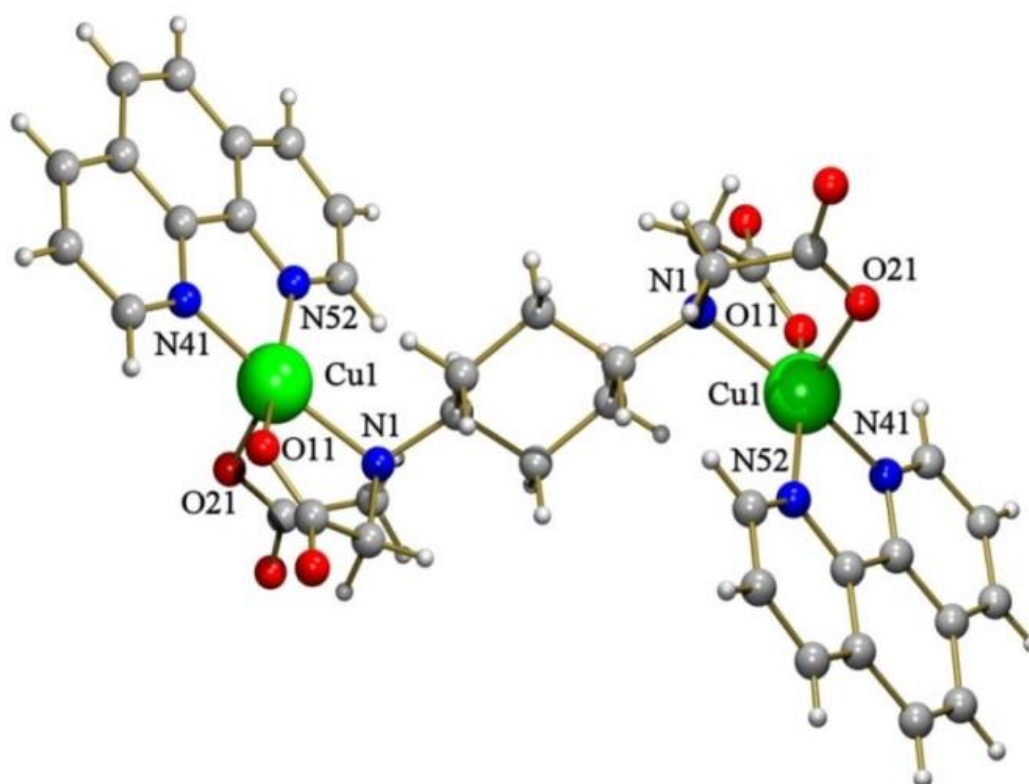
Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1\text{Phim})_4] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ .



**Compuesto 14 C:  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1,10\text{-phen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .**

Los resultados estructurales del compuesto 14C se resumen en las tablas C20 y C21. Este compuesto contiene moléculas complejas centrosimétricas donde la agrupación tipo IDA adopta la conformación *fac*-N,O +O(apical) (figura C14). El entorno de coordinación del cobre(II) es de tipo pirámide de base cuadrada o 4+1. Los ángulos trans-basales de coordinación (O-Cu-N<N-Cu-N) conducen a un parámetro de Addison  $\tau=0.13$ , poniendo de manifiesto una moderada distorsión del entorno basal de coordinación. El átomo de cobre(II) se desplaza  $0.24\text{\AA}$  desde el plano basal de coordinación P(1) hacia el dador apical. El ligando phen ocupa, como cabía esperar, dos posiciones adyacentes del plano basal de coordinación. El ángulo diedro P(1)/phen es sólo de  $8.83^\circ$ . La distancia intermetálica, en la molécula compleja, es de  $8.447\text{\AA}$ .

En la estructura de esta molécula compleja, se observa una circunstancia sobre la que debe prestarse particular atención. Se trata de la conformación *fac*-N,O+O apical. Por razones comparativas, estas consideraciones se harán, de forma oportuna, tras la descripción estructural del compuesto 14C.



**Figura C14: Unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1,10\text{-phen})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (se omiten las moléculas de agua)**



**Tabla C20. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 14C y 15C**

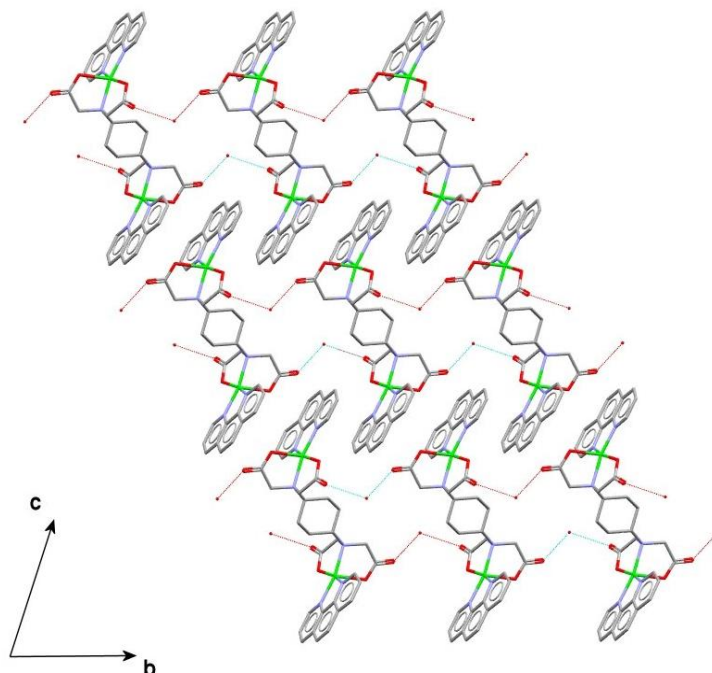
Compuesto	14C	15C
Fórmula empírica	C38H38Cu2N6O10	C34H50Cu2N6O16
Peso molecular	865.82	925.88
Temperatura (K)	110(2)	110(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P-1
<i>a</i> (Å)	7.8395(19)	10.073(5)
<i>b</i> (Å)	10.020(2)	10.108(5)
<i>c</i> (Å)	12.672(3)	11.669(5)
$\alpha$ (°)	105.051	106.112
$\beta$ (°)	91.692(2)	114.471(10)
$\gamma$ (°)	104.063	100.295
Volumen(Å <sup>3</sup> )	927.9(4)	978.6(3)
Z	1	1
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.549	1.567
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.214	1.067
<i>F</i> (000)	446	482
Datos / restricciones / Parámetros	3772 / 0 / 253	3996 / 0 / 262
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.103	1.087
Indices R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0679	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0836
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.407 y -0.270	0.652 y -0.520

**Tabla C21. Distancia (Å) y ángulos (°) relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(phen)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O.**

	Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(11)	1.9382(13)	O(11)-Cu(1)-N(41)	87.53(6)	
Cu(1)-N(41)	1.9972(16)	O(11)-Cu(1)-N(52)	160.33(6)	
Cu(1)-N(52)	2.0673(16)	N(41)-Cu(1)-N(52)	81.38(6)	
Cu(1)-N(1)	2.0809(15)	O(11)-Cu(1)-N(1)	84.53(5)	
Cu(1)-O(21)	2.1400(14)	N(41)-Cu(1)-N(1)	168.11(6)	
		N(52)-Cu(1)-N(1)	103.57(6)	
		O(11)-Cu(1)-O(21)	106.24(6)	
		N(41)-Cu(1)-O(21)	110.97(6)	
		N(52)-Cu(1)-O(21)	92.93(6)	
		N(1)-Cu(1)-O(21)	79.84(5)	
D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	<(DHA)
O(1)-H(1A) $\cdots$ O(12)#2	0.87	1.98	2.843(2)	173.0
O(1)-H(1B) $\cdots$ O(22)	0.85	1.86	2.706(2)	174.5
#2 x,y+1,z				

Interacciones de apilamiento- $\pi,\pi$  entre anillos aromáticos de ligandos fenantrolina asocian unidades dinucleares, generando una capa 2D, que se extiende paralela al plano bc del cristal\*.

Moléculas de agua, no coordinadas, refuerzan las capas a través de interacciones de enlace de hidrógeno.



Enlaces de hidrógeno C-H $\cdots$ O [C(11)-H(11B) $\cdots$ O(12) 3.563(2)Å, 166° ; C(33)-H(33A) $\cdots$ O(12) 3.339(2) Å, 177°] asocian las capas generando la estructura 3D.

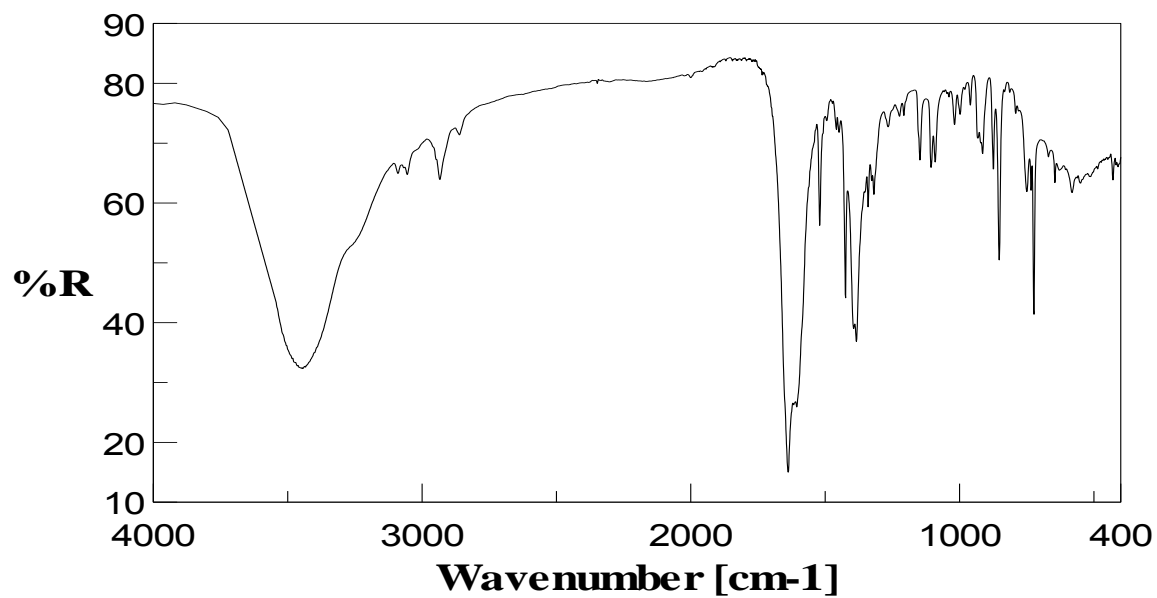
\* Datos interacciones apilamiento entre anillos de fenantrolina:

Cg(I) .Res(I)	Cg(J) [ARU(J)]	$d_{c-c}$ (Å)	$d_{\pi-\pi}$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Cg(4) [1]	-Cg(4) [2656.01]	3.7340(15)	3.518	0.00	19.55	19.55
Cg(5) [1]	-Cg(5) [2666.01]	3.5509(14)	3.4337	0.00	14.76	14.76
Cg(4) [1]	-Cg(7) [2656.01]	3.7356(14)	3.512	1.39	18.56	19.94

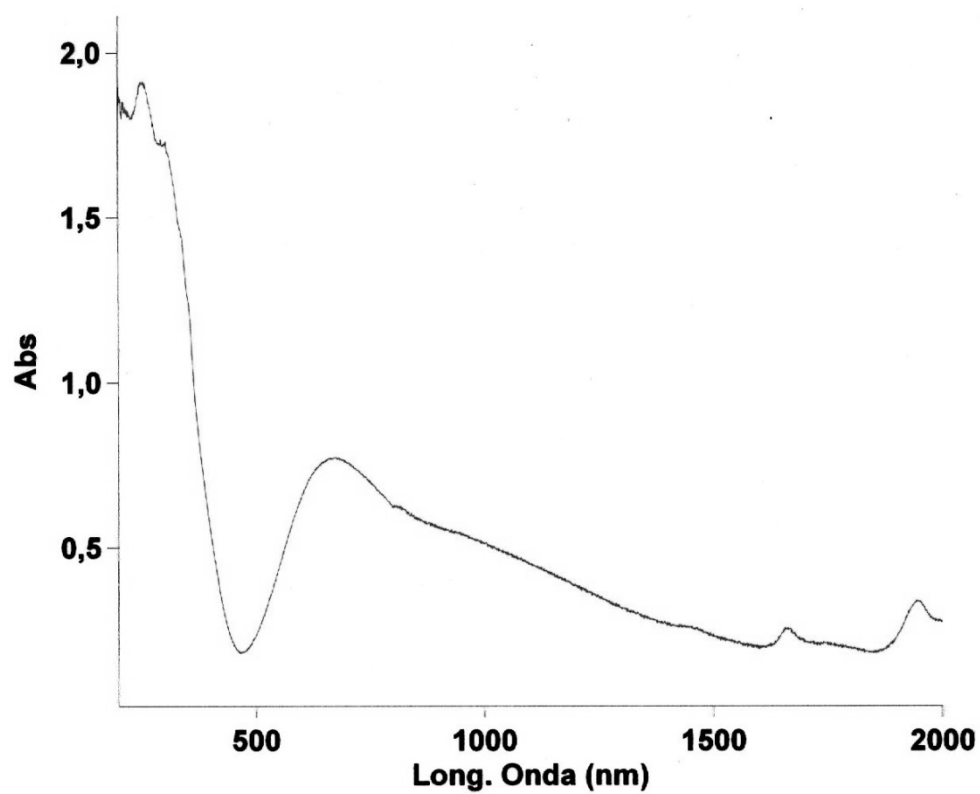
[2656] = 1-X, -Y, 1-Z; [2666] = 1-X, 1-Y, 1-Z; [1455] = -1+X, Y, Z

Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa) Espectro

FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1,10\text{-phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

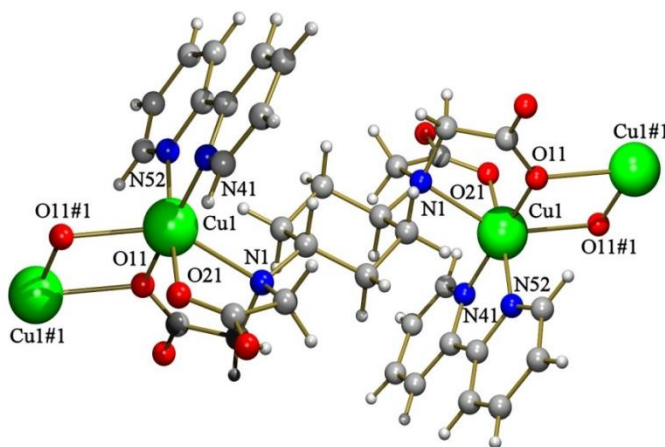


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(1,10\text{-phen})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



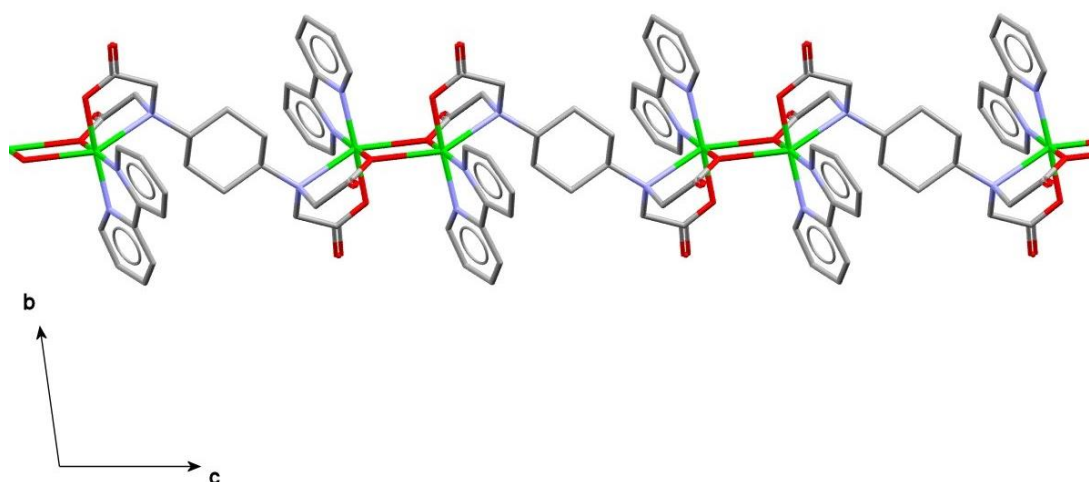
**Compuesto 15 C: {[Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(2,2'-bpy)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>.**

Los resultados estructurales del compuesto 15C se resumen en las tablas C20, C22 y C23. La estructura de este compuesto presenta dos circunstancias que son relativamente infrecuentes con respecto a la de compuestos análogos, de una parte se trata de un polímero 1D, donde la agregación de unidades complejas es el resultado de la función puente del ligando 1,4-CDTA, ejercida mediante la coordinación monoatómica de un grupo carboxilato de cada una de sus dos agrupaciones tipo IDA. Esta función es ejercida por el átomo O11 (figura C15). Obsérvese, también, que la función quelante de cada agrupación tipo IDA se hace mediante la conformación *fac*-O<sub>2</sub>+N(apical). El átomo O11 ocupa una posición del entorno proximal del cobre(II) al que quela y una posición apical del centro metálico adyacente, en el polímero. En definitiva, cada centro metálico muestra una coordinación octaédrica alargada, tipo 4+2, donde las posiciones trans-apicales corresponden al dador N de la agrupación quelante tipo IDA y al oxígeno O11#1, que hace de puente-monoatómico. Ambos enlaces trans-apicales para cada cobre(II) son de 2.407(2)Å, casualmente, de igual longitud. Nótese que el ángulo trans-N1-Cu1-O11#1 (145.58(5)°) es bastante más cerrado que los ángulos trans-O11-Cu1-N41 (170.77(7)°) y O21-Cu1-N52 (171.43(7)°), ambos con un valor muy próximo a 170° e implicando a los dadores N del ligando bpy, en el entorno proximal de coordinación. El plano del ligando heterocíclico define, con el plano proximal de coordinación P(1), un ángulo diedro de 18.64(7)°. Las características estructurales de este polímero 1D implican que la distancia intermetálica en la unidad dinuclear generada por el quelante 1,4-CDTA, sea 9.349 Å), significativamente más corta que la distancia intermetálica entre dos centros de cobre asociados por dadores O11 en un motivo Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>plano (3.515 Å), donde el ángulo O-Cu-O es de 74.21° y el ángulo O-Cu-O es de 105.79°.

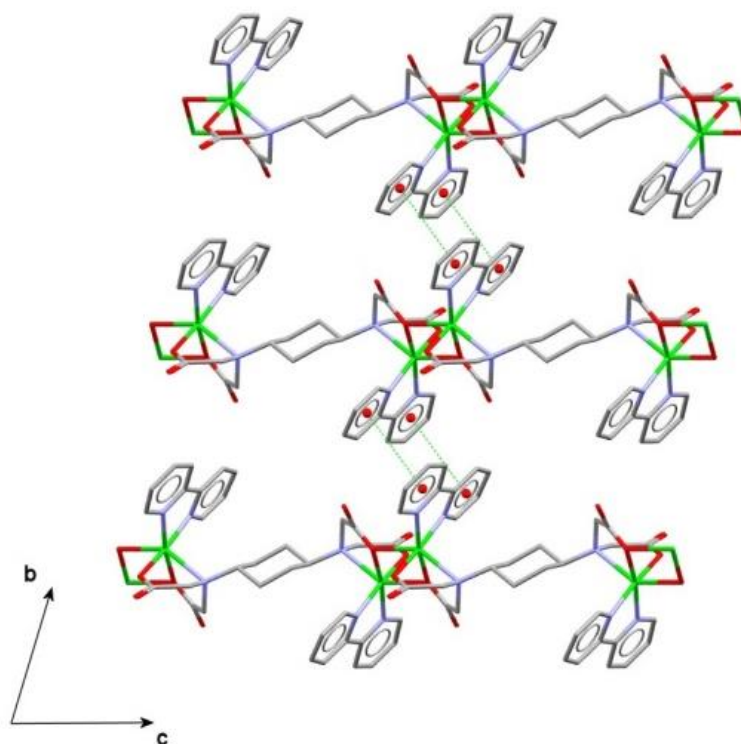


**Figura C15: Unidad asimétrica de: {[Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(2,2'-bpy)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (agua no representada)**

Cadena polimérica que se extiende a lo largo del eje c del cristal.



Débiles interacciones de apilamiento- $\pi,\pi$ , entre anillos aromáticos de ligandosbipiridina, asocian cadenas, para formar una capa 2D, que se extiende paralela al plano bc ( $d_{c-c}= 3.898(2) \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi-\pi}= 3.520(1)\text{\AA}$   $\alpha=5.04^\circ$   $\beta=27.9^\circ$   $\gamma= 25.4^\circ$ ). Moléculas de agua no coordinada asocian capas para generar el cristal 3D.



**Tabla C22. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace en el compuesto  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(21)	1.9544(15)	O(21)-Cu(1)-O(11)	96.44(6)
Cu(1)-O(11)	1.9885(15)	O(21)-Cu(1)-N(52)	171.43(7)
Cu(1)-N(52)	2.0169(18)	O(11)-Cu(1)-N(52)	92.10(7)
Cu(1)-N(41)	2.0177(19)	O(21)-Cu(1)-N(41)	91.32(7)
Cu(1)-N(1)	2.4069(18)	O(11)-Cu(1)-N(41)	170.77(7)
Cu(1)-O(11)#1	2.4070(15)	N(52)-Cu(1)-N(41)	80.11(8)
Cu(1)-Cu(1)#1	3.5145(8)	O(21)-Cu(1)-N(1)	76.26(6)
		O(11)-Cu(1)-N(1)	78.17(6)
		N(52)-Cu(1)-N(1)	104.99(7)
		N(41)-Cu(1)-N(1)	98.93(7)
		O(21)-Cu(1)-O(11)#1	86.75(6)
		O(11)-Cu(1)-O(11)#1	74.22(6)
		N(52)-Cu(1)-O(11)#1	96.24(6)
		N(41)-Cu(1)-O(11)#1	111.35(6)
		N(1)-Cu(1)-O(11)#1	145.58(5)
		Cu(1)-O(11)-Cu(1)#1	105.79(6)

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

**Tabla C23. Distancia (Å) y ángulos (°) relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto  $[[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{bpy})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ .**

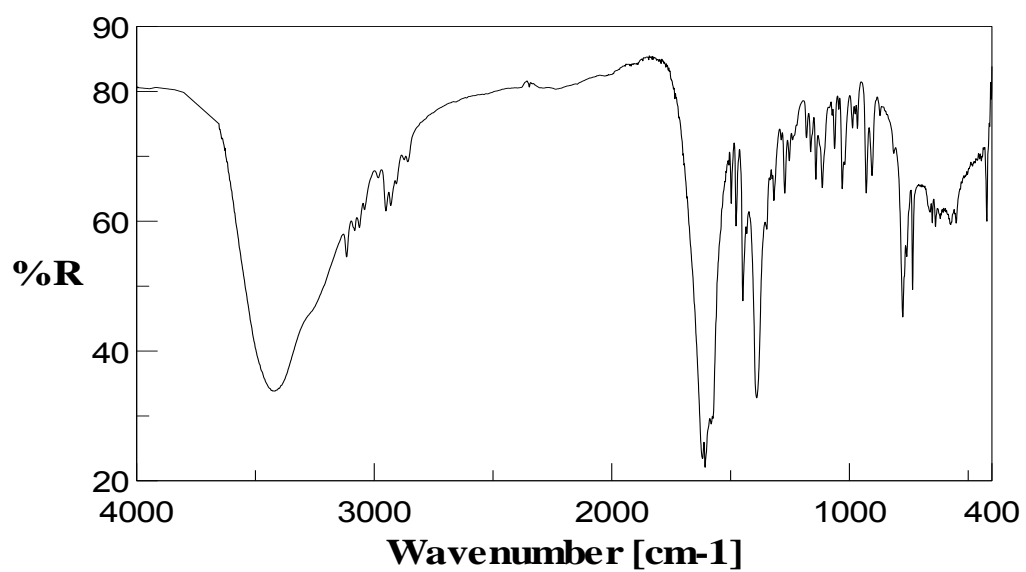
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)#3	0.84	1.93	2.771(2)	176.9
O(1)-H(1B)...O(3)#4	0.85	1.90	2.753(3)	179.7
O(2)-H(2A)...O(12)#5	0.96	1.96	2.873(2)	157.3
O(2)-H(2B)...O(1)	0.95	1.85	2.759(3)	157.9
O(3)-H(3A)...O(12)#5	0.93	1.83	2.753(3)	172.2
O(3)-H(3B)...O(3)#6	0.90	1.78	2.679(4)	172.8
O(4)-H(4A)...O(2)#7	0.97	2.04	2.991(4)	165.8
O(4)-H(4B)...O(3)#7	0.99	1.91	2.864(4)	160.5

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

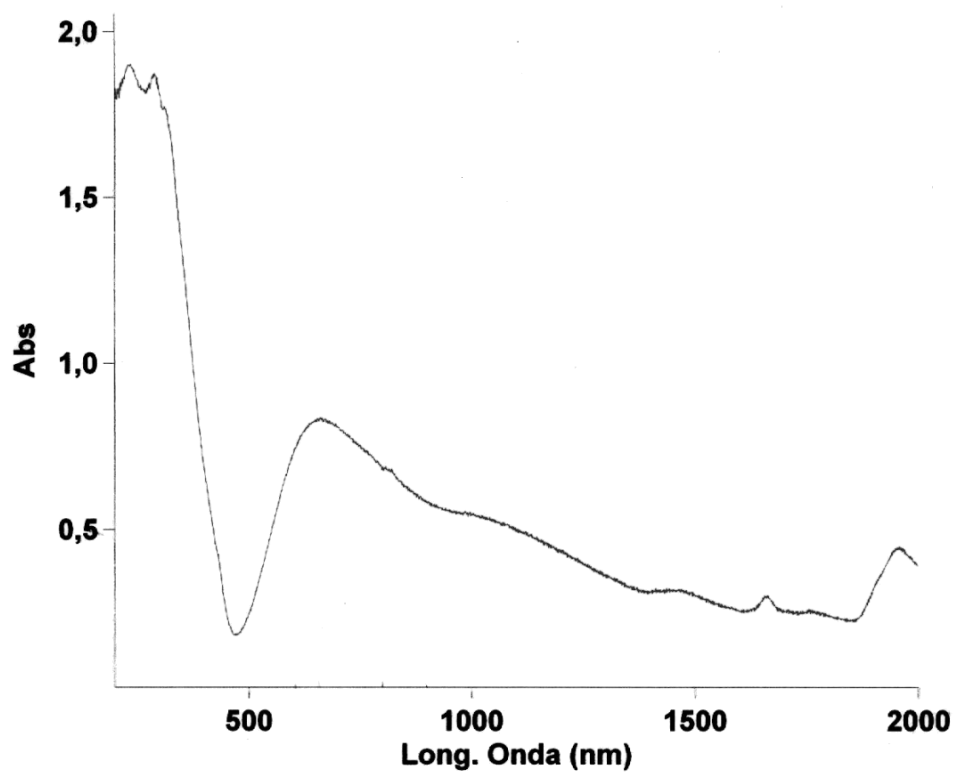


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ .



**5.2.b.** *Consideraciones generales sobre quelatos de cobre(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo dos dadores con N-heterocíclico por cada centro metálico.*

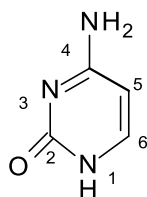
Sobre la base de los resultados estructurales aportados en este epígrafe 5.2, pueden hacerse consideraciones generales, aunque de muy distinta trascendencia. En primer lugar, puede observarse que *los compuestos 11C a 15C carecen de ligandos aqua*, dado que adoptan una coordinación tipo 4+1(compuestos 11C a 14C) o un entorno 4+2 en el polímero lineal 15C construido por la funcionalidad O-monoatómico puente de un grupo carboxilato, de cada agrupación IDA del quelante dinucleante 1,4-CDTA. Por otra parte, la cuestión estructural fundamental, que afecta a compuestos ternarios donde una agrupación iminodiacética (IDA) actúa como quelante tridentado para Cu(II) y que complementa su entorno con dos nitrógenos heterocíclicos, conduce a situaciones donde *la agrupación iminodiacética presenta la conformación fac-N,O+O(apical) o adopta la conformación fac-O<sub>2</sub>+N(apical)*. Dar respuesta a una cosa o la otra, no parece sencillo, dado que el número de compuestos de este tipo, donde la agrupación IDA adopta la conformación *fac-O<sub>2</sub>+N(apical)* es relativamente limitada. Pero el hecho de que ambas conformaciones de la agrupación IDA hayan sido encontradas en los cinco compuestos incluidos en este epígrafe, bien merece un esfuerzo adicional.

Una búsqueda en la base de datos estructural CSD, para complejos de Cu(II) quelados por el ligando tridentado IDA (no N-sustituido) y donde coligandos aporten dos átomos de nitrógeno adicionales al entorno de coordinación del metal, conduce invariablemente a estructuras donde el *propio* quelante IDA (H-N(CH<sub>2</sub>-COO)<sub>2</sub>) adopta, sin excepción, la conformación *fac-N,O +O(apical)*. Este tipo de complejos incluye ejemplos donde todos los coligandos aportan dadores N-heterocíclicos, de imidazol, bpy, 4,4'-bpy, phen, 5,6-DMphem, bis (2-piridil)amina, o el fragmento [μ<sub>2</sub>-(imidazolato)Co<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]. Por el contrario, una búsqueda similar con quelantes tipo NBzIDA o con un N-sustituyente de IDA más o menos voluminoso, revela que la conformación de la agrupación IDA N-sustituida es de tipo *fac-O<sub>2</sub>+N(apical)* cuando el N-sustituyente del quelante es bencilo, *terc*-butilo o 1-adamantilo y el coligando N-heterocíclico es biperidina (bpy) o fenantrolina (phen). Particular interés tiene señalar

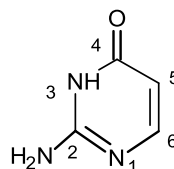
que, en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{Him})_2] \cdot 0.5\text{Him}$ , la conformación de la agrupación IDA es *fac*-NO+O(apical) y no *fac*-O<sub>2</sub>+N(apical). Parece claro que la conformación *fac*-O<sub>2</sub>+N(apical) es promovida, en la agrupación IDA, cuando concurren dos circunstancias: (1) que exista un N-sustituyente más o menos voluminoso en el quelante tipo IDA, y (2) que los N-dadores adicionales sean de naturaleza heterocíclica y aportados por un  $\alpha, \alpha'$ -diimina quelante (bpy o phen) capaz de disponerse de forma casi coplanar con el entorno basal de coordinación del cobre(II). Esto encaja con la estructura del compuesto **15C**, con bipyridina como coligando (a pesar de su singular naturaleza polimérica), pero no con la estructura del compuesto **14C** con phen como coligando. La *singularidad* conformacional de la agrupación IDA (en conformación *fac*-N,O+O (apical)) del compuesto **15C** se muestra, hoy por hoy, inexplicable.

### 5.3. Quelatos de Cu(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo citosina (Hcyt) e isocitosina (Hicyt).

La citosina e isocitosina son nucleobases pirimidínicas isómeras, que contienen un oxígeno y un grupo amino primario exocíclicos. Sus fórmulas, con notación convencional, son:

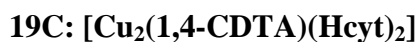


Hcyt



Hicyt

Además de un compuesto conteniendo 1,4-CDTA, se han obtenido complejos ternarios conteniendo MIDA, NBzIDA, y MEBIDA:



#### 5.3. a. Derivados con citosina.

#### Compuesto 16C: {[Cu(MIDA)(Hcyt)]·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>

Los resultados estructurales del compuesto 16C se resumen en las tablas C24 y C25. La unidad asimétrica se representa en la figura C16. Se trata de un compuesto polímero donde cada centro metálico adopta una coordinación tipo 4+1. Los cuatro dadores más próximos al cobre están aportados por el quelante MIDA en conformación

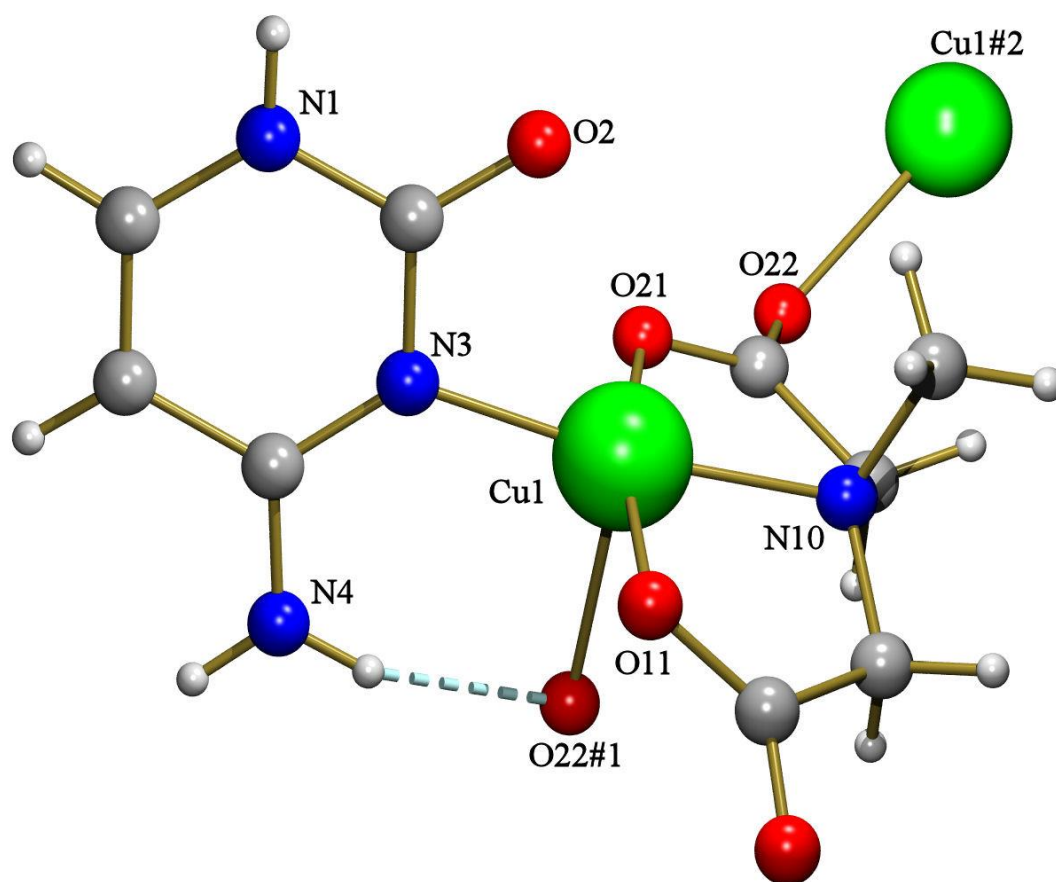
*mer*-NO<sub>2</sub> y el dador N3 de la base pirimidínica, que existe en forma del tautómero H(N1)cyt. Los valores de los ángulos trans-basales de coordinación (N-Cu-N > O-Cu-O), conducen a un parámetro de Addison  $\tau=0.07$ . El quelante MIDA tiene un grupo carboxilato puente. De este modo, el dador apical de cada centro metálico es un oxígeno carboxilato que procede del quelante MIDA de la unidad adyacente en la cadena polimérica 1D, el átomo de cobre(II) está desplazado 0.061 Å desde el plano P(1) hacia el dador apical. En el polímero la separación, entre dos centros metálicos adyacentes es 6.022 Å. El reconocimiento molecular entre la base y el quelato, en el referido polímero, está fuertemente condicionado por la disposición casi perpendicular entre el plano basal de coordinación P(1) y el plano basal de Hcyt, que definen un ángulo  $\epsilon$  de 73.02°. La disposición de Hcyt permite reforzar el enlace Cu-N3 con una interacción interligandos N4-H...O22 de 2.983(3)Å y 154.3°. Es evidente que esta interacción refuerza la estabilidad del polímero 1D. Además sitúa el oxígeno exocíclico de Hcyt O2, a 2.738(2) Å del centro metálico, aunque alejado de la perpendicularidad respecto al plano basal P(1), el ángulo O22-Cu-O2 es de solo 152.00°, significativamente menor que 180°

Tabla C24. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 16C, 17C y 18C

Compuesto	16C	17C	18C
Fórmula empírica	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
Peso molecular	373.81	395.86	427.90
Temperatura (K)	100(2)	293(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 21	P2(1) (No. 4)	P 21
<i>a</i> (Å)	10.110(5)	10.574(4)	10.6363(17)
<i>b</i> (Å)	7.219(5)	7.288(3)	7.2460(12)
<i>c</i> (Å)	10.544(5)	10.809(4)	12.385(2)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	104.030(5)	106.125(6)	111.980(2)
$\gamma$ (°)	90	90	90
Volumen(Å <sup>3</sup> )	735.8(7)	798.3(5)	885.1 (2)
Z	2	2	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.687	1.647	1.605
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.531	1.404	1.277
<i>F</i> (000)	386	406	442
Datos / restricciones / Parámetros	2785 / 0 / 200	3404 / 1 / 227	3432 / 1 / 244
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.108	1.049	1.087
Índice R finales [ <i>I</i> >2sigma( <i>I</i> )]	R1 = 0.0190, wR2 = 0.0484	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0695	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0627
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.234 y -0.306	0.333 y -0.350	0.277 y -0.282

**Tabla C25. Tabla. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto {[Cu(MIDA)(Hcvt)]·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>. 16C**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(21)	1.9582(16)	O(21)-Cu(1)-O(11)	166.81(6)	
Cu(1)-O(11)	1.9659(15)	O(21)-Cu(1)-N(3)	97.39(7)	
Cu(1)-N(3)	1.9731(19)	O(11)-Cu(1)-N(3)	95.77(7)	
Cu(1)-N(10)	1.9969(19)	O(21)-Cu(1)-N(10)	83.63(7)	
Cu(1)-O(12)#1	2.462(2)	O(11)-Cu(1)-N(10)	83.50(7)	
Cu(1)-O(2)	2.733(2)	N(3)-Cu(1)-N(10)	171.14(7)	
Cu(1)-Cu(1)#1	6.022(2)	O(21)-Cu(1)-O(12)#1	85.98(6)	
Cu(1)-Cu(1)#2	6.022(2)	O(11)-Cu(1)-O(12)#1	90.88(6)	
		N(3)-Cu(1)-O(12)#1	99.97(6)	
		N(10)-Cu(1)-O(12)#1	88.88(7)	
#1 -x+1,y+1/2,-z+1 #2 -x+1,y-1/2,-z+1				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(21)#3	0.88	2.05	2.869(3)	156.0
N(6)-H(6B)...O(20)#4	0.88	2.04	2.732(3)	134.4
N(6)-H(6A)...O(12)#1	0.88	2.07	2.892(3)	154.3
O(1)-H(1A)...O(22)#5	0.77	1.98	2.750(2)	178.2
O(1)-H(1B)...O(3)#6	0.78	1.99	2.764(2)	171.1
O(2)-H(2A)...O(11)	0.83	1.96	2.784(2)	177.2
O(2)-H(2B)...O(1)	0.73	2.12	2.844(3)	171.0
O(3)-H(3A)...O(2)	0.75	2.05	2.779(3)	165.6
O(3)-H(3B)...O(1)#7	0.72	2.14	2.855(3)	172.3
#1 -x+1,y+1/2,-z+1 #2 -x+1,y-1/2,-z+1 #3 -x+1,y-1/2,-z #4 x,y+1,z #5 x-1,y,z #6 -x,y+1/2,-z #7 x,y-1,z				

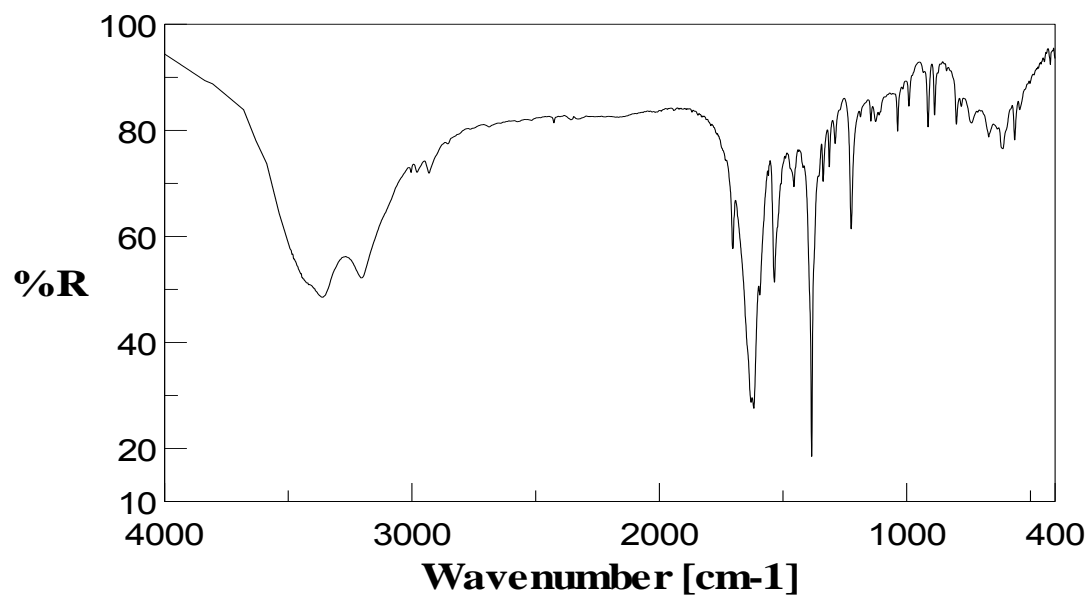


**Figura C 16.** Representación de la unidad asimétrica de  $[\text{Cu}(\text{MIDA})(\text{Hcyt})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (se omiten las moléculas de agua no coordinada)

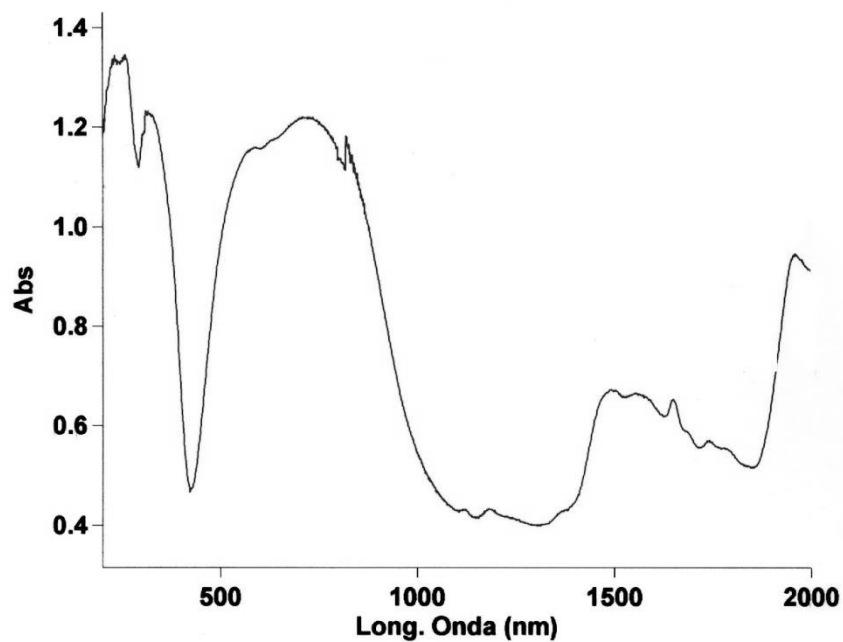


*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}(\text{MIDA})(\text{Hcyt})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$

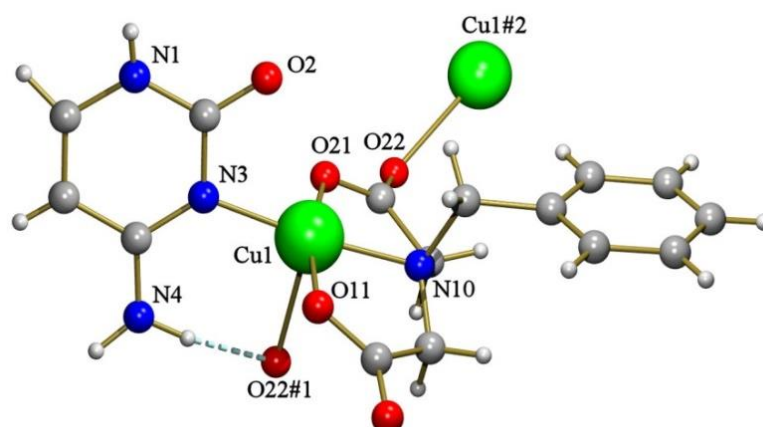


Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}(\text{MIDA})(\text{Hcyt})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$



### Compuesto 17C: $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{Hcyt})]_n$

Los resultados estructurales del compuesto 17C se resumen en las tablas C24 y C26. La unidad asimétrica se representa en la figura C17. Se trata, también, de un compuesto polímero 1D, que se extiende a lo largo del eje b del cristal. Una vez más, el cobre(II) adopta una coordinación tipo 4+1, similar a la del compuesto anterior. En este caso, el plano basal medio de coordinación P(1) está ocupado por los tres donadores del quelante NBzIDA en conformación *mer*-NO<sub>2</sub> y el átomo N3 de Hcyt. Los ángulos trans-basales de coordinación (N-Cu-N > O-Cu-O) conducen a un parámetro de Addison  $\tau=0.11$ . La función  $\mu_2$ -puente de un grupo carboxilato del quelante aporta el dador O(apical) para completar el entorno 4+1. El átomo de cobre(II) está desplazado desde el plano medio basal P(1) 0.068 Å hacia el dador apical, de nuevo la coordinación de la nucleobase Hcyt se hace por su dador N3 disponiéndola casi en perpendicular al plano P(1) (ángulo diedro  $\epsilon$  es 70.58°) lo que permite establecer una interacción interligandos N4-H... O(apical) (2.853(3) Å, 155.9°). Asimismo, esa situación localiza el oxígeno exocíclico O2 de Hcyt a 2.795(2) Å del centro metálico, aunque alejado de la perpendicularidad respecto a P(1). También el ángulo O(apical)-Cu-O2 es 147.98(8)°. La distancia intermetálica entre cobres adyacentes del polímero es 6.095 Å.



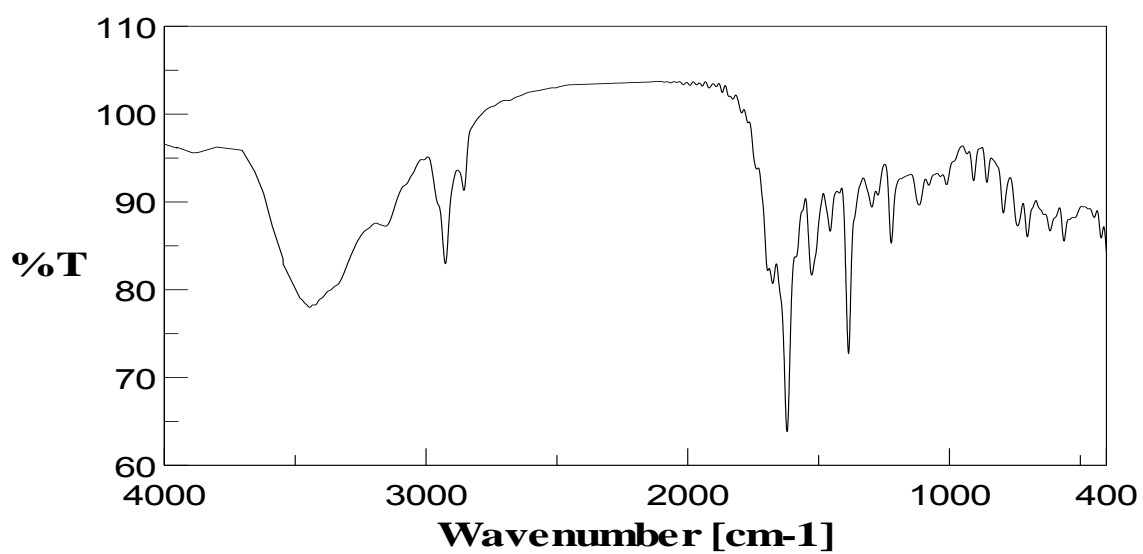
**Figura C 17. Representación de la unidad asimétrica de  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{Hcyt})]_n$  (se omiten las moléculas de agua).**

**Tabla C26. Tabla. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto [Cu(NBzIDA)(Hcvt)]<sub>n</sub>17C**

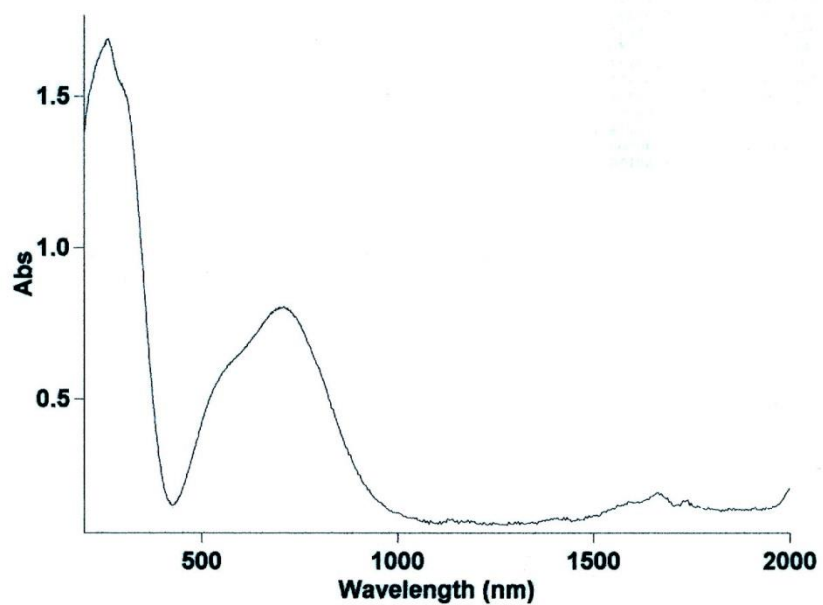
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(11)	1.937(2)	O(11)-Cu(1)-O(21)	166.95(8)	
Cu(1)-O(21)	1.944(2)	O(11)-Cu(1)-N(3)	96.43(10)	
Cu(1)-N(3)	1.982(2)	O(21)-Cu(1)-N(3)	96.49(9)	
Cu(1)-N(10)	2.011(2)	O(11)-Cu(1)-N(10)	83.82(10)	
Cu(1)-O(22)	2.557(2)	O(21)-Cu(1)-N(10)	83.13(10)	
Cu(1)-O(2)	2.795(2)	N(3)-Cu(1)-N(10)	173.30(10)	
Cu(1)-Cu(1)#1	6.0946(16)	O(11)-Cu(1)-O(22)	88.50(9)	
Cu(1)-Cu(1)#2	6.0946(16)	O(21)-Cu(1)-O(22)	91.46(9)	
		N(3)-Cu(1)-O(22)	98.45(8)	
		N(10)-Cu(1)-O(22)	88.25(8)	
		O(11)-Cu(1)-O(2)	107.35(9)	
		O(21)-Cu(1)-O(2)	79.15(9)	
		N(3)-Cu(1)-O(2)	53.16(8)	
		N(10)-Cu(1)-O(2)	120.36(9)	
		O(22)-Cu(1)-O(2)	147.98(8)	
#1 -x,y-1/2,-z+1 #2 -x,y+1/2,-z+1				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(11)#3	0.80	2.10	2.866(4)	161.5
N(1)-H(1)...O(12)#3	0.80	2.57	3.209(4)	137.9
N(4)-H(4A)...O(2)#4	0.92	1.96	2.783(4)	146.9
N(4)-H(4B)...O(22)	0.94	1.97	2.853(3)	155.9
#3 -x+1,y-1/2,-z+1; #4 x,y+1,z				

*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{Hcyt})]_n$

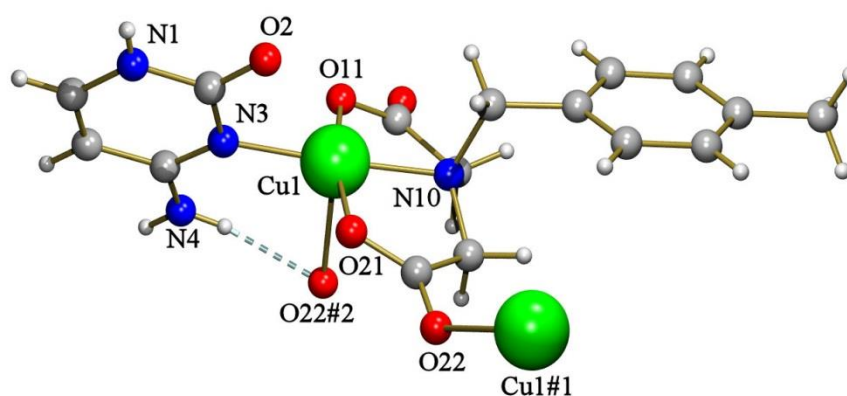


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NBzIDA})(\text{Hcyt})]_n$



**Compuesto 18C: {[Cu(MEBIDA)(Hcyt)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>**

Los resultados estructurales del compuesto 18C se resumen en las tablas C24 y C27. La unidad asimétrica se representa en la figura C18. Se trata también de un polímero 1D, estrechamente relacionado con los descritos para los quelantes MIDA y NBzIDA. De manera que el cobre(II) adopta una coordinación tipo 4+1, satisfecha por el quelante tridentado MEBIDA, en conformación *mer*-NO<sub>2</sub>, y el dador N3 de Hcyt, en el plano basal, además de un oxígeno carboxilato del ligando MEBIDA adyacente, que ocupa la posición apical. El cobre(II) se desplaza 0.021 Å del plano medio basal P(1) hacia la posición del dador apical. A partir de los ángulos trans-basales de coordinación, se estima un valor del parámetro de Addison  $\tau = 0.14$ , acorde con una moderada distorsión. También la disposición de Hcyt respecto a P(1), (ángulo diedro  $\epsilon = 70.03^\circ$ ) posibilita la interacción interligandos N4-H $\cdots$ O' (2.811(3) Å, 166.7°) y sitúa al dador O2 a 2.654(2) Å del cobre(II), dando un ángulo trans-apical O-Cu-O de 147.6°, lo que deja al potencial dador O2(exocíclico) completamente relegado de la verticalidad respecto al plano P(1) y al enlace Cu-O apical. La distancia interatómica en el polímero, que se extiende a lo largo del eje b, es Cu $\cdots$ Cu 6.065 Å.



**Figura C 18. Representación de la unidad asimétrica de {[Cu(MEBIDA)(Hcyt)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (se omiten las moléculas de agua).**

**Tabla C27. Tabla. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto  $\{[\text{Cu}(\text{MEBIDA})(\text{Hcyt})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(11)	1.9369(19)	O(11)-Cu(1)-O(21)	168.30(7)	
Cu(1)-O(21)	1.9400(19)	O(11)-Cu(1)-O(21)	168.30(7)	
Cu(1)-N(3)	1.986(2)	O(11)-Cu(1)-N(3)	94.94(8)	
Cu(1)-N(10)	2.019(2)	O(21)-Cu(1)-N(3)	96.75(8)	
Cu(1)-O(22)	2.5640(19)	O(11)-Cu(1)-N(10)	84.23(8)	
Cu(1)-Cu(1)#1	6.0652(8)	O(21)-Cu(1)-N(10)	84.13(8)	
Cu(1)-Cu(1)#2	6.0652(9)	N(3)-Cu(1)-N(10)	176.69(9)	
		O(11)-Cu(1)-O(22)	85.60(7)	
		O(21)-Cu(1)-O(22)	92.30(7)	
		N(3)-Cu(1)-O(22)	97.64(7)	
		N(10)-Cu(1)-O(22)	85.50(7)	

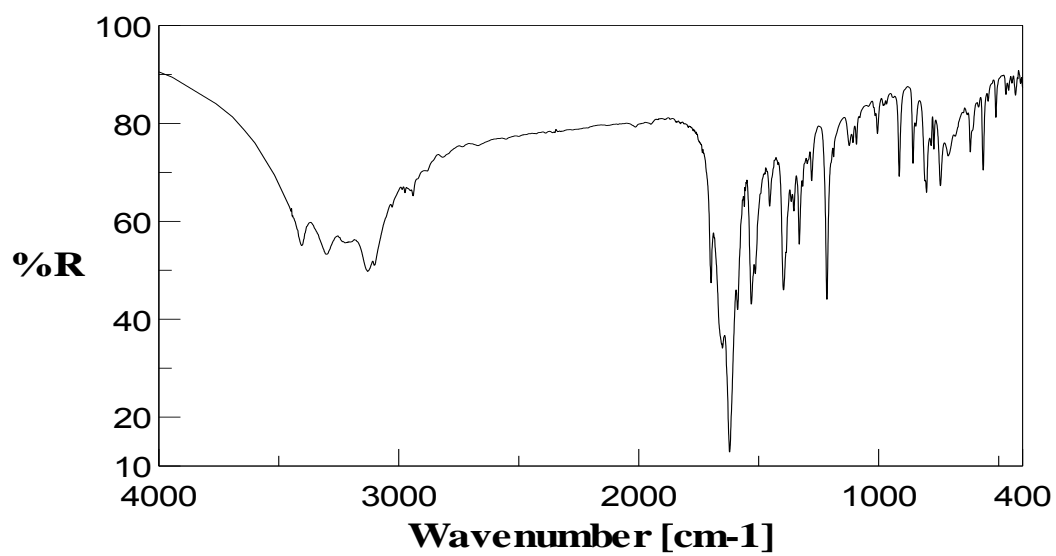
  

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...O(11)#3	0.72	2.19	2.875(3)	160.8
N(4)-H(4A)...O(2)#4	1.00	1.80	2.732(3)	153.8
N(4)-H(4B)...O(22)	0.83	2.00	2.811(3)	166.7
O(1)-H(1A)...O(12)#5	0.97	1.82	2.760(3)	162.2

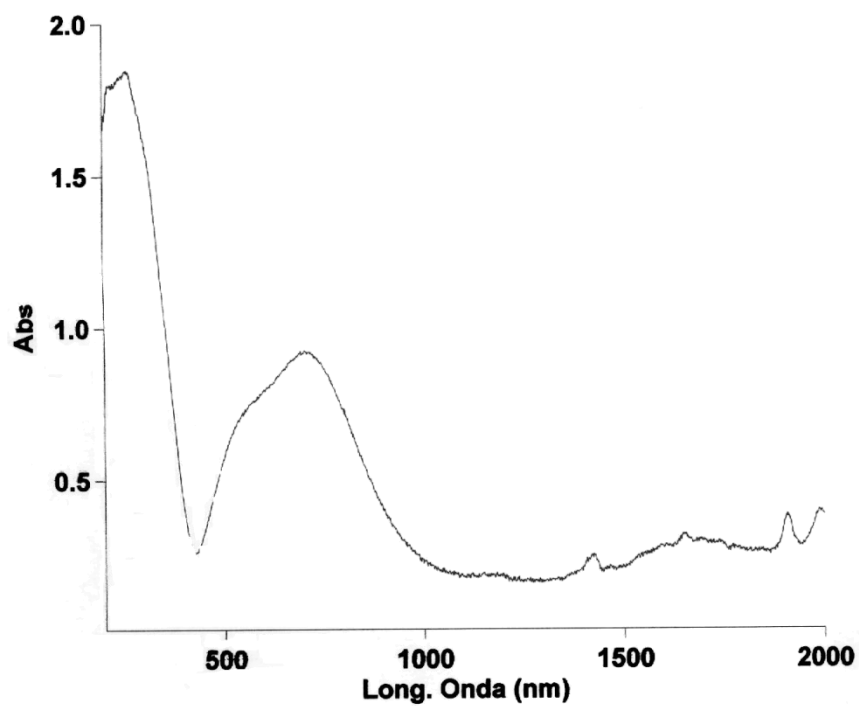
#1 -x+1, y-1/2, -z+1 #2 -x+1, y+1/2, -z+1 #3 -x, y+1/2, -z+1  
#4 x, y-1, z #5 -x+1, y+1/2, -z

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\{[\text{Cu}(\text{MEBIDA})(\text{Hcyt})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

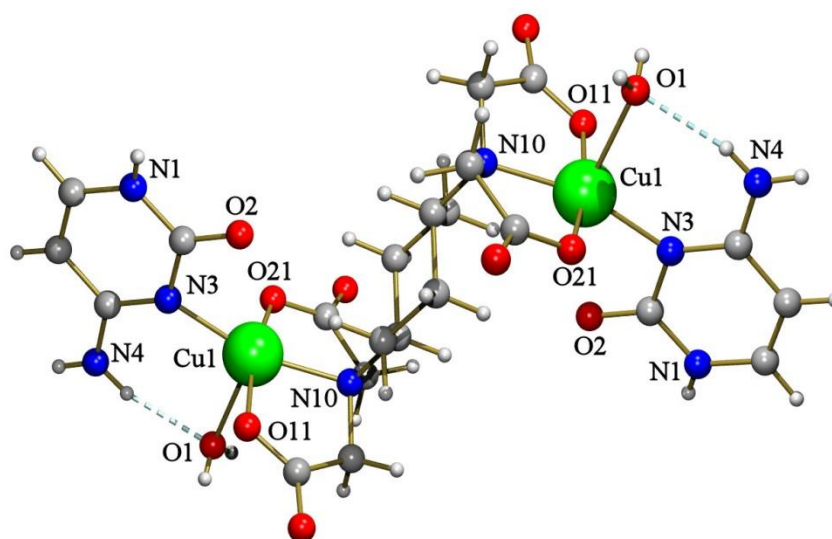


Espectro electrónico de  $\{[\text{Cu}(\text{MEBIDA})(\text{Hcyt})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$



### Compuesto 19C: $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hcyt})_2]$

Los resultados estructurales del compuesto 19C se resumen en las tablas C28 y C29. La unidad asimétrica se representa en la figura C19. A diferencia de los tres polímeros **16C** a **18C**, descritos con anterioridad, este compuesto es molecular, dinuclear y centro simétrico. Cada centro metálico muestra una coordinación tipo 4+1, cuyo plano medio basal de coordinación P(1) es satisfecho por un agrupación tridentada tipo IDA de 1,4-CDTA, en conformación *mer*-NO<sub>2</sub>, por el dador N3 de Hcyt y por el dador O(1) del ligando aqua(apical/distal). Parámetro de Addison  $\tau=0.07$ , acorde con una escasa distorsión del entorno basal de coordinación. El cobre(II) está desplazado 0.094 Å desde P(1) hacia el dador apical. El enlace coordinado Cu1-N3 actúa en cooperación con el refuerzo intramolecular interligandos N4-H $\cdots$ O(aqua) (2.867(3)Å y 166.1°). La distancia interatómica O2(exocíclico)-Cu(II) es de 2.741(2)Å y tal segmento queda fuera de la perpendicularidad respecto a P(1) y Cu-O(aqua). El ángulo O2-Cu-O(aqua) es de 154.41°. El ángulo diedro  $\varepsilon$  (P(1)/Hcyt) es 89.55(8)°, revelando la casi absoluta perpendicularidad entre la nucleobase y el plano basal de coordinación P(1). La distancia intermetálica en el complejo dinuclear Cu $\cdots$ Cu es de 6.065(1)Å.



**Figura C 19.** Representación de la unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hcyt})_2]$  (se omiten las moléculas de agua).



**Tabla C28. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 19C, 20C y 21C**

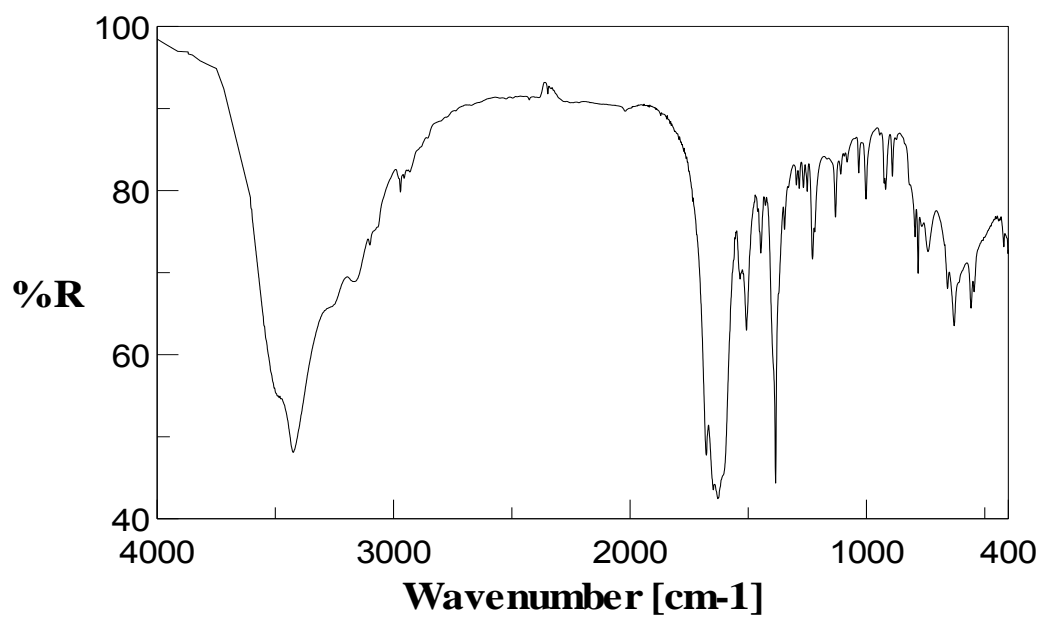
Compuesto	19C	20C	21C
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>18</sub>
Peso molecular	835.73	375.80	835.73
Temperatura (K)	100(2)	298(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n	P-1	P 21/n
<i>a</i> (Å)	8.8980(2)	6.3804(6)	9.2650(13)
<i>b</i> (Å)	10.0265(3)	6.9775(6)	18.209(2)
<i>c</i> (Å)	18.3909(5)	16.5860(14)	9.5177(13)
$\alpha$ (°)	90	82.6772(14)	90
$\beta$ (°)	90.7870(10)	80.9611(13)	93.027(2)
$\gamma$ (°)	90	71.2176(13)	90
Volumen(Å <sup>3</sup> )	1640.60(8)	688.06(11)	1603.5(4)
<i>Z</i>	2	2	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.692	1.814	1.731
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.388	1.634	1.420
<i>F</i> (000)	868	382	868
Datos / restricciones / Parámetros	3221 / 0 / 226	3100 / 0 / 208	3280 / 0 / 226
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.189	1.105	1.103
Índice R finales [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0851	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0852	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0682
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.664 y -0.481	0.440 y -0.306	0.390 y -0.454

**Tabla C29. Tabla. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(Hcylt)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O.**

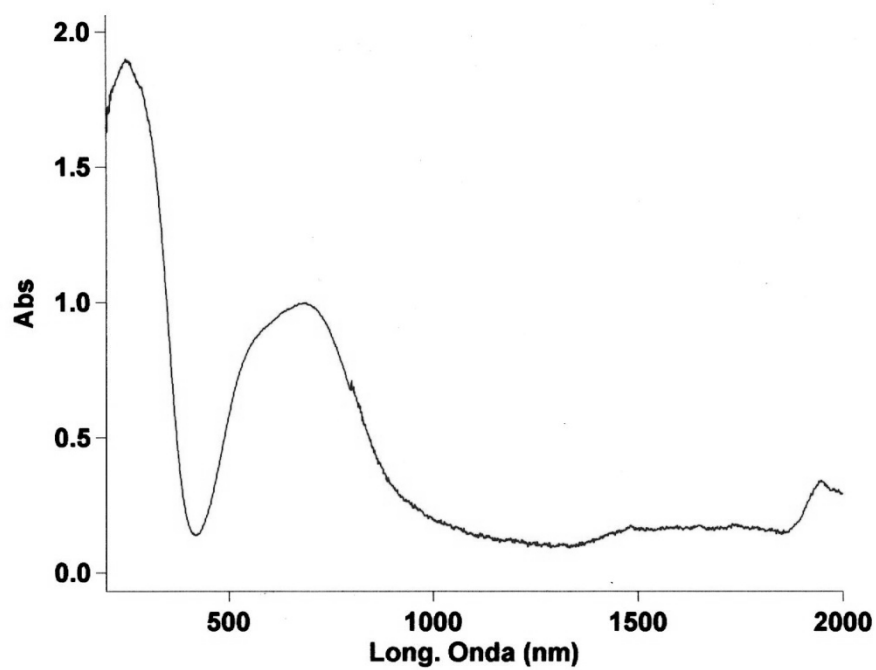
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(11)	1.950(2)	O(11)-Cu(1)-O(21)	167.05(8)	
Cu(1)-O(21)	1.966(2)	O(11)-Cu(1)-N(1)	100.60(9)	
Cu(1)-N(1)	1.994(2)	O(21)-Cu(1)-N(1)	91.72(9)	
Cu(1)-N(10)	2.011(2)	O(11)-Cu(1)-N(10)	85.10(9)	
Cu(1)-O(1)	2.376(2)	O(21)-Cu(1)-N(10)	84.18(9)	
Cu(1)-O(20)	2.741(2)	N(1)-Cu(1)-N(10)	163.06(10)	
		O(11)-Cu(1)-O(1)	85.30(8)	
		O(21)-Cu(1)-O(1)	88.64(7)	
		N(1)-Cu(1)-O(1)	100.25(9)	
		N(10)-Cu(1)-O(1)	96.09(8)	
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)#2	0.90	1.95	2.795(3)	155.5
O(1)-H(1B)...O(22)#3	0.72	2.11	2.815(3)	170.2
N(3)-H(3)...O(12)#4	0.83	2.14	2.875(3)	148.4
N(3)-H(3)...O(11)#4	0.83	2.54	3.067(3)	122.9
N(6)-H(6A)...O(1)	0.87	2.01	2.867(3)	166.1
N(6)-H(6B)...O(2)	0.84	2.43	3.175(3)	147.0
N(6)-H(6B)...O(22)#5	0.84	2.65	3.356(3)	141.6
O(2)-H(2A)...O(22)#5	0.82	2.11	2.861(3)	153.3
O(2)-H(2A)...O(11)#6	0.82	2.60	3.076(3)	118.9
O(2)-H(2B)...O(20)#7	0.77	2.12	2.853(3)	161.0
O(3)-H(3A)...O(4)#8	0.85	1.95	2.774(3)	161.4
O(3)-H(3B)...O(21)	0.76	2.09	2.838(3)	171.7
O(4)-H(4A)...O(2)#6	0.82	2.05	2.836(3)	159.5
O(4)-H(4B)...O(3)#9	0.77	2.05	2.791(3)	163.0
#2 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2	#3 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2	#4 -x+1,-y,-z	#5 x-1,y,z	#6 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2
#7 x-1/2,-y+1/2,z+1/2	#8 x+1,y,z	#9 -x+1,-y+1,-z		

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa) y Análisis termogravimétrico*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hcyt})_2]$

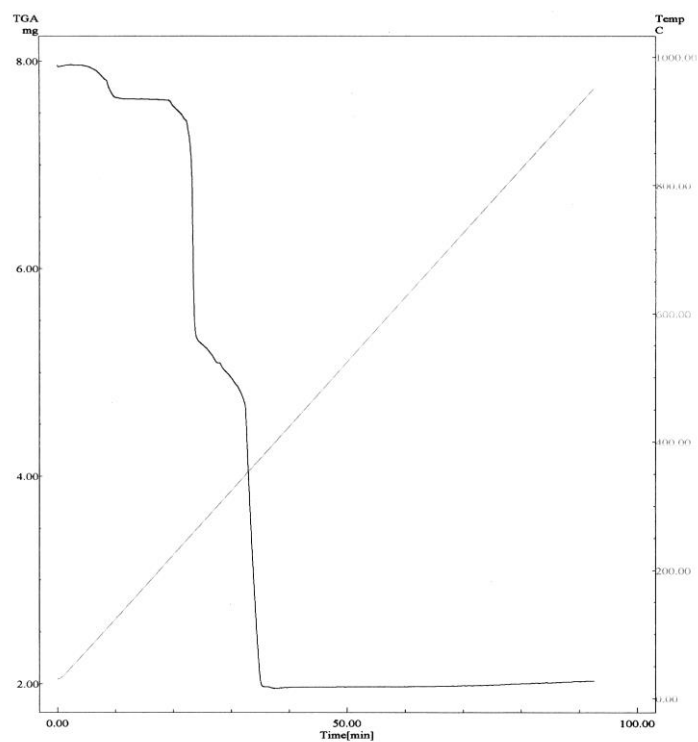


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hcyt})_2]$

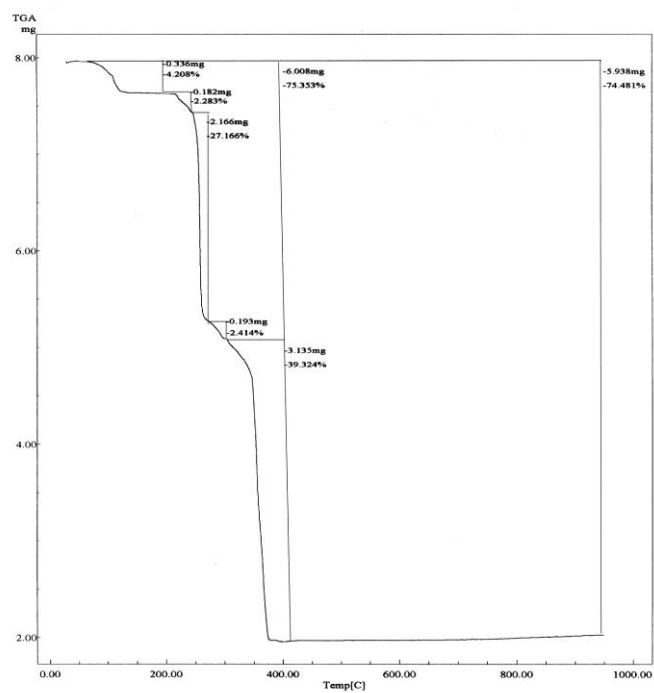


Estudios TG del compuesto de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hcyt})_2]$  con la identificación de los gases desprendidos durante la pirolisis por espectroscopia FT-IR

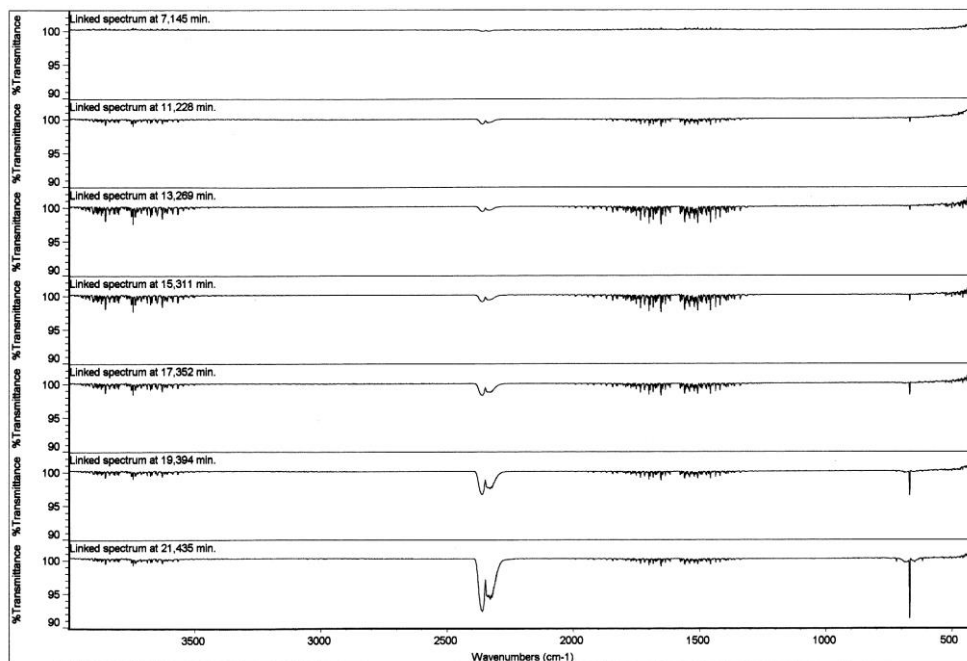
Curva de TG en función de tiempo



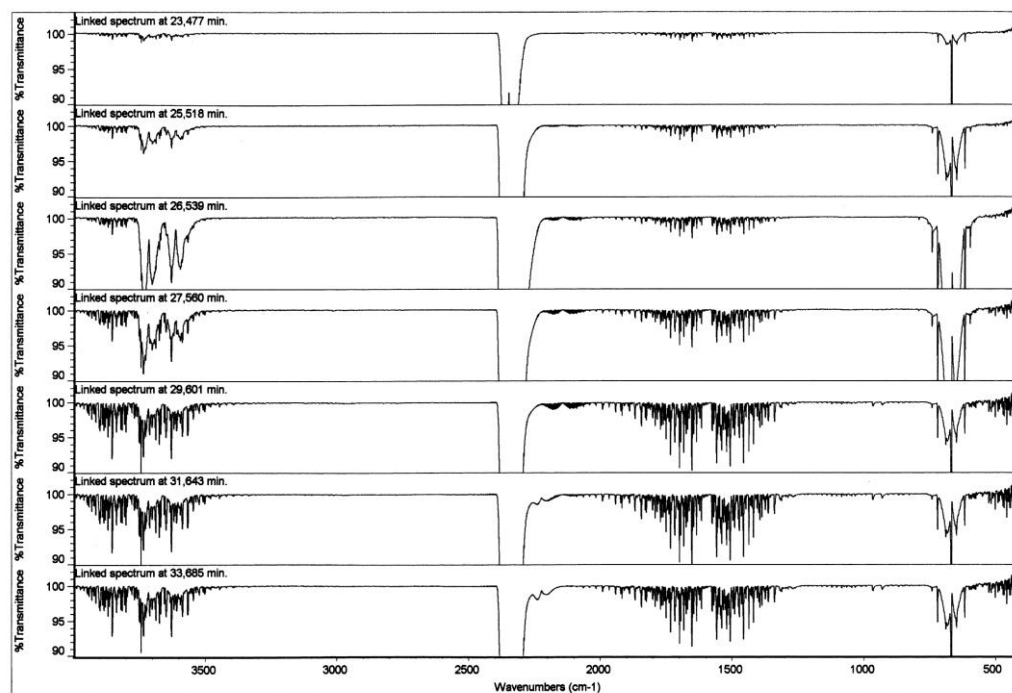
Curva de TG en función de temperatura



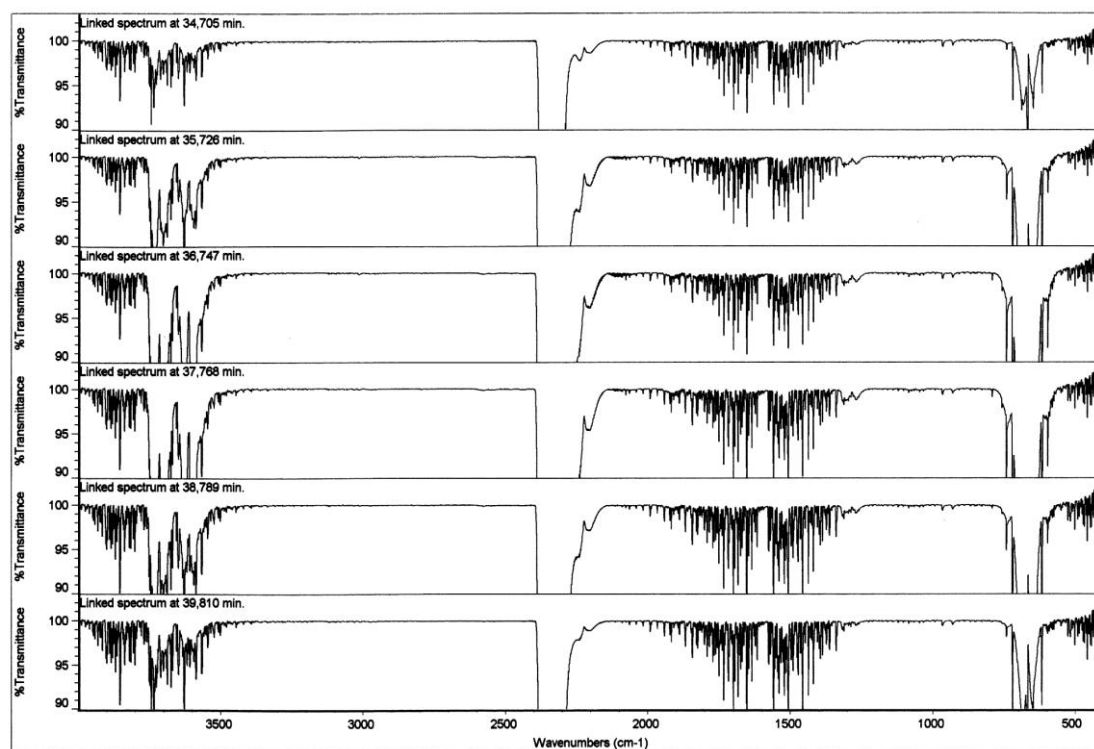
Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-4). Espectros seleccionados (5) y patrones de referencia (6)



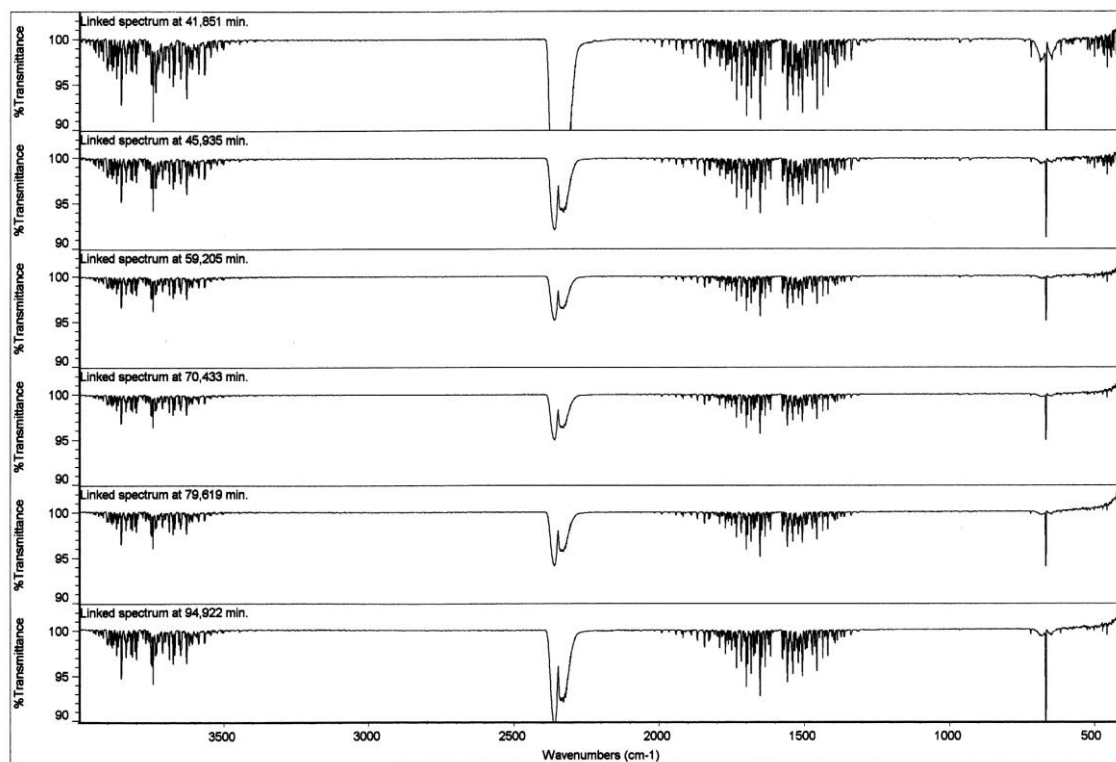
2)



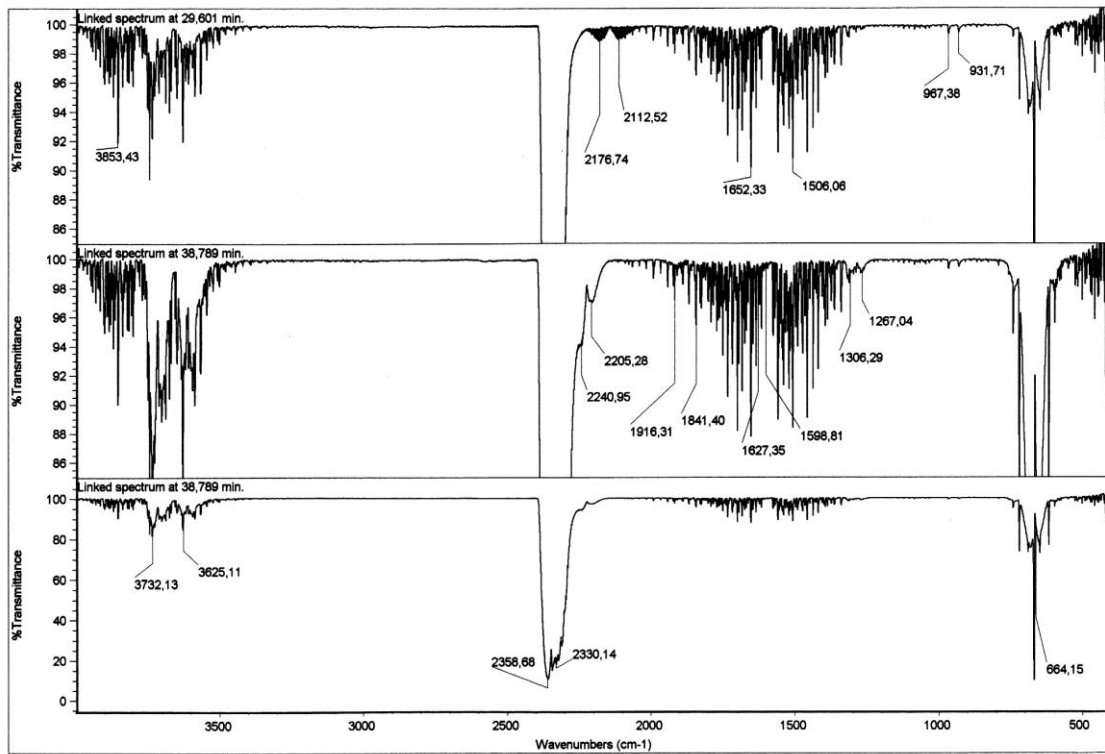
3)



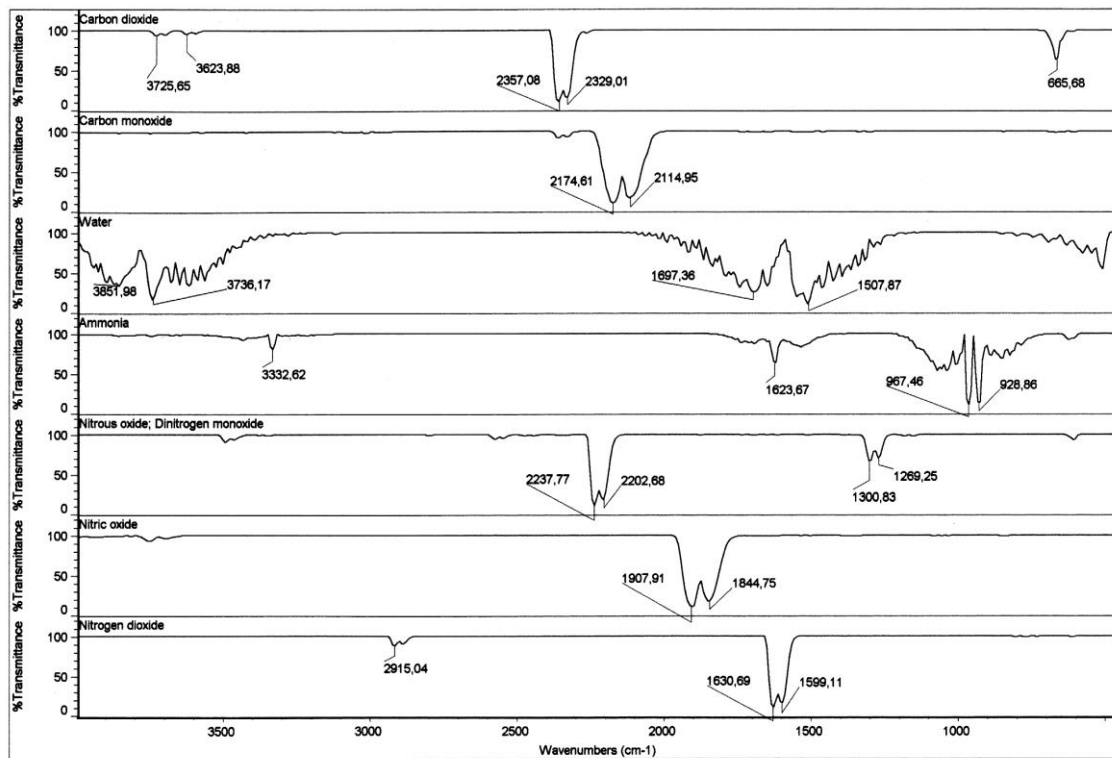
4)



5)



6)



Resumen los datos-TG y la interpretación de los resultados.

Etapa/ residuo	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	No. de espectros FT-IR	Pérdida de peso (exp.) %	Pérdida de peso (calc.) %	Gases o residuo
1	60-180	4-18	5	4.20	4.26-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (t)
2	180-240	18-21	4	2.283	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
3	240-270	21-24	2	27.166	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
4	270-300	24-28	4	2.414	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO
5	300-400	28-38	6	39.324	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , NO(t), NO <sub>2</sub>
Residuo	~400	38	-	24.647	24.632	2CuO·0.15Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

#### *Consideraciones sobre los compuestos de citosina*

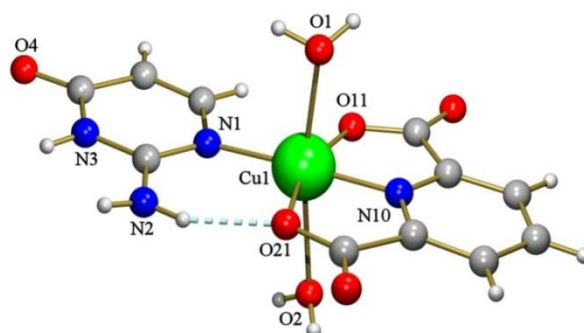
En la bibliografía se han descrito compuestos con mezcla de ligandos que contienen Hcyt, en proporción Hcyt/Cu(II) 1/1 ó 2/1. Además, se conoce la estructura de dos sales diferentes que contienen el catión [Cu(Hcyt)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. En todos los casos, así como en los compuestos aportados en esta Tesis doctoral, se observa la coordinación de citosina al cobre(II) usando dador N3 y, en consecuencia, el tautómero más estable, H(N1)cyt. Así mismo, el oxígeno exocíclico O2 mantiene, si acaso, una “débil interacción” con el centro metálico, acorde con distancias Cu···O2 de 2.7-2.8 Å y con el segmento Cu···O2 relegado de la verticalidad, antes aludida. No obstante, tal interacción, aunque débil, parece existir, toda vez que la coordinación de citosinato(1-) en un compuesto bimetalico (WUFLEO, con Cu y Pt ) conduce al enlace Cu-N1 y a una distancia interatómica Cu···O2 de 2.672 Å, por debajo de 2.7 Å. Sin embargo, parece inapropiado considerar tal interacción como un enlace coordinado, puesto que ello implicaría, entre otras cosas, que el número de coordinación del cobre(II) en el catión [Cu(Hcyt)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, donde la orientación de los ligandos adyacentes es alterna y perpendicular, H(N1)cyt fuera de ocho (ver HERFEP y ZUQGIF).



### 5.3.b. Derivados de isocitosina

#### Compuesto 20C: $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{Hicyt})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

Los resultados estructurales del compuesto 20C se resumen en las tablas C28 y C30. La unidad asimétrica se representa en la figura C20. El compuesto es molecular y contiene ambos ligandos aqua en posiciones trans-apicales, en una disposición "2inpuesta" por la rigidez y planariedad del quelante pdc. Los cuatro dadores más próximos al metal son el nitrógeno y dos oxígenos carboxilato del quelante tridentado pdc y el dador N1 de isocitosina que, por consiguiente, existe en forma del tautómero  $\text{H}(\text{N}3)\text{icyt}$ . La formación del enlace  $\text{Cu}-\text{N}1(\text{Hicyt})$  se refuerza con la interacción intramolecular interligandos  $\text{N}2-\text{H}\cdots\text{O}4(\text{pdc})$ , de  $2.716(2)$  Å y  $158.1^\circ$ . Este modo de reconocimiento molecular entre Hicyt y el quelato  $\text{Cu}(\text{pdc})$ , dispone de manera casi coplanar, al quelante pdc y a la base Hicyt con el plano medio de coordinación  $\text{P}(1)$ , definido por los cuatro dadores más próximos al cobre(II). El entorno del metal, en la molécula compleja, es de tipo  $4+1+1$ , con distancias  $\text{Cu}-\text{O}(\text{aqua})$  claramente desiguales (ver tabla C30). La distancia  $\text{Cu}-\text{O}(\text{aqua})$  más larga ( $2.590(2)$  Å) corresponde a un ligando aqua comprometido al máximo en la formación de enlaces de hidrógeno, ya que actúa por partida doble como dadora de hidrógeno y, además, también como aceptor de hidrógeno, en la interacción  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{pdc})$  ( $2.899(2)$  Å,  $172.4^\circ$ ). De otra parte, el enlace  $\text{Cu}-\text{O}(\text{apical})$  menos largo ( $2.357(2)$  Å) se corresponde con la implicación de este ligando aqua en solo dos interacciones, tipo  $(\text{aqua})\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{carboxilato})$ , con aceptores de dos moléculas adyacentes.



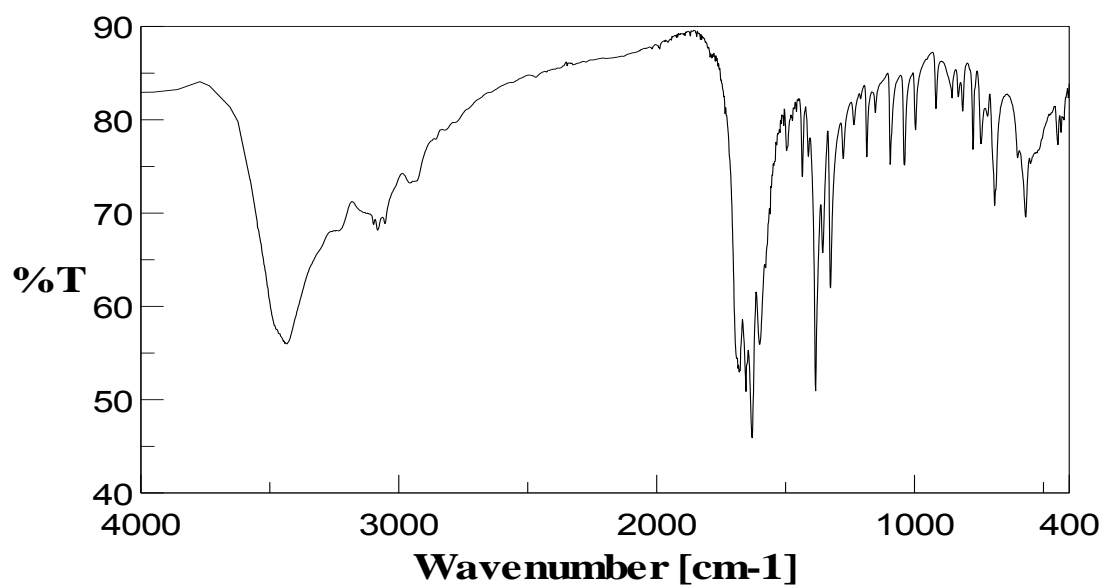
**Figura C 20. Representación de la unidad asimétrica de  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{Hicyt})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (se omiten las moléculas de agua).**

**Tabla C30. Tabla. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrogeno en el compuesto [Cu(pdc)(Hicyt)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].20C**

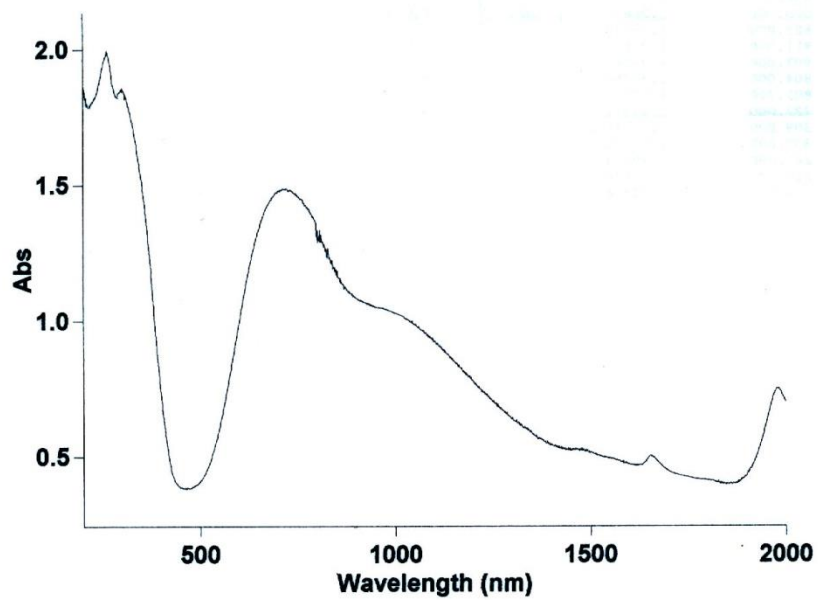
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-N(1)	1.9083(17)	N(1)-Cu(1)-N(13)	176.69(7)	
Cu(1)-N(13)	1.9861(17)	N(1)-Cu(1)-O(4)	80.14(6)	
Cu(1)-O(4)	2.0222(15)	N(13)-Cu(1)-O(4)	101.42(7)	
Cu(1)-O(11)	2.0267(15)	N(1)-Cu(1)-O(11)	80.49(6)	
Cu(1)-O(2)	2.3571(18)	N(13)-Cu(1)-O(11)	97.77(6)	
Cu(1)-O(1)	2.5901(18)	O(4)-Cu(1)-O(11)	160.38(6)	
		N(1)-Cu(1)-O(2)	88.60(7)	
		N(13)-Cu(1)-O(2)	94.28(7)	
O(4)-Cu(1)-O(2)	90.73(7)			
O(11)-Cu(1)-O(2)	91.89(6)			
N(1)-Cu(1)-O(1)	81.22(6)			
N(13)-Cu(1)-O(1)	95.90(6)			
O(4)-Cu(1)-O(1)	87.17(6)			
O(11)-Cu(1)-O(1)	86.83(6)			
O(2)-Cu(1)-O(1)	169.81(6)			
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2B)...O(12)#1	0.85	2.00	2.785(2)	153.6
O(2)-H(2A)...O(5)#2	0.86	1.96	2.794(2)	163.5
O(1)-H(1B)...O(12)#3	0.85	1.97	2.773(2)	157.3
O(1)-H(1A)...O(16)#4	0.78	2.03	2.713(2)	145.7
N(15)-H(15)...O(16)#5	0.86	2.01	2.853(2)	164.6
N(14)-H(14B)...O(1)#1	0.83	2.07	2.899(2)	172.4
N(14)-H(14A)...O(4)	0.84	1.92	2.716(2)	158.1
#1 x, y-1, z#2 x+1, y, z #3 x-1, y, z #4 -x+2, -y, -z+1#5 -x+2, -y-1, -z+1				

*Propiedades (FT/IR Y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de [Cu(pdc)(Hicyt)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

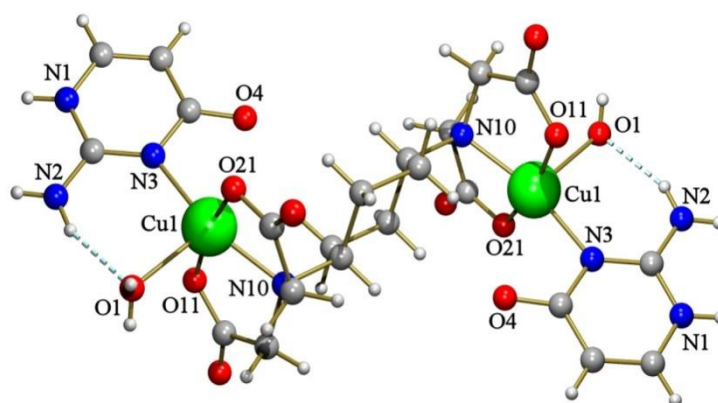


Espectro electrónico de [Cu(pdc)(Hicyt)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]



### Compuesto 21C: $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hicyt})_2]$

Los resultados estructurales del compuesto 21C se resumen en las tablas C28 y C31. La unidad asimétrica se representa en la figura C21. Se trata de un compuesto molecular, dinuclear y centrosimétrico, donde los centros metálicos adoptan una coordinación tipo 4+1. Los dadores del plano basal de coordinación son los propios de una agrupación quelante tipo IDA, en conformación mer- $\text{NO}_2'$  y el dador N3(H(N1)icyt) que, por consiguiente, existe como el tautómero H(N1)icyt. Los ángulos trans del plano basal de coordinación (O-Cu-O > N-Cu-N) conducen a un parámetro  $\tau=0.07$ . La isocitosina se dispone casi en perpendicular al plano medio basal de coordinación P(1), siendo el ángulo diedro  $\epsilon$  de  $83.97^\circ$ . El metal se desplaza  $0.116(1)\text{\AA}$  desde medio basal P(1) hacia el ligando aqua apical. La disposición de la base Hicyt permite la cooperación del enlace coordinado Cu-N3 con la interacción N2-H2a $\cdots$ O(aqua apical) ( $2.899(3)\text{\AA}$ ,  $159.0^\circ$ ). Esta disposición relativa de isocitosina y el plano basal P(1) sitúa al átomo O4(exocíclico) de Hicyt a  $2.693(2)\text{\AA}$  del centro metálico, aunque alejado de la perpendicularidad respecto al plano P(1). El ángulo O(aqua)-Cu-O(Hicyt) es de  $149.96^\circ$ . Nótese que el modo de coordinación del tautómero H(N1)icyt, en esta molécula dinuclear derivada de 1,4-CDTA, es comparable a lo descrito para los complejos de citosina, con anterioridad.



**Figura C21.**

**Representación de la unidad asimétrica de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hicyt})_2]$  (se omiten las moléculas de agua).**

**Tabla C31. Tabla. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu<sub>2</sub>(1,4-CDTA)(Hicyt)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.**

Longitudes		Ángulos	
Cu(1)-O(11)	1.9489(16)	O(11)-Cu(1)-O(21)	166.90(7)
Cu(1)-O(21)	1.9551(16)	O(11)-Cu(1)-N(10)	84.40(7)
Cu(1)-N(10)	2.0228(19)	O(21)-Cu(1)-N(10)	84.22(7)
Cu(1)-N(3)	2.0305(19)	O(11)-Cu(1)-N(3)	93.04(7)
Cu(1)-O(1)	2.3365(17)	O(21)-Cu(1)-N(3)	99.77(7)
Cu(1)-O(4)	2.6927(17)	N(10)-Cu(1)-N(3)	162.09(8)
		O(11)-Cu(1)-O(1)	87.78(6)
		O(21)-Cu(1)-O(1)	88.13(6)
		N(10)-Cu(1)-O(1)	101.50(7)
		N(3)-Cu(1)-O(1)	96.10(7)
		O(11)-Cu(1)-O(4)	99.72(6)
		O(21)-Cu(1)-O(4)	90.00(6)
		N(10)-Cu(1)-O(4)	108.13(6)
		N(3)-Cu(1)-O(4)	54.75(6)

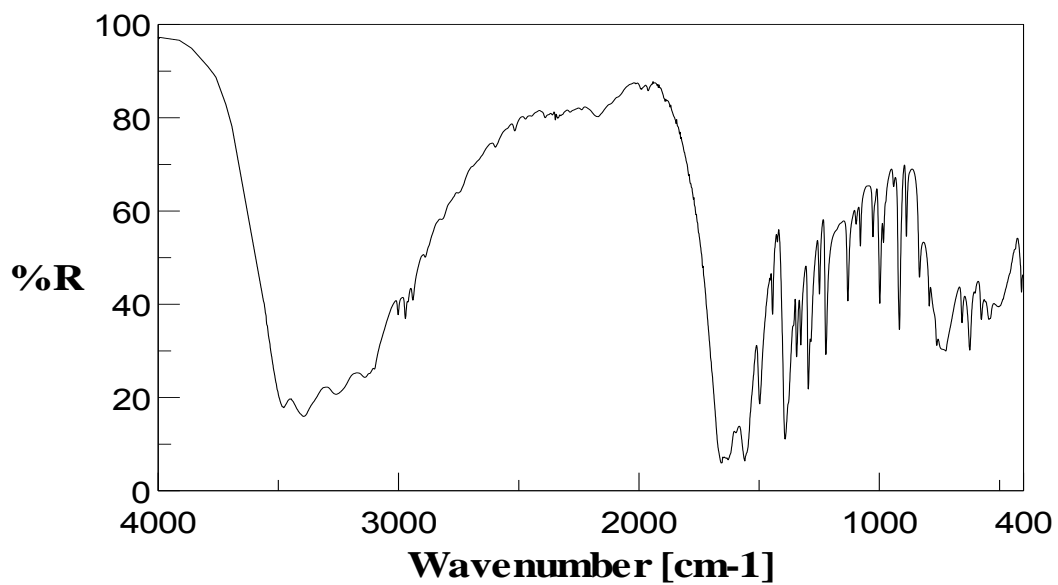
  

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(10A)...O(5)#2	0.75	1.95	2.698(2)	176.3
O(1)-H(10B)...O(3)#3	0.83	1.92	2.747(2)	175.3
N(1)-H(1)...O(22)#4	0.87	2.08	2.899(3)	155.6
N(2)-H(2A)...O(1)	0.85	2.03	2.838(3)	159.0
N(2)-H(2B)...O(22)#4	0.85	2.42	3.139(3)	143.2
O(2)-H(20A)...O(4)#1	0.88	2.00	2.878(2)	172.1
O(2)-H(20B)...O(11)#5	0.85	1.87	2.722(2)	174.6
O(3)-H(30A)...O(2)	0.88	1.92	2.793(3)	174.3
O(3)-H(30B)...O(12)#6	0.86	2.00	2.857(2)	175.5
O(5)-H(50A)...O(4)#7	0.85	1.95	2.800(2)	170.5
O(5)-H(50B)...O(22)	0.87	2.00	2.824(2)	158.5

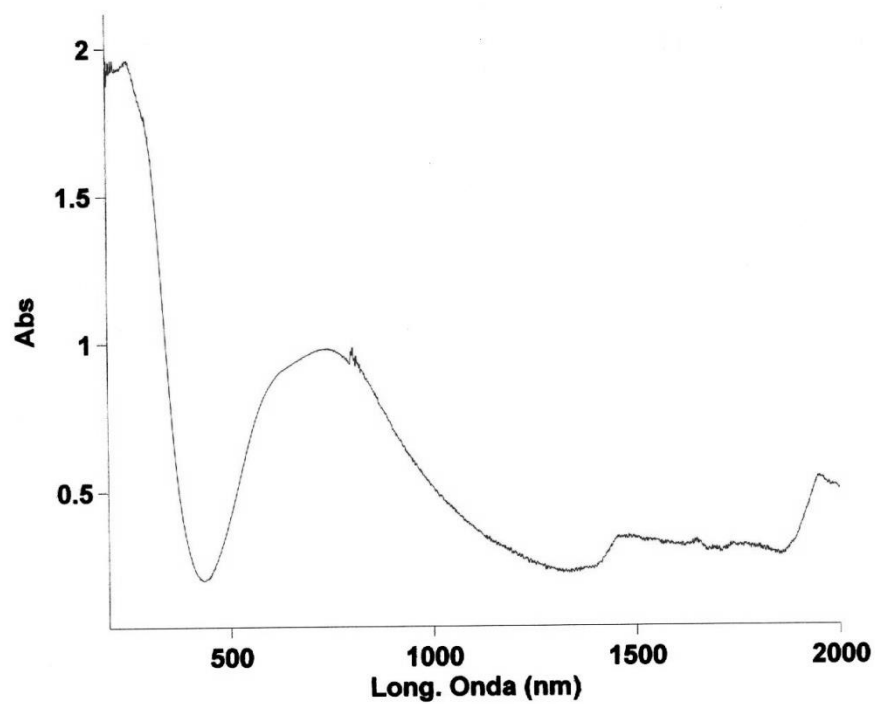
#2 x+1/2, -y+1/2, z-1/2 #3 x+1/2,-y+1/2,z+1/2 #4 x+1,y,z #5 x-1, y, z #6 x-1/2, -y+1/2, z+1/2 #7 -x+1, -y, -z+1

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hicyt})_2]$



Espectro electrónico de  $[\text{Cu}_2(1,4\text{-CDTA})(\text{Hicyt})_2]$



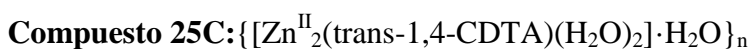
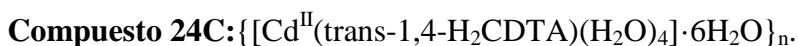
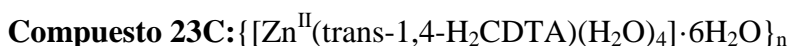
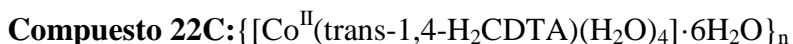
**5.3c** *Consideraciones sobre quelatos de Cu(II) con trans-1,4-CDTA y compuestos ternarios conteniendo citosina (Hcyt) e isocitosina (Hicyt).*

La disposición del grupo amino exocíclico sobre el C2 se Hicyt, adyacente a sus potenciales dadores N1 (como H(N3)icyt) y N3 (como H(N1)icyt), le permite formar un enlace Cu-N coordinado en cooperación de una interacción intramolecula rinterligandos N2-H...O(acceptor). Algo así solo es posible para citosina cuando usa el tautómero H(N1)cyt, coordinando por el enlace Cu-N3 y reforzando por la interacción intramolecular interligandos N4-H...O(acceptor). En otras palabras, la transposición de O2(exocíclico) con -N(4)H<sub>2</sub> de citosina, para dar isocitosina, determina las referidas posibilidades tautoméricas para ésta última. Los ejemplos aquí aportados lo avalan. Los datos disponibles para otros complejos aportados por la bibliografía también lo hacen para H(N1)icyt(EBAHEV con Pd(II), y NOKBAQ, PULPOP, XOTXUZ o XOTXOT con Cu(II). Sin embargo, el uso del tautómero H(N3)icyt sólo ha sido demostrado con anterioridad para GELGAG, por A. García-Raso, J.J. Fiol y otros (*Polyhedron***25** (2006) 2295). También de ha descrito la estructura de [Ni(en)<sub>2</sub>(H(N1)icyt)](Bφ<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (NOKBAQ) donde la coordinación de H(N1)icyt por su dador N3 es reforzada por la interacción intramolecular interligandos (isocitosiona)O...H-N(etilendiamina).

#### 5.4. Polímeros de coordinación conteniendo la forma bis-zwiteriónica de 1,4-H<sub>2</sub>CDTA como ligando puente

Aun cuando la mayor parte de los compuestos aportados en la presente Tesis Doctoral contienen al cobre, como denominador común, obviamente se contempla la necesidad de extender buena parte de los estudios realizados hacia la Química de Coordinación de otros metales de transición. Usando en las síntesis el ácido 1,4-H<sub>4</sub>CDTA y carbonatos básicos de diversos cationes divalentes de la primera serie de transición, se fracasó sistemáticamente en la obtención de un compuesto de tipo Cu(1,4-H<sub>2</sub>CDTA), mientras que se obtuvieron compuestos de fórmula general  $\{[M^{II}(1,4-H_2CDTA)(H_2O)_4] \cdot 6H_2O\}_n$  M= Co o Zn (22C, 23C y 24C). Los resultados relativos a estos compuestos junto con la preparación del ácido trans-1,4-H<sub>4</sub>CDTA·nH<sub>2</sub>O y la estructura cristalina de trans-1,4-H<sub>4</sub>CDTA·2H<sub>2</sub>O han sido objeto de un artículo publicado en *Polyhedron*, que se reproduce en este epígrafe como 4.2.3a. Esta aportación incluye, además, la estructura del polímero general  $\{[Zn_2(1,4-CDTA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ .

Lo más sorprendente de los resultados de esta aportación fue constatar la construcción de polímeros 1D isoestructurales, contruidos por la conexión alternante de nudos plano cuadrados  $[M^{II}(H_2O)_4]^{2+}$  y bis-zwiteriones 1,4-H<sub>2</sub>CDTA<sup>2-</sup>, que se comportan como típicos ligandos  $\mu_2$ -O,O' y carboxilatos. Más recientemente nos planteamos ahondar en la directriz marcada por este estudio, intentando preparar compuestos dopados, aprovechando la isoestructuralidad señalada, o compuestos análogos con otros iones metálicos. Hasta la fecha ha sido posible obtener la estructura cristalina de un compuesto con Cd(II), que se describe en 5.4b.



Por razones comparativas, la tabla C32 muestra las distancias de enlace de los entornos de coordinación en los compuestos de Co(II), Zn(II) y Cd(II). Se trata de compuestos isotipo, con entornos octaédricos distorsionados tipo 2+2+2, donde, para cada entorno, los enlaces trans- son de igual longitud y los ángulos trans son de 180°. Puede verse que los entornos de cobalto y de cinc son particularmente similares entre sí mientras que los de cadmio dan distancias de enlace que son entre un 7 y un 10% más largas que las correspondientes en sus análogos de cobalto y de cinc. Por supuesto que en los tres compuestos, los enlaces más cortos son de tipo metal-O(carboxilato), dado que el átomo dador procede de un grupo funcional aniónico mientras que los ligandos aqua son eléctricamente neutros.



**Tabla C32. Distancias (Å) y ángulos trans de enlace en 22C, 23C y 24C**

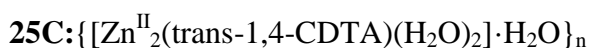
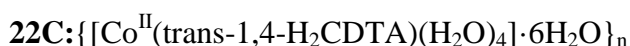
Longitudes		Ángulos	
<b>22C</b>			
Co(1)-O(4)#1	2.0521(11)	O(4)-Co(1)-O(4)#1	180.0
Co(1)-O(4)	2.0521(11)	O(1)#1-Co(1)-O(1)	180.0
Co(1)-O(1)	2.0887(13)	O(2)#1-Co(1)-O(2)	180.0
Co(1)-O(1)#1	2.0886(13)		
Co(1)-O(2)	2.1611(14)		
Co(1)-O(2)#1	2.1611(14)		
#1 -x+1,-y,-z+1 #2 -x+2,-y+1,-z			
<b>23C</b>			
Zn(1)-O(4)	2.0388(12)	O(4)-Zn(1)-O(4)#1	180.0
Zn(1)-O(4)#1	2.0388(12)	O(1)#1-Zn(1)-O(1)	180.0
Zn(1)-O(1)#1	2.0881(12)	O(2)#1-Zn(1)-O(2)	180.0
Zn(1)-O(1)	2.0882(12)		
Zn(1)-O(2)#1	2.1996(12)		
Zn(1)-O(2)	2.1997(12)		
#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x,-y,-z+2			
<b>24C</b>			
Cd(1)-O(11)#1	2.2018(11)	O(11)#1-Cd(1)-O(11)	180.0
Cd(1)-O(11)	2.2018(11)	O(1)-Cd(1)-O(1)#1	180.0
Cd(1)-O(1)	2.2963(12)	O(2)-Cd(1)-O(2)#1	180.0
Cd(1)-O(1)#1	2.2963(12)		
Cd(1)-O(2)#1	2.3762(12)		
Cd(1)-O(2)#1	2.3762(12)		
#1 -x+1, -y, -z+1			

**5.4.a. Polímeros 1D isotípicos de cobalto(II) o cinc(II) construidos con unidades plano-cuadradas tetra(aqua)-metal(2+) y la forma bis-zwiteriónica del ligando  $\mu_2$ -O,O'-trans-1,4-dihidrógeno-ciclohexanodiaminotetraacetato(2-).**

*Contenido:* Como consecuencia de una reacción incompleta entre cantidades estequiométricas de  $\text{Co}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el ácido trans-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA}$  en agua, se obtuvo el complejo ácido  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**1**). Su espectro IR no muestra la banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de grupos carboxílicos. Reacciones en disoluciones acuosas entre  $\text{Na}(\text{trans-1,4-H}_3\text{CDTA})$  o  $\text{Na}_2(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})$  y  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  produjeron  $\{[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**2**) o  $\{[\text{Zn}^{\text{II}}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**3**), respectivamente. Se aportan las estructuras cristalinas del ácido trans-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y de los polímeros **1** a **3**. Por razones estéricas, en las cuatro estructuras cristalinas, las dos agrupaciones iminodiacéticas se encuentran como sustituyentes ecuatoriales del anillo ciclohexano, en forma de silla, del 1,4-CDTA. Los compuestos **1** y **2** son polímeros 1D isotipos construidos por nudos  $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Co}$  o  $\text{Zn}$ ) unidos, en alternancia, por ligandos bis-zwiteriónicos trans-1,4- $\text{H}_2\text{CDTA}^{2+}$ , que se comportan como ligandos tipo  $\mu_2$ -dicarboxilato-puente. Estas estructuras poliméricas 1D se ven favorecidas por la contribución de enlaces de hidrógeno que intra-estabilizan los ligandos bis-zwiteriónicos. En el complejo neutro **3** el ligando trans-1,4- $\text{H}_2\text{CDTA}$  actúa como quelante-dinucleante y como carboxilato-puente-anti, sin generando un polímero, donde los centros metálicos de cinc(II) adoptan un coordinación tipo bipirámide trigonal, acorde, como otras, con su configuración cerrada  $3d^{10}$ .

**Aclaración:**

**El Artículo, que se reproduce a continuación, hace referencia a las estructuras y propiedades de los compuestos:**



**Pero no al Compuesto 24C:**  $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ , que se obtuvo con posterioridad a la publicación.

**Cita:** *Polyhedron* 31 (2012) 463-471.

**Isotype 1D polymers of cobalt(II) or zinc(II) constructed with square-planar tetraaqua-metal(2+) units and the bis-zwitterionic form of the  $\mu_2$ -O,O'-trans-1,4-dihydrogen-cyclohexanodiaminotetraacetate(2-) ligand.**



# Isotype 1D polymers of cobalt(II) or zinc(II) constructed with square-planar tetraqua-metal(2+) units and the bis-zwitterionic form of the $\mu_2$ -O,O'-*trans*-1,4-dihydrogen-cyclohexanediaminotetraacetate(2-) ligand

Hanan El Bakkali<sup>a</sup>, Duane Choquesillo-Lazarte<sup>b</sup>, Alicia Domínguez-Martín<sup>a</sup>,  
María del Pilar Brandi-Blanco<sup>a</sup>, Alfonso Castiñeiras<sup>c</sup>, Juan Nicolás-Gutiérrez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, E-18071 Granada, Spain

<sup>b</sup> Laboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT-CSIC, Avda. del Conocimiento s/n, Armilla, E-18100 Granada, Spain

<sup>c</sup> Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 June 2011

Accepted 30 September 2011

Available online 8 October 2011

### Keywords:

Crystal structure

Coordination

Polymer

Cobalt(II)

Zinc(II)

Amino-polycarboxylate

## ABSTRACT

An uncompleted reaction between equimolar amounts of  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and *trans*-1,4- $\text{H}_4$ cyclohexanediaminotetraacetic acid in water affords the 'acid' complex  $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$  (**1**). Its IR spectrum does not show the expected  $\nu(\text{C}=\text{O})$  band of carboxylic groups. Reactions in aqueous solution between  $\text{Na}(\text{trans-1,4-H}_3\text{CDTA})$  and  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{Na}_2(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})$  and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yield  $[\{\text{Zn}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$  (**2**) and  $[\{\text{Zn}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  (**3**) respectively. Crystal structures of compounds **1–3** and that of the *trans*-1,4- $\text{H}_4$ CDTA  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  acid are reported. For steric reasons, in the four reported structures the 1,4-CDTA ligand has the two iminodiacetate moieties as equatorial groups in the 1,4-cyclohexanedi-yl chair. Compounds **1** and **2** are isotype 1D polymers constructed by square planar  $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  knots ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{\text{II}}$  or  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) linked to bis-zwitterionic *trans*-1,4- $\text{H}_2\text{CDTA}^{2-}$  ligands that play a typical  $\mu_2$ -O,O'-dicarboxylate bridging role. These 1D polymeric structures seem to be favoured by the H-bonded intra-stabilization of the bis-zwitterionic *trans*-1,4- $\text{H}_2\text{CDTA}^{2-}$  ligand. In the neutral complex (**3**), the *trans*-1,4-CDTA acts as a bridging bis-chelating ligand as well as a syn-anti carboxylate building a polymer where the zinc(II) centres exhibit a rough bipyramidal trigonal coordination.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

*Trans*-1,2-cyclohexanediaminotetraacetic acid (*trans*-1,2- $\text{H}_4$ CDTA) is one of the most known and used amino-polycarboxylic acids. The *trans*-1,2-CDTA ligand has two iminodiacetate (IDA) moieties linked to the cyclohexanedi-yl chair ring as axial (a,a) or equatorial (e,e) groups giving rise to different isomers respectively. The (e,e) one is the most stable isomer and the unique conformer (*trans*-1,2- $\text{H}_4$ CDTA, Scheme 1a) able to bind both chelating groups to the same metal ion to achieve a variety of rather stable metal chelates [1]. A search in the CSD database (v. 5.31, up-to-date February 2011) revealed nearly 50 different structures for *trans*-1,2-CDTA complexes with first-row transition metal ions. In such complexes, the full anion *trans*-1,2-CDTA<sup>4-</sup> acts as hexadentate chelating agent. These compounds also include chelates where the divalent anion *trans*-1,2- $\text{H}_2\text{CDTA}^{2-}$  acts: (1) as  $\text{N}_2\text{O}_4$ -hexadentate in the hepta-coordinated complex of  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{trans-1,2-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [2]; (2) as  $\text{N}_2\text{O}_3$ -pentadentate (with a free acetic arm) in 'acid' complexes of Ni(II) [3,4] or Cu(II) [4–8] or (3) as  $\text{N}_2\text{O}_2$ -tetradentate (with two

free acetic arms) in mixed-ligand Cu(II) complexes also having  $\mu_2$ -(4,4'-bipyridine) or  $\mu_2$ -pyrazine ligands [9]. *Cis*-1,2- $\text{H}_4$ CDTA isomer is also known. It has one axial and one equatorial IDA group. Hence it gives less stable metal chelates than those of the *trans*-isomer [1].

As a part of our program on metal chelates with amino-polycarboxylic acids where two chelating moieties are separated by different spacers, we have prepared the *trans*-1,4- $\text{H}_4$ CDTA acid. This latter acid presents two IDA chelating moieties linked to the 1,4-cyclohexanedi-yl chair as axial (a,a) or equatorial (e,e) groups. Again, due to sterical reasons, the (e,e)-conformer would represent the most stable conformation (Scheme 1b). The *trans*-1,4- $\text{H}_4$ CDTA acid was first referred by Schwarzenbach et al. [10]. More recently, Fuger and co-workers [11] have reported multi-step syntheses of the six isomers from 1,x-cyclohexanediaminotetraacetic acid, starting from mixed isomers of 1,2-, 1,3- or 1,4-cyclohexanediols. Acidity constants [10,12] and stability constants for Mg(II) and Ca(II) [10] or lanthanide(III) ion [12] complexes derived from the *trans*-1,4- $\text{H}_4$ CDTA acid in solution are also available. However, until now, any molecular and/or crystal structure concerning this ligand has been reported. Now, we report a novel synthesis of such chelating ligand as well as the first structures of metal complexes derived from it.

\* Corresponding author.

E-mail address: jniclos@ugr.es (J. Nicolás-Gutiérrez).

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

*Trans*-1,4-diaminocyclohexane and chloroacetic acid were purchased from Aldrich and used as received. The salts  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (with  $x = 2$  as determined by elemental and thermogravimetric analyses, with Co 47.55%),  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  were supplied by Acros. Other required reagents and solvents were of analytical grade.

### 2.2. Syntheses

#### 2.2.1. *Trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA}$ acid *n*-hydrate

The *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  acid was prepared as follows: a cooled KOH solution (108.94 g, 1.94 mol, in 180 mL of water) was drop-wise added to a solution of chloroacetic acid (86.94 g, 0.92 mol, in 180 mL of water) maintaining the temperature below  $-10^\circ\text{C}$  with the help of an ice-NaCl salt bath. To the resulting alkaline solution, *trans*-1,4-diamino-cyclohexane (25 g, 0.22 mol) in 100 mL of water was added. This reaction mixture was heated at  $80\text{--}85^\circ\text{C}$  during 4 h, following a similar procedure to that previously reported for *N*-benzyl-iminodiacetic acid and closely related ligands [13]. The reaction mixture was cooled until room temperature, acidified with HCl  $\sim 6\text{ N}$  (pH  $\sim 6$ ) and repeatedly concentrated under vacuum and cooled in an ice-NaCl salt bath until a half of the expected KCl (by-product) was removed by filtration under vacuum. The mother liquors were then acidified (pH  $\sim 2$ ) by addition of HCl  $\sim 6\text{ N}$  and the white precipitate was removed by filtration, washed (cool water and acetone) and air-dried. The crude product was re-crystallized in 1.5 L of water, collected by filtration and washed and dried as above. Powder samples of the acid had variable amounts of water that were studied by elemental analysis and/or thermogravimetry before to be used for the syntheses of metal complexes. The collected powder sample agrees to an average formula *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  and yields the following analytical data (%): *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ : C, 37.75; H, 7.47; N, 6.29. Found: C, 37.79; H, 7.04; N, 6.36%. Yield: 48 g,  $\sim 50\%$ . A powder sample (1 g) was repeatedly re-crystallized in a water:DMSO mixture and then in bi-distilled water to yield parallelepiped crystals suitable for X-ray crystallography giving rise the following final formula *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . For this crystalline form (*trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) analytical data (%) are: *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : C, 43.98; H, 6.85; N, 7.33. Found: C, 43.87; H, 6.80; N, 7.29%. FT-IR spectrum and NMR spectra of *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  acid are supplied as [Supplementary Material S.1](#). FT-IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ): for  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_{\text{as}}$  3406,  $\nu_{\text{s}}$   $\sim 3200$  and  $\delta$  1615; for  $-\text{COOH}$ ,  $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$  3541,  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  1676,  $\nu_{(\text{C}-\text{O})+\delta(\text{O}-\text{H})}$  1402,  $\pi_{(\text{O}-\text{H})}$  701; for  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \cdots (\text{H}-\text{N}^+-)$  1615, 3067 (1717 + 1350, strong combination band); for  $-\text{CH}_2-$ ,  $\nu_{\text{as}}$  2957 and 2930,  $\nu_{\text{s}}$   $\sim 2821$ ; for C-H,  $\nu$  2980.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + NaOD;  $\delta$ , ppm): two m centred at 1.05 and 1.68 from 8H of  $-\text{CH}_2-$  (ring) groups, broad s at 2.31 from 2H of C-H (ring) groups and s at 2.98 from 8H of  $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$  arms.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$  + NaOD;  $\delta$ , ppm): 29.44 from  $-\text{CH}_2-$  (ring), 57.84 from  $-\text{CH}_2-(\text{COO})$ , 62.48 from C-H (ring) and 182.57 from  $-\text{COO}^-$ .

#### 2.2.2. Poly- $\{(\mu_2\text{-O},\text{O}')$ -*trans*-1,4-dihydrogen-cyclohexanediaminotetraacetate)(tetraaqua)cobalt(II) hexahydrate $\}$ , $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_4\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)

$\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (62.0 mg, 0.25 mmol) was added a warm water solution (50 mL,  $50^\circ\text{C}$ ) of *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (111 mg, 0.25 mmol). The reaction mixture was stirred and heated during 1.5 h. After cooling, the slow filtration, without vacuum, of the aforementioned solution revealed that approximately half of the

cobalt(II) salt still remained unreacted. Despite this fact, the pinkish solution was filtered on a crystallization device and covered by a plastic film. After several weeks of slow evaporation, well shaped single crystals and many poly-crystals appeared. Several fractions of product were collected. Yield: 110 mg,  $\sim 75\%$ . *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{CoN}_2\text{O}_{18}$ : C, 28.82; H, 6.91; N, 4.80. Found: C, 28.93; H, 6.83; N, 4.74%.

#### 2.2.3. Poly- $\{(\mu_2\text{-O},\text{O}')$ -*trans*-1,4-dihydrogen-cyclohexanediaminotetraacetate)(tetraaqua)zinc(II) hexahydrate $\}$ , $\{[\text{Zn}(\text{trans-1,4-H}_4\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)

Several attempts to prepare this compounds using basic zinc carbonate as well as zinc nitrate hexahydrate (see Section 2.2.4) failed. Finally, we proceeded as follows:  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99 mg, 0.45 mmol),  $\text{NaHCO}_3$  (42 mg, 0.5 mmol) and *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (111 mg, 0.25 mmol) were stirred and heated ( $50^\circ\text{C}$ ) in 100 mL of water. The obtained clear solution was slowly filtered without vacuum and left to evaporate in a crystallization device, covered with a plastic film, at room temperature. After 2–3 weeks well shaped crystals appeared. Several fractions of product were collected. Yield: 186 mg,  $\sim 70\%$ . *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Zn}$ : C, 28.51; H, 6.84; N, 4.75. Found: C, 28.45; H, 6.63; N, 4.80%.

#### 2.2.4. Poly- $\{(\mu_2\text{-O},\text{O}')$ -*trans*-1,4-cyclohexanediaminotetraacetate)(diaqua)dizinc(II) dihydrate $\}$ , $\{[\text{Zn}_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**)

An aqueous solution of the salt  $\text{Na}_2[\text{trans-1,4-H}_4\text{CDTA}]$  was prepared by reaction of  $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  (111 mg, 0.25 mmol) and  $\text{NaHCO}_3$  (42 mg, 0.5 mmol) in 50 mL of water. To this solution,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (74 mg, 0.25 mmol) was added with stirring. The resulting solution was filtered without vacuum on a crystallization device. Slow evaporation at room temperature gave rise to well shaped crystals of **3** in a yield of  $\sim 50\%$  (35 mg, based on Zn). *Anal.* Calc. for  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Zn}_2$ : C, 30.85; H, 4.81; N, 5.14. Found: C, 30.58; H, 4.72; N, 5.03%.

### 2.3. X-ray data collection and structure refinement

Suitable crystals from *trans*-1,4- $\text{H}_4\text{CDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and compounds **1–3** were mounted on a glass fibre and these samples were used for data collection. Data were collected with a Bruker SMART CCD APEX diffractometer at 298 K (**1**) or 100 K (other crystals). The data were processed with SAINT [14] and corrected for absorption using SADABS [15]. The structures were solved by direct methods [16], which revealed the position of all non-hydrogen atoms. These atoms were refined on  $F^2$  by a full-matrix least-squares procedure using anisotropic displacement parameters [16]. All hydrogen atoms were located in difference Fourier maps and included as fixed contributions riding on attached atoms with isotropic thermal displacement parameters 1.2 times those of the respective atom. Atom scattering factors were taken from the International Tables of Crystallography [17]. Geometric calculations and molecular graphics were performed with PLATON [18]. Additional crystal data are shown in Table 1 and [Supplementary Material S.3, S.4, S.5, S.6](#).

### 2.4. Other physical methods

Analytical data were obtained in a Fisons–Carlo Erba EA 1108 elemental micro-analyzer. NMR spectra were recorded in a Varian Inova Unity instrument (300 MHz). Infrared spectra were recorded by using KBr pellets on a Jasco FT-IR 410 or Jasco FT-IR 6300 spectrometer. TG analysis (pyrolysis) of the studied Co(II) compound ( $295\text{--}950^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) was carried out in air flow (100 mL/min) by a Shimadzu Thermobalance TGA-50H instrument, and a series of 20–30 time-spaced FT-IR spectra were recorded for identify

**Table 1**  
Summary of crystal data, structure solution and refinement.

Compound →	<i>trans</i> -1,4-H <sub>4</sub> CDTA·2H <sub>2</sub> O	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Empirical	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>40</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Zn	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub> Zn
Formula weight	191.18	583.41	589.85	272.55
T (K)	100(2)	298(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	orthorhombic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Unit cell dimensions				
<i>a</i> (Å)	6.884(3)	7.603(1)	7.618(1)	9.311(1)
<i>b</i> (Å)	7.907(3)	8.192(1)	8.074(1)	14.323(2)
<i>c</i> (Å)	8.566(3)	10.557(1)	10.482(1)	14.999(2)
$\alpha$ (°)	88.300(9)	77.885(1)	78.500(1)	90
$\beta$ (°)	86.079(8)	83.097(19)	82.742(1)	90
$\gamma$ (°)	64.227(8)	72.134(1)	71.938(1)	90
Z	2	1	1	8
Data/restraints/parameters	1448/0/119	2184/0/160	2098/0/160	1754/0/136
Absorption correction	semiempirical	semiempirical	semiempirical	semiempirical
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> < 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	0.040	0.028	0.026	0.033
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.106	0.075	0.066	0.036
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.094	1.014	1.121	0.961

the evolved gasses using a coupled FT-IR Nicolet Magma 550 spectrometer. Electronic (diffuse reflectance) spectrum was obtained in a Varian Cary-5E spectrophotometer.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Crystal structure of *trans*-1,4-H<sub>4</sub>CDTA·2H<sub>2</sub>O acid

As a typical diamino-tetracarboxylic acid, the crystal of *trans*-1,4-H<sub>4</sub>CDTA·2H<sub>2</sub>O acid consists of bis-zwitterions and water molecules in a 3D H-bonded network. These zwitterions are centro-symmetric. Each half of the acid molecule has a proton located on the N1 atom whereas the other is delocated between O9 and O5 carboxy atoms in a ratio 0.72:0.28, respectively. The internal stability of the compound is reinforced by two unequal H-bonds involving each N<sup>+</sup>-H group with two carboxy acceptors of the same half of the molecule: N1-H1...O8 (2.761(2) Å, 112.9°) and N1-H1...O4 (2.784(2) Å, 85.8°). Each N<sup>+</sup>-H group further cooperates in an intermolecular interaction, N1-H1...O8(#2) (2.89 Å, 151.0°; #2 = -*x* + 1, -*y* + 1, -*z* + 2). Hence, each 'onium H1-atom' interacts with four neighbouring 'acceptors' in a distorted tetrahedral surrounding.

In the crystal, zwitterions build chains along the *a* axis linked by the O9-H9...O5#5 (2.46 Å, 172.8°; #5 = *x* + 1, *y*, *z*) and its symmetrical yielding graph sets *R*<sub>2</sub><sup>2</sup>(26). These chains are further connected, one side and another, by the above referred N1-H1...O8(#2) interaction building graph sets *R*<sub>2</sub><sup>2</sup>(10) in a 2D H-bonded framework parallel to the *ab* plane. In addition, water molecules act only as H-donors [O1-H1A...O4#3 (2.81 Å, 172.7°; #3 *x*, *y* - 1, *z*) and O1-H1B...O5#4 (2.87 Å, 154.8°; #4 -*x*, -*y* + 1, -*z* + 1)] building frameworks in a 3D crystal.

#### 3.2. About the syntheses of $\{[M^{\text{II}}(\textit{trans}\text{-}1,4\text{-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ with *M* = Co (**1**) and Zn (**2**)

In a programmed task to obtain a compound type Co<sub>2</sub>(*trans*-1,4-CDTA)·*n*H<sub>2</sub>O, a reaction of equimolar amounts of Co<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> and *trans*-1,4-H<sub>4</sub>CDTA acid in water was carried out. In this reaction, CO<sub>2</sub> is expected to be the main by-product (which can be easily removed with heating and stirring under moderate vacuum). As a consequence of the uncompleted reaction (see Section 2.2.2), it could be expected the formation of an 'acid' complex (Co<sub>2</sub>(*trans*-1,4-H<sub>2</sub>CDTA)·*n*H<sub>2</sub>O) or a disproportion between the binary compound (Co<sub>2</sub>(*trans*-1,4-CDTA)·*n*H<sub>2</sub>O) and the free acid (*trans*-1,4-H<sub>4</sub>CDTA).

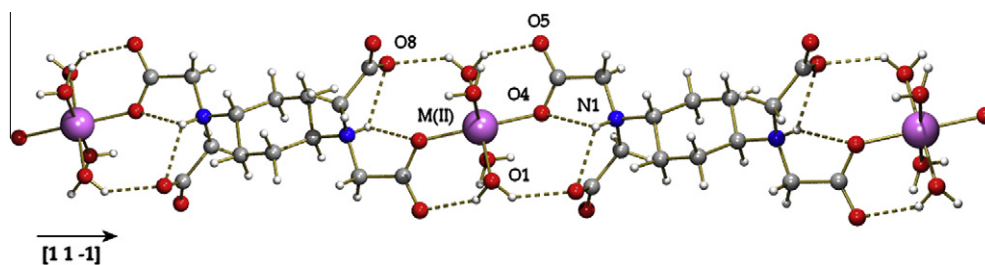
Finally, slow evaporation of the solution accomplishes many crystals of compound **1**, some of them suitable for X-ray diffraction studies.

In this context, we considered the possibility to prepare a related compound with Zn(II) instead of Co(II). This hypothesis is sustained on the well-known similar stability of metal chelates with amino-polycarboxylate ligands and these metal ions (according to the Irving-Williams series: Co<sup>II</sup> < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) and Co(II) ~ Zn(II)). An attempt to react the disodium salt of the chelating agent with zinc nitrate yields the neutral bimetallic complex (see Section 3.6). Alternatively, the monosodium salt of the chelator was reacted with Zn(AcO)<sub>2</sub> in water, finally achieving good crystals of compound **2**.

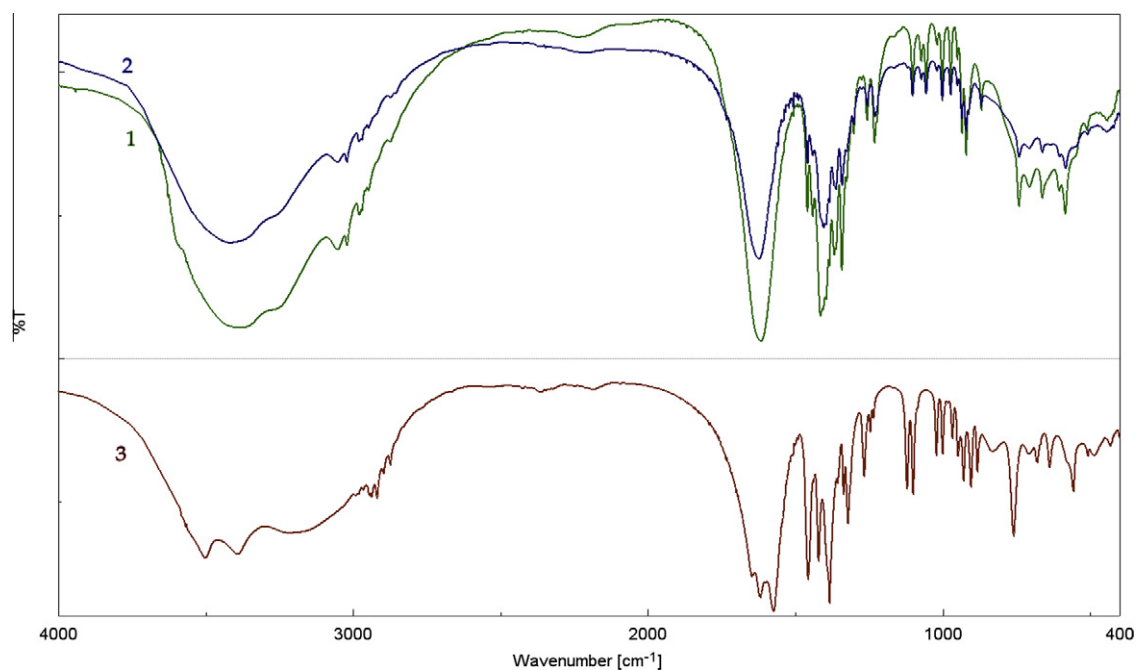
#### 3.3. Crystal structure of $\{[M^{\text{II}}(\textit{trans}\text{-}1,4\text{-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ with *M*<sup>II</sup> = Co (**1**) or Zn (**2**)

The referred compounds are isotype. These crystals consist of a coordination 1D-polymer and non-bonded to the metal water molecules. In the polymer, M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup> units are connected by bridging μ<sub>2</sub>-O,O'-*trans*-1,4-H<sub>2</sub>CDTA<sup>2-</sup> ligands which play a typical μ<sub>2</sub>-O,O'-dicarboxylate role via two acetate arms belonging to two IDA groups separated by the 1,4-cyclohexanedi-yl spacer. The centrosymmetric coordination polyhedra of both M<sup>II</sup> atoms are slightly distorted octahedra, type 2 + 2 + 2. The shortest distances correspond to the M<sup>II</sup>-O4(carboxylate) bonds [2.052(1) Å (**1**), 2.039(1) Å (**2**)]. The aqua ligands give Co-O(aqua) distances of 2.089(1) or 2.161(1) Å and Zn-O(aqua) distances of 2.088(1) or 2.200(2) Å. It is noteworthy that the *trans*-1,4-H<sub>2</sub>CDTA<sup>2-</sup> ligand adopts a bis-zwitterionic form.

In the crystals, polymeric chains extend parallel to the vector [1 1  $\bar{1}$ ]. The internal stability of the 1D-polymer is reinforced by four relevant H-bonding interactions located in the linking point of the zwitterionic ligand and the metallic centre (Fig. 1). Two of these interactions relate the N1-H1 bond with O(carboxy) acceptors of the acetate arms N1-H1...O4(coord.) [2.662(2) Å, 94.2° (**1**); 2.657(2) Å, 97.9° (**2**)] and N1-H1...O8(noncoord.) [2.662(2) Å, 119.5° (**1**); 2.667(2) Å, 117.9° (**2**)]. In addition, the aqua-O1 ligand builds H-bonding interactions with O-carboxylate acceptors, connecting two different zwitterionic ligands. These interactions are: O1-H1B...O5 [2.811(2) Å, 123.6° (**1**); 2.781(2) Å, 143.7° (**2**)] and O1-H1A...O8#1 [2.768(2) Å, 168.4° (**1**); 2.739(2) Å, 133.3° (**2**); #1 -*x* + 1, -*y* + 1, -*z* + 1]. Additional H-bonding interactions involving the N(1)-H(1) group, O-carboxylate acceptors, aqua ligands and water molecules build a 3D-network.



**Fig. 1.** Fragment of the 1D-polymer  $\{[M_{II}(\text{trans-H}_2\text{1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$  with  $M_{II} = \text{Co}$  (**1**) or  $\text{Zn}$  (**2**), showing H-bonds involved in intra-stabilization. Noncoordinated water molecules omitted for clarity.



**Fig. 2.** FT-IR spectra of the isotype compounds **1** and **2** (up – green and blue lines, respectively) and the zinc(II) 3D-coordination polymer **3** (down – dark red line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 2**

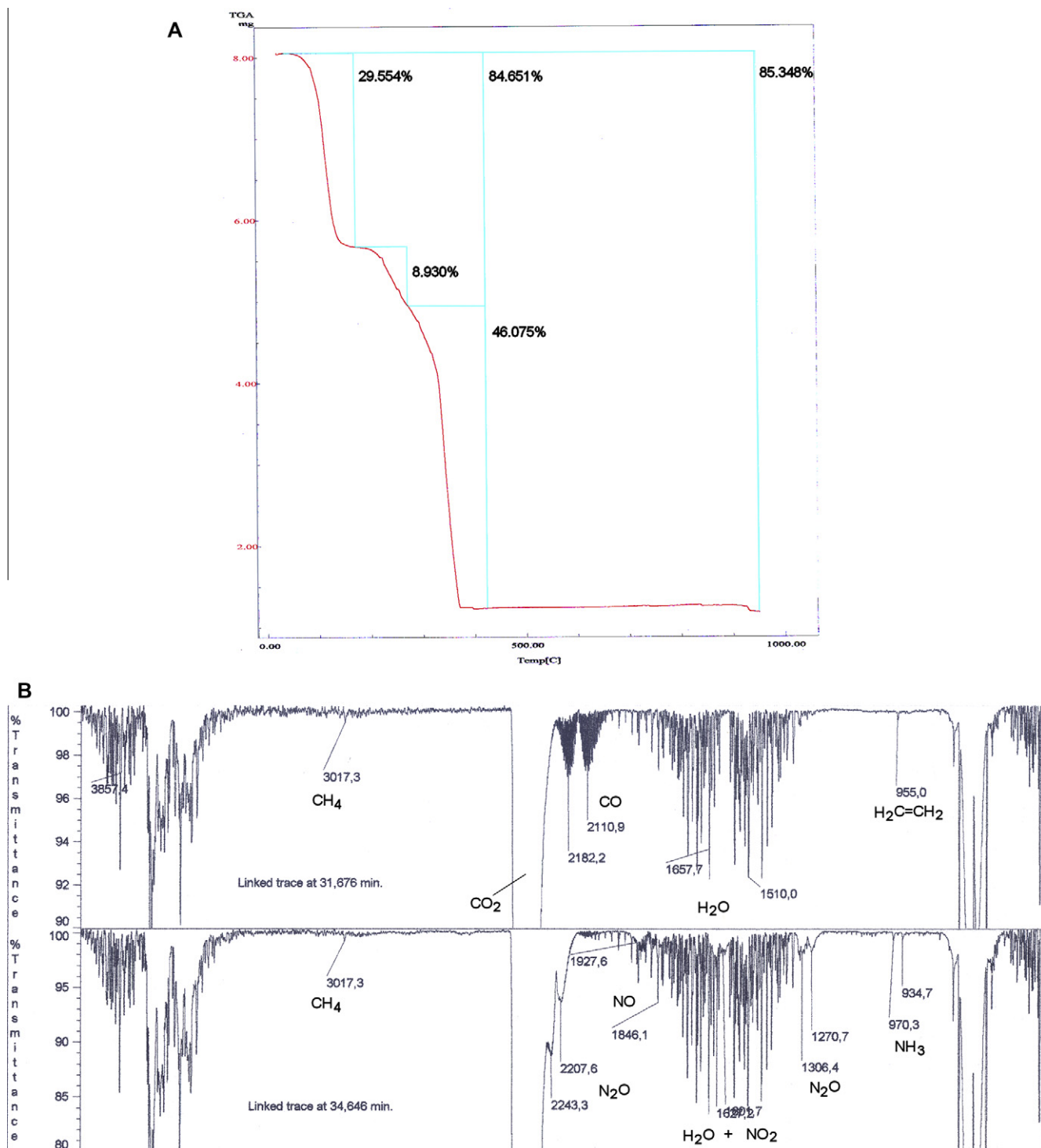
Wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ) and assignments for relevant infra-red absorptions for FT-IR spectra of isotype compounds **1** and **2** (solid samples).

Species	Group	Chromophore	Mode	Compound <b>1</b> (Co)	Compound <b>2</b> (Zn)
$1,4\text{-H}_2\text{CDTA}^{2-}$	–COOH	–O–H	$\nu(\text{O–H})$	3584 (sh)	3572 (sh)
	–COOH	–C=O	$\nu(\text{C=O})$	1730 (sh)	1732 (sh)
	–COOH	–C–O and O–H	$\nu(\text{C–O}) + \delta(\text{O–H})$	1405	1405
	–COOH	–O–H	$\delta(\text{O–H})$	1232	1257
	–COOH	–O–H	$\pi(\text{O–H})$	742	742
	–COO <sup>–</sup>	–COO <sup>–</sup>	$\nu_{\text{as}}$	1617 <sup>a</sup>	1624 <sup>a</sup>
	–COO <sup>–</sup>	–COO <sup>–</sup>	$\nu_{\text{s}}$	1396	1397
	–N <sup>+</sup> –H	–N <sup>+</sup> –H	$\delta$	1507	1508
	=CH–	=CH–	$\nu$	2980	2980
	–CH <sub>2</sub> –	–CH <sub>2</sub> –	$\nu_{\text{as}}$	2946, 2914	2949, 2912
	–CH <sub>2</sub> –	–CH <sub>2</sub> –	$\nu_{\text{s}}$	2873, 2852	2873, 2856
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\nu_{\text{as}}$	3411
$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{O}$	$\nu_{\text{s}}$	2257	2257
			$\delta$	1617 <sup>a</sup>	1624 <sup>a</sup>
Additional comments	Combination band			3055 (1730 + 1325)	3056 (1730 + 1326)
	Overtone of $\delta(\text{N}^+\text{–H})$ band			3021 ( $\sim 2 \times 1508$ )	3024 ( $\sim 2 \times 1508$ )

Symbols:  $\nu_{\text{as}}$ , anti-symmetric stretching;  $\nu_{\text{s}}$ , symmetric stretching;  $\nu$ , stretching;  $\delta$ , 'in plane' bending;  $\pi$ , 'out of plane' bending; sh, shoulder.

<sup>a</sup> Band dues to overlapped modes.





**Fig. 3.** Thermogravimetric study of **1**. (A) TG-plot against temperature (°C). (B) Two selected FT-IR spectra (at 31.68 and 34.65 min) for identification of evolved gases during the third step (first pyrolytic step).

#### 3.4. Other metal complexes with zwitterionic amino-polycarboxylate ligands

There are reported plenty of structures for metal complexes where the amino-polycarboxylate ligand, partially protonated, has at least one N<sup>+</sup>-H group. Interesting cases concern to derivatives of iminodiacetic acid (H<sub>2</sub>IDA) [19–41], nitrilotriacetic acid (H<sub>3</sub>NTA) [42–44], 1,6-hexamethylenediaminetetraacetic acid

(H<sub>6</sub>-1,6-HDTA) [28], diethylenetriaminepentaacetic acid (H<sub>5</sub>DTPA) [45] or triethylenetetraaminehexaacetic acid (H<sub>6</sub>TTHA) [46–50]. The rather common HIDA<sup>-</sup> zwitterion always acts as bridging polydentate ligand, using two or more O-carboxylate atoms to bind two or more metallic centres. Indeed the simplest μ<sub>2</sub>-O,O'-dicarboxylate role seems to be restricted to [Mn<sup>II</sup>(μ<sub>2</sub>-HIDA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (a 2D polymer) [22–25] and [Zn<sup>II</sup>(HIDA)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] (a 3D polymer) [26,27]. Therefore the novel compound **1** (1D polymer) should be

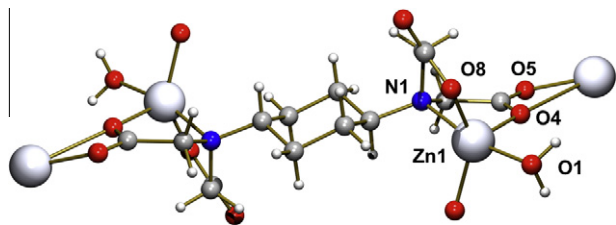


Fig. 4. Fragment of compound **3**  $\{[Zn_2(\text{trans-1,4-CDTA})(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$  showing the bipyramidal trigonal coordination of the metal. Noncoordinated water molecules omitted for clarity.

structurally related to those previously reported for  $\mu_2$ -HIDA<sup>−</sup> ligand with Mn(II) [22] or Zn(II) [29], but differing to each other in the polymeric dimensionality.

As far as concern the type of metal centres, the hard behaviour of O-carboxylate donors in hydrogen-amino-polycarboxylate zwitterions explains the clear trend to bind Pearson's hard acid ions as alkaline(I) [19,20,42–44], alkaline earth(II) [37], manganese(II) [22–25], bismuth(III) [31], uranium(VI) [36] or lanthanide(III) [32–35,38,41,46–50] derivatives. However examples have been also reported for borderline acids such as zinc(II) [26,27] and lead(II) [28,29] or the soft acid silver(I) [30]. Interestingly, similar complexes have never been reported for copper(II), which is the softest acid metal ion among borderline M(II) ions (M = Fe–Zn) of the second half of the first row transition metal ions. Likewise, to the best of our knowledge, none of previously referred compounds [19–50] have intra-stabilised H-bonded zwitterionic ligands as observed twice in **1** and **2**.

### 3.5. FT-IR spectra and thermal stability of compounds **1** and **2**

FT-IR spectra of solid samples of compounds **1** and **2** are extremely similar (Fig. 2), as corresponds to isotype crystals. Table 2 summarizes the wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the main absorptions related to the chromophores and/or groups present in the samples. The broad absorption in the range 2500–4000 and that of the band near 1600 enhances the relevance of H-bonding interactions in these compounds. An important consequence of these latter H-bonds is the absence of a band corresponding to the mode

$\nu(\text{C}=\text{O})$  for free carboxylic acids. Only a smooth shoulder is recorded near 1730. Alternatively, the  $-\text{N}^+-\text{H}$  group (typical for salts of ternary amines) is expected to give a series of weak peaks in the region between 2800 and 2250 (including one peak related to its stretching mode) and a weak peak of the 'in-plane' deformation at 1500–1550. Only this weak latter peak is observed in these spectra.

As expected for compound **1**, the electronic spectrum is typical for an high-spin octahedral Co(II) complex (see Supplementary Material S.2), with a  $\Delta_o$  value close to that of the hexaaquacobalt(II) ion ( $\sim 8200 \text{ cm}^{-1}$ ).

Thermogravimetric study of **1** (Fig. 3) revealed that the H-bonded 3D-network is rather stable. Under air-dry flow, **1** only loses a little amount of water and the sample weight become stable for a TG-formula  $\{[Co^{II}(\text{H}_2\text{-trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 5.4\text{H}_2\text{O}\}_n$ . During the TG-experiment, the evolved gases were identified by means of a series of 23 time-spaced FT-IR spectra. First, all remaining water molecules and aqua ligands are lost in an overall process which corresponds to the first step (40–180 °C, exp. 29.544%, calc. 29.575% for 9.4H<sub>2</sub>O). Two pyrolytic steps (180–275 and 275–390 °C) produce, respectively, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CO or these gases plus four different N-derivatives (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub>) as well as trace amounts of CH<sub>4</sub> and ethylene. The residue at 450 °C (exp. 15.349%) should correspond to a sample of the rather stable mixed-valence Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide (calc. 14.018%) as estimated by elemental analysis and within an acceptable error (<1.5%). According to that, Fig. 3 reveals an additional small weight loss near 930 °C (as expected to the process  $2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6 \text{ CoO} + \text{O}_2\uparrow$ ) yielding a CoO residue at 950 °C of 14.652% (calc. 15.349%).

### 3.6. Crystal structure and properties of compound $\{[Zn_2(\text{trans-1,4-CDTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**)

This compound **3** was unexpectedly obtained from an experiment initially designed to obtain compound **2**. The crystal of compound **3** is a 3D coordination polymer. The metal surrounding is better described as a trigonal bipyramidal coordination, with the N1(amino) and O1(aqua) as trans-apical donors (N1–Zn–O1 167.4°) (Fig. 4). The Zn1–N1 bond is the largest coordination bond (2.197(2) Å). The Zn1–O1 bond distance is 2.018(2) Å which is close similar to those of the three Zn–O(carboxylate) equatorial

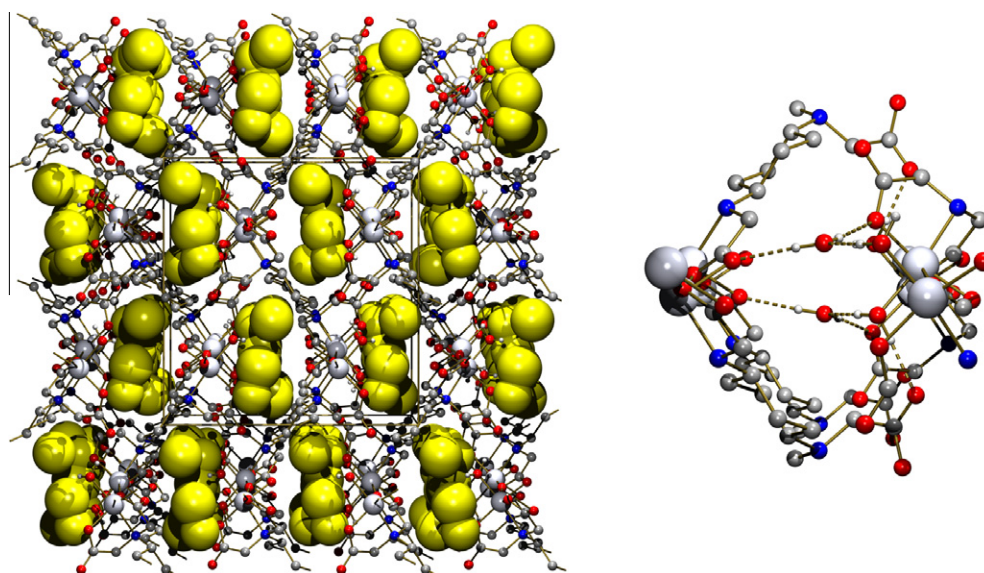
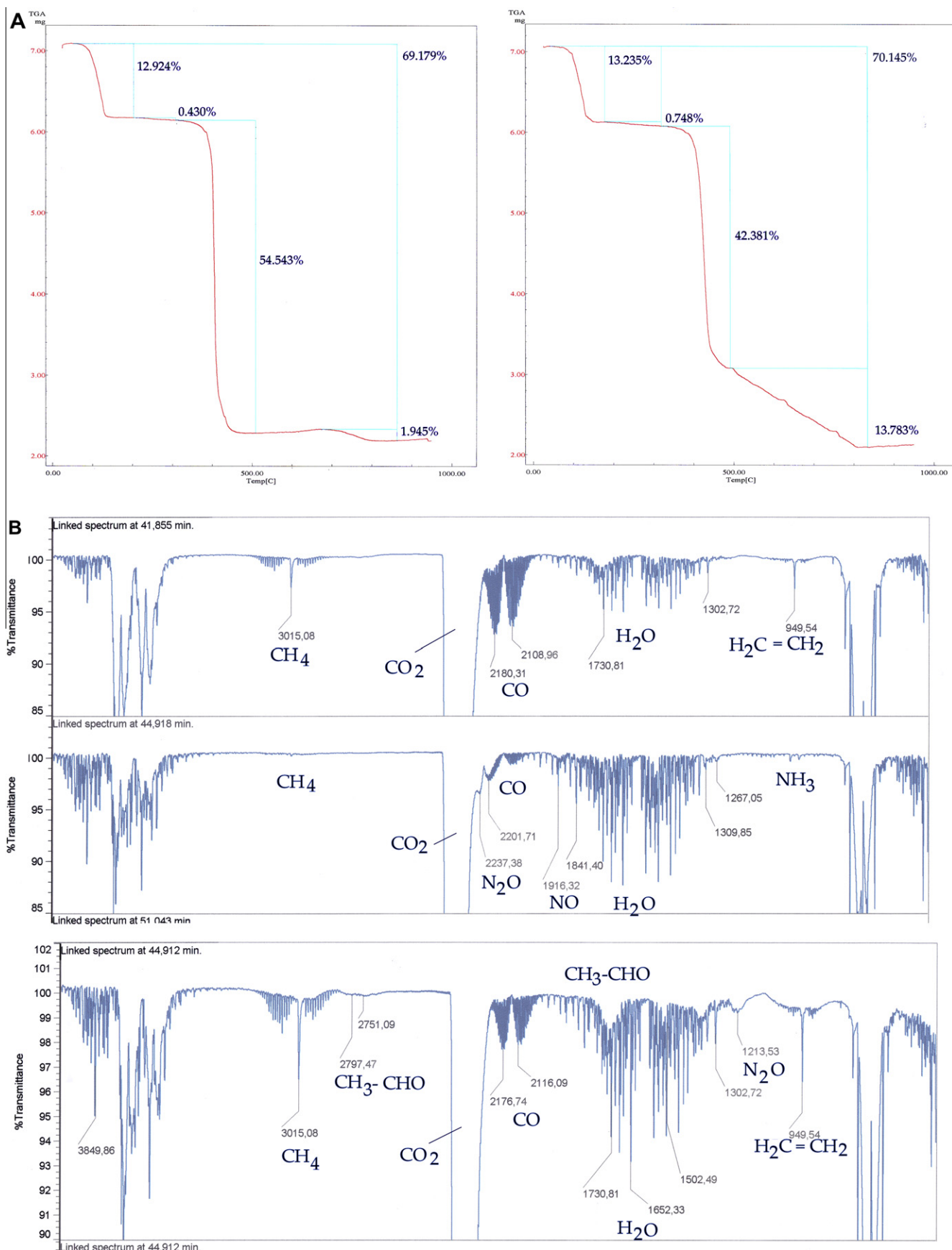
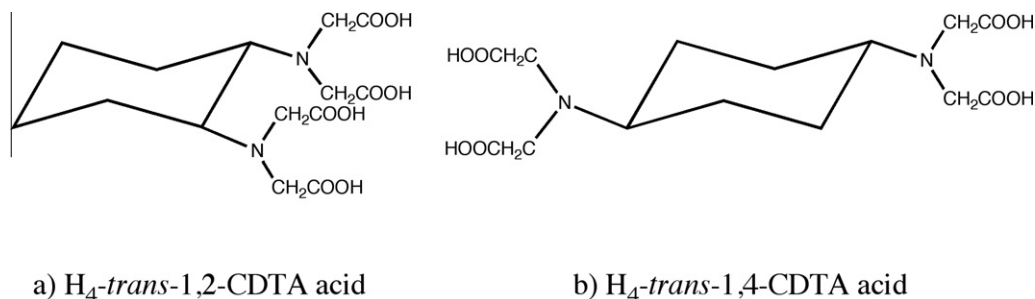


Fig. 5. Role of the water molecules in the crystal of **3**. (Left) Fragment of the 3D polymer without non-coordinated water. Yellowish balls indicate the space of channel cavities. (Right) Fragment showing the H-bonded aqua ligands and non-coordinated water inside the channels.





**Fig. 6.** Thermogravimetric study of **3**. (A) TG-plots against temperature (°C) left under air-dry flow and right under N<sub>2</sub> flow. (B) Selected FT-IR spectra for identification of evolved gases. Up: recorded FT-IR spectra in the TG experiment under air-dry flow (at 41.86 and 44.92 min) during to third step (first pyrolytic step). Down: FT-IR spectrum in the TG experiment under N<sub>2</sub> flow (at 44.91 min) during to third step (first pyrolytic step).



Scheme 1. (a) *trans*-1,2- $H_4$ CDTA acid. (b) *trans*- $H_4$ ,1,4-CDTA acid.

bonds (Zn1–O4 2.047(2) Å; Zn1–O8 1.992 Å; Zn1–O5 2.035(2) Å). N1, O4 and O8 donors belong to the same iminodiacetate moiety from one half of the *trans*-1,4-CDTA ligand, whereas the O5 atom pertains to an adjacent chelating ligand. The sum of the three equatorial coordination angles (O4–Zn1–O5, 105.8°; O4–Zn1–O8, 114.1°; O5–Zn1–O8, 139.2°) is 359.1°. The metal is displaced 0.108 Å from the equatorial plane [P(O4,O5,O8)] towards the apical aqua ligand. The sixth candidate donor atom is the O4 atom from the –C3O4O5 carboxylate group of the adjacent chelator, but such long distance [Zn1–O4 (2.718(2) Å)] indicates that it is a weak interaction (indeed, the sum of van der Waals radii of Zn and O is 2.9 Å and the distance of this interaction Zn···O4 represents a 33% excess versus the averaged Zn–O4 and Zn1–O8 bond distances). The bipyramidal trigonal coordination as well as other five- and six-coordination polyhedra are widely documented for the borderline Pearson acid Zn(II), according to its [Ar]3d<sup>10</sup> filled electronic configuration and ionic radius (0.88 Å for six-coordination polyhedra). In the crystal, the aqua ligand and non-coordinated water molecules are involved in different H-bonds. In particular, the 3D coordination polymer builds channels parallel to the *a* axis with contribution of coordination bonds and the (aqua)O1–H1B···O#5 interaction [2.692(3) Å, 170.9°, #5 = *x*, –*y* + 3/2, *z* – 1/2]. The non coordinated water molecule acts as acceptor in the (aqua)O1–H1A···O2#4 [2.655(3) Å, 171.1°, #4 = *x* + 1/2, –*y* + 3/2, *z* – 1/2] as well as twice H-donor for O-carboxylate acceptors [O2–H2···O5#6 2.843(3) Å, 176.0°, #6 = –*x* + 1, –*y* + 2, *z* + 1] and O2–H2D···O5#7 [2.811(3) Å, 171.9°, #7 = *x* – 1, *y* + 3/2, *z* – 1/2]. The channels represent a 40.62% of the crystal volume (Fig. 5 – left) and have the apical aqua ligands oriented inward. The noncoordinated water molecules are placed inside the above referred channels H-bonded with the three aforementioned interactions (Fig. 5 – right).

The FT-IR spectrum of **3** (see Fig. 2) is in accordance to the water content of the sample and to the presence of the full anion *trans*-1,4-CDTA<sup>4-</sup>. Some tentative assignments need additional comments. Firstly, it should be noted two bands due to the  $\nu_{as}H_2O$  mode (3504 and 3394  $cm^{-1}$ ) near to a broad absorption of the corresponding symmetric mode centred at 3182  $cm^{-1}$ . Around 1600  $cm^{-1}$ , a broad band with peaks at 1652, 1619 and 1574  $cm^{-1}$  was assigned to  $\delta H_2O$  deformation and  $\nu_{as}COO$  mode. The assignment of  $\nu_{as}COO$  band is supported by the fact that the difference  $\Delta(COO)$  in Zn(II) carboxylates is expected to be around 190  $cm^{-1}$  (with a lower value than those corresponding to Cu(II) and Co(II) carboxylates [51]). On this basis, the band at 1574  $cm^{-1}$  is assigned to the  $\nu_{as}COO$  mode whereas the peaks at 1652 and 1619  $cm^{-1}$  were assigned to the scissoring deformation mode of aqua ligands and water. The  $\nu_sCOO$  mode is well defined at 1384  $cm^{-1}$ . This band does not differentiate two kinds of carboxylate groups.

Compound **3** agrees with the profile of many other molecular organic frameworks (MOFs). For this reason, it was decided to carry out its thermogravimetric analysis under dry- $N_2$  and  $CO_2$ -free dry-air flows (Fig. 6). Air-flow TG-analyses inform about the water loss

and pyrolysis of organic ligands to yield the appropriate metal oxide as final residue. On the other hand, the TG-analysis under dry- $N_2$  flow should reflect the water loss followed by a total or partial decomposition of organic ligands. Our results revealed that, in air-dry flow, compound **3** loses all water molecules (with trace amounts of  $CO_2$ ) in two unequal steps (45–210 °C, experimental weight loss 12.924% and 210–310 °C, experimental weight loss 0.430%; overall experimental loss 13.649%; calculated weight loss for 4 $H_2O$  per formula 13.219%). In air flow, the anhydrous sample undergoes the pyrolysis of the organic ligands in two very different steps [310–520 °C, 54.543% and 520–870 °C, 1.945%] with production of  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $H_2=CH_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$  and NO or mainly  $H_2O$  and  $CO_2$ . The complete pyrolysis yields ZnO as final residue (experimental 30.821%, calculated 29.855%). Under  $N_2$  flow, the two pyrolytic steps are less dissimilar (220–495 °C, experimental loss 42.381%, 495–730 °C, experimental loss 13.783%) with production of  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2=CH_2$  and  $H_3C-CHO$  or  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2=CH_2$  and NO, respectively. Again, ZnO is the final residue (experimental 29.855%, calculated 29.860%). It is particularly noticeable that thermal treatments under air or nitrogen flows represents the nonbonded to the metal and coordinated water loss (from room temperature to 210 or 180 °C, respectively) followed by two pyrolytic or decomposition steps for organic ligands. These results dismiss the possibility of just removing the non-coordinated water and thus preserving the structural integrity of the 3D coordination polymer. For this reason, no further studies of **3** as guesting MOF were carried out.

#### 4. Concluding remarks

The separation of two iminodiacetate chelating moieties by *trans*-1,2- or *trans*-1,4-cyclohexanedi-yl spacers noticeably modifies the ligand structure and metal binding function of the *trans*-1,2- or *trans*-1,4-CDTA ligands. Hence, while the compound [Co<sup>II</sup>(-*trans*-1,2- $H_2$ CDTA)( $H_2O$ )]·3 $H_2O$  [2] has the *trans*-1,2- $H_2$ CDTA<sup>2-</sup> anion (not zwitterion) as  $N_2O_4$ -hexadentate chelating ligand in a hepta-coordinated molecular complex, both isotype 1D-polymeric compounds {[M<sup>II</sup>(*trans*-1,4- $H_2$ CDTA)( $H_2O$ )<sub>4</sub>]·6 $H_2O$ ]<sub>n</sub> [M<sup>II</sup> = Co (**1**) or Zn (**2**)] have the *trans*-1,4- $H_2$ CDTA<sup>2-</sup> bis-zwitterion playing a simple  $\mu_2$ -O,O'-dicarboxylate ligand role. The dimensionality of these two polymers falls below those of related compounds formed by the zwitterion HIDA<sup>-</sup> with Mn(II) (2D frameworks) [22–25] or Zn(II) (3D-polymer) [26,27]. In addition, the structure of the 3D-polymeric compound **3** also reflects a higher dimensionality than that of the tetranuclear complex of [Zn( $H_2O$ )<sub>4</sub>]·Zn( $\mu_2$ -*trans*-1,2-CDTA)( $H_2O$ )<sub>2</sub>·8 $H_2O$  [52].

#### Acknowledgements

Financial support from Research Group FQM-283 (Junta de Andalucía) and Project MAT2010-15594 (MICINN) is acknowledged. The project “Factoría de Cristalización, CONSOLIDER

INGENIO-2010" provided X-ray structural facilities for this work. Financial support from ERDAF Funds and Junta de Andalucía to acquire the FT-IR spectrophotometer Jasco 6300 is acknowledged. HEB thanks to the AECID (MAE-Spain) for a Ph.D. fellowship. ADM thanks to ME for a FPU Ph.D. fellowship.

### Appendix A. Supplementary data

CCDC 829189, 756613, 829190 and 829191 contain the supplementary crystallographic data for the *trans*-1,4-H<sub>4</sub>CDTA·2H<sub>2</sub>O acid and compounds 1–3. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2011.09.037.

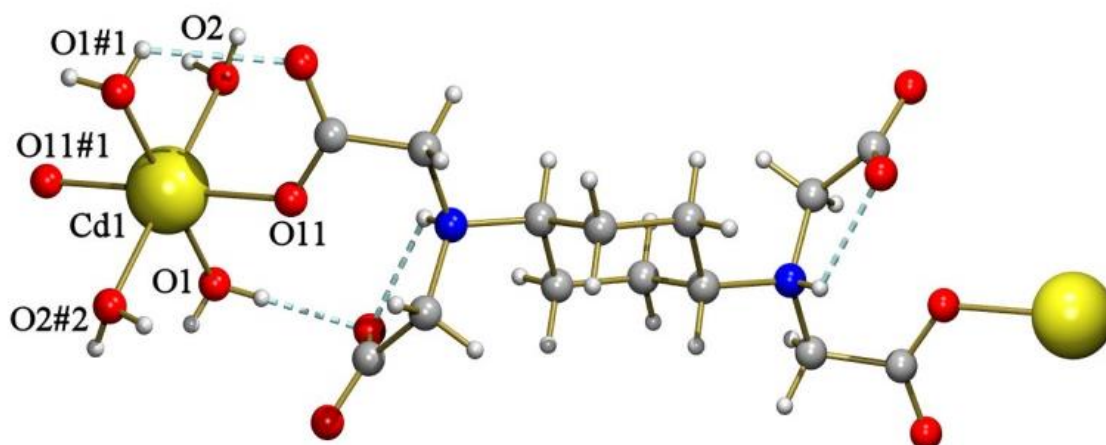
### References

- [1] F.P. Dwyer, D.P. Mellor, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, New York, 1964, pp. 321–329.
- [2] I.N. Polyakova, A.L. Poznyak, V.S. Segienko, Russ. J. Inorg. Chem. 45 (2000) 50.
- [3] T.N. Filippova, A.L. Poznyak, T.N. Polynova, M.-A. Porai-Koshits, Koord. Khim. 22 (1996) 54.
- [4] J.D. Martín-Ramos, J.M. Tercero-Moreno, A. Matilla-Hernández, J. Nicolás-Gutiérrez, A. Busnot, S. Ferrer, Polyhedron 15 (1996) 439.
- [5] X.-P. Yang, C.-Z. Chen, S.-B. Shao, Z.-B. Lin, D.-S. Gao, Jiegou-Huaxue 16 (1997) 211.
- [6] A.L. Poznyak, I.F. Burshtein, Russ. J. Inorg. Chem. 44 (1999) 47.
- [7] B. Liu, D.Z. Liao, S.P. Yan, G.L. Wang, X.K. Wang, Pol. J. Chem. 72 (1998) 2193.
- [8] F. Ben Amor, T. Jouni, Acta Crystallogr. C55 (1999) 499.
- [9] Q. Wang, X. Wu, P. Zhang, T. Sheng, H. Yu, J. Li, Polyhedron 18 (1999) 1411.
- [10] G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, Helv. Chim. Acta 32 (1949) 1029.
- [11] E. Merciny, J. Fuger, Anal. Chim. Acta 160 (1984) 87.
- [12] E. Merciny, J. Fuger, Anal. Chim. Acta 166 (1984) 199.
- [13] E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, M.J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J.D. Martín-Ramos, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Nicolás-Gutiérrez, Inorg. Chim. Acta 330 (2000) 160.
- [14] Bruker, SMART and SAINT, Area Detector Control Integration Software, Bruker.
- [15] G.M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [16] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A64 (2008) 112.
- [17] A.J.C. Wilson (Ed.), International Tables for Crystallography, vol. c, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995.
- [18] A.L. Spek, PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2010.
- [19] R.L. Davidovich, A.-V. Gerasimenko, V.B. Logvinova, Russ. J. Inorg. Chem. 48 (2003) 62.
- [20] H. Herbertsson, Acta Crystallogr. 33B (1997) 830.
- [21] I.N. Polyakova, A.L. Pozniak, V.S. Sergienko, Russ. J. Inorg. Chem. 48 (2003) 1841.
- [22] N.N. Anan'eva, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits, Koord. Khim. 11 (1985) 702.
- [23] Q. Zhao, H. Li, R. Fang, Transition Met. Chem. 28 (2003) 220.
- [24] G.-P. Young, C. Jiang, Z.-Y. Wang, Z. Anorg. Allg. Chem. 629 (2003) 1898.
- [25] D.-S. Ma, S. Gao, L.-H. Huo, J.-S. Gao, Z.-Z. Sun, Chem. Res. Chim. Univ. 20 (2004) 338.
- [26] U.C. Sinkha, F.G. Kramarenko, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits, N.D. Mitofanova, J. Struct. Chem. 16 (1975) 144.
- [27] L.-B. Ni, R.-H. Zhang, Q.-X. Liu, W.-S. Xia, H. Wang, Z.-H. Zhou, J. Solid State Chem. 182 (2009) 2698.
- [28] A.B. Ilyukhin, A.L. Poznyak, V.S. Sergienko, L.V. Stopolyanskaya, Kristallografiya 43 (1998) 812.
- [29] B. Ding, Y.Y. Li, X.X. Wu, X.-J. Zhao, G.X. Du, E.-C. Yang, X.G. Wuang, Cryst. Growth Des. 9 (2009) 4179.
- [30] R.L. Davidovich, M.A. Pushlin, A.V. Gerasimenko, Russ. J. Inorg. Chem. 52 (2007) 1435.
- [31] R.L. Davidovich, A.V. Gerasimenko, V.B. Logvinova, Russ. J. Inorg. Chem. 46 (2001) 1178.
- [32] J. Albertsson, A. Oskarsson, Acta Crystallogr. 28 (1974) 347.
- [33] J.-R. Li, Z.-M. Wang, C.-W. Yan, L.-P. Zhou, T.-Z. Jin, Acta Crystallogr. 55C (1999) 2073.
- [34] J. Albertsson, A. Oskarsson, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1700.
- [35] J.-R. Li, L.-P. Zhou, T.-Z. Jin, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao 18 (1997) 1255.
- [36] G. Bombieri, E. Forsellini, G. Tomat, L. Magon, R. Graziani, Acta Crystallogr. 30B (1974) 2659.
- [37] P. Sivy, B. Koren, F. Valach, I. Lukes, Acta Crystallogr. 45C (1989) 23.
- [38] X.-Y. Jiang, W.-Z. Chen, Wuji Huaxue Xuebao 24 (2008) 1650.
- [39] J.-H. He, J.-H. Yu, G.-H. Li, M.-H. Bi, R.-R. Xu, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao 26 (2005) 1994.
- [40] X.-Y. Hu, Y.-P. Ren, S.W. Ng, Acta Crystallogr. 63E (2007) m2124.
- [41] H. Xu, Y. Zhao, Z. Su, G. Li, Y. Ma, K. Shao, D. Zhu, H. Zhang, S. Yue, Chem. Lett. 33 (2004) 446.
- [42] J.-G. Kang, J.-P. Hong, S.K. Kang, Acta Crystallogr. C56 (2000) e432.
- [43] J.D. Oliver, B.L. Barnett, L.C. Strickland, Acta Crystallogr. 40B (1984) 377.
- [44] J. Schreuer, E. Haussuhl, Z. Kristallogr. 214 (1999) 69.
- [45] Z. Heng-Nan, L. Yun-Jin, Jiegou Huaxue 12 (1993) 233.
- [46] J. Wang, X.-D. Zhang, R. Ma, Chem. Res. Chim. Univ. 18 (2002) 237.
- [47] J. Wang, X. Zhang, W. Jia, Y. Zhang, J. Tong, P. Zhang, Rare Metals 22 (2003) 241.
- [48] J. Wang, X. Zhang, Y. Zhang, X. Liu, Z. Liu, Koord. Khim. 30 (2004) 901.
- [49] J. Wang, Y. Wang, Z. Zhang, X. Zhang, X. Liu, Z. Liu, Y. Zhang, J. Tong, P. Zhang, J. Coord. Chem. 59 (2006) 295.
- [50] J. Wang, X. Liu, Z. Zhang, X. Zhang, G. Gao, Y. Kong, Y. Liu, J. Coord. Chem. 59 (2006) 2103.
- [51] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry, sixth ed., Wiley and Sons, New Jersey, 2009.
- [52] A. Fuertes, C. Miratvilles, E. Escrivá, E. Coronado, D. Beltrán, L. Padel, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1989) 863.

**5.4.b. Isotipismo del compuesto poli- $[(\mu_2\text{-O,O}'\text{-trans-1,4-dihidrógeno-ciclohexanodiaminotetraacetato})\text{tetra(aqua)cadmio(II) hexahidrato con sus análogos de cobalto(II) o cinc(II)}$ .**

**Compuesto 24C:  $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

La tabla C33 aporta los datos de la determinación estructural del compuesto 24C y la tabla C34 aporta las distancias de enlace y ángulos del entorno de coordinación. La figura C22, reproduce la unidad asimétrica en el cristal. De su observación se desprende que se trata de un compuesto isotipo con respecto a los antes descritos para Co(II) y Zn(II). La tabla C35 muestra una comparación de los parámetros de la celda unidad y las distancias de los enlaces de coordinación en estos compuestos isotipo. De su observación se desprende, además, que la diferencia más notoria está en la longitud de los enlaces coordinados que, para el derivado de Cd es aprox. un 8-10% más larga que para sus análogos de Co o de Zn. Obviamente, estas circunstancias se deben al mayor radio iónico del cadmio (1.09 Å) con respecto al cobalto o zinc (0.88 Å).



**Figura C22. Unidad asimétrica de  $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ .**

**(Omitidas las moléculas de agua)**

**Tabla C33. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural del compuesto  $\{[\text{Cd}^{\text{II}}(\text{trans-1,4-H}_2\text{CDTA})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n\cdot 24\text{C}$**

Compuesto	C-651
Fórmula empírica	C <sub>14</sub> H <sub>40</sub> Cd <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>18</sub>
Peso molecular	636.88
Temperatura (K)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	7.6923.070(4)
<i>b</i> (Å)	8.1762.834(2)
<i>c</i> (Å)	10.4427(3)
$\alpha$ (°)	79.300
$\beta$ (°)	83.857.80(3)
$\gamma$ (°)	71.864
Volumen (Å <sup>3</sup> )	612.45(4)
<i>Z</i>	1
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.727
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.978
<i>F</i> (000)	330
Datos / restricciones / Parámetros	2412 / 0 / 160
Bondad del ajuste sobre <i>F</i> <sup>2</sup>	1.165
Índice R finales [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0186, wR2 = 0.0494
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.331 y -0.608

**Tabla C34. Distancias (Å) y ángulos de enlace en el compuesto  $\{[\text{Cd}(\text{1,4-H}_2\text{CDTA})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n 24\text{C}$**

	Longitudes		Ángulos	
Cd(1)-O(11)#1	2.2018(11)	O(11)#1-Cd(1)-O(11)	180.0	
Cd(1)-O(11)	2.2018(11)	O(11)#1-Cd(1)-O(1)	86.73(4)	
Cd(1)-O(1)	2.2963(12)	O(11)-Cd(1)-O(1)	93.26(4)	
Cd(1)-O(1)#1	2.2963(12)	O(11)#1-Cd(1)-O(1)#1	93.27(4)	
Cd(1)-O(2)#1	2.3762(12)	O(11)-Cd(1)-O(1)#1	86.73(4)	
Cd(1)-O(2)#1	2.3762(12)	O(1)-Cd(1)-O(1)#1	180.0	
		O(11)#1-Cd(1)-O(2)	86.08(4)	
		O(11)-Cd(1)-O(2)	93.92(4)	
		O(1)-Cd(1)-O(2)	87.48(4)	
		O(1)#1-Cd(1)-O(2)	92.52(4)	
		O(11)#1-Cd(1)-O(2)#1	93.92(4)	
		O(11)-Cd(1)-O(2)#1	86.08(4)	
		O(1)-Cd(1)-O(2)#1	92.52(4)	
		O(1)#1-Cd(1)-O(2)#1	87.48(4)	
		O(2)-Cd(1)-O(2)#1	180.0	

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

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(4)#3	0.74	2.28	2.8939(18)	141.6
O(1)-H(1A)...O(12)	0.74	2.54	2.9546(17)	117.1
O(1)-H(1B)...O(22)#1	0.82	1.93	2.7493(17)	174.7
O(2)-H(2A)...O(5)#4	0.78	2.14	2.9058(18)	164.6
O(2)-H(2B)...O(3)#1	0.81	1.92	2.7172(17)	172.9
N(10)-H(10)...O(22)	0.84	2.17	2.6685(17)	117.7
N(10)-H(10)...O(5)	0.84	2.27	2.9219(18)	134.5
O(3)-H(3A)...O(21)#1	0.77	2.04	2.8106(17)	172.0
O(3)-H(3B)...O(12)#5	0.78	1.94	2.7122(17)	173.1
O(4)-H(4A)...O(21)#6	0.81	2.00	2.8111(17)	175.6

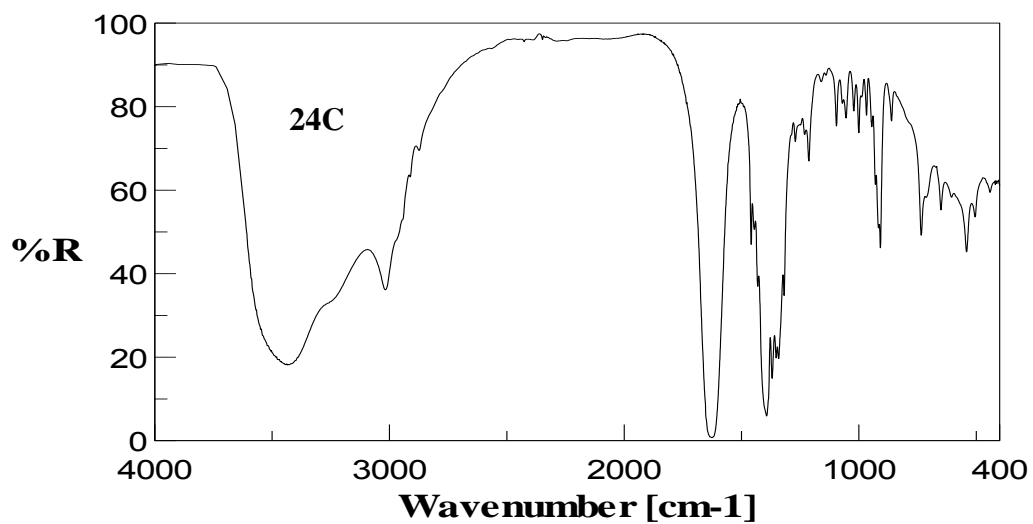
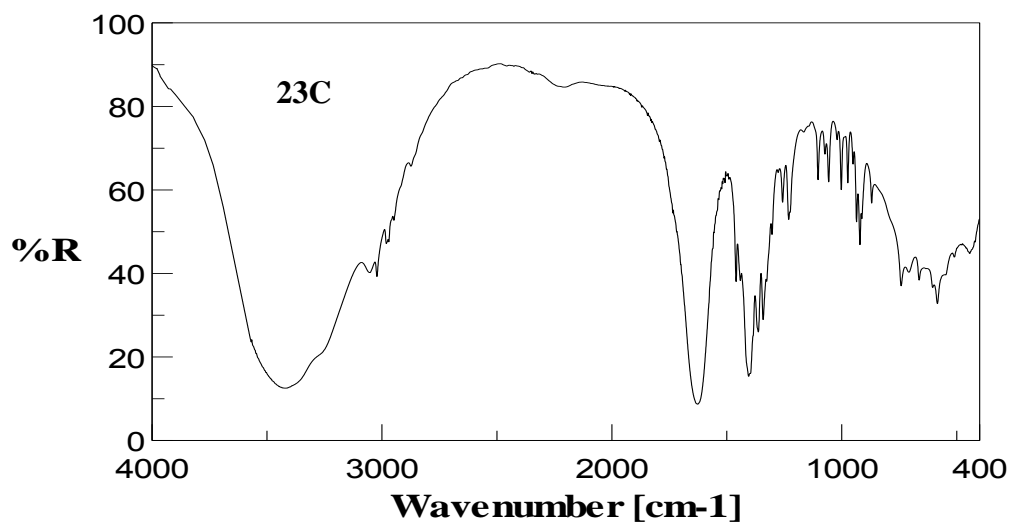
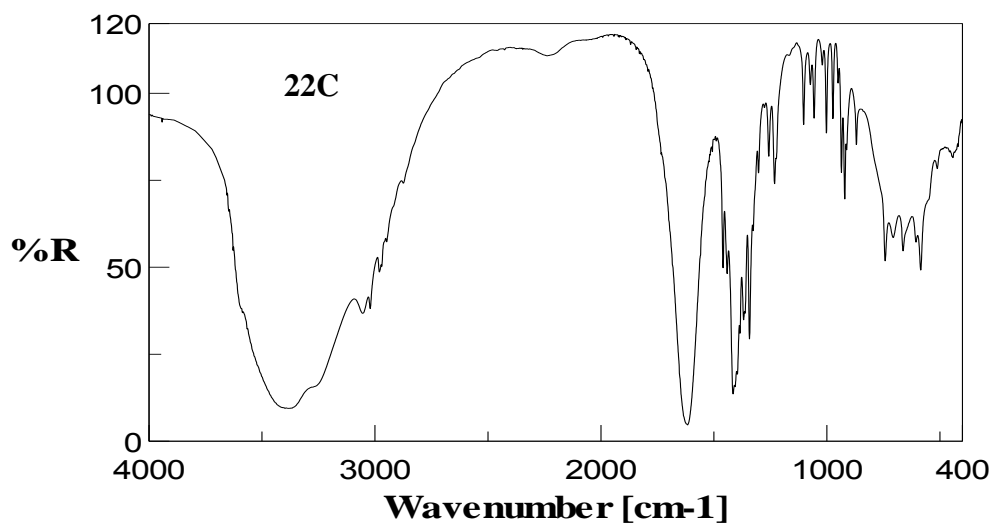
O(4)-H(4B)...O(22)#7	0.80	1.98	2.7816(17)	176.5
O(5)-H(5A)...O(4)	0.78	1.99	2.7322(18)	160.7
O(5)-H(5B)...O(2)#1	0.81	2.27	2.9760(18)	145.0

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

**Tabla C35. Comparación de los parámetros de la celda unidad y las distancias de los enlaces de coordinación en los compuestos 22C, 23C y 24C**

	Compuesto → Parámetro ↓	<b>22C</b> (Co)	<b>23C</b> (Zn)	<b>24C</b> (Cd)
Celda unidad	$a$ , Å	7.603(1)	7.618(1)	7.692(1)
	$b$ , Å	8.192(1)	8.074(1)	8.176(1)
	$c$ , Å	10.557(1)	10.482(1)	10.443(1)
	$\alpha$ , °	77.985(1)	78.500(1)	79.300(2)
	$\beta$ , °	83.097(1)	82.742(1)	83.857(2)
	$\gamma$ , °	72.134(1)	71.938(1)	71.864(2)
Enlaces (Å)	M <sup>II</sup> -O(carboxi.)	2.052(1)	2.039(1)	2.202(2)
	M <sup>II</sup> -O(aqua-1)	2.089(1)	2.088(1)	2.296(2)
	M <sup>II</sup> -O(aqua-2)	2.161(1)	2.200(1)	2.376(2)

La isosestructuralidad de estos tres compuestos se sospechó desde el momento en que se estableció la sorprendente semejanza de sus espectros infrarrojos que, por su valor diagnóstico, se reproducen en la figura C23 .

**Figura C23: Espectros FT-IR de los compuestos 22C, 23C y 24C**





**6. RESULTADOS SOBRE COMPUESTOS CONTENIENDO EL  
QUELANTE N(1-NAFTILMETIL)IMINODIACETATO, NamIDA**

En este Capítulo de la Memoria se hace referencia a resultados esencialmente estructurales relativos al ácido N-(1-Naftilmetil)iminodiacético, H<sub>2</sub>NamIDA, a su compuesto binario con cobre(II) **1N** (epígrafe 6.1) y a una selección de quelatos de cobre(II) que contienen un coligando nitrogenado, con mayor o menor interés desde el punto de vista biológico (**3N** a **7N**). Se incluye, también, un compuesto singular (**8N**) que contiene, en el mismo cristal la forma mononuclear molecular y la forma condensada trinuclear metalacíclica conteniendo cobre(II), MamIDA y 2,4-diaminopirimidina como coligandos. Los resultados relativos a este compuesto se presentan en forma del Manuscrito, ya remitido para su publicación, como epígrafe 6.2.

En la actualidad, se dispone, también, de estructuras de *otros compuestos ternarios de cobre(II)* con una amplia variedad de compuestos nitrogenados heterocíclicos como coligandos. Tanto para H<sub>2</sub>NamIDA como para sus complejos, se dispone de una mayor o menor abundancia de datos relacionados con su caracterización, en particular, datos espectrales y de estabilidad térmica, que serán tenidos en cuenta en el momento de estructurar el material cuando sea remitido, para su publicación, a revistas de reconocido prestigio.

Algunos de los compuestos incluidos en este Capítulo serán, con toda probabilidad, integrados en publicaciones que comprenden otros compuestos estrechamente relacionados. En su conjunto, tratan de dar respuesta a interesantes cuestiones planteadas por los Grupos de investigación, de ésta y otras Universidades, que mantienen una colaboración consolidada.

**6.1. El ácido N-(1-Naftilmetil)iminodiacético, su quelato de cobre(II) y complejos ternarios con ligandos nitrogenados de interés biológico.**

Este epígrafe contiene información relativa a:

**Acido N-(1-Naftilmetil)iminodiacético, H<sub>2</sub>NamIDA**

**Compuesto 1N: [Cu(NamIDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O**

**Compuesto 2N: [Cu(NamIDA)(Hpur)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O**

**Compuesto 3N: [Cu(NamIDA)(H<sub>2</sub>ap)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O**

**Compuesto 4N: [Cu(NamIDA)(3Meade)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O**

**Compuesto 5N: [Cu(NamIDA)(H(N9)1Meade)(Cl)]·5H<sub>2</sub>O**

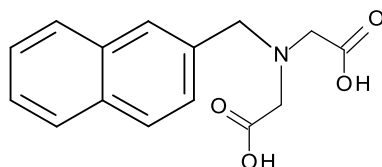
**Compuesto 6N: [Cu(NamIDA)(Hxan)(H<sub>2</sub>O)]· H<sub>2</sub>O**

**Compuesto 7N: [Cu(NamIDA)(Hapol)(H<sub>2</sub>O)]·3.5H<sub>2</sub>O**

A continuación se pasa a detallar los resultados estructurales del quelante NamIDA y de los compuestos 1N a 7N. Igualmente se detalla la caracterización por espectroscopía FT/IR y de visible-UV (1N a 7N), así como se presentan los datos de Análisis Térmico con estudio de los gases emitidos para los compuestos 3N y 4N.

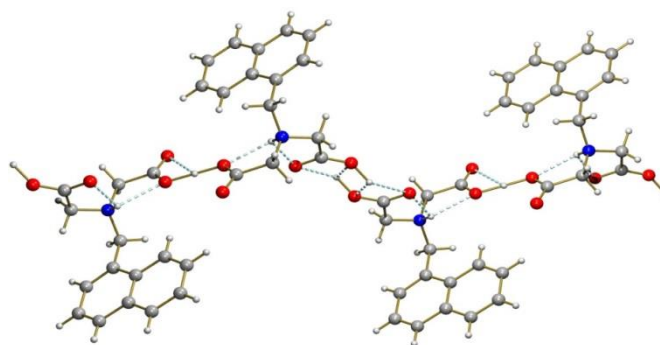
### El Ácido N-(1-naftilmetil)iminodiacético ( $H_2NamIDA$ ).

Además de la caracterización espectral por RMN de este ácido (ver esquema), se dispone de su estructura molecular y cristalina.



#### Acido N-(1-naftilmetil)iminodiacético ( $H_2NamIDA$ )

Los espectros están incluidos en el Anexo N1. En lo que respecta a la estructura molecular y cristalina, interesa decir que el compuesto cristaliza en el grupo P-1 del sistema triclinico, en estado sólido existe como un zwitterión conteniendo un grupo amónico que establece dos enlaces de hidrógeno, con sendos oxígenos no protonados de los grupos carboxi: N1-H1...O(11) (2.630(5) Å, 113.1°) y N1-H1...O(21) (2.650(5) Å, 120.4°). El protón disociable no unido al nitrógeno se encuentra deslocalizado entre los grupos carboxi interviniendo en enlaces de hidrógeno que asocian las moléculas generando cadenas en zig-zag que se extienden a lo largo de su eje c: O11-H11...O11#1(2.546(4) Å, 180°, #1 -x+1, -y, -z+1) y O22-H22...O22 #2 (2.435(6) Å, 103.5°, #2 -x+1, -y, -z). La figura siguiente figura N1 muestra un fragmento de la cadena de zwitteriones:



**Figura N1: Fragmento de la cadena de zwitteriones de  $H_2NamIDA$**

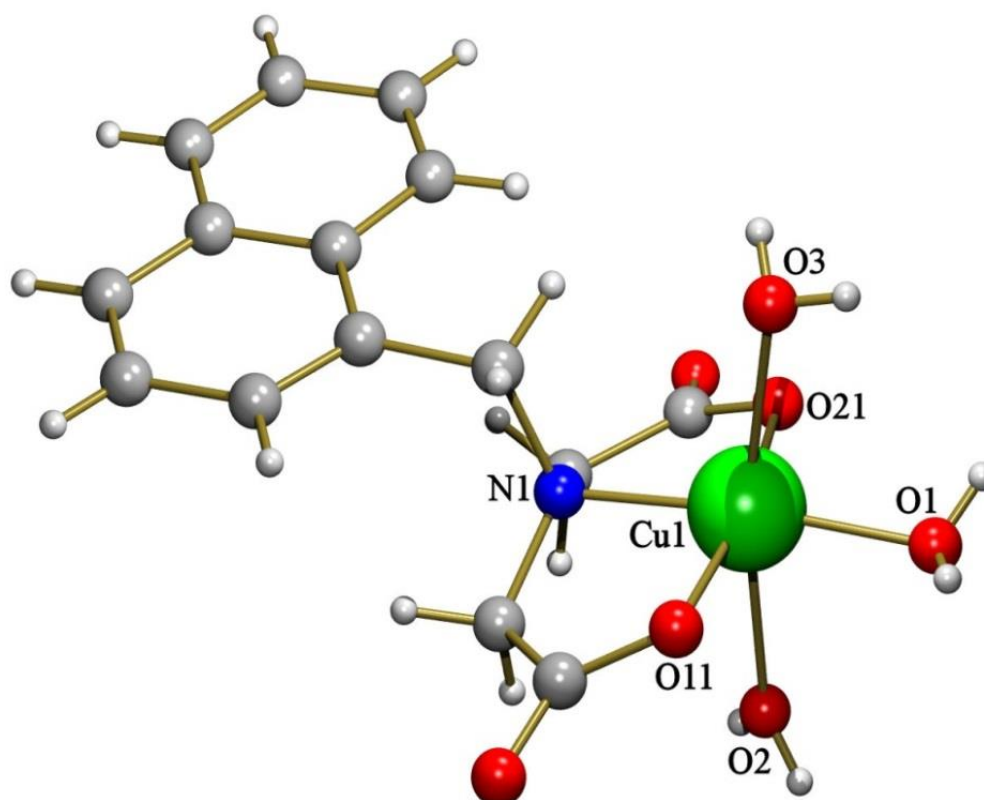
### Compuesto 1N: [Cu(NamIDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O.

#### *Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N1 y N2. Se trata de un compuesto molecular, monohidrato, que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. En el complejo, el metal adopta una coordinación tipo 4+2, donde el quelante NamIDA actúa en conformación *mer*-NO<sub>2</sub>, dejando una posición proximal y ambas posiciones trans-apicales/distales para tres ligandos aqua (figura N2a). Las distancias trans-apicales son similares entre sí y del orden de 2.45-2.48 Å. El metal está desplazado 0.09 Å hacia el ligando aqua con dador O2. El ángulo lineal más abierto implica al dador N de NamIDA y al ligando aqua con dador O1 (proximal), aunque los tres ángulos trans tienen valores próximos a 170°. En el cristal existen pares de moléculas relacionadas por un centro de inversión, que apilan el grupo naftilo de sus ligandos en una interacción- $\pi,\pi$  ejercida entre los anillos C-metileno-sustituídos de ligandos NamIDA:  $d_{c-c} = 3.617$  Å,  $d_{\pi-\pi} = 3.336$  Å,  $\alpha = 0$ ,  $\beta = \gamma = 22.71^\circ$  (figura N2b).

Es importante resaltar lo interesante que resulta el conocer la estructura de este *quelato binario*, por cuanto, en primer lugar, conocemos que es molecular, y en segundo, sabemos que la conformación de la agrupación iminodiacetato de NamIDA es *mer*-NO<sub>2</sub>. Los datos disponibles sobre iminodiacetatos de cobre(II) (binarios) en la base de datos CSD, sugieren que la conformación *mer*-NO<sub>2</sub> de la agrupación IDA en este compuesto binario debe relacionarse con la presencia de un N-sustituyente voluminoso (y no coordinante) en el ligando. Así, se conocen compuestos binarios similares conteniendo, como N-sustituyente de la agrupación IDA, grupos tales como *terc*-butilo o adamantilo, donde también la conformación de la agrupación IDA es *mer*-NO<sub>2</sub>. Por el contrario, el propio iminodiacetato de cobre(II) es un polímero 1D, de fórmula  $\{[Cu(IDA)(H_2O)_2]\}_n$ , donde el ligando IDA adopta una conformación *fac*-NO+O(apical) y tiene al grupo carboxilato  $\mu_2$ -O,O'-puente, que aporta el dador O-apical al cobre(II) que quela y el otro O como dador proximal de unidad compleja adyacente.

Es un hecho bien establecido que los compuestos de cobre(II) con mezcla de ligandos integrada por un quelante tipo IDA y un coligando monodentado, que aporta un solo dador N-heterocíclico al centro metálico, tienen en común presentar al quelante en conformación tipo *mer*-NO<sub>2</sub>. De esta circunstancia, tan firmemente consolidada, sólo se desvía el compuesto **9C**, aportado en la parte 5.1 de esta Memoria, que contiene 2,4-diaminopirimidina como coligando.



**Figura N2a:** Molécula compleja en la unidad asimétrica de [Cu(NamIDA)<sub>3</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O.

**Tabla N1. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de H2NamIDA y los compuestos 1N y 2N**

Compuesto	H2NamIDA	1N	2N
Fórmula empírica	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> CuNO <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>8</sub>
Peso molecular	273.28	406.87	526.99
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71069	0.71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P 21/c	P-1
<i>a</i> (Å)	5.3260(6)	12.866(5)	7.0256(6)
<i>b</i> (Å)	9.2458(11)	15.729(5)	11.0219(9)
<i>c</i> (Å)	13.4880(16)	8.128(3)	14.6633(12)
$\alpha$ (°)	80.837(7)	90	92.2760(10)
$\beta$ (°)	84.060(6)	90.948(5)	93.3030(10)
$\gamma$ (°)	89.499(6)	90	101.837(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	652.18(13)	1644.6(13)	1107.92(16)
<i>Z</i>	2	4	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.758	1.643	1.580
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.102	1.373	1.044
<i>F</i> (000)	288	844	546
Datos / restricciones / Parámetros	1859 / 0 / 181	4075 / 0 / 226	3972 / 0 / 307
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.069	1.055	1.152
Índice R finales [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1822	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0711	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0690
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.421 y -0.374	0.406 y -0.0746	0.282 y -0.337



**Tabla N2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(NamIDA)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O .**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(21)	1.9510(14)	O(21)-Cu(1)-O(11)	168.07(5)	
Cu(1)-O(11)	1.9538(14)	O(21)-Cu(1)-O(1)	94.61(5)	
Cu(1)-O(1)	1.9748(15)	O(11)-Cu(1)-O(1)	96.37(5)	
Cu(1)-N(1)	2.0137(17)	O(21)-Cu(1)-N(1)	84.01(6)	
Cu(1)-O(3)	2.4412(19)	O(11)-Cu(1)-N(1)	84.59(6)	
Cu(1)-O(2)	2.4814(19)	O(1)-Cu(1)-N(1)	174.10(6)	
		O(21)-Cu(1)-O(3)	89.10(6)	
		O(11)-Cu(1)-O(3)	87.31(5)	
		O(1)-Cu(1)-O(3)	84.62(6)	
		N(1)-Cu(1)-O(3)	89.62(6)	
		O(21)-Cu(1)-O(2)	89.40(5)	
		O(11)-Cu(1)-O(2)	96.30(5)	
		O(1)-Cu(1)-O(2)	84.35(5)	
		N(1)-Cu(1)-O(2)	101.35(6)	
		O(3)-Cu(1)-O(2)	168.71(4)	
<hr/>				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
<hr/>				
O(1)-H(1A)...O(2)#1	0.75	2.13	2.848(2)	160.8
O(1)-H(1B)...O(4)#2	0.80	1.83	2.624(2)	169.0
O(2)-H(2A)...O(21)#1	0.78	2.04	2.744(2)	151.0
O(2)-H(2B)...O(12)#3	0.79	1.99	2.7788(19)	173.1
O(3)-H(3A)...O(11)#4	0.78	2.01	2.7791(19)	169.0
O(3)-H(3B)...O(22)#5	0.81	1.98	2.777(2)	169.5
O(4)-H(4A)...O(3)#6	0.74	2.25	2.911(2)	148.5
O(4)-H(4B)...O(22)#3	0.82	2.05	2.837(2)	160.9
#1-x, -y, -z+1	#2 -x,y-1/2,-z+1/2	#3 x,-y+1/2,z-1/2	#4 x,-y+1/2,z+1/2	#5 -x,-y, -z+2
#6 -x,-y+1,-z+1				

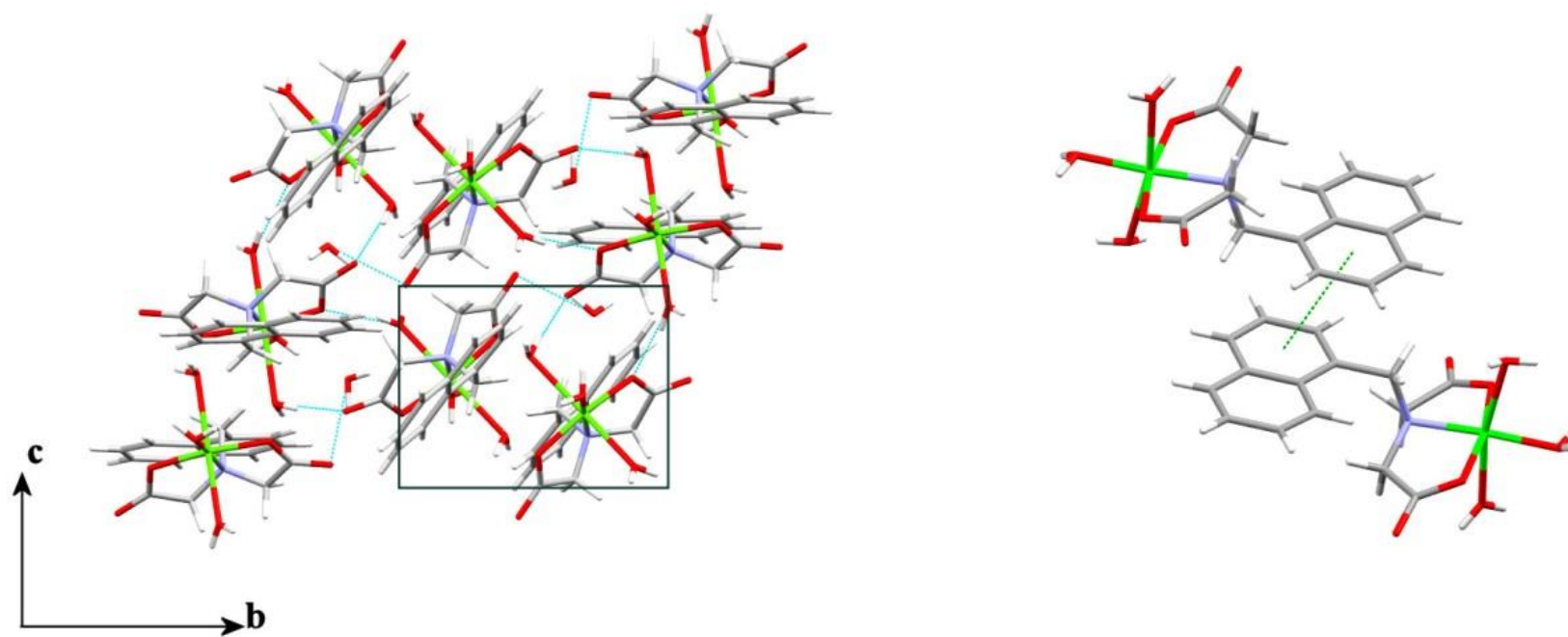
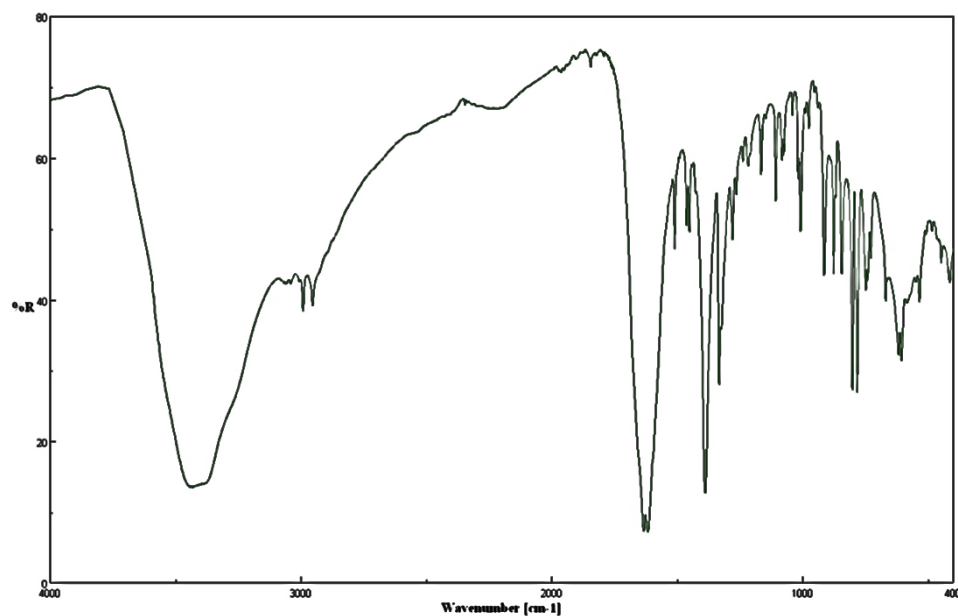


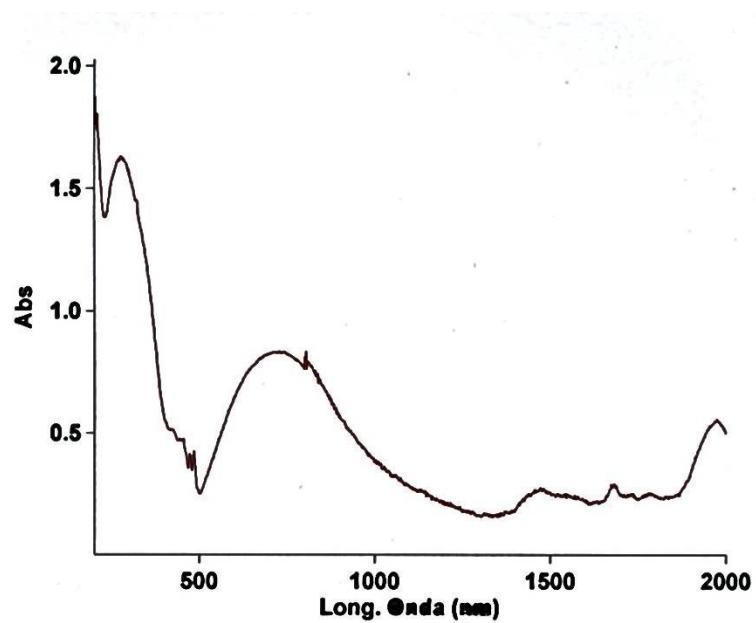
Figura N2b: Apilamiento de los grupo naftilo de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$



Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$



Compuesto 2N:  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### *Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N1 y N3. Se trata de un compuesto molecular donde el quelante adopta la esperada conformación *mer*-NO<sub>2</sub> y el ligando purina coordina por el dador N7, en la restante posición proximal del entorno del metal, relegando el ligando aqua a la posición apical/distal del entorno 4+1 del cobre(II). La coordinación de purina por su dador N7 imposibilita la cooperación del enlace Cu-N7 por un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos. En consecuencia, el ángulo diedro entre el plano medio basal de coordinación P(1) y el plano de purina (H<sub>pur</sub>) es  $\varepsilon = 34.97^\circ$  (figura N3a).

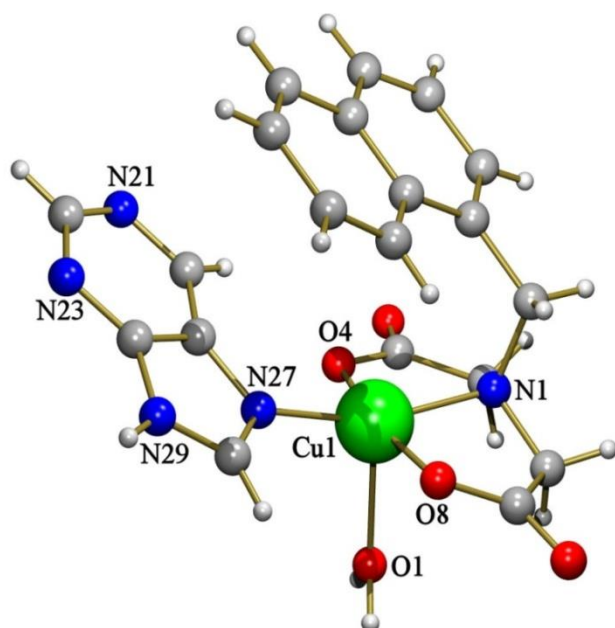
El átomo metálico se desplaza 0.181 Å desde P(1) hacia el ligando aqua apical. A partir de los ángulos trans-basales de coordinación, el parámetro de Addison se estima como  $\tau=0.15$ , acorde con una moderada distorsión del plano basal. En el cristal, existen cadenas multiapiladas, que se extienden a lo largo del eje a, como consecuencia de interacciones- $\pi,\pi$ , tanto intramoleculares como intermoleculares (figura N3b), que conectan anillos de seis átomos de purina y benzo no sustituido de NamIDA. La interacción intramolecular tiene los siguientes parámetros  $d_{c-c} = 3.599$  Å,  $d_{\pi-\pi} \sim 3.300$  Å,  $\alpha = 3.13^\circ$ ,  $\beta$  ó  $\gamma = 22.04^\circ$  ó  $24.95^\circ$ . La interacción- $\pi,\pi$  intermolecular tiene los siguientes parámetros:  $d_{c-c} = 3.444(2)$  Å,  $d_{\pi-\pi} \sim 3.300$  Å,  $\alpha = 3.13^\circ$ ,  $\beta$  ó  $\gamma = 14.66^\circ$  ó  $17.61^\circ$ . La comparación de estos datos revela que, tanto por la menor distancia centroide-centroide ( $d_{c-c}$ ) como los menores valores de los ángulos de deslizamiento ( $\beta$  ó  $\gamma$ ), la interacción- $\pi,\pi$  intermolecular es más fuerte.

En las cadenas multiapiladas, las moléculas se suceden por traslación, a lo largo del eje a del cristal. Nótese que el anillo aromático de NamIDA, implicado en las referidas interacciones- $\pi,\pi$ , es el anillo no sustituido por la agrupación quelante. Por tanto, no se trata el mismo anillo (unido al sustituyente quelante) que participa de la asociación por pares de moléculas complejas en el compuesto binario. Es importante resaltar que la presencia del anillo aromático benzo no sustituido en NamIDA posibilita la referida interacción- $\pi,\pi$  intramolecular. Esta interacción intramolecular no sucede en

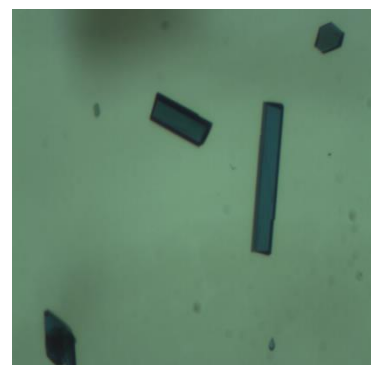
tres compuestos análogos, que responden a una fórmula general  $[\text{Cu}(-p\text{-(R)-NBzIDA})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , donde los quelantes tienen  $\text{R} = \text{H}$  en el propio NBzIDA, metilo- en MEBIDA o metoxilo- en MOBIDA. En estos tres ligandos quelantes, la parte aromática tipo bencilo carece del grupo benzo fusionado de NamIDA y, en sus cristales se forman cadenas multiapiladas por interacciones- $\pi,\pi$  sólo intermoleculares, según una cadencia bencilo-adenina adyacente

**Tabla N3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(1NamIDA)(Hpur)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O.**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(4)	1.9376(18)	O(4)-Cu(1)-O(8)	168.51(8)	
Cu(1)-O(8)	1.9754(18)	O(4)-Cu(1)-O(8)	168.51(8)	
Cu(1)-N(27)	1.983(2)	O(4)-Cu(1)-O(8)	168.51(8)	
Cu(1)-N(1)	2.002(2)	O(4)-Cu(1)-O(8)	168.51(8)	
Cu(1)-O(1)	2.2466(19)	O(4)-Cu(1)-O(8)	168.51(8)	
		O(4)-Cu(1)-O(8)	168.51(8)	
		O(4)-Cu(1)-N(27)	95.73(9)	
		O(8)-Cu(1)-N(2)	795.52(8)	
		O(4)-Cu(1)-N(1)	85.31(8)	
		O(8)-Cu(1)-N(1)	83.33(8)	
		N(27)-Cu(1)-N(1)	159.41(9)	
		O(4)-Cu(1)-O(1)	95.27(8)	
		O(8)-Cu(1)-O(1)	84.63(8)	
		N(27)-Cu(1)-O(1)	102.33(9)	
		N(1)-Cu(1)-O(1)	98.04(8)	
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(12)	0.98	1.86	2.813(3)	163.8
O(1)-H(1B)...O(11)	0.88	1.82	2.680(3)	164.6
O(11)-H(11A)...O(13)#1	0.98	1.80	2.766(3)	172.9
O(11)-H(11B)...O(5)#2	0.95	1.90	2.842(3)	169.4
O(12)-H(12A)...O(8)#3	0.98	1.99	2.910(3)	155.5
O(12)-H(12B)...O(9)#1	0.94	1.91	2.836(3)	168.2
O(13)-H(13A)...N(21)#4	0.95	2.02	2.879(3)	150.4
O(13)-H(13B)...O(5)#2	0.85	2.05	2.870(3)	164.0
N(29)-H(29)...N(23)#5	0.86	2.11	2.930(3)	158.6
#1 x+1, y, z #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 -x+1,-y+1,-z.. #4 x-1,y-1,z #5 -x+2,-y+2,-z				

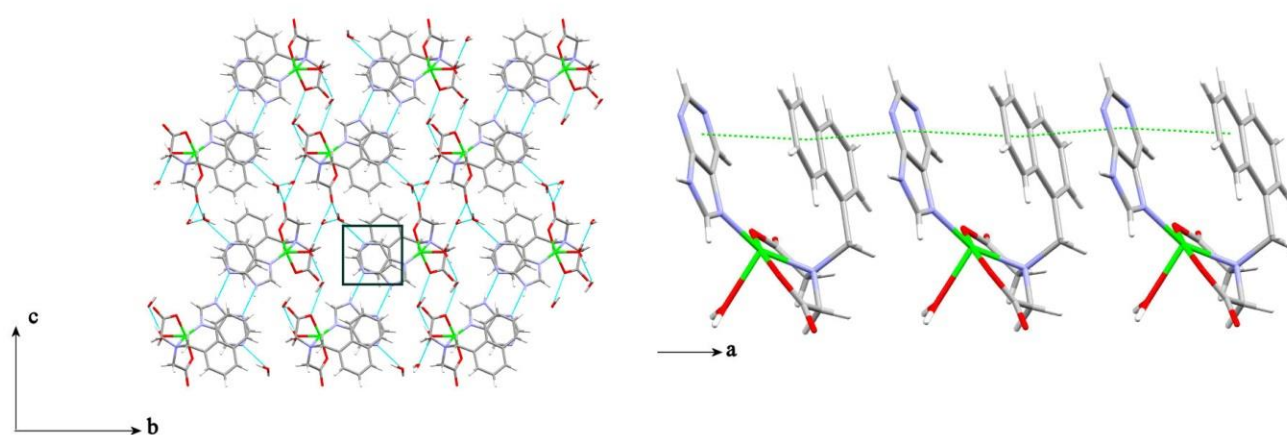


a)



b)

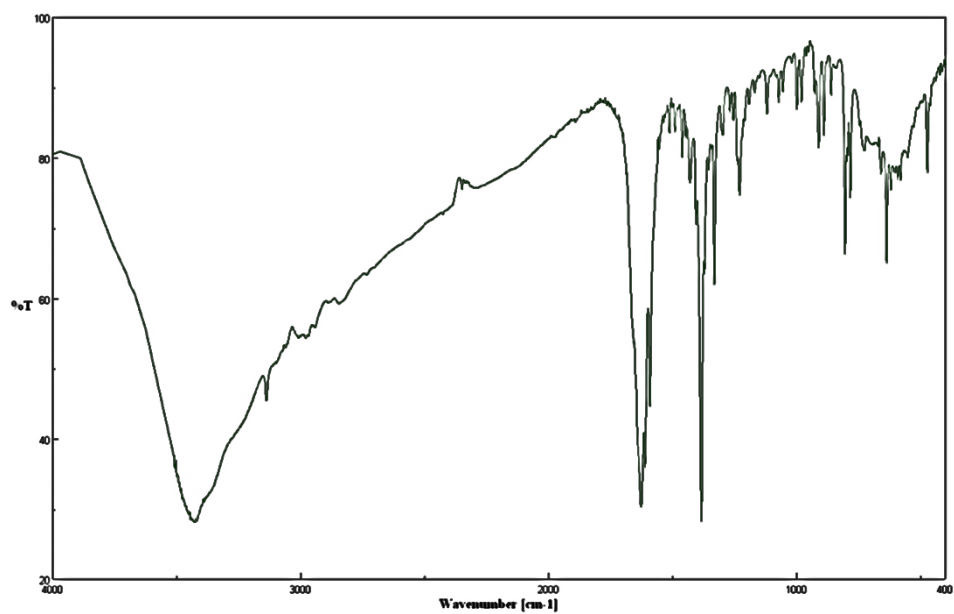
**Figura N3a: Molécula compleja en la unidad asimétrica (a) y foto del cristal (b)**  
 $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



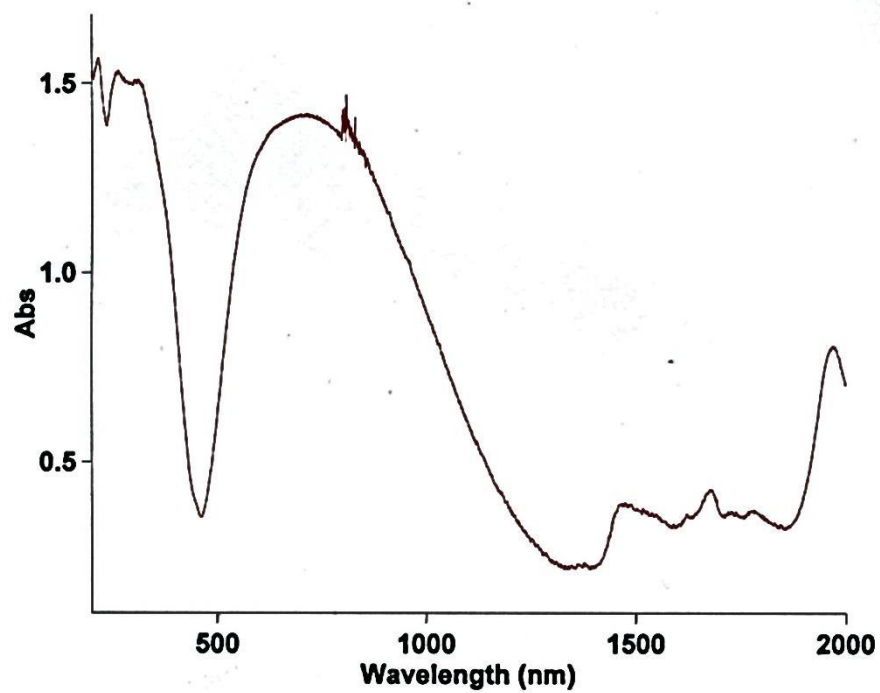
**Figura N3b: Cadenas multiapiladas ,a lo largo del eje a, como consecuencia de interacciones- $\pi,\pi$ , tanto intramoleculares como intermoleculares, de**  
 $[\text{Cu}(\text{1NamIDA})(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hpur})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .





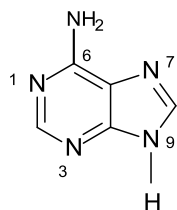
### Compuesto 3N: [Cu(NamIDA)(H2ap)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O.

#### *Estudio Estructural*

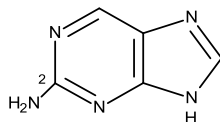
Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N4 y N5. Se trata, una vez más, de un compuesto molecular, donde el cobre adopta una coordinación tipo 4+1, similar a la del compuesto anterior 2N. Es decir, la agrupación tipo IDA de NamIDA adopta la conformación *mer*-NO<sub>2</sub> y el ligando nitrogenado, en este caso 2-aminopurina (H2ap), aporta su dador N7 a la restante posición basal, relegando al ligando aqua a una coordinación apical/distal. También, en este caso, la coordinación de H2ap por N7 excluye toda posibilidad de cooperación entre el enlace Cu-N7 y un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos (figura N4). Esta circunstancia conduce a un ángulo diedro entre el plano medio basal de coordinación P(1) y el plano de H2ap que ahora importa  $\varepsilon = 39.79^\circ$  ( $\varepsilon = 34.97^\circ$  en el compuesto 2N). El átomo de cobre se desplaza 0.038 Å hacia el ligando apical, los ángulos trans-basales de coordinación conducen a un parámetro de Addison  $\tau = 0.11$  (0.15 en 2N).

En el cristal no se dan interacciones- $\pi,\pi$ . La ausencia de estas interacciones se ha descrito por nuestro Grupo de investigación (ver A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *J. Inorg. Biochem.* 105 (2011) 1073-1080) para el compuesto {[Cu(NBzIDA)(H2ap)]·1.5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>, aunque otros tres compuestos análogos revelan la implicación del ligando H2ap en diferentes patrones de apilamientos- $\pi,\pi$ . En cualquier caso, la estructura del compuesto 3N refuerza la tesis planteada en un artículo, que pone de manifiesto el dramático contraste entre el monótono comportamiento de H2ap frente a la extraordinaria versatilidad, como ligando, de la adenina (este aspecto que ha sido minuciosamente revisado por nuestro Grupo en tres artículos de revisión, publicados en *Coordination Chemistry Reviews*). No deja de sorprendernos hasta qué extremo la trasposición del grupo amino hexocíclico, desde la posición C6 en la adenina a la posición C2 en H2ap, puede tener tan espectaculares consecuencias. Es interesante tener en cuenta que la guanina contiene, en su estructura, también el grupo amino hexocíclico en C2. Por razones de su extrema insolubilidad en agua y otros disolventes, el comportamiento de

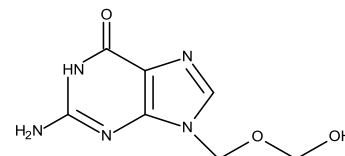
guanina como ligando es extraordinariamente limitado, pero se sabe que el fármaco anti-virásico aciclovir (nucleósido de síntesis conocido, como *acicloguanosina* - ver esquema) coordina siempre por N7 (*Journal of Inorganic Biochemistry*, **105**, 616-23, 2011).



Adenina (Hade)



2-aminopurina (H2ap)



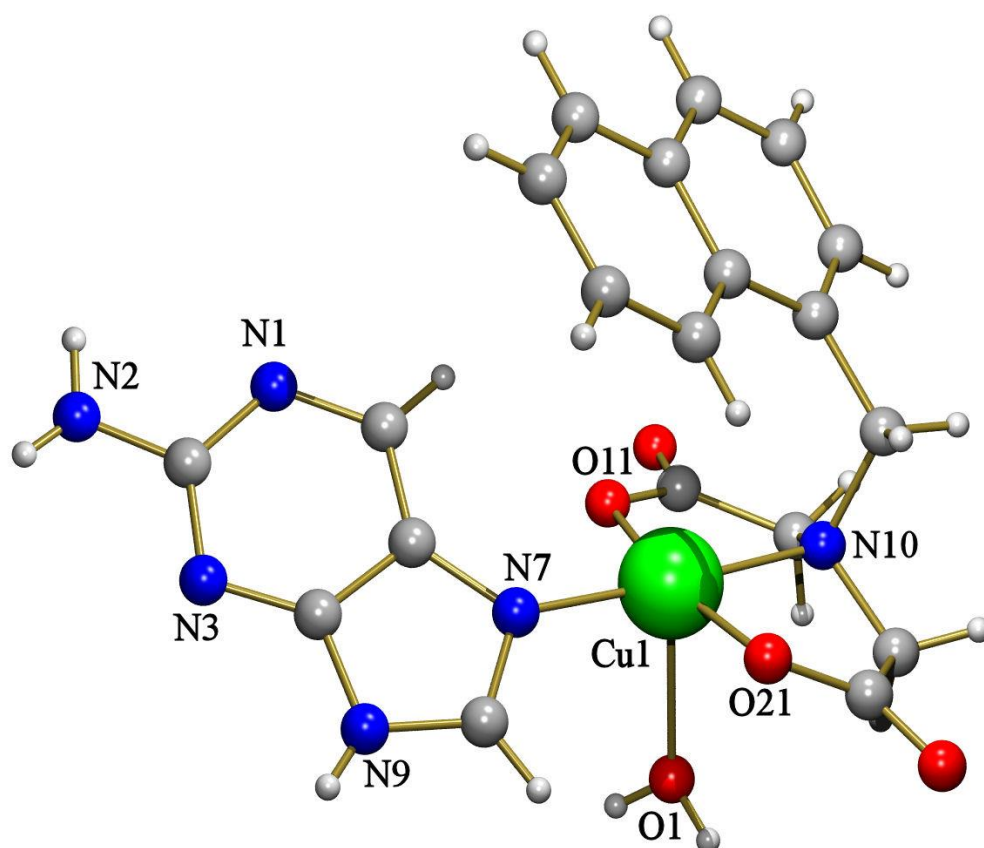
Aciclovir (acv)

**Tabla N4. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 3N, 4N y 5N**

Compuesto	3N	4N	5N
Fórmula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> ClCuN <sub>6</sub> O <sub>9</sub>
Peso molecular	560.02	538.02	610.51
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100.02(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	1.54178 ≈
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P 21/c	P -1	P -1
<i>a</i> (Å)	12.7636(3)	8.0488(7)	7.1757(6) ≈
<i>b</i> (Å)	17.3300(5)	11.6360(11)	10.8304(8) ≈
<i>c</i> (Å)	11.7788(4)	12.2315(12)	16.6810(9) ≈
<i>α</i> (°)	90	87.399(6)	88.538(4)∞
<i>β</i> (°)	113.2320(10)	82.785(6)	88.766(4)∞
<i>γ</i> (°)	90	77.639(6)	84.295(5)∞
Volumen(Å <sup>3</sup> )	2394.13(12)	1109.93(18)	1289.30(16) ≈ <sup>3</sup>
<i>Z</i>	4	2	2
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.554	1.610	1.573
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.975	1.042	2.698.688
<i>F</i> (000)	1164	558	634
Datos / restricciones / Parámetros	4895 / 0 / 325	4186 / 0 / 316	4377 / 0 / 356
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	1.033	1.061	1.110
Índice R finales [I>2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0794	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0681	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1274 0.677
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.370 y -0.476	0.370 y -0.368	y -0.478

**Tabla N5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(1NamIDA)(H2ap)(H2O)]·4H2O.**

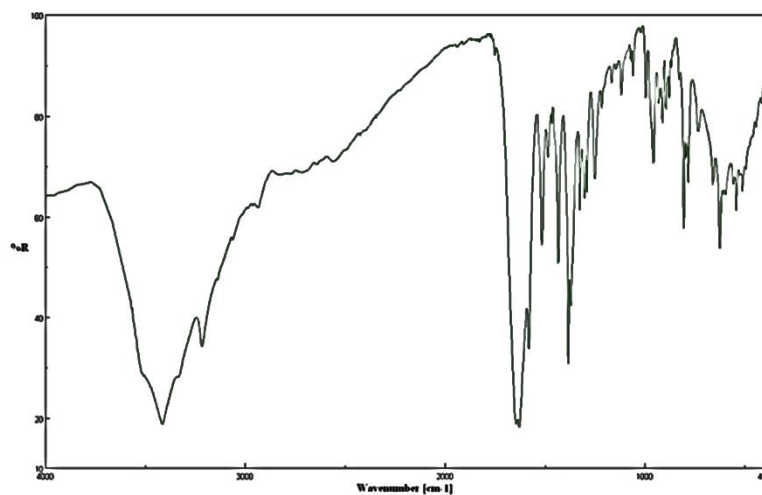
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(11)	1.9400(17)	O(11)-Cu(1)-O(21)	169.06(7)	
Cu(1)-O(21)	1.9539(17)	O(11)-Cu(1)-N(7)	93.98(8)	
Cu(1)-N(7)	1.972(2)	O(21)-Cu(1)-N(7)	96.82(8)	
Cu(1)-N(10)	2.003(2)	O(11)-Cu(1)-N(10)	85.38(8)	
Cu(1)-O(1)	2.3848(17)	O(21)-Cu(1)-N(10)	83.74(8)	
		N(7)-Cu(1)-N(10)	176.95(8)	
O(11)-Cu(1)-O(1)	94.16(7)			
O(21)-Cu(1)-O(1)	87.02(7)			
		N(7)-Cu(1)-O(1)	92.62(7)	
		N(10)-Cu(1)-O(1)	90.40(7)	
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(4)#1	0.85	1.96	2.792(3)	166.2
O(1)-H(1B)...O(11)#1	0.78	2.02	2.789(2)	170.8
N(2)-H(20A)...O(12)#2	0.82	2.33	3.054(3)	148.1
N(2)-H(20B)...O(12)#3	0.89	2.08	2.949(3)	164.7
N(9)-H(9)...N(1)#2	0.79	1.99	2.773(3)	166.5
O(2)-H(2A)...O(22)#4	0.79	2.02	2.781(3)	161.5
O(2)-H(2B)...O(21)	0.81	2.07	2.861(3)	162.6
O(3)-H(3A)...O(5)	0.75	2.08	2.827(3)	173.9
O(3)-H(3B)...O(2)#5	0.78	2.01	2.778(3)	170.9
O(4)-H(4A)...N(3)#6	0.82	2.19	2.981(3)	161.2
O(4)-H(4B)...O(3)#6	0.73	1.96	2.692(3)	174.9
O(5)-H(5A)...O(4)	0.76	2.08	2.822(3)	164.9
O(5)-H(5B)...O(22)#1	0.84	2.12	2.882(3)	150.8
#1 -x+1,-y+1,-z+1	#2 x,-y+1/2,z+1/2	#3 -x+1,y-1/2,-z+1/2	#4 -x,-y+1,-z+1	#5
x+1,-y+1/2,z+1/2	#6 x,-y+1/2,z-1/2			



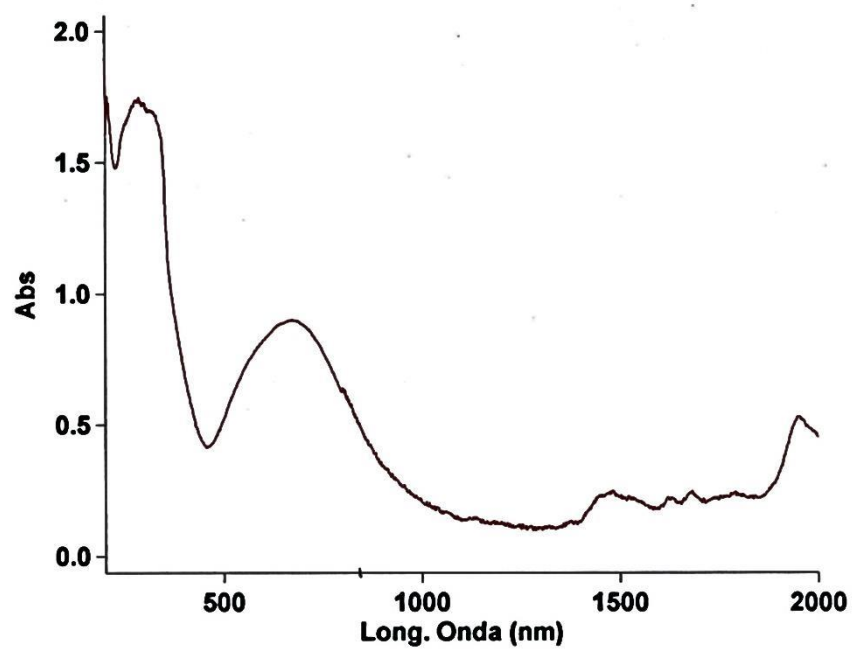
**Figura N4.** Molécula compleja en la unidad asimétrica del cristal  
 $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}_2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa y Análisis termogravimétrico)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}_2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

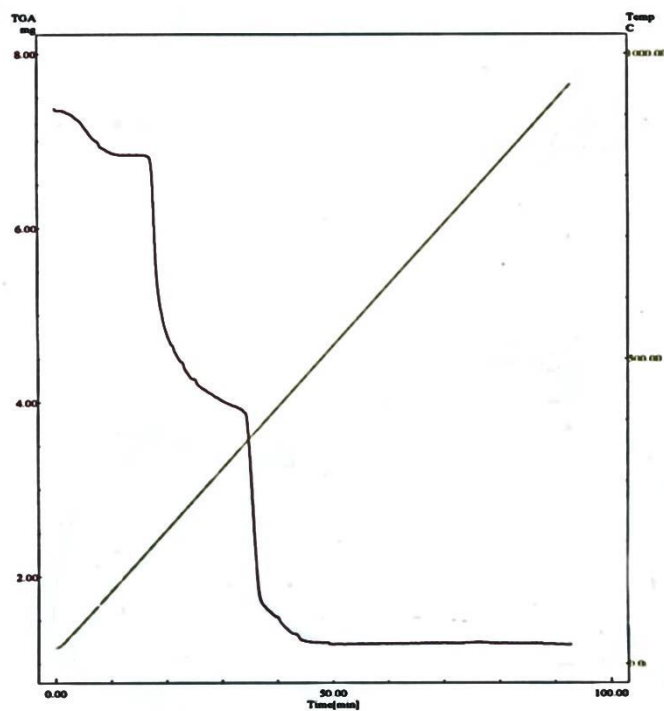


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}_2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

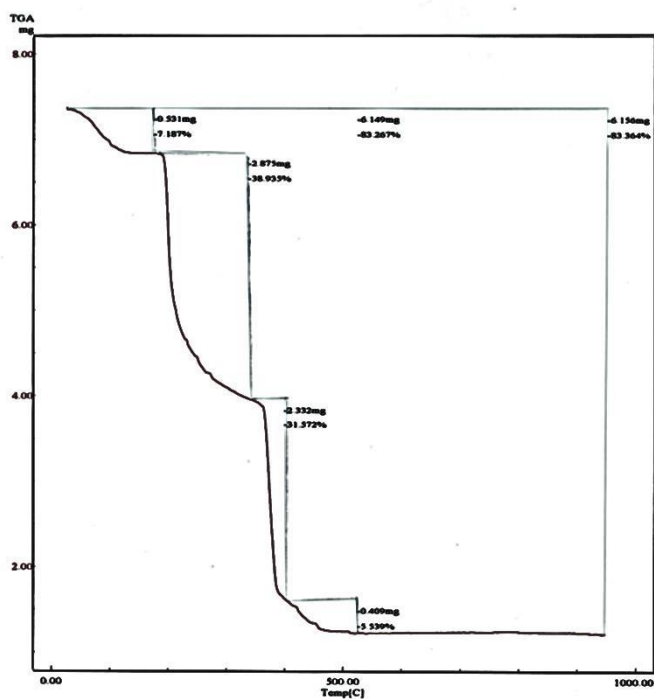


Análisis Termogravimétrico (TG) del compuesto  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}_2\text{ap})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con la identificación de los gases desprendidos durante la pirolisis por espectroscopia FT-IR.

a) Curva de TG en función del tiempo

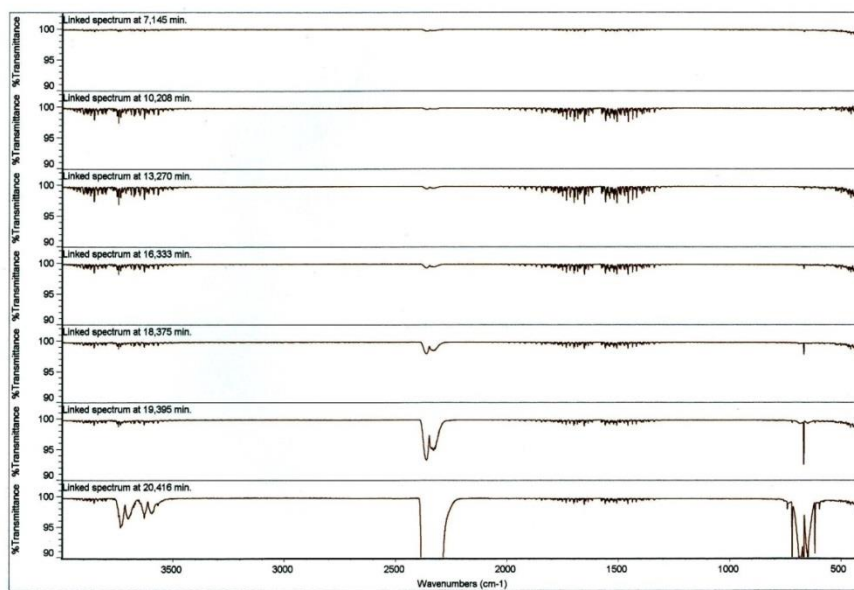


b) Curva de TG en función de la temperatura

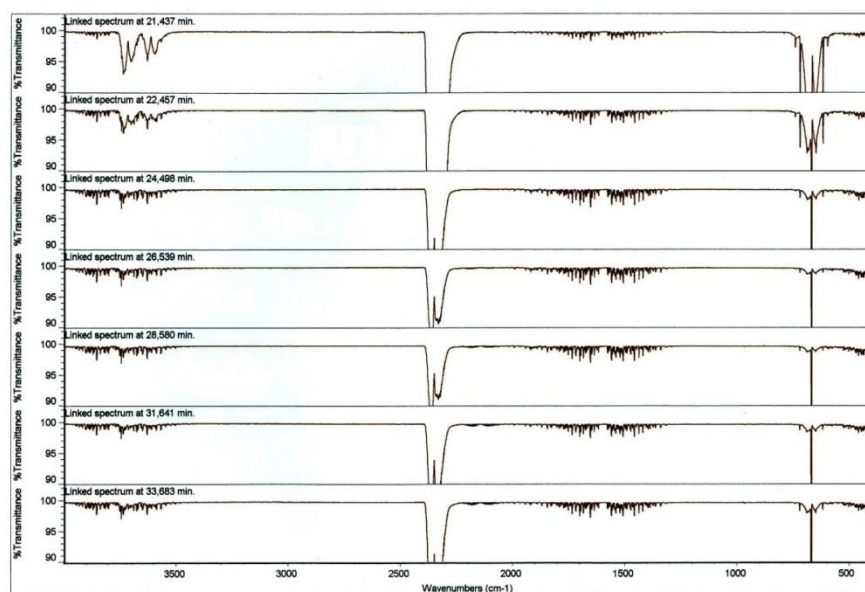


c) Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-4). Espectros seleccionados (5) y patrones de referencia (6)

1)

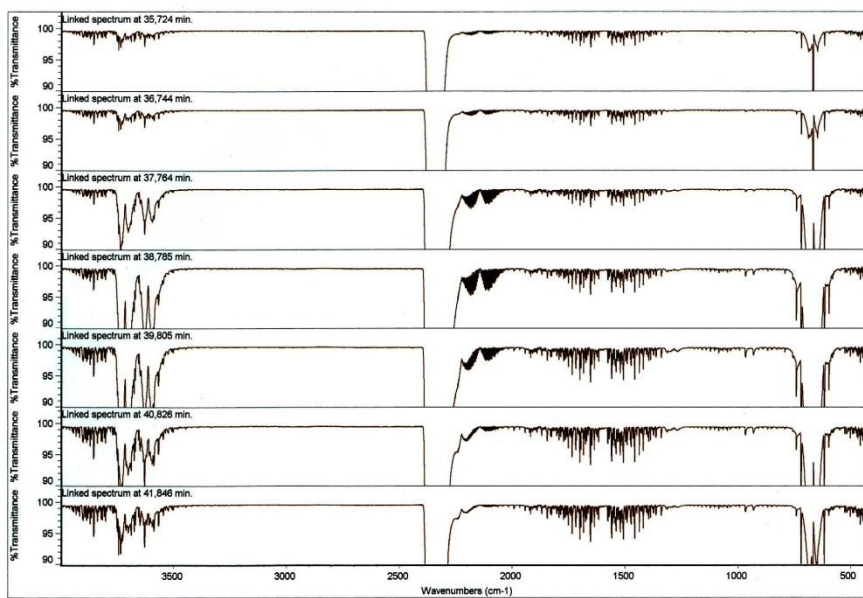


2)

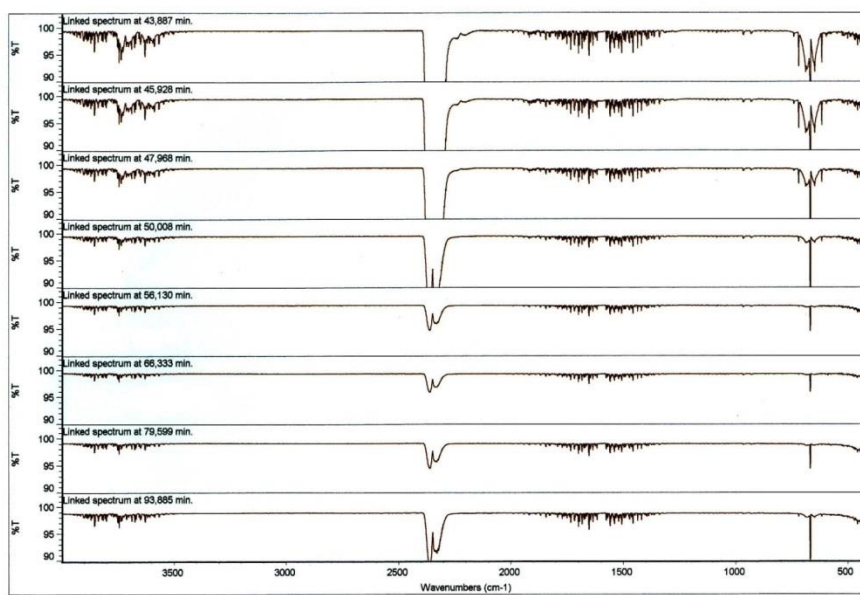


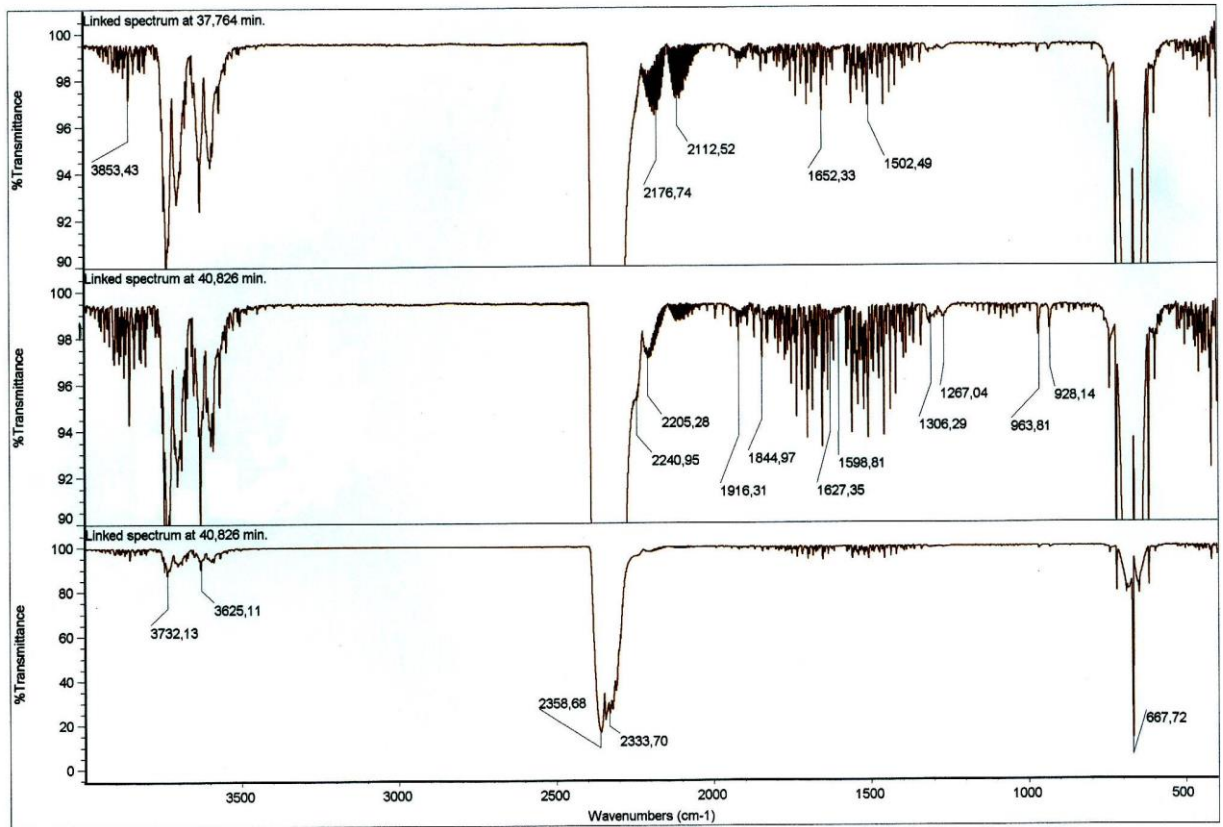


3)

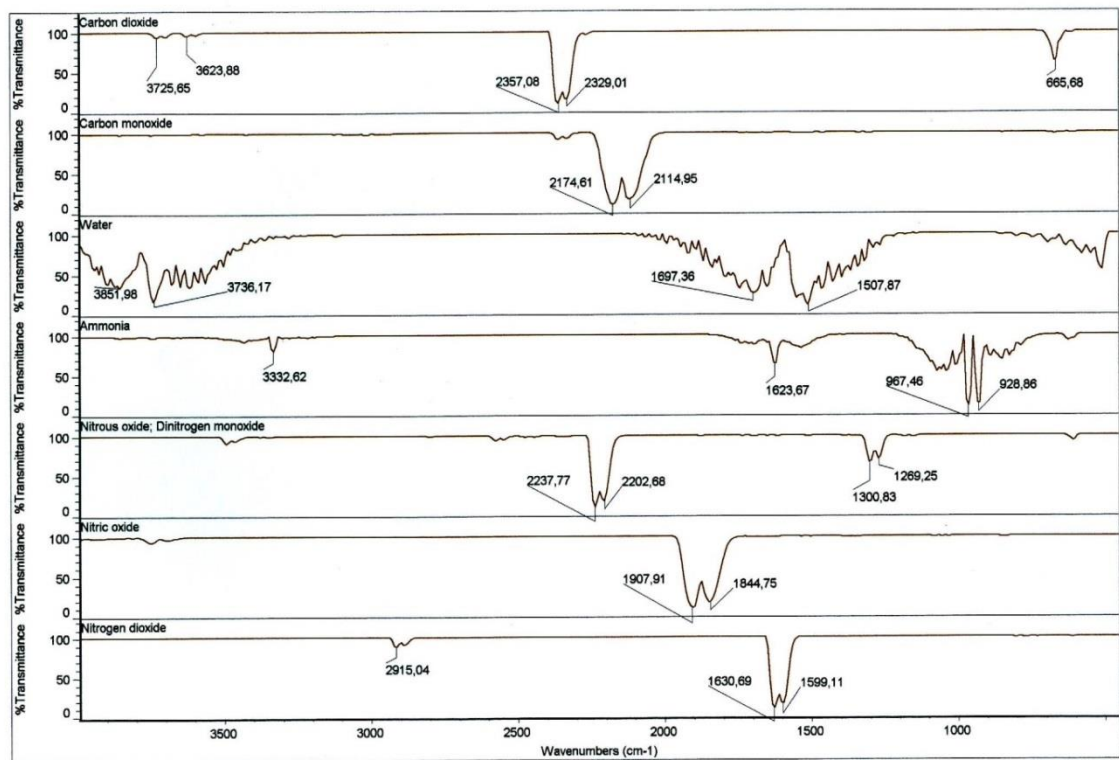


4)





b)



d) Resumen los datos-TG y la interpretación de los resultados.

Etapa/ residuo	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	No. de espectros FT-IR	Pérdida de peso (exp.) %	Pérdida de peso (calc.) %	Gases o residuo
1	40-195	2-16	4	7.187	7.120	2 H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (t)
2	195-335	16-33	9	38.935	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO
3	335-400	33-39	5	31.572	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , NO
4	400-520	39-51	7	5.539	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO, N <sub>2</sub> O
Residuo	~520	51	-	16.73	15.70	CuO

**Compuesto 4N: [Cu(NamIDA)(3Meade)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O.**

*Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N4 y N6. Se trata de un compuesto molecular donde el cobre presenta una coordinación tipo 4+1 con NamIDA en conformación *mer*-NO<sub>2</sub> y el coligando, 3-Metiladenina, 3Meade coordinado por N7 en la restante posición basal, que relega al ligando aqua a la posición apical. El cobre se desplaza 0.099 Å hacia el ligando apical/distal. Siendo el valor de los ángulos trans-basales de coordinación inferiores a 170°, su similitud conduce a un parámetro de Addison  $\tau = 0.01$ , lo que revela la práctica planariedad del entorno basal (figura N5a). La metilación de adenina en N3 tiene dos consecuencias notables. En primer lugar 3Meade carece del protón normalmente en N9 de adenina, que con sus posibilidades tautoméricas, contribuye a su versatilidad como ligando. Por otra parte, ya que la agrupación IDA ofrece oxígenos carboxilato (aceptores de

hidrógeno), en dos posiciones trans del entorno basal, la coordinación de 3Meade por N7 posibilita el refuerzo del enlace Cu-N7 por una interacción intermolecular interligandos de tipo N6-H...O, entre pares de moléculas complejas que apilan sus anillos C-sustituidos de naftilo (figura N5b). Esa interacción, de la que no participa el ligando 3Meade, está cuantificada por los siguientes parámetros  $d_{c-c} = 3.674 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi-\pi} = 3.227 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 28.58^\circ$ . El valor de los ángulos de deslizamiento  $\beta$  y  $\gamma$  próximos a  $30^\circ$  pone de manifiesto la debilidad de esta interacción- $\pi, \pi$ . En el compuesto, se aprecia un refuerzo por la interacción N6-H6...O11:2.826(2)  $\text{\AA}$ ,  $165.3^\circ$ . Ambas moléculas que participan de esta interacción están relacionadas por un centro de inversión. Es interesante, también, notar que la metilación en N3 de adenina, parece excluir a 3Meade de su implicación en interacciones- $\pi, \pi$ , lo que diferencia la estructura de este compuesto de lo observado, a este respecto, en la estructura del compuesto 2N, donde purina y NamIDA se implican en una interacción- $\pi, \pi$ .

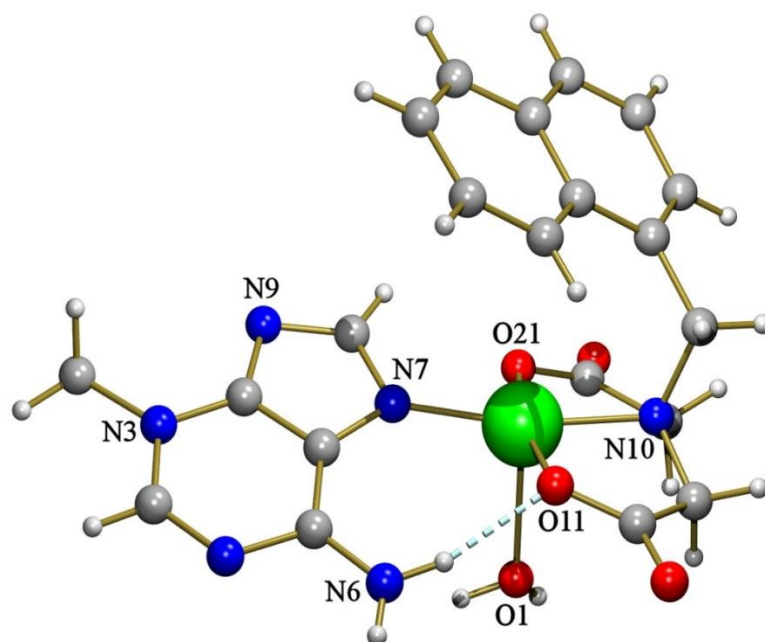
**Tabla N6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(1NamIDA)(3-Meade)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O.**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(21)	1.9450(15)	O(21)-Cu(1)-O(11)	167.86(6)	
Cu(1)-O(11)	1.9552(15)	O(21)-Cu(1)-N(7)	93.29(7)	
Cu(1)-N(7)	1.9787(18)	O(11)-Cu(1)-N(7)	98.79(7)	
Cu(1)-N(10)	2.0222(18)	O(21)-Cu(1)-N(10)	84.72(7)	
Cu(1)-O(1)	2.3797(16)	O(11)-Cu(1)-N(10)	83.20(7)	
		N(7)-Cu(1)-N(10)	168.51(7)	
		O(21)-Cu(1)-O(1)	92.76(6)	
		O(11)-Cu(1)-O(1)	86.67(6)	
		N(7)-Cu(1)-O(1)	98.72(7)	
		N(10)-Cu(1)-O(1)	92.68(6)	

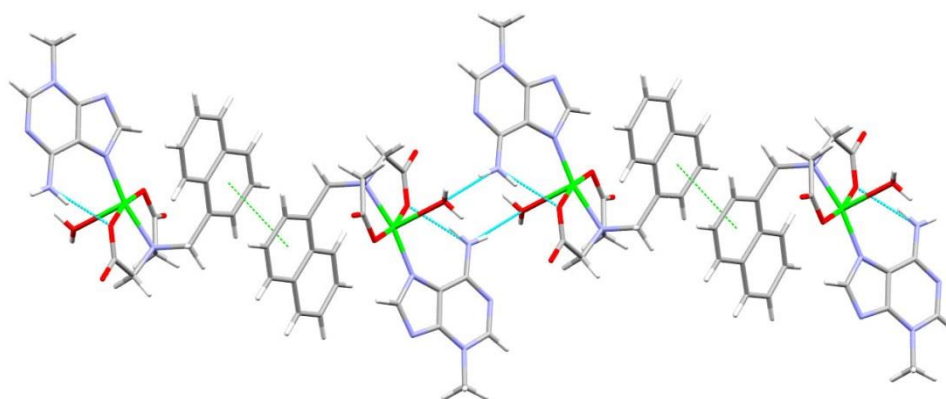
  

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(22)#1	0.90	1.91	2.789(2)	165.2
O(1)-H(1B)...O(3)	0.88	1.75	2.625(2)	173.3
N(6)-H(6A)...O(1)#2	0.84	2.12	2.957(2)	169.8
N(6)-H(6B)...O(11)	0.89	1.95	2.826(2)	165.3
O(2)-H(2A)...O(22)#1	0.91	1.98	2.850(2)	160.7
O(2)-H(2B)...N(1)#2	0.88	2.09	2.967(2)	173.7
O(3)-H(3D)...O(12)#3	0.90	1.84	2.736(2)	170.0
O(3)-H(3E)...O(12)#2	0.83	1.95	2.744(2)	160.4

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



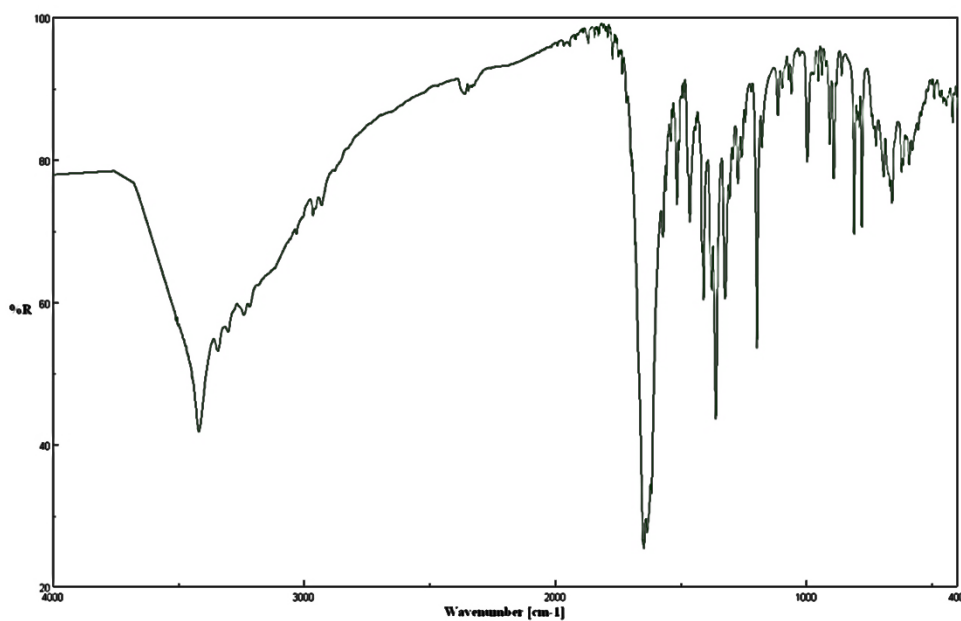
**Figura N5a.** Molécula compleja en la unidad asimétrica del cristal de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(3\text{Meade})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



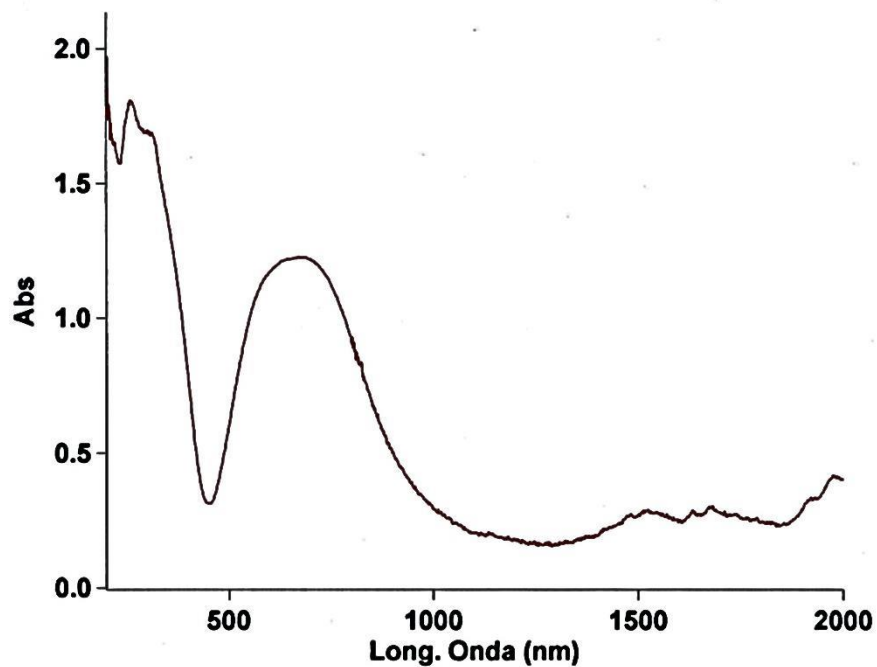
**Figura 5Nb:** Interacción intermolecular interligandos, entre pares de moléculas complejas  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(3\text{Meade})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que apilan sus anillos C-sustituidos de naftilo.

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa y Análisis termogravimétrico)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(3\text{Meade})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

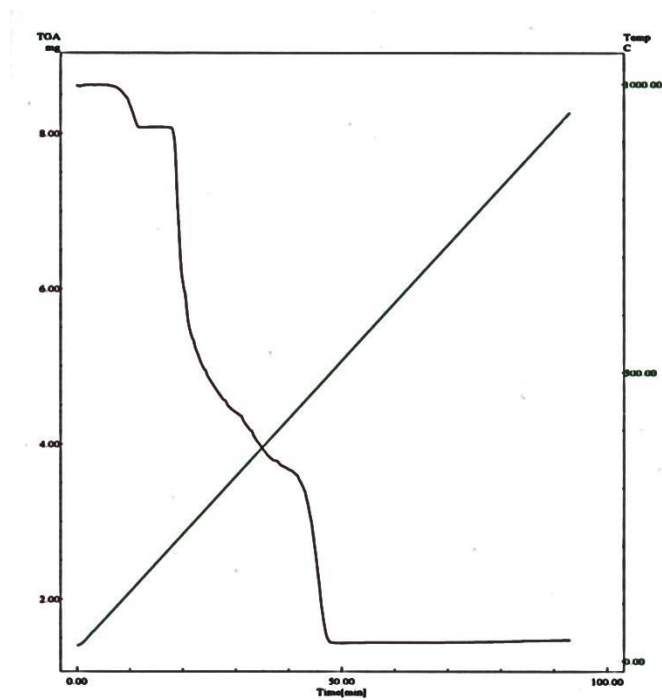


Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(3\text{Meade})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

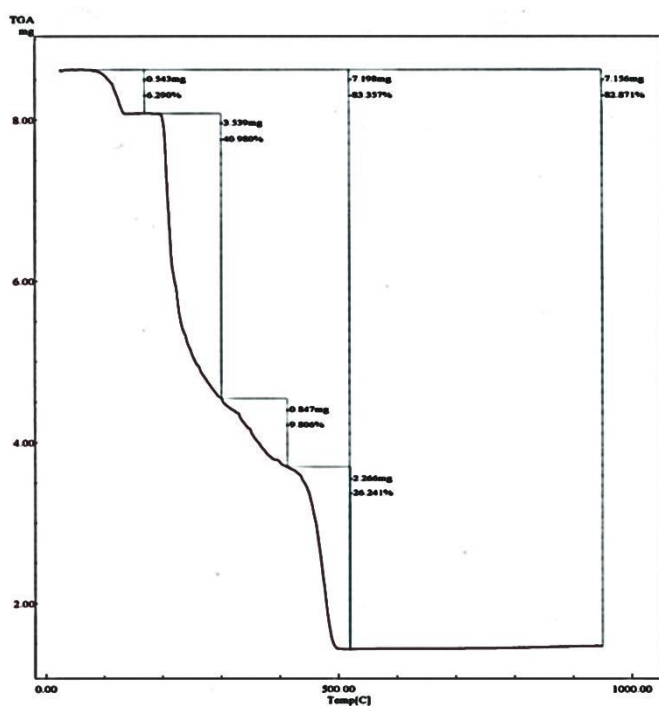


Análisis Termogravimétrico (TG) del compuesto  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(3\text{Meade})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con la identificación de los gases desprendidos durante la pirolisis por espectroscopia FT-IR

a) Curva de TG en función del tiempo



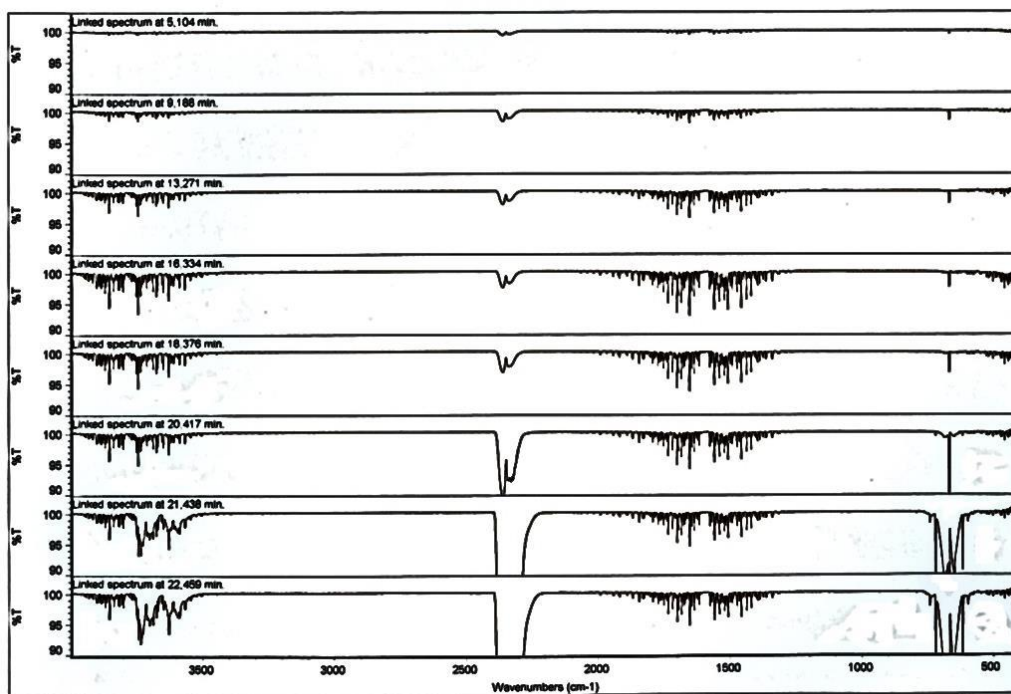
b) Curva de TG en función de temperatura



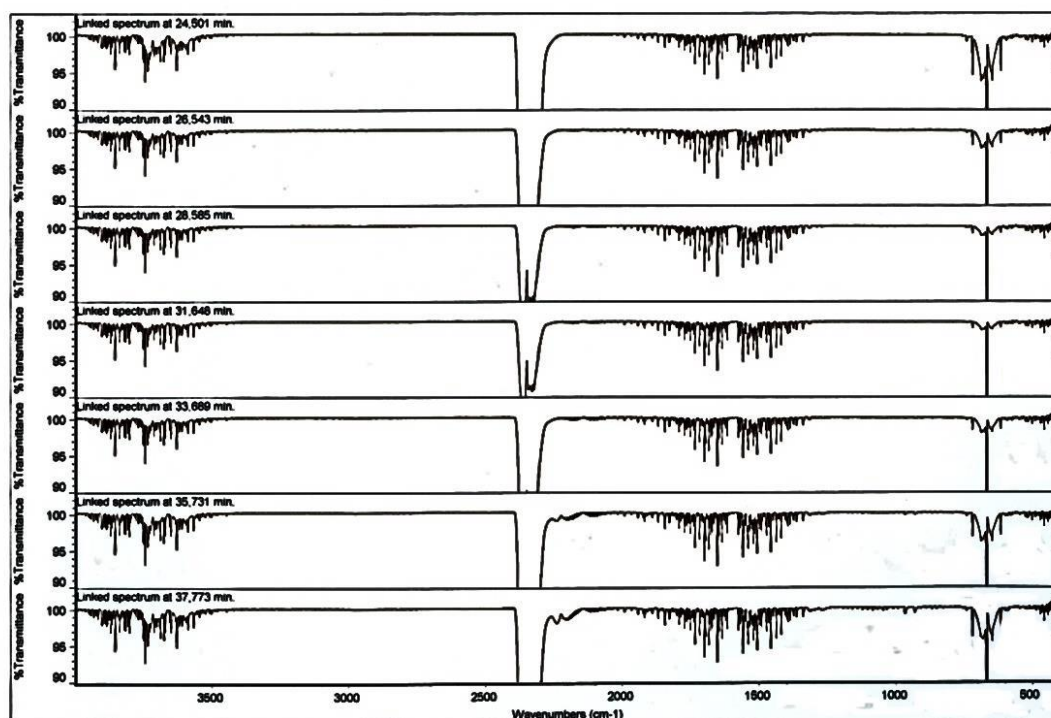


c) Selección de espectros FT-IR de gases emitidos a diferentes tiempos correspondientes a las sucesivas etapas de la descomposición y pirolisis (1-4). Espectros seleccionados (5) y patrones de referencia (6)

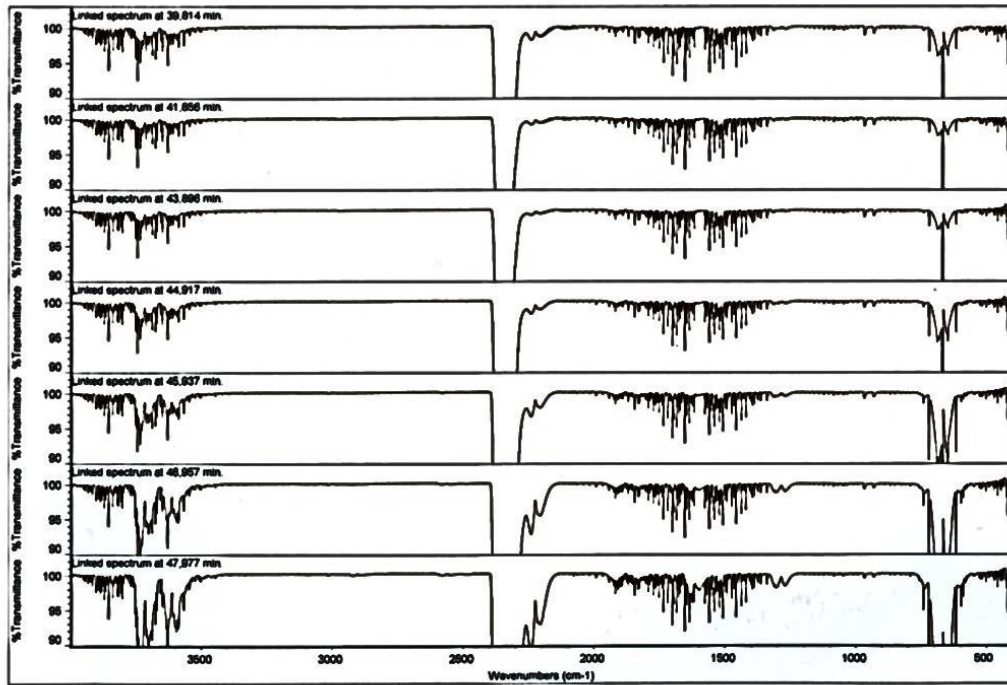
1)



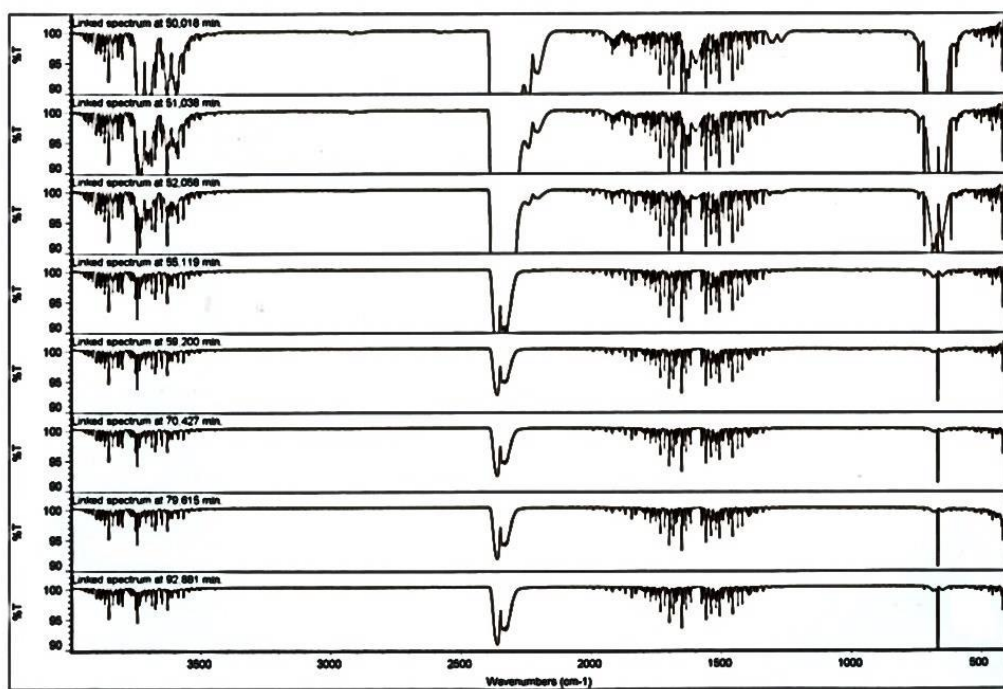
2)



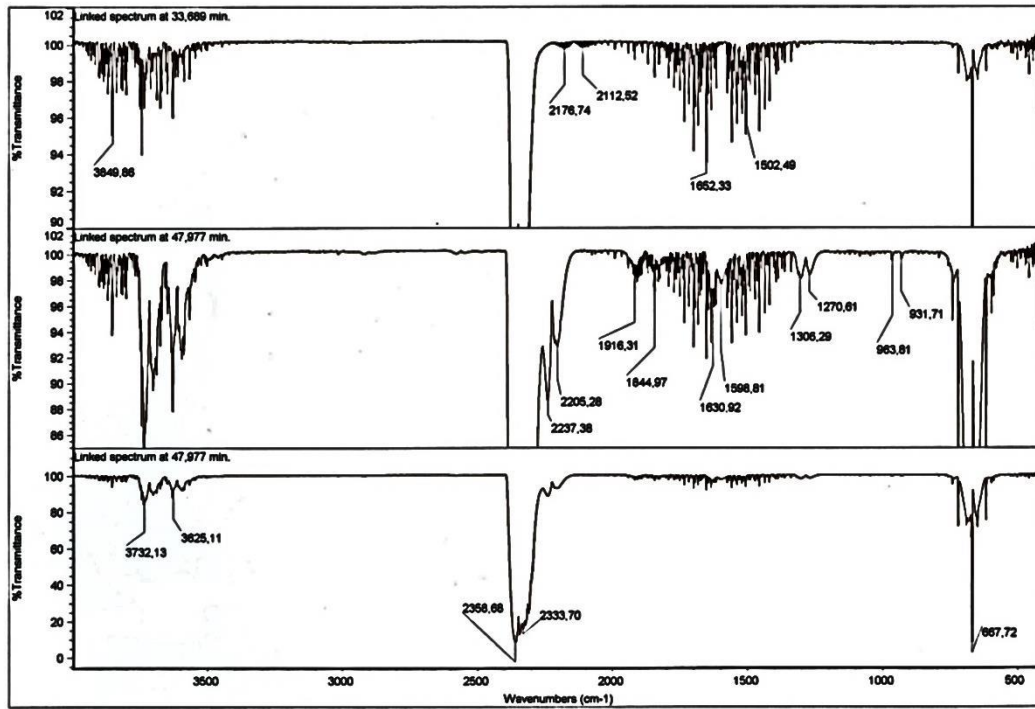
3)



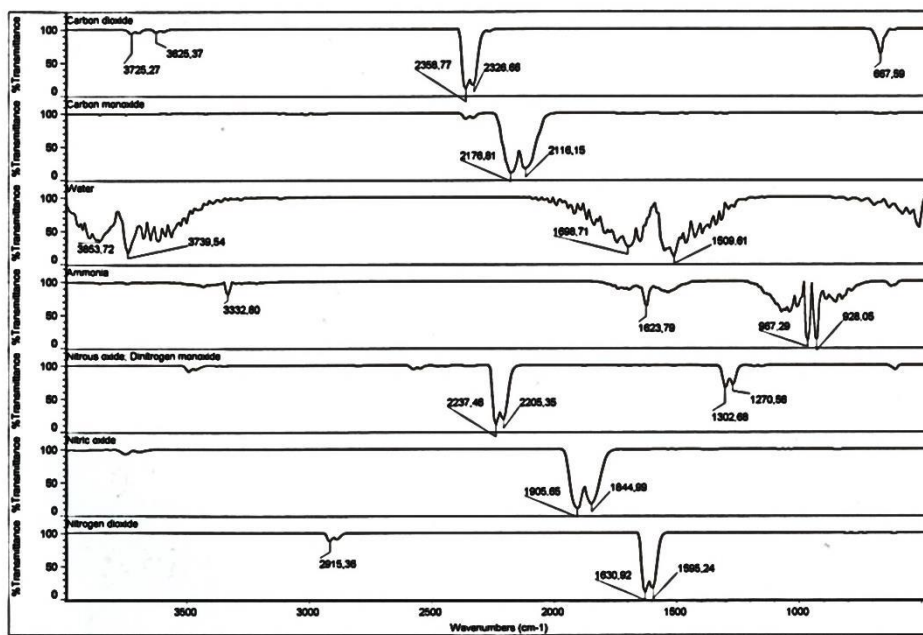
4)



5)



6)



Resumen de los datos-TG y la interpretación de los resultados:

El compuesto descompone en cuatro etapas con la pérdida de las dos moléculas de agua no coordinada al comienzo del proceso. La primera etapa se observa una descarboxilación, mientras que en las restantes se aprecia descarboxilación y pirolisis, con emisión de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, NO, entre otros gases. El compuesto deja un residuo de CuO.

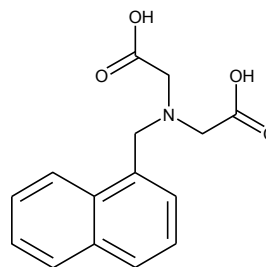
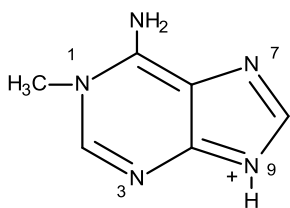
<b>Etapas/ residuo</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (minutos)</b>	<b>No. de espectros FT-IR</b>	<b>Pérdida de peso (exp.) %</b>	<b>Pérdida de peso (calc.) %</b>	<b>Gases o residuo</b>
1	50-180	3-14	3	6.290	6.280	1.8 H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> (t)
2	180-300	14-28	8	40.980	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO(t)
3	300-420	28-39	5	9.806	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , NO
4	420-520	39-52	8	26.241	-	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO(t), NH <sub>3</sub> , NO, N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub>
Residuo	~520	52	-	16.640	15.381	CuO

## Compuesto 5N: [Cu(NamIDA)(H(N9)1Meade)(Cl)]·5H<sub>2</sub>O

### *Estudio Estructural*

Se trata de un compuesto caracterizado de una forma accidental. En la síntesis de este compuesto no se ha usado cloruro, de manera que su fórmula constituyó una inesperada sorpresa. Sin que se haya podido esclarecer, la presencia de cloruro puede atribuirse, a priori, a la aportación de cloruro por el disolvente, agua destilada (¿) o con mayor probabilidad, a la entrada de agua potable, como consecuencia de una bajón gradual de la presión del agua de la red, en la trompa usada para generar vacío. Esto último ha sido observado en algunas ocasiones, por nosotros, con consecuencias muy dispares.

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N4 y N7. En la fórmula de este compuesto, los ligandos son N-(1-naftilmetil)-iminodiacetato (NamIDA), H(N9)1Metiladeninio(H(N9)1Meade<sup>+</sup>) y cloruro:



### **Catión H(N9)1Metiladeninio(1+)**

### **Ácido H<sub>2</sub>NamIDA**

La fórmula estructural del tautómero H(N9)1Meade<sup>+</sup> ofrece dos posibilidades de coordinación, por los nitrógenos N3 y por N7, cuyos enlaces coordinados pudieran ser reforzados por un enlace de hidrógeno intramolecular interligandos, N9-H···O y N6-H···O, respectivamente. El estudio cristalográfico de este compuesto revela que la coordinación se hace por N7 y que, como cabe esperar, el enlace Cu-N7 coopera con el refuerzo intramolecular interligandos N6-H···O (2.730(3) Å, 169.5°) (figura N6a). La coordinación del cobre es tipo 4+1 y relega el cloruro a la posición apical, los datos de los ángulos trans-basales de coordinación conducen a un parámetro de Addison  $\tau = 0.09$ , acorde con una muy escasa distorsión. El plano del ligando catiónico H(N9)1Meade<sup>+</sup> define, con el plano medio basal de coordinación P(1), un ángulo diedro  $\epsilon$  de 38.59°.

Probablemente influenciado por la implicación del ligando catiónico en interacciones intermoleculares, tanto por parte del grupo amino hexocíclico como por N9-H<sup>+</sup>.

**Tabla N7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(1NamIDA)(H1Meade)(Cl)]·5H<sub>2</sub>O.**

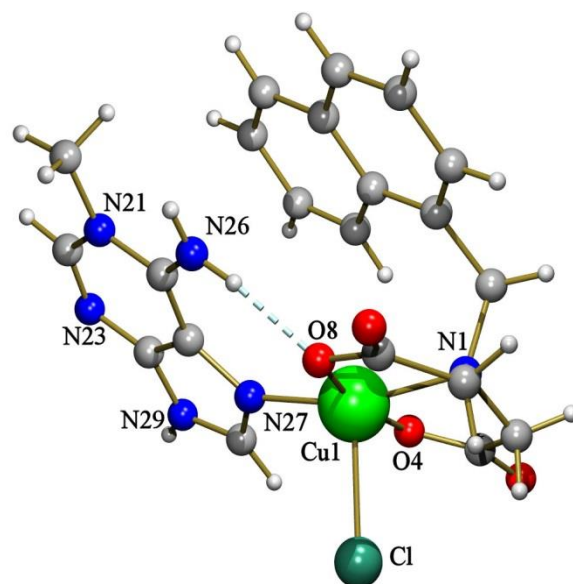
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-Cl(1)	2.5582(8)	O(8)-Cu(1)-O(4)	166.51(9)	
Cu(1)-O(8)	1.9565(19)	O(8)-Cu(1)-N(1)	84.36(9)	
Cu(1)-O(4)	1.985(2)	O(8)-Cu(1)-N(27)	97.33(9)	
Cu(1)-N(1)	2.021(2)	O(4)-Cu(1)-Cl(1)	90.55(6)	
Cu(1)-N(27)	2.005(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	82.72(9)	
O(4)-Cu(1)-N(27)	93.68(9)			
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	96.33(7)			
N(27)-Cu(1)-Cl(1)	102.07(7)			
N(27)-Cu(1)-N(1)	161.30(10)			

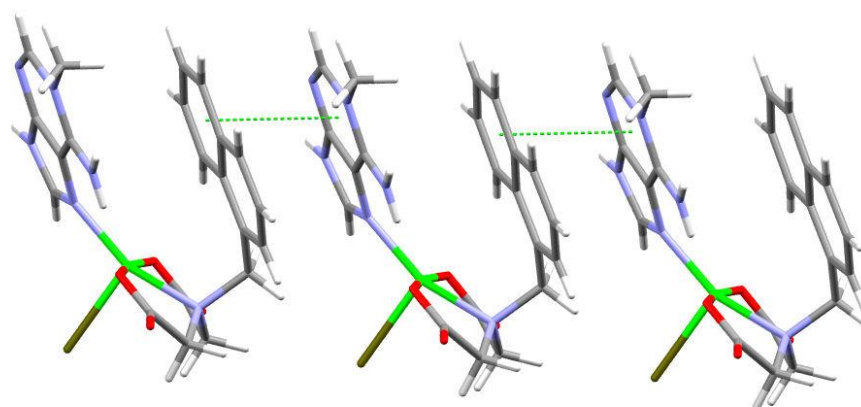
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(11)-H(11B)...O(12)#1	0.87	1.91	2.776(3)	177.4
O(14)-H(14A)...O(11)	0.87	2.00	2.832(3)	159.8
O(14)-H(14B)...O(13)	0.87	1.92	2.776(3)	168.6
O(13)-H(13B)...O(9)	0.87	1.91	2.778(3)	171.2
O(12)-H(12A)...O(9)#2	0.87	1.90	2.762(3)	172.6
O(12)-H(12B)...O(14)	0.87	1.96	2.821(3)	173.0
N(29)-H(29)...O(5)#3	0.88	1.85	2.711(3)	164.8
N(26)-H(26B)...O(8)	0.88	1.86	2.730(3)	169.5

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

En el cristal se forman cadenas multiapiladas, donde se alternan interacciones- $\pi,\pi$  intramoleculares e intermoleculares, siendo estas últimas algo más intensas (figura N6b). Este tipo de interacciones son muy similares a las descritas para el compuesto 2N, que contiene Hpur, en lugar de H(N9)1Meade+ y ligando aqua apical en vez de cloruro. Los parámetros de esta interacción son:  $d_{c-c} = 3.504 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi-\pi} \sim 3.34 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 3.88^\circ$ ,  $\beta$  ó  $\gamma = 17.63^\circ$  ó  $20.21^\circ$ .



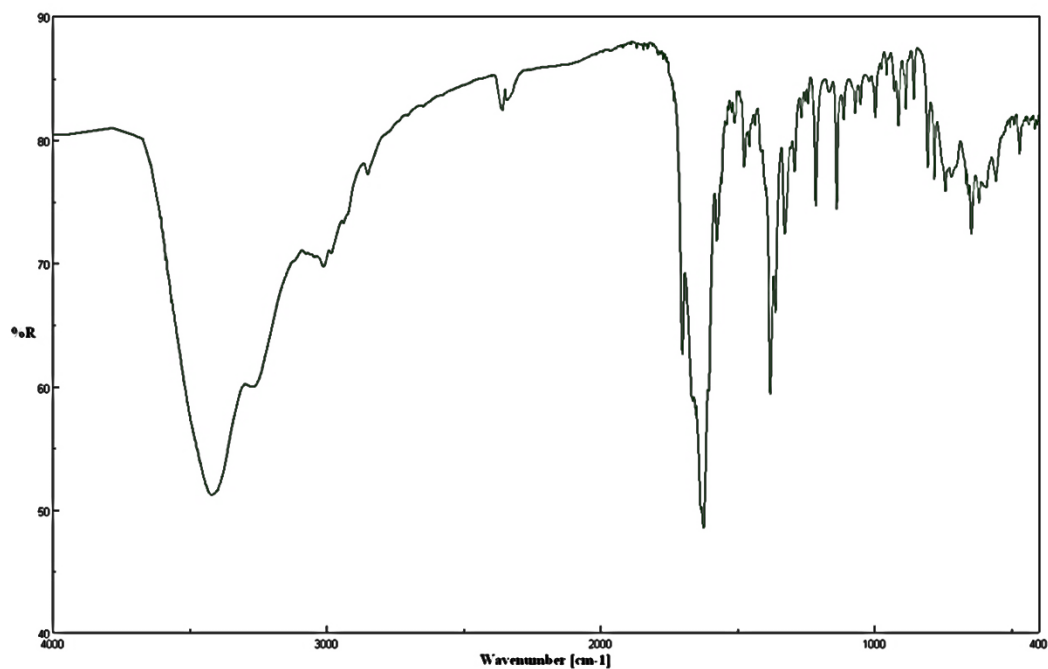
**Figura N6a: Molécula compleja en la unidad asimétrica del cristal**  
**[Cu(NamIDA)(H(N9)1Meade)(Cl)]·5H<sub>2</sub>O.**



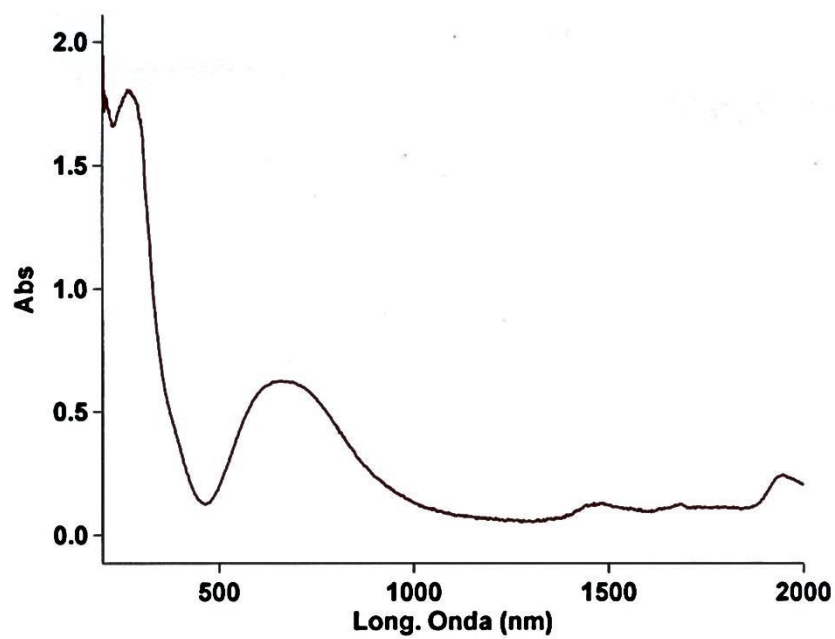
**Figura N6b: Cadenas multiapiladas, donde se alternan interacciones- $\pi,\pi$  intramoleculares e intermoleculares en [Cu(NamIDA)(H(N9)1Meade)(Cl)]·5H<sub>2</sub>O**

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}(\text{N9})1\text{Meade})(\text{Cl})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{H}(\text{N9})1\text{Meade})(\text{Cl})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



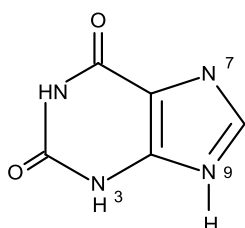


## Compuesto 6N: [Cu(NamIDA)(Hxan)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O

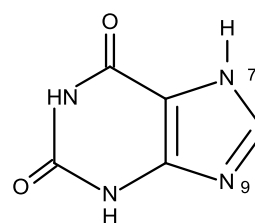
### *Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N8 y N9. En este compuesto, la coordinación del metal es tipo 4+1 con ligando aqua apical. La conformación de NamIDA es *mer*-NO<sub>2</sub> y el ligando Hxan coordina por N9 en forma del tautómero H(N7)xan. El átomo metálico se desplaza del plano basal 0.197 Å, hacia el ligando apical. No obstante los datos trans-basales de coordinación conducen a un parámetro  $\tau=0.10$ , que se corresponde con una moderada distorsión (figura N7a). El ángulo diedro definido por el plano basal de coordinación P(1) y el de xantina es  $\epsilon=34.32^\circ$ . En el cristal se forman cadenas multiapiladas implicando al anillo de cinco átomos de xantina con el anillo de seis átomos sustituido, del ligando NamIDA, de la molécula adyacente (figura N7b). Esta interacción- $\pi,\pi$  intermolecular es bastante intensa, como revela la magnitud de los siguientes parámetros,  $d_{c-c}=3.508$  Å,  $d_{\pi-\pi} \sim 3.4$  Å,  $\alpha = 10.23^\circ$ ,  $\beta$  o  $\gamma = 10.23$  ó  $12.76^\circ$ . Nótese que la implicación del anillo de cinco átomos de xantina parece determinante en que el ángulo diedro entre los anillos apilados sea del orden de  $10^\circ$ .

La información que se tiene de xantina, como ligando, es bastante limitada y ha sido revisada por nosotros en una reciente publicación (ver D.KumarPatel, A. Dominguez-Martin, M. P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, V. M. Nurchi, J. Niclos-Gutierrez, *Coordination Chemistry Review*, 256 (2012) 193-211). La función coordinante de xantina parece incrementarse cuando actúa como anión  $xan^-$ . En tal caso, normalmente, coordina por N7 aunque se conoce un complejo de cobalto (III) donde coordina por N9. Los complejos donde xantina actúa como ligando neutro son aún más limitados. A priori podemos esperar que Hxan actúe con cualquiera de los dos tautómeros siguientes:

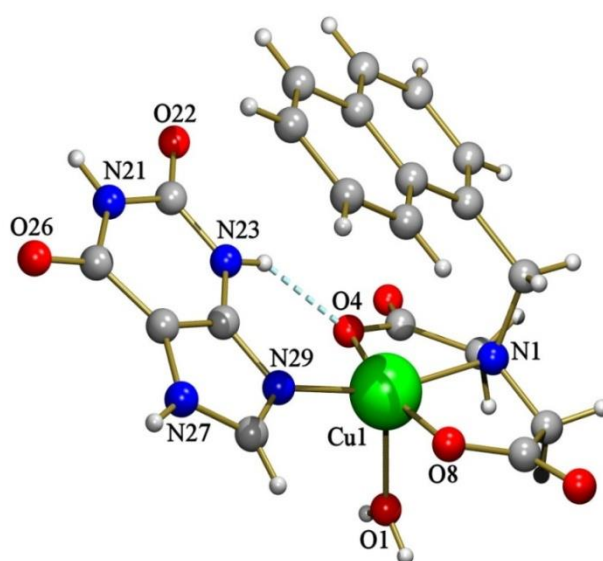


**H(N9)xan**



**H(N7)xan**

El tautómero H(N9) puede coordinar por N7 lo que permitiría al oxígeno hexocíclico O6 para actuar como aceptor de hidrógeno, en un hipotético enlace de hidrógeno intramolecular interligandos. El tautómero H(N7)xan, permitiría la coordinación por N9 y la implicación del enlace N3-H en un refuerzo por enlace de hidrógeno, intramolecular interligandos, con un apropiado aceptor de hidrógeno. Esto es lo que realmente se observa en el compuesto 6N, con un refuerzo N7-H...O(carb. coord.) = 2.967 (3) Å, 170.8°. Y este mismo comportamiento se ha establecido para los tres compuestos, descritos con anterioridad, donde se coordina xantina neutra. Se trata de YAHRUU [Cu(H(N7)xan)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], donde el refuerzo es N3-H...O(NO<sub>3</sub>(apical), YAHSAB [Cu(H(N7)xan)<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> con refuerzo N3-H...Cl(apical) e YAHSEF [Zn(H(N7)xan)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>], un compuesto de tipo tetraédrico con refuerzo N3-H...Cl.



**Figura N7a:** Unidad asimétrica de [Cu(NamIDA)(Hxan)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O

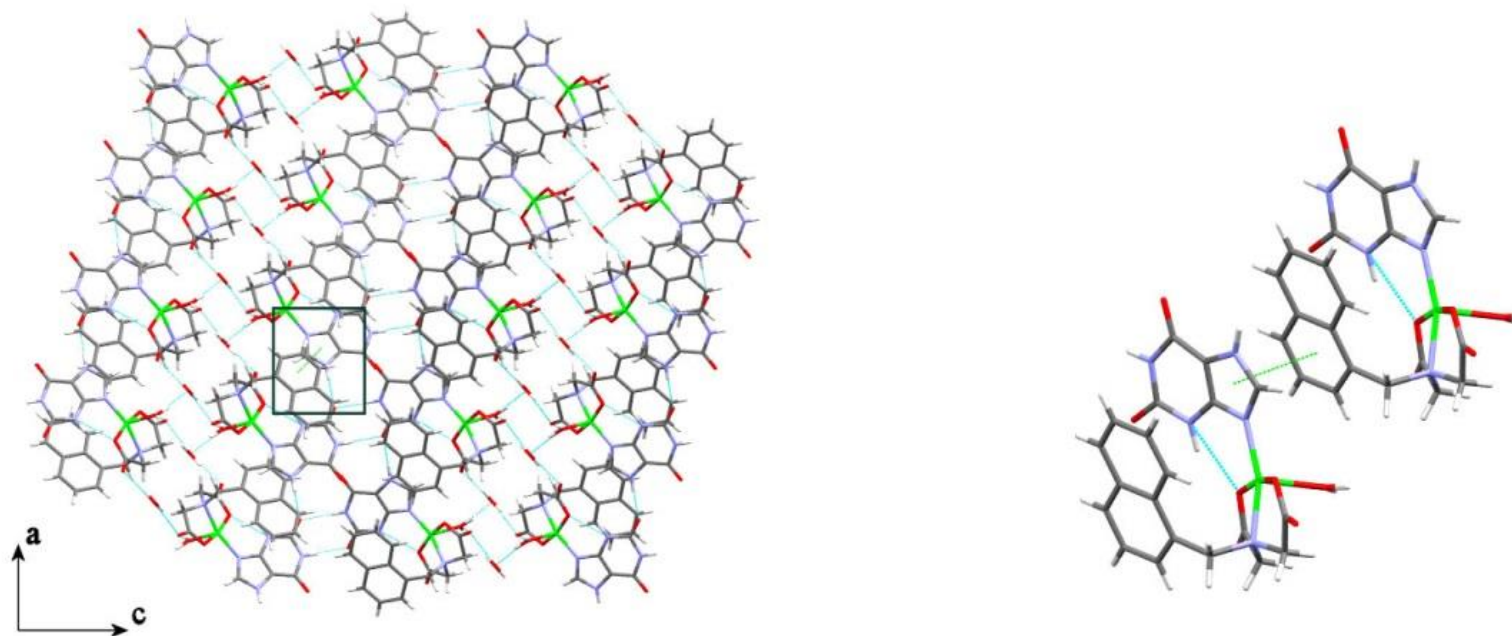


Figura N7b: Cadenas multiapiladas implicando al anillo de cinco átomos de xantina con el anillo de seis átomos sustituido, del ligando NamIDA, de la molécula adyacente, en  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hxan})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Tabla N8. Datos del cristal y de la resolución y refinamiento estructural de los compuestos 6N y 7N**

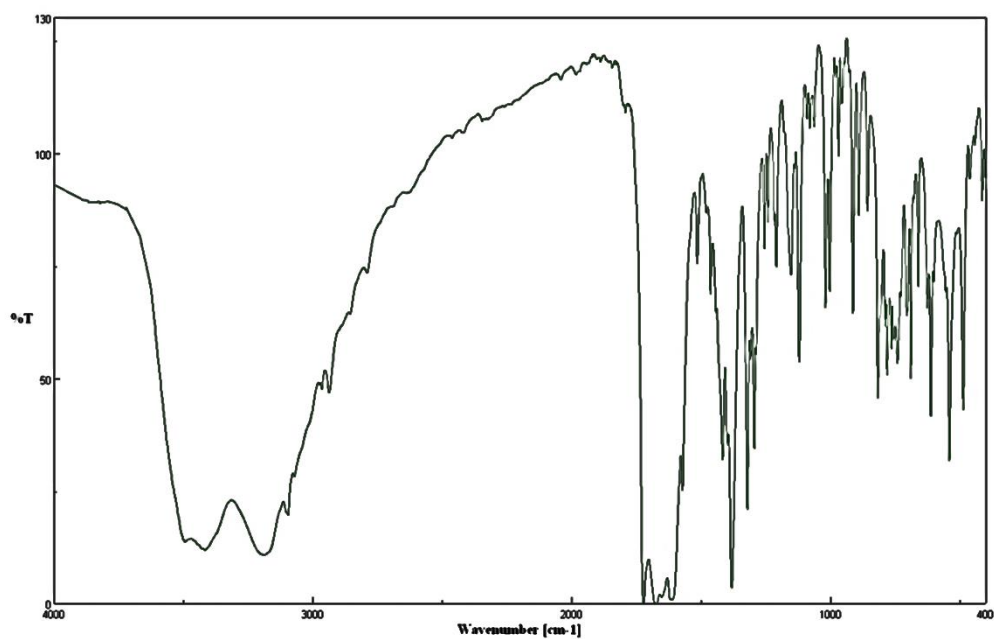
Compuesto	6N	7N
Fórmula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>5</sub> O <sub>9.50</sub>
Peso molecular	522.96	552.00
Temperatura (K)	298(2)	298(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.710673
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c
<i>a</i> (Å)	14.0600(9)	20.3697(15)
<i>b</i> (Å)	7.3051(5)	9.8774(6)
<i>c</i> (Å)	40.9394(19)	25.3685(16)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	107.095(2)	112.635(2)
$\gamma$ (°)	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4019.1(4)	4711.0(5)
<i>Z</i>	8	8
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	1.729	1.557
Coefficiente de Absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.151	0.991
<i>F</i> (000)	2151	2288
Datos / restricciones / Parámetros	3638 / 0 / 307	4250 / 0 / 321
Bondad del ajuste sobre F <sup>2</sup>	0.987	1.123
Índice R finales [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0752	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1368
Mayores diferencias entre pico y hueco (e.Å <sup>-3</sup> )	0.315 y -0.296	0.537 y -0.587

**Tabla N9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(1NamIDA)(Hxan)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O.**

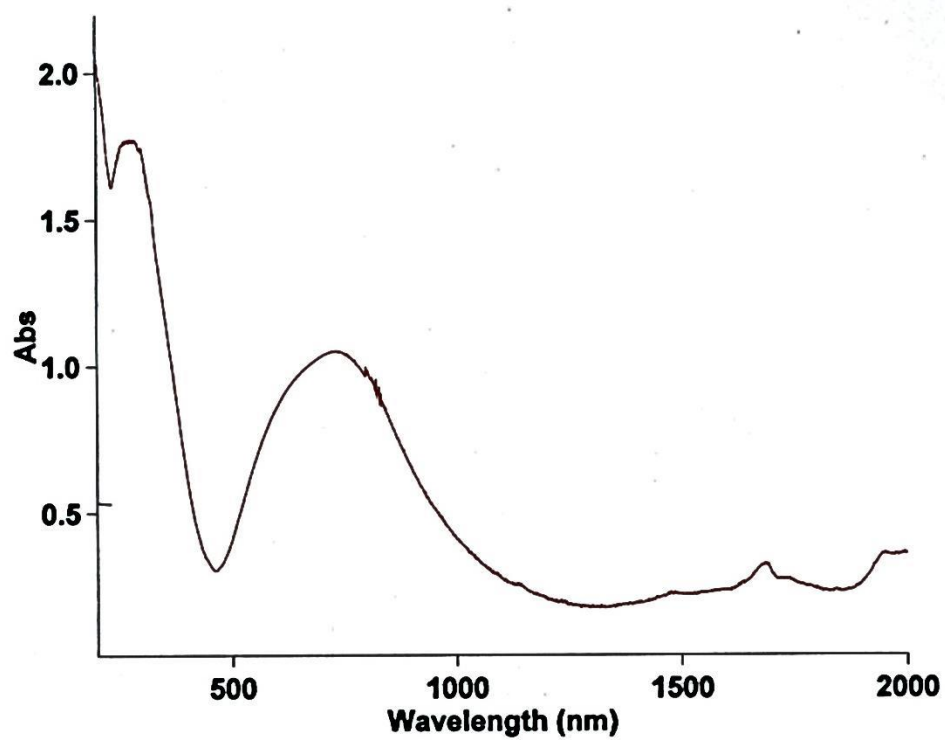
Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(8)	1.9578(16)	O(8)-Cu(1)-O(4)	167.41(7)	
Cu(1)-O(4)	1.9614(16)	O(8)-Cu(1)-O(4)	167.41(7)	
Cu(1)-N(29)	1.9874(19)	O(8)-Cu(1)-O(4)	167.41(7)	
Cu(1)-N(1)	2.0064(19)	O(8)-Cu(1)-O(4)	167.41(7)	
Cu(1)-O(1)	2.2673(18)	O(8)-Cu(1)-O(4)	167.41(7)	
O(8)-Cu(1)-O(4)	167.41(7)			
O(8)-Cu(1)-N(29)	97.03(7)			
O(4)-Cu(1)-N(29)	94.01(7)			
O(8)-Cu(1)-N(1)	83.38(7)			
O(4)-Cu(1)-N(1)	84.23(7)			
N(29)-Cu(1)-N(1)	161.39(8)			
O(8)-Cu(1)-O(1)	93.84(7)			
O(4)-Cu(1)-O(1)	88.82(7)			
N(29)-Cu(1)-O(1)	106.31(8)			
N(1)-Cu(1)-O(1)	92.20(7)			
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2)#1	0.87	1.86	2.715(3)	170.7
O(1)-H(1B)...O(9)#2	0.87	2.06	2.921(3)	170.8
O(2)-H(2A)...O(5)#3	0.95	1.90	2.836(3)	169.3
O(2)-H(2B)...O(9)#4	0.89	2.00	2.873(3)	163.6
N(21)-H(21)...O(22)#5	0.88	2.07	2.948(3)	174.6
N(23)-H(23)...O(4)	0.91	1.95	2.727(2)	142.5
N(27)-H(27)...O(22)#6	0.87	2.11	2.967(3)	170.8
#1 -x+1, -y+1, -z+1	#2 x, y-1, z	#3 -x+1/2, -y+1/2, -z+1		
#4 x, y, z+1	#5 -x+1, y, -z+1/2	#6 x+1/2, y+1/2, z		

*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hxan})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



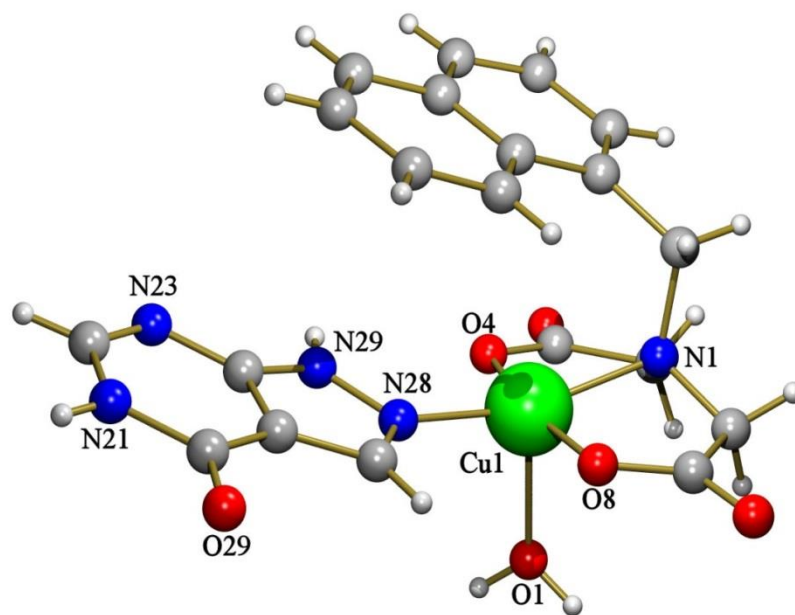
Espectro electrónico de  $[\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hxan})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



## Compuesto 7N: [Cu(NamIDA)(Hapol)(H<sub>2</sub>O)]·3.5H<sub>2</sub>O.

### *Estudio Estructural*

Los resultados del estudio estructural de este compuesto se resumen en las tablas N7 y N10. Se trata de un compuesto molecular donde el coligando nitrogenado es un isómero de hipoxantina con la que se relaciona mediante la translocación del nitrógeno 7 (N7) con el carbono 8 (C 8) de esta última nucleobase púrica. En el nuevo complejo la coordinación es de tipo 4+1 y contiene agua como ligando apical. El alopurinol (Hapol) se coordina por su dador N8, usando el tautómero H(N9)apol (figura N8). La estructura de esa nucleobase se conoce desde 1972 y se corresponde con esta tautómero (HLOPUR). En el complejo que nos ocupa, el átomo de cobre se desplaza 0.158 Å hacia el ligando aqua apical, los valores de los ángulos trans-basales de coordinación conducen a un parámetro de Addison  $\tau = 0.14$ , la coordinación del alopurinol por su dador N8 no permite interacción intramolecular interligandos. El ángulo diedro entre el plano medio basal de coordinación y el de Hapol es  $\epsilon = 24.38^\circ$ . El modo de coordinación de la forma neutra de Hapol se ha establecido previamente para compuestos de la forma [M(H(N9)apol)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)] M = Co, Ni, Cu, Zn y Cd y también [M(H(N9)apol) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>].



**Figura N8:** Estructura del complejo en la unidad asimétrica de [Cu(NamIDA)(Hapol)(H<sub>2</sub>O)]·3.5H<sub>2</sub>O.

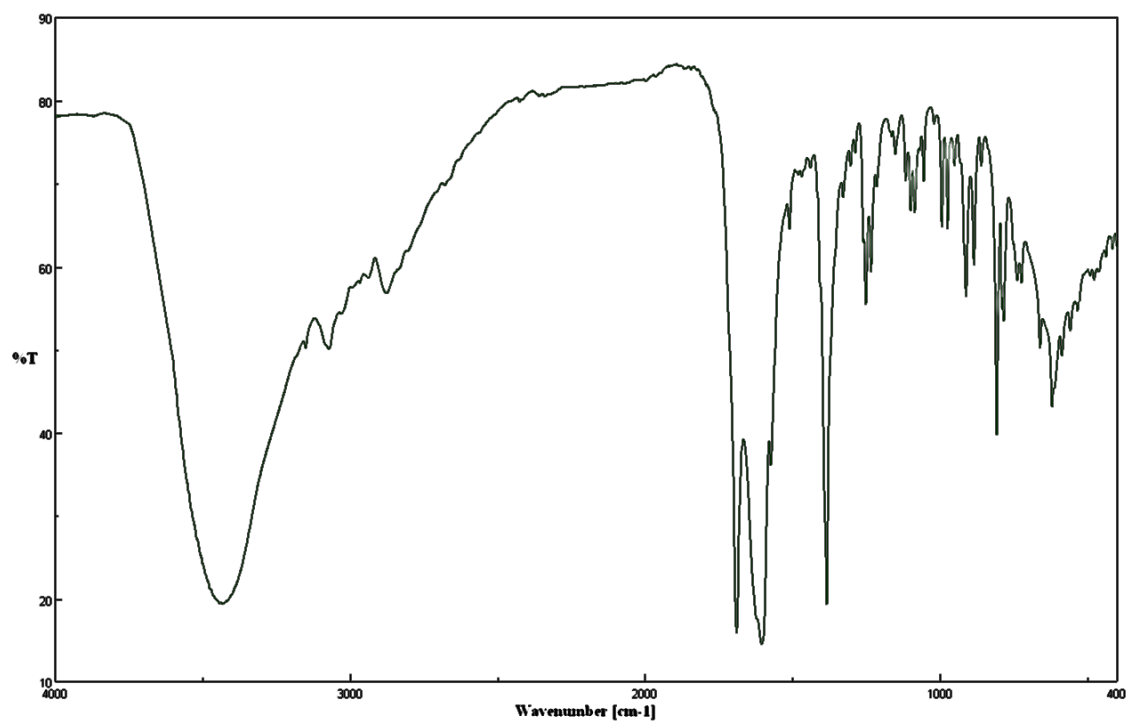
**TablaN10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace y datos relativos a enlaces de hidrógeno en el compuesto [Cu(1NamIDA)(Hapol)(H<sub>2</sub>O)]·3.5H<sub>2</sub>O.**

Longitudes		Ángulos		
Cu(1)-O(4)	1.9322(19)	O(4)-Cu(1)-O(8)	169.43(8)	
Cu(1)-O(8)	1.947(2)	O(4)-Cu(1)-N(28)	97.81(9)	
Cu(1)-N(28)	1.961(2)	O(8)-Cu(1)-N(28)	92.66(9)	
Cu(1)-N(1)	1.998(2)	O(4)-Cu(1)-N(1)	85.51(8)	
Cu(1)-O(1)	2.281(2)	O(8)-Cu(1)-N(1)	84.13(9)	
N(28)-Cu(1)-N(1)	161.05(10)			
O(4)-Cu(1)-O(1)	84.25(9)			
O(8)-Cu(1)-O(1)	95.56(10)			
N(28)-Cu(1)-O(1)	98.68(10)			
N(1)-Cu(1)-O(1)	100.22(9)			
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(29)#1	0.87	1.88	2.716(3)	163.5
O(1)-H(1B)...O(11)#2	0.81	2.05	2.818(4)	160.5
N(21)-H(21)...O(10)	0.80	1.96	2.758(4)	173.2
N(29)-H(29)...N(23)#3	0.90	2.03	2.909(3)	164.8
O(12)-H(12A)...O(9)#4	0.98	1.84	2.735(3)	149.0
O(13)-H(13A)...O(5)#5	0.85	1.96	2.808(4)	179.9
O(13)-H(13B)...O(12)#6	0.85	1.92	2.770(4)	179.9
O(11)-H(11A)...O(9)#7	0.85	2.16	3.005(4)	179.7
O(11)-H(11B)...O(5)#3	0.85	2.05	2.905(4)	179.4
O(10)-H(10A)...O(13)#8	0.85	1.92	2.766(4)	178.6
O(10)-H(10B)...O(11)	0.85	2.04	2.893(5)	178.7
#1 -x+1, -y, -z+1	#2 x, y-1, z	#3 -x+3/2, -y+1/2, -z+1	#4 -x+1, y+1, -z+3/2	#5 x, y+1, z
#6 x+1/2, y-1/2, z	#7 -x+1, -y+1, -z+1	#8 x-1/2, -y+3/2, z-1/2		

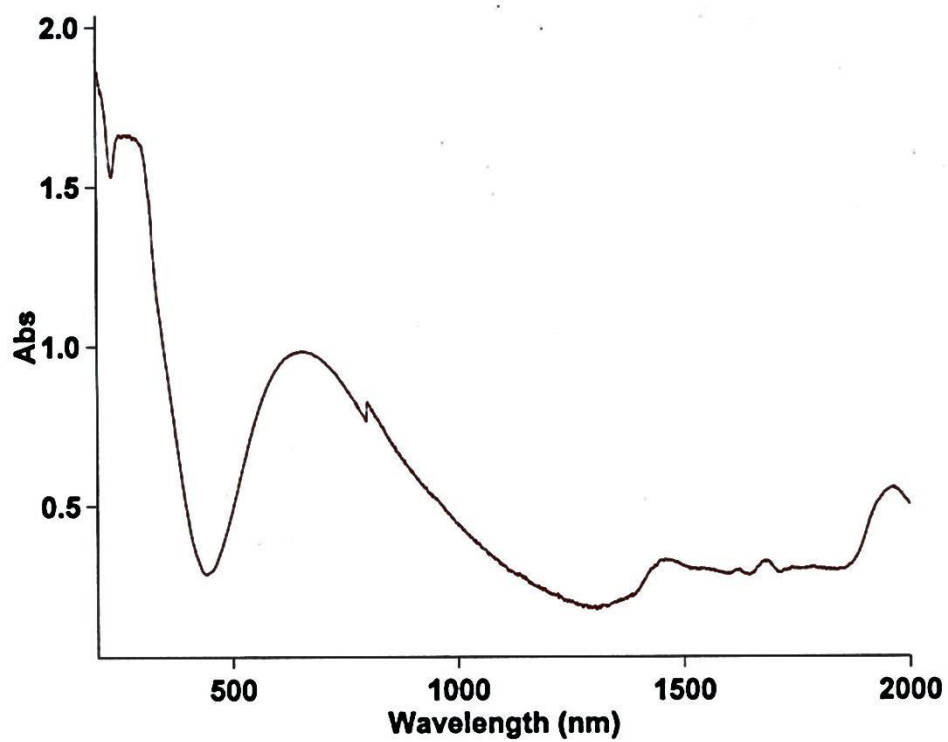


*Propiedades (FT/IR y Reflectancia difusa)*

Espectro FT-IR de  $\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hapol})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ .



Espectro electrónico de  $\text{Cu}(\text{NamIDA})(\text{Hapol})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ .



## 6.2. Cocrystalización de moléculas mononuclear y metalacíclo-trinuclear desde una disolución acuosa de cobre(II) conteniendo NamIDA y 2,4-diaminopirimidina como coligandos.

Recientemente se ha preparado un compuesto donde cocrystalizan unidades mono- y trinucleares del quelante NamIDA con 2,4-diaminopiridina (2,4-dapyd). La unidad asimétrica contiene la unidad trinuclear metalacíclica, un complejo mononuclear y siete moléculas de agua. El estudio de este compuesto ha motivado la preparación de un manuscrito remitido a y **pre-aceptado** en *Crystal Growth and Design*. En la actualidad, se encuentra aceptado con algunas revisiones a realizar. Por su interés con la presente Tesis, en lo que sigue, se reproduce la publicación .

### Cocrystallization of mononuclear and trinuclear metallacycle molecules from an aqueous mixed-ligand copper(II) solution.

H. El Bakkali<sup>a</sup>, D. Choquesillo-Lazarte<sup>b</sup>, A. Domínguez-Martín<sup>a</sup>, M. Inmaculada Pérez-Toro<sup>a</sup>, L. Lezama<sup>c</sup>, J. M. González-Pérez<sup>a</sup>, A. Castiñeiras<sup>d</sup>, J. Niclós-Gutiérrez<sup>a\*</sup>.

<sup>a</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, 18071 Granada, Spain;*

<sup>b</sup> *Laboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT, CSIC-University of Granada, Avenida de las Palmeras 4, 18100 Armilla (Granada), Spain;*

<sup>c</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country, E-48080 Bilbao, Spain;*

<sup>d</sup> *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain.*

*Supporting Information available*

---

**ABSTRACT:** The compound  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-NamIDA})(2,4\text{-dapyd})]_3 \cdot 3[\text{Cu}(\text{NamIDA})(2,4\text{-dapyd})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$  (NamIDA = N-(1-naphthylmethyl)iminodiacetate(2-) chelator and 2,4-dapyd = 2,4-diaminopyrimidine) is a spontaneous cocrystal with mononuclear and trinuclear metallacycle complex molecules, where extensive intermolecular H-bonds play a key role.

---

For a long time, cocrystallization has been observed as a more or less fortuitous phenomenon in crystal structures. This is the case with the unexpected presence in crystal lattices of the highly water soluble sodium perchlorate (an anticipated ‘by-product’ in the synthesis of many metal complexes<sup>1,2</sup>) as well as the fortuitous<sup>3</sup> or unintended<sup>4</sup> cocrystallization of diethyl phthalate (an additive in the denaturated ethanol used as solvent<sup>3,4</sup>). For instance, our research group recently reported the cocrystallization of diethyl phthalate in the crystal lattice of a ternary copper(II) complex<sup>5</sup>. In contrast, the pharmaceutical industry views cocrystallization processes as a useful tool to improve control of drug pharmacokinetics<sup>6</sup>. A great effort is currently being made to achieve the rational design of cocrystals in order to improve specific physical and/or chemical properties of solid phases containing two or more chemical components. A variety of strategies such as co-grinding, co-precipitation, growth from mother

liquors, melt and slurry have been used to explore cocrystal growths<sup>7,8</sup>. Spontaneous cocrystallization using solid components has been related to separate pre-milling of components and interparticle contact areas<sup>9</sup>. In addition, the release of lattice water was found to favor water mediated cocrystal formation with appropriate components, enhancing the key role of H-bond in these mixed lattices. In 2002, the cocrystallization of a discrete complex molecule and an extended polymeric structure was reported<sup>10</sup>. The self-assembly of two very different supramolecular topologies in a single crystal lattice has also been shown by Cohen et al.<sup>11</sup>. The latter compound is a mixed-ligand copper(II) complex with a bis(trifluoromethyl)-substituted acetylacetonate chelator (hfacac) and a dipyrromethane bridging ligand having a pendant 4-pyridyl moiety (dipyrrin). The formation of a self-complementary 1D zigzag chain was anticipated. However, the crystal is built by discrete hexanuclear metallacycle units and extended double-helical coordination polymers. Interestingly, both supramolecular motifs involve the apical coordination of the N-meso-pyridyl donor of dipyrrin to a neighboring copper(II) centre. The metallacycles are face-to-face and stack along the *a* crystal axis generating channels that can be empty or partially filled by solvent molecules. The helicates run parallel to the metallacycle pillar covering it in such a way that the CF<sub>3</sub> groups from hfacac ligands in the

metallacycle and the helicates are interdigitated leading to their self-aggregation in this unique crystal lattice. Hence Cohen et al.<sup>11</sup> proposed that the aggregation of the fluorine substituent is the key feature for the aggregation of both supramolecular motifs. Gupta et al.<sup>12</sup> reported Ni(II) and Cu(II) complexes with a potential tetradentate bis-(pyrrolicarboxamide) ligand (H<sub>4</sub>L1) able to produce mononuclear [M(L1)]<sup>2-</sup> and binuclear [M(HL1)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> complexes as well as the corresponding Cu(II) cocrystal with formula (Et<sub>4</sub>N)<sub>6</sub>[Cu(L1)]<sub>2</sub>[Cu<sub>2</sub>(HL1)]<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O. The authors observe that the presence of a small amount of water during the synthesis was crucial to obtain the cocrystal which exhibits an extensive H-bonded network where monomer, dimer and water molecules were involved. In 2013, Mohanta et al.<sup>13</sup> reported the crystal structure of the hetero-bimetallic compound [Cu<sup>II</sup>(μ<sub>2</sub>-L2)Cd<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>(MeOH)]·[Cu<sup>II</sup>(MeOH)(μ<sub>2</sub>-L2)Cd<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>] (where H<sub>2</sub>L2 = N,N'-ethylene-bis(3-methoxysalicylaldehyde)), a cocrystal that contains two coordination isomers.

This study reports the synthesis, structure and properties of [Cu(μ<sub>2</sub>-NamIDA)(2,4-dapyd)]<sub>3</sub>·3[Cu(NamIDA)(2,4-dapyd)(H<sub>2</sub>O)]·21H<sub>2</sub>O (1<sup>‡</sup>, NamIDA = N-(1-naphthylmethyl)iminodiacetate(2-) ion and 2,4-dapyd = 2,4-diaminopyrimidine). It crystallizes in the trigonal R-3 space group and consists of a hydrated cocrystal of trinuclear metallacycle and

mononuclear complex molecules (Figure 1). The asymmetric unit contains one third of the metallacycle unit, one mononuclear complex and seven water molecules. The copper(II) atom of the mononuclear molecule (Figure 1-b) exhibits a usual square base pyramidal coordination, type 4+1. The centrosymmetric metallacycle (Figure 1-a) is built by three μ<sub>2</sub>-syn,anti-carboxylate bridges involving one acetate arm from each NamIDA chelator. The molecular topology of these trimers remembers those of cyclodextrins and defines head-to-tail oriented basket-shaped micro-channels with a diameter from 3.8 to 6.9 Å. Again, the copper(II) centers exhibit a 4+1 coordination. The Addison-Reedijk parameters of both metallic centers ( $\tau = (\delta - \epsilon) / 60$ ) with  $\delta$  and  $\epsilon$  being the trans-basal coordination angles) have low and similar values (0.089 and 0.046 for the monomer and the metallacycle, respectively). Hence, the coordination surrounding of both copper(II) centers is best described as elongated square-base pyramidal polyhedra, with a very small distortion towards the square basal sets of donor atoms. The internal stabilities of both mononuclear complex and metallacycle are reinforced by close similar intramolecular interligand H-bonds, linking the 2-amino group of 2,4-dapyd and a coordinated O-carboxylate acceptor from the NamIDA ligand: N62-H62B···O43 (2.749(5) Å, 149.4°) and N32-H32A···O13 (2.788(5) Å, 148.7°), respectively.

But these intramolecular interactions seem not play a key role in the observed cocrystallization. Trinuclear metallacycles are H-bonded to each other in 2D-frameworks, parallel to the *ab* plane of the crystal lattice generating decorated hydrophobic pores (see SI) because of the bicyclic aromatic moieties of the flexible NamIDA N-(aryl-alkyl) arm. These pores build channels in the crystal lattice (see SI).

On the other hand, mononuclear molecules are H-bonded involving 2,4-dapyd amino groups, NamIDA O-carboxylate atoms, aqua ligands and water molecules and water-mediated interactions (Figure 2-b and SI). These motifs lie on decorated pores of the metallacycle framework with both molecular complexes and non-coordinated water molecules interconnecting in the extended H-bonded 3D crystal (Figure 2-a). A powdered sample of 1 loses water under a dry-air flow leading to the following estimated formula  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-NamIDA})(2,4\text{ dapyd})]_3 \cdot 3[\text{Cu}(\text{NamIDA})(2,4\text{-dapyd})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . This sample loses all the remaining water at 70-155 °C (exp. 2.824 %, calc. for 4.5 H<sub>2</sub>O 2.945 %) in a thermal behavior typical of copper(II) complexes having apical aqua ligands and non-coordinated water in the crystal lattice. Two additional pyrolytic steps (155-330 and 330-500 °C) produce CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO or these gases plus NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO and NO<sub>2</sub> to yield a non-pure residue of CuO (exp. 18.56, calc. 17.35 %).

The FT-IR spectrum of 1 shows bands of the characteristic chromophores, with remarkable overlapping. Defined absorptions attributable to the ‘out-of-plane’ bending of four and three (NamIDA) or two (2,4-dapyd) aromatic C-H bonds have been identified. The electronic (diffuse reflectance) spectrum shows an asymmetric d-d band with maximum absorption near 14150 cm<sup>-1</sup>, according to the CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O(distal) chromophores of the compound (see SI). The X-band ESR spectra (5-300 K) of polycrystalline samples show quasi-isotropic lines with  $g_{\text{iso}} = 2.131$ . In the Q-band (r.t.), the spectrum shows a smooth axial anisotropy (Figure 3) consistent with  $g_{\parallel} = 2.161$  and  $g_{\perp} = 2.121$  values ( $\langle g \rangle = 2.134$ ). This signal corresponds to the average of the individual contributions and suggests that an effective magnetic exchange is operative between all neighboring Cu(II) centers in the crystal. Consequently, the estimated *g* values cannot be related to the different molecular tensors but rather to an overall exchange tensor involving both the interactions within the copper(II) centers of the metallacycle and those between this trinuclear molecule and the neighboring monomers.

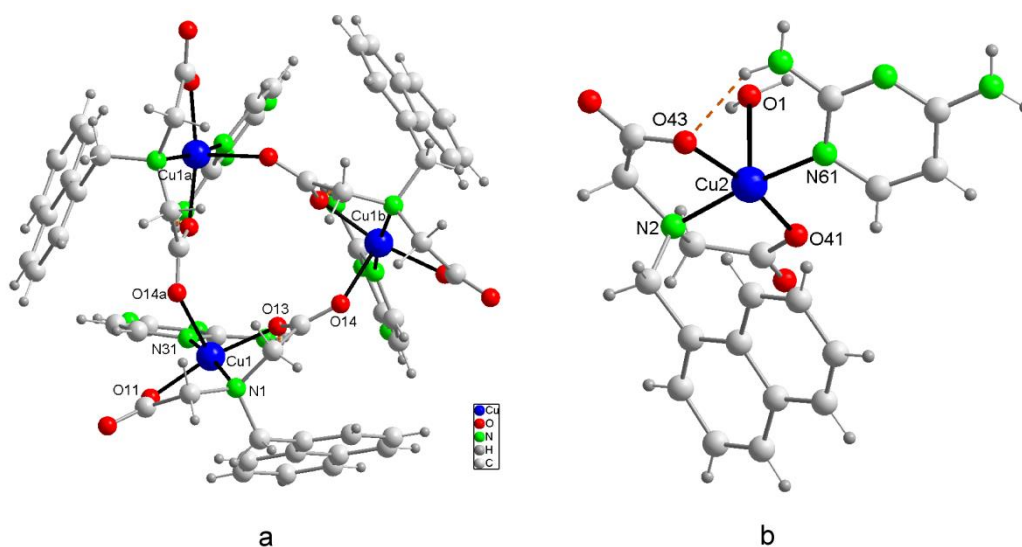


Figure 1. Trinuclear metallacycle (a) and mononuclear subunit (b) of 1. Hydrogen-bonding interactions shown as orange dashed lines. Coordination bond distances (Å) and trans-basal angles (°): in the metallacycle Cu1-O13 1.947(2), Cu1-O11 1.980(3), Cu1-N31 1.983(3), Cu1-N1 2.014(3) and Cu1-O14a 2.299(3) ( $a = -x+y, -x+1, z$ ), O11-Cu1-O13 166.41(11) and N1-Cu1-N31 169.18(13), and in mononuclear molecule Cu2-O41 1.949(3), Cu2-O43 1.968(3), Cu2-N61 1.994(3), Cu2-N2 2.020(4) and Cu2-O1(aqua) 2.408(4); O41-Cu2-O43 166.36(13) and N2-Cu2-N61 171.68(15).

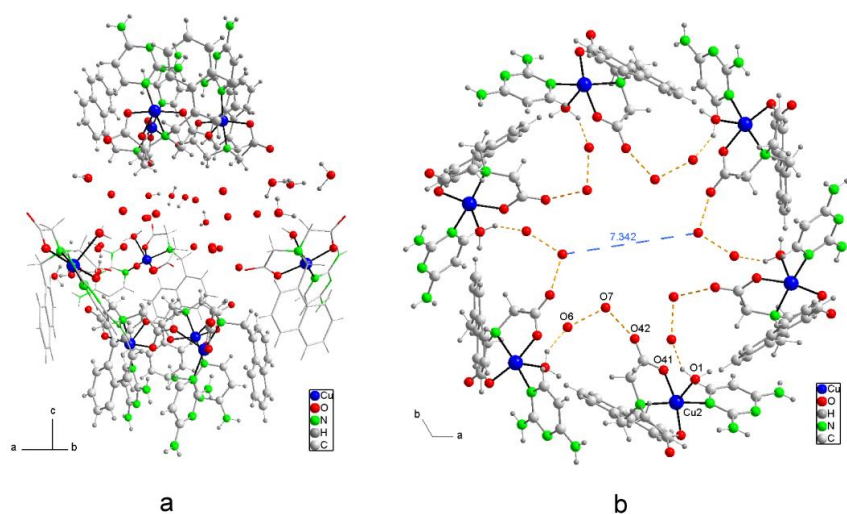


Figure 2. View of a fragment of the crystal packing of 1, showing monomers and lattice water between metallacycles (a) and water-mediated H-bonds linking pairs of three adjacent mononuclear molecules (b). Hydrogen bonds are shown as orange dashed lines.

These interactions seem to be weak, although stronger than the difference between the Zeeman energies of the metallic centers resulting in an average ESR signal. In a magnetic field of 0.1 T, the magnetic susceptibility of **1** regularly increases as T decreases (5-300 K) and the plot of  $\chi_m^{-1}$  vs T exhibits Curie-Weiss behavior ( $C_m = 2.53 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  and  $\theta = -0.4 \text{ K}$ , Figure 4). The room temperature value of  $\chi_m T$  is  $2.52 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  in good agreement to six independent Cu(II) atoms per formula. This ‘constant’ value smoothly decreases below 100 K, reaching a value of  $2.33 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  at 5 K, featuring weak intermetallic anti-ferromagnetic interactions. On the basis of the structural results, these magnetic results are compared with those calculated for the contributions of a trinuclear metallacycle with  $S = 1/2$  and three monomer units, according to the equation 1 where J is the exchange constant within the trinuclear metallacycle defined by the spin Hamiltonian  $H = -2J (S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3)$  assuming that the interactions between the Cu(II) centers of the metallacycle are equivalent.

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \frac{1 + 5\exp(3J/kT)}{1 + \exp(3J/kT)} + 3 \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \quad (\text{Eq. 1})$$

□ It was also assumed that the g values of all Cu(II) centers in **1** are equivalent. The starting data of the least-squares fit were estimated from the ESR spectra. The best results yield  $J = -0.52 \text{ cm}^{-1}$  and  $g = 2.121$ , with  $R = 3.8 \cdot 10^{-6}$  ( $R =$

$\chi[(\chi_m T)_{\text{exp}} - (\chi_m T)_{\text{cal}}]^2 / \chi [(\chi_m T)_{\text{exp}}]^2$ ). The ESR spectra suggest that the Cu(II) centers of the metallacycle and the mononuclear unit

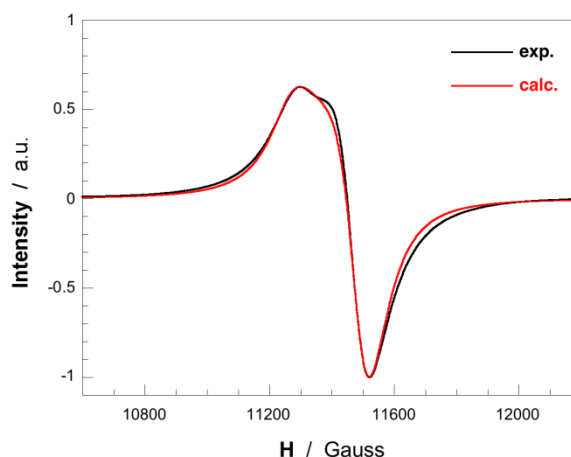


Figure 3. Q-band ESR spectra of **1**.

display weak interactions, but certainly do not modify the fit if appropriate intermolecular terms are taken into account.

The novel compound is closely related to those reported by Cohen et al.<sup>11</sup> (with two different condensate forms) and Gupta et al.<sup>12</sup> (with monomeric and dimeric forms) but shows the unprecedented cocrystallization of mononuclear and trinuclear metallacycle complex molecules. The lack of  $\pi, \pi$ -stacking or C-H/ $\pi$  interactions in the reported crystal lattice of **1** enable us to conclude that the spontaneous cocrystallization of the mononuclear and trinuclear metallacycle forms is due to the extensive H-bonding

cooperation among the H-acceptor role of O-carboxylate(NamIDA) atoms, the H-donor role of 2,4-dapyd and aqua ligands and the ambivalent H-(donor-acceptor) role of non coordinated water molecules. In this regard, the relevance of 2,4-dapyd ligand in the 3D H-bonded network is noteworthy since similar cocrystallization is not observed in the isolated crystals of a series of mixed-ligand copper(II) complexes with NamIDA and a unidentate N-heterocyclic coligands, such as imidazole, N-benzylimidazole, 2,4-bypyridine, 2-aminopyridine or pyrazinecarboxamide, as well as  $\mu_2$ -4,4-bypyridine or  $\mu_2$ -aminopyrazine bridging ligands.

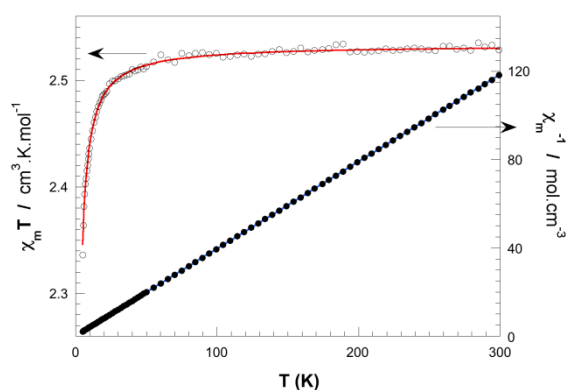


Figure. 4. Magnetic susceptibility of 1 plotted as  $\chi T$  vs T and  $1/\chi$  vs T curves with the best fit (solid lines).

### Supporting Information

Supporting Information includes: details of physical measurements, synthesis of H<sub>2</sub>NamIDA ligand and its binary copper(II) compound, FT-

IR, electronic spectra and thermogravimetric results for compound 1. Additional structural information of the cocrystal is available as well as the X-ray crystallographic information file (CIF) for compound 1. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.”

### Corresponding Author

Juan Nicolás-Gutiérrez. Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, University of Granada, 18071 Granada, Spain. Phone: +34 958 24 38 55. Email: [jniclos@ugr.es](mailto:jniclos@ugr.es)

### Notes

‡ Crystal data for 1 : C<sub>114</sub>H<sub>162</sub>Cu<sub>6</sub>N<sub>30</sub>O<sub>48</sub>, M = 3101.97, plate blue, 0.56 × 0.29 × 0.03 mm<sup>3</sup>, trigonal system, space group R-3, a = 20.852(3), b = 20.852(3), c = 56.734(19) Å, V = 21363(9) Å<sup>3</sup>, Z = 6, Dc = 1.447 g cm<sup>-3</sup>, F000 = 9684,  $\theta$  range for data collection = 1.82°-28.25°, 83200 reflections collected, 11233 unique ( $R_{int}$  = 0.0875). Final GooF = 0.992, R1 = 0.0674, wR2 = 0.1713, R indices based on 11233 reflections with I > 2 $\sigma$ (I) (refinement on F<sup>2</sup>), 595 parameters. Full refinement details in SI.

### ACKNOWLEDGMENT

Financial support from the Research Group FQM-283 (Junta de Andalucía) and MICINN-Spain (Project MAT2010-15594) is acknowledged. The project ‘Factoría



de Cristalización, CONSOLIDER INGENIO-2010<sup>7</sup> provided X-ray structural facilities. ERDF Funds and Junta de Andalucía support to acquire the FT-IR spectrophotometer Jasco 6300 is acknowledged. HEB and ADM thanks for the AECID-MAE PhD grant (ME) and postdoctoral research contract (UGR), respectively.

## REFERENCES

- (1) L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1021.
- (2) L. Antolini, L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, L. Menabue, G. Micera, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3301.
- (3) G. Fernández, M. Corbella, M. Alfonso, H. Stoeckli-Evans, I. Cartro, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6684.
- (4) D. Moon, M. S. Lah, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1934.
- (5) D. K. Patel, D. Choquesillo-Lazarte, A. Domínguez-Martín, M. P. Brandi-Blanco, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 10549.
- (6) I. Sarcevic, L. Orola, S. Belyakov, M. V. Veidis, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 2978.
- (7) A. Y. Ibrahim, R. T. Forbes, N. Blagden, *CrysEngComm*, **2011**, 13, 1141.
- (8) Ch. Maheshwari, A. Jayasankar, N. A. Khan, G. E. Amidon, N. Rodríguez-Hornedo, *CrysEngComm*, **2009**, 11, 493.
- (9) K. K. Arora, N. G. Tayade, R. Suryanarayanan, *Mol. Pharmaceutics*, **2011**, 8, 982.
- (10) H. Abourahma, B. Moulton, V. Kravtsov, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9990.
- (11) S. R. Halper, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2385.
- (12) J. Singh, G. Hundal, R. Gupta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3259.
- (13) S. Bhattacharya, A. Jana, S. Mohanta, *Polyhedron*, **2013**, 62, 234.





## **CONCLUSIONES**



## 7.1. Relativas a complejos con quelante tipo malonato.

### 7.1.1. Derivados con malonato y adenina.

La reacción entre malonato sódico y sales solubles de Co(II), Cu(II) o Zn(II) y adenina producen compuestos complejos que difieren notoriamente en su estructura y arquitectura molecular. En estos compuestos, la nucleobase actúa en forma del tautómero H(N7)adenina. El comportamiento de malonato como ligando es diferente en cada uno de los tres nuevos compuestos: solo quelante, quelante + puente O,O'-diatómico o quelante + puente O-monoatómico.

El compuesto de *cobalto (II)* es una sal hidratada y, en el cristal, catión y anión se relacionan mediante enlaces de hidrógeno de ligandos aqua. En el catión trans-bis(adenina)tetraaquacobalto(II), la nucleobase coordina por su dador más básico asistida por una interacción interligandos (aqua)O-H...N3(adenina). El ligando malonato actúa sólo como quelante bidentado.

El derivado de *cobre(II)* consiste en un polímero-1D donde unidades dinucleares  $[\text{Cu}(\mu_2\text{-mal})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]_2$  se asocian por puentes carboxilato. Los centros metálicos se asocian por motivos  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{aqua})_2$  y  $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-malonato})_2$ . Cada átomo de cobre(II) es coordinado por el dador N9 de una adenina y el enlace Cu-N9 es también reforzado por un puente (aqua)O-H...N3(adenina). El ligando malonato actúa como quelate bidentado y como puente-O,O'-diatómico a través de uno de sus grupos carboxilato.

El complejo de *cinc(II)* es molecular y dinuclear. Los centros metálicos presentan una coordinación de octaédrica y se mantienen unidos por pares de puentes *trans*-N3,N9-adenina y O(malonato)-monoatómicos. De ese modo, cada malonato actúa como quelante de un centro metálico y puente O-monoatómico entre ambos. La cohesión de la molécula dinuclear está reforzada, además, por sendas interacciones (aqua)O-H...O (no coordinado, grupo carboxilato puente). Las moléculas dinucleares se enlazan por interacciones N6-H...O y N7-H...O, donde actúan como aceptores los oxígenos carboxilato de un mismo malonato.

#### 7.1.2. Derivados con cobre(II), bencilmalonato y un coligando N-heterocíclico.

Los compuestos ternarios de cobre(II), bencilmalonato y una  $\alpha,\alpha'$ -diimina aromática quelante expresan la metaloaromaticidad del anillo quelato cobre(II) con tales ligandos nitrogenados por apilamiento- $\pi,\pi$  intramolecular interligandos siempre que se trate de complejos mononucleares o dinucleares con puentes O-(bencilmalonato) monoatómico, pero no cuando el quelante bencilmalonato actúa como  $\mu_2$ -O,O'-puente o cuando la dinuclearidad está construida por la función quelate y puente de heterociclo nitrogenado, como queda demostrado para el compuesto con  $\mu_2$ -2,2'-bipirimidina.

No existe correlación entre la conformación del anillo quelato cobre(II)-bencilmalonato y la presencia o ausencia de expresión de la referida metaloaromaticidad en el anillo quelato cobre(II)- $\alpha,\alpha'$ -diimina aromática.

## 7.2. Relativas a complejos de trans-1,4-ciclohexanodiamonotetraacetato.

### 7.2.1. *El complejo binario de cobre(II) con 1,4-CDTA.*

Es un polímero, donde cada centro metálico adopta una coordinación tipo 4+1. Las agrupaciones quelantes tipo IDA tienen conformación mer-NO<sub>2</sub> y el plano basal se completa con un oxígeno carboxilato de una unidad adyacente, relegando al ligando aqua a la posición apical/distal. El grupo carboxialto puente de cada agrupación tipo IDA es de tipo  $\mu_2$ -anti,sin y genera dos enlaces Cu-O cortos, con distancias muy próximas a 2 Å.

### 7.2.2. *Compuestos de cobre(II) conteniendo un coligando que aporta un dador N-heterocíclico monodentado a cada centro metálico.*

Los derivados conteniendo pirazol o diversos imidazoles o 4,4-bipiridina generan complejos que tienen en común la conformación mer-NO<sub>2</sub> de la agrupación tipo IDA, con independencia de la presencia o ausencia de interacciones de apilamiento- $\pi,\pi$  o C-H/ $\pi$  entre ligandos. Este comportamiento general afecta a aquellos complejos donde el coligando nitrogenado forma sólo un enlace Cu-N(heterocíclico), sin posibilidad de cooperación con un puente de hidrogeno intarmolecular interligandos.

Un caso singular se tiene en el derivado con el ligando ambidentado H(4/5-metil)imidazol, puesto que genera un ejemplo de isomería de enlace complejo dinuclear sin precedentes en tanto que cada centro metálico se coordina por un tautómeros distinto (H4Meim o H5Meim). La ausencia de interacciones- $\pi,\pi$  o C-H/ $\pi$  entre ligandos permite concluir a cerca de la influencia de enlaces de hidrógeno en la construcción del cristal.



De este grupo de complejos se desmarca, muy en particular, el derivado conteniendo 2,4-diaminopirimidina como coligando, que capaz de coordinarse al cobre(II) generando el enlace Cu-N1 en cooperación con la interacción intramolecular interligandos N2-H $\cdots$ O(carboxilato, apical). La singularidad de este comportamiento es doble. De una parte por promover la conformación fac-NO+O(apical) en la agrupación quelate tipo IDA. Y de otra, por revelar la preferencia coordinante que sitúa al dador N1 de 2,4-dapyd en trans respecto del enlace Cu-N(IDA).

*7.2.3. Compuestos de cobre(II) conteniendo coligandos (monodentados o bidentados) que aportan dos dadores N-heterocíclicos a cada centro metálico.*

Se trata de complejos, moleculares o polímeros, con dos ligandos imidazólicos (monodentados) o una  $\alpha,\alpha'$ -diimina aromática (quelante) por cobre(II). En ellos, el metal presenta coordinación tipo 4+1 o 4+2 y, sin excepción, carecen de ligandos aqua.

Las agrupaciones tipo IDA de 1,4-CDTA la agrupación iminodiacética presenta la conformación fac-N,O+O(apical) (con coligandos como imidazol, Bencimidazol, 1-metil-imidazol, 1-bencil-imidazol o 1,10-fenantrolina) o adopta la conformación fac-O<sub>2</sub>+N(apical) en el compuesto con 2,2'-bipiridina. El comportamiento configuracional del complejo con 1,10-fenantrolina se muestra singular, aunque inexplicable, a la luz de la abundante información estructural disponible para complejos relacionados.

#### 7.2.4. *Compuestos de cobre(II) conteniendo citosina o isocitosina.*

Los cuatro compuestos de cobre(II) que contienen citosina (y 1,4-CDTA u otro quelante tipo iminodiacetato) revelan la coordinación de esta nucleobase por su dador N1 y la interacción del O2 exocíclico, en un comportamiento descrito para una apreciable diversidad de complejos de cobre(II) y citosina, descritos con anterioridad.

Los complejos ternarios de cobre(II) y 2,6-piridinadicarboxilato (pdc) o 1,4-CDTA e isocitosina, utilizan el tautómero H(N3)isocitosina o H(N1)isocitoina, respectivamente. En ambos casos, el reconocimiento molecular quelato-nucleobase representa la formación de un enlace Cu-N y una interacción intramolecular interligandos N-H...O. El enlace Cu-N1(H(N3)icyt) coopera con la interacción N-H...O(carboxilato, proximal) en el quelato mononuclear con pdc, mientras que el enlace Cu-N3(H(N1)icyt) lo hace con la interacción N-H...O(aqua, apical), en el quelato dinuclear con 1,4-CDTA.

#### 7.2.4. *Compuestos conteniendo la forma zwitteriónica del anión 1,4-H<sub>2</sub>CDTA<sup>2-</sup>.*

Los complejos de Co(II), Zn(II) y Cd(II) con la especie diprotonada del ácido trans-1,4-ciclohexanodiaminotetraacético son isotipos, polímeros y contienen el anión 1,4-H<sub>2</sub>CDTA<sup>2-</sup> en forma bis-zwitteriónica, actuando a modo de un ligando  $\mu_2$ -O-O'-dicarboxilato puente ente nudos M<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>2+</sup>, que contienen los ligandos aqua generando un entorno plano-cuadrado del metal y relegando a los dadores O-carboxilato a posiciones-trans.

### 7.3. Relativas al ácido N-(1-naftilmetil)iminodiacético y sus complejos.

#### 7.3.1. El ácido $H_2$ NamIDA.

Cristaliza como un zwitterión, con el enlace N-H(amónico) asociado a los dos oxígenos no protonados de sendos grupos carboxi de la misma molécula. El protón carboxílico (no amónico) está deslocalizado por igual entre sendos grupos carboxi, lo que permite a la asociación intermolecular de los zwitteriones en cadenas tipo zig-zag.

#### 7.3.2. Conformación de NamIDA en sus quelatos.

El quelato binario, que cristaliza como monohidrato,  $[Cu(NamIDA)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ , es molecular, de coordinación octaédrica y contiene al quelante NamIDA en conformación *mer*-NO<sub>2</sub>. Esta conformación se mantiene, también, en todos los compuestos ternarios de cobre(II), NamIDA y un coligando N-heterocíclico monodentado que se incluyen en esta tesis. No obstante, en estos compuestos ternarios, la coordinación del cobre(II) es tipo 4+1 y, como cabe esperar, el dador N-heterocíclico del coligando satisface la posición basal que deja libre el quelante NamIDA.

#### 7.3.3. Cooperación entre enlace Cu-N(heterocíclico) e interacción N-H...O intramolecular interligandos.

Con la excepción del compuesto conteniendo purina, donde no es posible (puesto que actúa con su tautómero más estable H(9)pur y coordina por su dador N7), los demás ligandos N-heterocíclicos (2,4-diaminopirimidina, purina, 2-aminopurina, 3-

metiladenina, H(N9)-1-metiladeninio(1+), xantina o alopurinol) refuerzan el enlace Cu(II)-N(heterocíclico) con una interacción intramolecular interligandos de tipo N-H...O(carboxilato coordinado).

Los ligandos tipo purina coordinan todos por N7, excepto H(N7)xantina que lo hace por N9 para permitir el refuerzo N3-H...O. El coligando alopurinol (resultante de la translocación de los átomos N7 por C8 de hipoxantina) coordina por su dador N8, y 2,4-diaminopurina, lo hace por su dador N1, puesto que soporta menor factor estérico que N3.

#### 7.3.4. Cocrystalización.

La utilización de 2,4-diaminopirimidina produjo la espontánea cocrystalización (en proporción 3:1) del compuesto ternario mononuclear [Cu(NamIDA)(2,4-daprm)(H<sub>2</sub>O)] junto con un metalacilo trinuclear [Cu(μ<sub>2</sub>-NamIDA)(2,4-daprm)]<sub>3</sub>, que resulta de la condensación de tres moléculas mononucleares mediante la eliminación de sus correspondientes ligandos aqua apicales. Ambas formas complejas son moleculares.

El cristal carece de interacciones-π,π o C-H/π. Tanto en la molécula mononuclear como en el metalacilo trinuclear, 2,4-diaminopiridinina coordina por su dador N1 (afectado de menor factor estérico) y el enlace Cu-N1 coopera con la interacción interligandos N2-H...O(apical).

### 7.3.5. Interacciones- $\pi,\pi$ entre anillos aromáticos.

La presencia o ausencia de este tipo de interacciones en complejos con NamIDA es extremadamente dispar.

Este tipo de interacciones está ausente en el cocrystal derivado de 2,4-diaminopirimidina, así como en los compuestos ternarios que contienen 2-aminopurina o alopurinol, como coligandos nitrogenados.

El compuesto binario y el compuesto ternario que contiene 3-metiladenina, contienen pares de moléculas asociadas por una interacción- $\pi,\pi$  intermolecular, implicando al anillo C-sustituido del quelante NamIDA.

El compuesto ternario conteniendo purina contiene cadenas multiapiladas por interacciones- $\pi,\pi$  intramoleculares e intermoleculares (éstas más intensas) que implican el anillo benzo no sustituido de NamIDA y el anillo de seis átomos de purina.

El derivado conteniendo el catión de 1-metiladeninio(1+), genera cadenas multiapiladas mediante la interacción- $\pi,\pi$  (sólo intermolecular) entre el anillo benzo de NamIDA y el anillo de seis átomos del ligando H(N9)1Meade<sup>+</sup>, mientras que el derivado que contiene xantina implica en la interacción- $\pi,\pi$  intermolecular, el anillo sustituido de NamIDA y el anillo de cinco átomos de xantina.