



UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**Nuevos Materiales Metalorgánicos
Basados en Triazolopirimidinas**



TESIS DOCTORAL

CON MENCIÓN EUROPEA

Ana Belén Caballero Hernández

Granada, Diciembre de 2010

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Ana Belén Caballero Hernández
D.L.: GR 1985-2011
ISBN: 978-84-694-1167-4

Nuevos Materiales Metalorgánicos

Basados en Triazolopirimidinas

Memoria de Tesis Doctoral presentada por

D^a. Ana Belén Caballero Hernández para aspirar al grado de Doctor
por la Universidad de Granada.

Granada, diciembre de 2010

Fdo. Ana Belén Caballero Hernández

LOS DIRECTORES DE LA MEMORIA

Dr. Juan Manuel Salas Peregrín
Catedrático de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada

Dr. Antonio Rodríguez Diéguez
Contratado Doctor de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada

Dra. Elisa M^a Barea Martínez
Contratada Ramón y Cajal en Química
Inorgánica de la Universidad de Granada

A mis padres

Más que envolverme con una inteligencia cegadora,
Ochoa me enseñó que,
con una ética de incesante trabajo experimental,
las cosas buenas suceden finalmente.

Arthur Kornberg
Journal of Biological Chemistry 2001, 276, 3.

Agradecimientos

*P*ara mí, ésta es la parte más difícil de todas, ya que me resulta prácticamente imposible expresar con sólo palabras el agradecimiento que siento por todas aquellas personas que han sido y son una parte importante de este trabajo. Sin embargo, espero transmitirlo lo más fielmente posible aunque eso suponga extenderme más de lo debido.

En primer lugar, he de mostrar mi agradecimiento a mis directores de tesis, el Prof. Juan Manuel Salas Peregrín y los doctores Antonio Rodríguez Diéguez y Elisa Barea Martínez, sin los cuales este proyecto no se habría hecho realidad. De forma muy especial a Juan Manuel, por haberme abierto las puertas al mundo de la investigación y haberme guiado y apoyado desde el primer día. Gracias por tu confianza en mí. A Antonio debo agradecerle el haberme transmitido día a día la alegría y una inagotable ilusión por nuestro trabajo. Gracias por tu cariño y apoyo constante, por hacer que cada pequeño paso se celebre como un gran logro.

Gracias al resto de miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, por su acogida y agradable compañía durante estos años. De manera más especial a todos los profesores del grupo de Química de la Coordinación, por su cercanía y su disposición a ayudarme en todo momento. Gracias también a todos los miembros que se encuentran en Farmacia, por el cariño y simpatía que siempre me han transmitido. Y no puedo olvidar a dos miembros imprescindibles en este departamento, Antonio y Mari Carmen. Gracias por vuestra eficacia y, sobre todo, por vuestra excelente calidad humana.

También siento un especial agradecimiento por todos aquellos que habéis compartido y compartís laboratorio y “salita” conmigo. Todos habéis contribuido de una

forma u otra a este trabajo, no sólo en el terreno científico sino más especialmente en el personal. Gracias a los doctores de la salita, Juanma, Nati y, especialmente, a Antonio Mota, por la inestimable ayuda y consejos recibidos. Por llegar a ser mucho más que compañeros de trabajo y regalarme vuestra amistad, gracias a Elsa, Chiqui, Belén, Cala, Antonio, Silvia, Carmen y Elsa (nuestra italiana), y a los que ahora están más lejos, Carolina y Valentina. Gracias por crear tan buen ambiente de trabajo y por los momentos compartidos dentro y fuera del departamento. Gracias también a todos los “carboncitos” Laura, Sergio, Manuel, Gonzalo, Carla y Pepe por vuestra simpatía y amabilidad. Y por supuesto, debo tener en cuenta a las nuevas incorporaciones, Noelia, Sara, Fernando, Víctor, Davide, Marta y Pablo, por aportar aún más calidad científica y humana al departamento.

Gracias al Centro de Instrumentación Científica por permitirme el uso de sus instalaciones, y en especial, a D. Alfredo Molina, al Dr. Miguel Ángel Salas, a D. José Romero, a la Dra. M^a Esther Onorato y al Dr. Ali Haidour por su imprescindible aportación a este trabajo, y sobre todo, por su constante amabilidad y simpatía.

Mi agradecimiento a la Prof. Azucena González-Coloma, por recibirme durante un mes en su grupo de investigación en el Centro de Ciencias Medioambientales (CSIC) de Madrid y por darme la oportunidad de introducirme en el mundo de la parasitología. Gracias también a todos los miembros de dicho grupo, por su grata compañía durante mi estancia con ellos, y de forma muy especial a la Dra. María Bailén, por su generosidad y por transmitirme con paciencia sus conocimientos.

Un profundo agradecimiento al personal del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco, en Bilbao, por haberme hecho pasar con ellos una estancia muy positiva en todos los aspectos. Gracias al Prof. Teófilo Rojo por hacer posible esta estancia y por acogermme en su grupo de investigación. Un especial agradecimiento al Prof. Luis Lezama por su generosidad, su paciencia y sus valiosas enseñanzas en el campo del magnetismo molecular, habiendo contribuido de una forma muy importante en las medidas de RPE y de susceptibilidad

magnética contenidas en este trabajo. También guardo un sincero agradecimiento a los Profs. Óscar Castillo y Pascual Román y a su grupo de investigación, por su cálida acogida y por todo lo que he aprendido con ellos sobre los oxalatos y la tabla periódica. También me gustaría mencionar expresamente a Juan Pablo, Sonia, Javi, Mónica, Amaia, Idoia, Luciana, Nagore, Idoia II, Eider, Verónica, Nerea, José y Beñat. Gracias por vuestra amistad y por todas las experiencias compartidas juntos. Y aunque quede fuera de lo institucional, he de expresar mi agradecimiento a mis compañeros de residencia, los “unamunos”, por su amistad y apoyo durante esos dos meses de estancia.

Vielen Dank für Prof. Christoph Janiak, der mich während drei Monate zu seine Forschungsgruppe am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg (Deutschland) angenommen hat. Vielen Dank für seine Gefälligkeit und für seine hochwertige Räte, welche er mir während desjenigen Aufenthaltes vermittelt hat. Ich bedanke mir auch bei allen Mitglieder seiner Forschungsgruppe für ihren freundlichen Empfang, und vor allem ein besonderer Dank für Anne, Maribel und Johannes für ihre Freundschaft, und für ihre Bereitwilligkeit mir zu helfen. I darf nicht Regine vergessen, mit derer Liebe, Betreuung und Großzügigkeit ich mich zu Hause fühlte. Und natürlich, ich kann nicht vorbeigehen die spanische “erasmusines“, dass sie aus diesem meinen Aufenthalt eine eizigartige Erfahrung gemacht haben.

Gracias al Prof. Miguel Quirós, miembro de mi grupo de investigación, por la resolución de una parte de las estructuras cristalinas que se recogen en esta Tesis Doctoral.

Gracias al Prof. José Dobado del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada, por su aportación en los cálculos DFT que se incluyen en esta Tesis.

Gracias al Prof. Manuel Sánchez Moreno del Departamento de Parasitología de la Universidad de Granada y a su grupo de investigación por la realización de los ensayos biológicos aportando un carácter interdisciplinar muy interesante a este trabajo.

Estoy muy agradecida también al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca predoctoral FPU y a la Junta de Andalucía por su financiación al grupo

“Química de la Coordinación y Análisis Estructural” (FQM195) y por el Proyecto de Excelencia FQM00425.

Reservo el agradecimiento más cariñoso de todos a mi familia y a mis amigos. De una forma más especial, a mis padres, a mi hermano y a mi abuela, por su cariño, comprensión y apoyo infinitos. A ellos les debo todos mis logros. Tampoco olvido a otra persona muy especial para mí, por su amor y ciega confianza en mí durante los últimos meses de este trabajo. Děkuji.

ÍNDICE

Abreviaturas y Acrónimos	vii
Abstract	ix
1. Introducción	1
1.1. Las 1,2,4-triazolopirimidinas. Estructura y características	1
1.2. Los derivados 1,2,4-triazolopirimidínicos como ligandos.	
Antecedentes	4
1.2.1. Resultados de las investigaciones hasta 1998	4
1.2.2. Resultados de las investigaciones desde 1998 hasta la actualidad	6
1.3. Hacia el diseño racional de nuevos sistemas biomiméticos	11
1.4. Justificación y objetivos	13
2. Química de la Coordinación de los Derivados tp, dmtp, 5HtpO, HmtpO y 7atp	37
2.1. 1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina (tp)	38
2.2. 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina (dmtp)	39
2.3. 7-hidroxi-5-metil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina (HmtpO)	40
2.4. 5-hidroxi-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina (5HtpO)	42
2.5. 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina (7atp)	43
2.5.1. Estructura molecular del ligando 7atp	44
2.5.2. Espectros de IR y UV-Visible	48
2.5.3. Resonancia magnética nuclear de ¹ H y ¹³ C	51
2.5.4. Espectrometría de masas de impacto electrónico (EI-MS)	53
2.5.5. Análisis térmico (TG y DSC)	54
2.5.6. Cálculo de potenciales electrostáticos moleculares (MEP)	55

3. Complejos Metálicos con 1,2,4-Triazolo[1,5-a]Pirimidinas en Ausencia de Ligandos Auxiliares	59
3.1. Complejos de metales de transición divalentes M(II): Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd	59
3.1.1. Síntesis	60
3.1.2. Descripción estructural	63
3.1.2.1. Complejos con tp y dmtp	63
3.1.2.2. Complejos con HmtpO	73
3.1.2.3. Complejos con 7atp	82
3.1.3. Caracterización espectroscópica y térmica	91
3.1.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)	91
3.1.3.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)	93
3.1.3.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN y ¹³ C-RMN)	95
3.1.3.4. Análisis térmico (TG y DSC)	97
3.1.4. Propiedades magnéticas	103
3.1.4.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	103
3.1.4.2. Susceptibilidad magnética	107
3.2. Complejos de metales de transición monovalentes M(I)	111
3.2.1. Síntesis	112
3.2.2. Descripción estructural	114
3.2.2.1. Complejos de Ag(I)	114
3.2.2.2. Complejos de Cu(I)	129
3.2.3. Caracterización espectroscópica y térmica	135
3.2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)	135
3.2.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN y ¹³ C-RMN)	136
3.2.3.3. Análisis térmico (TG y DSC)	139
3.3. Complejos de iones lantánidos trivalentes Ln(III)	142
3.3.1. Síntesis	143
3.3.2. Descripción estructural	143
3.3.3. Caracterización espectroscópica y térmica	149
3.3.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)	149

3.3.3.2. Análisis térmico (TG y DSC)	150
4. Complejos Metálicos con 1,2,4-Triazolo[1,5-<i>a</i>]Pirimidinas y Espaciadores N-dadores	153
4.1. Los ligandos espaciadores N-dadores	153
4.2. Síntesis	155
4.3. Descripción estructural	158
4.3.1. Complejos con 1,3-propanodiamina (tn)	158
4.3.2. Complejos con 2,2'-bipirimidina (bpym)	173
4.3.3. Complejos con 4,7-fenantrolina (47phen)	185
4.4. Caracterización espectroscópica y térmica	192
4.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)	192
4.4.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)	193
4.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN y ¹³ C-RMN)	194
4.4.4. Análisis térmico (TG y DSC)	197
4.5. Propiedades magnéticas	202
4.5.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	202
4.5.2. Susceptibilidad magnética	203
5. Complejos Metálicos con 1,2,4-Triazolo[1,5-<i>a</i>]Pirimidinas y Dicarboxilatos	207
5.1. Los ligandos dicarboxilato	207
5.2. Síntesis	209
5.3. Descripción estructural	213
5.3.1. Complejos con oxalato (ox ²⁻)	213
5.3.2. Complejos con malonato (mal ²⁻)	224
5.3.3. Complejos con succinato (suc ²⁻)	240
5.4. Caracterización espectroscópica y térmica	253
5.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)	253
5.4.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)	255
5.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN y ¹³ C-RMN)	256
5.4.4. Análisis térmico (TG y DSC)	256

5.5. Propiedades magnéticas	265
5.5.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	265
5.5.2. Susceptibilidad magnética	266
6. Complejos Metálicos con 1,2,4-Triazolo[1,5-<i>a</i>]Pirimidinas y Pseudohaluros	273
6.1. Los ligandos pseudohaluros	273
6.2. Síntesis	275
6.3. Descripción estructural	278
6.3.1. Complejos con cianato	278
6.3.2. Complejos con tiocianato	285
6.3.3. Complejo con aziduro	310
6.4. Caracterización espectroscópica y térmica	312
6.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)	312
6.4.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)	314
6.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H-RMN y ¹³ C-RMN)	316
6.4.4. Análisis térmico (TG y DSC)	318
6.5. Propiedades magnéticas	326
7. Estudios de Actividad Antiparasitaria	331
7.1. Implicaciones biológicas de los derivados 1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidínicos y sus complejos metálicos. Propiedades antiparasitarias	331
7.2. La leishmaniasis	332
7.3. La enfermedad de Chagas	334
7.4. Estudios <i>in vitro</i> : Actividad antiproliferativa y citotoxicidad	337
7.5. Estudios <i>in vivo</i> de la actividad tripanocida (<i>T. cruzi</i>)	341
7.6. Estudios sobre el mecanismo de acción de los compuestos	343
7.6.1. Excreción de metabolitos	343
7.6.2. Alteraciones ultraestructurales	343
8. Perspectivas	347
8.1. Complejos de Pd(II) y Pt(II) con potencial actividad antitumoral	347

8.2. Diseño de nuevos complejos de iones lantánidos con propiedades fotoluminiscentes	352
Conclusions	357
Anexos	363
A. Métodos e Instrumentación	363
B. Tablas de actividad antiparasitaria <i>in vitro</i>	373

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ACN	Acetonitrilo
acstp	7-amino-2-metiltio-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina-6-carboxilato
AE	Análisis Elemental
7atp	7-amino-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
biim	Bisimidazol
BNZ	Benzimidazol
bpy	2,2'-bipiridilo
bpym	2,2'-bipirimidina
1D/2D/3D	mono-/bi-/tri- dimensional
dach	1,2-diaminociclohexano
dbtp	5,7-di(<i>t</i> -butil)-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
detp	5,7-dietil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
dmba	2-(dimetilaminometil)fenilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
dmtp	5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
en	Etilendiamina
EM	Espectrometría de Masas
ESP	Superficie de Potencial Electrostático (<i>Electrostatic Surface Potential</i>)
EtOH	Etanol
fntp	7-fenil-5-metil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
GOF	bondad de ajuste (<i>Goodness Of Fit</i>)
HmtpO	7-hidroxi-5-metil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina ó 5-metil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidin-7(4H)-ona
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
H₂tpO₂	4,5,6,7-tetrahidro-5,7-dioxo-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
5HtpO	5-hidroxi-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina ó 4,5-dihidro-5-oxo-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina

7HtpO	7-hidroxi-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina ó 4,7-dihidro-7-oxo-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
IC₅₀	Concentración de Inhibición 50%
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
IS	Índice de Selectividad
ISC	Cruzamiento entre sistemas (<i>Intersystem crossing</i>)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
mal²⁻	anión malonato
MeOH	Methanol
MEP	Potenciales Electrostáticos Moleculares (<i>Molecular Electrostatic Potentials</i>)
M_r	masa molecular
OMS	Organización Mundial de la Salud
ox²⁻	anión oxalate
Phen	1,10-fenantrolina
47phen	4,7-fenantrolina
RD	Reflectancia Difusa
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica
Sdmtp	2-metiltio-5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
suc²⁻	anión succinato
T	Temperatura
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electronic Microscopy</i>)
TG	Termogravimetría
Tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletildiamina
Tmtp	5,6,7-trimetil-1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
tn	1,3-propanodiamina
Tp	1,2,4-triazolo[1,5- <i>a</i>]pirimidina
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
χ_m	susceptibilidad magnética molar

ABSTRACT

This PhD thesis deals with the study of the interaction of several metal ions with a series of nitrogen heterocycles, derivated from 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine. The basic skeleton of these molecules is similar to puric nucleobases, differing only in the position of a pyrimidinic nitrogen. Because of this similarity, 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines are ideal model systems to mimic the interaction between purines and several metal ions.

Moreover, the use of nucleobase-mimetic molecules would not only allow a better understanding of the nature and modulation of nucleobase-metal ion interactions, but it will also open a new researching area aimed at the rational design of new biomimetic systems showing interesting biological properties for their use as chemotherapeutic agents.

In previous works, 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines have appeared to be excellent ligands for a wide range of transition metal ions. This fact is due to their, at least, three coordination positions, N1, N3 and N4, which can lead to several coordination modes. The coordination capability of these derivatives can be arisen by the presence of heteroatoms as ring-substituents. However, a systematic revision on the existing results indicates a clear trend of these ligands to coordinate monodentately by N3, followed by N3,N4-bidentate and N1,N3-bidentate bridging modes.

The five triazolopyrimidine ligands which have been selected for this PhD Thesis are: 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (tp), 5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (dmtp), 7-hydroxi-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (HmtpO), 5-hydroxi-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (5HtpO) and 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (7atp) (see **figure 1**). Theoretical DFT calculations have been carried out for 7atp ligand, since there are not previous studies about this derivative.

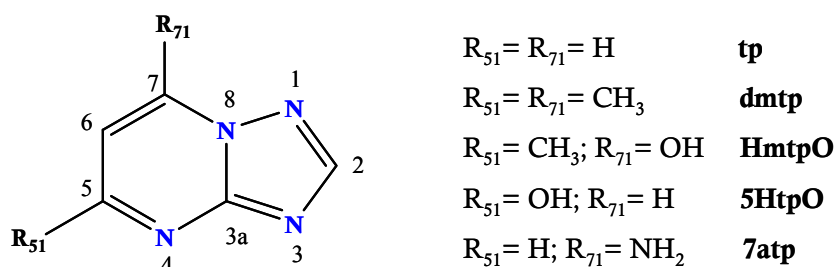


Figure 1. Scheme of the triazolopyrimidine ligands used in this work.

In this PhD thesis, these ligands have been used as building-blocks for the synthesis and characterization of new multidimensional metal-organic systems with potential novel functional properties. Moreover, we have studied the influence of several metal ions and auxiliary ligands in the coordination mode of triazolopyrimidine derivatives and in their complexes structure and properties.

Firstly, we have studied the interaction of each triazolopyrimidine ligand with a wide range of metal ions: (i) divalent transition ions (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}), (ii) monovalent transition ions (Cu^+ and Ag^+), and (iii) lanthanide ions (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Er^{3+}). As a result, 72 new complexes have been isolated and their structures were solved by X-ray diffraction.

The coordination mode of the triazolopyrimidine ligands is clearly affected by the nature of the metal ion. In presence of perchlorate salts of divalent transition ions, tp, dmtp and 7atp ligands exhibit a N3-monodentate mode, leading to mononuclear complexes, except in the case of $[Cu_2(\mu-7atp)_4(H_2O)_2](ClO_4)_4(H_2O)_3$, where a N3,N4-bridging mode is shown. Nevertheless, HmtpO ligand displays an extraordinary versatility in its coordination, which led to multidimensional complexes.

Tp, dmtp and 7atp ligands display a bidentate N3 and N4 bridging mode in presence of Ag^+ ions, resulting in structural units of $[Ag_2(TP)_2L_x]$ type (where TP= triazolopyrimidine ligand and L= counterion, solvent molecule or a triazolopyrimidine ligand) with Ag-Ag distances indicative of the presence metal-metal interactions (see **figure 2**). In some cases, the Ag(I) salt counterion performs an essential role in the final structure of the compound and gives rise to new coordination modes for the triazolopyrimidine ligand, as we can see in the structure of ${}^3_{\infty}\{[Ag_2(\mu_3-tp)_2](PF_6)_2 \cdot 4H_2O\}$.

In this complex, the PF_6^- anion is responsible for the tridentate mode shown by the tp ligand, which has never been observed previously. This coordination behaviour leads to a three-dimensional network with large channels (aprox. 11 Å), which host several water molecules (see **figure 3**).

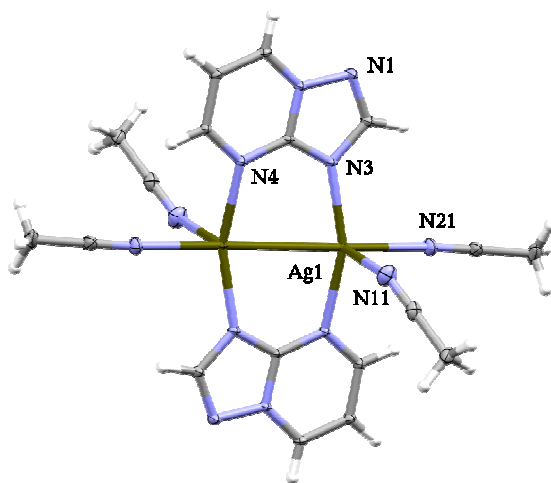


Figure 2. Structure of the dinuclear complex $[\text{Ag}_2(\mu\text{-tp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$.

The reaction with Cu(I) ions leads to the formation of two bidimensional complexes containing the same anion (I) and showing different coordination behaviour and topology.

On the other hand, in presence of lanthanide ions, isostructural complexes with formula $[\text{Ln}(\text{mtpO})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ have been isolated. In these complexes, the HmtpO ligand is deprotonated and coordinated monodentately through its oxygen atom (O71). To the best of our knowledge, this is the first time that this behaviour has been observed for this ligand. It should be also highlighted that it is the first time that lanthanide complexes containing a triazolopyrimidine ligand are isolated.

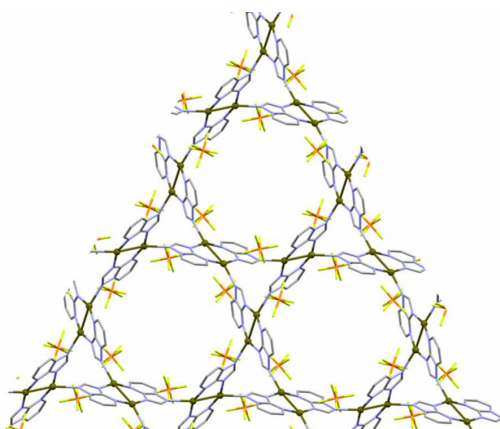


Figure 3. View of the structure of ${}^3_{\infty}\{[Ag_2(\mu_3-tp)](PF_6)_2 \cdot 4H_2O\}$ along *c* axis.

Moreover, the influence of diverse auxiliary spacers in the coordination behaviour of the triazolopyrimidine ligands in presence of several divalent transition ions has been studied. In this sense, we have selected different types of auxiliary ligands which can act as intermetallic spacers:

- i) N-donor ligands: 1,3-propanodiamine (tn), 2,2'-bipyrimidine (bpym) and 4,7-phenanthroline (47phen). Traditionally, these ligands have been widely used as building-blocks of coordination polymers.
- ii) Dicarboxylate ligands: oxalate (ox^{2-}), malonate (mal^{2-}) and succinate (suc^{2-}). They are very versatile ligands from molecular and supramolecular standpoints, and they have not been used previously to synthesize triazolopyrimidine based complexes.
- iii) Pseudohalide ligands: cyanate, thiocyanate and azide. They are small molecules which usually show a great diversity of coordination modes and can act as bridging ligands.

The auxiliary tn and bpym ligands led to four mononuclear complexes and one polynuclear compound with tn, and five mono-, di- and polynuclear complexes in the case of bpym. The polynuclear complex ${}^1_{\infty}\{[Zn(7atp)(\mu-tn)](ClO_4)\}$ shows a chain-structure, where the 7atp ligand is deprotonated and displays a bridging mode through N1, N4 and N71 atoms. In the cases of di- and polynuclear bpym complexes, only the auxiliary ligand

acts as metal-metal spacer. When 47phen is used, it does not interact with metal ions, but contributes to the stabilization of the crystal structure by π -stacking forces and hydrogen bonds. In general, we can establish that N-donor ligands do not affect the coordination behaviour of triazolopyrimidine ligands, since the last ones still interact in their usual monodentate mode, through N3; however, two exceptions occurred, one in the polynuclear Zn(II) complex mentioned above, and the other one in the dinuclear complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-7atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4(47\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_9$, where 7atp displays a N3,N4-bridging mode.

When dicarboxylate anions were used as auxiliary ligands, we obtained 13 new complexes, which display a wide structural variety, ranging from mononuclear and dinuclear entities to chain structures or 2D and 3D networks. In most cases, dicarboxylate ligand acts as an intermetallic spacer and, it shares this role with the triazolopyrimidine ligand in complexes ${}^2_{\infty}[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-mtpO})_4(\mu_6\text{-ox})(\mu\text{-H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Mn}_2(\mu\text{-7atp})_2(\mu\text{-mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}_2(\mu\text{-7atp})_2(\mu\text{-mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-5tpO})_2(\mu\text{-Hsuc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and ${}^3_{\infty}[\text{Cd}_2(\mu\text{-5HtpO})_2(\mu_4\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (see **figure 4**).

A special case is the compound $[\text{Cu}(\text{ox})_2]\cdot(7\text{Hatp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, where the 7atp ligand is protonated on N4, even in a basic medium, avoiding its coordination to Cu(II) ions. This fact is probably due to the formation of a highly stable supramolecular layer by hydrogen bonds.

In general, we can not establish a direct correlation between the presence of a particular dicarboxylate ligand and the coordination behaviour of triazolopyrimidine ligands. However, it should be noted that, while tp and dmtp ligands always interact through their N3 position generating monomers, in the case of HmtpO, 5HtpO and 7atp, a wider range of coordination modes are exhibited, generating mono-, di- and polynuclear species.

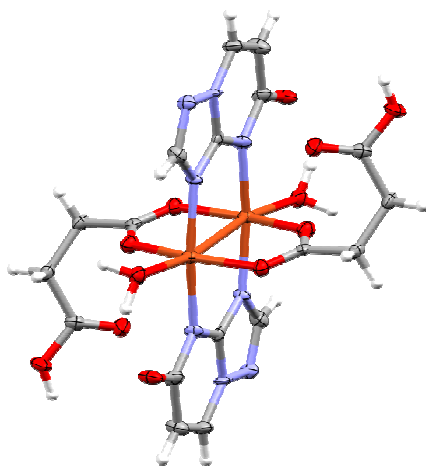


Figure 4. Structure of dinuclear complex $[Cu_2(\mu\text{-}5tpO)_2(\mu\text{-}Hsuc)_2(H_2O)_2]$.

In presence of pseudohalide ligands, such as NCO^- , NCS^- and N_3^- , 18 new ternary complexes were isolated as single-crystals. In spite of its tendency to act as intermetallic bridges, these anions behave in this way in only two cases giving rise to the isostructural $^1_\infty[Cd(tp)(\mu\text{-}NCO)(\mu_3\text{-}NCO)]$ and $^1_\infty[Cd(tp)(\mu\text{-}N_3)(\mu_3\text{-}N_3)]$ complexes. In all cases, thiocyanate anions coordinate only through its nitrogen atom generating, in most cases, mononuclear complexes, in which triazolopyrimidine ligands show a monodentate mode through N3 too. However, in the case of isostructural compounds $^1_\infty[M(tp)_2(H_2O)_2(\mu\text{-}tp)_2M(NCS)_4]$ ($M=Co^{2+}$, Ni^{2+}) and $^2_\infty[Cd(\mu\text{-}tp)_2(NCS)_2]$, tp ligand acts as an intermetallic bridge through N1 and N3. In the 7atp complexes, $[Co(7atp)_2(NCS)(H_2O)_3]_2[Co(7atp)_2(NCS)_4]\cdot 4H_2O$ and $[Cd(7atp)_2(NCS)_4][Cd(7atp)_3(H_2O)_2(NCS)_2]$, two mononuclear complexes with different coordination environments coexist in the same crystal.

Additionally to X-ray diffraction studies, all the complexes discussed in this PhD thesis have been characterised by spectroscopic analysis (IR, UV-Vis on solid sample and NMR of 1H and ^{13}C on solution) as well as by thermal analysis (TG and DSC). Magnetic properties (magnetic susceptibility and RPE measurements) were also determined for paramagnetic di- and polynuclear complexes. Most of these di- and polynuclear complexes displayed an antiferromagnetic behaviour. It should be noted the strong antiferromagnetic interaction found in $[Cu_2(\mu\text{-}5tpO)_2(\mu\text{-}Hsuc)_2(H_2O)_2]$ ($J = -224.6\text{ cm}^{-1}$). In

contrast, copper complexes $^2_{\infty}\{[\text{Cu}(\mu\text{-HmtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HmtpO}\}$ and $[\text{Cu}_2(5\text{HtpO})_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{mal})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]$ show weak ferromagnetic interactions between their metallic centres ($J = +0.06$ y 2.60 cm^{-1} , respectively).

On the other hand, the biomimetic character of 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines with purine nucleobases confers a potential biological activity to these derivatives and to their metal complexes, which can be used for therapeutic aims. Previous studies performed in collaboration with the group of Prof. Sánchez Moreno (Departamento de Parasitología, Universidad de Granada) have revealed the high potential of this kind of compounds for acting as antiparasital agents. Following this collaboration, we have carried out *in vitro* and *in vivo* antiparasital activity assays for the majority of the metal complexes described in this thesis and the five triazolopyrimidine ligands, against three trypanosomatid parasites: *Leishmania infantum*, *Leishmania braziliensis* and *Trypanosoma cruzi*. These parasites cause, respectively, leishmaniasis and Chagas diseases, respectively, which affect millions of people in the whole world who need an effective treatment without side effects. Our results are really promising for a high number of the complexes, such as $[\text{Cu}(\text{HmtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{dmtp} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $[\text{Tb}(\text{mtpO})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, showing much higher activity than commonly used drugs for treatment of these diseases: Glucantime[®] for leishmaniasis, and benznidazole for Chagas's disease. Moreover, the biological activity of most of the assayed compounds highly overcomes the activity of the triazolopyrimidine ligands. This fact reveals the critical role of metal ions in this activity.

In the last chapter of this PhD thesis, some preliminar results are included, dealing with the synthesis of new Pd(II) and Pt(II) complexes with potential antitumoral activity, and the design of novel lanthanide complexes with photoluminescent properties. Nowadays, great interest is devoted to both fields and these preliminar results pave the way for a future work.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento en 1969 de la actividad antitumoral del *cis*-diaminodicloro platino (II) (*cis-platino* o *cis-DDP*) por Rosenberg y sus colaboradores¹ abrió una nueva línea de investigación dentro de la Química Inorgánica: el diseño y el empleo de compuestos de coordinación en Medicina y, más concretamente, en terapia y diagnóstico. Desde entonces, se han realizado grandes avances en este área sacando a la luz complejos metálicos con propiedades biológicas de diversa índole, por ejemplo, compuestos de Cu(II) como agentes antiinflamatorios, complejos de Au(I) para el tratamiento de la artritis reumática, o de bismuto para el tratamiento de la úlcera estomacal.² Este desafiante y prometedor campo de investigación forma parte de una disciplina relativamente joven denominada Química Bioinorgánica, la cual estudia el papel que los elementos inorgánicos juegan en los seres vivos.

La adecuada elección de ligandos miméticos de ciertas biomoléculas es un paso clave para el diseño y la obtención de nuevos complejos metálicos biológicamente activos. Un grupo relevante de biomoléculas son las bases nitrogenadas de los ácidos nucleicos, que pueden ser púricas (adenina y guanina) o pirimidínicas (citosina, timina y uracilo).

Siguiendo esta línea, en este trabajo de Tesis Doctoral hemos seleccionado diferentes 1,2,4-triazolopirimidinas como moléculas modelo de las bases púricas y hemos estudiado su interacción con diversos iones metálicos, con objeto de obtener nuevos compuestos de coordinación potencialmente bioactivos.

1.1. Las 1,2,4-triazolopirimidinas. Estructura y características

La fusión de un anillo 1,2,4-triazol con un anillo pirimidínico da lugar a la formación de heterociclos nitrogenados bicíclicos denominados 1,2,4-triazolopirimidinas, las cuales se dividen en cuatro familias diferentes de isómeros: 1,2,4-triazolo[1,5-

¹ Rosenberg B.; Vancamp, L.; Trosko, J.E.; Mansour, V.H. *Nature*, **1969**, 222, 385.

² Casas, J.S.; Moreno, V.; Sánchez, A., Sánchez, J.L.; Sordo, J. *Química bioinorgánica*; Ed. Síntesis: Madrid, 2002.

a]pirimidinas, 1,2,4-triazolo[1,5-*c*]pirimidinas, 1,2,4-triazolo[4,3-*a*]pirimidinas, y 1,2,4-triazolo[4,3-*c*]pirimidinas (figura 1.1). De estas cuatro familias isómeras, las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas son las más estables termodinámicamente y algunas de ellas son comerciales, razón por la cual se han estudiado en más profundidad que el resto. La menor estabilidad de las restantes familias se debe a que sufren procesos de isomerización (reordenamiento de Dimroth)³ al calentarse.

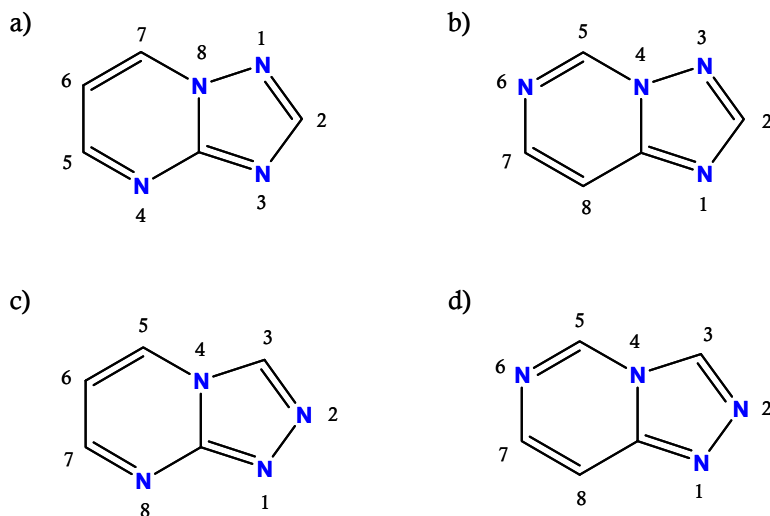


Figura 1.1. Formas isómeras de la 1,2,4-triazolopirimidina con su correspondiente numeración: 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (a), 1,2,4-triazolo[1,5-*c*]pirimidina (b), 1,2,4-triazolo[4,3-*a*]pirimidina (c), 1,2,4-triazolo[4,3-*c*]pirimidina (d)

Los derivados de la 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina se pueden considerar compuestos miméticos de las purinas y se diferencian de éstas en que un átomo de nitrógeno pirimidínico pasa a ser cabeza de puente con la consecuente desaparición del protón ácido del anillo de cinco miembros. La figura 1.2 muestra ambos sistemas con la numeración comúnmente empleada para cada uno de ellos: IUPAC para la 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina, y bioquímica, para la purina.

³ Wahren, M. *Z. Chem.* **1969**, 9, 241.

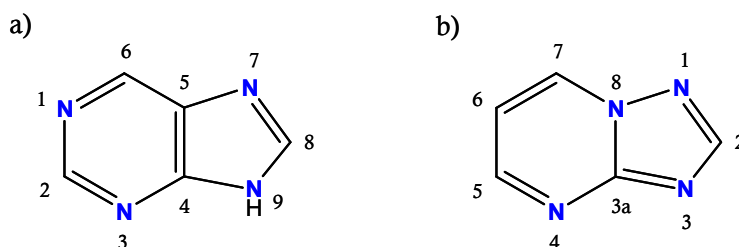


Figura 1.2. Esqueleto básico de las purinas (a) y las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas (b).

Debido a esta similitud, los compuestos de coordinación de las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas se pueden emplear como sistemas modelo para estudiar las interacciones de los iones metálicos con las nucleobases de los ácidos nucleicos. Así, por ejemplo, la 4,7-dihidro-7-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (7HtpO) puede considerarse mimética de la base púrica hipoxantina (figura 1.3).

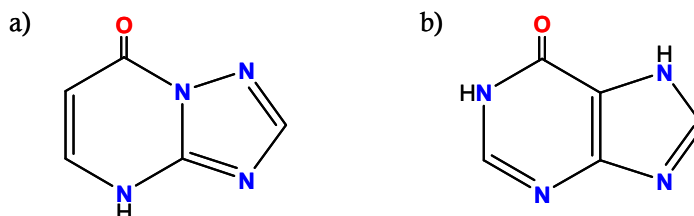


Figura 1.3. Esquema comparativo de 7HtpO (a) con la base púrica hipoxantina (b)

Por otro lado, las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas coordinadas a través de los átomos N1 y N3 son especialmente adecuadas para mimetizar los puentes imidazolato en metaloproteínas, debido a la similitud de la geometría y de la estructura electrónica del anillo triazol con el imidazol.

Como veremos más adelante, el carácter biomimético de las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas ha llevado a diferentes investigadores a llevar a cabo un amplio estudio sobre estos compuestos heterocíclicos, que va desde la síntesis de compuestos análogos a

nucléosidos de purina⁴ al estudio de los mismos, aislados o combinados con átomos metálicos, y de su actividad biológica con fines principalmente quimioterapéuticos.

1.2. Los derivados 1,2,4-triazolopirimidínicos como ligandos.

Antecedentes

Las 1,2,4-triazolopirimidinas poseen al menos tres posiciones de carácter básico con capacidad para coordinarse con iones metálicos: los dos átomos de nitrógeno endocíclicos del anillo triazólico (N1 y N3) y el átomo de nitrógeno pirimidínico no puente (N4), por lo que pueden presentar *a priori* varios modos de coordinación (mono-, bi- y tridentado). De las cuatro familias de isómeros, nos centraremos únicamente en la serie 1,5-*a*, objeto de este trabajo.

Para sistematizar la revisión bibliográfica de los complejos metálicos con 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas, hemos considerado dos períodos claramente definidos y marcados por la publicación de un trabajo de revisión de nuestro grupo de investigación, en el que se recogen los resultados alcanzados en esta línea de trabajo hasta septiembre de 1998.⁵

1.2.1. Resultados de las investigaciones hasta 1998

Los derivados de la 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina se conocen desde 1909, cuando Bülow y Haas publicaron la síntesis de varios de estos compuestos, entre ellos la 4,7-dihidro-5-metil-7-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (HmtpO).⁶ Más tarde, en 1935, Birr descubrió el efecto estabilizador de este derivado sobre emulsiones fotográficas, y sus extensos estudios físico-químicos condujeron a una teoría convincente acerca de su acción

⁴ Wagner, G.; Valz, G.; Dietzsch, B.; Fischer, G. *Pharmazie* **1975**, *30*, 134.

⁵ Salas, J.M.; Romero, M.A.; Sánchez, M.P.; Quirós, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193-195*, 1119.

⁶ Bülow, C.; Haas, K. *Chem. Ber.* **1909**, *42*, 4638.

sobre estas emulsiones.⁷ A partir de entonces, el estudio de los derivados triazolopirimidínicos experimentó un gran auge y se encontraron interesantes aplicaciones de estos compuestos en áreas como la medicina y la agricultura.⁸

Por otra parte, la rica química de la coordinación de los derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos ha dado lugar a un gran número de nuevos complejos metálicos con interesantes características estructurales. Este hecho se debe a la existencia en las moléculas de estos derivados triazolopirimidínicos de varias posiciones de coordinación cuyo comportamiento, tal y como se ha podido poner de manifiesto, está a su vez influido por los efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes del anillo, así como por la presencia de otros ligandos auxiliares o contraiones.

La 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (tp) es el ligando triazolopirimidínico más simple, y junto con su correspondiente derivado 5,7-dimetilado (dmtp) poseen tres posiciones potenciales de coordinación: N1, N3 y N4, posibilitando *a priori* diferentes modos de coordinación: tres monodentados, tres bidentados y uno tridentado. La presencia de átomos dadores exocíclicos en este tipo de compuestos puede aumentar el número de posiciones de coordinación, como sucede en el caso del HmtpO y de la 4,5,6,7-tetrahidro-5,7-dioxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (H₂tpO₂), que aportan como posiciones de coordinación adicionales uno o dos átomos de oxígeno respectivamente.

Del conjunto de estudios llevados a cabo sobre la caracterización estructural de los compuestos de coordinación sintetizados con 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas hasta el año 1998, se puede concluir que el átomo N3 está generalmente involucrado en la coordinación cuando estos ligandos actúan en modo monodentado o bidentado (N1-N3 ó N3-N4). Sin embargo, se conocen únicamente tres excepciones: [HgCl₂(HmtpO)]₂·HmtpO·H₂O, con coordinación a través de N1, y [Cu(mtpO)₂(tn)]·2H₂O y [Mn(HtpO₂)₂(H₂O)₂], ambos con coordinación bidentada N1-O7. Una descripción más completa de esta caracterización puede encontrarse en el trabajo publicado por J.M. Salas y col.⁵

⁷ (a) Birr, E.J. *Z. Wiss. Phot.* **1952**, 47, 2. (b) Birr, E.J. *Chimia* **1970**, 24, 125. (c) Birr, E.J. *Stabilisation of Photographic Silver Halide Emulsions*; Focal Press.: New York, 1974.

⁸ Fischer, G. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2008**, 95, 143.

1.2.2. Resultados de las investigaciones desde 1998 hasta la actualidad

A partir de 1998, comienza a estudiarse la capacidad complejante de otros ligandos 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos con diversos sustituyentes en su anillo.

En primer lugar, se optimiza la síntesis de oxoderivados como la 4,5-dihidro-5-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (5HtpO) y la 4,7-dihidro-7-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (7HtpO) (figura 1.4),⁹ ambos isómeros de la base púrica hipoxantina, y se estudia mediante cálculos teóricos de orbitales moleculares y de densidades electrónicas sus propiedades como ligandos. Asimismo, se sintetizan y se caracterizan sus primeros complejos metálicos, en su mayoría de Cu(II), Ag(I), Pd(II) y Pt(II).

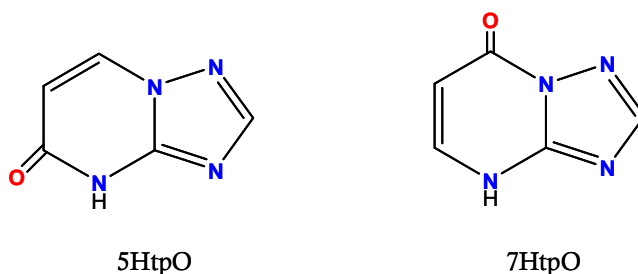


Figura 1.4. Estructura molecular de 4,5-dihidro-5-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (5HtpO) y de 4,7-dihidro-7-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (7HtpO).

En estos derivados, se observa que la presencia de átomos de oxígeno en las posiciones 5 o 7 favorece la posibilidad de desprotonación y favorece la coordinación a través del átomo N4. Este hecho justifica la obtención por primera vez del complejo dimérico de Cu(II), $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en el que el ligando triazolopirimidínico presenta un comportamiento bidentado al unirse al Cu(II) a través de los átomos de nitrógeno N3 y N4. Dicho comportamiento se repite con los iones Ag(I), Pd(II) y Pt(II). El complejo de Cu(II) muestra además un fuerte acoplamiento antiferromagnético a través del anillo triazolopirimidínico.¹⁰

⁹ Abul Haj, M.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Molina, J.; Faure, R. *J. Mol. Struct.* **2000**, 519, 165.

¹⁰ Abul-Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M.; Faure, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1798.

En definitiva, estos oxoderivados han mostrado una gran capacidad para formar complejos metálicos polinucleares, principalmente dinucleares, debido a su tendencia a actuar como puentes a través de las posiciones N3 y N4 cuando se encuentran en forma aniónica. El ejemplo más significativo lo representa el complejo tetranuclear $[\text{Pt}_2\text{Ag}_2(7\text{tpO})_4(\text{bpym})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,¹¹ en el que la especie tetranuclear catiónica es centrosimétrica en la que los cuatro átomos metálicos definen un rectángulo Pt-Ag-Pt-Ag. Los lados menores del rectángulo están constituidos por dos ligandos 7tpO^- que actúan como puente vía N3-N4, mientras que los lados mayores están formados por un ligando puente 2,2'-bipirimidina.

Otra estructura interesante que contiene el ligando neutro 7HtpO es la del complejo $\{[\text{Ag}(7\text{HtpO})]\text{ClO}_4\}_n$.¹⁰ En este caso, se trata de un polímero en cadenas donde la coordinación al metal, además de producirse a través de N3, se da también a través de N1 en lugar de N4, debido a que esta última posición se encuentra bloqueada por la acidez del medio. Sin embargo, la forma aniónica de este derivado triazolopirimidínico, 7tpO^- , tiende a formar dímeros actuando como puente N3-N4 entre los dos centros metálicos. Esta distinción en las posiciones de coordinación entre las formas neutra y aniónica no ocurre con el 5-oxoderivado, el cual casi siempre presenta coordinación puente N3-N4 formando el correspondiente complejo dinuclear.

Asimismo, se han sintetizado una gran variedad de dímeros metálicos con estos dos derivados triazolopirimidínicos y otros ligandos auxiliares con capacidad para actuar como puentes o quelato, como son la 2,2'-bipirimidina, 1,10-fenantrolina y 1,2-diaminociclohexano.^{12,13,14} De todos los complejos de este tipo, sólo en uno de ellos el átomo de oxígeno exocíclico forma parte de la esfera de coordinación del metal. Este es el caso del dímero $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,¹² en el que el ligando 5tpO^- actúa como puente N3-O5.

A partir de 1998, no sólo se desarrolla la química de coordinación de los 5- y 7-oxoderivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos, sino que también continúa la síntesis y

¹¹ Abul Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M.; Faure, R. *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, 4, 254.

¹² Abul Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M.; Dobado, J.A.; Molina, J.; Basallote, M.G.; Mánñez, M.A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 811.

¹³ Abul Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4740.

¹⁴ Abul Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M. *Polyhedron* **2004**, 23, 2373.

caracterización de nuevos complejos metálicos con los derivados más estudiados en el período anterior, tp, dmtp y HmtpO, centrándose más en el estudio de su potencial actividad biológica. Para ello, se utilizan iones metálicos como el Pt(II), Pt(IV), Pd(II) y en menor grado, Ru(III), por el interés biológico que presentan los complejos de estos metales. Algunos ejemplos son los compuestos mononucleares *trans*-[PtCl₂(DMSO)(dmtp)],¹⁵ *cis*-[PtCl₂(NH₃)(HmtpO)],¹⁶ y (Hdmtp)[*trans*-RuCl₄(DMSO)(dmtp)]¹⁷ y los dinucleares [Pd₂(mtpO)₂(phen)₂](NO₃)₂¹⁸ y [Pd₂(dmtp)₂Cl₄·H₂O],¹⁹ entre otros.²⁰

Asimismo, se han logrado sintetizar varios complejos organometálicos de Sn(IV) en los que participan ligandos como tp, dmtp, 5HtpO, HmtpO y H₂tpO₂, que actúan de forma polidentada originando estructuras poliméricas.²¹ También, se obtienen los primeros complejos organometálicos con Re(I) (por ejemplo, [Re(CO)₃(tp)₂Cl])²² y Ru(II), (por ejemplo, [(PPh₃)₂RuHCl(CO)(HmtpO)]).²³

En la figura 1.5, se muestran los diversos modos de coordinación que presentan los derivados triazolopirimidínicos en los compuestos de coordinación publicados hasta la

¹⁵ Szlyk, E.; Lakomska, I.; Surdykowski, A.; Glowiak, T.; Pazderski, L.; Sitkowski, J.; Kozerski, L. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 93.

¹⁶ Lakomska, I.; Wojtczak, A.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; Szlyk, E. *Polyhedron* **2007**, *26(4)*, 803.

¹⁷ Velders, A.H.; Bergamo, A.; Alessio, E.; Zangrando, E.; Haasnoot, J.G.; Casarsa, C.; Cocchietto, M.; Zorzet, S.; Sava, G. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1110.

¹⁸ Akdi, K.; Vilaplana, R.A.; Kamah, S.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; González-Vílchez, F. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *90*, 51.

¹⁹ Lekkas, N.; Hadjiliadis, N.; Garoufis, A.; Kobe, J.; Bernhardt, P.V.; Tiekink, E.R.T. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4297.

²⁰ (a) Szlyk, E.; Grodzicki, A.; Pazderski, L.; Wojtczak, A.; Chatlas, J.; Wrzeszcz, G.; Sitkowski, J.; Kamiński, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 867. (b) Ruiz, J.; Villa, M.D.; Cutillas, N.; López, G.; de Haro, C.; Bautista, D.; Moreno, V.; Valencia, L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4490. (c) Lakomska, I.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Shen, W.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 10736. (d) Velders, A.H.; Pazderski, L.; Ugozzoli, F.; Biagini-Cingi, M.; Manotti-Lanfredi, A.M.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *273*, 259. (e) Lakomska, I.; Wojtczak, A.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; Szlyk, E. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2765. (f) Navarro, J.A.R.; Romero, M.A.; Salas, J.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1001.

²¹ (a) Girasolo, M.A.; Di Salvo, C.; Schillaci, D.; Barone, G.; Silvestri, A.; Ruisi, G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4773. (b) Girasolo, M.A.; Schillaci, D.; Di Salvo, C.; Barone, G.; Silvestri, A.; Ruisi, G. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 693.

²² Machura, B.; Jaworska, M.; Lodowski, P.; Kusz, J.; Kruszynski, R.; Mazurak, Z. *Polyhedron* **2009**, *28*, 2571.

²³ (a) Małecki, J.G.; Kruszynski, R. *Polyhedron* **2010**, *29*, 1023. (b) Małecki, J.G. *Trans. Met. Chem.* **2010**, *35*, 801.

fecha. Como se puede observar, la existencia de heteroátomos exocíclicos aumenta tanto el número como la variedad de modos de coordinación, generando como consecuencia, una amplia gama de topologías estructurales con distinta dimensionalidad. Sin embargo, la coordinación a través de la posición N3 continúa siendo el modo de coordinación preferente de este tipo de derivados heterocíclicos frente a la mayoría de los iones metálicos de transición estudiados hasta el momento.

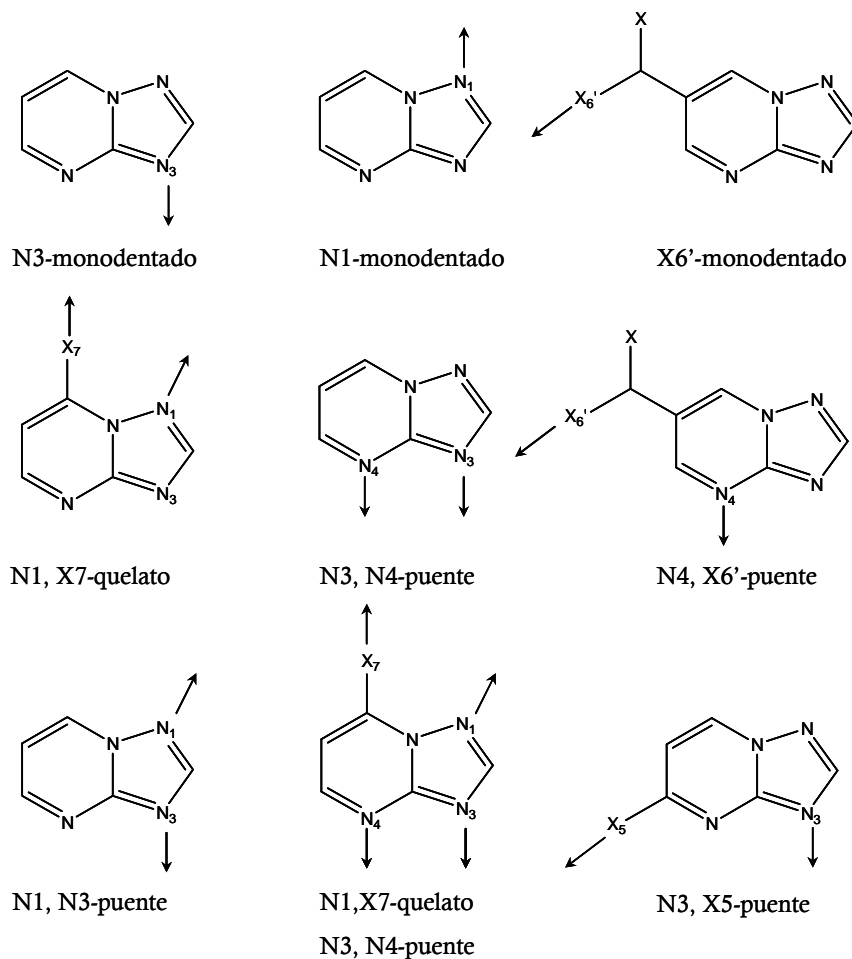


Figura 1.5. Modos de coordinación de los derivados 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidínicos presentes en los compuestos de coordinación obtenidos hasta la fecha.

Además, se han aislado cinco nuevos compuestos en los que no existe un enlace directo entre el átomo metálico y el derivado triazolopirimidínico. En cuatro de estos

compuestos, $(\text{Hdmt})_2[\text{PtCl}_6]$,²⁴ $(\text{Hdmt})_2[\text{CoCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$,²⁵ $(\text{Htp})_n[\text{Cd}_n\text{Cl}_{3n}]$ y $(\text{Hdmt})_2[\text{CdCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,²⁶ la carga de la triazolopirimidina protonada en N3 está compensada por un complejo aniónico, mientras que en el compuesto $[\text{Cu}(\text{biim})_2](\text{ClO}_4)_2(7\text{HtpO})$ ²⁷ existen interacciones de apilamiento π - π entre los anillos triazolopirimidínicos de 7HtpO y los anillos de los ligandos bisimidazol. En el período anterior a 1998, ya se habían obtenido algunos compuestos con dmtp y HmtpO de naturaleza similar a los dos primeros, en los que este último derivado triazolopirimidínico se encontraba en forma neutra, catiónica o aniónica.

Los grandes avances en síntesis orgánica y el creciente interés despertado en los últimos años por esta familia de biciclos nitrogenados, ha conducido a la obtención de nuevos y cada vez más complejos derivados de la 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina, con una gran variedad de sustituyentes con azufre, aromáticos, etc. Aunque su síntesis ha ido inicialmente enfocada a la búsqueda de nuevos compuestos con propiedades fungicidas, herbicidas, terapéuticas, etc.,²⁸ algunos de estos derivados también se han ido empleando en la síntesis de complejos metálicos. Así por ejemplo se han aislado, entre otros,²⁹ compuestos como $[\text{Pt}(\text{dbtp})_2\text{Cl}_4]$, donde dbtp es 5,7-di(*t*-butil)-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina,^{18c} $[\text{Co}(\text{sdmt})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})]$, donde sdmtp es 2-metiltio-5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina, $[\text{Fe}(\text{fntp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{fntp})$, donde fntp es 5-metil-7-fenil-

²⁴ Szlyk, E.; Pazderski, L.; Lakomska, I.; Surdykowski, A.; Glowiak, T.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; *Polyhedron* **2002**, *21*, 343.

²⁵ Maldonado, C.R.; Quirós, M.; Salas, J.M.; Sánchez, M.P. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1721.

²⁶ Maldonado, C.R.; Quirós, M.; Salas, J.M. *J. Mol. Struct.* **2008**, *882*, 30.

²⁷ Abul Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M. *J. Chem. Crystallog.* **2004**, *34*, 549.

²⁸ (a) Gujjar, R.; Marwaha, A.; El Mazouni, F.; White, J.; White, K.L.; Creason, S.; Shackelford, D.M.; Baldwin, J.; Charman, W.N.; Buckner, F.S.; Charman, S.; Rathod, P.K.; Phillips, M.A. *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 1864. (b) Tang, W.; Shi, D.Q. *J. Heterocycl. Chem.* **2010**, *47*, 162. (c) Chen, Q.; Liu, Z.M.; Chen, C.N.; Jiang L.L.; Yang, G.F. *Chem. & Biodivers.* **2009**, *6*, 1254. (d) El-Koussi, N.A.; Omar, F.A.; Abdel-Aziz, S.A.; Radwan, M.F. *Bull. Pharm. Sciences* **2004**, *27(1)*, 141. (e) Srivastava, R. P.; Kumar, V.V.; Bhatia, S.; Sharma, S. *Indian J. Chem. (Sect. B)* **1995**, *34B(3)*, 209. (f) Bakhite, E.; Ghafar, A. *Pharmazie* **1995**, *50(1)*, 33. (g) Canfora, L.; Pillet, S.; Espinosa, E.; Ruisi, G. *Acta Cryst. Sect. C* **2010**, *C66*, o503.

²⁹ (a) Lakomska, I. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 669. (b) Lakomska, I.; Barwiolek, M.; Wojtczak, A.; Szlyk, E. *Polyhedron* **2007**, *26(18)*, 5349. (c) Szlyk, E.; Pazderski, L.; Lakomska, I.; Kozerski, L.; Sitkowski, J. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 529. (d) Adriaanse, J.H.; Askes, S.H.C.; van Bree, I.; van Oudheusden, S.; van den Bos, E.D.; Günay, E.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; van Albada, G.A.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2009**, *28*, 3143.

1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina,³⁰ o el organometálico [n-Bu₃Sn(acstp)]₂(H₂O), donde acstp es 7-amino-2-metiltio-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina-6-carboxilato.³¹

Para lograr una visión global de la química de coordinación de estos derivados, en la tabla 1.1 se han recopilado los datos estructurales más relevantes de todos los complejos metálicos con derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos publicados hasta la fecha.

1.3. Hacia el diseño racional de nuevos sistemas biomiméticos

El diseño racional y la síntesis de nuevos materiales cristalinos con las propiedades y/o aplicaciones deseadas constituyen el área de interés de la denominada Ingeniería Cristalina. Esta disciplina en constante desarrollo tuvo su origen en la Química Orgánica del estado sólido, con el objetivo de lograr un entendimiento más profundo de las fuerzas intermoleculares (enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, etc.), responsables de la estabilidad de las redes cristalinas de los compuestos orgánicos, y el control de dichas interacciones para diseñar nuevas estructuras con unas propiedades definidas. Sin embargo, en los últimos años, la Ingeniería Cristalina ha ampliado enormemente sus fronteras extendiéndose al resto de áreas de la Química, y ha adquirido un carácter interdisciplinar al interactuar con otras disciplinas como la Biología, la Informática y la Física. De esta forma y según afirma Braga,³² se ha convertido en una “disciplina global”.

En particular, es en la Química Inorgánica y más concretamente, en la Química de la Coordinación, donde la Ingeniería Cristalina está experimentando su mayor expansión. Esto es debido a la amplia variedad de elementos (prácticamente toda la tabla periódica) e interacciones posibles, que abren paso a una gran diversidad de estructuras y versatilidad en sus propiedades. Además, la presencia de interacciones más fuertes, como son los

³⁰ Balkaran, J.M.; van Bezouw, S.C.P.; van Bruchem, J.; Verasdonck, J.; Verkerk, P.C.; Volbeda, A.G.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; van Albada, G.A.; Gamez, P.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 861.

³¹ Ruisi, G.; Canfora, L.; Bruno, G.; Rotondo, A.; Mastropietro, T.F.; Debbia, E.A.; Girasolo, M.A.; Megna, B. *J Organomet Chem.* **2010**, 695, 546.

³² Braga, D. *Chem. Comm.* **2003**, 2751.

enlaces de coordinación, confiere una mayor robustez a los compuestos metalorgánicos frente a los puramente orgánicos, característica que los hace más ventajosos frente a los segundos desde un punto de vista aplicado.³³

Mediante la adecuada elección de las características estructurales de los denominados “bloques de construcción” o ligandos, así como de los iones metálicos, podríamos obtener la estructura con las propiedades moleculares e incluso el empaquetamiento supramolecular deseados. Así por ejemplo, sería posible diseñar y controlar la dimensionalidad estructural de un compuesto mediante el empleo de ligandos monodentados, polidentados quelatantes o polidentados espaciadores, en combinación con la geometría y número de coordinación que nos ofrezca un determinado centro o centros metálicos. Para todo ello, es imprescindible un conocimiento profundo de las propiedades de los ligandos que queremos utilizar con objeto de ser capaces de predecir en cierto grado las interacciones presentes en la nueva estructura originada.

Por otro lado, actualmente, la Ingeniería Cristalina dirige sus esfuerzos hacia el diseño de nuevas propiedades a nivel molecular y supramolecular orientadas a la obtención de materiales con determinadas aplicaciones: almacenamiento molecular, catálisis, sensores, o materiales biomiméticos, entre otros.³⁴ El diseño racional de sistemas biomiméticos basados en la interacción de entidades de interés biológico con fragmentos tanto orgánicos como inorgánicos, constituye uno de los mayores desafíos actuales de la Ingeniería Cristalina. El objeto principal de estos estudios es entender y controlar las interacciones que determinan el ensamblaje de estos sistemas y extrapolar este conocimiento al estudio de procesos biológicos de reconocimiento molecular y a la fabricación de nuevos fármacos.

Dentro de este enfoque, se enmarcan nuestros estudios con derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos, análogos estructurales de las purinas. Las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento acerca de sus interacciones con diversos fragmentos metálicos, convierten a estos ligandos en una interesante alternativa como bloques de construcción a la hora de diseñar nuevos sistemas metalorgánicos biomiméticos con dimensionalidad y topología controlable.

³³ Braga, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3705.

³⁴ Braga, D.; Brammer, L.; Champness, N.R. *Cryst. Eng. Comm.*, **2005**, 7(1), 1.

1.4. Justificación y objetivos

Nuestro grupo de investigación viene trabajando desde hace más de dos décadas en el estudio de los derivados 1,2,4-triazolopirimidínicos y su química de coordinación frente a una gran variedad de metales de transición. La experiencia acumulada durante todos estos años nos predispone a profundizar en el conocimiento de las interacciones de dichas moléculas y a buscar nuevos horizontes en sus aplicaciones.

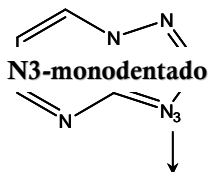
Así pues, en este trabajo de investigación, nos hemos propuesto los siguientes objetivos:

1. Sintetizar y aislar nuevos materiales metalorgánicos multidimensionales basados en diversos ligandos 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos, como son 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (tp), 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (dmtpt), 4,5-dihidro-5-oxo-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (5HtpO), 7-hidroxi-5-metil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (HmtpO) y 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (7atp), con el fin de estudiar la interacción de éstos frente a un amplio rango de iones metálicos de transición, principalmente divalentes, y lantánidos. Asimismo, se pretende analizar la posible influencia de ligandos auxiliares de distinta naturaleza en el modo de coordinación de los ligandos triazolopirimidínicos así como en la estructura, empaquetamiento cristalino y propiedades de los compuestos obtenidos.
2. Caracterizar estructuralmente el ligando 7atp, sobre el cual no se habían realizado estudios de ningún tipo con anterioridad. Asimismo, realizar cálculos DFT sobre el mismo, con el principal objetivo de obtener información preliminar acerca de su comportamiento coordinante y justificar así los resultados experimentales.
3. Caracterizar estructuralmente los compuestos aislados mediante las siguientes técnicas instrumentales: análisis elemental (AE), espectroscopías de infrarrojo (IR) y reflectancia difusa (RD), análisis térmico (TG y DSC), resonancia magnética nuclear en disolución (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) en el caso de los complejos diamagnéticos, y difracción de rayos X en monocristal (DRX).
4. Estudiar las propiedades magnéticas de los compuestos aislados, mediante las técnicas de resonancia paramagnética electrónica (RPE) -para los compuestos de Cu(II)- y medidas de susceptibilidad magnética e imanación -para los compuestos paramagnéticos polinucleares-.

Introducción

5. Estudiar las propiedades antiproliferativas *in vitro* e *in vivo* de los compuestos aislados, excepto los que contengan Cd(II), frente a tres especies de parásitos tripanosomátidos: *Leishmania infantum*, *Leishmania braziliensis* y *Trypanosoma cruzi*, en búsqueda de un nuevo fármaco cuyas propiedades terapéuticas superen a las de los fármacos comercializados en la actualidad frente a las enfermedades asociadas a dichos parásitos.

Tabla 1.1. Datos estructurales de los complejos metálicos con derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos extraídos de la bibliografía publicada desde el último trabajo de revisión en 1998⁵ hasta la actualidad. Clasificación según el modo de coordinación del ligando triazolopirimidínico.

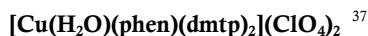


Fórmula y estructura molecular del compuesto	Características estructurales
<p style="text-align: center;">[Cu₂(dmtp)₂(μ-CH₂ClCOO)₄]³⁵</p>	<p>Dímero neutro de Cu(II) con los dos centros metálicos conectados a través de los grupos carboxilo de cuatro aniones CH₂ClCOO⁻. Entornos de coordinación CuNO₄ con geometría bipiramidal cuadrada. Dos moléculas dmtp coordinadas a través de N3 en posiciones apicales. Cu-N3(dmtp)= 2.150 Å Cu...Cu= 2.703 Å</p>
<p style="text-align: center;">[Cu(7HtpO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]³⁶</p>	<p>Especie monomérica neutra de Cu(II). Geometría de coordinación octaédrica con entorno CuN₂O₄. Isómero <i>trans</i> con centro de inversión localizado en el átomo de Cu(II). Cu-N3(7HtpO)= 2.003 Å Cu-O(NO₃) = 2.410 Å Cu-O(H₂O) = 1.977 Å</p>
<p style="text-align: center;">[Cu(H₂O)(phen)(tp)₂](ClO₄)₂(H₂O)³⁷</p>	<p>Especie monomérica catiónica de Cu(II). Geometría de coordinación piramidal cuadrada con entorno CuN₄O. Ligandos tp en posiciones basales. Cu-N3(tp)= 1.998-2.017 Å Interacciones π-π entre los ligandos phen.</p>

³⁵ Grodzicki, A.; Szylyk, E.; Wojtczak, A.; Wrzesz, G.; Pazderski, L.; Muziol, T. *Polyhedron* **1998**, *17*, 1.

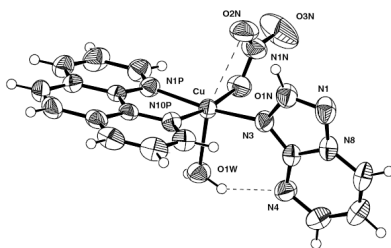
³⁶ Abul-Haj, M.; Quirós, M.; Salas, J.M. *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, m903.

³⁷ Maldonado, C.R.; Quirós, M.; Salas, J.M. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2779.

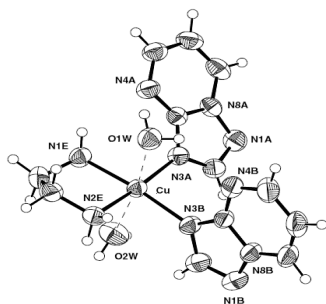
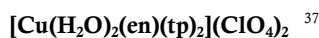


(Estructura análoga a la anterior pero con el ligando dmtp en lugar de tp)

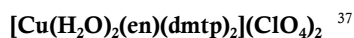
Especie monomérica catiónica de Cu(II).
Geometría de coordinación piramidal cuadrada con entorno CuN₄O.
Ligando dmtp en posición basal.
Cu-N3(dmtp)= 1.980-2.004 Å
Interacciones π-π entre los ligandos phen.



Especie monomérica catiónica de Cu(II).
Geometría de coordinación piramidal cuadrada con entorno CuN₃O₂.
Ligando tp en posición basal.
Cu-N3(tp)= 1.993 Å
Interacciones π-π entre los ligandos phen.

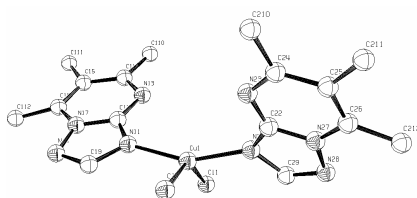
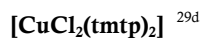


Especie monomérica catiónica de Cu(II).
Geometría de coordinación octaédrica (4+2) con entorno CuN₄O₂.
Cu-N3(tp)= 2.024-2.028 Å

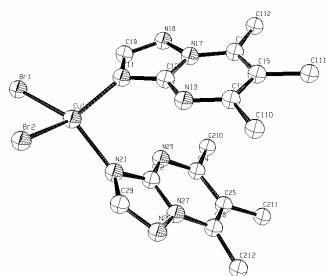
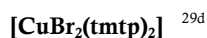


(Estructura análoga a la anterior pero con el ligando dmtp en lugar de tp)

Especie monomérica catiónica de Cu(II).
Geometría de coordinación octaédrica (4+2) con entorno CuN₄O₂.
Cu-N3(dmtp)= 2.002-2.015 Å



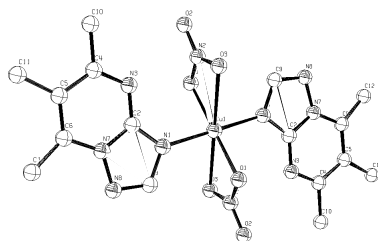
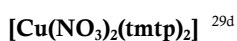
Especie monomérica neutra de Cu(II).
Geometría de coordinación tetraédrica distorsionada (poco común) con entorno CuCl₂N₂ τ₄=0.46 [τ₄=0 (plano-cuadrada), 1 (tetraédrica)]
Cu-N3(tmtp)= 1.968-1.980 Å



Especie monomérica neutra de Cu(II). Muy similar a la anterior.

Geometría de coordinación tetraédrica distorsionada (poco común para Cu(II)) con entorno CuCl_2N_2 . $\tau_4=0.54$

$\text{Cu-N3}(\text{tntp})= 1.998\text{-}1.984 \text{ \AA}$

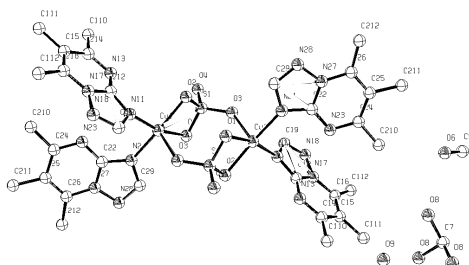
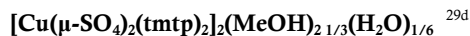


Especie monomérica neutra de Cu(II).

Geometría de coordinación octaédrica distorsionada con entorno CuN_2O_4 .

Dos aniones NO_3^- quelato con distancias Cu-O muy diferentes entre sí: 2.529 y 1.964 \AA

$\text{Cu-N3}(\text{tntp})= 2.022 \text{ \AA}$



Especie dimérica neutra de Cu(II) con dos puentes SO_4^{2-} (participan tres átomos de O de cada anión).

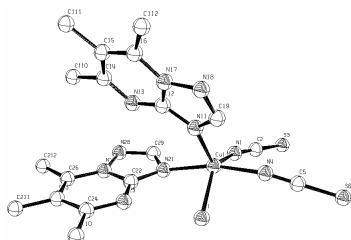
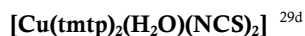
Geometría de coordinación piramidal cuadrada ($\tau_5=0.10$) con entorno CuN_2O_3 .

$[\tau_5=0$ (pirámide cuadrada), 1 (bipirámide trigonal)]

$\text{Cu-O}(\text{SO}_4^{2-})=1.97\text{-}1.99$ (quelato), 2.216 \AA

Ángulo O-Cu-O (quelato)= 71.6°

$\text{Cu-N3}(\text{tntp})= 1.964\text{-}1.981 \text{ \AA}$



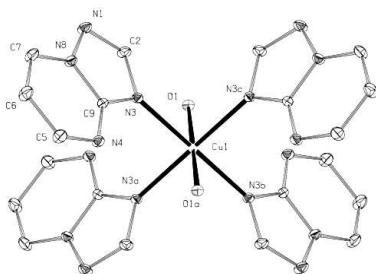
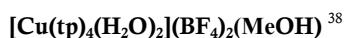
Especie monomérica neutra de Cu(II).

Geometría de coordinación intermedia entre piramidal cuadrada y bipiramidal trigonal ($\tau_5=0.49$) con entorno CuN_4O .

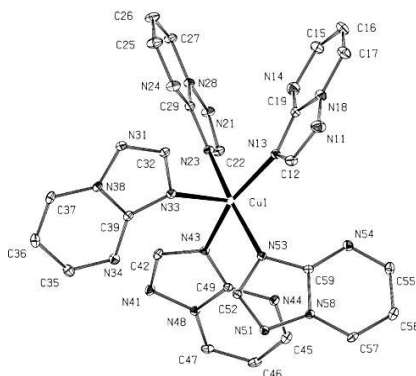
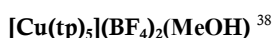
Ligandos tntp relacionados simétricamente.

Aniones NCS^- coordinados por N.

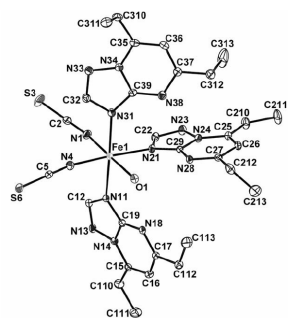
$\text{Cu-N3}(\text{tntp})= 2.011\text{-}2.119 \text{ \AA}$



Especie monomérica catiónica de Cu(II).
Geometría de coordinación octaédrica ligeramente distorsionada con entorno CuN₄O₂. Centro de inversión localizado en el ión Cu(II).
Ligandos tp en las posiciones ecuatoriales.
Cu-N3(tp)= 2.017 Å
Cu-Ow = 2.472 Å

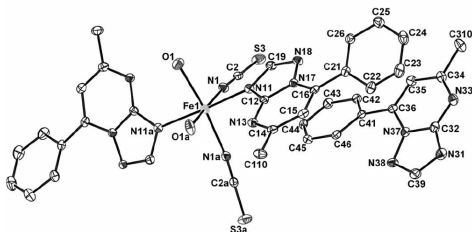
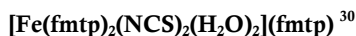


Especie monomérica catiónica de Cu(II).
Geometría de coordinación piramidal cuadrada con entorno CuN₅ (τ₅=0.10).
Ligandos tp en las posiciones ecuatoriales.
Cu-N3(tp)= 2.009-2.028 Å
Interacciones O-H...F (2.833 Å)



Especie monomérica neutra de Fe(II).
Geometría de coordinación octaédrica con entorno FeN₅O.
Aniones NCS⁻ coordinados por N.
Cu-N3(detp)= 2.218-2.220 Å
Dímero supramolecular generado por contactos C-H (etilo)···π (anillo triazolo) (2.74 Å) e interacciones π-π (3.7 Å).

³⁸ van den Bos, E.D.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; van Albada, G.A.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *J. Chem. Crystallogr.* **2010**, *40*, 656.

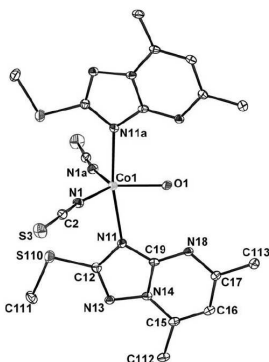
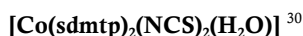


Especie monomérica neutra de Fe(II).

Geometría de coordinación octaédrica con entorno FeN_4O_2 . Los ligandos fntp ocupan las posiciones axiales. Aniones NCS^- coordinados por N.

$\text{Cu-N3}(\text{fntp}) = 2.233 \text{ \AA}$

Cada fntp coordinado interacciona π - π con dos moléculas tntp no coordinadas (3.549 - 3.706 \AA) generando una cadena supramolecular 1D.



Especie monomérica neutra de Co(II).

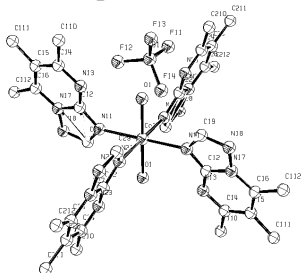
Geometría de coordinación bipiramidal trigonal distorsionada ($\tau_5 = 0.84$) con entorno CoN_4O . Los dos ligandos sdntp están relacionados simétricamente y ocupan las posiciones axiales.

Aniones NCS^- coordinados por N.

Distorsión de la geometría debida a fuertes enlaces de H entre los ligandos sdntp y la molécula de agua coordinada ($\text{N11-Co-N11a} = 170.35^\circ$).

$\text{Cu-N3}(\text{sdntp}) = 2.254 \text{ \AA}$

Se generan cadenas supramoleculares 1D ensambladas mediante interacciones π - π entre los ligandos sdntp.

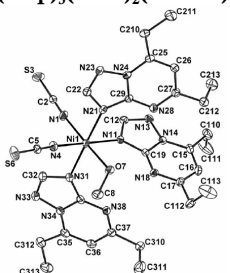


Especie monomérica catiónica de Co(II).

Geometría de coordinación octaédrica con entorno CoN_4O_2 .

$\text{Co-N3}(\text{tntp}) = 2.138$ - 2.161 \AA

Fuertes enlaces de H $\text{N4}(\text{tntp}) \cdots \text{H-O}$ (moléculas agua coordinadas): 2.75 - 2.85 \AA .



Especie monomérica neutra de Ni(II).

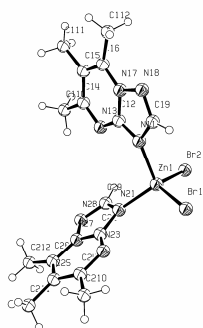
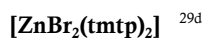
Geometría de coordinación octaédrica con entorno NiN_5O .

Aniones NCS^- coordinados a través de N (2.060 - 2.070 \AA).

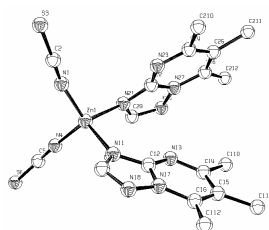
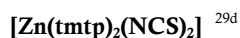
$\text{Ni-N3}(\text{detp}) = 2.121$ - 2.138 \AA

Fuerte enlace de H que involucra O-H (metanol) y N4 de un ligando detp: 2.722 \AA .

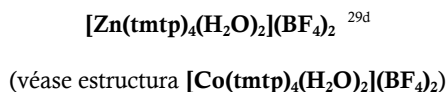
Se genera una cadena 1D supramolecular mediante interacciones C-H/ π : 2.83 \AA .



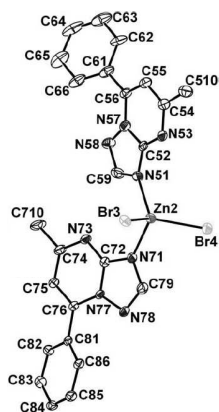
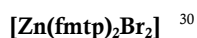
Especie monomérica neutra de Zn(II).
Entorno tetraédrico ZnBr₂N₂ pero con mucha menor distorsión ($\tau_4 = 0.89$) que en el caso del compuesto [CuBr₂(tmp)₂].
Fe-N3(tmp)= 2.016-2.033 Å



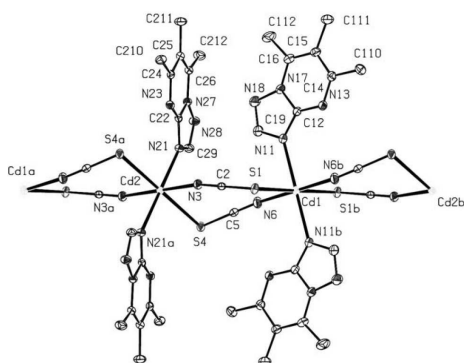
Especie monomérica neutra de Zn(II).
Estructura similar a la del compuesto [ZnBr₂(tmp)₂]. Geometría tetraédrica con entorno ZnN₄.
Aniones NCS⁻ coordinados a través de N (1.934 – 1.942 Å).
Zn-N3(tmp)= 2.007-2.021 Å



Especie monomérica catiónica de Zn(II).
Isoestructural al compuesto [Co(tmp)₄(H₂O)₂](BF₄)₂.
Zn-N3(tmp)= 2.149-2.196 Å



Especie monomérica neutra de Zn(II).
La estructura cristalina contiene dos especies cristalográficamente diferentes, ambas con geometría de coordinación tetraédrica: $\tau_4 = \tau_4' = 0.92$. Entornos ZnBr₂N₂.
Interacciones π - π entre los esqueletos heterocíclicos de los ligandos ftmp y los sustituyentes fenilo de los ftmp adyacentes.
Especie 1: Cd-N3(ftmp)= 2.039-2.040 Å
Especie 2: Cd-N3(ftmp)= 2.047-2.068 Å

[Cd(tntp)₂(NCS)₂]^{29d}

Especie polimérica de Cd(II) en cadenas 1D.
Geometría de coordinación octaédrica con entorno CdN₆.

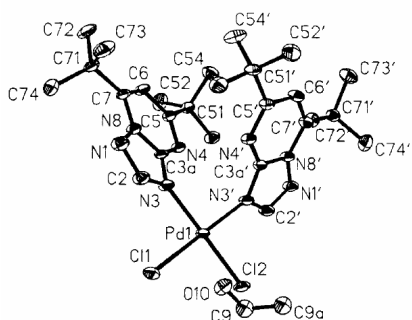
Dos aniones tiocianato N,S-puente entre cada par de centros metálicos.

Ligandos tntp en posiciones axiales.

Cd-S (NCS) = 2.733 Å

Cd-N (NCS) = 2.297 Å

Cd-N3(tntp) = 2.380 Å

***cis*-[Pd(dbtp)₂Cl₂](MeOH)_{0.5}^{20b}**

Especie monomérica neutra de Pd(II).

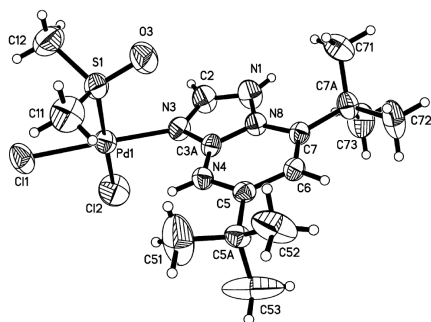
Entorno de coordinación plano-cuadrado con ligera distorsión tetraédrica PdCl₂N₂.

Disposición *cis* de los dos átomos de Cl.

Las distancias C-C y ángulos C-C-C de los sustituyentes *terc*-butilo varían en un amplio rango debido a efectos estéricos con los demás grupos *terc*-butilo.

Pd-N3(dbtp) = 2.040-2.042 Å

Enlaces de H entre O-H (etanol) y Cl coordinados: 2.519-3.277 Å.

***cis*-[Pd(dbtp)Cl₂(DMSO)]^{29b}**

Especie monomérica neutra de Pd(II).

Geometría de coordinación plano-cuadrada con entorno PdCl₂NS, con los átomos de Cl en disposición *cis*. Ángulo *cis* Cl-Pd-Cl = 91.58°

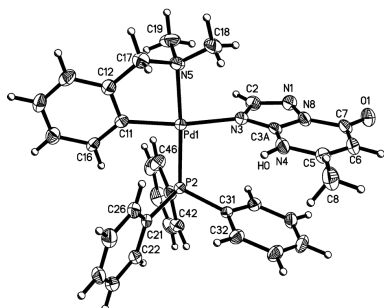
Pd-N3(dbtp) = 2.041 Å

Pd-Cl = 2.281-2.302 Å

Pd-S(dmsO) = 2.245 Å

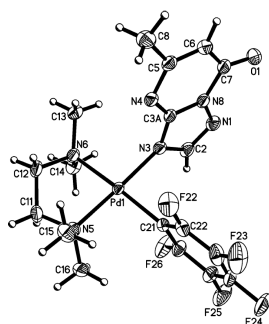
Interacciones intermoleculares simétricas entre C2-H (dbtp), Cl y un grupo metilo (dmsO) formando dímeros supramoleculares. Esto es debido a la polarización de los enlaces C2-H y C-H metilo por los N heterocíclicos adyacentes y el grupo S=O, respectivamente.

[Pd(HmtpO)(dmba)(PPh₃)](ClO₄)^{20b}



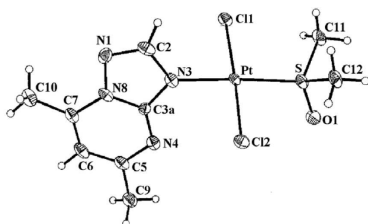
Especie monomérica catiónica de Pd(II). Geometría de coordinación plano-cuadrada distorsionada con entorno PdCN₂P: distorsión provocada por la coordinación quelato del ligando dmba (82.06°). Pd-C(dmba)= 2.006 Å Pd-N3= 2.141 Å Interacciones π-π entre los anillos HmtpO y fenilo (3.611 Å) y enlaces de hidrógeno N-H···O, C-H···N, C-H···O. La existencia de interacciones CH - π da lugar a la formación de redes supramoleculares.

[Pd(mtpO)(tmeda)(C₆F₅)](H₂O)^{20b}



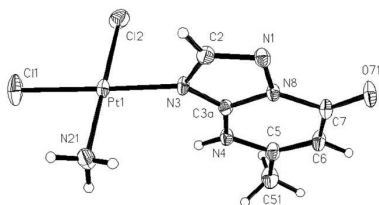
Especie monomérica neutra de Pd(II). Primer monómero con el ligando aniónico mtpO⁻ y dicho metal. Geometría de coordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada con entorno PdCN₃: distorsión provocada por la coordinación quelato del ligando tmeda (84.99°). Plano ligando mtpO⁻ aproximadamente perpendicular al plano de coordinación (76.66°). Pd-N3(mtpO⁻)= 2.022 Å Organometálico: Pd-C(C₆F₅)=2.013 Å Interacciones por enlaces de H.

trans-[Pt(dmtp)Cl₂(DMSO)]^{15, 29a}

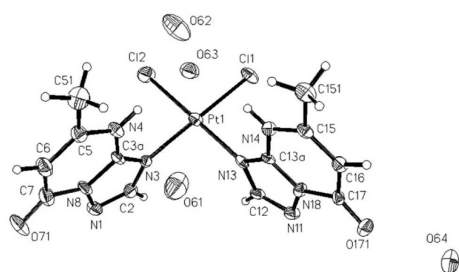


Especie monomérica neutra de Pt(II). Geometría de coordinación plano-cuadrada con ligera distorsión tetraédrica con entorno PtCl₂NS. Átomos de Cl en posiciones *trans*. Pt-Cl=2.295-2.303 Å Pt-N3(dmtp)= 2.048 Å. Elongación provocada por efecto *trans* del átomo S(dmso).

cis-[Pt(HmtpO)Cl₂(NH₃)]^{15, 29a}



Especie monomérica neutra de Pt(II). Geometría de coordinación plano-cuadrada con entorno PtCl₂N₂. Dos átomos de Cl en *cis*. Pt-N3(HmtpO)= 2.022 Å Pt-Cl=2.267-2.297 Å Plano HmtpO casi perpendicular al plano definido por PtCl₂N₂ (88.97°). Red supramolecular de enlaces de H que involucran a todos los grupos N-H de los ligandos. Interacciones C-H···Cl por polarización del enlace C-H.

***cis*-[Pt(HmtpO)₂Cl₂](H₂O)₄¹⁵**

Especie monomérica neutra de Pt(II).

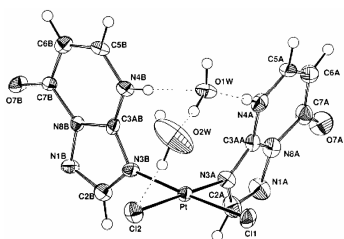
Geometría de coordinación plano-cuadrada con entorno PtCl₂N₂. Dos átomos de Cl en *cis*.

Pt-Cl=2.276-2.290 Å

Pt-N3(HmtpO)= 2.052-2.059 Å

Ángulo diedro planos HmtpO= 70.3°

Red supramolecular de enlaces de H que involucra a los grupos N-H de los ligandos HmtpO y a las moléculas de H₂O. Interacciones π-π.

***cis*-[Pt(7HtpO)₂Cl₂](H₂O)₂³⁹**

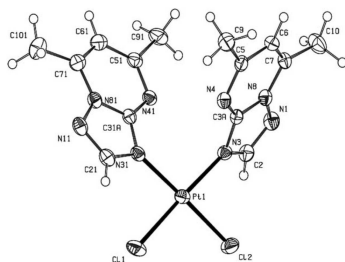
Especie monomérica neutra de Pt(II).

Geometría de coordinación plano-cuadrada con entorno PtCl₂N₂. Dos átomos de Cl en *cis*. Orientación ligandos 7HtpO *cabeza-cabeza*.

Pt-Cl=2.278-2.298 Å

Pt-N3(7HtpO)= 2.008-2.025 Å

Enlaces de H intramoleculares.

***cis*-[Pt(dmtp)₂Cl₂]^{20c}**

Especie monomérica neutra de Pt(II).

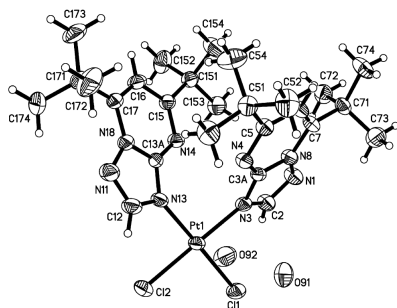
Geometría de coordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada con entorno PtCl₂N₂. Disposición ligandos en *cis*.

Pt-N3(dmtp)= 2.020-2.024 Å

Pt-Cl=2.292-2.295 Å

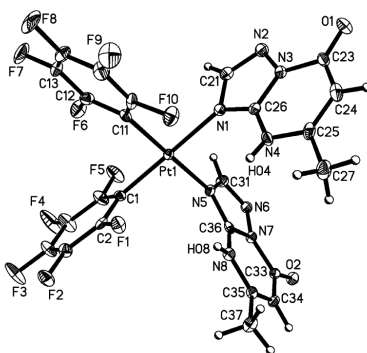
³⁹ Salas, J.M.; Quirós, M.; Abul-Haj, M.; Magán, R.; Marín, C.; Sánchez-Moreno, M.; Faure, R. *Metal Based Drugs* **2001**, 8 (3), 119.

***cis*-[Pt(dbtp)₂Cl₂](EtOH) ^{29b}**



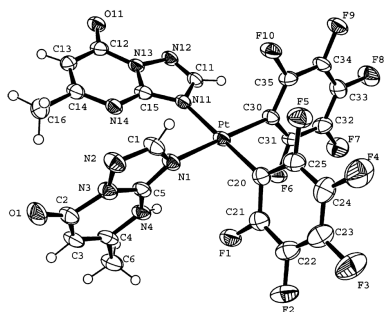
Especie monomérica neutra de Pt(II).
 Geometría de coordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada con entorno PtCl₂N₂.
 Disposición ligandos en *cis*.
 Pt-N3(dbtp)= 2.036-2.043 Å
 Pt-Cl=2.288-2.297 Å
 Interacciones π-π entre todos los anillos originando la formación de cadenas supramoleculares, las cuales se ensamblan entre sí mediante interacciones hidrofóbicas entre los grupos *tert*-butilo.

***cis*-[Pt(HmtpO)₂(C₆F₅)₂](acetona) ^{20b}**

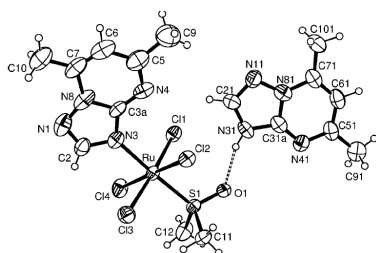


Especie monomérica neutra de Pt(II).
 Geometría de coordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada con entorno PtC₂N₂.
 Pt-C(C₆F₅)= 1.995-1.999 Å
 Pt-N3= 2.076-2.089 Å
 Disposición *cis*. Orientación *cabeza-cabeza* de los ligandos HmtpO.
 Ángulo diedro planos HmtpO= 86.68°.
 Fuertes interacciones intermoleculares: enlaces de H, contactos F...F muy cortos (F_{orto}...F_{para}= 2.65 Å), C-F...π, etc.
 Los átomos de F juegan un papel fundamental en la formación de la estructura supramolecular.

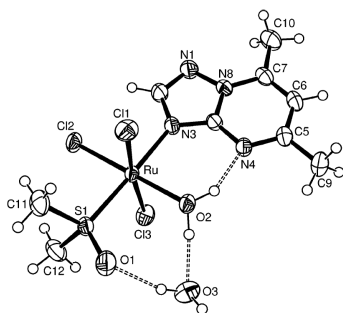
[NBu₄][Pt(mtpO)(HmtpO)(C₆F₅)₂] ^{20b}



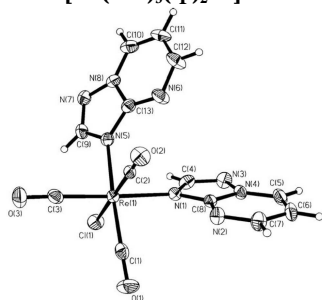
Especie monomérica neutra de Pt(II).
 Geometría de coordinación plano-cuadrada ligeramente distorsionada con entorno PtC₂N₂.
 Pt-N3(HmtpO)= 2.072 Å
 Pt-N3(mtpO)= 2.096 Å
 Ángulo diedro planos HmtpO y mtpO⁻=84.31°.
 Coexistencia formas aniónica y neutra del mismo ligando triazolopirimidínico.
 Interacciones π-π entre anillos mtpO⁻ (3.507 Å) originando pares de complejos centrosimétricos.

(Hdmtp)[trans-Ru(dmtp)Cl₄(DMSO)] ⁴⁰

Especie monomérica aniónica de Ru(III).
Geometría de coordinación octaédrica con entorno RuCl₄NS.
Ligandos dmtp y dmsu axiales.
Hdmtp⁺ (protonado en N3) no coordinado.
Ru-N3(dmtp)= 2.121 Å
Ru-Cl= 2.329-2.364 Å
Ru-S(dmsu)= 2.255 Å
Fuerte enlace de H entre el H ácido del catión Hdmtp⁺ y un O del dmsu.

mer-[Ru(dmtp)Cl₃(H₂O)(DMSO)](H₂O) ⁴⁰

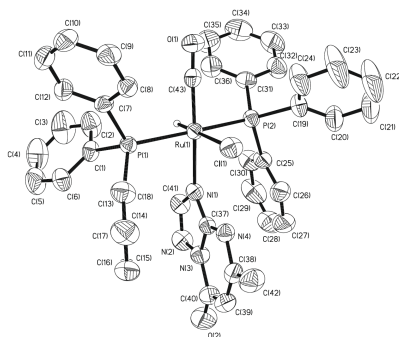
Especie monomérica neutra de Ru(III).
Entorno de coordinación octaédrico RuCl₃NOS. Ligando dmtp axial.
Configuración *mer* de los tres átomos Cl.
Ru-N3(dmtp)= 2.137 Å
Ru-Cl= 2.313-2.337 Å
Ru-S(dmsu)= 2.267 Å
Enlace de H entre H-OH y N4(dmtp).
Las interacciones entre O(dmsu) y los átomos de H de las moléculas de agua coordinadas y no coordinadas originan una red intermolecular de enlaces de H.

[Re(CO)₃(tp)₂Cl] ²²

Especie monomérica neutra de Re(I).
Entorno de coordinación octaédrico distorsionado RuCCIN₂O₂.
Disposición *fac* de los tres grupos CO.
Re-C(CO)= 1.893-1.924 Å
Re-N(tp)= 2.191-2.197 Å
Red 3D semiinfinita de enlaces de H débiles.

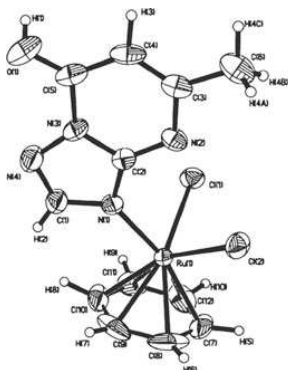
⁴⁰ A.H. Velders, A. Bergamo, E. Alessio, E. Zangrando, J.G. Haasnoot, C. Casarsa, M. Cocchietto, S. Zorzet y G. Sava, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 1110.

$[(\text{PPh}_3)_2\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{HmtpO})]$ ^{23a}

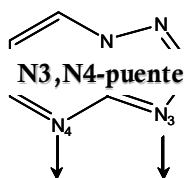


Especie monómerica neutra de Ru(II).
 Entorno de coordinación octaédrico distorsionado $\text{RuCl}(\text{HNP})_2$.
 $\text{Ru}-\text{Cl} = 2.557 \text{ \AA}$ (mayor de lo normal debido al efecto *trans* del H).
 $\text{Ru}-\text{N}3(\text{HmtpO}) = 2.177 \text{ \AA}$
 $\text{Ru}-\text{C}(\text{CO}) = 1.818 \text{ \AA}$
 Enlaces de H que involucran los grupos OH de los ligandos HmtpO y uno de los grupos fenilo de PPh_3 .
 Interacciones entre los grupos CO y los anillos pirimidínicos de HmtpO.

$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{HmtpO})]$ ^{23b}

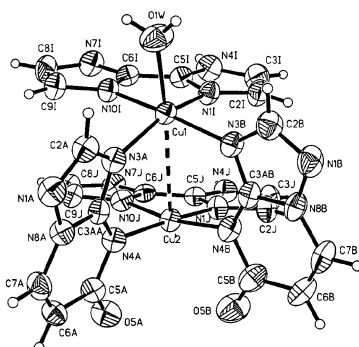
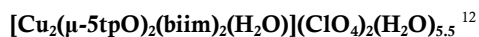


Especie monomérica neutra de Ru(II), de tipo *half-sandwich*.
 Enlace π Ru-benceno (2.16 \AA).
 $\text{Ru}-\text{N}3(\text{HmtpO}) = 2.148 \text{ \AA}$
 Enlaces de H intra- e intermoleculares.

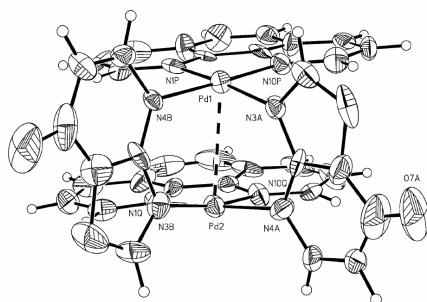
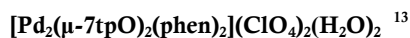


Fórmula y estructura molecular del compuesto

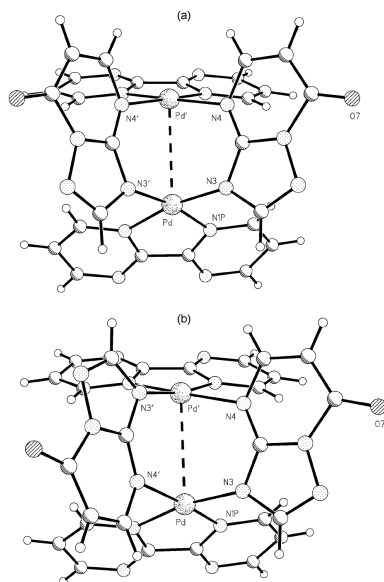
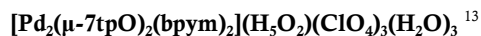
Características estructurales



Especie catiónica dimérica de Cu(II).
Entornos de coordinación diferentes para cada Cu: CuN₄O pirámide cuadrada (4+1) y CuN₄ plano-cuadrada. Dos ligandos 5tpO⁻ N3,N4-puente y una molécula biim con coordinación N,N'-bidentada en cada Cu.
Orientación ligandos 5tpO⁻ *cabeza-cabeza*.
Cu··Cu= 3.197 Å
Cu-N3(5tpO⁻)= 1.994-2.001 Å
Cu-N4(5tpO⁻)= 1.987-2.003 Å
Interacciones π-π intramoleculares entre biim.
Red de enlaces de H entre moléculas H₂O y O carbonílicos y de aniones ClO₄⁻. Los átomos de N (biim) no coordinados permanecen protonados formando enlaces de H intermoleculares.



Especie catiónica dimérica de Pd(II).
Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN₄. Dos ligandos 7tpO⁻ N3,N4-puente y una molécula phen con coordinación N,N'-bidentada en cada Pd.
Pd··Pd= 2.986 Å
Pd-N3(7tpO⁻)= 1.968-1.996 Å
Pd-N4(7tpO⁻)= 2.001-2.015 Å
Orientación ligandos 7tpO⁻ *cabeza-cola*.
Interacción π-π intramoleculares entre phen (3.36 Å)



Dos especies catiónicas diméricas de Pd(II) diferentes en la estructura, con orientaciones ligandos 7tpO cabeza-cabeza (a) y cabeza-cola (b).

Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN₄. Dos ligandos 7tpO⁻ N3,N4-puente y una molécula bpym con coordinación N,N'-bidentada en cada Pd.

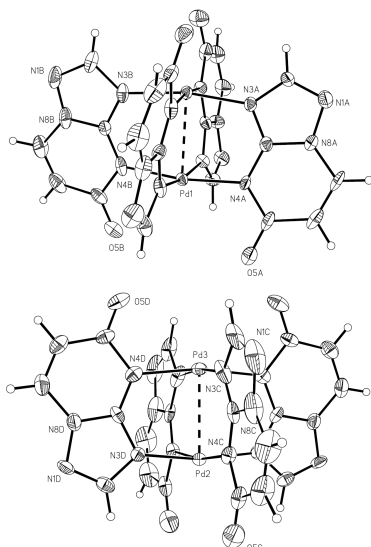
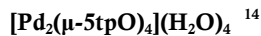
Pd···Pd= 3.176 Å

Pd-N3(7tpO)= 1.964 Å

Pd-N4(7tpO)= 2.095 Å

Plano de reflexión perpendicular a Pd-Pd en (b) y paralelo a Pd-Pd en (a) relacionan los átomos Pd.

Interacciones π-π desestabilizantes entre bpym.



Dos especies neutras diméricas de Pd(II) cristalográficamente diferentes en la estructura.

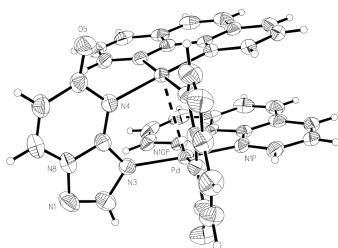
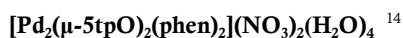
Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN₄. Cuatro ligandos 5tpO⁻ N3,N4-puente.

Pd···Pd= 2.741-2.744 Å

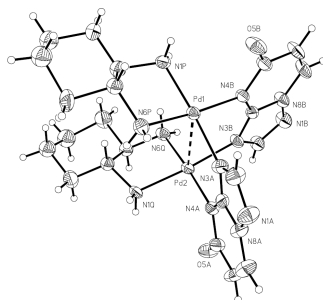
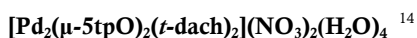
Pd-N3(5tpO)= 2.012-2.040 Å

Pd-N4(5tpO)= 2.040-2.062 Å

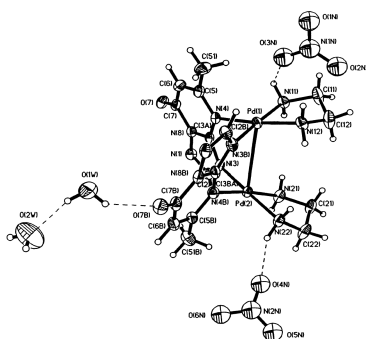
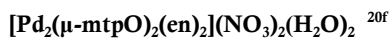
Orientación ligandos 5tpO⁻ cabeza-cola-cabeza-cola.



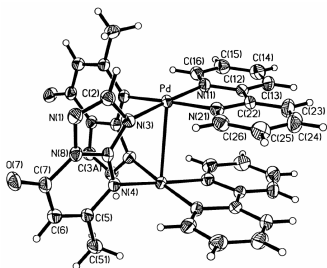
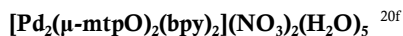
Especie catiónica dimérica de Pd(II).
Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN_4 . Dos ligandos 5tpO N3,N4-puente y una molécula phen coordinada N,N'-bidentada en cada Pd.
 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}= 3.003 \text{ \AA}$
 $\text{Pd-N3(5tpO)}= 2.026 \text{ \AA}$
 $\text{Pd-N4(5tpO)}= 2.018 \text{ \AA}$
Orientación ligandos 5tpO *cabeza-cola*.
Interacciones π - π intramoleculares entre phen.



Especie catiónica dimérica de Pd(II).
Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN_4 . Dos ligandos 5tpO N3,N4-puente y una molécula *t*-dach coordinada N,N'-bidentada en cada Pd.
 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}= 3.238 \text{ \AA}$
 $\text{Pd-N3(5tpO)}= 2.031\text{-}2.036 \text{ \AA}$
 $\text{Pd-N4(5tpO)}= 2.052 \text{ \AA}$
Orientación ligandos 5tpO *cabeza-cola*.



Especie catiónica dimérica de Pd(II).
Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN_4 . Dos ligandos mtpO N3,N4-puente y una molécula en coordinada N,N'-bidentada en cada Pd.
 $\text{Pd}\cdots\text{Pd}= 3.225 \text{ \AA}$
 $\text{Pd-N3(mtpO)}= 2.033\text{-}2.038 \text{ \AA}$
 $\text{Pd-N4(mtpO)}= 2.056\text{-}2.071 \text{ \AA}$
Orientación ligandos mtpO *cabeza-cola*.



Especie catiónica dimérica de Pd(II).
Entornos de coordinación plano-cuadrados PdN₄. Dos ligandos mtpO N3,N4-puente y una molécula bpy coordinada N,N'-bidentada en cada Pd.

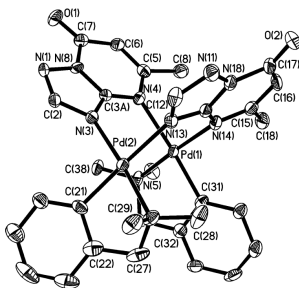
Pd···Pd= 3.034 Å

Pd-N3(mtpO)= 2.062 Å

Pd-N4(mtpO)= 2.053 Å

Orientación ligandos mtpO *cabeza-cola*.

Interacciones π-π intramoleculares e intermoleculares entre bpy. Cinta supramolecular en *zig-zag*. Interacciones de H débiles con las moléculas de H₂O.



Especie neutra dimérica de Pd(II).

Entornos de coordinación plano-cuadrados PdCN₃. Dos ligandos mtpO N3,N4-puente y una molécula dmab coordinada C,N-bidentada en cada Pd.

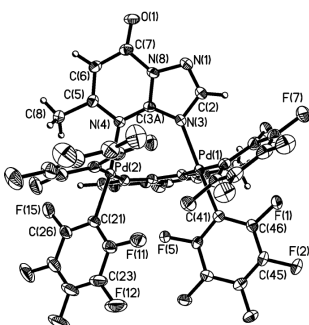
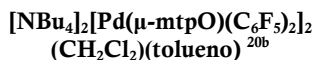
Pd···Pd= 3.088 Å

Pd-N3(mtpO)= 2.043-2.143 Å

Pd-N4(mtpO)= 2.077-2.175 Å

Orientación ligandos mtpO *cabeza-cabeza*.

Interacciones intermoleculares tipo C-H···O, C-H···N y C-H···π_{HmtpO}.



Especie aniónica dimérica de Pd(II).

Entornos de coordinación plano-cuadrados PdC₂N₂. Dos ligandos mtpO N3,N4-puente y dos moléculas C₆F₅ coordinadas C - monodentadas en cada Pd.

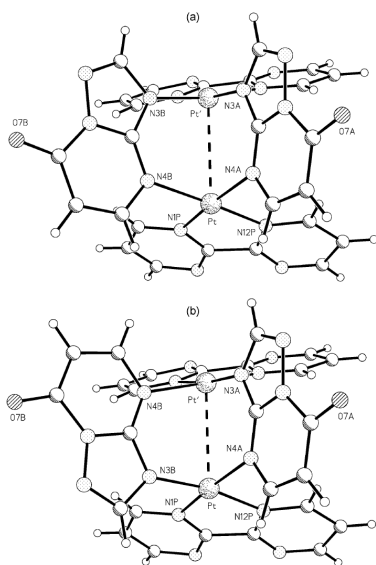
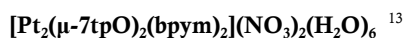
Pd···Pd= 3.560 Å

Pd-N3(mtpO)= 2.117-2.136 Å

Pd-N4(mtpO)= 2.077-2.175 Å

Orientación ligandos mtpO *cabeza-cola*.

Enlaces de H C···H-O y C···H-F. Interacciones intermoleculares F···F originan dímeros supramoleculares centrosimétricos.



Dos especies catiónicas dimericas de Pt(II) diferentes en la estructura, con orientaciones ligandos 7tpO *cabeza-cabeza* (a) y *cabeza-cola* (b).

Entornos de coordinación plano-cuadrados PtN₄. Dos ligandos 7tpO N3, N4-puente y una molécula bpym con coordinación N.N'-bidentada en cada Pt.

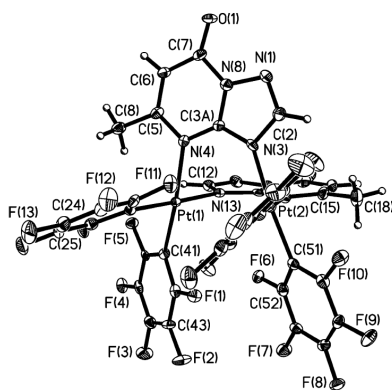
Pt...Pt= 3.161 Å

Pt-N3(7tpO)= 1.92-1.94 Å

Pt-N4(7tpO)= 2.12-2.14 Å

Planos de reflexión \perp Pt-Pt en (b) y \parallel Pt-Pt en (a) relacionan los átomos Pt.

Interacciones π - π entre bpym desestabilizantes. Simetría hexagonal en torno al eje principal, originando canales ocupados con moléculas de H₂O.



Especie aniónica dimerica de Pt(II).

Entornos de coordinación plano-cuadrados PdC₂N₂. Dos ligandos mtpO N3,N4-puente y dos moléculas C₆F₅ coordinadas C-monodentadas en cada Pt.

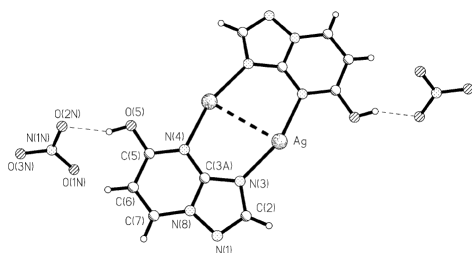
Pt...Pt= 3.560 Å

Pt-N3(mtpO)= 2.094-2.100 Å

Pt-N4(mtpO)= 2.105-2.122 Å

Orientación ligandos mtpO *cabeza-cola*.

Enlaces de H C...H-O y C...H-F. Interacciones intermoleculares F...F originan cadenas 1D.



Especie catiónica dimerica de Ag(I). Centrosimétrica.

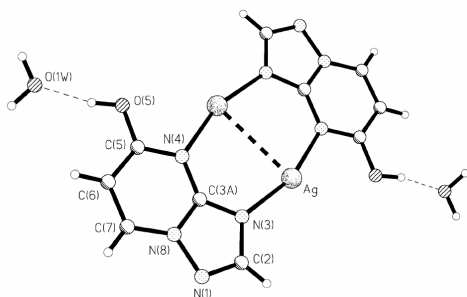
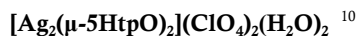
Entornos de coordinación angular AgN₂. Dos ligandos 5HtpO N3,N4-puente, en disposición *cabeza-cola*. Ambos ligandos protonados en O5 (tautómero menos frecuente).

Ag...Ag = 3.139 Å

Ag-N3(5HtpO)= 2.177 Å

Ag-N4(5HtpO)= 2.190 Å

Enlaces de H muy fuertes O(5HtpO)-H...O(H₂O).



Especie catiónica dimérica de Ag(I). Centrosimétrica.

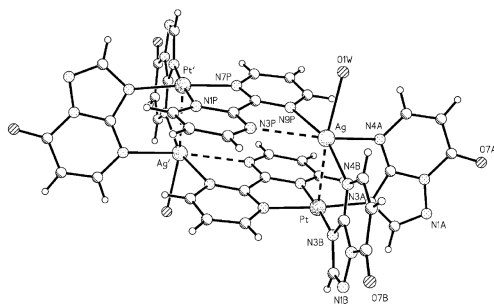
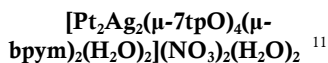
Entornos de coordinación lineal distorsionada AgN_2 . Dos ligandos 5HtpO N3,N4-puente, en disposición *cabeza-cola*. Ambos ligandos protonados en O5 (tautómero menos frecuente).

$\text{Ag}\cdots\text{Ag} = 3.056 \text{ \AA}$

$\text{Ag-N3(5HtpO)} = 2.144 \text{ \AA}$

$\text{Ag-N4(5HtpO)} = 2.167 \text{ \AA}$

Enlaces de H muy fuertes $\text{O(5HtpO)-H}\cdots\text{O(H}_2\text{O)}$.



Especie catiónica tetramérica heteronuclear de Pt(II) y Ag(I). Centrosimétrica.

Geometrías piramidal cuadrada distorsionada AgN_4O y plano-cuadrada PtN_4 . Los átomos metálicos iguales ocupan los vértices opuestos de un rectángulo.

Dos 7tpO- N3,N4-puente en los lados menores rectángulo, y dos bpym N,N',N'',N'''-puente en los lados mayores.

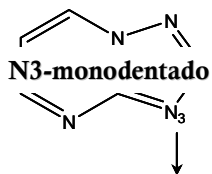
$\text{Pt}\cdots\text{Ag}$ (lado menor) = 3.068 \AA (posible enlace directo)

$\text{Pt}\cdots\text{Ag}$ (lado mayor) = 6.058 \AA

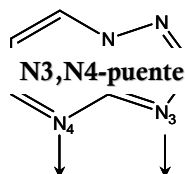
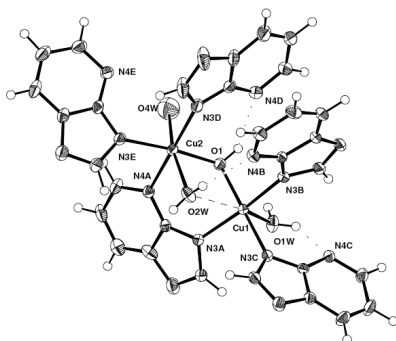
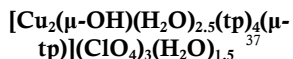
$\text{Ag-N4(7tpO)} = 2.008\text{-}2.011 \text{ \AA}$

$\text{Pt-N3(7tpO)} = 2.255\text{-}2.509 \text{ \AA}$

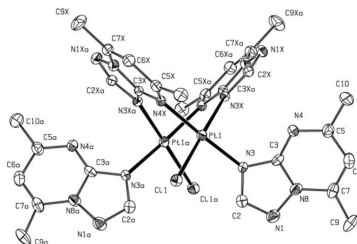
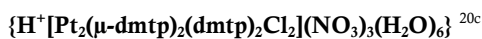
Interacciones $\pi\text{-}\pi$ intramoleculares entre bpym.



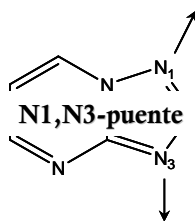
y


Fórmula y estructura molecular del compuesto

Características estructurales

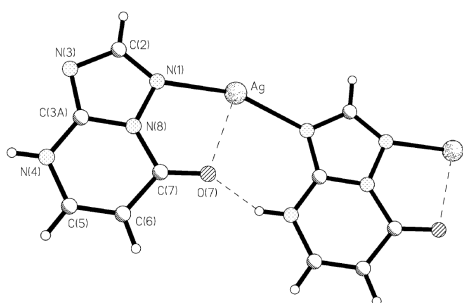
Especie catiónica dimérica de Cu(II). Átomos Cu(II) no equivalentes con distintos entornos de coordinación: 4+1+1 CuN₃O₃ y 4+1 CuN₃O₂. Ligandos tp con dos modos de coordinación diferentes: uno N3,N4-puente y dos N3-monodentado. Un grupo OH⁻ puente. Cu-N3(tp terminal)= 2.007-2.028 Å
Cu-N3(tp puente)= 2.045 Å
Cu-N4(tp puente)= 2.063 Å
Enlaces de H intramoleculares.



Especie catiónica dimérica de Pt(II). Entorno de coordinación plano-cuadrado PtClN₃. Orientación ligandos dmtpt *cabeza-cola*. Pt-N3(dmtpt terminal)= 2.019 Å
Pt-N3(dmtpt puente)= 2.005 Å
Pt-N4(dmtpt puente)= 2.046 Å



Fórmula y estructura molecular del compuesto



Características estructurales

Especie catiónica polimérica de Ag(I) en cadenas 1D.

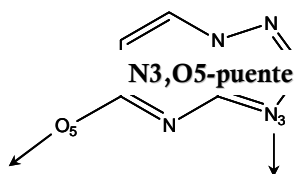
Entorno de coordinación angular AgN_2 . Cada puente formado por un 7HtpO coordinado a través de N1,N3. Interacción débil Ag-O7 (2.760 Å). Orientación ligandos 7HtpO *cabeza-cabeza*.

Ag-N3(7HtpO)= 2.019 Å

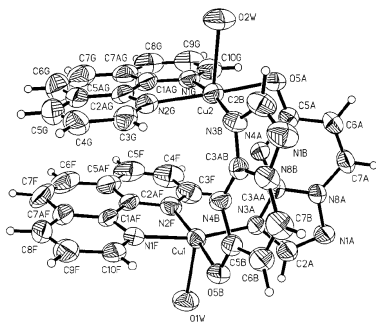
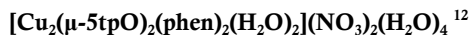
Ag-N4(7HtpO)= 2.046 Å

Enlaces de H entre O7···H-N4: 2.75 Å

Interacciones π - π entre 7HtpO de cadenas adyacentes.



Fórmula y estructura molecular del compuesto



Características estructurales

Especie catiónica dimérica de Cu(II).

Entornos de coordinación pirámide cuadrada (4+1) CuN_4O . Dos ligandos 5tpO N3,O5-puente y una molécula phen con coordinación N.N'-bidentada en cada Cu.

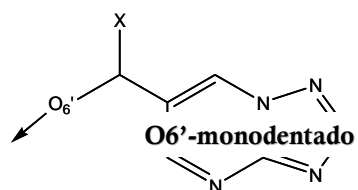
Orientación ligandos 5tpO *cabeza-cola*.

Cu···Cu= 4.610 Å

Cu-N3(5tpO)= 1.997-2.004 Å

Cu-O5(5tpO)= 1.993-2.005 Å

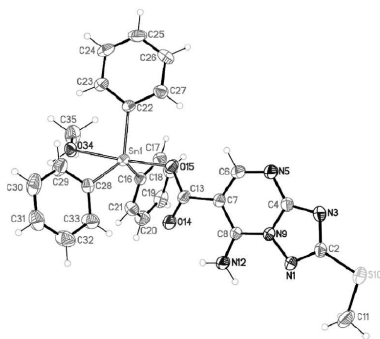
Interacciones π - π intramoleculares entre phen. Red de enlaces de H entre moléculas H_2O y O carbonílicos y de aniones NO_3^- .



Fórmula y estructura molecular del compuesto

Características estructurales

[Ph₃Sn(acstp)(MeOH)]³¹

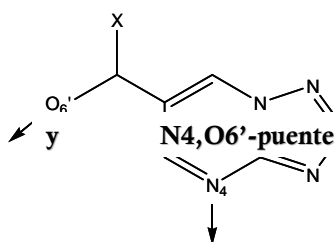
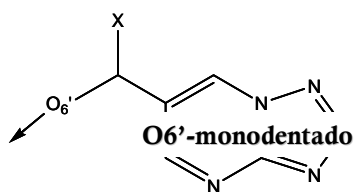


Especie monomérica de Sn(IV) neutra.
Geometría de coordinación de bipirámide trigonal SnC₃O₂.

Sn-O6'(acstp) = 2.142 Å

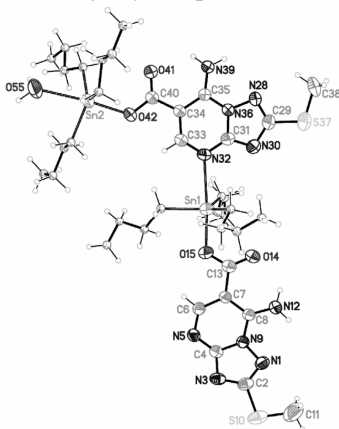
Sn-C(Ph) = 2.123-2.146 Å

Los enlaces de H generan una cadena supramolecular 1D.



**Fórmula y
estructura molecular del compuesto**

Características estructurales



Especie dimérica de Sn(IV) neutra.

Dos centros metálicos no equivalentes Sn(1)C₃O₂ y Sn(2)C₃ON, ambos con geometría de coordinación de bipirámide trigonal.

El ligando acstp actúa de dos modos: N4,O6'-puente y O6'-monodentado.

Sn(1) coordinado a O₆ (acstp), un O (H₂O) y tres *n*-butilos.

Sn(2) coordinado a un O₆ (acstp) y N₄ (acstp') y tres *n*-butilos.

Sn-N₄(acstp)= 2.620 Å

Sn-O₆'(acstp)= 2.133-2.157 Å

Sn-C(*n*-Bu)= 2.115-2.153 Å

Red 3D de enlaces de H.

CAPÍTULO 2

QUÍMICA DE LA COORDINACIÓN

DE LOS DERIVADOS

TP, DMTP, 5HTPO, HMTPO Y 7ATP

Antes de comenzar a emplear un determinado ligando para obtener nuevos compuestos metalorgánicos, es necesario hacer un estudio más profundo acerca de su estructura y naturaleza química con el fin de saber si se ajusta a nuestras necesidades y poder predecir en un mayor grado las características y propiedades de los complejos metálicos que puede originar.

Para la síntesis del conjunto de complejos metálicos que se recogen en esta Tesis Doctoral, hemos seleccionado los siguientes derivados triazolopirimidínicos:

- 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**tp**)
- 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**dmtp**)
- 7-hidroxi-5-metil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**HmtpO**)
- 5-hidroxi-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**5HtpO**)
- 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**7atp**)

Los cuatro primeros ya habían sido estudiados con anterioridad y, en el capítulo introductorio, hemos hecho breves reseñas a su comportamiento coordinante. Sin embargo, no existen estudios de ningún tipo acerca del último de estos derivados, **7atp**, y por lo tanto, es necesaria e imprescindible su caracterización química así como un estudio teórico del mismo para vislumbrar su potencial coordinante frente a iones metálicos.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en el presente capítulo describimos brevemente la estructura y las principales características de los derivados estudiados previamente a este trabajo (**tp**, **dmtp**, **HmtpO** y **5HtpO**) y por otro lado, se hace una descripción más profunda del derivado **7atp**, donde se incluye su caracterización estructural así como los resultados derivados de los estudios teóricos que se han llevado a cabo sobre dicho ligando.

2.1. 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (tp)

La 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (tp) es el derivado no sustituido y constituye por sí solo el esqueleto básico de esta familia de heterociclos. El método de síntesis más común de este ligando, al igual que el del resto de los derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos contenidos en esta memoria, se basa en una ciclocondensación (también denominada cicloadición ó ciclación oxidativa) entre un derivado 1,2,4-triazólico y un sintón 1,3-bifuncional que completa la formación del segundo heterociclo. Una revisión detallada acerca de otras variantes sintéticas y demás aspectos relacionados con los métodos de obtención de esta familia de ligandos la podemos encontrar en un trabajo publicado recientemente por Fischer.⁸

Sin embargo, una de las ventajas del ligando **tp** es que puede adquirirse comercialmente, y quizás ésa es la razón por la que fue uno de los primeros derivados triazolopirimidínicos en emplearse para estudiar su interacción con iones metálicos. En 2007, este ligando se cristalizó como clorhidrato y se resolvió su estructura cristalina.⁴¹

Su molécula, representada en la figura 2.1, presenta tres posiciones potenciales de coordinación correspondientes a tres de los cuatro átomos de nitrógeno que contiene, N1, N3 y N4; la posición del cuarto átomo de nitrógeno (N8) como cabeza de puente disminuye su basicidad impidiendo que se coordine a un ión metálico. Las posibles combinaciones entre los tres átomos dadores permiten *a priori* siete modos de coordinación: tres monodentados, tres bidentados y uno tridentado. Los resultados de las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento indican que, de todos los posibles modos de coordinación, el N3-monodentado es el más habitual con una frecuencia mucho mayor que el resto. A éste le sigue el modo bidentado N1,N3-puente, el cual conduce a la formación de estructuras poliméricas, y el modo bidentado N3,N4-puente, que suele originar complejos dinucleares con distancias metal-metal relativamente cortas. Estos resultados están de acuerdo con las densidades electrónicas calculadas para cada una de sus posiciones de coordinación, las cuales siguen la secuencia general: $N3 > N1 \geq N4$.⁴²

⁴¹ Maldonado, C.R.; Quirós, M.; Salas, J.M. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o1509.

⁴² Salas, J.M.; Enrique, C.; Romero, M.A.; Takagi, K.; Aoki, K.; Miyashita, Y.; Suh, I.-H. *Polyhedron* **1992**, *11* (22), 2903.

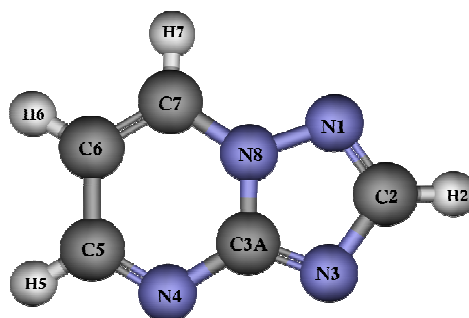


Figura 2.1. Estructura de la molécula **tp** y numeración atómica empleada en esta Tesis.

2.2. 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**dmtp**)

Cuando se sustituyen las posiciones 5 y 7 del anillo triazolopirimidínico con grupos metilo se obtiene como resultado el derivado **dmtp** (figura 2.2), que presenta unas características y comportamiento coordinante muy similares a su análogo no sustituido, el **tp**. Sin embargo, la presencia de los dos grupos metilo desfavorece en cierto grado la coordinación a través de N4 y favorece aún más la coordinación monodentada a través de N3, aunque también se han observado varios casos en que el **dmtp** actúa como bidentado puente N1,N3 ó N3,N4. Los cálculos de las densidades electrónicas localizadas en cada una de las tres posiciones de coordinación corroboran estos resultados ($N3 > N4 \geq N1$).⁴²

Por otro lado, dichos grupos metilo aumentan la solubilidad en agua de este derivado, hecho que lo hace el más soluble de los cinco derivados triazolopirimidínicos estudiados en esta memoria. Este derivado cristaliza fácilmente en agua y su estructura cristalina fue publicada en 2006 por Odabasoglu y col.⁴³

El derivado **dmtp** también puede adquirirse comercialmente, y es junto al **tp** y al **HmtpO**, uno de los derivados triazolopirimidínicos cuya química de coordinación se ha estudiado en mayor profundidad hasta el momento (véase el apartado 1.2). En la Tesis

⁴³ Odabasoglu, M.; Büyükgüngör, O. *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o1310.

Doctoral realizada en nuestro grupo de investigación por A. Rahmani,⁴⁴ se recoge la síntesis y caracterización estructural de este ligando así como la de un gran número de complejos metálicos que se obtuvieron con éste.

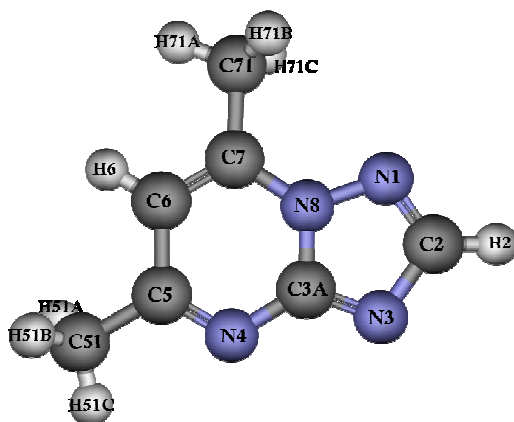


Figura 2.2. Estructura de la molécula **dmp** y numeración atómica empleada en esta Tesis.

2.3. 7-hidroxi-5-metil-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (**HmtpO**)

El derivado **HmtpO** fue sintetizado por primera vez en 1909 por Bülow y Haas, siendo uno de los primeros que se obtuvieron de la familia de las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas.⁶ La capacidad complejante de este derivado se puso de manifiesto varios años más tarde, en 1935, cuando Birr descubrió su efecto estabilizador sobre emulsiones fotográficas de plata.⁷

El anillo triazolopirimidínico del **HmtpO** se encuentra sustituido en las posiciones 5 y 7 por un grupo metilo y un hidroxilo, respectivamente. La presencia de un átomo de hidrógeno ácido en la molécula posibilita cuatro formas tautoméricas (una lactima y tres lactamas) dependiendo de si éste se sitúa en O7, N4, N1 ó N3. Hasta la fecha, sólo se han detectado las dos primeras formas tautoméricas, ambas representadas en la figura 2.3.

⁴⁴ Rahmani, A. Tesis Doctoral: *Complejos metálicos de derivados triazolopirimidínicos*. Universidad de Granada, 1994.

Según los estudios teóricos realizados y los resultados de RMN, la forma más estable es la imino-cetónica (lactama) con el protón ácido en N4 (figura 2.3, derecha).⁴⁵

El **HmtpO** puede adquirirse comercialmente en forma anhidra, y al recrystalizarlo en agua se obtiene como monohidrato. Su recrystalización en metanol permitió obtener monocristales y resolver su estructura cristalina, constituida por la forma tautomérica protonada en N4, que forma cadenas por fuertes enlaces de hidrógeno N4-H \cdots O7.⁴⁵

Por otra parte, la versatilidad coordinante de este ligando se ve aumentada con respecto a los derivados comentados antes debido a la presencia de una posición adicional de coordinación (O7), por lo que puede presentar un mayor número de modos de coordinación. Además, el átomo de oxígeno exocíclico lo hace reactivo frente a otros centros metálicos más duros como los iones lantánidos. Los estudios de orbitales moleculares llevados a cabo sobre este ligando ponen de manifiesto que cuando actúa en forma neutra, el orden de preferencia para coordinarse a un ión metálico sigue la secuencia N3>N1>O7, lo que concuerda con los resultados experimentales.⁴⁶ Cuando el ligando actúa en su forma aniónica (**mtpO⁻**), este orden debería seguir la secuencia N4>N3>N1>O7; sin embargo, experimentalmente la posición N3 resulta favorecida sobre la N4 debido a que esta última presenta mayores impedimentos estéricos. Un estudio más detallado acerca del ligando **HmtpO**, tanto aislado como formando complejos metálicos, puede verse en la memoria de Tesis Doctoral llevada a cabo en nuestro grupo de investigación por J.A.R. Navarro.⁴⁶

⁴⁵ Navarro, J.A.R.; Romero, M.A.; Salas, J.M.; Faure, R.; Solans, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2321.

⁴⁶ Navarro, J.A.R. Tesis Doctoral: *Estudio estructural y actividad biológica de complejos ternarios mono- y dinucleares de la 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina*. Universidad de Granada, 1996.

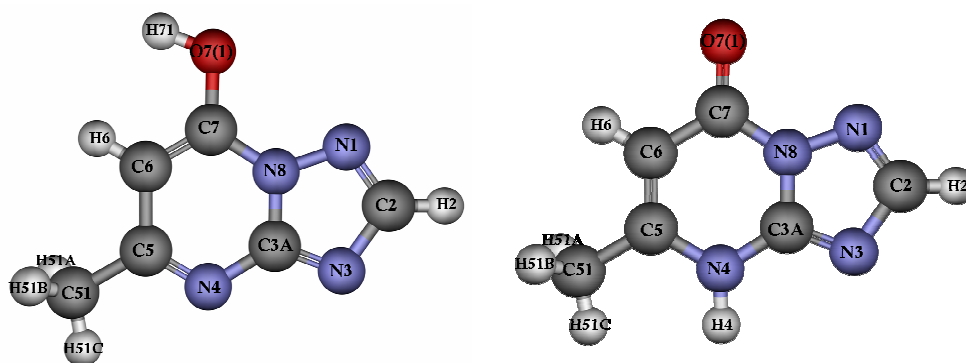


Figura 2.3. Estructura de las formas tautoméricas que el ligando **HmtpO** suele presentar en sus complejos metálicos (lactima a la izquierda y lactama a la derecha) y numeración atómica empleada en esta Tesis.

2.4. 5-hidroxi-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (5HtpO)

Al igual que el derivado **HmtpO**, el ligando **5HtpO** también posee un grupo hidroxilo, pero en este caso, está situado en la posición 5 y no contiene ningún sustituyente metilo en su molécula (figura 2.4). Como en el caso anterior, este ligando puede presentar varios tautómeros y se ha demostrado mediante cálculos teóricos y difracción de rayos X que la forma N4-H es la más estable.⁹ La recristalización en una mezcla de agua:acetonitrilo (2:1) permitió resolver la estructura cristalina de este ligando, en la que se encuentra en su forma tautomérica protonada en N4 formando cadenas a través de enlaces de hidrógeno O5··H-N4, y dichas cadenas a su vez se apilan entre sí mediante interacciones de π -stacking desplazado.⁹

Este derivado aún no puede adquirirse comercialmente, por lo que siempre es necesaria su síntesis, cuyo rendimiento hasta el momento no supera el 37 %.⁹ Ésta puede ser la razón por la cual, la química de la coordinación de este ligando se ha estudiado en mucho menor grado que la de los ligandos anteriores. Las investigaciones llevadas a cabo hasta el momento con **5HtpO** (en su totalidad por nuestro grupo) indican que, aunque el análisis teórico de la distribución de la densidad de carga y de los orbitales moleculares no permite predecir de una forma clara cuál o cuáles pueden ser las posiciones de coordinación más probables, en los complejos metálicos aislados, este derivado se

coordina preferentemente como N3-monodentado, siguiéndole muy de cerca la coordinación bidentada N3,N4-puente, y como modo menos habitual, el bidentado N3,O5-puente. En la memoria de Tesis Doctoral llevada a cabo en nuestro grupo por M.A. Abul-Haj,⁴⁷ se recoge una descripción detallada de la síntesis y caracterización de este ligando así como la de algunos de los complejos metálicos que forma.

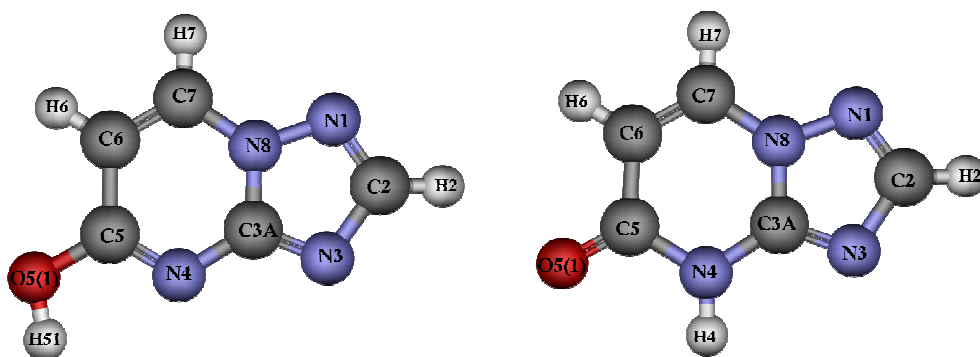


Figura 2.4. Estructura de las formas tautoméricas que el ligando **5HtpO** suele presentar en sus complejos metálicos (lactima a la izquierda y lactama a la derecha) y numeración atómica empleada en este trabajo.

2.5. 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina (7atp)

Cuando sustituimos la posición 7 del anillo triazolopirimidínico por un grupo amino, obtenemos el derivado que hemos denominado **7atp**. Este derivado resulta *a priori* especialmente interesante por dos razones principales: (a) la presencia de un átomo dador blando (grupo amino) como posición adicional de coordinación que permitiría nuevos modos de coordinación, ampliando con ello la variabilidad estructural de los complejos basados en este tipo de derivados; (b) la impresionante analogía que muestra este derivado con la base púrica adenina (figura 2.5), lo que lo convierte en un sistema modelo idóneo para mimetizar las interacciones de diversos iones metálicos con esta nucleobase.

⁴⁷ Abul-Haj, M.A. Tesis Doctoral: *Complejos metálicos de los derivados 5-oxo y 7-oxo de la 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidina*. Universidad de Granada, 2000.

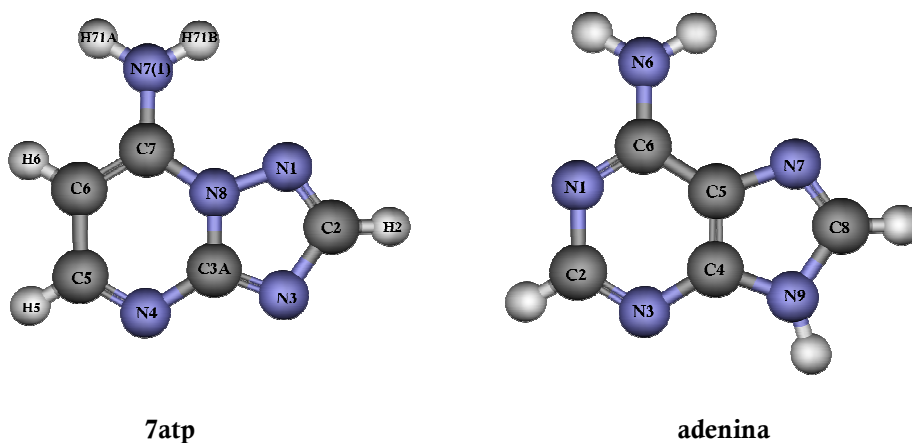


Figura 2.5. Estructuras del derivado **7atp** y la adenina junto a sus notaciones atómicas (IUPAC para el **7atp** y bioquímica para la adenina). En esta figura, se puede apreciar la gran similitud entre ambas moléculas.

Hasta el momento en el que decidimos emplearlo para el estudio de su química de la coordinación, no existían estudios de ningún tipo sobre el mismo debido, probablemente, a que llevaba escaso tiempo comercializándose. Por esta razón, hemos llevado a cabo su caracterización estructural mediante distintas técnicas instrumentales (IR, UV-Vis, TG y DSC, DRX en monocristal, RMN de ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas), llevando a cabo un estudio comparativo de su estructura cristalina y del espectro de IR con los resultados de los cálculos teóricos. Asimismo, se han realizado estudios teóricos DFT para calcular las densidades electrónicas en cada uno de sus átomos; de este modo, podemos obtener información preliminar acerca de su comportamiento coordinante.

2.5.1. Estructura molecular del ligando **7atp**

El ligando **7atp** se disuelve bien en agua calentando a 80 °C aprox. durante unos minutos. Cuando su disolución acuosa se dejó en reposo durante varios días a temperatura ambiente, el ligando cristalizó en forma de cristales aciculares de color naranja, aptos para su análisis por difracción de rayos X en monocristal. Los datos cristalográficos y de refinamiento de su estructura cristalina se recogen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Datos cristalográficos del ligando **7atp**.

	7atp
Fórmula	C ₅ H ₅ N ₅
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	135.14
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	3.7456(40)
<i>b</i> (Å)	11.8913(12)
<i>c</i> (Å)	13.0276(13)
<i>α</i> (°)	90.00
<i>β</i> (°)	97.8090(10)
<i>γ</i> (°)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	574.87(10)
<i>Z</i>	4
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.561
Color	Amarillo
<i>T</i> (K)	273(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.110
Rango <i>θ</i> (°)	2.33 - 27.83
Reflex. medidas	3490
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0184
GOF en <i>F</i> ²	1.057
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0423
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1071

En la figura 2.6, se muestra la estructura del ligando **7atp** resuelta mediante difracción de rayos X. La geometría de esta molécula se ha determinado también mediante cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory* -DFT-) utilizando el método B3LYP/6-31+G** (véase anexo A). Cuando comparamos las distancias y ángulos de enlace experimentales con los calculados (obviando los átomos de hidrógeno), observamos que las distancias concuerdan bastante bien, ya que, como se observa en la tabla 2.2, las desviaciones en las distancias de enlace no superan los 0.04 Å. En el caso de los ángulos de enlace, las desviaciones son también prácticamente despreciables en la mayoría de los casos, excepto para el ángulo que forma el grupo amino con el anillo (N71-C7-N8 = 2.4 °), que es más cerrado en la estructura calculada.

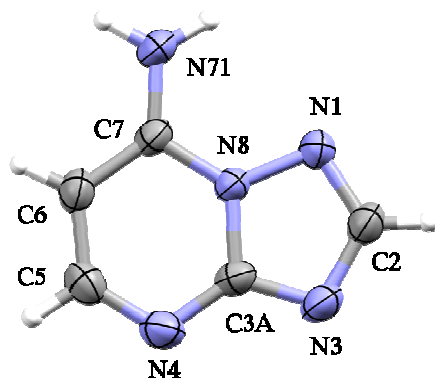


Figura 2.6. Estructura cristalina del ligando **7atp** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Tabla 2.2. Distancias y ángulos de enlace de la estructura del ligando **7atp**. Comparativa entre los parámetros estructurales experimentales y los calculados.

Distancias	Exp. (Å)	Cal. (Å)	Δ (Å)*	Ángulos	Exp. (°)	Calc. (°)	Δ (°)*
N1-C2	1.3222(17)	1.337	-0.015	N1-C2-N3	117.31(12)	117.0	+0.3
N3-C2	1.3467(18)	1.350	-0.003	C3A-N3-C2	103.13(11)	103.5	-0.4
N3-C3A	1.3351(17)	1.337	-0.002	N3-C3A-N4	128.79(12)	130.3	-1.5
N4-C3A	1.3384(18)	1.342	-0.004	N3-C3A-N8	108.39(12)	107.9	+0.5
N4-C5	1.3320(18)	1.329	+0.003	N4-C3A-N8	122.82(11)	121.8	+1.0
C6-C5	1.3750(20)	1.410	-0.035	C5-N4-C3A	113.79(11)	115.2	-1.4
C7-C6	1.3935(19)	1.392	-0.001	N4-C5-C6	126.39(13)	125.8	+0.6
C7-N71	1.3150(18)	1.354	-0.039	C5-C6-C7	119.77(12)	118.7	+1.1
N8-C7	1.3649(15)	1.363	+0.002	N8-C7-C6	113.66(11)	115.1	-1.4
N8-N1	1.3725(15)	1.363	+0.009	N71-C7-C6	127.07(12)	128.0	-0.9
N8-C3A	1.3804(15)	1.400	-0.020	N71-C7-N8	119.28(12)	116.9	+2.4
				C7-N8-N1	126.01(11)	126.0	0.0
				C7-N8-C3A	123.56(11)	123.4	+0.2
				N1-N8-C3A	110.38(10)	110.6	-0.2
				C2-N1-N8	100.79(11)	100.9	-0.1

* Diferencia entre los parámetros experimentales y los calculados.

El grado de distorsión de dicho ángulo, N71-C7-N8, estaría fuertemente influido por las interacciones intermoleculares que se establecen en la estructura cristalina. Éstas

podemos observarlas en el empaquetamiento cristalino de esta molécula (figura 2.7), donde las moléculas de **7atp** interactúan entre sí mediante numerosos enlaces de hidrógeno a través de sus átomos de nitrógeno N1 y N3, y de su grupo amino, dando lugar a capas supramoleculares. Este hecho justifica bien por qué este ángulo experimenta la mayor desviación con respecto a la teórica.

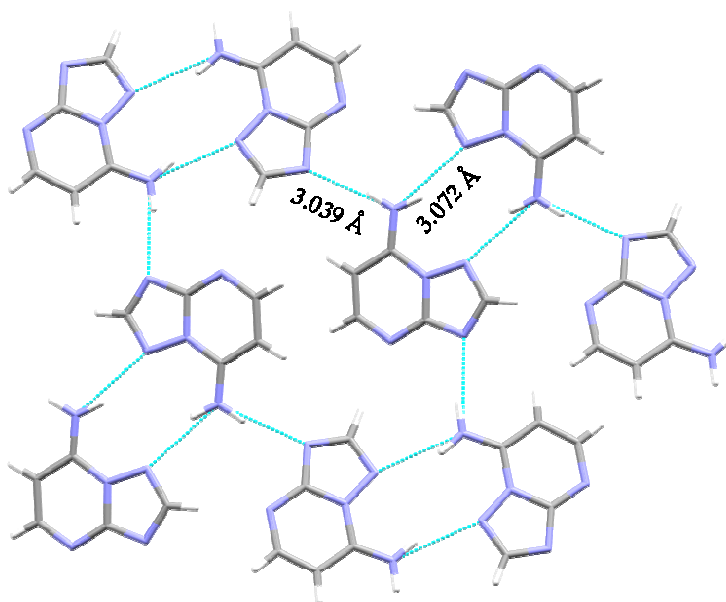


Figura 2.7. *Perspectiva de la capa que forman los enlaces de hidrógeno en la estructura del ligando 7atp.*

En la estructura cristalina del ligando también se observa que en estas capas las moléculas adoptan dos disposiciones relativas diferentes: en planos paralelos, y formando ángulos diedros de 29.86° . En el apilamiento de estas capas, se establecen interacciones π - π entre todos los anillos triazolopirimidínicos con una distancia común de 3.321 \AA (figura 2.8). Todo ello pone en evidencia el papel fundamental que juegan las interacciones supramoleculares en la estabilización de la estructura cristalina de este ligando.

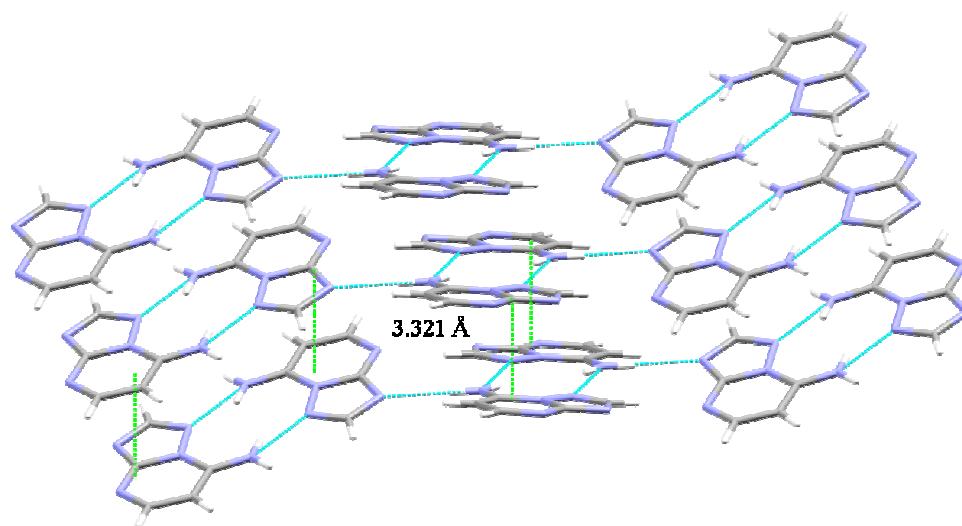


Figura 2.8. Apilamiento de las capas por interacciones π -stacking del ligando **7atp**.

2.5.2. Espectros de IR y UV-Visible

Para obtener información acerca de los modos de vibración y de las transiciones electrónicas (transiciones π - π del anillo aromático) del ligando **7atp**, hemos llevado a cabo su caracterización mediante espectroscopía infrarroja y de UV-Vis.

Comenzaremos por comentar el espectro IR de este ligando en fase sólida (diluida con KBr), comparando las bandas que aparecen en el mismo con las bandas que resultarían del conjunto de vibraciones posibles calculadas mediante métodos DFT (B3LYP/6-31+G**), donde la molécula se encontraría en condiciones ideales, es decir, totalmente aislada.

En la figura 2.9, se representan conjuntamente el espectro experimental (en rojo) y el teórico (en negro). En ella podemos observar que algunas de las bandas de absorción experimentales se desplazan ligeramente de las teóricas en la región de la huella dactilar (1800 - 500 cm^{-1}). Sin embargo, la desviación de los datos experimentales con respecto a los calculados es mucho más pronunciada en la región 3000 - 3800 cm^{-1} del espectro IR. Este hecho puede atribuirse al distinto estado en que se encuentra la molécula de **7atp** (en

estado sólido para el experimental y aislada para el teórico); la ausencia total de interacciones intermoleculares en el espectro calculado explica por qué esta región aparece mucho más “limpia” que en el espectro IR experimental, donde aparecen reflejadas por ejemplo, las interacciones por enlaces de hidrógeno.

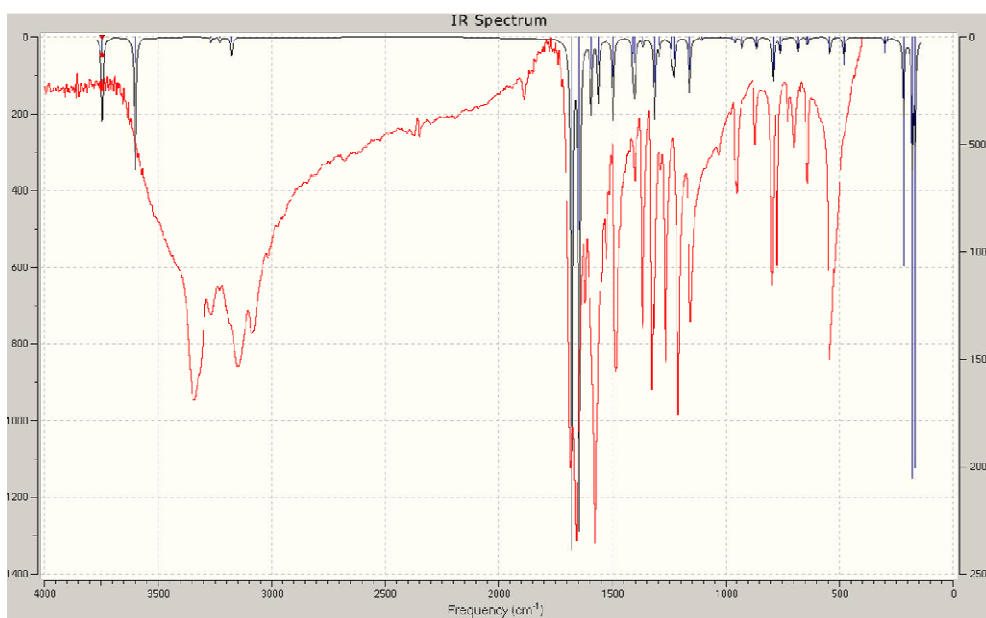


Figura 2.9. Espectros IR teórico -B3LYP/6-31+G** (en negro) y experimental (en rojo) del ligando *7atp*.

En la tabla 2.3, se relacionan las frecuencias de las bandas de absorción que se observan en el espectro experimental con las calculadas. A partir del análisis de los modos de vibración teóricos de la molécula a cada frecuencia, podemos asignar las bandas que se observan en su espectro IR. En general, las bandas que aparecen a frecuencias comprendidas entre 3000 y 4000 cm^{-1} corresponden a las deformaciones de los enlaces C-H y N-H; las bandas con frecuencias comprendidas entre 1700 y 900 cm^{-1} se deben a deformaciones en el esqueleto de la molécula dentro del plano; y las bandas que aparecen por debajo de 900 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} corresponden a deformaciones de la molécula fuera del plano.

Tabla 2.3. Comparación de las bandas que presentan los espectros de IR experimental y teórico (B3LYP/6-31+G**), y su asignación.

Bandas IR exp. (cm ⁻¹)	Bandas IR teo. (cm ⁻¹)	Bandas IR exp. (cm ⁻¹)	Bandas IR teo. (cm ⁻¹)
	480	1207 (f)	1228
	518	1262 (f)	1237
539 (f)	542		1293
	544	1324 (f)	1314
639 (m)	640	1365 (f)	1365
	645	1399 (d)	1401
698 (d)	683		1408
724 (d)	734	1485 (f)	1496
772 (f)	761	1525 (m)	1560
793 (f)	791	1574 (mf)	1592
870 (d)	865	1616 (m)	1646
	928	1673 (mf)	1677
949 (m)	960	3082 (f)	3175
	974	3176 (f)	3227
	1024	3334 (f)	3265
	1105		3600
1153 (f)	1159		3744

Color rosa: deformaciones fuera del plano.

Color verde: deformaciones dentro del plano.

Color amarillo: deformaciones de los enlaces C-H y N-H.

Intensidades: mf= muy fuerte; f= fuerte; m= media; d=débil

Por otra parte, para determinar las bandas de absorción características de la molécula **7atp**, se registró su espectro UV-Visible a temperatura ambiente sobre una disolución acuosa con una concentración molar de **7atp** de $5 \cdot 10^{-5}$ M. En la figura 2.10, se observa la aparición de tres bandas en la región comprendida entre 200 y 300 nm del espectro: 211, 258 y 288 nm, siendo la primera la más intensa. Las bandas más intensas se deben a transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ mientras que la banda más débil podría deberse a una transición $n-\pi^*$ en el anillo bicíclico aromático del ligando.

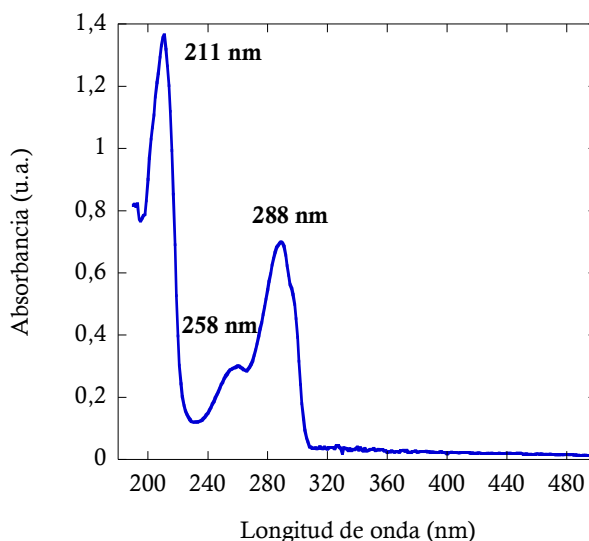


Figura 2.10. Espectro UV-Vis en disolución acuosa del ligando **7atp**.

2.5.3. Resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

Para la completa caracterización del ligando **7atp**, se han registrado sus espectros RMN monodimensionales de ^1H (a 300.20 MHz) y de ^{13}C (a 75.49 MHz), y el espectro bidimensional ^{13}C - ^1H (HSQC; 500 MHz para H y 125 MHz para C) para la correlación de las señales de los espectros de ^1H y ^{13}C . A continuación, se indican los desplazamientos químicos y la asignación de las correspondientes señales:

^1H RMN (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 6.27 (d, 1H, H6), 8.1 (ancho, 2H (NH_2), H71A/H71B), 8.24 (d, 1H, H5), 8.41 (s, 1H, H2), $J_{\text{H5-H6}} = 3.3$ Hz.

^{13}C RMN (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 90.7 (CH, C6), 149.2 (C, C7), 153.5 (CH, C5), 154.3 (CH, C2), 155.8 (C, C3A).

En las figuras 2.11 y 2.12, se representan los espectros ^1H -RMN y ^{13}C - ^1H HSQC del ligando **7atp**.

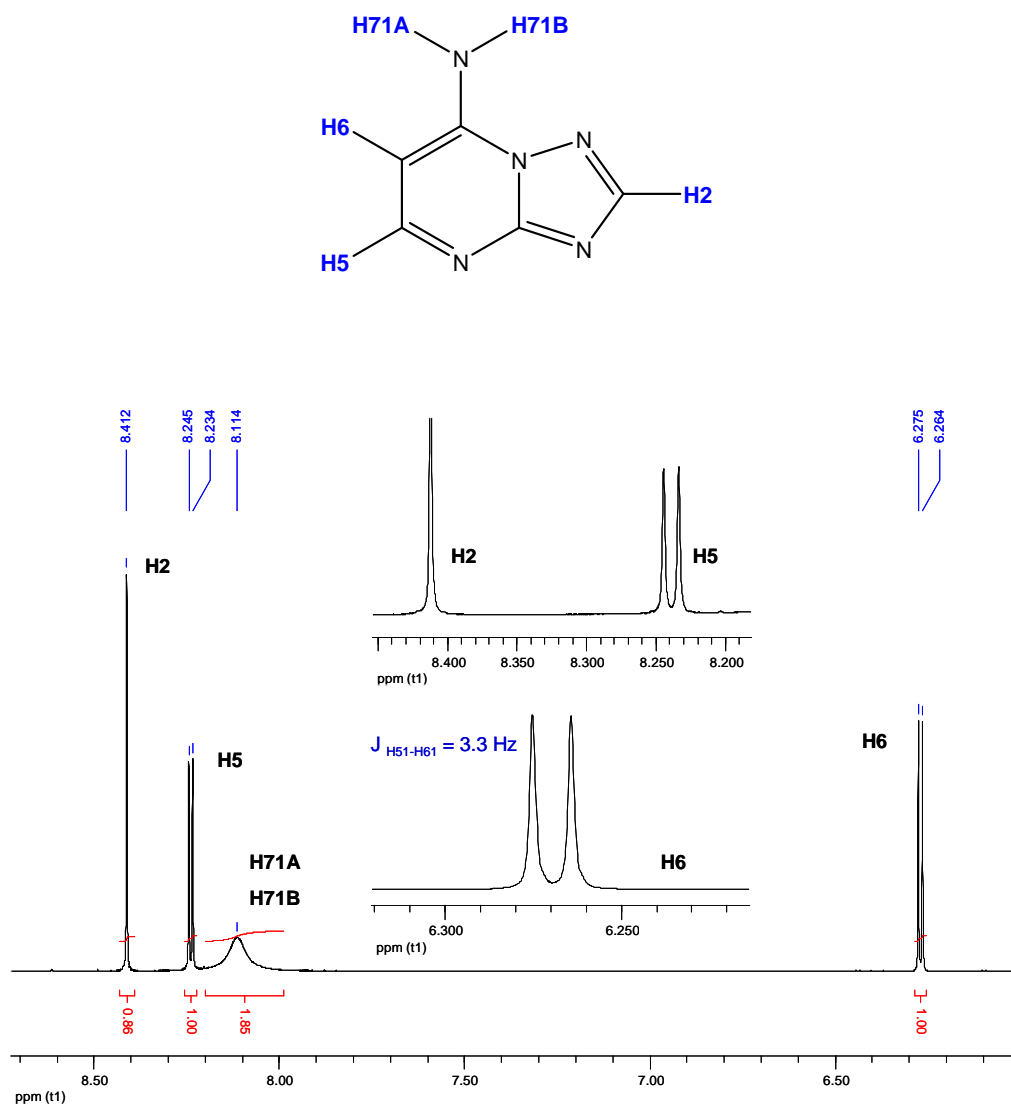


Figura 2.11. Espectro ^1H -RMN del ligando 7atp.

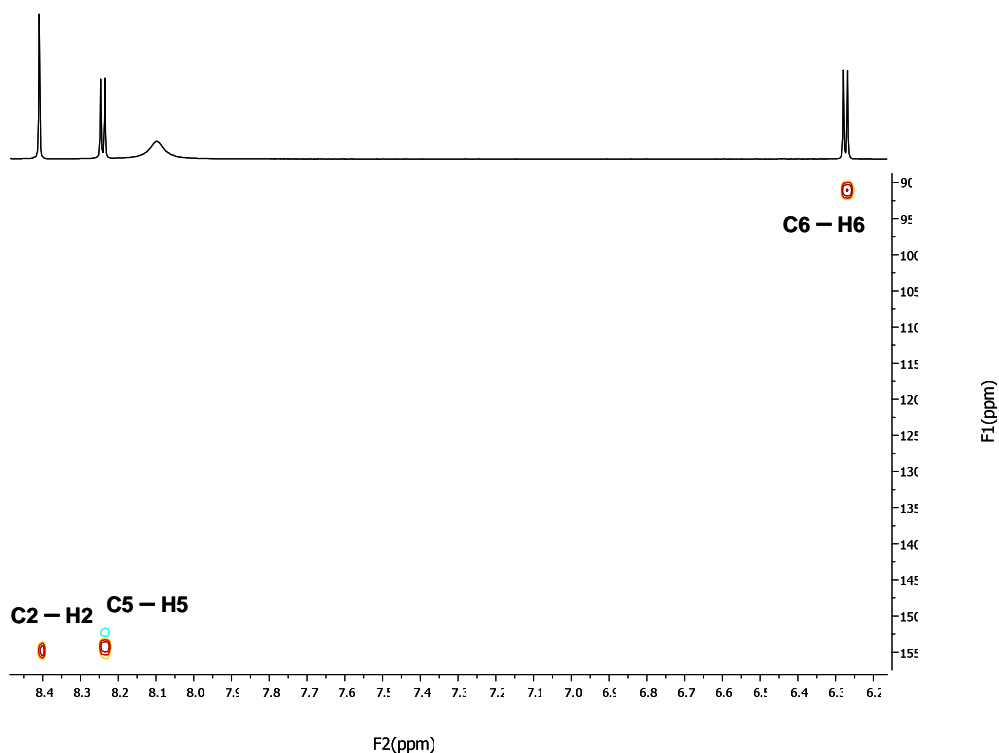


Figura 2.12. Espectro ^{13}C - ^1H HSQC del ligando **7atp**.

2.5.4. Espectrometría de masas de impacto electrónico (EI-MS)

Para confirmar la pureza y el peso molecular del ligando **7atp** suministrado por la casa comercial, así como para obtener información adicional acerca de sus modos de fragmentación, se registró su espectro de masas aplicando ionización por impacto electrónico. En el espectro (figura 2.13), puede observarse que el pico de mayor intensidad corresponde, como es habitual, al pico molecular ($m/z=135$), lo cual nos confirma el peso molecular del producto (135.15 uma). Junto al pico molecular M, aparecen los picos correspondientes a 7atpH^+ (M+1) y 7atp^- (M-1). Los siguientes picos más intensos tienen una relación masa/carga de 108 y 52, respectivamente. El primero podrían corresponder al fragmento de anillo incompleto [$7\text{atp} - (\text{HC}=\text{N})$], y el segundo procedería de un fragmento [$\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$]. No se observa ningún pico m/z correspondiente a la pérdida del

grupo amino sustituyente, de lo cual se deduce que su enlace con el anillo pirimidínico es aún más fuerte que algunos de los enlaces aromáticos del biciclo.

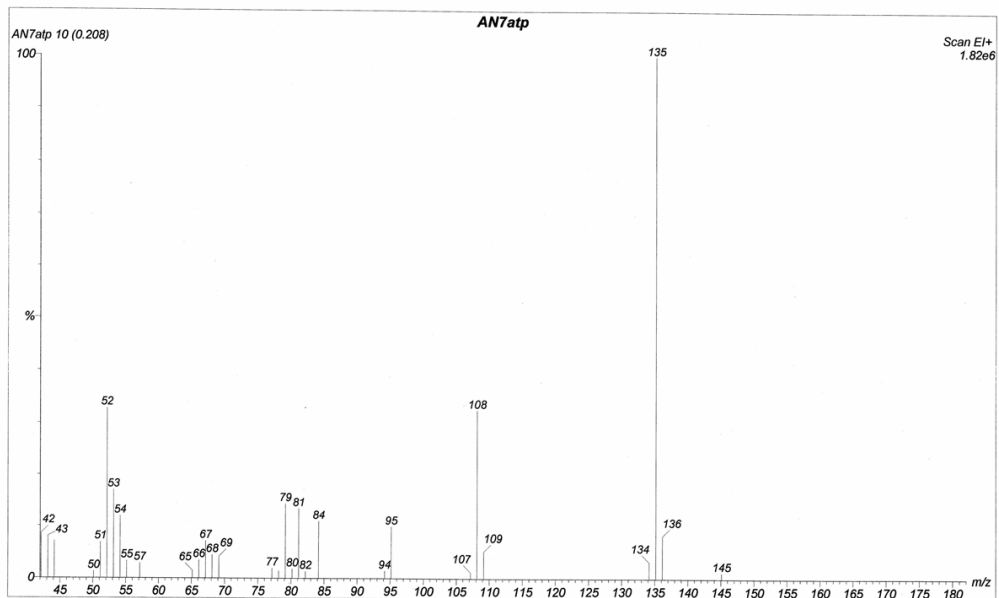


Figura 2.13. Espectro de masas de impacto electrónico del ligando 7atp.

2.5.5. Análisis térmico (TG y DSC)

Para finalizar la caracterización del ligando 7atp, se estudió su comportamiento térmico mediante termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) en fase sólida. En la figura 2.14, vemos que el ligando 7atp es estable hasta 280 °C aproximadamente, temperatura a partir de la cual comienza la descomposición pirolítica. Esta descomposición tiene lugar en dos etapas. Previo a esta descomposición, el ligando 7atp funde como se refleja en el diagrama DSC (efecto endotérmico muy agudo centrado a 283 °C), con una energía asociada de -54 kJ mol^{-1} . La descomposición térmica finaliza a 740 °C.

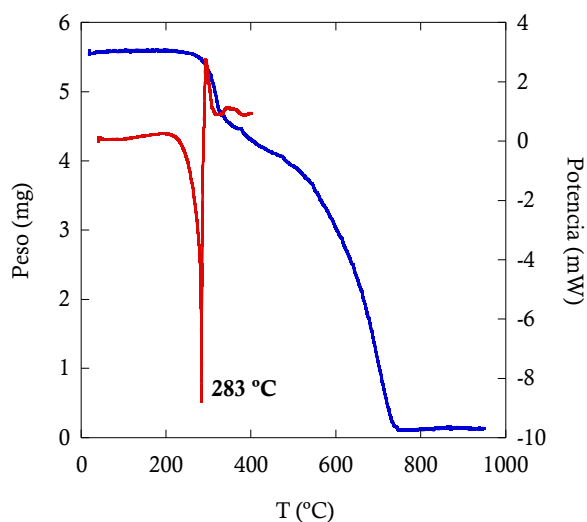


Figura 2.14. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del ligando **7atp**.

2.5.6. Cálculo de potenciales electrostáticos moleculares (MEP)

Como comentábamos al principio de este capítulo, antes de comenzar a utilizar un ligando determinado es imprescindible conocer *a priori* cuál sería su comportamiento coordinante. En este sentido, los cálculos DFT nos permiten conocer la densidad electrónica presente en cada región del ligando y codificar los valores del MEP en cada punto de dicha superficie. De esta forma, podemos predecir y justificar los modos de coordinación que éste presentará frente a los cationes metálicos.

En los mapas 3D de MEP de la superficie de potencial electrostático (ESP) del ligando **7atp** (figura 2.15), se distinguen dos regiones diferentes cuando se le aproxima una carga positiva: una región nucleófila en las proximidades de N3 y N4 (en color rojo), y una región electrófila en las proximidades del grupo amino (en color azul). Por tanto, un ión metálico interaccionará preferentemente con la región en que se encuentran las posiciones N3 y N4.

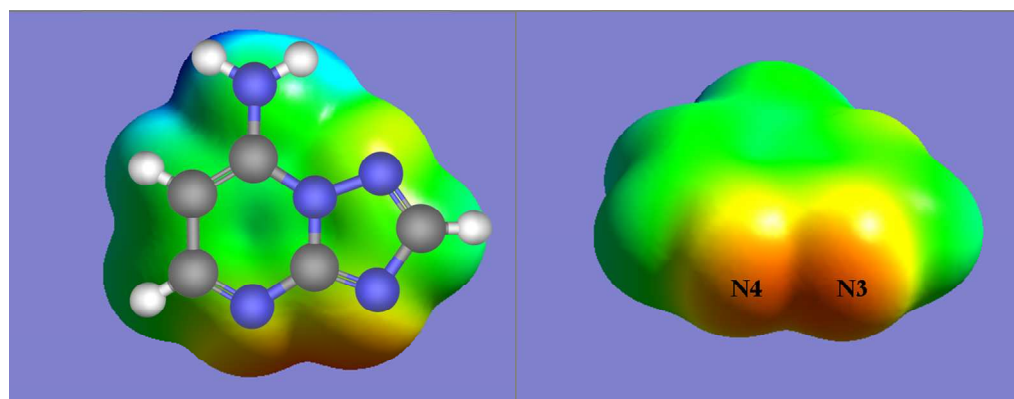


Figura 2.15. Mapas 3D de la superficie de potencial electrostático (ESP) del ligando **7atp**. Las regiones más nucleófilas se colorean de rojo y las más electrófilas de azul.

Si cuantificamos los potenciales electrostáticos sobre la superficie de densidad electrónica del ligando **7atp** (figura 2.16) podemos ver que el potencial negativo es ligeramente más intenso en N3 que en N4. Además, la región del átomo N1 también presenta un potencial negativo; sin embargo, dicha posición se encuentra ligeramente impedida por la proximidad del grupo amino, el cual está rodeado de un potencial positivo (en color amarillo).

En consecuencia, de estos estudios DFT podemos deducir que el orden de preferencia de coordinación de este ligando a un ión metálico es $N3 \geq N4 > N1$. Asimismo, en contra de lo que cabía esperar inicialmente, descarta el grupo amino como potencial posición de coordinación. Actualmente, se están llevando a cabo estudios para funcionalizar el grupo amino con el fin de que esa región presente un carácter más nucleófilo y, de esa forma, favorecer la coordinación a través de los átomos de nitrógeno N71 y N1, y aumentar la capacidad coordinante del ligando **7atp**.

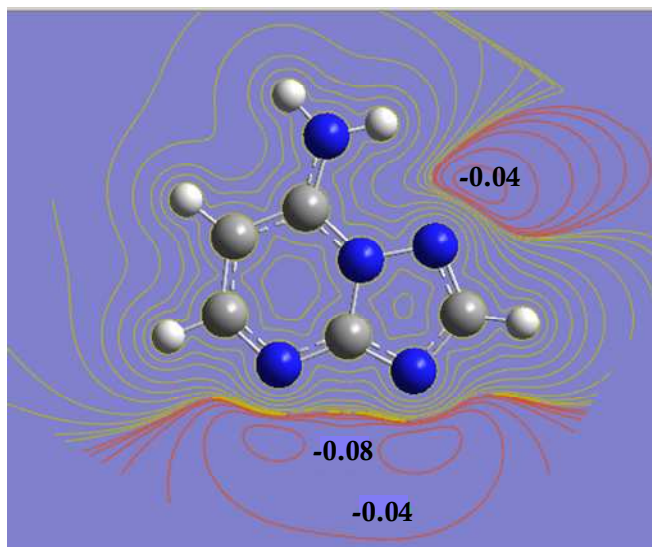


Figura 2.16. Diagrama de contorno 2D de potenciales electrostáticos en el plano molecular del ligando *7atp*.

CAPÍTULO 3

COMPLEJOS METÁLICOS

CON 1,2,4-TRIAZOLO[1,5-*A*]PIRIMIDINAS

EN AUSENCIA DE LIGANDOS AUXILIARES

Para el estudio de la interacción de los cinco derivados triazolopirimidínicos (tp, dmp, 5HtpO, HmtpO y 7atp) frente a diferentes iones metálicos, hemos escogido una amplia gama de cationes metálicos mono- y divalentes de la primera y de la segunda serie de transición. Además, la presencia de átomos de oxígeno en algunos de los derivados triazolopirimidínicos que hemos estudiado (HmtpO y 5HtpO) nos ha impulsado a emplear otro grupo de cationes, los lantánidos, ya que éstos suelen mostrar una gran afinidad por estos átomos dadores.

De esta forma y trabajando en forma convencional, se han obtenido hasta el momento 30 nuevos complejos metálicos en forma de monocristal, y se ha resuelto su estructura cristalina. Sin embargo, no se logró aislar ningún complejo nuevo con el ligando 5HtpO.

Los compuestos sintetizados presentan una nuclearidad y dimensionalidad variada y, atendiendo a sus características estructurales y propiedades, los hemos agrupado en los tres siguientes apartados:

- 3.1. Complejos de metales de transición divalentes (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd).
- 3.2. Complejos de metales de transición monovalentes (Cu y Ag).
- 3.3. Complejos de metales lantánidos trivalentes (La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy y Er).

3.1. Complejos de metales de transición divalentes M(II): Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd

La interacción de derivados triazolopirimidínicos con iones de transición divalentes en ausencia de ligandos secundarios ha sido extensamente estudiada (véase el trabajo de revisión de Salas y col.⁵ y la tabla 1.1). Sin embargo, son muy escasos los complejos de estos derivados que contienen contraaniones clasificados como débilmente coordinantes (ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , etc.). En este sentido y con el fin de evitar la coordinación al metal de cualquier otra molécula o anión que no sea el derivado triazolopirimidínico y/o el propio

disolvente, hemos seleccionado el anión perclorato por dos razones: (a) la facilidad de cristalización de los complejos que forma en agua, y (b) su clara detección en el espectro IR.

La reacción en medio acuoso entre diferentes percloratos metálicos y los derivados triazolopirimidínicos seleccionados ha permitido la obtención en forma de monocristal y la caracterización de 15 nuevos complejos metálicos, cuyas fórmulas moleculares y acrónimos se detallan a continuación:

$[\text{Fe}(\text{tp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{tp})_2$	Fetp
$[\text{Co}(\text{tp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{tp})_2$	Cotp
$[\text{Mn}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Mndmtp
$[\text{Fe}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Fedmtp
$[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Codmtp
$[\text{Ni}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Nidmtp
$[\text{Cu}(\text{dmtp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Cudmtp
$[\text{Zn}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Zndmtp
$[\text{Cd}(\text{dmtp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	Cddmtp
$^1_{\infty}\{[\text{Co}(\mu\text{-HmtpO})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$	CoHmtpO
$[\text{Cu}(\text{HmtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$	CuHmtpO1
$^2_{\infty}\{[\text{Cu}(\mu\text{-HmtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{HmtpO})_2\}$	CuHmtpOn
$[\text{Mn}(7\text{atp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(7\text{atp})_6(\text{H}_2\text{O})_2$	Mn7atp
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-}7\text{atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_3$	Cu7atp
$[\text{Cd}(7\text{atp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2(7\text{atp})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	Cd7atp

3.1.1. Síntesis

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de estos complejos fueron adquiridos comercialmente y empleados sin mayor purificación.

▪ Fetp y Cotp

Se adiciona una disolución acuosa de tp (0.8 mmol, 0.098 g, 10 mL) sobre otra disolución acuosa del correspondiente perclorato metálico ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.4 mmol,

0.102 g, 10 mL; $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.4 mmol, 0.146 g, 10 mL). La disolución transparente resultante se calienta a 80 °C durante 30 min. y después se deja reposar a temperatura ambiente. Tras dos semanas, se aíslan cristales amarillos de **Fetp** y naranjas de **Cotp**.

- **Mndmtp, Fedmtp, Codmtp, Nidmtp, Cudmtp, Zndmtp y Cddmtp**

Se preparan por separado disoluciones acuosas (10 mL) que contienen 0.5 mmol de las correspondientes sales metálicas ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.181 g; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.128 g; $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.183 g; $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.183 g; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.185 g, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.186 g, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.156 g) y 1 mmol de dmtp (0.148 g, 10 mL). Se adiciona la disolución de dmtp sobre la de sal metálica y se agita a 80 °C durante 30 min. La disolución transparente resultante se deja evaporar a temperatura ambiente y al cabo de unos 5-10 días se recogen cristales de los respectivos complejos.

- **CoHmtpO, CuHmtpO1 y CuHmtpOn**

Disoluciones acuosas de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.183 g, 10 mL) y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol, 0.741 g, 20 mL), respectivamente, se mezclan con 20 mL de disoluciones de 1 mmol (0.150 g) y 4 mmol (0.601 g) del ligando HmtpO, respectivamente, y las disoluciones resultantes se someten a reflujo durante 30 min. Después, se acidifica cuidadosamente en cada caso hasta un valor de 2 añadiendo gota a gota HCl 0.5N. Esta acidificación se realiza para evitar la desprotonación del HmtpO y la formación de los complejos $[\text{M}(\text{mtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, que habían sido descritos previamente.^{5,46} Tras una semana a temperatura ambiente, de la disolución de Co(II) se recogen cristales aciculares de color naranja (**CoHmtpO**), mientras que de la disolución de Cu(II) se aísla una mezcla de cristales prismáticos de color verde (**CuHmtpO1**) y cristales cúbicos azules (**CuHmtpOn**). Previamente a la cristalización de dichos compuestos, aparecen en ambas disoluciones pequeñas fracciones de cristales de HmtpO monohidratado, las cuales se eliminan por filtración.

- **Cu7atp**

Este compuesto se obtuvo al intentar preparar un complejo con pirazina como ligando auxiliar. Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción en las mismas condiciones experimentales pero en ausencia de pirazina, se aísla un producto microcristalino de color verde con diferente composición. Así pues, para la síntesis de **Cu7atp** se hacen reaccionar en 20 mL de agua 0.2 mmol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.074 g), 0.8

mmol de pirazina (0.064 g) y 0.4 mmol de 7atp (0.054 g) a reflujo durante media hora. Tras una semana evaporando a temperatura ambiente, se recogen cristales verdes de **Cu7atp**.

▪ **Mn7atp y Cd7atp**

Se adiciona una disolución acuosa de 10 mL con 0.15 mmol del perclorato correspondiente ($\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.054 g; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.047 g) a otra disolución de 10 mL con 0.3 mmol de ligando 7atp (0.040 g), y la disolución transparente resultante se calienta a 80 °C con agitación. Tras 3-4 días a temperatura ambiente, se aíslan cristales de **Mn7atp** y **Cd7atp**, respectivamente.

La composición de todos los complejos aislados, se determinó en primer lugar mediante análisis elemental, cuyos datos se recogen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. *Análisis elemental de los complejos con metales de transición divalentes M(II).*

	Fórmula	C	N % (exp./teo.)	H
Fetp	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeN}_{24}\text{O}_{10}$	34.66/35.62	32.77/33.24	2.68/2.79
Cotp	$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CoN}_{24}\text{O}_{10}$	35.30/35.52	32.82/33.13	3.00/2.78
Mndmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{MnN}_{16}\text{O}_{14}$	34.62/35.23	23.87/23.48	5.77/5.65
Fedmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{FeN}_{16}\text{O}_{14}$	34.89/35.20	24.14/23.45	5.31/4.64
Codmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{CoN}_{16}\text{O}_{14}$	35.12/35.08	22.66/23.38	5.06/4.63
Nidmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NiN}_{16}\text{O}_{14}$	35.20/35.09	23.08/23.38	4.74/4.63
Cudmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{CuN}_{16}\text{O}_{12}$	36.43/36.27	24.09/24.17	4.40/4.35
Zndmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{O}_{14}\text{Zn}$	34.42/34.85	23.10/23.22	5.01/4.59
Cddmtp	$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{CdCl}_2\text{N}_{16}\text{O}_{10}$	35.47/35.78	23.32/23.84	4.37/3.86
CoHmtpO	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_{14}$	14.60/14.47	11.37/11.25	3.96/3.24
CuHmtpO1	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_{14}$	22.28/22.70	17.39/17.65	3.67/3.18
CuHmtpOn	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_{16}\text{O}_{14}$	31.83/32.06	24.47/24.93	3.30/3.14
Mn7atp	$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{MnN}_{40}\text{O}_{14}$	33.27/33.29	37.34/38.83	3.83/3.63
Cu7atp	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{20}\text{O}_{21}$	21.59/20.79	23.65/24.24	2.56/2.62
Cd7atp	$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{CdCl}_2\text{N}_{25}\text{O}_{14}$	27.65/27.42	30.92/31.98	3.51/3.41

3.1.2. Descripción estructural

3.1.2.1. Complejos con tp y dmtp

La reacción de los percloratos divalentes de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Cd con los distintos ligandos 1,2,4-triazolopirimidínicos tp y dmtp ha conducido a la obtención de nueve compuestos, todos ellos con estructuras mononucleares. En las tablas 3.2 y 3.3 se recogen los datos cristalográficos de estos compuestos.

Tabla 3.2. Datos cristalográficos de los compuestos *Fetp*, *Cotp*, *Cudmtp* y *Cddmtp*.

	Fetp	Cotp	Cudmtp	Cddmtp
Fórmula	C ₃₀ H ₂₈ Cl ₂ FeN ₂₄ O ₁₀ ^a	C ₃₀ H ₂₈ Cl ₂ CoN ₂₄ O ₁₀ ^b	C ₂₈ H ₄₀ Cl ₂ CuN ₁₆ O ₁₂	C ₂₈ H ₃₆ CdCl ₂ N ₁₆ O ₁₀
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	1043.52 ^a	1046.60 ^b	927.21	940.04
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> (Å)	7.097(5)	7.068(5)	8.6400(19)	7.805(5)
<i>b</i> (Å)	12.069(5)	12.013(5)	11.9760(19)	24.780(5)
<i>c</i> (Å)	12.507(5)	12.458(5)	19.1920(18)	10.307(5)
α (°)	105.509(5)	104.659(5)	90.00	90.00
β (°)	93.382(5)	93.917(5)	90.352(4)	96.504(5)
γ (°)	92.381(5)	91.569(5)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1028.6(9)	1019.9(9)	1985.8(6)	1980.6(16)
<i>Z</i>	1	1	2	2
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.685	1.704	1.551	1.576
Color	Amarillo	Naranja	Azul oscuro	Amarillo claro
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>M</i> (mm ⁻¹)	0.590	0.646	0.764	0.759
Rango θ (°)	1.69 – 28.34	1.69 – 25.79	2.00 – 28.37	1.64 – 28.12
Reflex. medidas	12119	3906	22804	22382
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0298	0.000	0.0570	0.0238
GOF en <i>F</i> ²	1.059	1.084	1.040	1.046
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0641	0.0516	0.0537	0.0400
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.1785	0.1351	0.1322	0.1013

^a El desorden presente en la estructura cristalina del compuesto **Fetp** obligó a localizar un átomo de O extra a cada anión perclorato. La fórmula y peso moleculares reales para este compuesto son C₃₀H₂₈Cl₂FeN₂₄O₁₀ y 1011.45, respectivamente.

^b Al igual que ocurre con Fetp, el desorden presente en la estructura cristalina de **Cotp** obligó a poner un átomo de O adicional a cada anión perclorato. La fórmula y peso moleculares reales para este compuesto son C₃₀H₂₈Cl₂CoN₂₄O₁₀ y 1014.54.

Tabla 3.3. Datos cristalográficos de los compuestos *Mndmtp*, *Fedmtp*, *Codmtp*, *Nidmtp* y *Zndmtp*.

	Mndmtp	Fedmtp	Codmtp	Nidmtp	Zndmtp
Fórmula	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ MnN ₁₆ O ₁₄	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ FeN ₁₆ O ₁₄	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ CoN ₁₆ O ₁₄	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ N ₁₆ NiO ₁₄	C ₂₈ H ₄₄ Cl ₂ N ₁₆ O ₁₄ Zn
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	954.63	955.54	958.62	958.40	965.06
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
<i>a</i> (Å)	14.913(5)	14.878(5)	14.8283(8)	14.8078(8)	14.830(5)
<i>b</i> (Å)	8.520(5)	8.557(5)	8.5796(5)	8.6073(5)	8.574(5)
<i>c</i> (Å)	17.769(5)	17.669(5)	17.6281(10)	17.5587(10)	17.618(5)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	111.617(5)	111.748(5)	111.957(1)	112.121(1)	111.980(5)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	2098.9(15)	2089.3(15)	2080.0(2)	2073.2(2)	2077.3(15)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.510	1.519	1.531	1.535	1.543
Color	Amarillo claro	Amarillo	Naranja	Azul claro	Amarillo claro
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.524	0.571	0.623	0.680	0.802
Rango <i>θ</i> (°)	1.53 - 28.28	1.53 - 28.20	1.54 - 28.24	1.54 - 28.30	2.49 - 28.28
Reflex. medidas	23638	12830	23307	23265	12634
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0320	0.0236	0.0209	0.0200	0.0637
GOF en <i>F</i> ²	1.028	1.039	1.067	1.029	1.003
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0418	0.0413	0.0355	0.0354	0.0586
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1128	0.1095	0.1021	0.1027	0.1468

Los complejos **Fetp** y **Cotp** son isoestructurales entre sí y están constituidos por especies catiónicas monoméricas $[M(tp)_4(H_2O)_2]^{2+}$ con geometría octaédrica ligeramente distorsionada MN_4O_2 , dos aniones perclorato neutralizando la carga del complejo y dos moléculas de tp no coordinadas. En la figura 3.1 (izquierda), podemos observar que las cuatro moléculas de tp coordinadas se unen al metal en forma monodentada a través de N3, ocupando dos de ellas las posiciones axiales del octaedro de coordinación con distancias Fe-N3=2.207 Å y Co-N3=2.162 Å, mientras que las posiciones ecuatoriales están ocupadas por las otras dos moléculas de tp en disposición *trans* (Fe-N3=2.156 Å y Co-N3= 2.114 Å) y dos moléculas de agua (Fe-Ow=2.129 Å y Co-Ow= 2.106 Å). El complejo catiónico tiene un centro de inversión localizado en el ión metálico. Las moléculas de tp coordinadas en las posiciones axiales interaccionan mediante π -stacking desplazado con las dos moléculas de tp no coordinadas (3.414 Å para **Fetp** y 3.401 Å para **Cotp**). En la figura 3.2, puede observarse que también se producen interacciones de este tipo entre los anillos aromáticos de 6 y 5 miembros de las moléculas de tp no coordinadas, las cuales se disponen totalmente paralelas entre sí con una distancia interplanar de 3.602 Å para **Fetp** y 3.752 Å para **Cotp**. Debe destacarse que esta última interacción se trata de un *stacking* con un solapamiento casi completo entre ambos anillos (*face-to-face* π - π), fenómeno muy poco común.⁴⁸ La estructura cristalina se estabiliza mediante la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre las moléculas de agua y los átomos N4 de las moléculas de tp coordinadas (figura 3.1, derecha).

⁴⁸ Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.

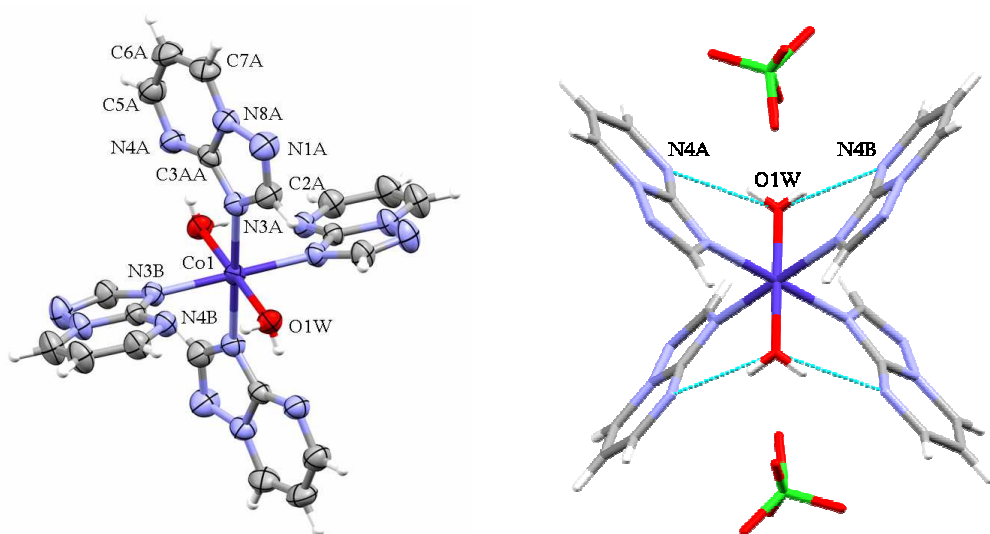


Figura 3.1. A la izquierda, entorno de coordinación del ión Co(II) en el compuesto *Cotp* (elipsoides al 50% de probabilidad). A la derecha, formación de enlaces de hidrógeno en dicho compuesto.

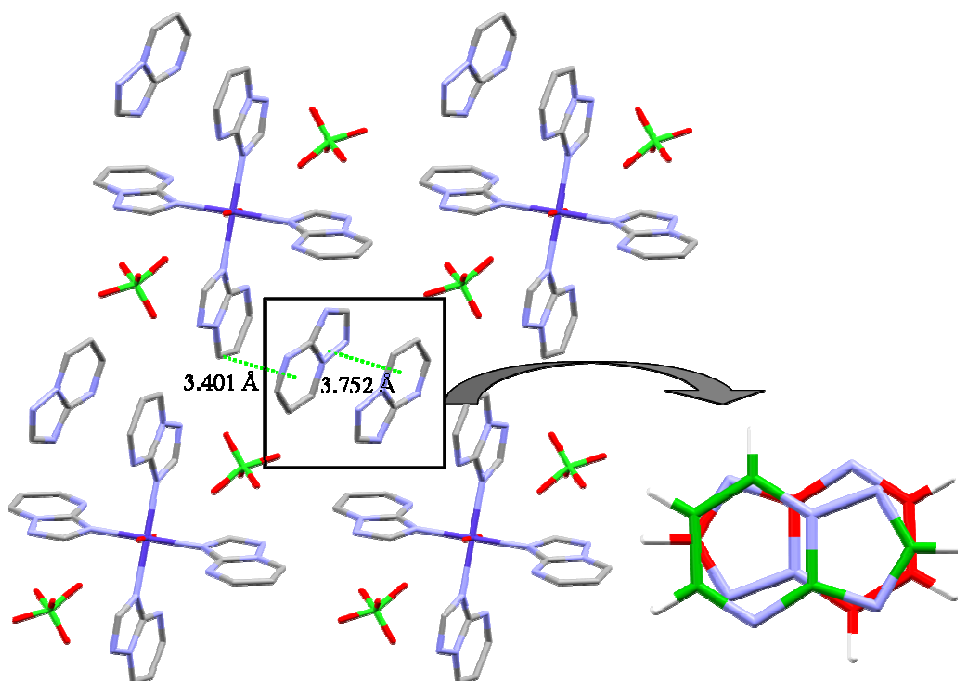


Figura 3.2. Empaquetamiento cristalino en el compuesto *Cotp* a lo largo del eje *a*, e interacciones de *stacking* entre los anillos aromáticos de *tp*, donde se destaca la interacción *face-to-face* entre los anillos de *tp* no coordinados.

En la tabla 3.4, se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos para estos dos complejos, así como sus distancias de enlaces de hidrógeno.

Tabla 3.4. *Distancias de enlace, ángulos de enlace cis y enlaces de hidrógeno más significativos de las estructuras de Fetp y Cotp.*

	Fetp	Cotp
Distancias (Å)		
M-N3	2.156(3)	2.114(2)
	2.207(3)	2.162(2)
M-OW	2.129(3)	2.106(3)
Ángulos (°)		
OW-M-N3	88.80(11)	87.83(10)
	91.20(11)	92.17(10)
	88.72(11)	88.02(10)
	91.28(11)	91.98(10)
N3-M-N3	88.19(10)	89.22(9)
	91.81(10)	90.78(9)
Enlaces de H (Å)		
N4A··O1W	2.853	2.835
N4B··O1W	2.848	2.844

La estructura del compuesto **Cudmtp** consiste en especies centrosimétricas mononucleares de $[\text{Cu}(\text{dmt})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, dos aniones perclorato neutralizando la carga del complejo y dos moléculas de agua de cristalización. El entorno de coordinación es de tipo CuN_4O_2 con geometría octaédrica ligeramente distorsionada tetragonalmente (figura 3.3). Sus cuatro posiciones ecuatoriales están ocupadas por moléculas de dmtp coordinadas a través de N3 con una distancia media Cu-N3 de 2.040 Å, mientras que las dos moléculas de agua ocupan las posiciones axiales con una distancia Cu-O = 2.45 Å (tabla 3.5). Fuera de la esfera de coordinación, los aniones perclorato y las dos moléculas de agua de cristalización estabilizan la estructura mediante la formación de enlaces de hidrógeno

intramoleculares que también involucran a las moléculas de agua coordinadas y los átomos N4 de los anillos de tp (figura 3.4 y tabla 3.5).

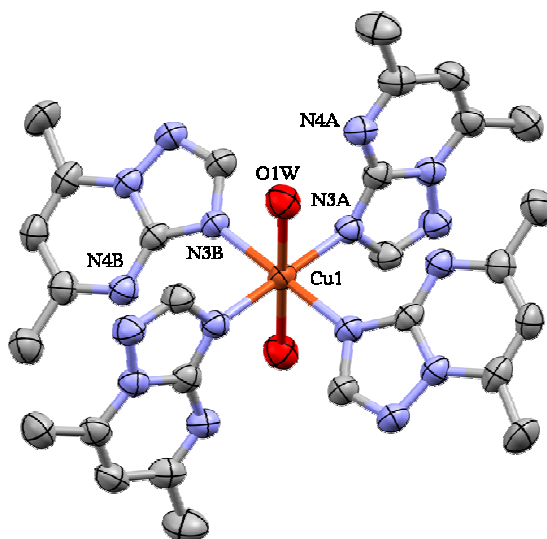


Figura 3.3. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto **Cudmtp** (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad).

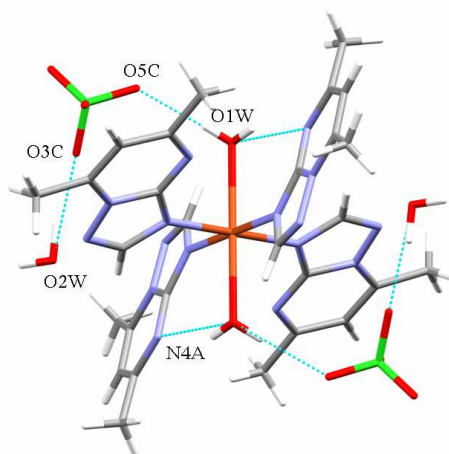


Figura 3.4. Enlaces de hidrógeno en el compuesto **Cudmtp**.

El compuesto **Cddmtp** presenta una estructura con aniones perclorato análoga a la de **Cudmtp**; contiene especies catiónicas mononucleares $[\text{Cd}(\text{dmtp})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ con un

entorno CdN_4O_2 con geometría octaédrica distorsionada, pero a diferencia del complejo anterior, no son centrosimétricas. Las cuatro moléculas de *dntp* están coordinadas en forma N3-monodentada con las cuatro distancias Cd-N3 diferentes entre sí que varían entre 2.322 y 2.350 Å, y dos moléculas de agua ocupan las posiciones axiales del octaedro de coordinación (figura 3.5, izquierda). La estructura se estabiliza mediante la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los dos aniones perclorato, las moléculas de agua coordinadas y los átomos N4 de los ligandos *dntp* (figura 3.5, derecha).

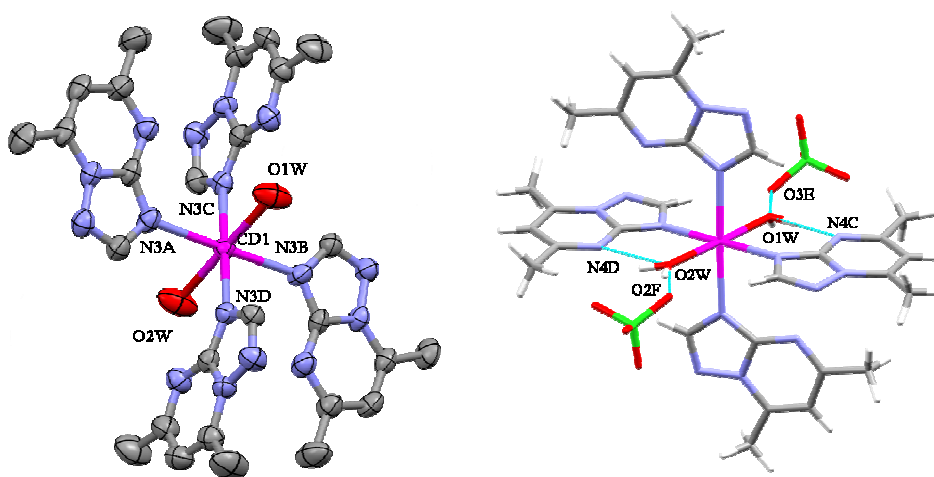


Figura 3.5. A la izquierda, entorno de coordinación del ión Cd(II) en el compuesto *Cddntp* (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad). A la derecha, enlaces de hidrógeno presentes en dicho compuesto.

Las distancias y ángulos de enlace más significativos para los compuestos *Cudntp* y *Cddntp* se indican en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Distancias de enlace, ángulos de enlace y enlaces de hidrógeno más significativos de las estructuras de *Cudmtp* y *Cddmtp*.

	Cudmtp	Cddmtp	
Distancias (Å)			
M-N3	2.041(2)	2.337(3)	2.346(3)
	2.039(2)	2.322(3)	2.350(3)
M-OW	2.448(2)	2.325(4)	2.308(4)
Ángulos (°)			
N3-M-N3	89.86(10)	87.92(12)	91.97(12)
		87.13(12)	92.98(12)
N3-M-OW	87.31(10)	87.81(19)	91.30(20)
	88.31(10)	88.80(20)	92.43(13)
		89.34(13)	90.47(13)
		92.10(20)	87.76(14)
Enlaces de H (Å)			
	N4A...O1W 2.869	N4C...O1W 2.749	
	O1W...O5C 2.848	N4D...O2W 2.777	
	O2W...O3C 2.960	O1W...O3E 2.809	
		O2W...O2F 2.840	

Por otro lado, con el ligando dmtp se han obtenido también una serie de compuestos con fórmula molecular $[M(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**Mdmtp**) (M= Mn, Fe, Co, Ni y Zn). Todos ellos son isoestructurales y están constituidos por un complejo mononuclear centrosimétrico con geometría octaédrica ligeramente distorsionada y entorno MN_2O_4 (figura 3.6, izquierda), dos aniones perclorato, dos moléculas de dmtp no coordinadas y dos moléculas de agua de cristalización. Las dos moléculas de dmtp de la esfera de coordinación del metal se coordinan de forma N3-monodentada y ocupan las posiciones axiales del octaedro con distancias M-N3 que oscilan entre 2.076 y 2.191 Å. Dichas moléculas son además coplanares entre sí. En las posiciones ecuatoriales se coordinan cuatro moléculas de agua con distancias de enlace 2.076 – 2.191 Å. Las dos moléculas de dmtp no coordinadas interactúan cada una con una molécula de dmtp coordinada mediante *stacking*, mientras que las dos moléculas de agua de cristalización y los dos aniones perclorato estabilizan la estructura formando

enlaces de hidrógeno intramoleculares con las moléculas de agua coordinadas y los átomos N4 triazolopirimidínicos (figura 3.6, derecha).

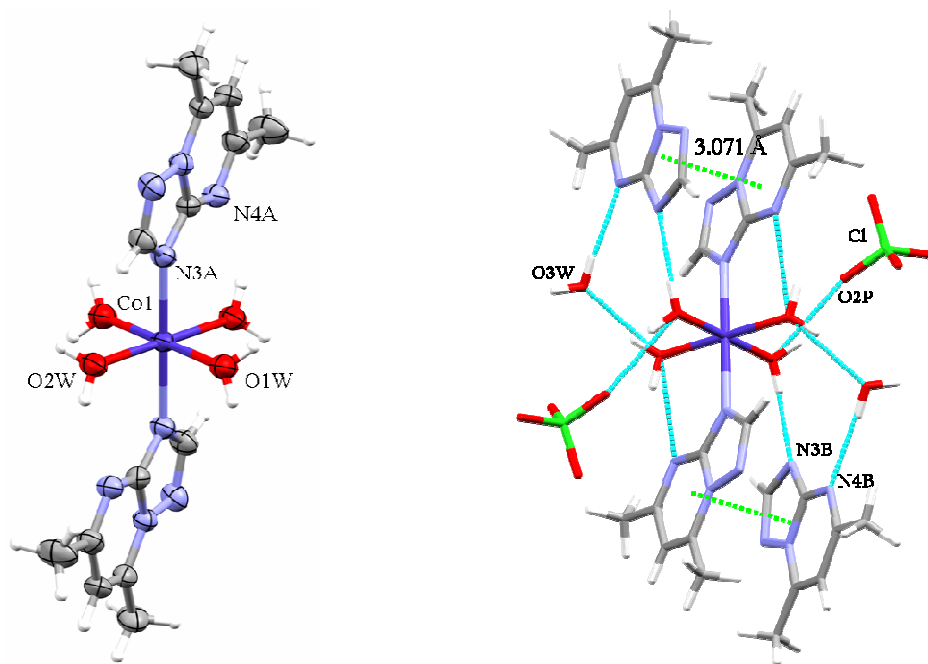


Figura 3.6. A la izquierda, entorno de coordinación del ión Co(II) en el compuesto *Codmtp* (elipsoides al 50% de probabilidad). A la derecha, enlaces de hidrógeno e interacciones π - π presentes en dicho compuesto.

Las distancias y ángulos de enlace más significativos para estos compuestos isoestructurales se recogen en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de *Mndmtp*, *Fedmtp*, *Codmtp*, *Nidmtp* y *Zndmtp*.

	<i>Mndmtp</i>	<i>Fedmtp</i>	<i>Codmtp</i>	<i>Nidmtp</i>	<i>Zndmtp</i>
Distancias (Å)					
M-N3	2.2307(16)	2.1686(17)	2.1341(13)	2.0791(13)	2.100(3)
M-O1W	2.1910(20)	2.1250(20)	2.0943(13)	2.0817(13)	2.116(3)
M-O2W	2.1911(16)	2.1436(17)	2.1036(12)	2.0756(12)	2.135(3)
Ángulos (°)					
O2W-M-O1W	89.24(7)	89.93(8)	89.04(6)	88.43(6)	88.57(14)
O1W-M-N3A	92.31(7)	92.90(7)	92.26(5)	92.91(5)	92.79(12)
O2W-M-N3A	91.30(6)	91.76(6)	91.20(5)	91.86(5)	91.80(12)
Enlaces de H (Å)					
N3B...O1W	2.808	2.800	2.807	2.813	2.822
N4A...O2W	2.905	2.884	2.862	2.853	2.863
N4B...O3W	2.997	2.979	2.974	2.961	2.983
O2W...O2P	2.868	2.859	2.862	2.864	2.876
O2W...O3W	2.736	2.732	2.733	2.730	2.734

3.1.2.2. Complejos con *HmtpO*

Cuando se emplea el derivado *HmtpO*, la variedad estructural de los complejos metálicos obtenidos aumenta enormemente con respecto a los aislados con los derivados *tp* y *dmp*. Este hecho se debe en gran parte a la existencia de una posición de coordinación adicional en su molécula, el átomo de oxígeno exocíclico (O71). Los datos cristalográficos de los tres complejos aislados con *HmtpO* (**CoHmtpO**, **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn**) se recogen en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Datos cristalográficos de los complejos con *HmtpO*.

	CoHmtpO	CuHmtpO1	CuHmtpOn
Fórmula	C ₆ H ₁₆ Cl ₂ CoN ₄ O ₁₄	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₈ O ₁₄	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₁₆ O ₁₄
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	498.06	634.80	899.06
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pmn</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	12.923(5)	14.166(5)	11.752(2)
<i>b</i> (Å)	6.542(5)	13.435(5)	11.663(2)
<i>c</i> (Å)	10.446(5)	13.405(5)	12.921(2)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	90.00	102.357(5)	101.396(2)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	883.1(9)	2492.1(2)	1736.2(5)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.873	1.692	1.720
Color	Naranja	Verde azulado	Azul
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	273(2)
<i>M</i> (mm ⁻¹)	1.354	1.171	0.875
Rango <i>θ</i> (°)	2.51 - 28.20	1.47 - 24.99	1.77 - 24.99
Reflex. medidas	9737	13111	9072
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0479	0.0246	0.0323
GOF en <i>F</i> ²	1.083	1.136	1.085
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0425	0.0561	0.0443
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1093	0.1739	0.1246

Para facilitar la descripción estructural de estos compuestos, comenzaremos por el compuesto **CuHmtpO1** y terminaremos con **CoHmtpO**.

La estructura de **CuHmtpO1** consta de una especie monomérica catiónica [Cu(HmtpO)₂(H₂O)₃]²⁺, una molécula de agua y dos aniones perclorato. El ión Cu(II) tiene un entorno de coordinación CuN₂O₄ con geometría octaédrica distorsionada, (figura 3.7), definido por dos ligandos HmtpO y tres moléculas de agua. Los dos ligandos HmtpO presentan cada uno un modo distinto de coordinación al metal, N3-monodentado y N1,O7-bidentado, siendo este último muy poco común en este ligando (sólo existe otro ejemplo en bibliografía pero para su forma aniónica mtpO)⁴⁹. Las distancias de enlace N3-

⁴⁹ Navarro, J.A.R.; Romero, M.A.; Salas, J.M.; Molina, J.; Tiekink, E.R.T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 53.

Cu y N1-Cu son 1.972 Å y 1.984 Å, respectivamente, siendo la última inferior a las observadas en otros complejos de Cu(II) con el ligando HmtpO coordinado a través de N1. El octaedro de coordinación sufre una gran distorsión debido al ángulo de mordedura N1A-Cu-O71A (74.28°). El empaquetamiento cristalino se sustenta en intrincadas redes bidimensionales de enlaces de hidrógeno que involucran a un gran número de átomos de oxígeno y de nitrógeno (figura 3.8). De todas estas interacciones (tabla 3.8), destaca el fuerte enlace de hidrógeno que se establece entre O71A y N4B (2.820 Å), el cual da lugar a una coplanaridad casi completa de los dos ligandos HmtpO, con un ángulo diedro entre ambos de 12.87°.

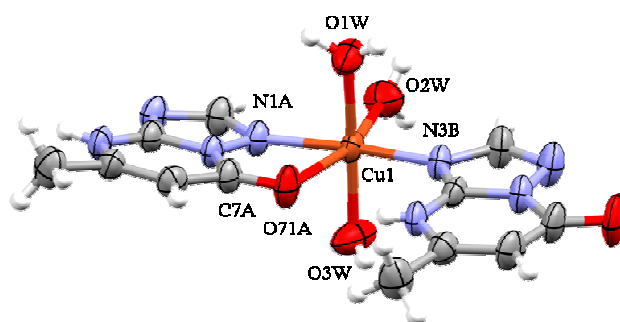


Figura 3.7. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto *CuHmtpO1* (elipsoides al 50% de probabilidad).

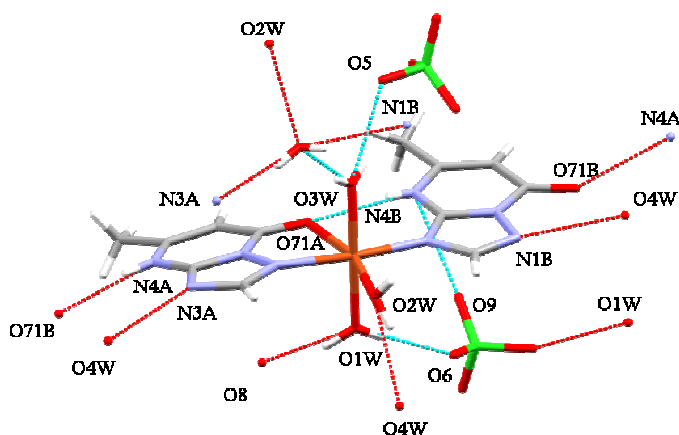


Figura 3.8. Enlaces de hidrógeno que se establecen en el compuesto *CuHmtpO1*.

A diferencia del complejo anterior, la estructura del compuesto **CuHmtpOn** consiste en capas catiónicas formando redes aproximadamente cuadradas (figura 3.10), aniones perclorato y moléculas de HmtpO no coordinadas. En las capas, cada ión metálico está rodeado por cuatro moléculas HmtpO relacionadas simétricamente y dos moléculas de agua, resultando un entorno de coordinación octaédrico distorsionado CuN_2O_4 (figura 3.9). En esta estructura, cada ión Cu(II) está localizado en un centro de inversión y los ligandos HmtpO se coordinan en modo N3,O7-puente, con distancias de enlace al metal $\text{Cu-N3} = 2.016 \text{ \AA}$ y $\text{Cu-O7} = 2.367 \text{ \AA}$ (tabla 3.8). Es la primera vez que se observa este modo de coordinación en un complejo metálico de HmtpO. Este ligando puente separa los iones Cu(II) a una distancia de 8.703 \AA en ambas direcciones de la red.

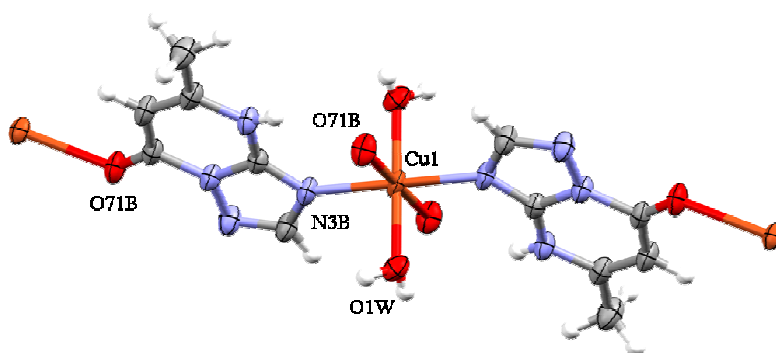


Figura 3.9. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto **CuHmtpOn** (elipsoides al 50% de probabilidad).

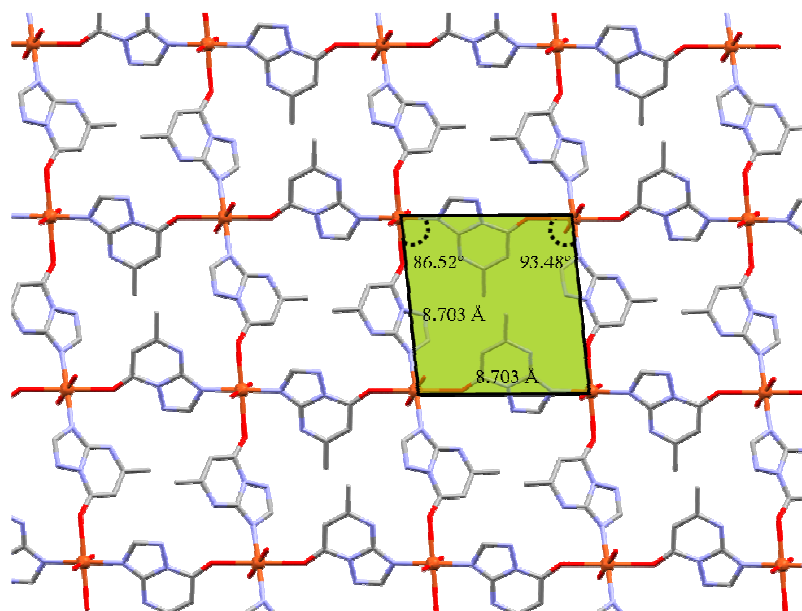


Figura 3.10. Vista de la capa $\{[Cu(HmtpO)_2(H_2O)_2]^{2+}\}_n$ en el plano (100) del compuesto *CuHmtpOn*.

En los espacios existentes entre capa y capa se albergan los aniones perclorato y las moléculas HmtpO no coordinadas (figura 3.11, izquierda). El apilamiento de las capas viene determinado por la formación de una red tridimensional de enlaces de hidrógeno en la que participan las moléculas de agua coordinadas, los aniones perclorato y los átomos N3 y N4 de las moléculas HmtpO no coordinadas (figura 3.11, derecha); estas moléculas de HmtpO se disponen coplanares entre sí como se muestra en la figura 3.12 a la derecha.

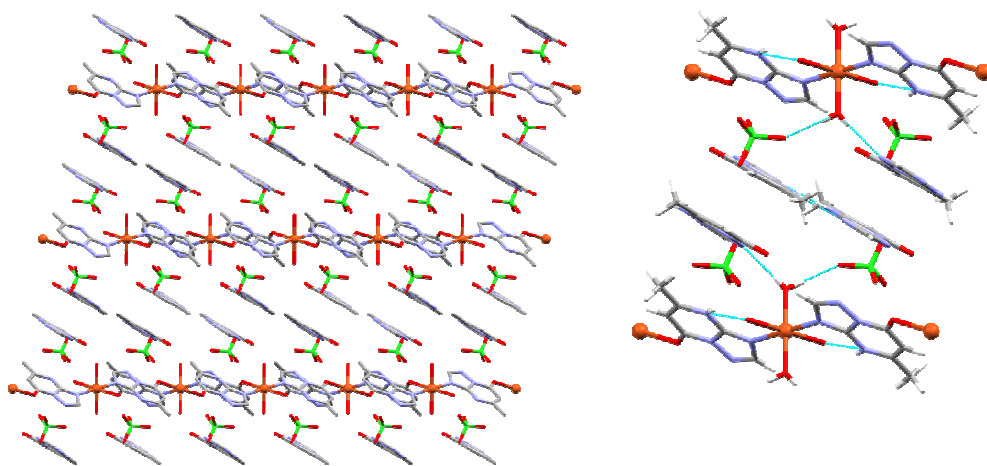


Figura 3.11. A la izquierda, empaquetamiento cristalino en el compuesto **CuHmtpOn** a lo largo eje *b*, donde se observa la alternancia de las capas de complejo y las de moléculas de HmtpO no coordinadas y percloratos. Distancia Cu...Cu entre capas consecutivas=11.752 Å. A la derecha, enlaces de hidrógeno entre las capas de complejo y los ligandos HmtpO no coordinados y aniones ClO₄⁻ de las capas intermedias.

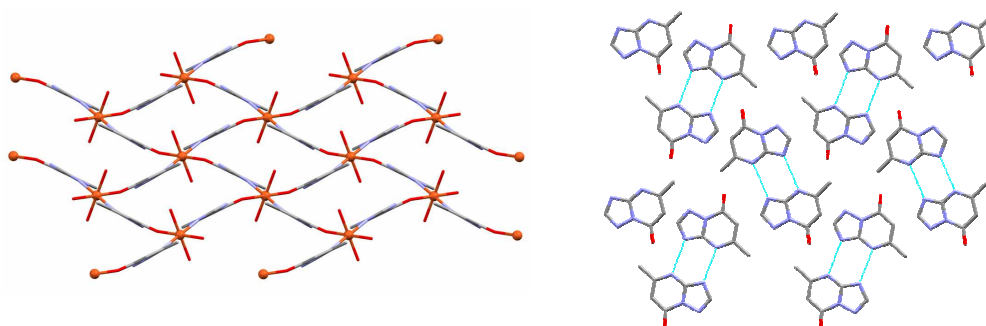


Figura 3.12. (a) Perspectiva en el plano (201) de la capa en el compuesto **CuHmtpOn**. (b) Interacciones de hidrógeno en las moléculas de HmtpO situadas en las capas intermedias.

El complejo **CoHmtpO** responde a la fórmula [Co(μ-HmtpO)(H₂O)₃](ClO₄)₂(H₂O)₂ y presenta una estructura polinuclear en cadenas en las que todos los iones Co(II) son cristalográficamente equivalentes y poseen una geometría de coordinación octaédrica distorsionada de tipo CoN₂O₄ (figura 3.13). Las moléculas de HmtpO se coordinan a

través de sus átomos N1, N3 y O7, actuando simultáneamente como quelato vía N1,O7, y como puente a través de N3,O7. Este modo de coordinación puede considerarse como una combinación de los observados en los dos compuestos anteriores, **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn**, y también es la primera vez que se observa para este ligando.

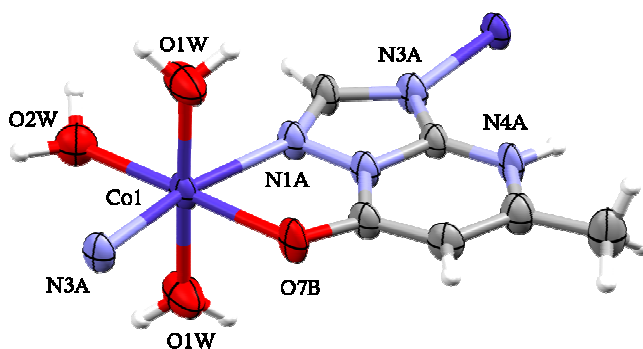


Figura 3.13. Entorno de coordinación del ión Co(II) en el compuesto **CoHmtpO** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las cadenas se propagan a lo largo del eje b (figura 3.14) y están conectadas entre sí mediante enlaces de hidrógeno entre una de las moléculas de agua coordinada en una de las posiciones axiales del entorno de coordinación (O1W), la molécula de agua no coordinada (O3W) y dos átomos de oxígeno pertenecientes al anión perclorato (O4B y O5B). Como consecuencia de estas interacciones, las cadenas se disponen de forma paralela y coplanar a lo largo del eje de propagación, generándose una red supramolecular 3D (figura 3.15).

En la tabla 3.8, se indican las principales distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación de estos tres complejos con HmtpO, así como las distancias de los enlaces de hidrógeno que se establecen en los mismos.

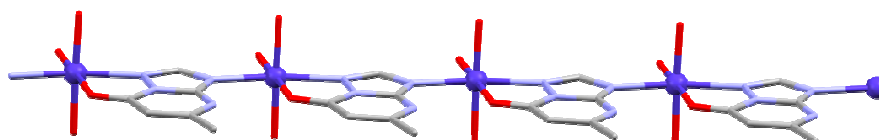


Figura 3.14. Perspectiva de las cadenas de $[\text{Co}(\text{HmtpO})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ en el compuesto **CoHmtpO**, donde se aprecia la coplanaridad de los ligandos HmtpO.

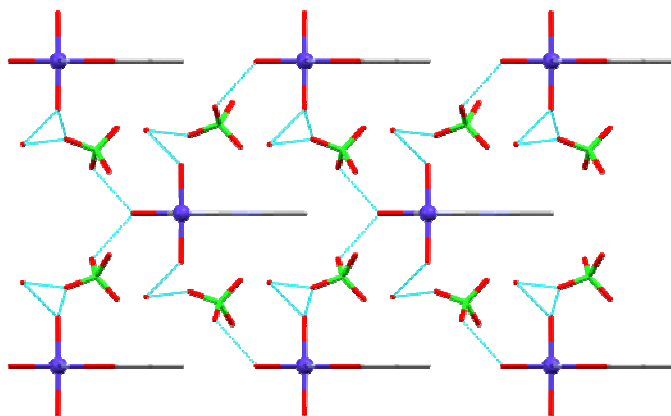


Figura 3.15. *Empaquetamiento cristalino en el compuesto **CoHmtpO** a lo largo del eje b. La formación de enlaces de hidrógeno determina la disposición relativa de las cadenas, que se mantienen paralelas y con los ligandos HmtpO coplanares entre sí.*

Tabla 3.8. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de los complejos con *HmtpO*.

	CoHmtpO	CuHmtpO1	CuHmtpOn
Distancias (Å)			
M-N1	2.196(4)	1.984(3)	---
M-N3	2.138(4)	1.972(3)	2.016(2)
M-O71	2.159(4)	2.542(3)	2.367(2)
M-OW	2.038(3) 2.082(5)	1.961(4) 2.032(4)	1.973(2)
M···M	6.542(6)	---	8.703(3)
Ángulos (°)			
N1-M-N3	167.02(17)	---	---
N1-M-O71	76.18(16)	74.3(1)	---
N3-M-O71	90.84(15)	94.9(1)	86.52(8) 93.48(8)
N1-M-OW	89.05(7) 105.13(19)	89.30(16) 92.29(14)	---
	---	90.97(17)	---
N3-M-OW	87.86(19) 91.06(8)	89.04(16) 89.88(15)	89.61(10) 90.40(10)
	---	98.50(15)	---
O71-M-OW	90.38(14)	85.10(1) 90.80(20)	89.00(10) 91.01(9)
	178.70(20)	165.30(1)	---
OW-M-OW	89.65(14) 177.70(20)	88.82(16) 95.5(2)	180.0
	---	175.60(20)	---
Enlaces de H (Å)			
	O1W···O5B 2.829	N4B···O71A 2.820	N3B···O71B 3.014
	O2W···O4B 2.754	N4A···O71B 2.767	N4B···O71B 2.898
	O1W···O3W 2.703	N4B···O9 3.062	N1B···O71B 2.763
	O3W···O5B 2.966	N3A···O4W 2.867	O1W···O4 2.755
		N1B···O4W 2.902	N1A···O1W 2.772
		O1W···O6 2.807	N4A···N3A 2.890
		O1W···O8 2.868	
		O3W···O5 2.854	
		O3W···O4W 2.649	
		O2W···O4W 2.795	

3.1.2.3. Complejos con 7atp

La interacción del derivado 7atp con los iones metálicos Cu(II), Mn(II) y Cd(II) ha conducido a la obtención de tres nuevos complejos con diferentes estructuras, cuyos datos cristalográficos se recogen en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Datos cristalográficos de los complejos con 7atp.

	Mn7atp	Cu7atp	Cd7atp
Fórmula	C ₄₀ H ₅₂ Cl ₂ MnN ₄₀ O ₁₄	C ₂₀ H ₂₈ Cl ₄ Cu ₂ N ₂₀ O ₂₁ ^a	C ₂₅ H ₃₇ CdCl ₂ N ₂₅ O ₁₄
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	1443.06	1153.48 ^a	1095.10
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>
<i>a</i> (Å)	7.5120(16)	18.291(5)	7.337(5)
<i>b</i> (Å)	11.8320(16)	18.838(5)	25.800(5)
<i>c</i> (Å)	17.6540(16)	12.285(5)	11.619(5)
<i>α</i> (°)	107.787(7)	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	90.912(7)	90.610(5)	96.937(5)
<i>γ</i> (°)	95.604(7)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1485.2(4)	4233(2)	2183.3(18)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.613	1.810	1.666
Color	Amarillo claro	Verde oscuro	Amarillo
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.411	1.360	0.714
Rango <i>θ</i> (°)	1.21 - 28.31	1.55 - 25.00	1.58 - 28.02
Reflex. medidas	17421	20693	13569
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0651	0.1141	0.0516
GOF en <i>F</i> ²	0.937	1.027	1.035
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0636	0.0730	0.0579
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1275	0.1806	0.1363

^a En la estructura de **Cu7atp**, no fue posible localizar el segundo átomo de hidrógeno del grupo amino de dos de ligandos 7atp y, por tanto, la fórmula y peso molecular correctos para este compuesto son C₂₀H₃₀Cl₄Cu₂N₂₀O₂₁ y 1155.48, respectivamente.

En el compuesto **Mn7atp**, la unidad estructural está formada por un complejo catiónico mononuclear $[\text{Mn}(\text{7atp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, dos aniones perclorato, seis moléculas de 7atp y dos de agua. El entorno de coordinación del ión Mn(II) es octaédrico distorsionado de tipo MnN_2O_4 (figura 3.16, izquierda), donde las dos moléculas de 7atp ocupan las posiciones axiales del octaedro coordinándose a través de su átomo N3 (Mn-N3= 2.229 Å), mientras que las cuatro moléculas de agua ocupan las posiciones ecuatoriales con una distancia media de enlace de 2.167 Å (tabla 3.10). Fuera del entorno de coordinación, quedan seis moléculas de 7atp interaccionando fuertemente con las moléculas de 7atp adyacentes mediante interacciones π - π , tal y como puede observarse en la figura 3.16, a la derecha. Este complejo guarda una gran similitud con la serie isoestructural de complejos de dmtp, **Mdmtp** (M(II)=Mn, Fe, Co, Ni), descrito anteriormente en este capítulo, ya que sus unidades complejas son idénticas y, en ambos casos, interaccionan por *stacking* con derivados triazolopirimidínicos no coordinados. Sin embargo, en **Mn7atp** el derivado triazolopirimidínico no coordinado se encuentra en una proporción tres veces mayor con respecto a **Mndmtp**.

El empaquetamiento cristalino de este compuesto queda estabilizado mediante la formación de un gran número de enlaces de hidrógeno en los que participan los átomos N1, N3 y N4 de las moléculas de 7atp coordinadas y no coordinadas, las moléculas de agua y los átomos de oxígeno de los aniones perclorato (figura 3.17 y tabla 3.10). Un aspecto destacable en este compuesto es el papel fundamental que juega el derivado 7atp tanto en el establecimiento de las interacciones de π -*stacking* parcial como en la formación de la red 3D de enlaces de hidrógeno, gracias al elevado número de átomos de nitrógeno que posee en su molécula. Este hecho proporciona una gran estabilidad a la estructura cristalina, lo que explicaría por qué se forma un compuesto con una relación molar Mn:7atp tan elevada (1:8) en comparación con la que se puso inicialmente en el medio de reacción (Mn:7atp 1:2).

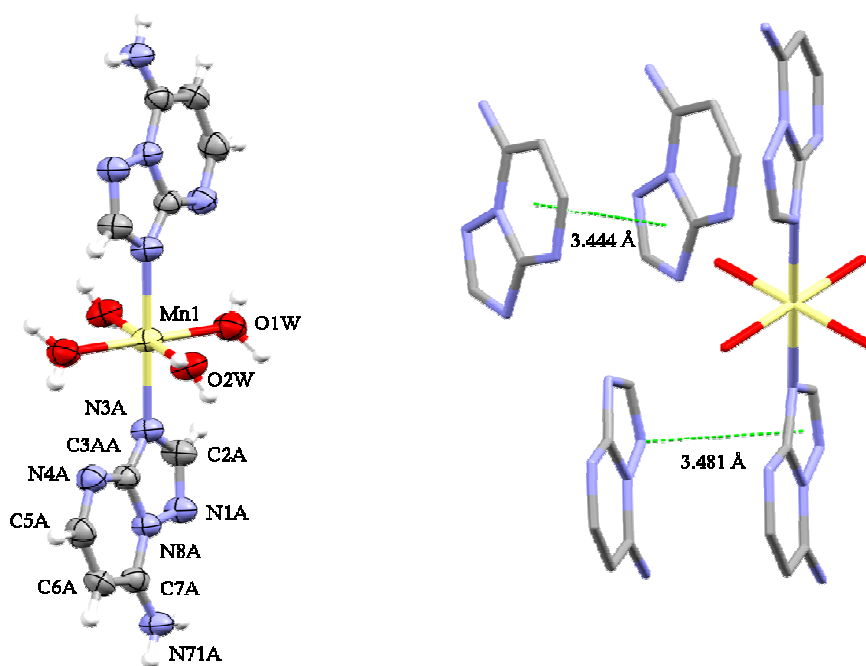


Figura 3.16. A la izquierda, entorno de coordinación del ión Mn(II) en el compuesto **Mn7atp** (elipsoides al 50% de probabilidad). A la derecha, interacciones de stacking parcial entre las moléculas de 7atp coordinadas y no coordinadas en dicho compuesto.

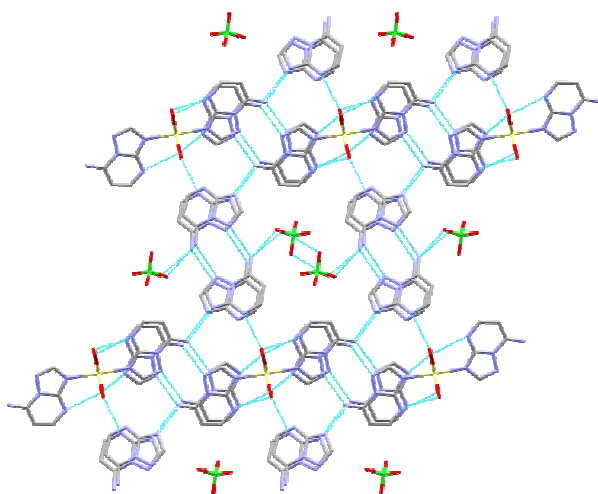


Figura 3.17. Empaquetamiento cristalino mediante la formación de enlaces de hidrógeno en el compuesto **Mn7atp** a lo largo del eje *a*.

El compuesto **Cu7atp** consiste en un complejo dinuclear catiónico centrosimétrico $[\text{Cu}_2(7\text{atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$, dos aniones perclorato y tres moléculas de agua de cristalización. En la estructura dimérica, los cuatro ligandos 7atp actúan como puente y adquieren una disposición conocida como *molino de viento* ó *wildmill* (figura 3.18). El entorno de coordinación del Cu(II) es CuN_4O con geometría piramidal de base cuadrada ligeramente distorsionada axialmente por efecto Jahn-Teller. Addison y col. propusieron el índice τ_5 para determinar el grado de trigonalidad de una geometría pentacoordinada.⁵⁰ En este caso, $\tau_5=0.002$, y por tanto, la geometría es puramente de carácter piramidal de base cuadrada. La posición apical está ocupada por una molécula de agua con una distancia al ión metálico de 2.16 Å, mientras que los cuatro átomos de nitrógeno basales pertenecen a cuatro moléculas de 7atp, siendo dos de ellos N3 y los otros dos N4, con distancias Cu-N medias de 2.02 Å (véase la tabla 3.10). Las cuatro moléculas de 7atp actúan como puentes entre los centros metálicos a través de sus átomos N3 y N4, y están relacionadas dos a dos mediante un centro de inversión situado a mitad del eje que une los centros metálicos. Este tipo de puente a través de un grupo NCN no linear da lugar a una distancia Cu...Cu relativamente corta (2.946 Å), que es ligeramente superior a la suma de sus radios de van der Waals (2.800 Å).

Como se observa en la figura 3.19, cada dímero establece enlaces de hidrógeno intermoleculares con las moléculas de agua de cristalización y con los aniones perclorato vecinos a través de los grupos amino de los ligandos 7atp y de las moléculas de agua coordinadas, generando una complicada red supramolecular tridimensional. La formación de estos enlaces de hidrógeno puede ser responsable de la ligera desviación del grupo amino fuera del plano (0.080-0.087 Å) que se observa en todas las moléculas de 7atp de la estructura.

En bibliografía, se han encontrado numerosos complejos de Cu(II) con esta peculiar disposición de *molino de viento* que contienen la base púrica adenina (formas protonada y

⁵⁰ $\tau_5=(\beta - \alpha)/60$, donde β y α son el primer y segundo mayor ángulo, respectivamente, de la esfera de coordinación del ión metálico. $\tau_5=0$ (pirámide de base cuadrada) y $\tau_5=1$ (bipirámide trigonal). Addison, A.W.; Rao, T.N., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

desprotonada).⁵¹ Este hecho indica un comportamiento del 7atp análogo al de esta nucleobase, lo cual era esperable debido a la gran similitud estructural entre ambos.

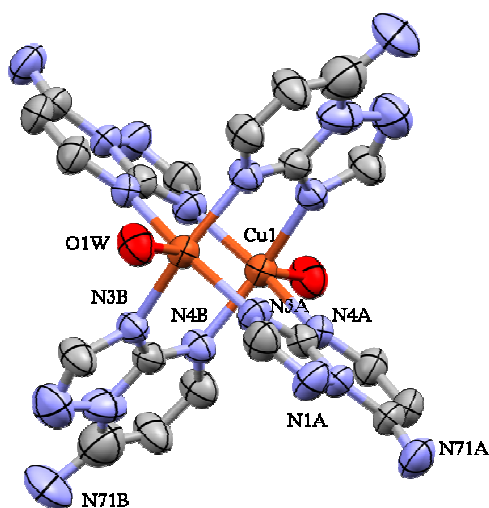


Figura 3.18. Estructura del complejo $[Cu_2(7atp)_4(H_2O)_2]^{4+}$ en el compuesto **Cu7atp** (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad).

⁵¹ (a) Cepeda, J.; Castillo, O.; García-Terán, J.P.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *16*, 2344. (b) Sonnenfroh, D; Kreilick, R.W. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1259. (c) De Meester, P.; Skapski, A.C.; *J. Chem. Soc.* **1971**, *A13*, 2167. (d) Sletten, E. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, *25*,1480. (e) Asakawa, T.; Innoue, M.; Hara, K.I.; Kubo, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1054. (f) García-Terán, J.P.; Castillo, O.; Luque, A.; García-Couceiro, U.; Román, P.; Lezama, L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4549. (g) González-Pérez, J.M.; Alarcón-Payer, C.; Castiñeiras, A.; Pivetta, T.; Lezama, L.; Choquesillo-Lazarte, D.; Crisponi, G.; Niclós-Gutiérrez, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 877.

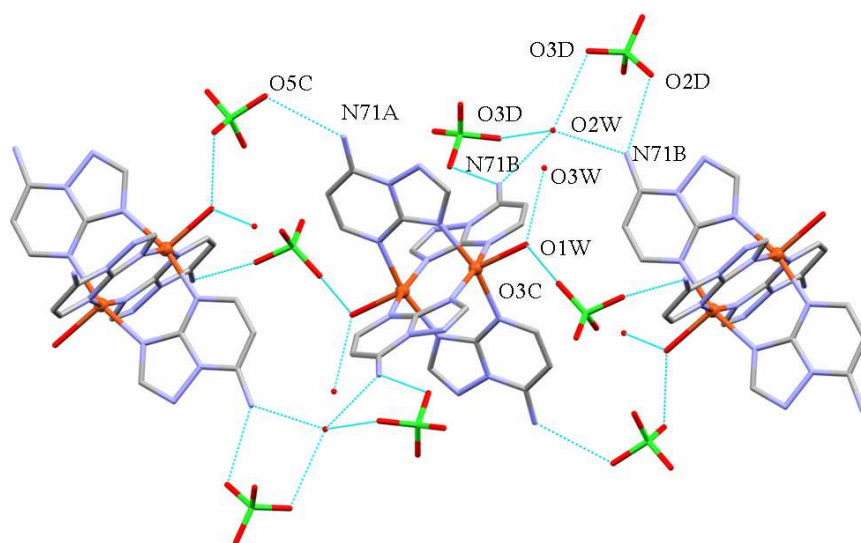


Figura 3.19. Formación de enlaces de hidrógeno en el compuesto **Cu7atp**.

En lo que respecta a la estructura cristalina del complejo **Cd7atp**, ésta consiste en un complejo catiónico mononuclear $[\text{Cd}(\text{7atp})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, dos aniones perclorato, dos moléculas de 7atp y tres de agua. El ión metálico presenta un entorno CdN_3O_3 con una geometría de coordinación octaédrica muy distorsionada. Dicho entorno está compuesto por tres moléculas de 7atp coordinadas en forma N3-monodentada ($\text{Cd-N}_3 = 2.277 - 2.341 \text{ \AA}$) ocupando dos de ellas las posiciones axiales, y tres moléculas de agua cristalográficamente diferentes en el resto de posiciones ecuatoriales (figura 3.20). Las distancias y ángulos de enlace más relevantes en este complejo se recogen en la tabla 3.10. En el plano ecuatorial del octaedro de coordinación, existe un plano de simetría que contiene al ligando 7atp ecuatorial y a las tres moléculas de agua.

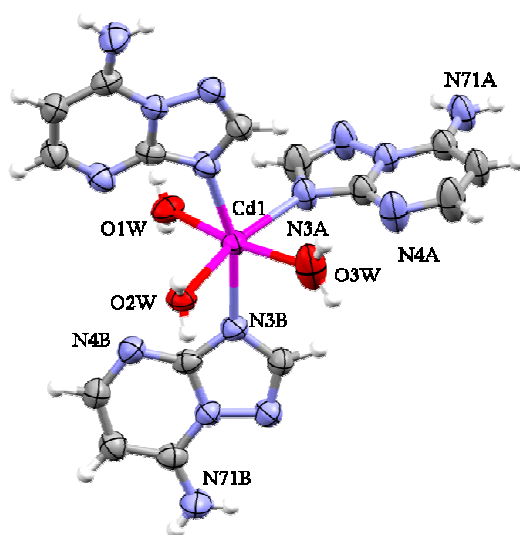


Figura 3.20. Entorno de coordinación del ión Cd(II) en el compuesto **Cd7atp** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las dos moléculas de 7atp no coordinadas interaccionan mediante π -stacking parcial con las moléculas de 7atp coordinadas en las posiciones axiales, originando un apilamiento como el que se observa en la figura 3.21. En el empaquetamiento del cristal se establece una red tridimensional de enlaces de hidrógeno (figura 3.21) en la que participan las moléculas de agua coordinadas y no coordinadas, los átomos N3, N4 y grupo amino de las moléculas de 7atp coordinadas, el átomo N1 de los 7atp no coordinados y dos átomos de oxígeno de los aniones perclorato (O3D y O4D).

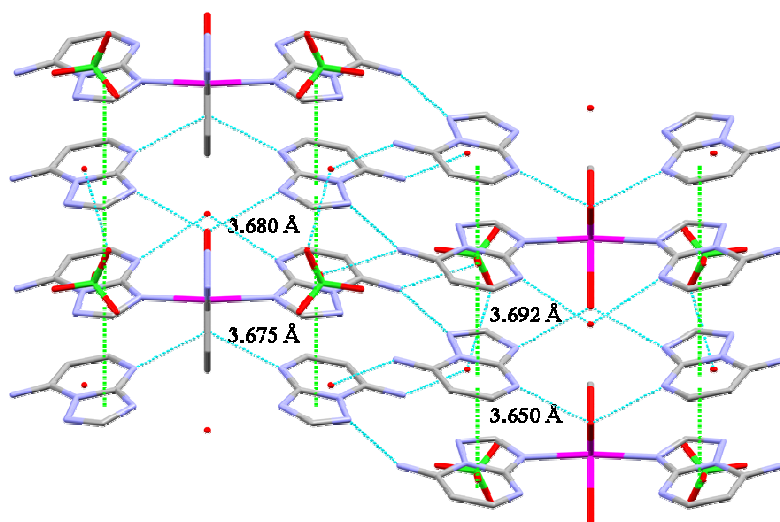


Figura 3.21. *Perspectiva a lo largo del eje c del compuesto Cd7atp, donde pueden apreciarse las interacciones de stacking entre las moléculas 7atp coordinadas y no coordinadas, así como los enlaces de hidrógeno.*

Tabla 3.10. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de los complejos con 7atp.

	Mn7atp		Cu7atp		Cd7atp	
Distancias (Å)						
M-N3	2.229(3)		2.021(6)	2.020(6)	2.341(5)	2.277(3)
M-N4	---		2.013(6)	2.031(6)	---	
M-OW	2.165(3)	2.168(3)	2.158(6)		2.321(5)	2.299(6)
					2.447(4)	
M···M	---		2.946(2)			
Ángulos (°)						
N3-M-N3	180.0		89.5(2)		97.82(8)	
N3-M-N4	---		88.6(2)	89.7(2)	---	
			164.5(3)	89.5(2)		
N4-M-N4	---		88.0(2)		---	
N3-M-OW	88.58(13)	88.56(12)	95.8(3)	99.7(2)	86.89(9)	83.38(9)
	91.42(13)	91.44(12)			94.43(9)	84.54(19)
N4-M-OW	---		99.7(3)	95.8(2)	---	
OW-M-OW	180.0	89.15(13)	---		108.98(17)	170.25(18)
	180.0	90.85(14)			80.77(18)	
Enlaces de H (Å)						
	N4A···O1W 2.984	N71A···N3C 2.918	N71A···O5C 3.060		N4A···O3W 2.703	N71C···O2W 3.017
	N71A···N1B 2.989	N71C···N1D 2.987	O1W···O3C 2.831		N71B···O4D 3.052	O3D···O5W 2.805
	N1A···N71B 3.007	N4C···O2W 2.840	N71B···O2D 2.897		N4C···O2W 2.863	
	N71B···N3D 2.922	O4E···N71D 3.058	N71B···O2W 2.868		N3C···O1W 2.894	
	N3B···O1W 2.824	O5E···O3W 2.882	O1W···O3W 2.734		N71B···N1C 2.963	
	N4B···O2W 2.814	O2E···O3W 3.031	O2W···O3D 2.985		N4B···O4W 3.003	

Una vez descritos estos 15 complejos metálicos obtenidos con los derivados tp, dmtp, HmtpO y 7atp, podemos extraer las siguientes conclusiones generales acerca del comportamiento de dichos derivados frente a diversos iones de transición divalentes cuando no coexisten con ningún otro ligando secundario en la estructura:

- a) Los ligandos tp y dmtp se coordinan de forma similar frente a los mismos iones metálicos y lo hacen en todos los casos de forma N3-monodentada, originando complejos mononucleares.
- b) El ligando HmtpO, a diferencia de los ligandos tp y dmtp, muestra una amplia versatilidad coordinante, actuando de forma diferente en cada uno de los tres complejos obtenidos. Cuando se coordina de forma N3-monodentada y N1,O7-bidentada da lugar a complejos mononucleares. Sin embargo, cuando actúa como puente intermetálico a través de N3 y O7, o a través de N1, N3 y O7, origina complejos polinucleares 2D y 1D, respectivamente. Excepto el modo N3-monodentado, el resto de modos de coordinación son exhibidos por primera vez por este ligando.
- c) El ligando 7atp ha presentado dos formas de coordinación: N3-monodentada y N3,N4-bidentada puente. La primera dio lugar a especies mononucleares, mientras que la segunda originó dímeros con distancias metal-metal relativamente cortas. Este comportamiento está totalmente de acuerdo con los cálculos DFT (apartado 2.5.6 del capítulo 2).

3.1.3. Caracterización espectroscópica y térmica

3.1.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros IR de los complejos con iones divalentes descritos en este apartado indican de forma inequívoca la presencia tanto de los ligandos triazolopirimidínicos como del anión perclorato.

Los derivados triazolopirimidínicos presentan una serie de bandas de absorción muy características en la región de la *huella dactilar* del espectro IR (1700-400 cm^{-1}), encontrándose las más significativas en la región 1700-1500 cm^{-1} . Así, el tp muestra tres

bandas a 1621, 1534 y 1515 cm^{-1} , y el dmtp dos a 1638 y 1548 cm^{-1} . Szlyk y col.⁵² asignaron estas bandas por comparación con los espectros ya asignados para la purina y la adenina, sugiriendo que la banda que aparece a mayor número de onda se debe al modo de vibración del esqueleto triazolopirimidínico (ν_{tp}), mientras que las restantes se deben a los modos de vibración del anillo pirimidínico (ν_{pym} para dmtp, y ν_{pym1} y ν_{pym2} para tp). De la misma forma, el espectro IR del derivado HmtpO presenta un conjunto de bandas características y muy intensas en la zona de 1700-1550 cm^{-1} , asignables a las vibraciones de tensión del grupo C=O $\nu_{\text{C=O}}$ (1702 cm^{-1}), de tensión del anillo pirimidínico ν_{pym} (1665 y 1620 cm^{-1}) y de tensión del anillo triazólico ν_{trz} (1573 cm^{-1}). Además, el grupo N4-H ácido de este derivado y su participación en la formación de fuertes enlaces de hidrógeno originan una banda ancha en torno a 2700-2900 cm^{-1} .⁴⁶ Para el ligando 7atp, mediante los estudios DFT descritos en el apartado 2.5.2 de esta Tesis, se pudieron asignar las bandas que aparecen en la región 1700-900 cm^{-1} a deformaciones de todo el esqueleto de la molécula dentro del plano; las bandas más intensas en esta región se encuentran a 1680, 1656 y 1573 cm^{-1} .

En los espectros IR de todos los complejos estudiados, las principales bandas del derivado triazolopirimidínico se desplazan ligeramente (hasta 12 cm^{-1}), hecho que sugiere que existe una coordinación al ión metálico. A título de ejemplo, en la figura 3.22 se recogen los espectros IR de los complejos **Cotp**, **Cddmtp** y **CuHmtpO1**.

Por otro lado, la presencia del anión perclorato se refleja claramente en el espectro IR de estos complejos por la aparición de una banda ancha y muy intensa en torno a 1090-1150 cm^{-1} , debida a la vibración de tensión de los enlaces Cl-O. En los complejos **Cddmtp**, **Nidmtp**, **Zndmtp**, **CuHmtpO1** y **Cd7atp**, esta banda se desdobra en dos o tres bandas, debido a la pérdida de la simetría T_d de este anión.⁵³ Esta pérdida de simetría puede deberse bien a una coordinación del anión al metal, que no es el caso, o bien a su participación en la formación de enlaces de hidrógeno, lo que ha sido confirmado al resolver las correspondientes estructuras cristalinas de estos cinco complejos.

La presencia de agua en todos los compuestos se hace patente por una banda ancha en la región 3300-3500 cm^{-1} del espectro IR.

⁵² Szlyk, E.; Grodzicki, A.; Pazderski, L.; Bednarek, E.; Kamiński, B. *Polyhedron* **2000**, *19*, 965.

⁵³ Rosenthal, M.R., *J. Chem. Education* **1973**, *50*, 331.

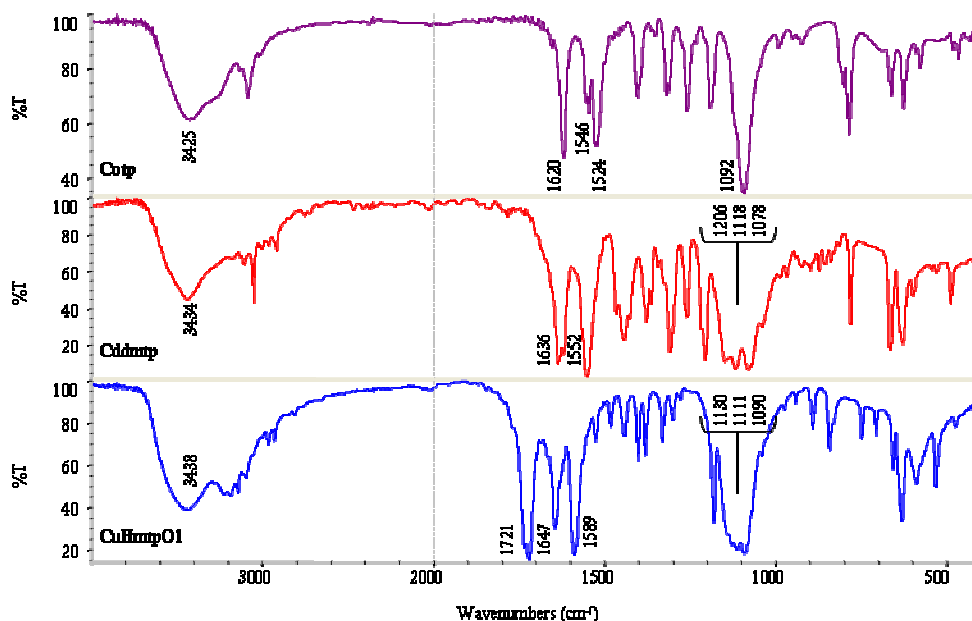


Figura 3.22. Espectros IR de los compuestos *Cotp*, *Cddmtp* y *CuHmtpO1*.

3.1.3.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)

La absorción en la región UV-Visible (λ : 200-2000 nm) de un complejo metálico de transición con la capa *d* incompleta proporciona información útil para explicar la coloración y las propiedades magnéticas de dicho complejo, considerándose por tanto una parte esencial de la caracterización de cualquier nuevo compuesto.

El espectro de un complejo metálico de transición puede tener distintas contribuciones: (a) bandas asociadas a los ligandos (sistemas de electrones π , transiciones internas); (b) bandas de transferencia de carga (transiciones electrónicas ión metálico-ligandos); (c) bandas *d-d* (ión metálico); (d) bandas asociadas a otros iones del compuesto.⁵⁴ Las bandas de absorción asociadas a los ligandos y las de transferencia de carga son mucho más intensas que las bandas *d-d* y aparecen en la zona ultravioleta (30000-40000 cm⁻¹). Sin embargo, las bandas *d-d* de los complejos metálicos de transición aparecen en la región visible y son menos intensas que las anteriores porque las transiciones electrónicas entre orbitales de la misma capa cuántica están prohibidas por la

⁵⁴ Sutton, D. *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Ed. Reverté: Barcelona, 1975.

regla de Laporte. Estas últimas bandas serán las que nos proporcionen información útil acerca del complejo metálico: naturaleza de ión metálico, su entorno y su simetría de coordinación.

De todos los complejos contenidos en esta Tesis Doctoral, sólo son cromóforos aquellos en los que el metal presente la capa *d* incompleta: $Mn^{2+}(d^5)$, $Fe^{2+}(d^6)$, $Co^{2+}(d^7)$, $Ni^{2+}(d^8)$ y $Cu^{2+}(d^9)$. No obstante, las bandas *d-d* de los complejos de Mn(II) y de Fe(II) son muy poco intensas y no se observan claramente en los espectros de reflectancia difusa registrados, por lo que no hemos podido estudiarlas.

Los espectros UV-Vis de los complejos que hemos descrito anteriormente son característicos de entornos octaédricos y, a partir de la posición de sus máximos de absorción y utilizando los correspondientes diagramas de Tanabe y Sugano,⁵⁵ se han obtenido los datos que se recogen en la tabla 3.11. Los valores de desdoblamiento de campo cristalino (Δ_o) y el parámetro de Racah de repulsión interelectrónica (B) indicados en dicha tabla se han calculado a partir de las ecuaciones de Dou.⁵⁶ Si se comparan entre sí los valores de Δ_o para los complejos de Co(II), se observa que efectivamente el entorno del complejo **Cotp** (CoN_4O_2) posee un mayor número de átomos de nitrógeno (provocan mayor Δ_o) que el de **CoHmtpO**, cuyo entorno es CoN_2O_4 . Igual ocurre con los valores de Δ_o para los complejos de Cu(II), en los que el mayor valor de Δ_o para **Cudmtp** indica que su entorno es más rico en átomos de nitrógeno que el de los complejos **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn**. Además, las bandas *d-d* de los complejos de Cu(II) son asimétricas en todos los casos, y en mayor grado en el complejo **CuHmtpOn**, debido a la distorsión tetragonal que sufren por el efecto Jahn-Teller.

⁵⁵ Purcell, K.F.; Kotz, J.C. *Inorganic Chemistry*. Ed. Saunders: Philadelphia, 1977.

⁵⁶ Dou, Y. *J. Chem. Education* **1990**, *67*, 134.

Tabla 3.11. *Parámetros espectroscópicos de UV-Visible de los complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) sin ligandos auxiliares.*

	ν (cm ⁻¹)	Trans. electrónicas	Δ_o (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)
Cotp	9756	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ (ν_1)	11017	870
	20773 (h) ^a	$^4T_{1g} \rightarrow ^4a_{2g}$ (ν_2)		
	21551	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (ν_3)		
Cudmtp	15456	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	15456	---
Codmtp	8621	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ (ν_1)	9803	873
	20534	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (ν_3)		
Nidmtp	9804	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (ν_1)	9804	848
	15823	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (ν_2)		
	26316	$^3A_2 \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ (ν_3)		
CuHmtpOI	13440	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	13440	---
CuHmtpOn	13889	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	13889	---
CoHmtpO	8803	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ (ν_1)	10014	897
	18817 (h) ^a	$^4T_{1g} \rightarrow ^4a_{2g}$ (ν_2)		
	21053	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ (ν_3)		
Cu7atp	16340	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	16340	---

(h): hombro

^a Valores calculados teóricamente

3.1.3.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN)

Se han registrado los espectros de RMN monodimensionales de ¹H y ¹³C en dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-*d*₆) para los complejos diamagnéticos contenidos en este apartado (**Zndmtp**, **Cddmtp** y **Cd7atp**), con objeto de completar su caracterización estructural y comprobar si se conservan íntegros en disolución, o si, por el contrario, se descomponen. Para la identificación de los picos de los ligandos triazolopirimidínicos, nos hemos basado en las asignaciones descritas para dichos ligandos en varios trabajos publicados previamente.⁵⁷ A continuación, se recogen los datos extraídos de los espectros

⁵⁷ (a) Bajwa, J.S.; Sykes, P.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1979**, *I*, 3085. (b) Szlyk, E.; Pazderski, L.; Lakomska, I.; Surdykowski, A.; Głowiak, T.; Sitkowski, J.; Kozerski, L. *Polyhedron* **2002**, *21*, 343-348.

RMN de ^1H y de ^{13}C para el ligando libre dmp (véase apartado 2.5.3 para 7atp) y los tres complejos mencionados junto con las respectivas asignaciones realizadas.

Ligando dmp.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 2.73 (s, 6H (2CH₃), H51A/H51B/H51C/H71A/H71B/H71C), 7.17 (s, 1H, H6), 8.56 (s, 1H, H2).

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 16.3 (CH₃, C71), 24.3 (CH₃, C51), 110.7 (CH, C6), 146.8 (C, C7), 154.4 (C, C3A), 154.9 (CH, C2), 164.3 (C, C5).

Zndmp.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 2.73 (s, 6H (2CH₃), H51A/H51B/H51C/H71A/H71B/H71C), 7.18 (s, 1H, H6), 8.88 (s, 1H, H2).

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 17.1 (CH₃, C71), 25.2 (CH₃, C51), 111.6 (CH, C6), 147.7 (C, C7), 155.2 (C, C3A), 155.7 (CH, C2), 165.2 (C, C5).

Cddmp.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 2.73 (s, 6H (2CH₃), H51A/H51B/H51C/H71A/H71B/H71C), 7.18 (s, 1H, H6), 8.55 (s, 1H, H2).

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 17.1 (CH₃, C71), 25.1 (CH₃, C51), 111.6 (CH, C6), 147.8 (C, C7), 155.2 (C, C3A), 155.6 (CH, C2), 165.3 (C, C5).

Cd7atp.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 6.32 (d, 1H, H6), 8.16 (s ancho, 2H (NH₂), H71A/H71B), 8.28 (d, 1H, H5), 8.44 (s, 1H, H2). $J_{\text{H5-H6}} = 5.4$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 91.6 (CH, C6), 150.0 (C, C7), 154.2 (CH, C5), 155.0 (CH, C2), 156.5 (C, C3A).

En los espectros de ^1H y de ^{13}C de los tres complejos (**Zndmp**, **Cddmp** y **Cd7atp**), las señales correspondientes al ligando triazolopirimidínico aparecen prácticamente al mismo desplazamiento químico que cuando dicho ligando se encuentra libre. Esto indica que en la disolución de DMSO, se ha producido la disociación total del complejo.

3.1.3.4. Análisis térmico (TG y DSC)

A partir de los diagramas termogravimétricos (TG) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se ha podido obtener información del efecto que produce un calentamiento a velocidad programada sobre este grupo de complejos.

Los complejos **Mndmtp**, **Fedmtp**, **Codmtp**, **Nidmtp** y **Zndmtp** son isoestructurales y poseen una composición de tipo $[M(\text{dmt})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{dmt})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. La descomposición térmica de estos complejos es idéntica en los cinco casos y transcurre en tres etapas claramente diferenciadas: (a) deshidratación, (b) pirólisis de los aniones perclorato, y (c) pirólisis del derivado triazolopirimidínico y formación de un óxido del correspondiente metal. Como ejemplo representativo, en la figura 3.23 se representan los diagramas de TG y DSC del complejo **Nidmtp**. La deshidratación de este complejo tiene lugar en el intervalo de temperatura comprendido entre 80-180 °C. La pérdida de peso experimental observada fue 11.6% que coincide muy bien con la teórica para la eliminación de las seis moléculas de agua del complejo (11.2%). Esta deshidratación tiene lugar en dos etapas (efectos endotérmicos a 105.2 °C y 166.5 °C, respectivamente) en las que se eliminan cinco y una moléculas de agua, respectivamente. Los valores de las entalpías de deshidratación, calculadas a partir del área de los correspondientes efectos endotérmicos resultaron ser -40 kJ mol^{-1} para las cinco primeras moléculas de agua, y -66 kJ mol^{-1} para la última. Una vez deshidratado el complejo **Nidmtp**, se produce la descomposición pirolítica de los aniones perclorato originando una brusca pérdida de peso y un intenso efecto exotérmico centrado a 280 °C. Esta descomposición pirolítica es extremadamente violenta en los complejos **Fedmtp** y **Codmtp**, y produce una pequeña expulsión de muestra fuera del crisol que, en el caso de **Fedmtp**, va a condicionar el porcentaje de residuo (véase en la tabla 3.12).

La pirólisis del derivado triazolopirimidínico es la causante de la tercera etapa de pérdida de peso y tiene lugar en el intervalo de temperaturas 300 - 750 °C. A esta última temperatura queda un residuo del 9% que corresponde a Ni_2O_3 (pérdida teórica 8.6 %). Para los restantes complejos isoestructurales, los datos correspondientes a los anteriores procesos se indican en la tabla 3.12.

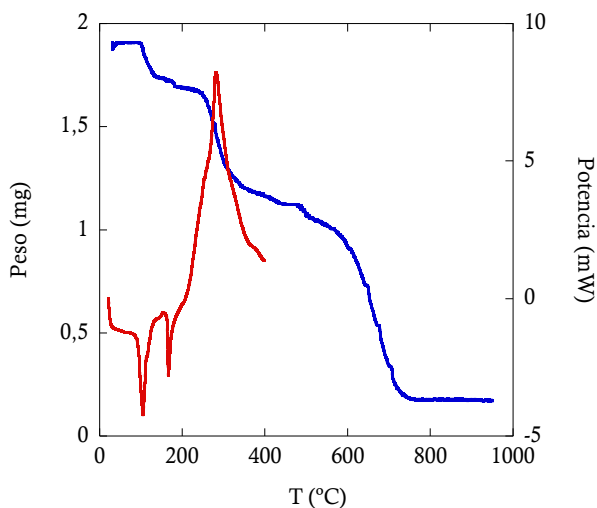


Figura 3.23. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto **Nidmtp**.

A diferencia de los complejos que acabamos de estudiar, los compuestos **Cudmtp** y **Cddmtp** presentan las siguientes composiciones: $[\text{Cu}(\text{dmt})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ y $[\text{Cd}(\text{dmt})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$. En la figura 3.24, se recogen los diagramas de TG y DSC del compuesto **Cudmtp**, los cuales son parecidos a los de **Cddmtp**. Al igual que en los casos anteriores, la descomposición térmica del compuesto **Cudmtp** transcurre siguiendo las tres etapas antes mencionadas, pero en este caso la pirólisis de los iones perclorato tiene lugar de una forma menos violenta. La deshidratación de **Cudmtp** transcurre en dos etapas solapadas en las que se eliminan las cuatro moléculas de agua del compuesto (% pérdida de peso exp./teo. = 6.6/7.7). Este proceso aparece en el diagrama de DSC de la figura como un efecto endotérmico ancho y asimétrico centrado a 97.2 °C. La entalpía media de deshidratación calculada a partir del área del citado efecto es de -32 kJ mol⁻¹. Una vez deshidratado y previo a la pirólisis de los iones perclorato, el compuesto **Cudmtp** experimenta un cambio estructural, responsable del efecto exotérmico que aparece a 154.1 °C ($\Delta H = +29$ kJ mol⁻¹). La pirólisis de los iones ClO_4^- tiene lugar de una forma menos violenta que en los casos anteriores y es la responsable del efecto exotérmico centrado a 239.2 °C en el diagrama DSC. La pérdida de peso experimental para este proceso (23.4 %) no difiere significativamente de la teórica (21.4 %). La pirólisis de las moléculas de dmtp tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 775 °C, quedando al

final un residuo del 11 % (residuo teórico para CuO y para $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{CO}_3)_2$, 8.6 y 11.7 %, respectivamente). En la tabla 3.12, se recogen estos resultados junto con los obtenidos para el compuesto **Cddmtp**.

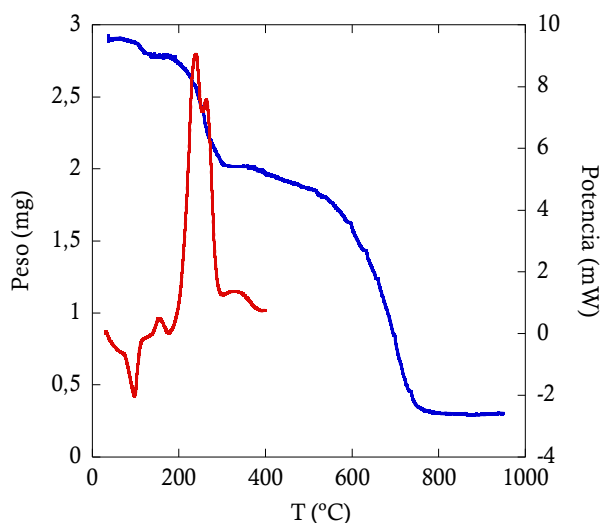


Figura 3.24. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto **Cudmtp**.

Para los complejos **Fetp** y **Cotp**, cuya composición es $[\text{M}(\text{tp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{tp})_2$, el proceso de descomposición térmica también tiene lugar del mismo modo que en los casos anteriores, en tres etapas, pero en este caso, junto a la pirólisis explosiva de los iones perclorato, se produce una importante descomposición pirolítica de los ligandos tp y posiblemente la expulsión de una pequeña parte de la muestra contenida en el crisol. En la tabla 3.12, se indican los resultados obtenidos a partir de los diagramas de TG y DSC de ambos complejos.

Los compuestos aislados que contienen el derivado triazolopirimidínico HmtpO, **CuHmtpO1**, **CuHmtpOn** y **CoHmtpO**, presentan también un proceso de descomposición térmica muy parecido al de los compuestos anteriores pero en este caso, el final del proceso de deshidratación coincide con el inicio de la violenta descomposición pirolítica de los aniones perclorato (véanse los diagramas TG y DSC para **CuHmtpOn** en la figura 3.25). Los correspondientes datos termoanalíticos para estos complejos se han recogido en la tabla 3.12.

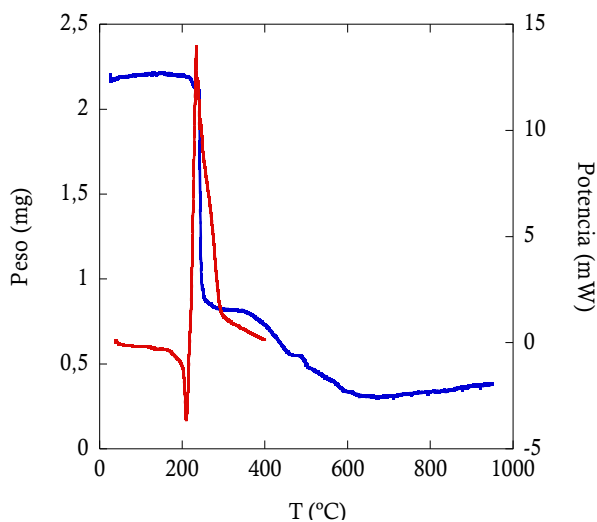


Figura 3.25. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto **CuHmtpOn**.

En dicha tabla, también se recogen los datos obtenidos de los diagramas TG y DSC para los compuestos **Mn7atp**, **Cu7atp** y **Cd7atp**. A diferencia de los anteriores, en los complejos con el ligando 7atp, la pirólisis de los ligandos triazolopirimidínicos tiene lugar en dos etapas solapadas, una vez finalizada la pirólisis de los aniones perclorato. Como ejemplo, en la figura 3.26, se muestran los diagramas de TG y DSC del compuesto **Mn7atp** ($[\text{Mn}(\text{7atp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(\text{7atp})_6(\text{H}_2\text{O})_2$). Los resultados obtenidos se indican en la tabla 3.12.

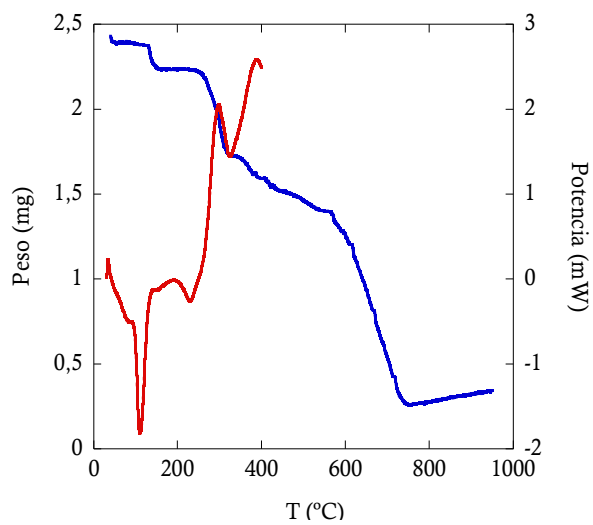


Figura 3.26. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto Mn_7atp .

Tabla 3.12. Datos termoanalíticos de los complejos sin ligandos auxiliares.

	Deshidratación (% exp./teo.)	Picos T endotérmicos	T pirólisis ClO ₄ ⁻	Residuo (% exp./teo.)
Fetp	3.3/3.5	151.4; 179.2 ^b	255 ^a	Fe ₂ O ₃ (8.0/7.9)
Cotp	4.2/3.5	171.6; 187 ^c ; 204.2 ^d	295 ^a	Co ₃ O ₄ (5.1 ^a /7.9)
Mndmtp	10.7/11.3	75.8; 85.3; 168.5	261	MnO ₂ (9.2/9.1)
Fedmtp	9.7/11.0	92.5; 100.4; 142.6 ^b	205 ^a	^a /5.8
Codmtp	10.6/11.2	107.3; 145.3	285	Co ₃ O ₄ (7.1/8.3)
Nidmtp	11.6/11.2	105.2 (5H ₂ O); 166.5 (1H ₂ O)	280	Ni ₂ O ₃ (9.0/8.6)
Cudmtp	6.6/7.7	97.2; 154.1 ^b	239.2	CuO (11.0/8.6)
Zndmtp	11.1/11.2	79.5 (5H ₂ O); 192.2 ^b ; 214.9 (1H ₂ O)	292	ZnCO ₃ (13.8/13.0)
Cddmtp	3.1/3.8	102.7; 156.7 ^c ; 203.9	292.7	CdO (11.3/13.7)
CoHmtpO		----- Muy explosivo -----		
CuHmtpO1		----- Muy explosivo -----		
CuHmtpOn	4.2/4.0	210	235 ^a	CuCO ₃ (13.4/13.7)
Mn7atp	7.9/7.5	110.5; 228.8	298	MnCO ₃ (10.3/8.0)
Cu7atp		----- Muy explosivo -----		
Cd7atp	4.4/4.9	88	291.7	CdCO ₃ (15.1/15.7)

^a Reacción explosiva con posible expulsión de muestra fuera del crisol.

^b Cambio estructural.

^c Posible fusión.

^d Vaporización parcial.

3.1.4. Propiedades magnéticas

3.1.4.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica espectroscópica que consiste básicamente en la absorción de ondas electromagnéticas (microondas-ondas de radio) por parte de sistemas paramagnéticos sometidos a la acción de un campo magnético externo. Sus principios teóricos son comunes a los de RMN, con la diferencia de que son fundamentalmente los espines electrónicos, y no los nucleares, los que van a ser detectados y estudiados. Esta técnica nos proporciona información acerca de la geometría del entorno de coordinación de los iones paramagnéticos y sobre la anisotropía del factor giromagnético g , e incluso sobre la existencia de posibles interacciones magnéticas entre los mismos. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que, por su mayor orden de energía, el número de efectos a considerar sobre un espectro RPE es mucho mayor que en uno de RMN, dificultando en muchos casos la interpretación de estos espectros. Por este motivo, a lo largo de este trabajo hemos estudiado mediante esta técnica únicamente los complejos de Cu(II), ión que posee tan sólo un electrón desapareado ($S=1/2$) y en el que la contribución orbital no es significativa, lo cual simplifica enormemente la interpretación de sus espectros RPE. Los detalles experimentales del registro y ajuste de los espectros RPE de todos los complejos recogidos en esta Tesis Doctoral se especifican en el anexo A.

El espectro RPE del compuesto **Cudmtp** se registró a temperatura ambiente (295 K) en banda Q, mostrando un perfil rómbico para el tensor giromagnético, cuyas componentes son: $g_1= 2.316$, $g_2= 2.077$ y $g_3=2.0615$. La distorsión Jahn-Teller a lo largo de uno de los ejes del complejo permite explicar la gran diferencia entre la componente g_1 y las otras dos componentes, observación que confirmamos con la estructura cristalina del complejo. Gracias a la mayor resolución que proporciona la banda Q, también podemos determinar las componentes de acoplamiento hiperfino (A), que son: $A_1= 160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_2= 12 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $A_3= 5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. La presencia de estructura hiperfina en el espectro RPE indica la ausencia de acoplamiento magnético entre los centros metálicos y por tanto, confirma el carácter mononuclear “aislado” del complejo.

Los espectros RPE de los compuestos **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn** se registraron a diferentes temperaturas comprendidas entre 4.2 y 298 K, permaneciendo prácticamente invariables. El espectro RPE de **CuHmtpO1** (figura 3.27) exhibe una simetría rómbica

para el tensor g , cuyas componentes son $g_1=2.271$, $g_2= 2.104$ y $g_3=2.063$. Estos valores son típicos de iones Cu(II) con entornos de coordinación distorsionados, lo que está de acuerdo con las características estructurales del cromóforo CuN₂O₄. Además, el valor g más bajo (g_3) se desvía significativamente con respecto al valor g para el electrón libre ($g_e=2.0023$), indicando un estado fundamental dx^2-y^2 , tal y como corresponde a un entorno octaédrico con elongación axial para Cu(II). La ausencia de líneas hiperfinas junto con la característica forma lorentziana que presentan las bandas del espectro, indican la existencia de un cierto acoplamiento magnético entre los iones Cu(II) de este compuesto, a pesar de las largas distancias intermetálicas y de la ausencia de moléculas puente entre los centros metálicos. Con el fin de obtener más información acerca del acoplamiento magnético presente en **CuHmtpO1**, se registraron espectros RPE sobre monocristal a distintos ángulos de rotación en torno a la dirección del eje cristalográfico a . Los valores máximo y mínimo de g concuerdan bien con los valores g_1 y g_2 determinados sobre polvo policristalino, y los resultados fueron compatibles con la presencia de dos especies Cu(II) magnéticamente no equivalentes pero con la misma geometría y con sus ejes principales fuertemente desviados. La menor distancia intermetálica existente en la estructura de este compuesto la encontramos entre iones Cu(II) magnéticamente equivalentes y es de 7.301 Å. Esta relativa proximidad junto con el establecimiento de numerosos enlaces de hidrógeno hace posible el acoplamiento magnético entre los centros metálicos magnéticamente equivalentes y justifica la ausencia de desdoblamiento hiperfino en ambos espectros RPE.

El espectro RPE de banda Q a temperatura ambiente (295 K) del compuesto **CuHmtpOn** muestra un perfil inverso con $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2.0$ ($g_{\perp}=2.229$, $g_{\parallel}=2.078$), tal y como puede verse en la figura 3.26. El hecho de que g_{\parallel} sea significativamente mayor que 2.00 indica que la estructura posee una esfera de coordinación con elongación axial, tal y como podemos confirmar en la estructura cristalina de este compuesto descrita anteriormente. El patrón inverso del espectro RPE podría deberse al promediado de señales debido al intercambio magnético a través de los ligandos HmtpO entre iones Cu(II) magnéticamente diferentes con sus esferas de coordinación elongadas en distintas direcciones. Los espectros RPE registrados en monocristal en diferentes planos cristalinos no presentaron estructura hiperfina, confirmando con ello esta hipótesis.

De acuerdo con las medidas realizadas en monocristal, se puede deducir que los valores de g obtenidos a partir del espectro RPE en polvo no reflejan las características geométricas reales para las especies CuN_2O_4 , sino que estos valores corresponden al tensor g acoplado que resulta de las interacciones de intercambio entre poliedros con diferente orientación con un ángulo de *canting* 2α . Suponiendo que el tensor g tiene simetría axial, pueden establecerse las siguientes relaciones entre las componentes de intercambio y moleculares:⁵⁸

$$(g_1^{\text{ex}})^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha$$

$$(g_2^{\text{ex}})^2 = g_{\parallel}^2 \sin^2 \alpha + g_{\perp}^2 \cos^2 \alpha$$

$$g_3^{\text{ex}} = g_{\perp}$$

Y el ángulo de *canting* puede calcularse a partir de la ecuación:

$$\cos 2\alpha = \frac{g_1^{\text{ex}} - g_2^{\text{ex}}}{g_1^{\text{ex}} + g_2^{\text{ex}} - 2g_3^{\text{ex}}}$$

Considerando el error experimental, los valores de g_1^{ex} y g_2^{ex} son similares entre sí, y por tanto, el ángulo de *canting* 2α (definido como el ángulo entre las normales de los planos ecuatoriales de los poliedros) debe ser cercano a 90° , lo cual concuerda bien con las características estructurales de **CuHmtpOn**, donde los octaedros CuN_2O_4 tienen sus ejes principales orientados perpendicularmente entre sí (89.3°) en el plano (100). De esta forma, se justifica la observación de la señal inversa que resulta de la coincidencia entre g_1^{ex} y g_2^{ex} . Los valores de g moleculares de los cromóforos de Cu(II) en este compuesto son $g_{\parallel} = 2.320$ y $g_{\perp} = 2.078$, resultados que están de acuerdo con un estado fundamental dx^2-y^2 .

⁵⁸ Abe, H.; Ono, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1956**, *11*, 947.

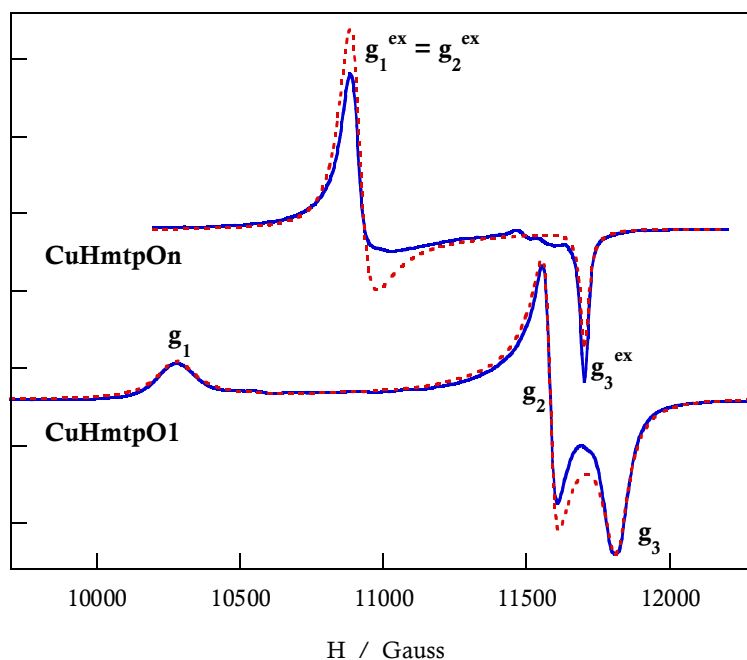


Figura 3.27. Espectros RPE de banda Q registrados a temperatura ambiente experimentales (línea continua azul) y simulados (línea discontinua roja) para los complejos **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn**.

En el caso del compuesto dinuclear **Cu7atp**, se han registrado sus espectros RPE de banda X y de banda Q, ambos a temperatura ambiente (295 K). Dichos espectros son axiales y los valores de la componente paralela ($g_{||}$) y perpendicular (g_{\perp}) extraídos de ambos son 2.280 y 2.057, respectivamente, característicos de un entorno con elongación axial por el efecto Jahn-Teller. No se detectan señales hiperfinas debido a una mayor anchura de la señal, pero si es necesario el efecto para poder ajustar la señal, resultando una constante de acoplamiento $A_{||} = 78 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados son totalmente coherentes con la estructura cristalina del complejo, indicando que se trataría de dímeros “aislados”. Teniendo en cuenta que se trata de un dímero de Cu(II), S ya no es igual a $1/2$ sino a 1, lo que puede originar nuevas señales en el espectro RPE, como ocurre en este caso. A este conjunto de señales se le denomina estructura fina, y ésta se puede evaluar mediante el tensor de campo nulo D . A partir del ajuste del espectro de este compuesto, se han podido determinar el parámetro D de campo nulo ($D=3D_z/2$, donde D_z es la componente z del tensor de campo nulo D) y el parámetro E ($E=(D_x-D_y)/2$, donde D_x y D_y

son las componentes x , y del tensor D). Sus respectivos valores para el complejo **Cu7atp** son 1565×10^{-4} y $30 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

3.1.4.2. Susceptibilidad magnética

Para la caracterización magnética de los compuestos polinucleares **CoHmtpO**, **CuHmtpOn** y **Cu7atp** se realizaron medidas de la variación de la susceptibilidad magnética (χ_m) en función de la temperatura, y de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado.

El complejo **CoHmtpO** muestra un comportamiento antiferromagnético y la dependencia de $\chi_m T$ y de $1/\chi_m$ frente a la temperatura se representan conjuntamente en la figura 3.28. El valor $\chi_m T$ a temperatura ambiente ($2.84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) es mayor que el calculado para un ión Co(II) octaédrico de alto espín aislado con $S = 3/2$ y $g = 2$ ($1.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$), de acuerdo con la contribución orbital existente en estos iones. El valor $\chi_m T$ disminuye con la temperatura hasta alcanzar un mínimo a 5 K ($\chi_m T = 0.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). La susceptibilidad magnética obedece a la ley de Curie-Weiss entre 40 y 300 K, con $C=3.236 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\theta = -44.26 \text{ K}$. El continuo decrecimiento de $\chi_m T$ desde temperatura ambiente hasta 20 K podría deberse al acoplamiento espín-órbita de los iones Co(II) con estado fundamental $^4T_{1g}$ y al acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos a través del ligando HmtpO. No existe en bibliografía una fórmula que describa la dependencia con la temperatura de $\chi_m T$ para cadenas de iones Co(II) con acoplamiento espín-órbita. Con el fin de obtener una estimación de la intensidad de la interacción antiferromagnética, los datos experimentales se ajustaron a la ecuación fenomenológica $\chi_m T = A^{-E_1/kT} + B^{-E_2/kT}$ (figura 3.28), la cual describe bien el acoplamiento espín-órbita y ha sido utilizada en varios trabajos anteriores⁵⁹. En dicha ecuación, $A+B$ es igual a la constante de Curie (C), y E_1 y E_2 son las *energías de activación* correspondientes al acoplamiento espín-órbita y al acoplamiento antiferromagnético, respectivamente. Los valores obtenidos para C ($=A+B$, $A=1.146$ y $B=1.837$) son similares a los obtenidos a partir de la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas, y los valores para E_1 y E_2 (-35.80 cm^{-1}

⁵⁹ (a) Rueff, J.M.; Masciocchi, N.; Rabu, P.; Sironi, A.; Skoulios, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2843. (b) Rueff, J.M.; Masciocchi, N.; Rabu, P.; Sironi, A.; Skoulios, A. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1813. (c) Rabu, P.; Rueff, J.M.; Huang, Z.L.; Angelov, S.; Souletie, J.; Drillon, M. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1677.

y -3.51 cm^{-1} , respectivamente) están de acuerdo con los encontrados en bibliografía para los efectos de acoplamiento de espín-órbita y distorsión geométrica.⁶⁰ La constante de la interacción antiferromagnética es $J = -4.9 \text{ cm}^{-1}$.⁶¹

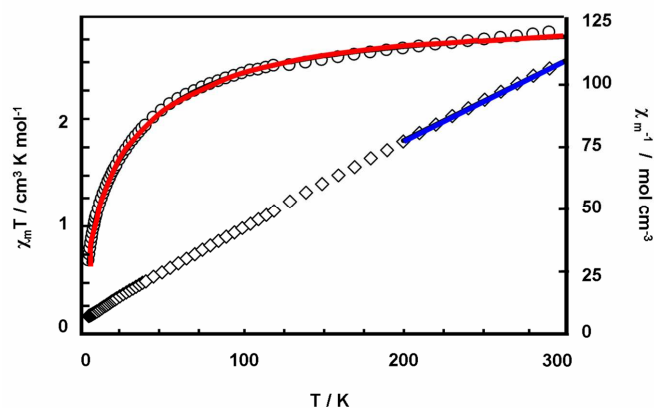


Figura 3.28. Dependencia de $\chi_m T$ (rojo) y $1/\chi_m$ (azul) con la temperatura para el complejo **CoHmtpO**.

En el caso del complejo bidimensional **CuHmtpOn**, la variación térmica de su susceptibilidad molar se representa como $1/\chi_m$ y $\chi_m T$ en la figura 3.29. Los valores χ_m y $\chi_m T$ aumentan de forma continua conforme disminuye la temperatura, y lo hacen más rápidamente por debajo de 10 K. El valor de $\chi_m T$ a temperatura ambiente es de $0.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.88 \text{ MB}$), que concuerda con el esperado para iones $S=1/2$ aislados con contribución magnética orbital ligeramente “quencheada” ($g=2.179$); a 2 K el momento magnético efectivo es 1.97 MB. Por encima de 10 K, la susceptibilidad magnética cumple la ley de Curie-Weiss con $C=0.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta=+0.2 \text{ K}$; tanto el valor positivo de θ como el aumento del momento magnético efectivo a bajas temperaturas indican la existencia de interacciones ligeramente ferromagnéticas en el compuesto. No obstante, teniendo en cuenta el pequeño aumento que se produce en $\chi_m T$, también estudiamos la variación de la magnetización frente al campo magnético aplicado (H), en el intervalo $-10 < H/T < 10$ a 2 K, observándose que la curva experimental se encuentra por encima de la

⁶⁰ Carlin, R.L. *Magnetochemistry*; Springer: Berlin, Heidelberg, 1986.

⁶¹ Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, 1993.

función de Brillouin, lo cual indica que el sistema muestra una tendencia a la magnetización espontánea. Teniendo en cuenta las características estructurales de **CuHmtpOn**, sólo podrían esperarse acoplamientos bidimensionales en el plano (100) mediante un mecanismo de supercanje a través de los ligandos HmtpO. En este sentido, se ajustaron los datos experimentales usando el hamiltoniano isotrópico de Heisenberg $\hat{H} = -2J\sum_i \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$. La expresión teórica de la susceptibilidad magnética puede determinarse a partir de una expansión de la serie a alta temperatura para redes planas cuadradas ferromagnéticas de Heisenberg, calculada por Rushbrooke y Wood para $kT > J^{62}$:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[1 - \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2} - \frac{1.333}{x^3} + \frac{0.250}{x^4} + \frac{0.4833}{x^5} + \frac{0.003797}{x^6} \right]$$

donde $x = kT/J$ y J es el parámetro de canje. El ajuste por mínimos cuadrados de los datos de susceptibilidad a esta ecuación dio como resultado una constante de acoplamiento $J = +0.06 \text{ cm}^{-1}$ para $g = 2.17$. En la figura 3.29 puede observarse que la curva teórica se ajusta muy bien a los datos experimentales. El comportamiento ferromagnético de este compuesto puede deberse a la ortogonalidad accidental entre los orbitales magnéticos dx^2-y^2 impuestos por la orientación relativa en ángulo recto de los planos ecuatoriales de los octaedros CuN_2O_4 (orden antiferrodistortivo).

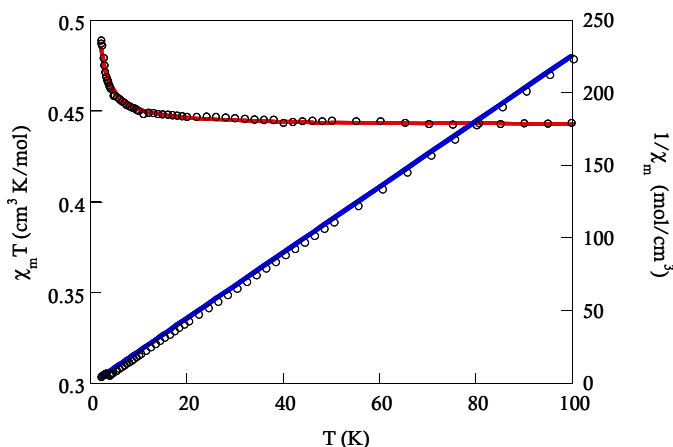


Figura 3.29. Dependencia de $\chi_m T$ (rojo) y $1/\chi_m$ (azul) con la temperatura para el complejo **CuHmtpOn**.

⁶² Rushbrooke, G.S.; Wood, P.J. *Mol. Mod. Phys.* **1963**, 6, 409.

Por último, las medidas de susceptibilidad magnética del dímero de Cu(II) **Cu7atp** indican la existencia de una interacción antiferromagnética moderada entre los centros metálicos, ya que el valor $\chi_m T$ disminuye de forma continua desde temperatura ambiente hasta un valor de $0.0060 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K. El valor $\chi_m T$ a temperatura ambiente ($0.744 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 2.44 \text{ MB}$) es cercano al esperado para dos iones Cu(II) aislados magnéticamente con $g=2.125$ ($0.847 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$).

Los datos de χ_m y $\chi_m T$ (χ_m corresponde a una unidad Cu_2) se ajustaron empleando la ecuación de Bleaney-Bowers para dímeros de espín $S=1/2$ ⁶¹:

$$\chi_m = \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \frac{2 \exp(J/kT)}{1 + 3 \exp(J/kT)}$$

En la figura 3.30, se representa conjuntamente la dependencia de χ_m y de $\chi_m T$ con la temperatura, y el ajuste de los datos experimentales en cada caso. Como resultado del ajuste, se obtuvo un valor $J = -49.5 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.125$. La susceptibilidad magnética obedece a la ley de Curie-Weiss a partir de 200 K (figura 4.34). Sin embargo, dada la fuerza de las interacciones antiferromagnéticas, los ajustes de Curie-Weiss no son muy fiables.

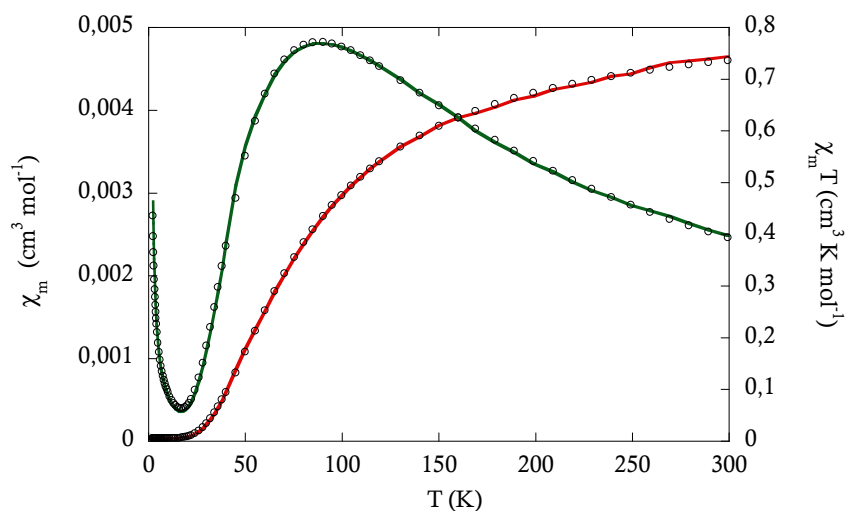


Figura 3.30. Dependencia de χ_m (verde) y $\chi_m T$ (rojo) con la temperatura para el complejo **Cu7atp**.

3.2. Complejos de metales de transición monovalentes M(I)

Durante mi estancia predoctoral con el grupo de investigación del Prof. C. Janiak (Universidad de Friburgo, Alemania), se llevó a cabo el estudio de la interacción de algunos derivados triazolopirimidínicos frente a iones monovalentes con configuración cerrada d^{10} , como los iones Cu(I) y Ag(I) (ácidos blandos), con el principal objetivo de obtener estructuras polinucleares en las que los ligandos triazolopirimidínicos actúen como espaciadores y, de esta forma, puedan exhibir nuevos modos de coordinación. Como resultado de estos estudios, se aislaron ocho nuevos complejos en forma de monocristal, cuatro de ellos dinucleares y cuatro polinucleares.

Para la síntesis de los seis complejos de Ag(I), se han empleado sales de diferentes aniones (BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- y CF_3SO_3^- -triflato-), con el objetivo de estudiar además la posible influencia que éstos pudieran tener en el modo de coordinación del derivado triazolopirimidínico y en la estructura molecular del complejo. Sin embargo, para la obtención de los dos complejos de Cu(I) se ha utilizado hasta el momento únicamente el ión yoduro, ya que éste estabiliza el estado de oxidación Cu(I)⁶³ y hace posible la síntesis de los complejos en condiciones normales de forma sencilla y sin necesidad de atmósfera inerte. No obstante, nos planteamos emplear otros iones en el futuro.

Las fórmulas moleculares y los acrónimos de los compuestos obtenidos en forma de monocristal son los siguientes:

$[\text{Ag}_2(\mu\text{-tp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$	Agtp-BF₄
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-tp})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{ClO}_4)_2$	Agtp-ClO₄
$^3_\infty \{[\text{Ag}_2(\mu_3\text{-tp})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$	Agtp-PF₆
$^1_\infty [\text{Ag}_2(\mu\text{-dmtp})_2(\mu\text{-CF}_3\text{SO}_3)_2]$	Agdmtp-Tf
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-dmtp})_2(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)(\text{PF}_6)$	Agdmtp-ClO₄-PF₆
$[\text{Ag}_2(\mu\text{-7atp})_2](\text{ClO}_4)_2$	Ag7atp-ClO₄
$^2_\infty [\text{Cu}_2(\mu\text{-tp})(\mu_3\text{-I})_2]$	Cutp-I
$^2_\infty [\text{Cu}_2(\mu\text{-tp})(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-I})(\mu_3\text{-I})]$	Cutp-I-ACN

⁶³ Según los potenciales de reducción, la reacción $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{CuI} + \text{I}_2$ no sería espontánea pero la baja concentración de Cu^+ en el medio (debido a la insolubilidad de la sal CuI) modifica la ΔG° de la reacción haciéndola negativa y por tanto, la reacción es espontánea.

3.2.1. Síntesis

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de estos complejos fueron adquiridos comercialmente y empleados sin mayor purificación.

▪ **Agtp-BF₄ y Agtp-ClO₄**

Se mezcla una disolución de tp (0.40 mmol, 0.048 g) con otra de la correspondiente sal de Ag(I) (0.40 mmol, 0.078 g para AgBF₄ y 0.083 g para AgClO₄·H₂O) en un volumen total de 30 mL de acetonitrilo, y se agita a 80°C durante 30 min., en ausencia de luz. La disolución incolora y transparente resultante se deja evaporar a temperatura ambiente y tras 3-4 días, se obtuvieron cristales de **Agtp-BF₄** y de **Agtp-ClO₄**.

▪ **Agtp-PF₆**

Sobre una disolución acuosa de AgPF₆ (0.3 mmol, 0.076 g, 5 mL) se adiciona una disolución acuosa de ligando tp (0.15 mmol, 0.018 g, 15 mL). La mezcla se mantiene en agitación y con calentamiento a 40 °C durante 15 min., en ausencia de luz. Tras una semana de reposo a temperatura ambiente, se aíslan cristales incoloros del complejo **Agtp-PF₆**. Estos cristales han podido analizarse por difracción de rayos X en monocristal, a pesar de su inestabilidad fuera de la disolución por la pérdida de disolvente en la estructura.

▪ **AgdmtP-Tf y AgdmtP-ClO₄-PF₆**

Se mezcla una disolución de dmtP (0.4 mmol, 0.059 g, 15 mL) con otra que contiene 0.4 mmol de la correspondiente sal de Ag(I) (0.078 g para AgCF₃SO₃ y 0.101 g para AgPF₆, 15 mL). En el caso de **AgdmtP-ClO₄-PF₆**, se adiciona además NaClO₄·H₂O (0.4 mmol, 0.56 g, 15 mL). Todas las disoluciones se preparan en acetonitrilo, y se agitan a 80 °C durante 30 min., en ausencia de luz. Las disoluciones incoloras y transparentes resultantes se dejan evaporar a temperatura ambiente y tras 3-4 días, se obtienen cristales incoloros de **AgdmtP-Tf** y de **AgdmtP-ClO₄-PF₆**.

▪ **Ag7atP-ClO₄**

Se adiciona una disolución acuosa de ligando 7atP (0.4 mmol, 0.054 g, 15 mL) sobre otra disolución acuosa de AgClO₄·H₂O (0.4 mmol, 82.9 mg, 5 mL) y la mezcla se agita a 80 °C durante 30 min., en ausencia de luz. Tras 2-3 horas en reposo a temperatura ambiente, se forman cristales amarillos de **Ag7atP-ClO₄**.

▪ **Cutp-I y Cutp-I-ACN**

Sobre 10 mL de una disolución acuosa saturada de KI, se añade CuI (0.3 mmol, 0.057 g) en pequeñas cantidades hasta su total disolución por formación de $[\text{CuI}_2]^-$. A continuación, se le adiciona una disolución acuosa de tp (0.6 mmol, 0.072 g, 10 mL) apareciendo inmediatamente un sólido pulverulento de color rojo, que posteriormente se filtra. Se guarda la disolución acuosa filtrada ligeramente coloreada y transparente. El precipitado, una vez lavado con etanol y secado con éter dietílico, se redisuelve en 20 mL de acetonitrilo en caliente, de lo que resulta una disolución transparente de color amarillo. Las disoluciones acuosas y de acetonitrilo se dejan evaporar a temperatura ambiente y unos 5-10 días más tarde, se recogen de la disolución acuosa rojiza, cristales aciculares de color rojo oscuro de **Cutp-I**, y de la disolución de acetonitrilo, cristales prismáticos de color amarillo de **Cutp-I-ACN**.

Una vez aislados los complejos, se determinó su composición mediante análisis elemental y los resultados se indican en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. *Análisis elemental de los complejos con metales de transición monovalentes M(I).*

	Fórmula	C	N	H	S
		% (exp./ teo.)			
Agtp-BF₄	C ₁₈ H ₂₀ Ag ₂ B ₂ F ₈ N ₁₂	26.39/27.24	20.80/21.17	2.35/2.54	---
Agtp-ClO₄	C ₁₈ H ₂₀ Ag ₂ Cl ₂ N ₁₂ O ₈	20.65/20.71 ^a	17.56/18.11 ^a	1.61/1.59 ^a	---
Agtp-PF₆ (anhidro)	C ₁₀ H ₈ Ag ₂ F ₁₂ N ₈ P ₂	15.37/16.10	13.98/15.02	1.03/1.08	---
Agdmtp-Tf	C ₁₆ H ₁₆ Ag ₂ F ₆ N ₈ O ₆ S ₂	23.29/23.72	13.58/13.83	1.99/1.99	8.06/7.92
Agdmtp- ClO₄-PF₆	C ₁₆ H ₁₉ Ag ₂ ClF ₆ N ₉ O ₄ P	24.08/24.10	15.07/15.81	2.63/2.40	---
Ag7atp-ClO₄	C ₁₀ H ₁₄ Ag ₂ Cl ₂ N ₁₀ O ₁₀	17.45/16.66	19.49/19.43	1.57/1.96	---
Cutp-I	C ₅ H ₄ Cu ₂ N ₄ I ₂	11.06/11.99	12.33/11.18	0.90/0.80	---
Cutp-I-ACN	C ₇ H ₇ Cu ₂ N ₅ I ₂	15.54/15.51	13.04/12.92	1.11/1.30	---

^a Estos valores teóricos corresponden a la fórmula $\text{Ag}_2(\text{tp})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2$, ya que este compuesto pierde parcialmente moléculas de disolvente a temperatura ambiente y no se analizó inmediatamente después de sacarlo de la disolución.

3.2.2. Descripción estructural

3.2.2.1. Complejos de Ag(I)

La reacción de los derivados tp, dmtp y 7atp con diversas sales de Ag(I) ha dado lugar a la formación de seis nuevos complejos metálicos, en los cuales la unidad estructural básica es dinuclear. Este fenómeno se ha observado anteriormente en varios complejos con derivados triazolopirimidínicos recogidos en bibliografía.⁶⁴ No obstante, como veremos a continuación, en algunos casos se pone de manifiesto una notable influencia del contraanión en la topología y dimensionalidad de la estructura de los mismos. Comenzaremos por describir las estructuras de los complejos con el ligando tp, cuyos datos cristalográficos y de refinamiento se recogen en la tabla 3.14.

⁶⁴ (a) Salas, J.M.; Romero, M.A.; Rahmani, A.; Quirós, M. *An. Quím. Int. Ed.* **1996**, *92*, 249. (b) Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; Romero, M.A.; Faure, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 901. (c) Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P.; Molina, J.; El-Bahraoui, J.; Faure, R. *J. Mol. Struct.* **1995**, *354*, 189.

Tabla 3.14. Datos cristalográficos de los complejos de Ag(I) con el ligando tp.

	Agtp-BF ₄	Agtp-CIO ₄	Agtp-PF ₆ (anh.)
Fórmula	C ₁₈ H ₂₀ Ag ₂ B ₂ F ₈ N ₁₂	C ₁₈ H ₂₀ Ag ₂ Cl ₂ N ₁₂ O ₈	C ₁₀ H ₈ Ag ₂ F ₁₂ N ₈ P ₂
M _r (g mol ⁻¹)	793.82	819.10	745.92
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Trigonal
Grupo espacial	P-1	P-1	R-3
a (Å)	6.2201(2)	6.32530(10)	25.9963(7)
b (Å)	10.6272(2)	10.7545(2)	25.9963(7)
c (Å)	11.5588(8)	11.5478(8)	11.0555(3)
α (°)	110.016(8)	110.093(8)	90.00
β (°)	99.817(7)	100.489(7)	90.00
γ (°)	91.442(6)	90.426(6)	120.00
V (Å ³)	704.51(6)	723.32(5)	6470.4(3)
Z	1	1	9
ρ _{cal} (g cm ⁻³)	1.871	1.880	1.723
Color	Incoloro	Incoloro	Incoloro
T (K)	113(2)	123(2)	103(2)
μ (mm ⁻¹)	1.476	1.602	1.563
Rango θ (°)	3.26 - 33.14	3.24 - 41.13	1.57 - 28.26
Reflex. medidas	5349	9586	3196
R(int)	0.0330	0.0362	0.0000
GOF en F ²	1.145	1.079	0.964
R(F) [I>2σ(I)]	0.0260	0.0485	0.0397
wR(F ²) [I>2σ(I)]	0.0445	0.0876	0.1072

El complejo **Agtp-BF₄** presenta una estructura dinuclear centrosimétrica (figura 3.31), cuya carga está compensada por dos aniones BF₄⁻ que quedan fuera de la esfera de coordinación. Los dos iones Ag(I) exhiben un entorno tetraédrico AgN₄ con una geometría más cercana a la tetraédrica que a la plano-cuadrada, según el índice τ₄ propuesto por Yang y col. (τ₄=0.70).⁶⁵ Cada ión Ag(I) está coordinado a dos moléculas de acetonitrilo a través de sus respectivos átomos de nitrógeno, y a los átomos N3 y N4 de respectivos ligandos tp. También se encuentra interaccionando con el otro ión Ag(I) a una

⁶⁵ τ₄=[360-(α+β)]/141, donde α+β son los el primer y segundo mayor ángulo de enlace, respectivamente, de la esfera de coordinación del ión metálico. τ₄ = 0 (geometría plano-cuadrada) y τ₄ =1 (geometría tetraédrica). Yang, L.; Powell, D. R.; Houser, R.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 955.

distancia de 3.087 Å, que es superior a la distancia Ag-Ag en la plata metálica (2.884 Å). Basándonos en un estudio de orbitales moleculares *ab initio* llevado a cabo por nuestro grupo de investigación sobre el complejo dimérico [Ag₂(dmtp)₂(NO₃)₂] y el complejo modelo [Ag₂(NHCHNH)₂],⁶⁶ podemos considerar la existencia de una interacción atractiva entre ambos iones metálicos en este complejo dimérico. La reducida distancia Ag-Ag es debida a los dos puentes N-C-N procedentes de los dos ligandos tp que los conectan a través de N3 y N4. Este modo de coordinación puente es habitual en esta familia de ligandos cuando interaccionan con Ag(I) y, según algunos estudios previos,⁶⁷ está favorecido por la gran estabilidad del anillo de ocho miembros N-C-N-Ag-N-C-N-Ag que se origina. Los anillos de los ligandos tp son totalmente coplanares entre sí y adoptan una disposición *cabeza-cola* (cabeza-puente). En la tabla 3.15, se recogen las distancias y ángulos de enlace más relevantes de la estructura de este compuesto.

En el empaquetamiento cristalino del compuesto (figura 3.32), los planos de los anillos de los ligandos tp se disponen en planos paralelos entre sí. Sin embargo, no se establecen interacciones intermoleculares significativas (enlaces de hidrógeno o interacciones *π-stacking*).

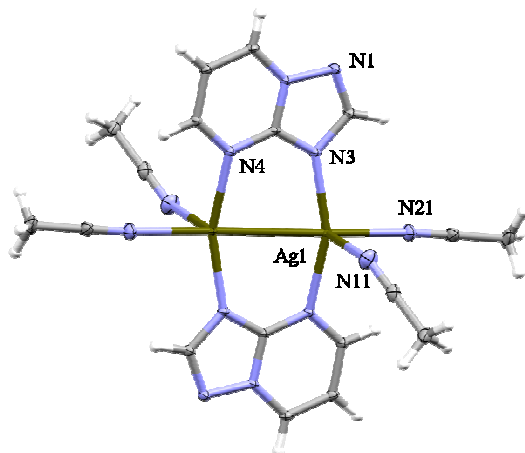


Figura 3.31. Unidad dimérica del complejo *Agtp-BF₄* y entorno de coordinación del ión *Ag(I)* (elipsoides al 50% de probabilidad).

⁶⁶ Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P.; Molina, J.; El Bahraoui, J.; Faure, R. *J. Mol. Struct.* **1995**, 354, 189.

⁶⁷ (a) Salas, J.M.; Romero, M.A.; Rahmani, A.; Quirós, M. *Anales de Química Int. Ed.* **1996**, 92, 249. (b) Jaber, F.; Charbonnier, F.; Faure, R. *Polyhedron* **1996**, 15, 2909.

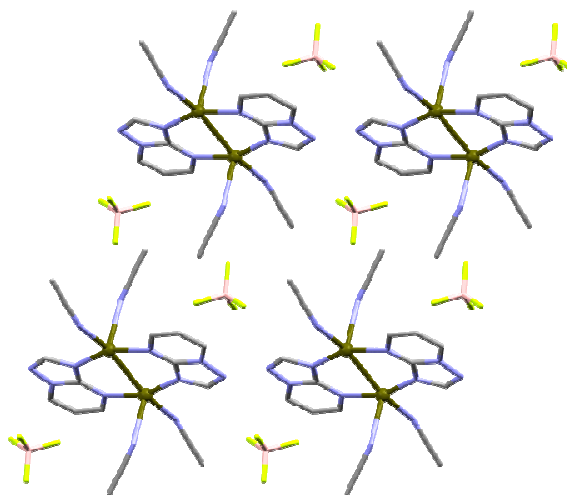


Figura 3.32. *Perspectiva del empaquetamiento cristalino del complejo **Agtp-BF₄** en la dirección del eje a.*

En el caso del complejo **Agtp-ClO₄**, tanto la unidad estructural como el ordenamiento cristalino son similares a los del complejo anterior, siendo ambos complejos prácticamente isoestructurales entre sí; la única diferencia reside en que el anión BF_4^- se sustituye por ClO_4^- . El entorno de coordinación de cada centro metálico es tetraédrico distorsionado con un grado de distorsión similar a la del complejo análogo anterior ($\tau_4=0.70$).⁶⁵ Los ligandos tp se mantienen también totalmente coplanares entre sí. Las distancias y ángulos de enlace más significativos de este compuesto se indican en la tabla 3.15.

Con el mismo ligando pero utilizando hexafluorofosfato como contraanión y trabajando en medio acuoso, obtenemos entidades dinucleares similares a las de los dos compuestos de Ag(I) anteriores (figura 3.33). Sin embargo, en este caso, dichas unidades diméricas se conectan a través de la posición N1 del ligando tp dando lugar a un complejo tridimensional poroso, **Agtp-PF₆**. En la estructura, todos los iones Ag(I) son equivalentes y su entorno de coordinación está constituido por los átomos N3, N4 y N1 de sendos ligandos tp. Al igual que en los dos complejos anteriores, el ión metálico interactúa a corta distancia con el otro ión Ag(I) de la subunidad dimérica. Las principales distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación se recogen en la tabla 3.15. Como cabía

esperar, se forma de nuevo el ciclo estable de ocho miembros N-C-N-Ag-N-C-N-Ag. En este caso, la distancia de interacción entre los dos iones Ag(I) involucrados en dicho ciclo es inferior a la presente en los complejos anteriores de Ag(I) con tp (2.994 Å).

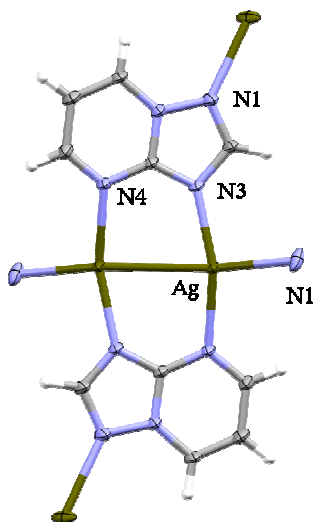


Figura 3.33. Subunidad dinuclear en el complejo *Agtp-PF₆* y entorno de coordinación del ión Ag(I) (elipsoides al 50% de probabilidad).

En este complejo, el ligando tp actúa de modo tridentado, empleando de esta forma todas las posiciones de coordinación que posee: N1, N3 y N4. Debemos resaltar que éste es el primer complejo metálico en el cual el ligando tp manifiesta el modo de coordinación tridentado (véanse antecedentes en el apartado 1.2 del capítulo 1). El puente intermetálico a través de N1 y N3 origina una distancia Ag...Ag de 6.587 Å, y conecta a unas subunidades dinucleares con otras dando lugar a una estructura covalente tridimensional con canales de gran diámetro (~11 Å) a lo largo del eje cristalográfico *c*. En la figura 3.34, puede observarse la formación en esta dirección de dichos canales con geometría hexagonal, resultado del ciclo formado por seis subunidades diméricas, y de otros canales con un diámetro mucho menor (~5 Å) y con geometría triangular, constituidos por ciclos de tres subunidades dinucleares. En las paredes de los canales mayores se localizan los aniones PF₆⁻ y el espacio vacío que queda en el interior de dichos canales se refleja claramente en la figura 3.35.

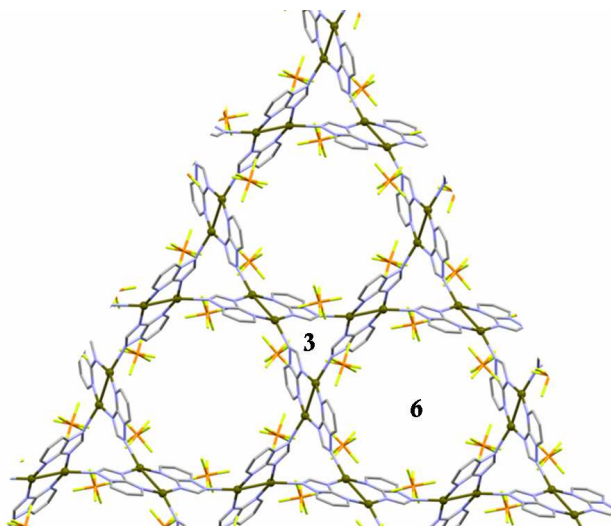


Figura 3.34. *Perspectiva en la dirección del eje c de la estructura del complejo Agtp-PF_6 . En esta figura se distinguen los dos ciclos diferentes, constituidos por seis y tres subunidades dinucleares, respectivamente.*

En los amplios canales hexagonales están alojadas tres moléculas de agua (disolvente utilizado) por mol de Ag(I) , las cuales no pudieron localizarse en la resolución de la estructura cristalina debido al desorden generado en la misma al extraer el cristal de la disolución. El número de moléculas de agua se ha deducido a partir de la densidad electrónica residual en la celdilla unidad y el análisis térmico del compuesto, indicando la presencia de dos moléculas de agua por mol de Ag(I) . El estudio de este compuesto aún no está concluido, ya que debido a las características estructurales que presenta, se hace necesario e imprescindible un posterior análisis por termodifracción de rayos X en polvo para confirmar o descartar si estamos ante un compuesto metalorgánico flexible con propiedades absorbentes (MOF).

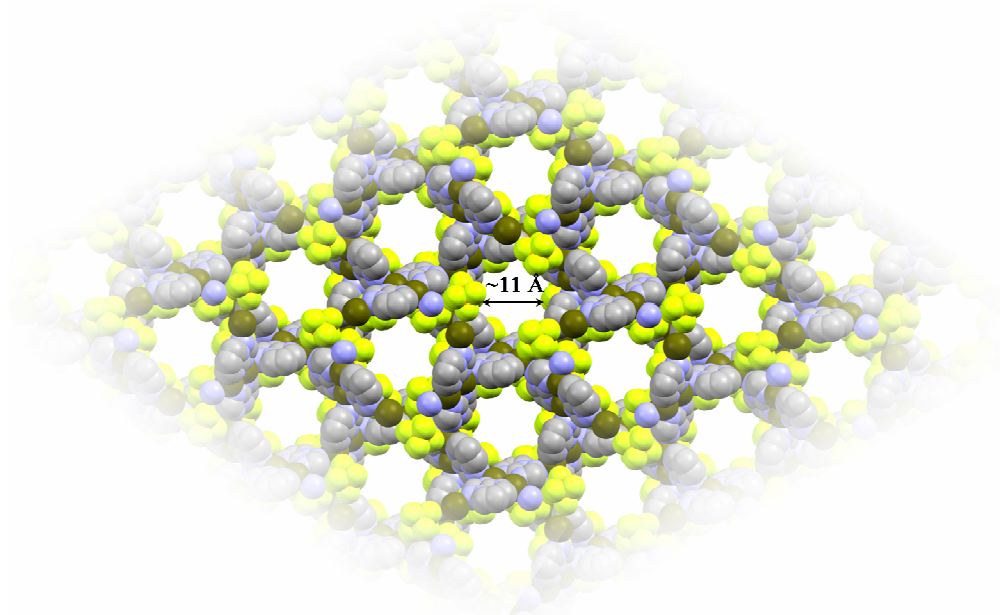


Figura 3.35. Representación con radios de van der Waals de la estructura del complejo **Agtp-PF₆** en la dirección del eje *c*, reflejándose los grandes canales que se forman en dicha dirección.

Tabla 3.15. Distancias y ángulos de enlace más significativos en los complejos de Ag(I) con el ligando *tp*.

	Agtp-BF ₄	Agtp-ClO ₄	Agtp-PF ₆
Distancias (Å)			
Ag-N3	2.1786(12)	2.1846(16)	2.176(3)
Ag-N4	2.2281(12)	2.2339(15)	2.211(3)
Ag-N1	---	---	2.402(3)
Ag-N _{ACN}	2.5127(16)	2.4393(15)	2.436(2)
Ag-Ag	3.0868(4)	3.0988(5)	2.9941(5)
Ag...Ag	---	---	6.5870(6)
Ángulos (°)			
N3-Ag-N4	159.12(5)	158.63(6)	159.46(12)
N1-Ag-N3	---	---	95.88(12)
N1-Ag-N4	---	---	103.83(12)
Ag-Ag-N3	78.52(3)	78.31(4)	77.39(8)
Ag-Ag-N4	83.04(3)	82.84(4)	86.04(8)

A continuación, comentaremos las características estructurales de los complejos obtenidos con los ligandos *dmtp* y *7atp*, cuyos datos cristalográficos y de refinamiento de sus estructuras se recogen en la tabla 3.16.

Tabla 3.16. Datos cristalográficos de los complejos de *Ag(I)* con los ligandos *dmtp* y *7atp*.

	Agdmtp-Tf	Agdmtp-ClO₄-PF₆	Ag7atp-ClO₄
Fórmula	C ₈ H ₈ Ag F ₃ N ₄ O ₃ S	C ₁₆ H ₁₆ Ag ₂ ClF ₆ N ₉ O ₄ P	C ₁₀ H ₁₀ Ag ₂ Cl ₂ N ₁₀ O ₈
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	405.11	797.56	684.92
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.3689(2)	11.228(5)	5.7889(15)
<i>b</i> (Å)	8.6550(2)	11.471(5)	8.389(2)
<i>c</i> (Å)	9.0743(6)	12.191(5)	10.138(3)
<i>A</i> (°)	93.984(7)	110.932(5)	109.414(3)
<i>B</i> (°)	94.541(7)	112.874(5)	91.774(3)
<i>γ</i> (°)	112.430(8)	97.284(5)	102.566(3)
<i>V</i> (Å ³)	602.09(4)	1285.20(17)	450.4(2)
<i>Z</i>	2	2	1
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	2.235	2.061	2.525
Color	Incoloro	Incoloro	Amarillo
<i>T</i> (K)	406(2)	293(2)	100(2)
<i>M</i> (mm ⁻¹)	1.900	1.777	2.543
Rango <i>θ</i> (°)	3.23 - 33.14	2.00 - 24.99	2.65-26.85
Reflex. Medidas	4585	4514	4319
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0353	0.0187	0.0306
GOF en <i>F</i> ²	1.164	1.034	1.102
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0243	0.0416	0.0397
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0533	0.1121	0.1016

Cuando empleamos *dmtp* y el anión triflato, obtenemos el compuesto **Agdmtp-Tf**, cuya estructura es claramente diferente con respecto a las anteriores; en este caso, se trata de una estructura polimérica en cadenas constituidas por entidades dinucleares conectadas a través de los átomos de oxígeno de los aniones triflato. Las unidades dinucleares son

centrosimétricas y presentan una topología similar a las presentes en los complejos con tp (figura 3.36). Cada ión Ag(I) presenta un entorno AgN_2O_2 con geometría tetraédrica muy distorsionada ($\tau_4 = 0.66$).⁶⁵ Las distancias y ángulos de enlace más relevantes del entorno de coordinación se recogen en la tabla 3.17.

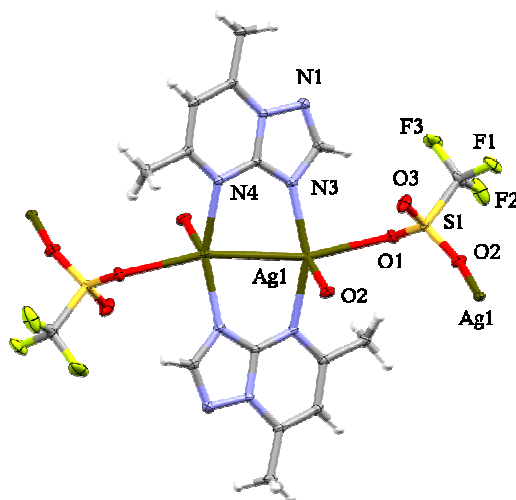


Figura 3.36. Subunidad dimérica del complejo *Agdntp-Tf* y entornos de coordinación de los iones *Ag(I)* (elipsoides al 50% de probabilidad).

En la figura 3.37 se muestra la cadena que se origina, donde pueden observarse dos tipos diferentes de ciclos: el ciclo estable de ocho miembros $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_4$ de la subunidad dinuclear $[\text{Ag}_2(\text{dntp})_2]$, y el ciclo de ocho miembros Ag-O-S-O-Ag-O-S-O que forman los aniones triflato con cada pareja de dímeros que conectan. En la subunidad dinuclear, los iones Ag(I) se separan a una distancia de 3.040 Å e interactúan entre sí, mientras que la distancia intermetálica generada por el puente triflato prácticamente duplica a la anterior, 6.052 Å. Además, de la misma forma que ocurría en los complejos con tp, los ligandos dntp se disponen en forma *cabeza-cola*; sin embargo, en este caso, los anillos triazolopirimidínicos ya no están contenidos en el mismo plano, sino en planos paralelos a una distancia muy pequeña, 0.550 Å. Este desplazamiento de sus planos puede deberse al establecimiento de fuertes interacciones de π -stacking parcial entre los anillos de dntp con los de otras cadenas (3.311 Å).

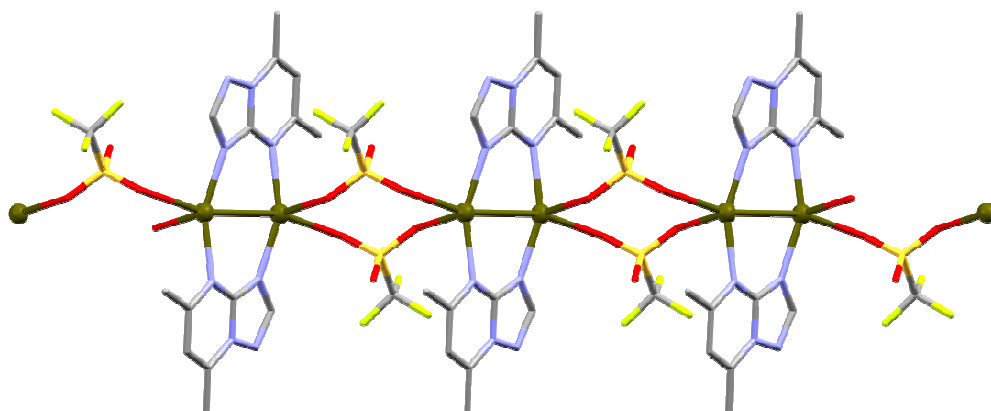


Figura 3.37. Cadena de complejo *Agdmtf-Tf* propagándose en la dirección del eje *a*.

El complejo **Agdmtf-ClO₄-PF₆** presenta una estructura dinuclear como la que se observa en la figura 3.38. En este caso no es centrosimétrica y los dos iones Ag(I) son cristalográficamente diferentes. El ión Ag1 tiene un entorno de coordinación AgN₂, donde el ángulo N3A-Ag-N3B es de 163.9(2)° y el ión metálico se enlaza a los átomos N3 de las dos moléculas de dmtp. Por otra parte, el ión Ag2 posee un entorno de tipo AgN₃ constituido por los átomos N4 de las dos moléculas de dmtp y un átomo de nitrógeno perteneciente a una molécula de acetonitrilo (disolvente). Esta molécula de acetonitrilo se coordina al metal a una distancia ligeramente mayor (2.367 Å) que las moléculas de dmtp (2.124-2.239 Å). Además, se observa que las distancias de enlace a través del átomo N3 del dmtp son sensiblemente más cortas que las del enlace a través de N4. La coordinación N3,N4-puente del ligando triazolopirimidínico vuelve a observarse, originando un anillo de ocho miembros muy estable Ag₂C₂N₄. Los centros metálicos interaccionan a una distancia relativamente corta (2.985 Å). El resto de distancias y ángulos de enlace más significativos de esta estructura se indican en la tabla 3.17.

Un hecho singular de este compuesto es la existencia de dos contraiones diferentes (ClO₄⁻ y PF₆⁻) en la misma estructura con relación 1:1; esto podría deberse a su comportamiento análogo en la estabilización de la red cristalina (recordemos un caso parecido con los aniones BF₄⁻ y ClO₄⁻, el de la similitud entre las estructuras cristalinas de los complejos **Agtp-BF₄** y **Agtp-ClO₄**).

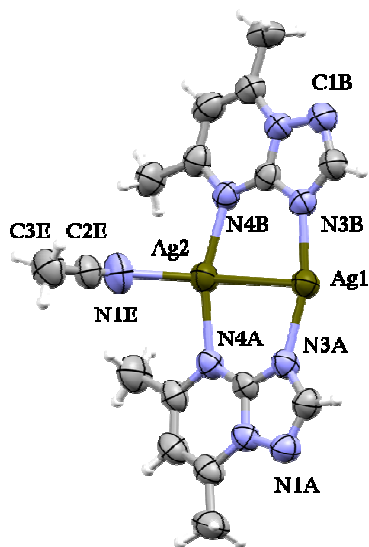


Figura 3.38. Unidad dinuclear del complejo $Ag_2dntp-ClO_4-PF_6$ y entornos de coordinación de los iones $Ag(I)$ (elipsoides al 50% de probabilidad).

Por otro lado, a diferencia del resto de complejos de $Ag(I)$ que se describen en este trabajo, las moléculas de *dntp* adoptan una disposición *cabeza-cabeza* en la entidad dimérica, y los planos de sus anillos son casi coplanares, definiendo un ángulo diedro de 5.34° . En la estructura cristalina del compuesto, los dímeros interactúan por parejas mediante π -stacking (distancia centroide anillo triazol A - N8B = 3.374 Å), y se ordenan tal y como se observa en la figura 3.39. En la estructura cristalina, no se forman enlaces de hidrógeno.

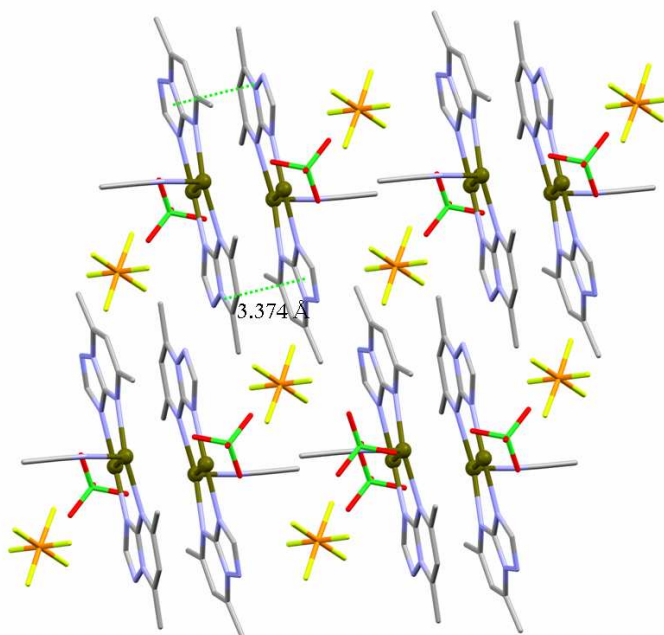


Figura 3.39. *Perspectiva del empaquetamiento en $\text{Agdmtp-ClO}_4\text{-PF}_6$, donde se reflejan con claridad las parejas de complejos dinucleares interactuando mediante stacking.*

El último compuesto de Ag(I), **Ag7atp-ClO₄**, consiste también en entidades dinucleares centrosimétricas, como la que se representa en la figura 3.40. El ión Ag(I) está tricoordinado con un entorno AgN_2O , y está compuesto por los átomos N3 y N4 procedentes de sendos ligandos 7atp, y por un átomo de oxígeno de un anión perclorato. También, se produce una interacción Ag-Ag a una distancia de 2.955 Å, siendo la distancia más corta observada hasta el momento en un complejo de este metal con ligandos triazolopirimidínicos. En esta estructura, vuelve a estar presente el ciclo $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{N}_4$ y los derivados triazolopirimidínicos son totalmente coplanares entre sí, adoptando una disposición *cabeza-cola*. Las distancias y los ángulos de enlace más significativos de este complejo se hallan recogidos en la tabla 3.17.

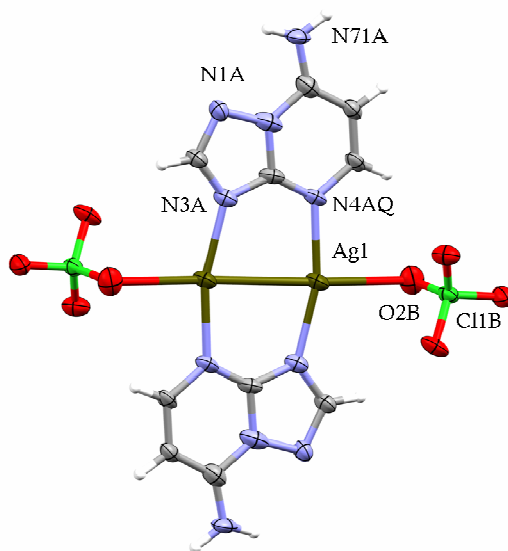


Figura 3.40. Unidad dimérica del complejo **Ag7atp-ClO₄** y entorno de coordinación del ión **Ag(I)** (elipsoides al 50% de probabilidad).

En el empaquetamiento cristalino de **Ag7atp-ClO₄**, parece existir algún tipo de interacción entre los anillos aromáticos 7atp de dos especies diméricas, ya que la distancia entre sus respectivos planos es bastante corta (3.253 Å); sin embargo, apenas se produce un solapamiento real entre los anillos y, por tanto, no se puede afirmar que se trate de *π-stacking*. Por otra parte, la presencia del grupo amino en el ligando triazolopirimidínico hace posible la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del mismo y los átomos de oxígeno de los aniones perclorato, dando lugar a capas supramoleculares como la que se observa en la figura 3.41.

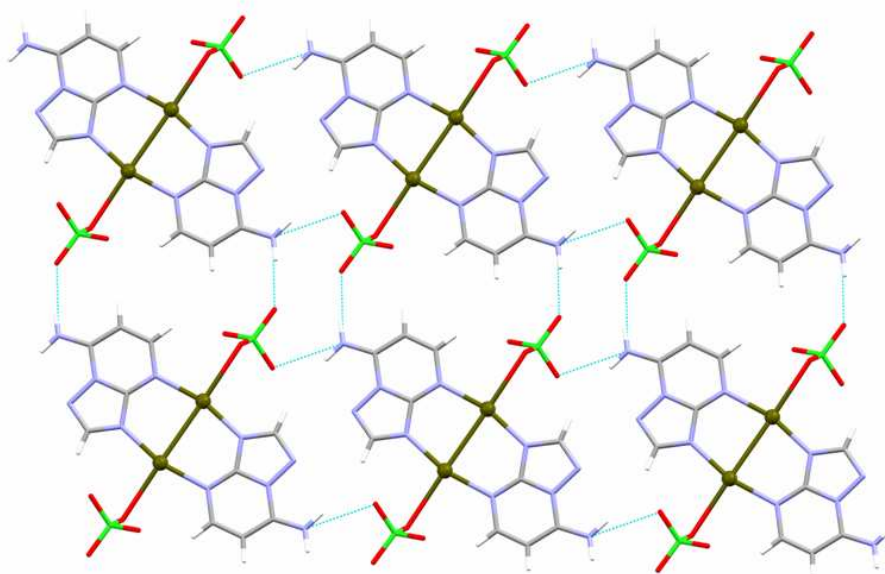


Figura 3.41. *Formación de una capa supramolecular por enlaces de hidrógeno en el compuesto $Ag_7atp-ClO_4$.*

Tabla 3.17. Distancias y ángulos de enlace más significativos en los complejos de Ag(I) con los ligandos *dntp* y *7atp*.

	Agdntp-Tf	Agdntp-ClO ₄ -PF ₆	Ag7atp-ClO ₄	
Distancias (Å)				
Ag-N3	2.1838(14)	2.143(4)	2.124(4)	2.126(4)
Ag-N4	2.2277(13)	2.239(4)	2.227(4)	2.138(4)
Ag-N _{ACN}	---	2.367(6)	---	---
Ag-O	2.5598(13)	---	---	2.710(4)
Ag-Ag	3.0398(4)	2.9854(10)	---	2.9549(10)
Ag...Ag	6.0520(3)	---	---	---
Ángulos (°)				
N3-Ag-N3	---	163.83(16)	---	---
N4-Ag-N4	---	160.73(15)	---	---
N3-Ag-N4	155.91(5)	---	---	164.44(18)
Ag-Ag-N3	76.19(4)	82.03(11)	82.32(12)	81.07(13)
Ag-Ag-N4	85.47(4)	82.16(11)	82.17(11)	83.91(13)
O-Ag-O	90.68(4)	---	---	---
Enlaces de H (Å)	---	---	---	N71A...O3B 2.990 N71A...O4B 2.911

En las estructuras de los seis complejos de Ag(I), hemos observado que la coordinación del ligando triazolopirimidínico a través de N3 y N4 se mantiene en todos los casos, con independencia del contraanión empleado. Sin embargo, existen diferencias estructurales en los complejos dependiendo de dicho anión. Mientras que los aniones no coordinantes tetraédricos BF₄⁻ y ClO₄⁻ conducen a especies diméricas, el anión triflato actúa como puente entre las especies diméricas a través de dos de sus átomos de oxígeno originando un polímero monodimensional. Cuando empleamos el anión octaédrico PF₆⁻, éste no se coordina al ión metálico pero parece modificar la coordinación del ligando triazolopirimidínico, de forma que éste se coordina también por N1 y conecta a las subunidades dinucleares entre sí originando un polímero tridimensional con canales de gran diámetro.

La formación en todos los casos de una especie dinuclear de tipo [Ag₂(TP)₂L_x], donde TP es el derivado triazolopirimidínico y L es el disolvente, el contraanión o el

mismo ligando triazolopirimidínico, pone de manifiesto la gran estabilidad de esta especie, la cual podría utilizarse como bloque de construcción para diseñar nuevos complejos de Ag(I) de mayor dimensionalidad.

3.2.2.2. Complejos de Cu(I)

La reacción de CuI con tp da lugar a la formación de dos complejos diferentes: **Cutp-I** y **Cutp-I-ACN**. El primero de ellos se formó en medio acuoso mientras que el segundo se obtuvo en acetonitrilo. Ambos presentan estructuras poliméricas bidimensionales diferentes entre sí, evidenciando de este modo una cierta influencia del disolvente en sus estructuras. Los datos cristalográficos y de refinamiento de las estructuras de ambos complejos se recogen en la tabla 3.18.

Tabla 3.18. Datos cristalográficos de los compuestos de Cu(I).

	Cutp-I	Cutp-I-ACN
Fórmula	C ₅ H ₄ Cu ₂ N ₄ I ₂	C ₇ H ₇ Cu ₂ I ₂ N ₅
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	501.00	542.06
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	4.2256(2)	10.019(2)
<i>b</i> (Å)	12.0889(6)	10.264(2)
<i>c</i> (Å)	19.0076(10)	13.495(5)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	90.007(4)	115.60(2)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	970.96(8)	1251.5(6)
<i>Z</i>	4	4
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	3.427	2.877
Color	Rojo oscuro	Amarillo
<i>T</i> (K)	100(2)	173(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	10.694	8.311
Rango <i>θ</i> (°)	1.07-26.45	3.00 - 27.48
Reflex. medidas	2108	55585
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0000	0.0230
GOF en <i>F</i> ²	1.141	1.290
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0246	0.0158
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0560	0.0371

La estructura del complejo **Cutp-I** está formada por capas $[\text{Cu}_2(\mu\text{-tp})(\mu_3\text{-I})_2]_n$, en las cuales coexisten dos tipos de iones Cu(I) cristalográficamente diferentes entre sí: Cu1 y Cu2. Ambos iones presentan un entorno de coordinación CuNI_3 con geometría tetraédrica ligeramente distorsionada ($\tau_4(\text{Cu1})=0.88$; $\tau_4(\text{Cu2})=0.93$).⁶⁵ Los iones metálicos se diferencian entre sí en el átomo de nitrógeno al que se encuentran unidos: el ión Cu1 está coordinado al átomo N4 del ligando tp mientras que el Cu2 se enlaza al átomo N3 del mismo ligando (figura 3.42). En consecuencia, el ligando tp actúa como puente metal-metal a través de N3 y N4, comportamiento que, hasta el momento, había presentado únicamente frente al ión Ag(I).

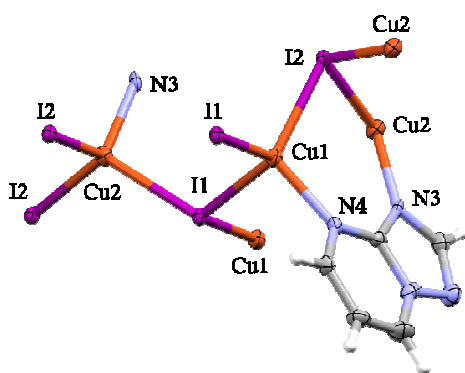


Figura 3.42. Entornos de coordinación de los iones Cu1 y Cu2 en el compuesto **Cutp-I** (elipsoides al 50% de probabilidad).

La capa que se origina consiste en una red semiplegada de ciclos de seis miembros CuICuICuI, que adoptan dos tipos de conformación de tipo “silla” con distinto grado de plegamiento (figura 3.43). Esta peculiar disposición define cinco distancias $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ diferentes que oscilan entre 3.36 y 4.52 Å. El resto de distancias de enlace y los ángulos de enlace más relevantes se recogen en la tabla 3.19.

La estructura cristalina del compuesto se estabiliza por interacciones π -stacking con solapamiento parcial entre los anillos de seis y de cinco miembros de las moléculas de tp vecinas, con una distancia centroide-centroide 3.491 Å (figura 3.43).

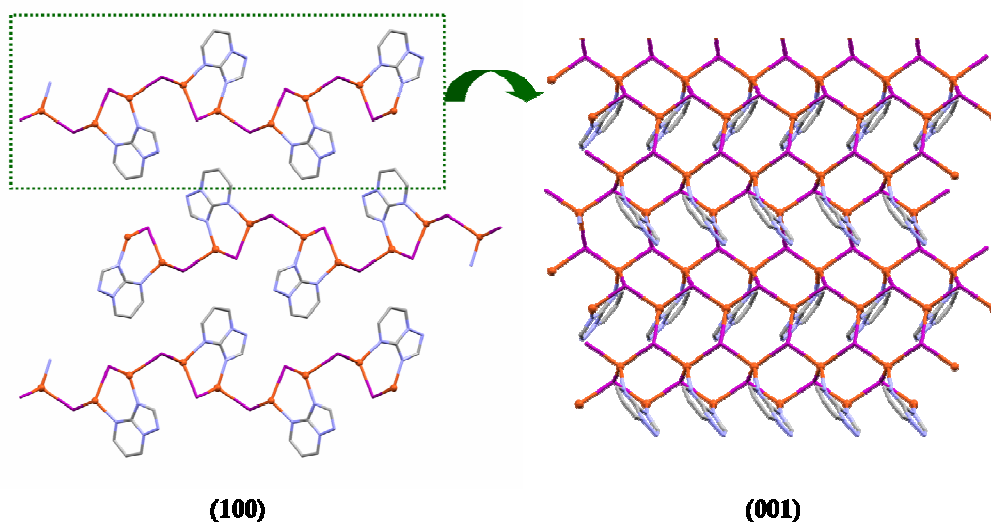


Figura 3.43. Perspectivas en los planos (100) y (001) de las capas que forma el compuesto *Cutp-I*.

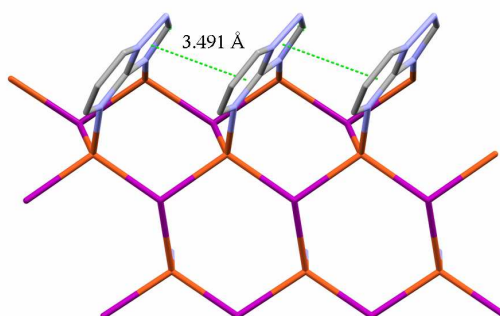


Figura 3.44. Interacciones de stacking entre los anillos de *tp* en el compuesto *Cutp-I*.

En el caso del complejo **Cutp-I-ACN**, la estructura también es polimérica bidimensional pero la coordinación del disolvente (acetonitrilo) al ión Cu(I) modifica la topología estructural de las capas con respecto a las del complejo anterior. En la estructura coexisten dos iones Cu(I) cristalográficamente diferentes, Cu1 y Cu2, con distintos entornos de coordinación: Cu1 muestra un entorno CuN_2I_2 tetraédrico ligeramente distorsionado ($\tau_4=0.91$)^{iError! Marcador no definido.} constituido por los átomos N1 y N3 de sendos ligandos *tp* (cuyos anillos forman un ángulo diedro de 21.24°) y dos iones yoduro, y Cu2 presenta un entorno CuNI_3 tetraédrico muy poco distorsionado ($\tau_4=0.96$) compuesto por

el átomo de nitrógeno de una molécula de acetonitrilo y tres iones yoduro. Como consecuencia, se originan subunidades de Cu(I) y yoduro compuestas por tres ciclos de cuatro miembros condensados que adoptan una conformación semiplegada (figura 3.45). En estas subunidades tricíclicas Cu₄I₄, los iones yoduro actúan como puentes triples (I1) o dobles (I2) entre los centros metálicos y dan lugar a distancias intermetálicas de 3.042, 3.058 y 4.107 Å. Por su parte, los ligandos tp actúan de puente entre los iones Cu1 de dos subunidades Cu₄I₄ diferentes a través de su anillo triazólico (N1 y N3) con una distancia Cu1...Cu1 = 6.025 Å. Este modo de coordinación frente al ión Cu(I) sólo se había observado anteriormente en un complejo bidimensional con el derivado HmtpO, ²_∞[Cu₂(HmtpO)₂Cl₂].⁴⁶

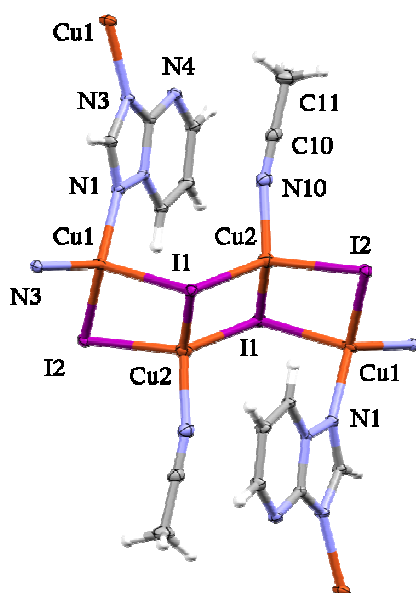


Figura 3.45. Subunidad tricíclica del complejo *Cutp-I-ACN*, donde se representan los entornos de coordinación de las especies Cu1 y Cu2 (elipsoides al 50% de probabilidad).

En la figura 3.46, se representa la peculiar morfología de la red bidimensional que se origina, donde puede apreciarse la formación de otros ciclos de mucho mayor tamaño que los de Cu₂I₂, que quedan cerrados por cuatro subunidades tricíclicas Cu₄I₄ y cuatro ligandos tp. En la figura 3.47, se muestra el perfil semiplegado de estas capas en la dirección del eje b y el apilamiento entre las mismas. En el empaquetamiento cristalino,

no se establecen interacciones intermoleculares débiles de tipo π -stacking ni enlaces de hidrógeno.

Las distancias y ángulos de enlace más significativas de las estructuras de los dos complejos de Cu(I) se recogen en la tabla 3.19.

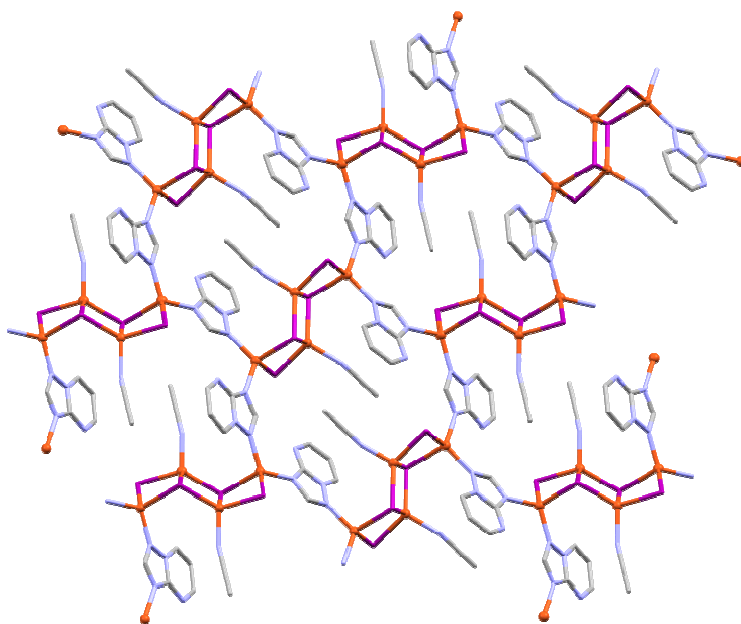


Figura 3.46. Perspectiva de la capa de complejo *Cutp-I-ACN* en el plano (001).

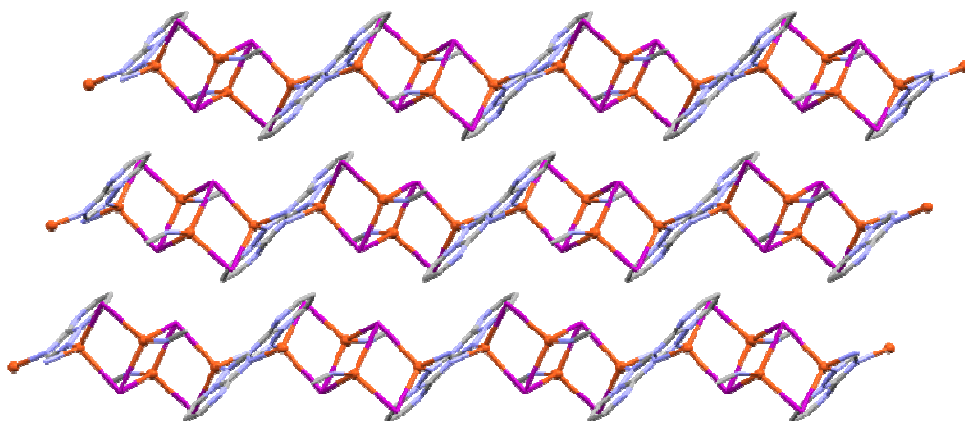


Figura 3.47. Apilamiento de las capas de complejo *Cutp-I-ACN* en el plano (010).

Tabla 3.19. Distancias y ángulos de enlace más significativos en los compuestos de Cu(I).

	Cutp-I		Cutp-I-ACN	
Distancias (Å)				
Cu1-I1	2.6333(10)	2.6389(11)	2.7521(6)	
Cu1-I2	2.5944(10)		2.5932(9)	
Cu2-I1	2.6949(9)		2.6456(6)	2.6754(11)
Cu2-I2	2.5839(10)	2.6438(10)	2.6576(6)	
Cu1-N1	---		2.015(2)	
Cu1-N3	---		2.039(2)	
Cu2-N3	2.020(6)		---	
Cu1-N4	2.094(5)		---	
Cu2-N _{ACN}	---		2.027(2)	
Cu...Cu	3.916(1)	4.169(1)	3.042(1)	3.0585(7)
	3.363(1)	4.226(2)	4.1068(9)	
	4.525(1)			
Ángulos (°)				
N1-Cu1-N3	---		113.40(8)	
N1-Cu1-I1	---		102.75(6)	
N1-Cu1-I2	---		118.21(6)	
N3-Cu1-I1	---		106.41(6)	
N3-Cu1-I2	---		106.83(6)	
N4-Cu1-I2	112.90(15)		---	
N4-Cu1-I1	108.91(17)	98.66(17)	---	
I2-Cu1-I1	106.03(4)	123.11(4)	108.52(2)	
I1-Cu1-I1	106.55(3)		---	
N3-Cu2-I2	113.72(17)	112.28(17)	---	
I1-Cu2-I1	---		109.84(2)	
I2-Cu2-I2	107.86(3)		---	
N3-Cu2-I1	105.97(15)		---	
I2-Cu2-I1	115.00(4)	101.44(3)	108.92(2)	
N _{ACN} -Cu2-I1	---		112.12(7)	112.39(7)
N _{ACN} -Cu2-I2	---		100.98(7)	

3.2.3. Caracterización espectroscópica y térmica

3.2.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Las bandas principales de absorción de los ligandos triazolopirimidínicos en la región 1700-1500 cm^{-1} están presentes en los espectros IR de todos los complejos de Ag(I) y de Cu(I), y se encuentran ligeramente desplazadas con respecto a las de los ligandos libres, debido a su interacción con el ión metálico. En los complejos de Ag(I), las tres bandas de tp (ν_{tp} , $\nu_{\text{py}1}$ y $\nu_{\text{py}2}$), la banda ν_{py} de dmtp y la banda a 1680 cm^{-1} de 7atp están desplazadas hacia mayores números de onda, mientras que la banda ν_{tp} de dmtp y las bandas a 1656 y 1573 cm^{-1} de 7atp se desplazan hacia menores números de onda. En los dos complejos de Cu(I), a diferencia de lo que ocurría en los complejos **Agtp-BF₄** y **Agtp-CIO₄** y **Agtp-PF₆**, la banda ν_{tp} del ligando tp está desplazada hacia menor frecuencia (1616 cm^{-1}).

De igual forma, la presencia de los diversos contraiones en los complejos de Ag(I) queda claramente demostrada por sus intensas bandas características de vibración. El anión BF₄⁻ da lugar a una banda única y muy intensa a 1037 cm^{-1} en el espectro IR del compuesto **Agtp-BF₄**. En el caso de los compuestos que contienen perclorato, la vibración de tensión del anión ClO₄⁻ da lugar a una única banda que aparece entre 1090 y 1080 cm^{-1} en los compuestos **Agtp-CIO₄**, y **Agdmtp-CIO₄-PF₆** (figura 3.48) mientras que en **Ag7atp-CIO₄**, dicha banda aparece desdoblada en dos por la formación de enlaces de hidrógeno. En los complejos **Agtp-PF₆** y **Agdmtp-CIO₄-PF₆**, también aparece una banda intensa en torno a 832 cm^{-1} , característica del anión octaédrico PF₆⁻. Por último, el anión CF₃SO₃⁻ es responsable en el espectro IR de **Agdmtp-Tf** de las bandas que aparecen a 1141 y 1170 cm^{-1} (figura 3.48).

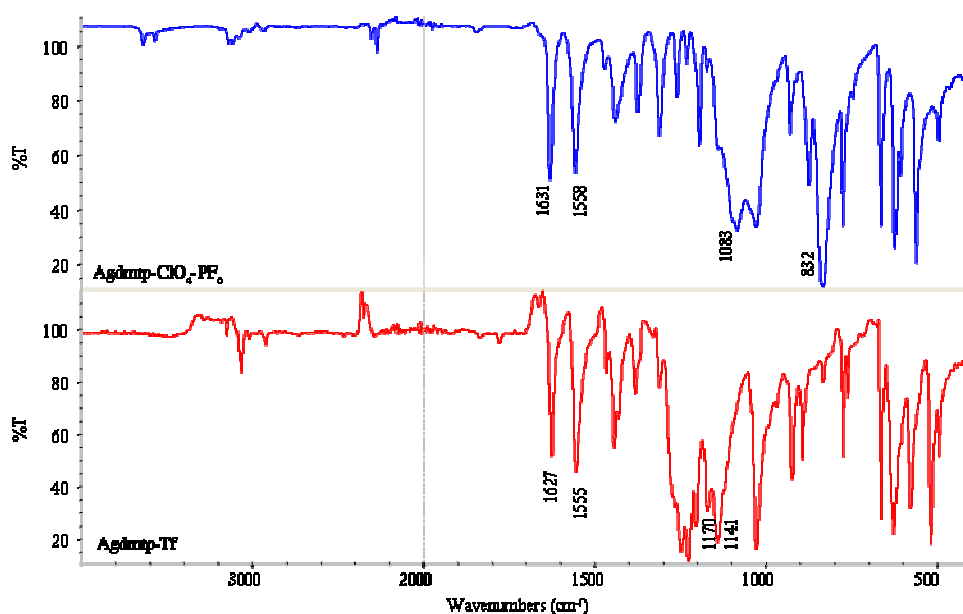


Figura 3.48. Espectros IR de los compuestos $Agdntp-ClO_4-PF_6$ y $Agdntp-Tf$.

3.2.3.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (1H -RMN y ^{13}C -RMN)

Se han registrado los espectros de 1H -RMN de todos los complejos de Cu(I) y de Ag(I) descritos en este capítulo y los espectros ^{13}C -RMN de algunos de ellos con objeto de comprobar su existencia como tales en disolución de acetonitrilo o de DMSO. La asignación de las señales de los ligandos tp y dntp en los complejos que los contienen, se llevó a cabo de acuerdo con las asignaciones previamente descritas para los ligandos libres.^{57, 68} Las señales de los espectros RMN de los ligandos tp (en CD_3CN y en $DMSO-d_6$) y dntp (en CD_3CN) y de cada uno de los complejos obtenidos (en CD_3CN o en $DMSO-d_6$), junto a sus respectivas asignaciones y constantes de acoplamiento se indican a continuación. Las señales de los ligandos libres dntp y 7atp en $DMSO-d_6$ se indicaron en los apartados 3.1.3.3 y 2.5.3, respectivamente.

⁶⁸ Wiench, J.W.; Stefaniak, L.; Webb, G.A. *Magn. Res. Chem.* **1994**, *32*, 373.

Ligando tp.

^1H -RMN (200.13 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 7.29 (dd, 1H, H6, tp), 8.52 (s, 1H, H2), 8.87 (dd, 1H, H5), 9.06 (dd, 1H, H7). $J_{\text{H6-H7}} = 7.0$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 2.0$ Hz.

^1H RMN (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 7.39 (dd, 1H, H6), 8.70 (s, 1H, H2), 8.92 (dd, 2H, H5), 9.44 (dd, 1H, H7). $J_{\text{H6-H7}} = 6.9$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 1.8$ Hz.

^{13}C RMN (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 110.8 (CH, C6), 137.3 (CH, C7), 154.5 (C, C3A), 155.4 (CH, C2), 155.7 (CH, C5).

Ligando dmp.

^1H -RMN (200.13 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 2.64 (s, 3H (CH_3), H51A/H51B/H51C), 2.76 (d, 3H (CH_3), H71A/H71B/H71C), 7.00 (d, 1H, H6), 8.40 (s, 1H, H2). $J_{\text{H6-CH}_3} = 0.8$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 16.3 (CH_3 , C71), 24.3 (CH_3 , C51), 110.9 (CH, C6), 147.8 (C, C7), 155.1 (C, C3A), 155.5 (CH, C2), 165.1 (C, C5).

Agtp-BF₄

^1H -RMN (200.13 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 1.31 (s ancho, 3H (CH_3), H2A/H2B/H2C, CH_3CN), 7.30 (dd, 1H, H6, tp), 8.52 (s, 1H, H2), 8.88 (dd, 1H, H5), 9.06 (dd, 1H, H7). $J_{\text{H6-H7}} = 7.0$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 2.0$ Hz.

Agtp-ClO₄

^1H -RMN (200.13 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 1.32 (s ancho, 3H (CH_3), H2A/H2B/H2C, CH_3CN), 7.36 (dd, 1H, H6, tp), 8.56 (s, 1H, H2, tp), 8.92 (dd, 1H, H5, tp), 9.09 (dd, 1H, H7, tp). $J_{\text{H6-H7}} = 6.8$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 2.0$ Hz.

Agtp-PF₆ (anhidro)

^1H RMN (200.13 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 7.50 (dd, 1H, H6, tp), 8.79 (s, 1H, H2), 9.00 (dd, 1H, H5), 9.51 (dd, 1H, H7). $J_{\text{H6-H7}} = 6.9$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 1.8$ Hz.

^{13}C RMN (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 112.5 (CH, C6), 138.8 (CH, C7), 154.8 (C, C3A), 156.18 (CH, C2), 157.42 (CH, C5).

Agdmtp-Tf

^1H -RMN (200.13 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 2.73 (s, 3H (CH_3), H51A/H51B/H51C), 2.82 (d, 3H (CH_3), H71A/H71B/H71C), 7.21 (d, 1H, H6), 8.54 (s, 1H, H2). $J_{\text{H}_6-\text{CH}_3} = 0.8$ Hz.

^{13}C -RMN (50.33 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 16.1 (C, C71), 24.7 (C, C51), 112.3, (CH, C6), 124.3 (C, CF_3SO_3), 149.1 (C, C7), 154.1 (C, C3A), 154.2 (CH, C2), 167.3 (C, C5).

Agdmtp- ClO_4 - PF_6

^1H -RMN (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 2.08 (s, 3H (CH_3), CH_3CN), 2.67 (s, 3H (CH_3), H51A/H51B/H51C, dmtp), 2.79 (d, 3H (CH_3), H71A/H71B/H71C, dmtp), 7.36 (d, 1H, H6, dmtp), 8.70 (s, 1H, H2, dmtp). $J_{\text{H}_6-\text{CH}_3}(\text{dmtp}) = 0.9$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 16.9 (C, C71), 25.2 (C, C51), 112.6 (CH, C6), 112.9 (CH_3 , C2, CH_3CN), 148.8 (C, C7), 154.3 (C, C3A), 155.0 (CH, C2), 166.8 (C, C5).

Ag7atp- ClO_4

^1H -RMN (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 6.60 (d, 1H, H6), 8.34 (d, 1H, H5), 8.61 (s, 1H, H2), 9.17 (s ancho, 2H (NH_2), H71B/H71B). $J_{\text{H}_5/\text{H}_6} = 6.3$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 93.8 (CH, C6), 150.4 (C, C7), 152.9 (CH, C5), 154.0 (C, C3A), 154.5 (CH, C2).

Cutp-I. Este compuesto es insoluble en cualquiera de los disolventes comúnmente empleados para el registro de los espectros RMN en disolución ($\text{DMSO-}d_6$, CD_3CN , D_2O y CD_3OD) y por tanto, no ha sido posible caracterizarlo mediante esta técnica.

Cutp-I-ACN

^1H -RMN (200.13 MHz, CD_3CN), δ (ppm): 2.13 (s, 3H (CH_3), H2A/H2B/H2C, CH_3CN), 7.28 (dd, 1H, H6, tp), 8.52 (s, 1H, H2, tp), 8.87 (dd, 1H, H5, tp), 9.05 (dd, 1H, H7, tp). $J_{\text{H}_6-\text{H}_7} = 6.8$ Hz; $J_{\text{H}_5-\text{H}_6} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H}_5-\text{H}_7} = 2.0$ Hz.

Tras comparar las señales de los espectros de RMN de los complejos con las de los correspondientes ligandos libres, se observa que en los complejos **Agtp-BF₄**, **Agtp-CIO₄** y **Cutp-I-ACN** no se produce una desviación significativa de los desplazamientos químicos de ¹H, por lo que no fue necesario registrar sus espectros de ¹³C. En estos casos se puede afirmar que el ligando se encuentra libre en disolución. Sin embargo, no ocurre lo mismo en el resto de complejos, en los que la interacción del ligando triazolopirimidínico con el ión metálico se hace evidente. En el complejo **Agtp-PF₆**, las señales de ¹H y de ¹³C se desapantallan ligeramente, con $\Delta\delta = +0.07 - 0.11$ ppm para ¹H y $\Delta\delta = +0.3 - 1.7$ ppm para ¹³C, con respecto a las que aparecen en los respectivos espectros del ligando tp libre, especialmente las señales correspondientes a H6, C6, C7 y C5. En el caso del complejo **Ag7atp-CIO₄**, se produce un desplazamiento de las señales de ¹H ($\Delta\delta = +0.10 - 0.33$ ppm) y de ¹³C ($\Delta\delta = -1.8 - +3.1$ ppm) del ligando 7atp con respecto a las que presenta el espectro del ligando libre, que afecta especialmente a los átomos H2, H6, C3A y C6 y se debe a la coordinación del 7atp con el ión Ag(I). En los complejos **Agdmtpp-Tf** y **Agdmtpp-CIO₄-PF₆**, también se produce un desapantallamiento de las señales de ¹H del ligando dmtpp ($\Delta\delta = +0.10 - 0.33$ ppm para **Agdmtpp-Tf**, y $\Delta\delta = +0.06 - 0.21$ ppm para **Agdmtpp-CIO₄-PF₆**), y de ¹³C ($\Delta\delta = +0.2 - 1.8$ ppm para **Agdmtpp-Tf**, y $\Delta\delta = +0.1 - 2.5$ ppm; -0.1 ppm en C3A, para **Agdmtpp-Tf**). En ambos casos, los átomos cuyas señales quedan más afectadas por efecto de la interacción con el ión metálico son H61, H21, C6, C5 y C7, de igual forma que ocurría en el compuesto con 7atp.

3.2.3.3. Análisis térmico (TG y DSC)

La primera etapa de la descomposición térmica de los compuestos **Agtp-BF₄**, **Agtp-CIO₄** y **Agdmtpp-CIO₄-PF₆** es la pérdida de las moléculas de acetonitrilo coordinadas. Esta etapa aparece en los respectivos diagramas TG como una pérdida de peso bien definida y en un único paso en el intervalo de temperatura 50-110°C para los dos primeros, y en el de 150-200 °C para **Agdmtpp-CIO₄-PF₆**. Para los compuestos **Agtp-BF₄** y **Agtp-CIO₄**, este proceso tiene lugar a temperaturas relativamente cercanas a la ambiental, por lo que la correspondiente pérdida de peso observada en sus diagramas TG es inferior a la teórica. La pérdida de disolvente viene seguida de la pirólisis de la muestra, que se produce en varias etapas comenzando en todos los compuestos en torno a 300 °C y finalizando a 800 °C para **Agtp-BF₄**, a 900 °C para **Agdmtpp-Tf** y a temperaturas mayores

de 900 °C para **Agtp-ClO₄**, **Agdmtp-ClO₄-PF₆** y **Ag7atp-ClO₄**. En los complejos de Ag(I) que contienen flúor, el residuo pirolítico que se genera es AgF, mientras que en el resto de los compuestos, se origina Ag metálica.

En el caso del polímero **Agtp-PF₆**, se registraron sus diagramas TG y DSC sobre la muestra recién aislada de la disolución. Como se puede ver en la figura 3.49, la pérdida de las moléculas de agua que contiene alojadas en sus canales comienza a temperatura ambiente, posiblemente incluso antes de comenzar la medida. La pérdida de peso observada corresponde a cuatro moléculas de agua por mol de complejo dinuclear y este proceso finaliza completamente en torno a 170 °C. Inmediatamente después de la deshidratación, se produce un proceso exotérmico ($\Delta H = +16.4 \text{ kJ mol}^{-1}$), que probablemente corresponde a un cambio estructural provocado por la deshidratación del compuesto. A 297 °C se produce la fusión de la muestra, que se refleja en el diagrama DSC como un efecto muy agudo e intenso. A esta fusión le sigue la pirólisis, que se produce en dos etapas y finaliza a una temperatura superior a la máxima de medida (950 °C).

La descomposición térmica del complejo **Cutp-I-ACN** también comienza con la pérdida de las moléculas de acetonitrilo en una etapa en el intervalo de temperaturas 150-175°C, y con un valor ΔH asociado de -45 kJ por molécula de acetonitrilo. Una vez eliminado el acetonitrilo, el proceso de descomposición térmica continúa con la pirólisis del resto orgánico en el intervalo 250 - 680 °C dejando como residuo CuO. Un comportamiento térmico similar en lo que respecta a la descomposición pirolítica presenta el complejo **Cutp-I**.

En la tabla 3.20, se recogen los datos de la descomposición pirolítica de todos los complejos de Ag(I) y de Cu(I).

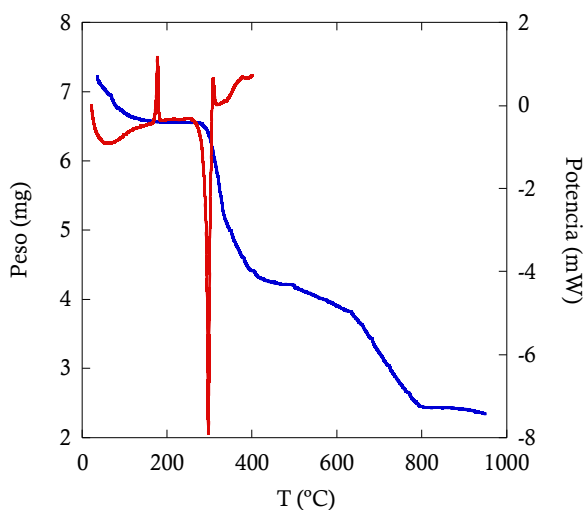


Figura 3.49. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto **Agtp-PF₆**.

Tabla 3.20. Datos de pirólisis de los complejos de Ag(I) y de Cu(I).

	Intervalo T pirólisis (°C)	Residuo (% exp./teo.)	Pico T pirólisis (°C)
Agtp-BF₄	280 - 800	AgF (38.9/40.3 ^a)	292
Agtp-ClO₄	250 - >950	Ag (30.9 ^b /26.3)	293
Agtp-PF₆	270- >950	AgF (32.7 ^b /31.0)	308
Agdmtp-Tf	290 - >950	AgF (29.6 ^b /31.3)	287
Agdmtp-ClO₄,PF₆	250 - >950	AgF (30.8 ^b /31.8)	281
Ag7atp-ClO₄	350 - >950	Ag (29.2 ^b /31.5)	349
Cutp-I	220 - 680	CuO (30.2/31.7)	293; 354
Cutp-I-ACN	250 - 630	CuO (30.8/29.4)	290; 331

^a El porcentaje de residuo se calcula sobre el peso molecular del complejo después de perder sus cuatro moléculas de acetonitrilo a temperatura ambiente.

^b El proceso de pirólisis no finaliza.

3.3. Complejos de iones lantánidos trivalentes Ln(III)

En los últimos años, ha aumentado considerablemente el empleo de metales lantánidos a la hora de diseñar y sintetizar nuevos compuestos de coordinación, debido a los elevados índices de coordinación que éstos suelen presentar y a su particular naturaleza química, conferida por la presencia de electrones 4*f*. Estas características han conducido, en muchos casos, a la obtención de polímeros de coordinación que presentan novedosas topologías estructurales en combinación con propiedades magnéticas y/o luminiscentes muy interesantes.⁶⁹ Asimismo, los complejos con lantánidos también están adquiriendo un gran interés en el campo de la Bioinorgánica debido a su potencial actividad antitumoral, aunque el estudio de las propiedades antiproliferativas de estos complejos es aún escaso y su mecanismo de acción relativamente desconocido.⁷⁰

Dentro de este marco de referencia, hemos sintetizado y caracterizado siete nuevos compuestos de coordinación de iones lantánidos con el derivado HmtpO en su forma aniónica (mtpO⁻), siendo los primeros complejos lantánidos que se obtienen con un derivado 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínico. Todos ellos responden a la fórmula general [Ln(mtpO)₃(H₂O)₆]·9H₂O (Ln(III)= La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er), y se les han asignado los siguientes acrónimos:

[La(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	LamtpO
[Nd(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	NdmtpO
[Eu(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	EumtpO
[Gd(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	GdmtpO
[Tb(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	TbmtPO
[Dy(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	DymtpO
[Er(mtpO) ₃ (H ₂ O) ₆](H ₂ O) ₉	ErmtPO

⁶⁹ Zhang, X.; Fang, Q.; Zhu, G. *J. Mol. Struct.* **2010**, 969, 208.

⁷⁰ Kostova, I.; Trendafilova, N.; Momekov, G. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2008**, 22, 100.

3.3.1. Síntesis

El método general de síntesis de estos complejos ha sido el siguiente:

Se adiciona una disolución acuosa de 0.2 mmol de HmtpO (0.030 g, 10 mL) sobre otra con 0.1 mmol de la correspondiente sal lantánida ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.032 g; $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.044 g; $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.043 g; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.043 g; $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.045 g; $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.037 g; $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.044 g) en 10 mL. La disolución incolora transparente resultante se trata con NaOH hasta pH 4.5-5 con agitación constante y se deja reposar a temperatura ambiente. Tras 1-2 días, se aíslan cristales aciculares blancos de **LamtpO**, **NdmtpO**, **EumtpO**, **GdmtpO**, **TbmtpO** y **DymtpO** y rosados en el caso de **ErmtPO**, aptos para su análisis por difracción de rayos X en monocristal. Los datos de análisis elemental de estos complejos se indican en la tabla 3.21.

Tabla 3.21. *Análisis elemental de los complejos con iones lantánidos trivalentes.*

	Fórmula	C	N	H
		% (exp./teo.)		
LamtpO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{LaN}_{12}\text{O}_{18}$	24.76/25.24	19.23/19.62	5.95/5.29
NdmtpO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{NdN}_{12}\text{O}_{18}$	25.88/25.08	20.20/19.50	5.16/5.26
EumtpO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{EuN}_{12}\text{O}_{18}$	25.54/24.86	19.58/19.33	4.95/5.21
GdmtpO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{GdN}_{12}\text{O}_{18}$	24.56/24.71	18.99/19.21	4.75/5.18
TbmtpO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{Tb}$	24.71/24.66	18.96/19.17	5.08/5.17
DymtpO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{DyN}_{12}\text{O}_{18}$	24.79/24.56	19.06/19.10	5.04/5.15
ErmtPO	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{ErN}_{12}\text{O}_{18}$	24.91/24.43	19.26/18.99	5.11/5.12

3.3.2. Descripción estructural

Los siete complejos aislados son isoestructurales y, en ellos, el derivado HmtpO actúa como ligando aniónico (mtpO⁻). En la tabla 3.22, se recogen los datos cristalográficos de resolución y refinamiento de la estructura de cuatro de estos compuestos (**LamtpO**, **GdmtpO**, **DymtpO** y **ErmtPO**). En los otros tres compuestos sólo

se han determinado los parámetros de su celdilla unidad para confirmar que son isoestructurales con los anteriores (tabla 3.23).

Tabla 3.22. Datos cristalográficos de los compuestos *LamtpO*, *GdmtpO*, *DymtpO* y *ErmtpO*.

	LamtpO	GdmtpO	DymtpO	ErmtpO
Fórmula	C ₁₈ H ₄₅ LaN ₁₂ O ₁₈	C ₁₈ H ₄₅ GdN ₁₂ O ₁₈	C ₁₈ H ₄₅ DyN ₁₂ O ₁₈	C ₁₈ H ₄₅ ErN ₁₂ O ₁₈
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	856.57	874.91	880.16	884.92
Sistema cristalino	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	<i>P</i> -62 <i>c</i>	<i>P</i> -62 <i>c</i>	<i>P</i> -62 <i>c</i>	<i>P</i> -62 <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	17.0650(5)	16.916(5)	16.8831(15)	16.8430(10)
<i>b</i> (Å)	17.0650(5)	16.916(5)	16.8831(15)	16.8430(10)
<i>c</i> (Å)	6.8810(5)	6.783(5)	6.7549(18)	6.7280(4)
α (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
γ (°)	120.00	120.00	120.00	120.00
<i>V</i> (Å ³)	1735.38(15)	1680.9(14)	1667.5(5)	1652.93(14)
<i>Z</i>	2	2	2	2
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.639	1.729	1.753	1.778
Color	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Rosa claro
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	1.320	2.065	2.334	2.632
Rango θ (°)	1.38 – 23.68	1.39 - 28.20	1.39 - 28.00	1.40 – 24.08
Reflex. medidas	14184	19149	10036	14395
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0394	0.1030	0.0525	0.0396
GOF en <i>F</i> ²	1.204	1.273	1.204	1.126
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0314	0.0376	0.0293	0.0160
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0917	0.0716	0.0602	0.0385

Tabla 3.23. Fórmula, peso molecular y parámetros de la celdilla unidad de los compuestos *NdmtpO*, *EumtpO* y *TbmtpO*.

	NdmtpO	EumtpO	TbmtpO
Fórmula	C ₁₈ H ₄₅ N ₁₂ NdO ₁₈	C ₁₈ H ₄₅ EuN ₁₂ O ₁₈	C ₁₈ H ₄₅ N ₁₂ O ₁₈ Tb
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	861.86	869.58	876.54
Sistema cristalino	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	<i>P</i> -62 <i>c</i>	<i>P</i> -62 <i>c</i>	<i>P</i> -62 <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	16.9905(20)	16.9375(20)	16.9278(51)
<i>b</i> (Å)	16.9905(20)	16.9375(20)	16.9278(51)
<i>c</i> (Å)	6.8467(10)	6.8043(12)	6.8030(15)
<i>α</i> (°)	90.0000	90.0000	90.0000
<i>β</i> (°)	90.0000	90.0000	90.0000
<i>γ</i> (°)	120.0000	120.0000	120.0000
<i>V</i> (Å ³)	1711.672(372)	1690.494(397)	1688.221(432)

Los compuestos **LnmtpO** cristalizan en el sistema hexagonal (grupo *P*-62*c*) y su estructura cristalina consiste en especies monoméricas neutras [Ln(mtpO)₃(H₂O)₆] en las que el ión lantánido presenta un entorno de coordinación LnO₉ con geometría prismática trigonal triapuntada (figura 3.50). De los nueve átomos de oxígeno coordinados al ión, tres pertenecen a los ligandos mtpO⁻, que se coordinan de forma O7-monodentada, y seis a sendas moléculas de agua. El modo de coordinación del ligando puede explicarse por la gran afinidad que presentan los iones lantánidos por átomos dadores duros como el oxígeno. Estos complejos presentan un plano de simetría definido por los anillos de los tres ligandos mtpO⁻ y un eje ternario perpendicular a dicho plano que atraviesa el ión lantánido (figura 3.50). Las distancias de enlace Ln-O71 varían según el ión lantánido entre 2.42 y 2.48 Å y entre 2.36 y 2.49 para Ln-OW (tabla 3.24).

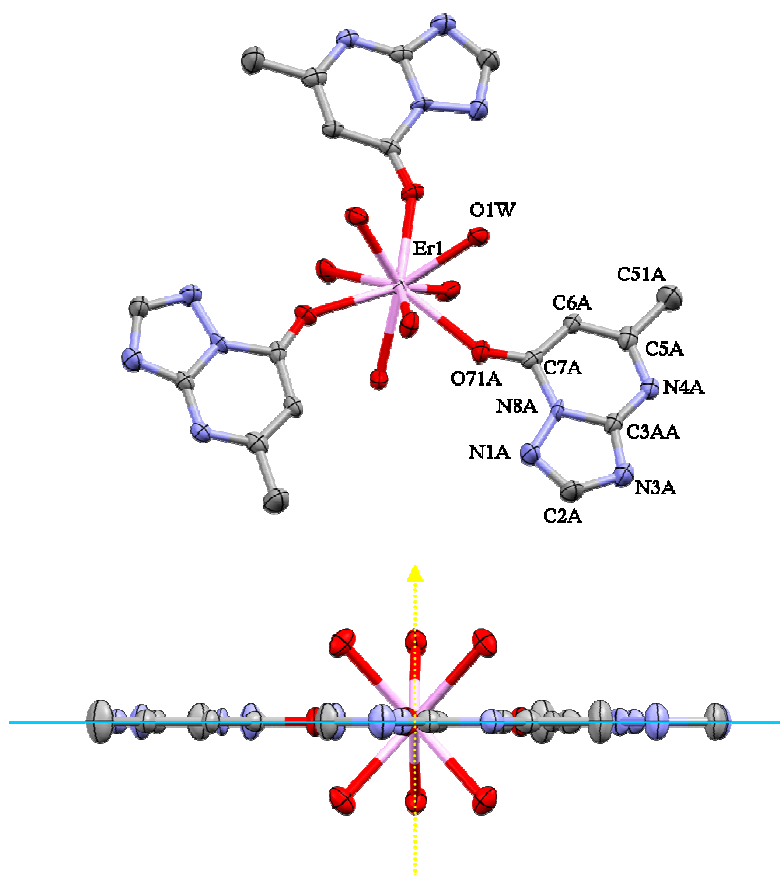


Figura 3.50. Arriba, entorno de coordinación del ión Ln(III) en los compuestos *LnmtpO* (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad). Abajo, elementos de simetría del complejo en los compuestos *LnmtpO*.

Fuera de la esfera de coordinación, cada complejo posee nueve moléculas de agua de cristalización que dan lugar a un entramado supramolecular muy complicado de enlaces de hidrógeno que se extiende en las tres direcciones del espacio. En estas interacciones también participan las moléculas de agua coordinadas y los átomos N1, N3 y N4 de los ligandos mtpO⁻. Por otro lado, los anillos aromáticos mtpO⁻ de las especies vecinas se encuentran paralelos entre sí y apilados mediante fuertes interacciones de π -stacking a una distancia media de 3.37 Å (figura 3.51). El empaquetamiento de la estructura deja canales aproximadamente hexagonales a lo largo del eje *c*, como se puede observar en la figura 3.52. En el interior de dichos huecos, se alojan las moléculas de agua

de cristalización formando agrupaciones o *clusters* a través de enlaces de hidrógeno (figura 3.53). Dichas agrupaciones de agua se propagan a lo largo de la dirección del canal, el eje *c*, dejando un característico perfil hexagonal casi perfecto. Las agrupaciones de moléculas de agua embebidas en matrices de naturaleza diversa han sido ampliamente estudiadas desde un punto de vista experimental y teórico por parte de numerosos autores, ya que esta estructuración del agua puede jugar un papel importante en la estructura y función del sistema huésped.⁷¹ Éste podría ser el caso de la estructura de los complejos **LnmtpO**, cuyo empaquetamiento parece estar determinado por la formación de estas agrupaciones de moléculas de agua.

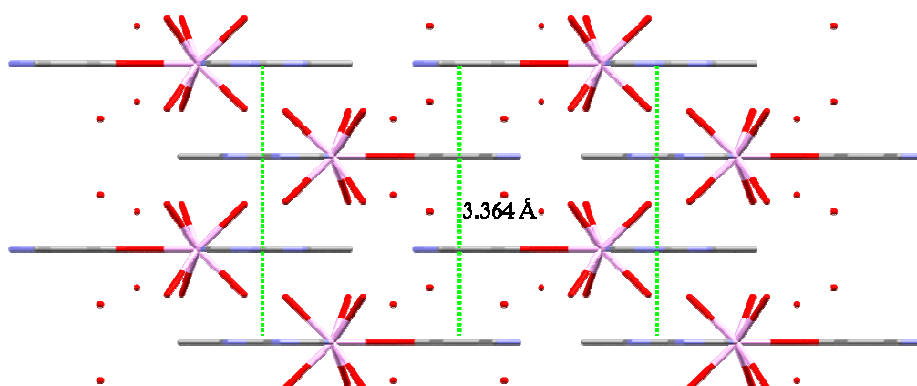


Figura 3.51. *Empaquetamiento cristalino a lo largo del eje a en el compuesto ErmtPO.*

⁷¹ (a) Xantheas, S.S. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7523. (b) Xantheas, S.S. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 4505. (c) Xantheas, S.S.; Dunning, Jr.T.H. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8774. (a) Infantes, L.; Motherwell, S. *CrystEngComm* **2002**, 4, 454. (b) Infantes, L. Chisholm, J.; Motherwell, S. *CrystEngComm* **2003**, 5, 480.

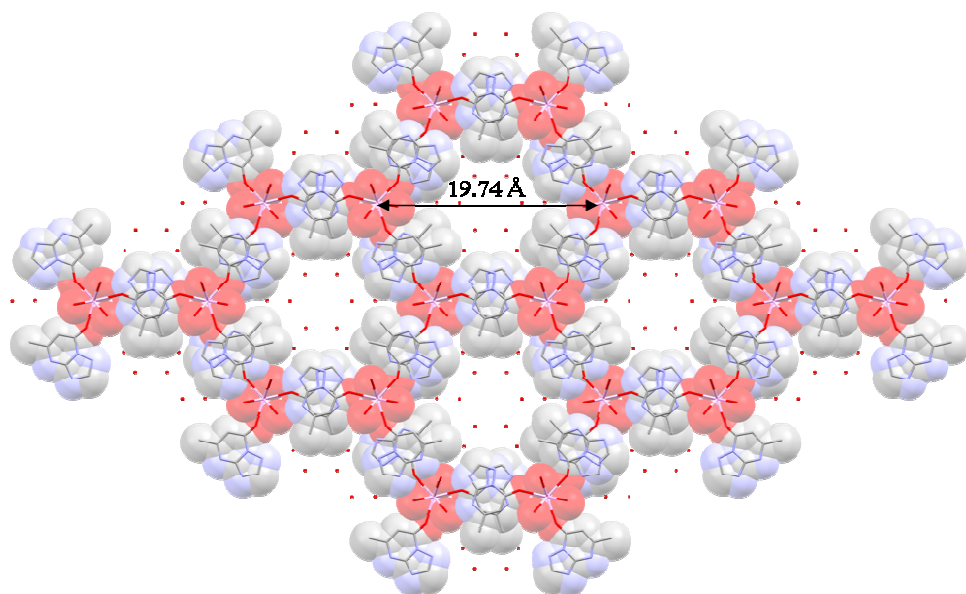


Figura 3.52. Representación con radios de van der Waals del empaquetamiento de las entidades discretas de *ErntpO* a lo largo del eje *c*, donde se aprecia la construcción de canales en los que se alojan las moléculas de agua de cristalización y los enlaces de hidrógeno que forman.

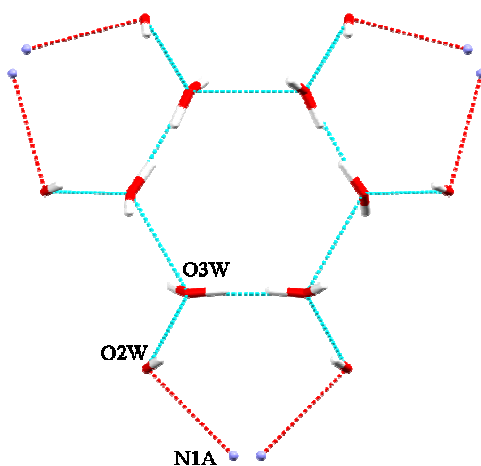


Figura 3.53. Perspectiva en dirección del eje *c* de las agrupaciones de moléculas de agua que se originan en los canales de la estructura cristalina de los compuestos *LnmtpO*.

Tabla 3.24. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de los compuestos *LnmtpO*.

	LamtpO	GdmtpO	DymtpO	ErmtpO
Distancias (Å)				
Ln-O71A	2.484(7)	2.489(5)	2.482(4)	2.470(3)
Ln-O1W	2.413(4)	2.426(4)	2.391(3)	2.360(2)
Ángulos (°)				
O1W-Ln-O71A	67.30(13)	67.29(11)	67.09(9)	67.03(6)
	70.63(14)	70.54(10)	70.72(9)	70.61(6)
	135.85(11)	135.99(10)	136.01(8)	136.24(6)
O71A-Ln-O71A	120.0	120.0	120.0	120.0
O1W-Ln-O1W	76.92(17)	77.14(15)	77.18(12)	77.53(9)
	88.2(2)	87.9(2)	87.86(16)	87.39(11)
	137.91(8)	137.81(7)	137.79(6)	137.62(4)
Enlaces de H (Å)				
N3A...O1W	3.018	2.974	2.975	2.990
N4A...O1W	2.942	2.933	2.943	2.937
O2W...O3W	2.845	2.804	2.790	2.793
O2W...N1A	2.862	2.819	2.854	2.823
O3W...O3W	2.784	2.738	2.732	2.771
	2.790	2.781	2.778	2.726
	2.829	2.793	2.784	2.777

3.3.3. Caracterización espectroscópica y térmica

3.3.3.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros IR de esta serie isoestructural de complejos con iones lantánidos son prácticamente idénticos entre sí, excepto el del compuesto **NdmtpO**, que es ligeramente diferente entre 1700 y 1600 cm^{-1} . El derivado HmtpO se encuentra en todos ellos en su forma aniónica mtpO⁻, como lo pone de manifiesto la presencia de dos o tres bandas de absorción en la zona 1700-1500 cm^{-1} , bien definidas y desplazadas a menor frecuencia con respecto al espectro IR del HmtpO libre. Estas bandas se pueden asignar a una combinación de los modos de vibración de tensión del enlace C=O, del anillo pirimidínico y del anillo triazólico ($\nu_{\text{C=O}} + \nu_{\text{pym}} + \nu_{\text{trz}}$).⁴⁶

En los espectros IR de los complejos **LnmtpO**, las tres bandas intensas del anión **mtpO⁻** aparecen a 1677, 1620 y 1530 cm^{-1} (figura 3.54). También presentan una banda ancha e intensa en torno a 3350 cm^{-1} , característica de la vibración de tensión de los enlaces O-H de las moléculas de agua presentes en los mismos. En la figura 3.53, se compara el espectro IR de uno de los complejos **LnmtpO** con el del ligando neutro **HmtpO**.

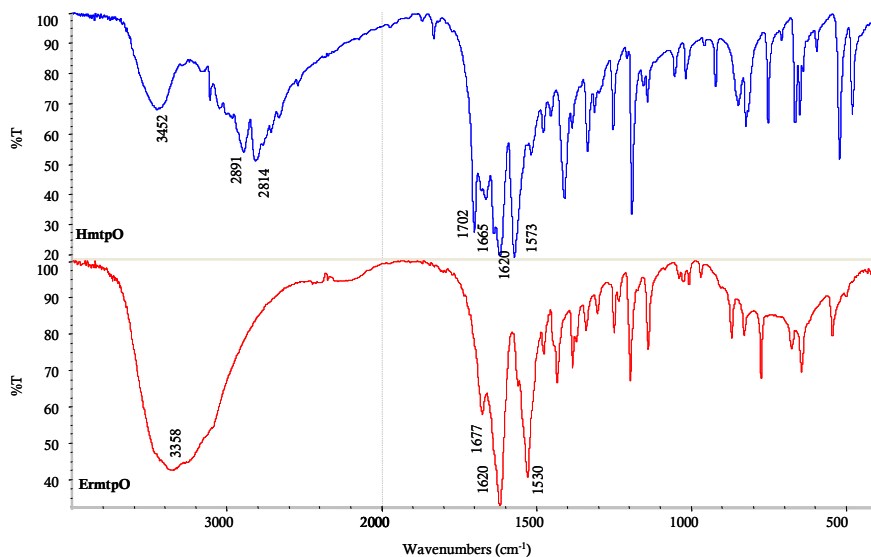


Figura 3.54. Espectros IR del ligando **HmtpO** y del compuesto **ErmtPO**.

3.3.3.2. Análisis térmico (TG y DSC)

Como cabría esperar, los diagramas de TG y DSC de esta serie de complejos son muy similares entre sí. La descomposición térmica de todos los compuestos comienza con un proceso de deshidratación en una única etapa, en el intervalo de temperatura 40-100 °C, en la que se pierden conjuntamente las moléculas de agua coordinadas y de cristalización. La entalpía ΔH media asociada a la pérdida de cada molécula de agua es relativamente baja y oscila entre -4 kJ mol^{-1} para **ErmtPO** y -42 kJ mol^{-1} para **DymtpO**. Una vez deshidratados, los complejos son estables térmicamente hasta 300-380 °C, temperatura a la que comienza la pirólisis orgánica, que tiene lugar en dos o tres etapas poco diferenciadas. Como residuo de la pirólisis siempre queda el correspondiente óxido lantánido (Ln_2O_3). Como se observa en la tabla 3.25, los residuos experimentales

obtenidos son siempre superiores a los calculados; estas diferencias podrían deberse a la coexistencia de Ln_2O_3 y $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$, ya que estos carbonatos son estables a altas temperaturas.⁷²

Tabla 3.25. Datos de deshidratación y de pirólisis de los compuestos con lantánidos $\text{Ln}(\text{III})$ y derivados triazolopirimidínicos.

	Intervalo T deshidr. (°C) (% exp./teo.)	Pico T deshidr. (°C)	$-\Delta\text{H}$ deshidr. (kJ/mol H_2O)	Intervalo pirólisis	Residuo ^c (% exp./teo.)
LamtpO	50-180 (27.2/31.5)	60	19.5	360-700	La_2O_3 (21.6/19.0)
NdmtpO	50-200 (28.5/31.3)	71	6	350-600	Nd_2O_3 (23.3/19.5)
EumtpO	40-180 (25.5 ^a /31.0)	70	11	300-600	Eu_2O_3 (26.5/20.2)
GdmtpO	40-300 (30.1/30.8)	73	5	300-680	Gd_2O_3 (23.0/20.7)
TbmtpO	50-200 (29.5/30.8)	54	29	350-560	Tb_2O_3 (24.1/20.9)
DymtpO	50-300 (29.7/30.7)	66	42	360-650	Dy_2O_3 (22.5/21.2)
ErmtpO	40-300 (27.4/30.5)	69	4	380- >950	Er_2O_3 (20.2 ^b /21.6)

^a El compuesto pierde agua a temperatura inferior a la de comienzo de la medida.

^b La pirólisis no finaliza.

^c Como se indicó en el texto, en todos los casos el residuo está compuesto por una mezcla del óxido y el carbonato correspondiente; sin embargo, el porcentaje calculado se refiere sólo al óxido.

⁷² (a) Foger, K; Hoang, M.; Turney, T.W. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 77. (b) Trikhal, A.K.; Kaur, S.; Sodhi, G.S. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, 61, 151. (c) Sharov, V.A.; Bezdenezhnykh, G.V. *Russ. Chem. Rev.* **1981**, 50, 630.

CAPÍTULO 4

COMPLEJOS METÁLICOS

CON 1,2,4-TRIAZOLO[1,5-*A*]PIRIMIDINAS

Y ESPACIADORES N-DADORES

4.1. Los ligandos espaciadores N-dadores

Un método clásico para obtener compuestos metalorgánicos polinucleares con dimensionalidad variable consiste en la introducción de ligandos espaciadores en la síntesis de dichos compuestos. Si se combina en una misma estructura molecular la presencia de un ligando 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínico con la de un ligando auxiliar con capacidad de conectar dos o más centros metálicos, se favorecería la obtención de estructuras extendidas en el espacio con dimensionalidad mayor a la del correspondiente complejo binario, y además conseguiríamos una variedad más amplia tanto en la estructura como en las propiedades de los compuestos aislados. Por otro lado, la presencia de un ligando auxiliar puede modificar, en algunos casos, el comportamiento coordinante del ligando triazolopirimidínico.

Existe un gran número de ligandos orgánicos con una gran capacidad para actuar como puentes intermetálicos a través de sus átomos dadores (N, O ó S), siendo muchos de ellos capaces también de transmitir interacciones de diversa índole (magnéticas, conductoras, etc.) entre los centros metálicos a través de sus esqueletos moleculares. Dichos ligandos se convierten en bloques de construcción de gran utilidad para diseñar y construir polímeros de coordinación de topologías muy diversas.

Con este objetivo, se han seleccionado tres ligandos N-dadores: 1,3-propanodiamina, 2,2'-bipirimidina y 4,7-fenantrolina, cuyas estructuras moleculares y acrónimos se indican en la figura 4.1. Como veremos más adelante, la distinta naturaleza de las estructuras moleculares de estos ligandos condicionará las características estructurales de los nuevos complejos.

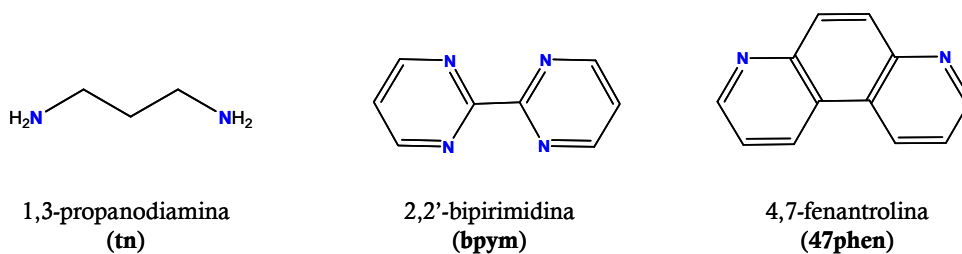


Figura 4.1. Estructuras moleculares de los ligandos espaciadores N-dadores utilizados y los acrónimos comúnmente empleados en la bibliografía.

En este capítulo, se recogen los resultados obtenidos cuando se utilizan estos ligandos nitrogenados auxiliares para preparar nuevos complejos ternarios de derivados 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidínicos, y se analiza si los ligandos auxiliares afectan al comportamiento coordinante del derivado triazolopirimidínico, y a la estructura y propiedades del compuesto, y cómo es esa influencia.

En total se han sintetizado y caracterizado 13 nuevos compuestos ternarios, dos de ellos polimorfos entre sí. Sus fórmulas moleculares y acrónimos se indican a continuación:

$[\text{Cu}(\text{dntp})_2(\text{tn})_2](\text{ClO}_4)_2$	Cudntp-tn
$[\text{Ni}(\text{mtpO})_2(\text{tn})_2]$ (dos polimorfos: A y B)	NimtpO-tnA
	NimtpO-tnB
$[\text{Cu}(\text{mtpO})(\text{tn})_2](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$	CumtpO-tn
$[\text{Cu}(\text{HmtpO})_2(\text{tn})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HmtpO} \cdot 2\text{tn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CuHmtpO-tn
$^1_\infty \{ [\text{Zn}(7\text{atp})(\mu\text{-tn})](\text{ClO}_4) \}$	Zn7atp-tn
$[\text{Cu}_2(\text{tp})_2(\text{bpym})_2(\mu\text{-bpym})](\text{ClO}_4)_2(\text{ClO}_4)_2$	Cutp-bpym
$[\text{Cd}(\text{tp})(\text{bpym})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$	Cdtp-bpym
$[\text{Cu}(\text{dntp})_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cudntp-bpym
$^1_\infty \{ [\text{Cd}(\text{dntp})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-bpym})_2\text{Cd}(\text{dntp})_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{dntp} \cdot \text{H}_2\text{O} \}$	Cddntp-bpym
$[\text{Zn}_2(7\text{atp})_4(\mu\text{-bpym})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2(7\text{atp})$	Zn7atp-bpym
$[\text{Co}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2(47\text{phen})_2$	Codntp-47phen
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-7atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_4(47\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_9$	Cu7atp-47phen

4.2. Síntesis

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de estos complejos fueron adquiridos comercialmente y empleados sin mayor purificación. A continuación, se describe el procedimiento seguido para la preparación de cada uno de los complejos incluidos en el presente capítulo.

▪ **Cudmtp-tn**

Sobre 30 mL de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0.370 g) y dmtp (2 mmol, 0.296 g), se adiciona lentamente 1,3-propanodiamina 99% (4 mmol, 0.34 mL), tornando la disolución desde color verde a violeta. Ésta se mantiene a reflujo durante una hora y, después de unas tres semanas a temperatura ambiente, se recogen cristales aciculares azul oscuro de **Cudmtp-tn**.

▪ **NimtpO-tnA y NimtpO-tnB (polimorfos)**

Sobre 30 mL de una disolución acuosa de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.145 g) y HmtpO (1 mmol, 0.150 g), se adiciona lentamente 1,3-propanodiamina 99% (10 mmol, 0.84 mL) cambiando el color de la disolución de verde a violeta. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante media hora y, después de dos semanas a temperatura ambiente, se aíslan cristales de color violeta de **NimtpO-tnA**.

Cuando se añade 1 mmol de 1,3-propanodiamina en lugar de 10 mmol, sobre una disolución que contiene perclorato de Ni(II) y HmtpO en las mismas cantidades que para el complejo **NimtpO-tnA** y siguiendo también el mismo procedimiento, se forma instantáneamente un precipitado violeta de composición $\text{Ni}(\text{mtpO})_2(\text{tn})(\text{H}_2\text{O})$. Después de 3-4 semanas, cuando la disolución llega casi a sequedad, se recogen una cantidad ínfima de cristales violetas de **NimtpO-tnB**. La escasa cantidad de este último compuesto y la baja reproducibilidad de su obtención han sido la razón por la que, hasta el momento, sólo se ha caracterizado mediante IR y difracción de rayos X en monocristal.

▪ **CumtpO-tn y CuHmtpO-tn**

Sobre 40 mL de una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol, 0.370 g) y HmtpO (2 mmol, 0.307 g), se adiciona lentamente 1,3-propanodiamina 99% (4 mmol, 0.34 mL). Instantáneamente, aparece un precipitado verde que desaparece a medida que continúa la adición, y la disolución transparente de color verde pasa a tener color violeta.

Ésta se mantiene a reflujo durante una hora y se deja reposar a temperatura ambiente. Dos semanas después, se recogen cristales aciculares azul oscuro de **CumtpO-tn** y, una semana más tarde, cristales también azul oscuro de **CuHmtpO-tn** pero con morfología ligeramente diferente a los primeros.

▪ **Zn7atp-tn**

Sobre 15 mL de una disolución acuosa que contiene 0.2 mmol de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (0.074 g) y 0.4 mmol de 7atp (0.054 g), se adiciona lentamente 1,3-propanodiamina 99% (0.8 mmol, 0.07 mL). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante media hora y después se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 2-3 horas, se forman pequeños cristales de color amarillo de **Zn7atp-tn**, junto a una pequeña cantidad de cristales de color naranja de ligando 7atp, que se filtran a vacío y se separan.

▪ **Cutp-bpym y Cdtp-bpym**

En 20 mL de una mezcla etanol-agua (1:2), se disuelven 0.4 mmol de la sal metálica correspondiente ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.148 g; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.124 g), tp (0.8 mmol, 0.096 g) y 2,2'-bipirimidina (0.8 mmol, 0.126 g para **Cutp-bpym**; 0.4 mmol, 0.065 g para **Cdtp-bpym**). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante una hora y tras 5-10 días evaporando a temperatura ambiente, se recogen de las respectivas disoluciones cristales azules de **Cutp-bpym** y amarillos de **Cdtp-bpym**.

▪ **Cudmtp-bpym y Cddmtp-bpym**

En 20 mL de una mezcla etanol-agua (1:2), se disuelven 0.4 mmol de la sal metálica correspondiente ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.148 g; $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.124 g), dmtp (0.8 mmol, 0.118 g) y 2,2'-bipirimidina (0.4 mmol, 0.065 g). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante una hora y tras 5-10 días evaporando a temperatura ambiente, se recogen de las respectivas disoluciones, cristales azules de **Cudmtp-bpym** y cristales de color amarillo pálido de **Cddmtp-bpym**.

▪ **Zn7atp-bpym**

En 20 mL de una mezcla etanol-agua (1:2), se disuelven 0.15 mmol de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.056 g), 0.3 mmol de 7atp (0.040 g) y 0.15 mmol de 2,2'-bipirimidina (0.024 g). La mezcla se agita a 80 °C durante 30 min. y después de 5 días en reposo a temperatura ambiente, se aíslan cristales prismáticos amarillos de **Zn7atp-bpym**.

▪ **Codmtp-47phen**

Sobre una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol, 0.146 g, 5 mL), se adiciona una de ligando dmtp (0.8 mmol, 0.121 g, 5 mL) y otra de 47phen (0.4 mmol, 0.073 g, 5 mL). La mezcla se mantiene en reflujo durante una hora y tras una semana evaporando a temperatura ambiente, se recogen cristales de **Codmtp-47phen** de color naranja.

▪ **Cu7atp-47phen**

Sobre una disolución acuosa de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol, 0.146 g, 5 mL), se adicionan dos disoluciones también acuosas de los ligandos 7atp (0.2 mmol, 0.121 g, 5 mL) y 47phen (0.2 mmol, 0.073 g, 5 mL). La mezcla se somete a reflujo durante media hora, y tras una semana evaporando a temperatura ambiente, se recogen cristales prismáticos de **Cu7atp-47phen** de color verde.

En la tabla 4.1, se recogen los datos de análisis elemental de cada uno de los complejos sintetizados.

Tabla 4.1. *Análisis elemental de los complejos metálicos con 1,2,4-triazolo[1,5-a]pirimidinas y ligandos espaciadores N-dadores.*

	Fórmula	C N H		
		% (exp./teo.)		
Cudmtp-tn	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}\text{O}_8$	34.28/33.97	23.63/23.77	5.75/5.13
NimtpO-tnA	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_{12}\text{NiO}_2$	42.53/42.79	33.90/33.27	6.74/5.98
CumtpO-tn	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ClCuN}_8\text{O}_{5.5}$	31.04/30.70	24.53/23.87	5.38/5.58
CuHmtpO-tn	$\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{CuN}_{24}\text{O}_{14}$	35.99/36.17	28.37/28.12	6.97/5.73
Zn7atp-tn	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_7\text{O}_4\text{Zn}$	26.53/25.75	26.13/26.28	4.37/3.78
Cutp-bpym	$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{20}\text{O}_{16}$	33.03/32.94	22.53/22.60	2.12/2.11
Cdtp-bpym	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CdCl}_2\text{N}_{12}\text{O}_9$	33.01/32.94	22.02/21.95	2.48/2.37
Cudmtp-bpym	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}\text{O}_{11}$	33.73/34.27	21.92/21.80	3.59/3.66
Cddmtp-bpym	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Cd}_2\text{Cl}_4\text{N}_{24}\text{O}_{18}$	33.67/33.71	21.26/21.44	3.14/3.09
Zn7atp-bpym	$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{N}_{34}\text{O}_{20}\text{Zn}_2$	28.83/29.08	29.70/30.34	2.82/2.92
Codmtp-47phen	$\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{CoN}_{12}\text{O}_{12}$	46.25/46.26	17.12/17.04	4.41/4.09
Cu7atp-47phen	$\text{C}_{68}\text{H}_{74}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{28}\text{O}_{27}$	41.16/40.79	19.76/19.59	3.76/3.82

4.3. Descripción estructural

Todos los complejos se aislaron en forma monocristal y sus estructuras cristalinas se determinaron por difracción de rayos X. La descripción estructural de los mismos se ha dividido en tres apartados, según el ligando auxiliar empleado: tn, bpym y 47phen.

4.3.1. Complejos con 1,3-propanodiamina (tn)

Utilizando la diamina alifática 1,3-propanodiamina, se han obtenido los complejos mononucleares **CumtpO-tn**, **CuHmtpO-tn** y **Cudmtp-tn** y los polimorfos **NimtpO-tnA** y **NimtpO-tnB**, además del complejo polinuclear **Zn7atp-tn**. Los datos cristalográficos de las estructuras de dichos compuestos se encuentran recogidos en las tablas 4.2 y 4.3.

Tabla 4.2. Datos cristalográficos de los compuestos **Cudmtp-tn**, **NimtpO-A** y **NimtpO-tnB**.

	Cudmtp-tn	NimtpO-tnA	NimtpO-tnB
Fórmula	C ₂₀ H ₃₆ Cl ₂ CuN ₁₂ O ₈	C ₁₈ H ₃₀ N ₁₂ NiO ₂	C ₁₈ H ₃₀ N ₁₂ NiO ₂
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	707.05	505.25	505.25
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.0816(5)	8.841(5)	9.1952(6)
<i>b</i> (Å)	8.2729(5)	8.667(5)	10.0364(6)
<i>c</i> (Å)	12.4711(8)	15.481(5)	13.0833(8)
α (°)	94.457(1)	90.00	78.240(1)
β (°)	99.007(1)	102.462(5)	75.027(1)
γ (°)	111.190(1)	90.00	77.782(1)
<i>V</i> (Å ³)	759.62(8)	1158.30(10)	1125.69(12)
<i>Z</i>	1	2	2
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.546	1.449	1.491
Color	Violeta	Violeta	Violeta
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	0.766	0.880	0.905
Rango θ (°)	1.67 - 28.23	2.45 - 28.24	1.63 - 28.31
Reflex. medidas	8820	7061	13146
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0204	0.0220	0.0222
GOF en <i>F</i> ²	1.077	0.841	1.078
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0378	0.0323	0.0340
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.1154	0.0886	0.0816

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de los compuestos **CumtpO-tn**, **CuHmtpO-tn** y **Zn7atp-tn**.

	CumtpO-tn	CuHmtpO-tn	Zn7atp-tn
Fórmula	C ₁₂ H ₂₆ ClCuN ₈ O _{5.5}	C ₃₆ H ₆₈ CuCl ₂ N ₂₄ O ₁₄	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₁₄ O ₈ Zn ₂
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	469.40	597.79	746.16
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	14.9583(9)	32.862(5)	9.018(5)
<i>b</i> (Å)	19.8392(12)	7.107(5)	12.357(5)
<i>c</i> (Å)	14.5068(9)	23.247(5)	13.105(5)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	68.762(5)
<i>β</i> (°)	107.401(1)	104.645(5)	88.860(5)
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	88.401(5)
<i>V</i> (Å ³)	4108.0(4)	5253(4)	1360.60(11)
<i>Z</i>	8	4	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.518	1.512	1.821
Color	Azul oscuro	Azul oscuro	Amarillo
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.236	0.603	2.030
Rango <i>θ</i> (°)	1.76 - 28.33	1.81 - 28.29	1.67 - 21.96
Reflex. medidas	25788	16091	3310
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0259	0.0344	0.0000
GOF en <i>F</i> ²	1.150	1.033	1.061
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0695	0.0972	0.0927
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1706	0.2604	0.1925

La estructura del complejo mononuclear **Cudmtp-tn** está constituida por un complejo catiónico de Cu(II) y dos aniones perclorato que compensan la carga del complejo. Como se observa en la figura 4.2, el ión Cu(II) está coordinado a dos moléculas de 1,3-propanodiamina y a dos ligandos dmtp a larga distancia, resultando una geometría de coordinación octaédrica muy distorsionada axialmente (4+2) con ángulos *cis* N_{tn}-Cu-N_{tn} que oscilan entre 88.44° y 91.56°. Las moléculas de dmtp interaccionan a una distancia de 2.757 Å con el ión metálico a través de N3. Un centro de inversión localizado en el ión metálico relaciona los ligandos dmtp y los de tn entre sí. En la tabla 4.4, se recogen las distancias y ángulos de enlaces más relevantes en este compuesto.

La estructura del complejo se estabiliza por la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares en los que participan los átomos de nitrógeno de la 1,3-propanodiamina y uno de los átomos de oxígeno de los aniones perclorato (figura 4.2).

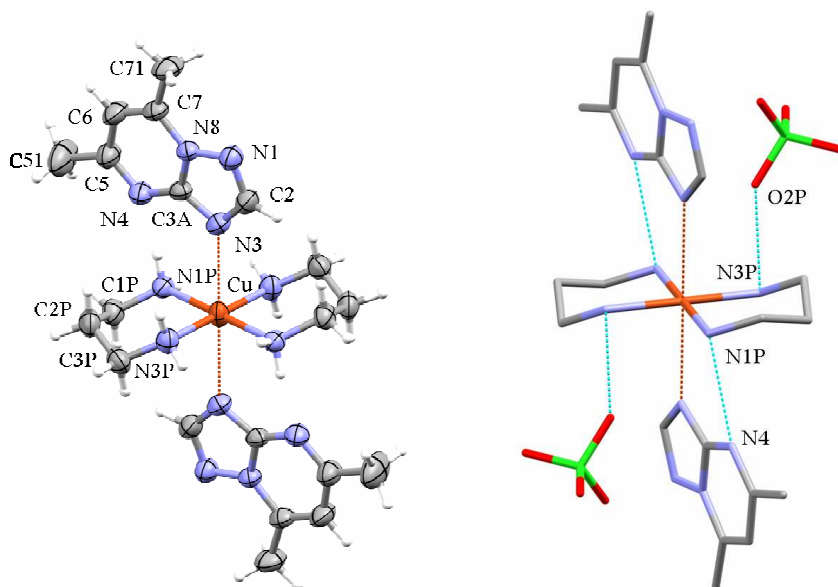


Figura 4.2. A la izquierda, entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto *Cudmtp-tn* (elipsoides al 50% de probabilidad). A la derecha, formación de enlaces de hidrógeno en dicho compuesto.

En el caso del compuesto **NimtpO-tn**, nos encontramos con un peculiar ejemplo de polimorfismo. Por todos es sabido que el polimorfismo es un fenómeno del que se conoce un número relativamente escaso de ejemplos en el campo de la química de la coordinación; esto puede deberse a que ha estado relegado a un segundo plano por parte de muchos químicos sintéticos, más centrados en la reactividad y el comportamiento de los ligandos y complejos obtenidos. El descubrimiento de la formación de dos polimorfos (**NimtpO-tnA** -polimorfo A- y **NimtpO-tnB** -polimorfo B-) para el compuesto **NimtpO-tn** se llevó a cabo de forma fortuita, con sólo variar la proporción Ni:tn en el medio de reacción. El primero parece ser el más estable ya que se obtiene con un rendimiento mucho mayor que el segundo y su obtención es muy reproducible, a diferencia de lo que ocurre con el polimorfo B, cuya obtención no se ha logrado repetir hasta el momento. Y es

que, según Dunitz y col.,⁷³ la obtención de un polimorfo concreto bajo condiciones controladas y reproducibles suele ser extremadamente difícil.

Ambos compuestos consisten en unidades mononucleares de Ni(II), en las cuales el entorno del ión es octaédrico de tipo NiN₆ (figuras 4.3 y 4.4), y está constituido por dos ligandos HmtpO en forma aniónica (mtpO⁻) N3-monodentados que ocupan las posiciones axiales y dos moléculas de 1,3-propanodiamina coordinadas en forma N,N'-quelato bidentada en las posiciones ecuatoriales. Sin embargo, la primera diferencia que encontramos entre los dos polimorfos es que, mientras en el polimorfo A todas las unidades mononucleares son equivalentes, en el polimorfo B coexisten dos tipos cristalográficamente no equivalentes: Ni1 y Ni2 (figuras 4.3 y 4.4). En la tabla 4.4, se recogen las distancias y ángulos de enlaces más significativos de los entornos de coordinación presentes en ambos polimorfos.

Por otra parte, la simetría del polimorfo A es mayor que la de B, puesto que en A los ligandos mtpO⁻ y tn están relacionados mediante un centro de inversión localizado en el ión metálico.

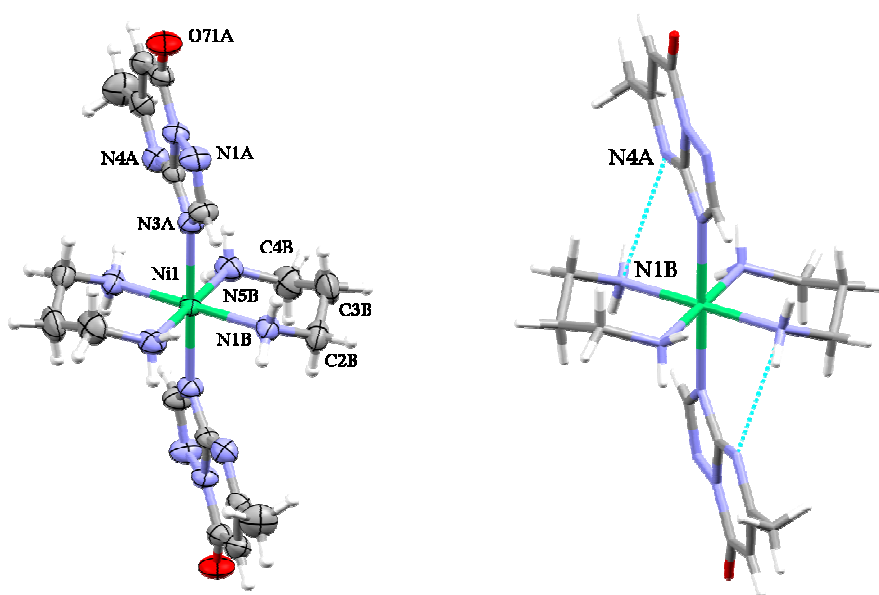


Figura 4.3. Entorno de coordinación del ión Ni(II) en el compuesto *NimpO-tnA* (elipsoides al 50% de probabilidad) y enlaces de hidrógeno.

⁷³ Dunitz, J.D.; Bernstein, J. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 193.

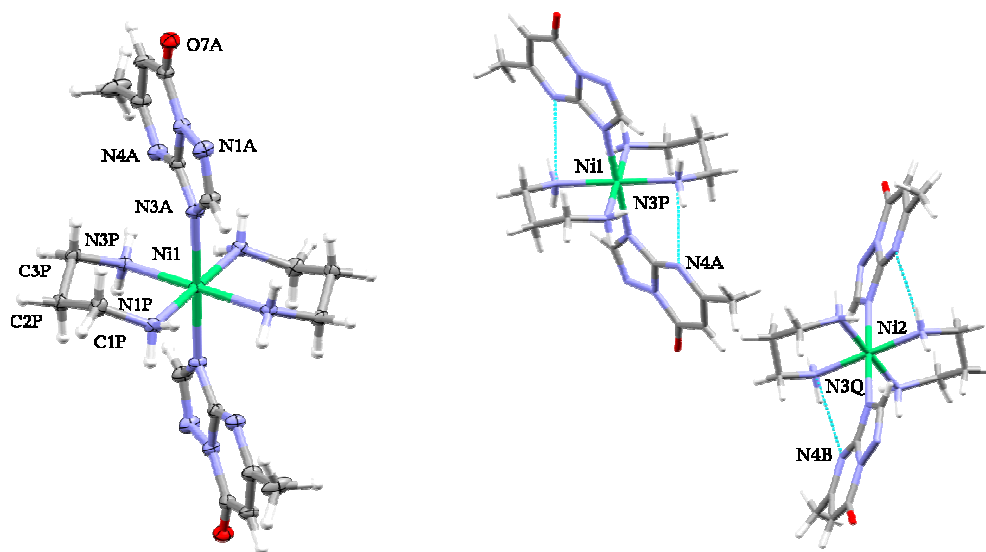


Figura 4.4. Entorno de coordinación del ión Ni(II) en el compuesto *NimpO-tnB* (elipsoides al 50% de probabilidad) y enlaces de hidrógeno.

En estas estructuras también se forman enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los N4 de los ligandos mtpO y uno de los átomos de nitrógeno del ligando tn, tal y como se observa en las figuras para ambos compuestos. La forma más ilustrativa de mostrar el polimorfismo del compuesto *NimpO-tn* es a través de los empaquetamientos cristalinos de los polimorfos A y B, ambos representados en la figura 4.5, en la cual se aprecia también la diferencia en la geometría y tamaño de sus celdillas unidad.

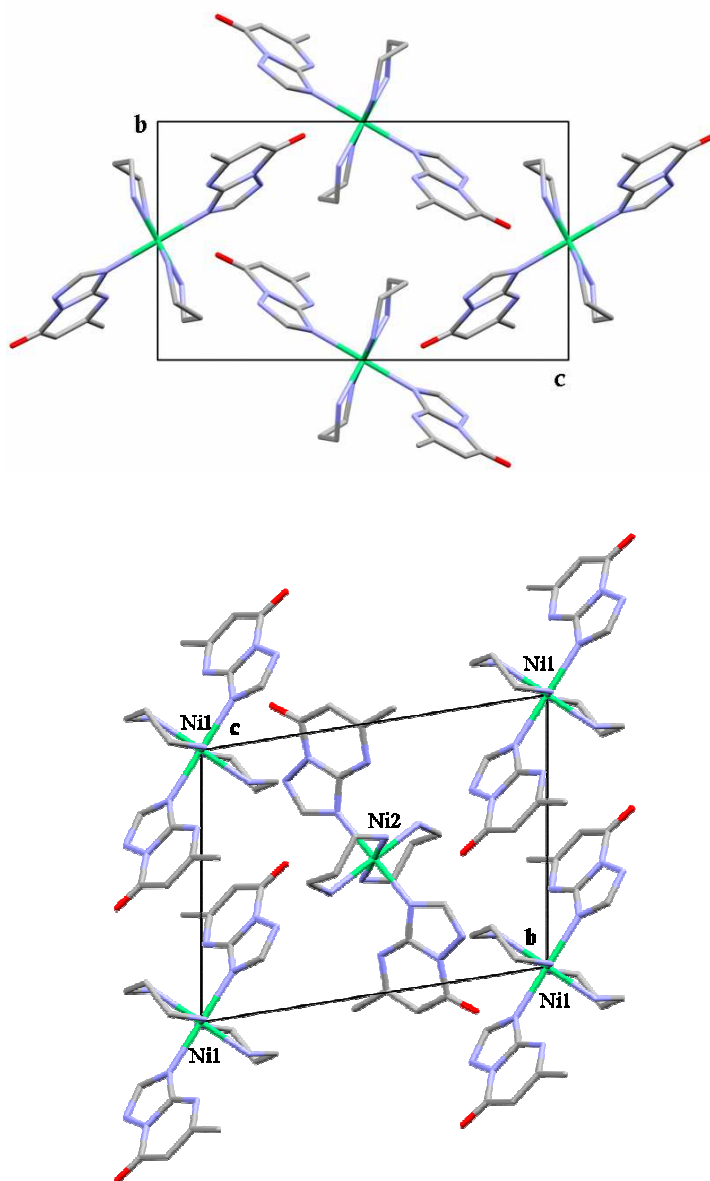


Figura 4.5. Celdillas unidad en la dirección del eje *a* de los polimorfos *NimtpO-tnA* (arriba), y de *NimtpO-tnB* (abajo).

Tabla 4.4. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **Cudmtp-tn**, **NimtpO-tnA** y **NimtpO-tnB**.

	Cudmtp-tn	NimtpO-tnA	NimtpO-tnB	
Distancias (Å)				
M-N3	2.7575(17)	2.1796(15)	2.1713(15)	2.1593(15)
M-N _{tn}	2.0384(16)	2.0930(16)	2.1009(14)	2.1409(14)
	2.0186(17)	2.1358(18)	2.1278(15)	2.1190(14)
Ángulos (°)				
N _{tn} -M-N _{tn}	91.56(7)	85.73(7)	87.69(5)	92.32(5)
	88.44(7)	94.27(7)	85.66(6)	94.34(6)
N3-M-N3	---	180.0	180.0	180.0
N3-M-N _{tn}	---	88.44(6)	89.58(6)	88.68(6)
		91.56(6)	90.42(6)	88.42(6)
Enlaces de H (Å)				
	N1P...N4 3.027	N4A...N1B 3.074	N4A...N3P 2.928	
	N3P...O2P 3.054		N4B...N3Q 3.004	

El complejo **CumtpO-tn** está constituido por dos especies catiónicas mononucleares de Cu(II) no equivalentes, dos aniones perclorato y una molécula de agua de cristalización. Los dos complejos presentan un entorno de coordinación CuN₅ con geometría intermedia entre piramidal cuadrada y bipiramidal trigonal. Teniendo en cuenta que el valor del índice de trigonalidad de una geometría pentacoordinada (τ_5)⁵⁰ varía entre 0 (pirámide cuadrada) y 1 (bipirámide trigonal), y que $\tau_5(\text{Cu1}) = 0.28$ y $\tau_5(\text{Cu2}) = 0.39$, podemos afirmar que la geometría de ambas especies es más próxima a una pirámide de base cuadrada que a una bipirámide trigonal. Las posiciones basales de la pirámide están ocupadas por dos moléculas de tn N,N'-bidentadas, y la posición apical por un átomo N3 perteneciente a una molécula de mtpO⁻ con distancias Cu-N3= 2.28 y 2.30 Å (figuras 4.6 y 4.7). El resto de distancias y los ángulos de enlace más significativos de las estructuras de ambas especies se indican en la tabla 4.5.

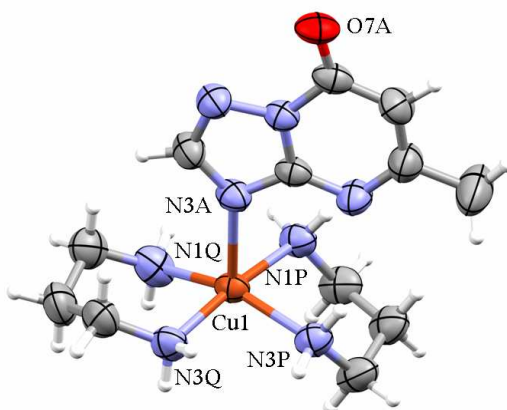


Figura 4.6. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto **CumtpO-tn** (elipsoides al 50% de probabilidad).

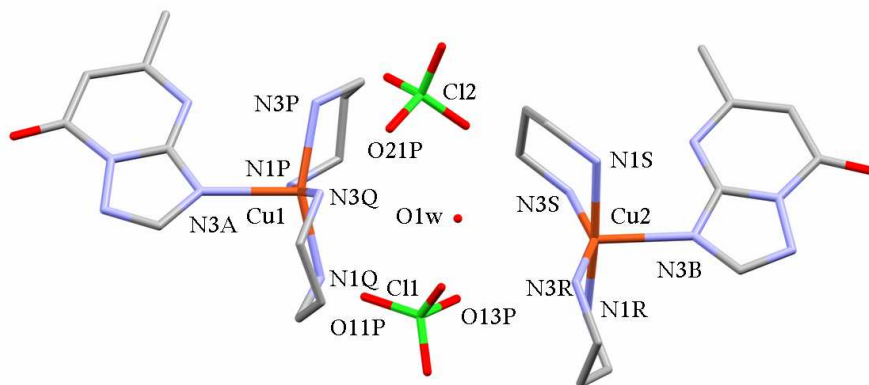


Figura 4.7. Disposición espacial relativa de las dos especies mononucleares no equivalentes en el compuesto **CumtpO-tn**.

En el empaquetamiento cristalino, los anillos aromáticos de los ligandos mtpO^- interaccionan mediante π -stacking a distancias que oscilan entre 3.57 y 3.71 Å. Los enlaces de hidrógeno involucran a los átomos de nitrógeno de las moléculas de 1,3-propanodiamina, al N4 del derivado mtpO^- , a dos átomos de oxígeno de los aniones perclorato y a las moléculas de agua, y estabilizan la estructura dando lugar a la formación de capas supramoleculares (figura 4.8).

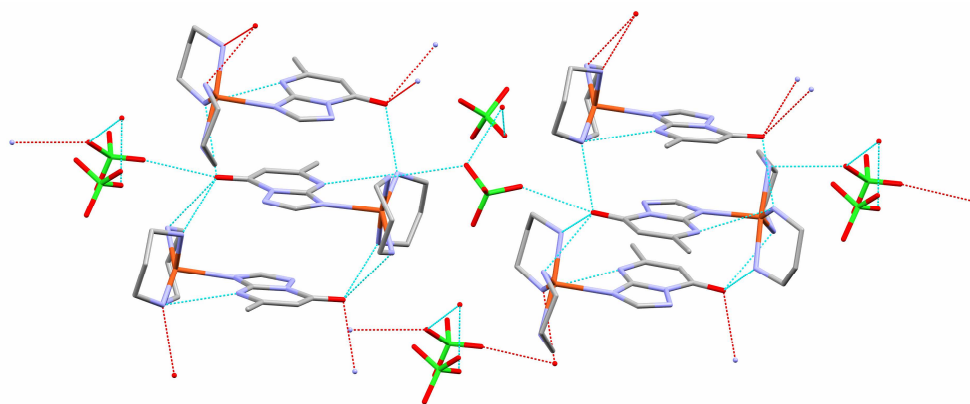


Figura 4.8. Estructura 2D formada por enlaces de hidrógeno en el compuesto **CumtpO·tn**.

En el mismo medio de reacción en el que se aisló este compuesto, se formó *a posteriori* el complejo **CuHmtpO·tn**, cuya composición es $[\text{Cu}(\text{HmtpO})_2(\text{tn})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HmtpO} \cdot 2\text{tn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La principal diferencia de este complejo con respecto al anterior es que, en este caso, el derivado HmtpO no se desprotona y se coordina al ión metálico pero a larga distancia. La estructura cristalina de este compuesto consiste en una especie mononuclear octaédrica catiónica, dos aniones perclorato, dos moléculas de HmtpO no coordinadas, dos moléculas de tn no coordinadas y dos moléculas de agua. El octaedro de coordinación está muy distorsionado axialmente (4+2) y posee estequimetría CuN_6 . En este octaedro, dos moléculas de tn se coordinan al ión $\text{Cu}(\text{II})$ en forma N,N'-quelato ocupando las posiciones ecuatoriales, y en las posiciones axiales, dos moléculas de HmtpO interaccionan a larga distancia (2.844 Å) con el ión metálico a través de N3 (figura 4.9). Anteriormente, observamos un caso similar a éste en el complejo con dmtp, **Cudmtp·tn**.

Las distancias y ángulos de enlace más significativos así como las distancias de los enlaces de hidrógeno para estos dos compuestos, **CumtpO·tn** y **CuHmtpO·tn**, se recogen en la tabla 4.5.

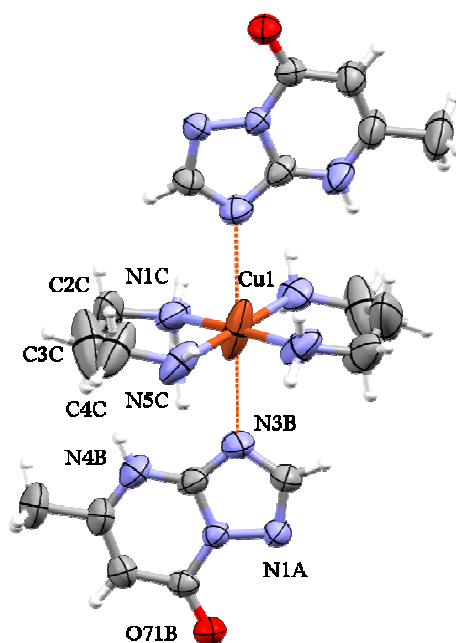


Figura 4.9. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto *CuHmtpO·tn* (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las especies complejas, las moléculas de HmtpO y tn no coordinadas, las moléculas de agua y los aniones ClO_4^- intervienen conjuntamente en la estabilización del empaquetamiento cristalino mediante la formación de numerosos enlaces de hidrógeno, dando lugar a una estructura extendida en las tres dimensiones del espacio. A la estabilización de la estructura también contribuyen las interacciones de π -stacking que se producen de forma alternada entre los anillos de cinco y de seis miembros de las moléculas de HmtpO coordinadas y no coordinadas (figura 4.10), con distancias centroide-centroide de 3.588 y 3.569 Å.

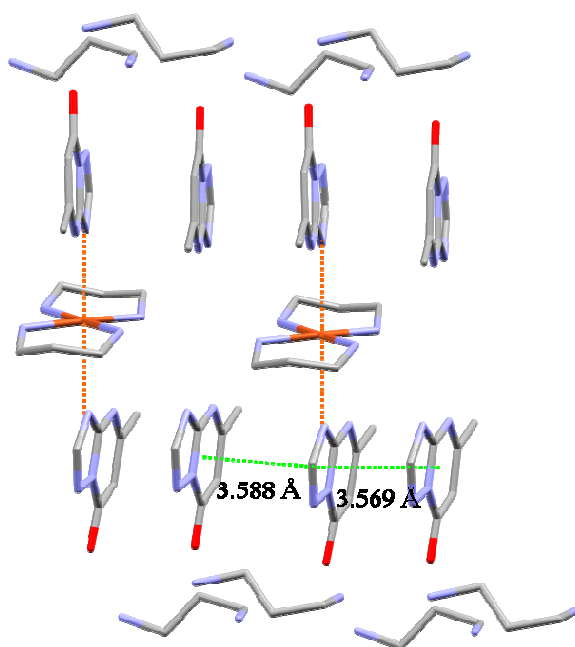


Figura 4.10. *Perspectiva del empaquetamiento cristalino del compuesto **CuHmtpO-tn**, donde se aprecian las interacciones de stacking entre las moléculas de HmtpO coordinadas y no coordinadas.*

Tabla 4.5. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **CumtpO-tn** y **CuHmtpO-tn**.

	CumtpO-tn		CuHmtpO-tn	
Distancias (Å)				
M-N3	2.305(3)	2.281(3)	2.844(5)	
M-N _{tn}	2.027(3)	2.037(4)	2.005(5)	
	2.017(4)	2.031(4)	2.021(5)	
	2.051(4)	2.020(3)		
	2.039(4)	2.031(4)		
Ángulos (°)				
N _{tn} -M-N _{tn}	86.50(15)	90.03(16)	92.8(2)	86.0(2)
	91.33(15)	85.22(17)	88.4(2)	
N3-M-N3	---		174.6(1)	
N3-M-N _{tn}	90.86(13)	103.38(15)	81.6(2)	87.6(2)
	94.26(13)	89.24(16)	96.3(2)	94.5(2)
	90.86(13)	103.38(15)		
	107.41(14)	101.26(16)		
Enlaces de H (Å)				
	N4A...N3P 3.062	O7B...N3P 2.965	O71B...N5E 2.964	
	O7A...N3S 2.902	O7B...N1P 3.039	O71B...N5E 2.903	
	N3P...O7B 2.965	O7B...N1Q 2.987	O71B...N5E 2.775	
	O7A...N3R 2.980	N1S...O7A 2.939	N1C...N3A 3.086	
	N1P...O7B 3.039	N1R...O13P 3.059	N1B...N5E 2.917	
	N1Q...O7B 2.987	O13P...O1W 2.933	N1A...N1E 2.961	
	N4B...N3S 3.080	O21P...O1W 3.027	N1E...O71B 2.768	
			N1E...O1W 3.060	

A diferencia de lo que ocurre con los demás derivados triazolopirimidínicos, con el ligando 7atp se obtuvo un complejo de Zn(II) polinuclear en cadenas, **Zn7atp-tn**, cuya carga positiva se contrarresta con aniones perclorato que quedan fuera de las mismas.

Tal y como se muestra en la figura 4.11, en su estructura existen dos centros metálicos cristalográficamente no equivalentes, Zn1 y Zn2, ambos con un entorno pentacoordinado ZnN₅ con una geometría más cercana a la bipirámide trigonal, según indican sus respectivos índices de trigonalidad⁵⁰: τ_5 (Zn1)=0.77 y τ_5 (Zn2)=0.74. Cada ión Zn(II) se coordina a dos ligandos 7atp en forma aniónica (7atp⁻), los cuales ocupan dos

posiciones ecuatoriales y una axial, y una molécula de 1,3-propanodiamina que ocupa las dos posiciones restantes.

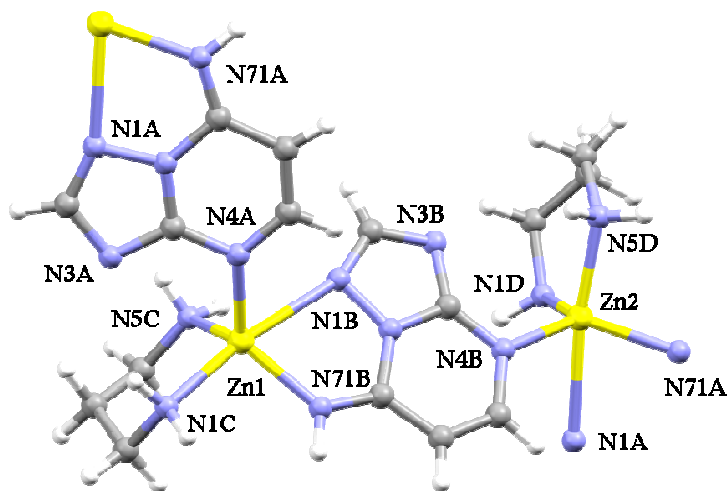


Figura 4.11. Entorno de coordinación del ión Zn(II) en el compuesto *Zn7atp·tn*.

El gran interés que despierta este compuesto se debe no sólo a que es uno de los escasos ejemplos de complejos con el ligando tn que son polinucleares, sino a la forma en que el derivado 7atp se encuentra actuando de puente, donde muestra un inusual modo de coordinación. Teniendo en cuenta que las condiciones de reacción no fueron extremadamente básicas, ya que la proporción de 1,3-propanodiamina no fue lo suficientemente elevada para alcanzar un valor de pH superior a 9, resulta sorprendente que el ligando 7atp se encuentre desprotonado, tautomerizándose en forma de imina. En segundo lugar, cada molécula de 7atp⁻ se coordina simultáneamente a través de sus posiciones atómicas N1, N4 y N71(amino) y no en el modo habitual para este ligando, N3-monodentado. Ambos hechos no tienen precedentes hasta el momento y cabe pensar que probablemente vienen determinados de forma recíproca, es decir, la forma aniónica imina del ligando modifica la basicidad de sus posiciones dadoras y por tanto, su modo de coordinación, y a su vez, la estabilidad de este modo de coordinación frente a otros posibles en la construcción de este complejo en particular, induce la desprotonación del ligando triazolopirimidínico. De cualquier modo, sería preciso llevar a cabo en un futuro un estudio teórico que verifique y fundamente esta hipótesis. Por otro lado, los ligandos tn

se coordinan en forma N,N'-bidentada quelato, bloqueando de esta forma las dos posiciones restantes de coordinación. Las distancias y ángulos más relevantes para esta estructura se recogen en la tabla 4.6.

Como resultado, se originan cadenas simples catiónicas en *zig-zag* que se propagan a lo largo del eje cristalográfico *b* (figura 4.12) y en las cuales, los iones Zn1 y Zn2 se disponen de forma alternada y separados por ligandos puente 7atp a una distancia de 7.268 Å.

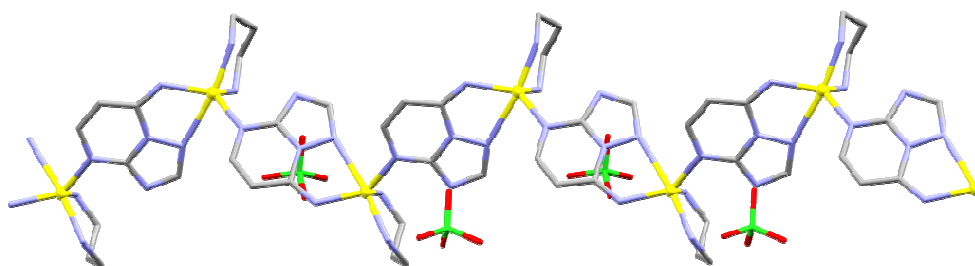


Figura 4.12. Perspectiva en dirección del eje *c* de la cadena de complejo *Zn7atp-tn* propagándose a lo largo del eje *b*.

El establecimiento de interacciones débiles por enlaces de hidrógeno (tabla 4.6) entre los aniones perclorato y los átomos de nitrógeno de los ligandos *tn* y *7atp*, da lugar a agregados supramoleculares 2D en los que cada capa está constituida por dos subcapas de cadenas paralelas entre sí (figura 4.13).

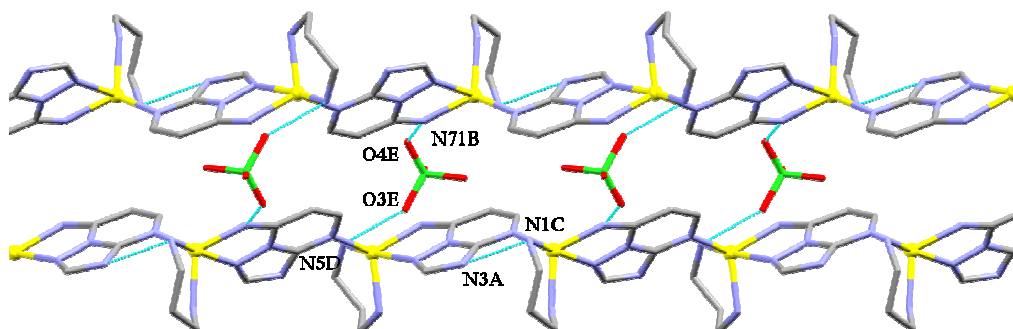


Figura 4.13. Perspectiva en la dirección del eje *a* de la pseudo-capa que forman los enlaces de hidrógeno en la estructura del complejo *Zn7atp-tn*.

Tabla 4.6. Distancias y ángulos de enlace más significativos de la estructura de **Zn7atp-tn**.

Zn7atp-tn		
Distancias (Å)		
Cu...N3	---	
Zn1-N1	2.530(13)	2.497(13)
Zn2-N4	2.016(13)	2.019(13)
Zn1-N71	1.980(14)	1.996(13)
M-N _{tn}	2.073(12)	2.058(14)
	2.010(13)	2.071(12)
Zn1...Zn2	7.268(4)	
Ángulos (°)		
N1-M-N4	85.8(5)	83.6(5)
N1-M-N71	73.3(5)	74.6(5)
N4-M-N71	125.3(6)	126.5(6)
N1-M-N _{tn}	169.9(5)	82.3(5)
	81.4(5)	172.8(5)
N4-M-N _{tn}	104.1(5)	102.0(5)
	106.7(6)	112.4(5)
N71-M-N _{tn}	118.7(6)	98.3(6)
	99.0(6)	112.2(6)
N _{tn} -M-N _{tn}	97.2(5)	99.5(5)
Enlaces de H (Å)		
	N1C...N3A 3.075	N71B...O4E 3.054
	N71A...N5D 3.077	N5D...O3E 2.997

Una vez descritas las estructuras de los seis complejos ternarios obtenidos con el ligando auxiliar 1,3-propanodiamina (tn), hemos observado que este ligando no actúa en ninguno de los casos como espaciador entre los centros metálicos, sino que se limita a actuar como un quelato que bloquea dos posiciones de coordinación del ión metálico, dando lugar a especies monoméricas. Tampoco modifica el modo de coordinación de los ligandos triazolopirimidínicos tp, dmtp y HmtpO y su forma aniónica (mtpO⁻) con respecto al que suelen presentar en ausencia de ligandos auxiliares (véase capítulo 3), ya que éstos continúan coordinándose de forma N3-monodentada. No ocurre así, sin embargo, para el ligando 7atp, que en el único complejo aislado con dicho ligando (**Zn7atp-tn**), se desprotona en presencia de tn, y por tanto, modifica su comportamiento

coordinante y actúa como puente metal-metal a través de N1, N4 y N71; de esta forma, origina un polímero en cadenas.

4.3.2. Complejos con 2,2'-bipirimidina (bpym)

La utilización del ligando bpym para formar nuevos complejos ternarios con derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos ha permitido obtener cinco nuevos compuestos con estructuras muy diversas: mono-, di- y polinucleares. Los datos cristalográficos de estos compuestos se recogen en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Datos cristalográficos de los complejos ternarios con 2,2'-bipirimidina.

	Cutp-bpym	Cdtp-bpym	Cudmtp-bpym	Cddmtp-bpym	Zn7atp-bpym
Fórmula	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₂₀ O ₁₆	C ₂₁ H ₁₈ CdCl ₂ N ₁₂ O ₉	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ CuN ₁₂ O ₁₁	C ₄₄ H ₄₈ Cd ₂ Cl ₄ N ₂₄ O ₁₈	C ₁₉ H ₂₂ Cl ₂ N ₁₇ O ₁₀ Zn
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	1239.63	765.77	771.00	1567.63	784.81
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> -1	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	12.2871(8)	11.287(5)	12.2331(7)	15.3067(11)	10.749(5)
<i>b</i> (Å)	13.2034(8)	11.326(5)	18.6877(11)	17.7804(12)	12.668(5)
<i>c</i> (Å)	14.4520(9)	13.021(5)	14.1421(8)	22.6353(16)	13.623(5)
α (°)	90.00	72.606(5)	90.00	90.00	68.880(5)
β (°)	101.121(1)	81.428(5)	99.015(1)	90.00	69.730(5)
γ (°)	90.00	62.597(5)	90.00	90.00	66.269(5)
<i>V</i> (Å ³)	2300.5(2)	1410.10(10)	3193.1(3)	6160.4(7)	1539.40(11)
<i>Z</i>	2	2	4	4	2
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.790	1.804	1.604	1.686	1.693
Color	Azul oscuro	Amarillo	Azul oscuro	Incoloro	Amarillo
<i>T</i> (K)	293(2)	273(2)	298(2)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	1.251	1.038	0.927	0.952	1.053
Rango θ (°)	1.69 - 24.24	1.64 - 28.33	1.82 - 28.27	1.46 - 25.00	1.65 - 25.00
Reflex. medidas	14173	16496	19851	33103	15269
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0187	0.0190	0.0200	0.0341	0.0188
GOF en <i>F</i> ²	1.058	1.049	1.029	1.057	1.148
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0462	0.037	0.0384	0.0436	0.0509
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.1331	0.1070	0.1090	0.1174	0.1631

El compuesto **Cutp-bpym** consiste en un complejo dinuclear centrosimétrico $[\text{Cu}_2(\text{tp})_2(\text{bpym})_2(\mu\text{-bpym})(\text{ClO}_4)_2]^{2+}$ y dos aniones perclorato fuera de la esfera de coordinación compensando la carga. Los dos iones $\text{Cu}(\text{II})$ son equivalentes entre sí y presentan un entorno octaédrico distorsionado CuN_5O . Cada uno de ellos está rodeado por una molécula de *tp* coordinada en forma N3-monodentada (2.03 Å), una molécula de *bpym* bloqueando dos posiciones a través de dos de sus átomos de nitrógeno (2.00-2.04 Å), un anión perclorato coordinado a través de uno de sus átomos de oxígeno (2.66 Å) y otra molécula de *bpym* que actúa como quelato y puente a través de sus cuatro átomos de nitrógeno entre los dos centros metálicos, separándolos a una distancia de 5.71 Å (figura 4.14). Los ángulos de enlace más significativos de esta estructura se recogen en la tabla 4.8. Por otra parte, en este complejo se observa una coordinación del anión perclorato al centro metálico, siendo el segundo ejemplo de este hecho singular que se recoge en el presente trabajo, después del complejo **Ag7atp-ClO₄** descrito en el capítulo anterior.

La ausencia de átomos de hidrógeno “ácidos” evita que se formen enlaces de hidrógeno en la estructura, y tampoco existen interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre los anillos aromáticos.

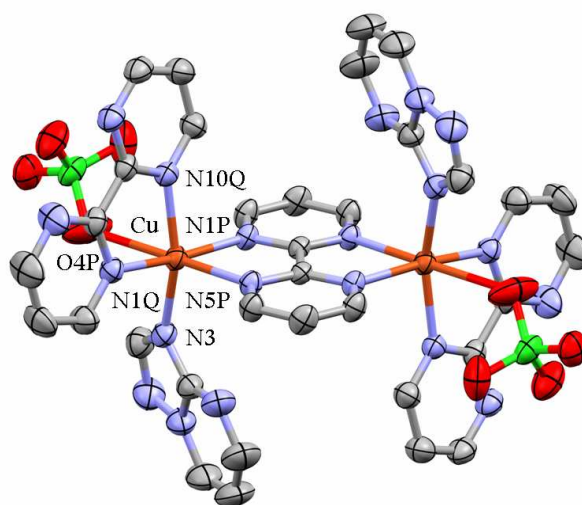


Figura 4.14. Estructura del complejo dinuclear **Cutp-bpym** y entorno de coordinación del ión $\text{Cu}(\text{II})$ (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad).

En el caso del complejo **Cdtp-bpym**, la estructura es mononuclear con un entorno de coordinación CdN_5O octaédrico distorsionado, donde el ión Cd(II) está coordinado por una molécula de tp a través de N3 (Å), dos moléculas de bpym en forma N,N'-quelato y una molécula de agua (figura 4.15). Los aniones perclorato quedan fuera de la esfera de coordinación compensando la carga del complejo catiónico. En la tabla 4.8, se indican las distancias y ángulos de enlace más significativos de la estructura de este compuesto.

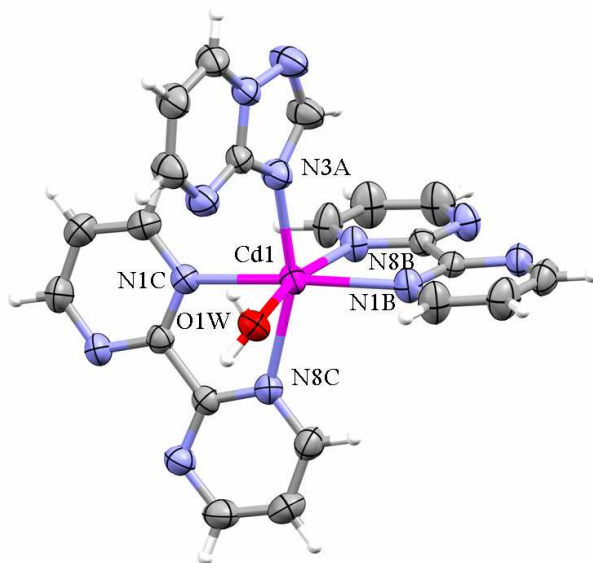


Figura 4.15. Entorno de coordinación del ión Cd(II) en el compuesto **Cdtp-bpym** (elipsoides al 50% de probabilidad).

En el empaquetamiento cristalino, las unidades mononucleares interactúan en parejas mediante *stacking* parcial entre los anillos aromáticos de las moléculas de bpym y por enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos de nitrógeno de las moléculas de bpym, como puede observarse en la figura 4.16.

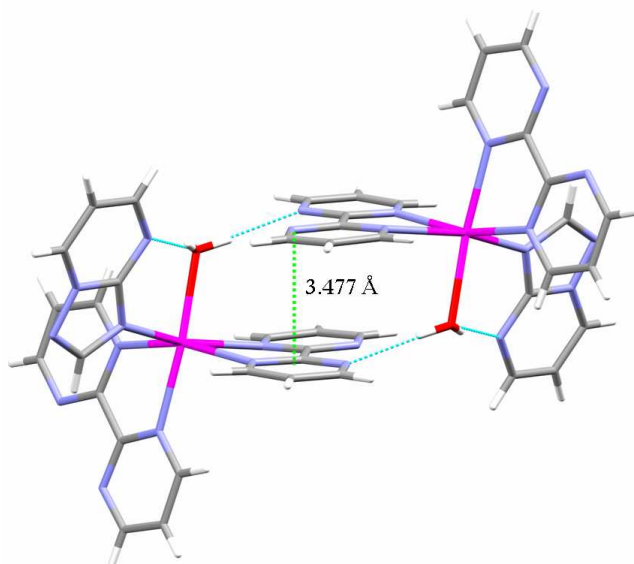


Figura 4.16. *Interacciones débiles entre dos unidades mononucleares en el compuesto CdtP-bpym.*

Tabla 4.8. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **Cutp-bpym** y **Cdtp-bpym**.

	Cutp-bpym		Cdtp-bpym	
Distancias (Å)				
M-N3	2.027(2)		2.286(2)	
M-N _{bpym}	2.004(2)	2.042(2)	2.307(2)	2.356(2)
	2.038(2)	2.256(2)	2.341(2)	2.369(2)
M-O _{ClO4}	2.664(3)		---	
M-OW	---		2.346(2)	
M···M	5.7098(5)		---	
Ángulos (°)				
N3-M-N _{bpym}	100.02(9)	162.18(10)	95.41(9)	98.05(10)
	96.27(10)	92.09(10)	94.00(9)	160.25(9)
N3-M-OW	---		86.90(9)	
N _{bpym} -M-N _{bpym}	77.47(9)	97.79(9)	71.23(8)	94.87(8)
	170.91(10)	80.88(10)	102.78(9)	95.06(9)
	92.20(9)	97.51(9)	70.14(8)	167.34(8)
			164.17(9)	
N _{bpym} -M-O _{ClO4}	102.84(12)	179.39(9)	---	
N _{bpym} -M-OW	---		83.41(9)	96.41(8)
			96.79(8)	
Enlaces de H (Å)				
	---		N4A···O1W 2.757	
			N5C···O1W 2.870	

Con el derivado dmtp, se han aislado dos complejos ternarios con bpym, uno de Cu(II) ([Cu(dmtp)₂(bpym)(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O, **Cudmtp-bpym**) y otro de Cd(II) (¹_∞{[Cd(dmtp)(H₂O)(μ-bpym)₂Cd(dmtp)₂](ClO₄)₄·dmtp·H₂O}, **Cddmtp-bpym**).

El **Cudmtp-bpym** es un complejo mononuclear en el que el ión Cu(II) presenta un entorno CuN₄O₂ con geometría octaédrica distorsionada, constituido por dos moléculas de dmtp N3-monodentadas (Cu-N3= 2.005 Å), una de bpym N,N'-quelato en las posiciones ecuatoriales del octaedro y dos moléculas de agua en las posiciones axiales (figura 4.17). El empaquetamiento cristalino de las unidades monoméricas viene determinado por la formación de enlaces de hidrógeno que involucran a las moléculas de

agua coordinadas y no coordinadas, los aniones perclorato y los átomos N1 y N4 de dmtp, originando redes supramoleculares 2D como la que se representa en la figura 4.18.

Las principales distancias y ángulos de enlace de este complejo se recogen en la tabla 4.9.

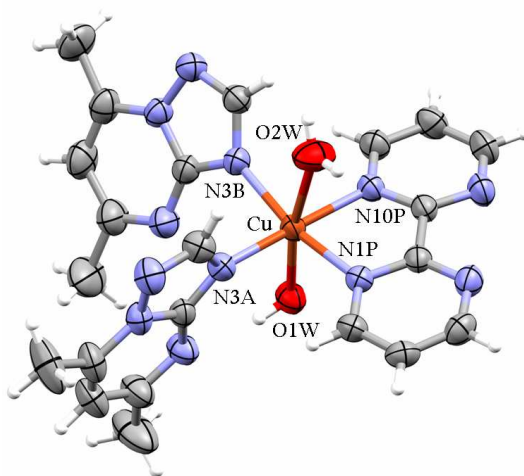


Figura 4.17. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto *Cudmtp-bpym* (elipsoides al 50% de probabilidad).

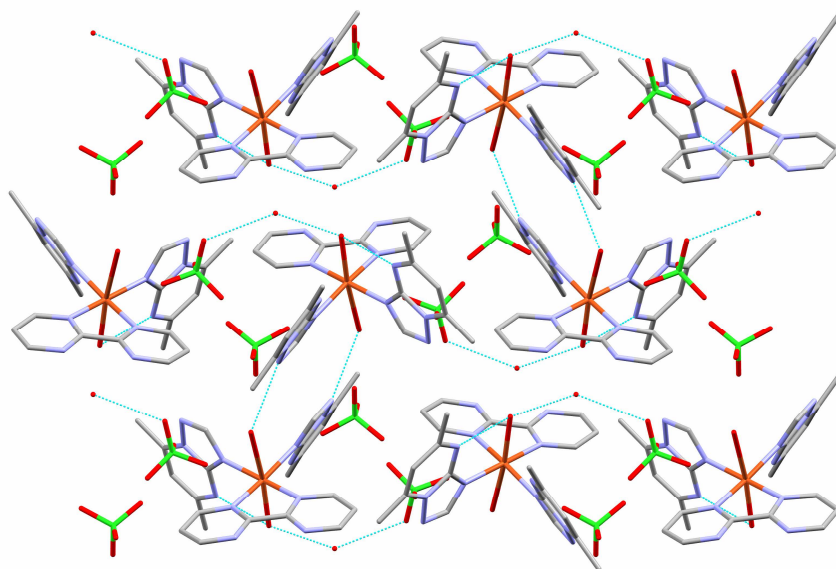


Figura 4.18. Enlaces de hidrógeno en el plano (100) del compuesto *Cudmtp-bpym*.

Por otra parte, el compuesto **Cddmtp-bpym** presenta una estructura polimérica helicoidal formada por dos iones Cd(II) cristalográficamente diferentes conectados por moléculas de bpym. La geometría de los entornos de coordinación es octaédrica distorsionada en ambos casos pero dichos entornos son diferentes entre sí (figura 4.19). Mientras que el ión Cd1 posee un entorno CdN₆, constituido por dos moléculas de dmtp N3-monodentadas y dos moléculas de bpym puente coordinadas como N,N'-quelato, el ión Cd2 muestra un entorno CdN₅O compuesto por una molécula de dmtp, una de agua y dos moléculas de bpym puente a través de sus cuatro átomos de nitrógeno. Los puentes bipirimidina dan lugar a distancias Cd...Cd de 6.215 y 6.267 Å, y las distancias de enlace del átomo N3 del ligando triazolopirimidínico al ión metálico son las típicas para este tipo de ligandos, estando comprendidas entre 2.245 y 2.296 Å. El resto de distancias y los ángulos de enlace más significativos de esta estructura y de la anterior, **Cudmtp-bpym**, se recogen en la tabla 4.9.

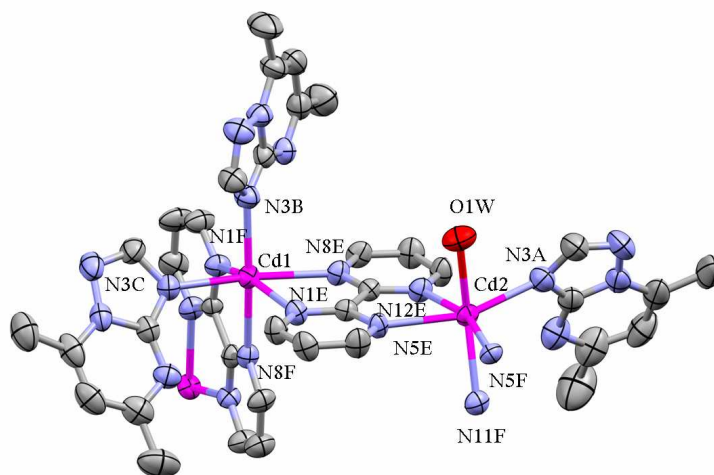


Figura 4.19. Entornos de coordinación de los dos tipos de Cd(II) en el compuesto **Cddmtp-bpym** (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad).

Fuera de la cadena helicoidal se hallan los aniones perclorato neutralizando la carga así como las moléculas de agua de cristalización y las moléculas de dmtp no coordinadas, que interactúan por *stacking* con algunas de las moléculas de dmtp

coordinadas originando apilamientos de tres en tres, como se observa en la figura 4.20. Sin embargo, las interacciones por enlaces de hidrógeno son escasas en la estructura de este compuesto, y sólo se forman enlaces aislados entre las moléculas de agua de cristalización, los átomos de oxígeno de los aniones perclorato y los átomos N1C (dntp coordinado) y N1D (dntp no coordinado).

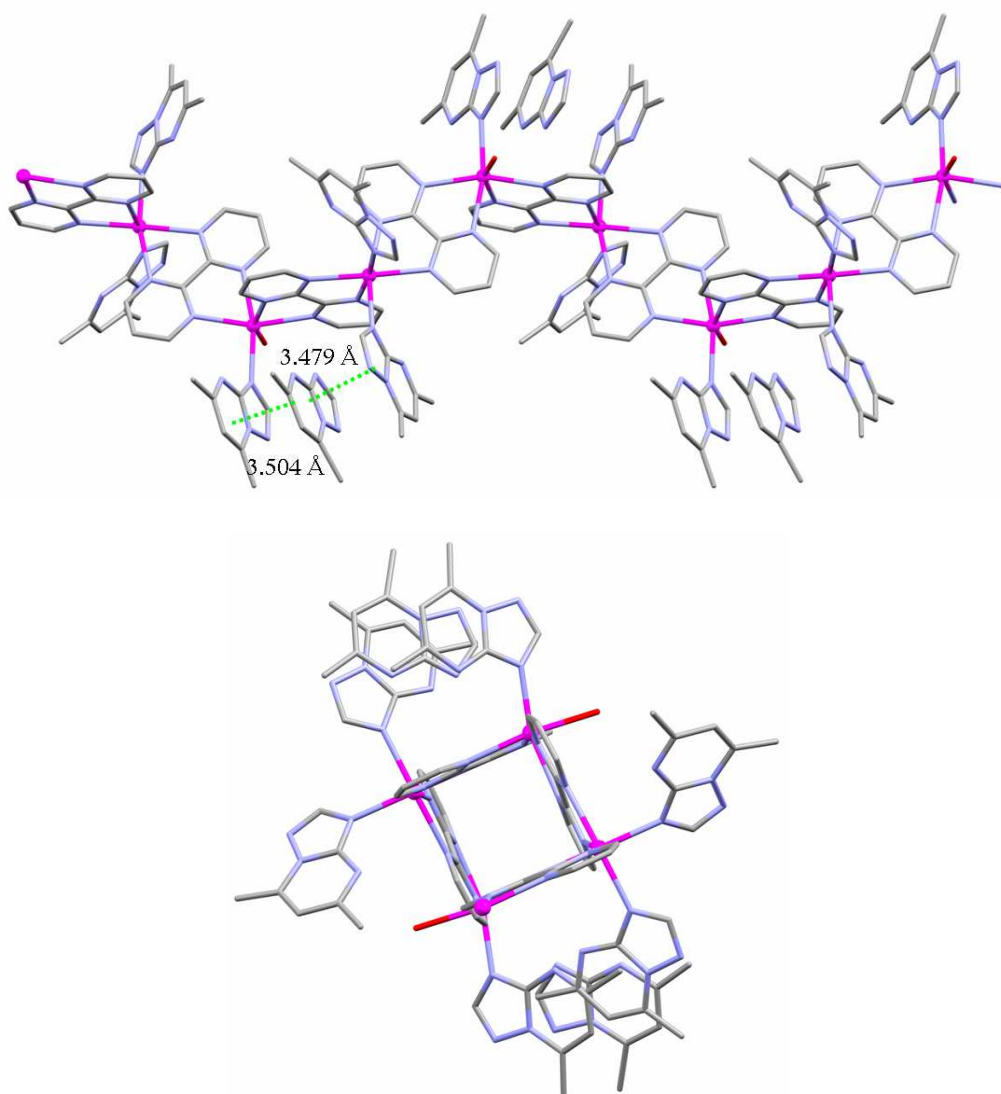


Figura 4.20. Perspectivas de la cadena helicoidal $[Cd(dntp)(H_2O)(\mu\text{-bpym})_2Cd(dntp)_2]^{4+}$ del compuesto **Cddntp-bpym** en la dirección del eje *c* (arriba) y en dirección del eje *a* (abajo). (Se omiten las moléculas de anión ClO_4^- y de agua de cristalización para una mayor claridad).

Al igual que en el compuesto **Cutp-bpym**, la estructura del complejo **Zn7atp-bpym** consiste en especies dinucleares centrosimétricas pero, en este caso, con diferente composición, $[\text{Zn}_2(7\text{atp})_4(\mu\text{-bpym})(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (figura 4.21). Los dos iones Zn(II) poseen un entorno de coordinación ZnN_4O_2 octaédrico ligeramente distorsionado y ambos están conectados a través de una molécula de 2,2'-bipirimidina, mientras que las cuatro posiciones restantes están ocupadas por dos moléculas de 7atp coordinadas a través de N3 (Zn-N3= 2.177-2.203 Å) y dos de agua. El puente de bpym sitúa a los dos centros metálicos a una distancia de 5.830 Å.

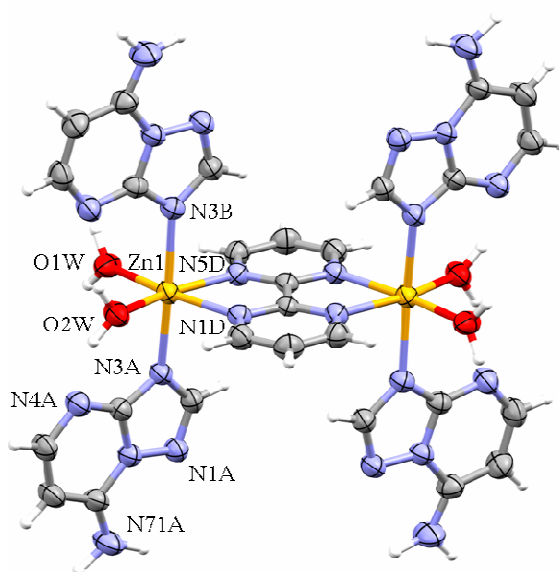


Figura 4.21. Entorno de coordinación del ión Zn(II) en el compuesto **Zn7atp-bpym** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Fuera de la esfera de coordinación, quedan moléculas de 7atp que interactúan fuertemente mediante π -stacking parcial con las moléculas de 7atp coordinadas, con distancias de apilamiento de 3.336 y 3.470 Å (figura 4.22). Por otra parte, la formación de enlaces de hidrógeno en la estructura origina capas supramoleculares como la que se muestra en la figura 4.23. Las principales distancias y ángulos de enlace de este compuesto se recogen en la tabla 4.8.

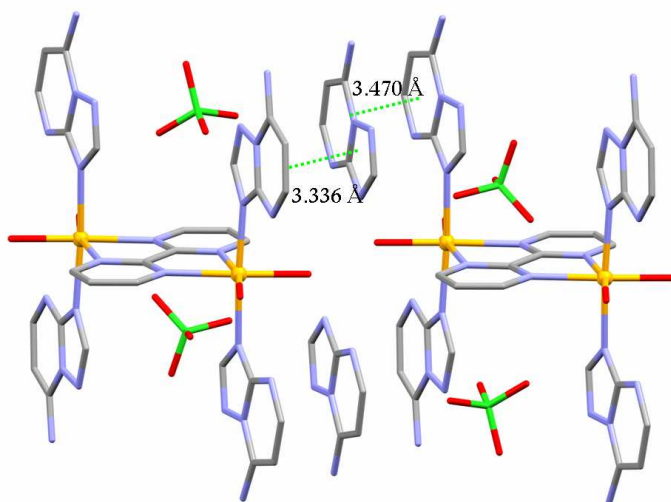


Figura 4.22. Interacciones π - π entre las moléculas de 7atp en el compuesto Zn7atp-bpym.

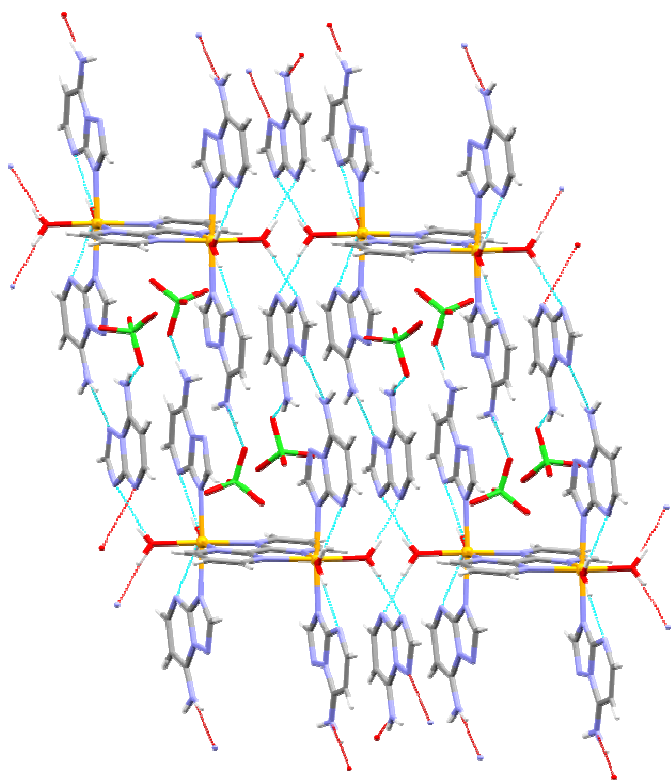


Figura 4.23. Estructura supramolecular 2D en el plano cristalográfico (001) del compuesto Zn7atp-bpym.

Tabla 4.9. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de *Cudmtp-bpym*, *Cddmtp-bpym* y *Zn7atp-bpym*.

	<i>Cudmtp-bpym</i>		<i>Cddmtp-bpym</i>		<i>Zn7atp-bpym</i>	
Distancias (Å)						
M1-N3	2.0053(17)		2.281(4)		2.177(3)	
	2.0053(17)		2.296(4)		2.203(3)	
M2-N3	---		2.245(5)		---	
M1-N _{bpym}	2.0436(17)		2.369(4)		2.380(4)	
	2.0246(17)		2.372(4)		2.425(4)	
M2-N _{bpym}	---		2.372(4)		2.334(4)	
	---		2.377(4)		2.370(4)	
M-OW	2.2501(17)		2.339(4)		2.063(3)	
	2.683(2)		---		2.079(3)	
M...M	---		6.2669(5)		6.2152(6)	
					5.830(2)	
Ángulos (°)						
N3-M-N3			86.76(16)		176.14(10)	
N3-M-N _{bpym}	94.17(7)	166.52(7)	174.25(15)	93.96(15)	92.20(10)	91.27(10)
	171.84(7)	93.09(7)	104.20(16)	93.50(16)	90.33(10)	88.89(10)
	---		92.75(16)		166.24(15)	
	---		93.74(16)		97.22(16)	
	---		106.28(17)		99.84(17)	
	---		97.48(17)		160.90(16)	
N _{bpym} -M-N _{bpym}	80.16(7)		70.07(13)		87.90(14)	
	---		69.08(14)		69.64(14)	
N3-M-OW	94.63(7)	101.12(7)	81.59(18)		88.91(11)	
	88.27(7)	88.54(7)	---		87.43(11)	
OW-M-OW	169.83(7)		---		97.05(11)	
Enlaces de H (Å)						
	N4A...O1W 2.855		O1W...N1C 2.820		N4A...O2W 2.738	
	N1B...O2W 3.058		O1W...O5H 2.761		N4B...O2W 2.726	
	O1W...O3W 2.724		O2W...O2I 2.873		N71A3...O2G 3.029	
	O3W...O2P 2.995		N1D...O2W 2.994		O1W...N3C 2.827	
					N71B...N1C 3.019	
					O1W...N4C 2.839	
					N71C...O3H 3.064	

A partir de las estructuras obtenidas al emplear la 2,2'-bipirimidina como ligando auxiliar, podemos confirmar la tendencia de este ligando a actuar como espaciador metal-

metal, siendo el responsable en algunos casos (**Cutp-bpym**, **Cddmtp-bpym** y **Zn7atp-bpym**), de la formación de estructuras polinucleares discretas o extendidas en el espacio. Sin embargo, la presencia de este ligando auxiliar no parece afectar al comportamiento coordinante de los ligandos triazolopirimidínicos, ya que éstos se coordinan en su modo más habitual, N3-monodentado.

4.3.3. Complejos con 4,7-fenantrolina (47phen)

En los dos compuestos que se han obtenido que contienen 4,7-fenantrolina, se observa que, a diferencia de la 1,3-propanodiamina y la 2,2'-bipirimidina, la 4,7-fenantrolina no se coordina al ión metálico y sólo forma parte de la denominada “segunda esfera de coordinación” interaccionando débilmente con el complejo metálico.

Los compuestos obtenidos con 47phen, **Codmtp-47phen** y **Cu7atp-47phen**, se aislaron en forma de monocristal y sus datos cristalográficos se recogen en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Datos cristalográficos de los complejos con 4,7-fenantrolina.

	Codmtp-47phen	Cu7atp-47phen
Fórmula	C ₁₉ H ₂₀ ClCo _{0.5} N ₆ O ₆	C ₆₈ H ₇₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₂₈ O ₂₇
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	493.33	1984.43
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.7070(13)	13.5980(15)
<i>b</i> (Å)	10.0000(13)	14.9550(15)
<i>c</i> (Å)	13.3640(15)	21.7730(15)
<i>α</i> (°)	106.633(2)	80.889(2)
<i>β</i> (°)	102.635(2)	82.677(2)
<i>γ</i> (°)	97.413(2)	73.671(2)
<i>V</i> (Å ³)	1064.8(2)	4179.4(7)
<i>Z</i>	2	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.539	1.577
Color	Naranja	Verde oscuro
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.606	0.733
Rango <i>θ</i> (°)	1.65 - 28.21	1.43 - 23.24
Reflex. medidas	12424	19236
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0198	0.0950
GOF en <i>F</i> ²	0.905	0.858
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0578	0.0872
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1758	0.2052

El compuesto **Codmtp-47phen** tiene como fórmula [Co(dmtp)₂(H₂O)₄](ClO₄)₂ (47phen)₂ y consiste en especies mononucleares catiónicas de Co(II) con un entorno de coordinación CoN₂O₄ con geometría octaédrica, en las cuales dos ligandos dmtp se coordinan a través de N3 en las posiciones axiales (Co-N3=2.169 Å) y cuatro moléculas de agua ocupan las posiciones ecuatoriales (Co-Ow=2.080-2.090 Å). En el ión metálico, se localiza un centro de simetría que relaciona los ligandos entre sí dos a dos (figura 4.24). El resto de distancias y ángulos de enlace más relevantes del entorno de coordinación se indican en la tabla 4.11.

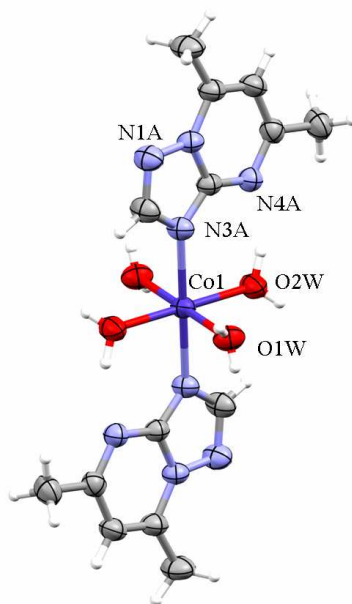


Figura 4.24. Entorno de coordinación del ión Co(II) en el compuesto *Codmtp-47phen* (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las moléculas de 47phen no están coordinadas e interaccionan fuertemente mediante *stacking* dos a dos y con las moléculas de dmtp coordinadas, mientras que también se produce un apilamiento entre las moléculas de dmtp (figura 4.25). Por otro lado, las interacciones por enlaces de hidrógeno en la estructura dan lugar a la formación de cadenas supramoleculares, en las cuales los aniones perclorato conectan unas unidades de complejo con otras formando ciclos, tal y como se observa en la figura 4.26.

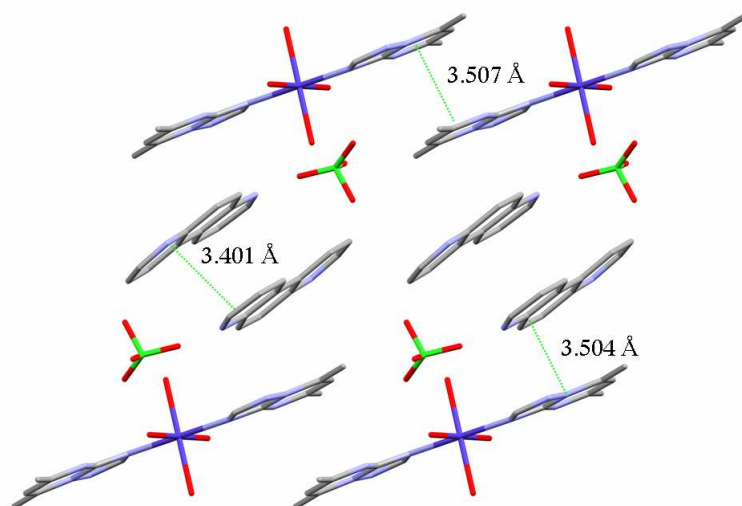


Figura 4.25. Empaquetamiento cristalino en el plano (100) e interacciones de stacking en el compuesto *Codmtp-phen*.

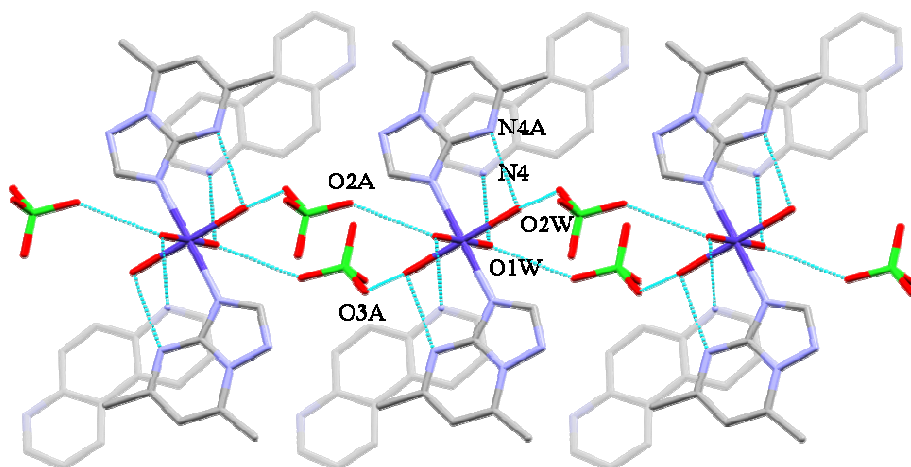


Figura 4.26. Formación de cadenas supramoleculares por enlaces de hidrógeno en el compuesto *Codmtp-47phen*.

El segundo complejo con 47phen, **Cu7atp-47phen**, consiste en unidades dinucleares de tipo $[\text{Cu}_2(7\text{atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ con forma de *molino de viento* similares a las del complejo **Cu7atp** (descrito en el capítulo anterior) pero, a diferencia de este último, las unidades del compuesto **Cu7atp-47phen** no son centrosimétricas y los dos iones Cu(II) no son equivalentes. El entorno de coordinación de ambos iones Cu(II) es de tipo CuN_4O con geometría piramidal de base cuadrada ($\tau_5(\text{Cu}1) = 0.03$ y $\tau_5(\text{Cu}2) = 0.04$).⁵⁰ La posición apical de cada ión está ocupada por una molécula de agua mientras que los cuatro átomos de nitrógeno basales pertenecen a cuatro moléculas de 7atp, siendo dos de ellos N3 y los otros dos N4. Como podemos ver en la figura 4.27, los dos cationes metálicos están conectados a través de los cuatro ligandos 7atp, los cuales actúan en modo N3,N4-puente y separan a ambos iones Cu(II) con una distancia de 2.926 Å, muy cercana a la suma de radios de van der Waals (2.800 Å). En la tabla 4.10, se han recogido las distancias y ángulos de enlace más relevantes del entorno de coordinación de este complejo dinuclear.

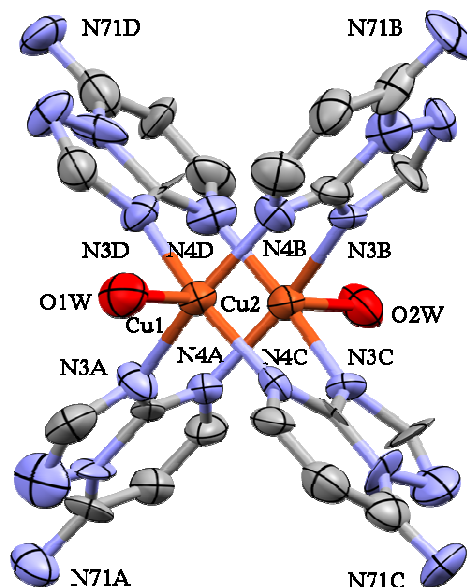


Figura 4.27. Estructura del complejo $[\text{Cu}_2(7\text{atp})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ en el compuesto **Cu7atp-47phen** (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de H para una mayor claridad).

El empaquetamiento de los complejos dinucleares se completa con numerosas moléculas de 4,7-fenantrolina, de agua y de aniones perclorato, estableciéndose una red

tridimensional de enlaces de hidrógeno muy estable con distancias que oscilan entre 2.597 y 3.037 Å (figura 4.28 y tabla 4.10). Asimismo, los anillos aromáticos de las 47phen se apilan mediante interacciones π - π parciales a distancias que varían entre 3.6 y 3.7 Å.

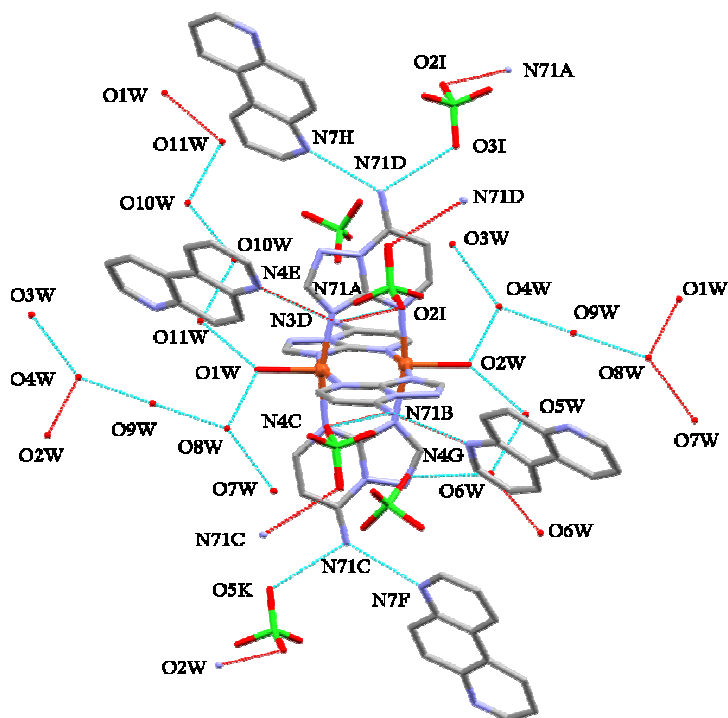


Figura 4.28. Enlaces de hidrógeno en el compuesto *Cu7atp-47phen*.

Tabla 4.11. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **Codmtp-47phen** y **Cu7atp-phen**.

	Codmtp-47phen		Cu7atp-47phen	
Distancias (Å)				
M-N3	2.170(2)		2.018(14)	2.004(14)
			2.014(14)	2.027(15)
M-N4	---		2.022(14)	2.042(15)
			2.024(14)	2.013(16)
M-OW	2.080(2)	2.090(2)	2.167(11)	2.148(12)
Cu...Cu	---		2.926(4)	
Ángulos (°)				
N3-M-N3	180.00(11)		90.6(6)	89.3(6)
N4-M-N4	---		91.5(6)	90.2(5)
N3-M-N4	---		88.5(5)	87.6(6)
			163.4(6)	164.9(7)
			86.5(6)	164.5(6)
			165.8(6)	87.6(5)
N3-M-OW	90.06(9)	89.94(9)	98.8(5)	97.2(6)
	88.45(9)	91.55(9)	96.2(5)	98.0(5)
N4-M-OW	---		97.9(6)	97.9(5)
			97.4(6)	97.9(6)
OW-M-OW	88.44(10)	91.56(10)	---	
Enlaces de H (Å)				
	O2W...N4A 2.755		N71A...O2I 3.000	N71B...N4G 2.906
	O2W...O3A 2.791		N71D...O3I 2.968	N71C...N7F 2.926
	O1W...O2A 2.883		N71B...O4K 2.942	N71D...N7H 2.864
	O1W...N4 2.751		N71C...O5K 3.037	N71A...N4E 2.918
			O2W...O5W 2.613	O1W...O8W 2.597
			O1W...O11W 2.598	O2W...O4W 2.611
			O4J...O6W 2.870	O5W...O6W 2.700
			O7W...O8W 2.774	O3W...O4W 2.766
			O11W...O10W 2.741	O8W...O9W 2.649
			O9W...O4W 2.642	O6W...O6W 2.742
			O10W...O10W 2.606	

Como hemos observado en las estructuras de los complejos con el ligando auxiliar 47phen, ni el modo de coordinación del derivado triazolopirimidínico ni la morfología de

las unidades de complejo se han visto afectadas por la presencia de dicho ligando auxiliar (véanse estructuras de los análogos sin 47phen en el capítulo 3). Por otra parte, en contra de lo que podría pensarse *a priori* en base a su estructura, la 4,7-fenantrolina no sólo no actúa como espaciador metal-metal sino que tampoco interacciona con el ión metálico. En estos dos complejos, su papel se limita a proporcionar estabilidad a la red cristalina mediante su participación en interacciones π - π y enlaces de hidrógeno.

4.4. Caracterización espectroscópica y térmica

4.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

En los espectros IR de todos los complejos con ligandos auxiliares N-dadores aparecen en la región 1700-1500 cm^{-1} las intensas bandas características de los correspondientes ligandos triazolopirimidínicos, que se encuentran ligeramente desplazadas en todos los casos debido a la coordinación del derivado triazolopirimidínico al ión metálico.

De la misma forma, los espectros IR manifiestan la presencia del ligando auxiliar nitrogenado en el compuesto. En los espectros IR de los complejos con tn, aparece un conjunto de bandas intensas en la región 3400-2800 cm^{-1} originadas por las vibraciones de los enlaces N-H de los grupos amino. En el caso de los complejos con bpym, dos bandas intensas y muy definidas en torno a 1580 y 1410 cm^{-1} indican, por comparación con el espectro de la bpym aislada, la presencia de este ligando en el complejo. Sin embargo, las bandas características de 47phen son más difíciles de localizar en el espectro porque se confunden con las propias del ligando triazolopirimidínico; no obstante, se ha asignado la banda a 1303 cm^{-1} del espectro IR de **Cu7atp-47phen** y las bandas a 843 y 779 cm^{-1} del espectro de **Codmtp-47phen** a la molécula de 47phen, por comparación con el espectro IR de la 47phen aislada. Finalmente, el anión perclorato aparece como una banda ancha en torno a 1100 cm^{-1} en los espectros IR de todos los compuestos, excepto para **NimtpO-tn**, que no lo contiene. A título de ejemplo, en la figura 4.29, se han recogido los espectros infrarrojos de los complejos **Cudmtp-tn** y **Cddmtp-bpym**.

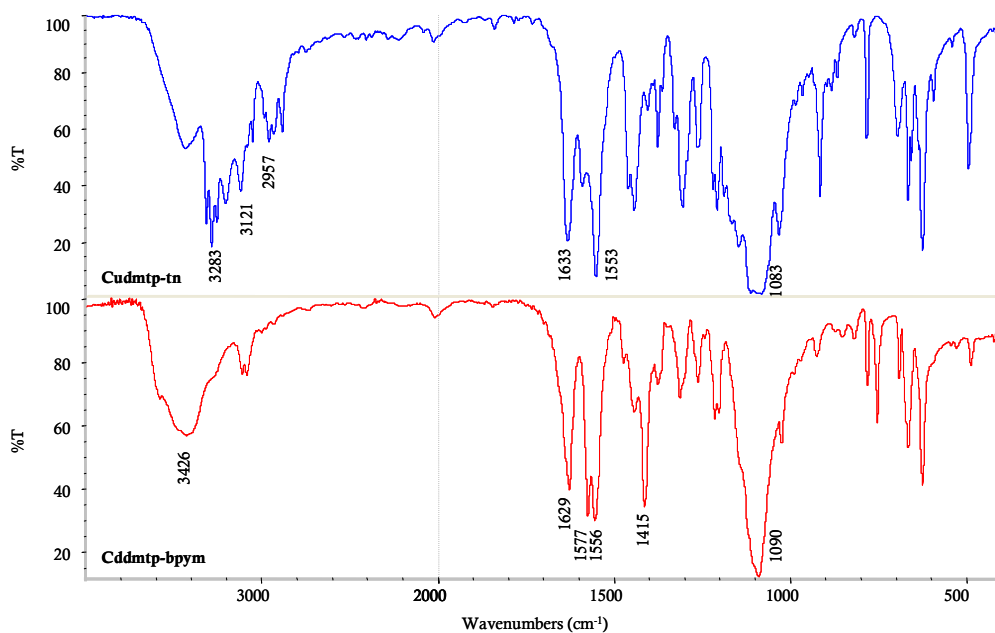


Figura 4.29. Espectros IR de los compuestos **Cudmtp-tn** y **Cddmtp-bpym**.

4.4.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)

Los espectros electrónicos de los complejos de Ni(II) y Co(II) presentan las bandas características del correspondiente ión metálico en un entorno octaédrico. En el caso de los complejos de Cu(II), no puede distinguirse a través de su única banda *d-d* entre aquellos cromóforos con una geometría piramidal cuadrada, como es el caso de **CumtpO-tn**, y aquellos con geometría octaédrica. En el compuesto **Cutp-bpym**, la banda de absorción presenta un hombro más diferenciado (10417 cm⁻¹), debido a que éste sufre un mayor grado de distorsión Jahn-Teller que el resto (véase su descripción estructural en el apartado 4.3.2).

En la tabla 4.12, se indican las posiciones de las bandas *d-d* observadas para los complejos de Cu(II), Ni(II) y Co(II) de este capítulo, junto con las transiciones asignadas a dichas bandas y los valores de Δ_o y B, calculados mediante las ecuaciones de Dou.⁵⁶

Tabla 4.12. Datos espectroscópicos para los compuestos con ligandos auxiliares N-dadores.

	ν (cm ⁻¹)	Trans. electrónicas	Δ_o (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)
Cudmtp-tn	18182	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	18182	---
NimtpO-tn	11325	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g} (v_1)$	11325	893
	18050	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g} (v_2)$		
	29325	$^3A_2 \rightarrow ^3T_{1g(P)} (v_3)$		
CumtpO-tn	16835	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	16835	---
CuHmtpO-tn	17036	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	17036	---
Cutp-bpym	15198	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	15198	---
	10417 (h)			
Cudmtp-bpym	15432	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	15432	---
Codmtp-47phen	8489	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g} (v_1)$	9729	995
	18218(h) ^a	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g} (v_2)$		
	22173	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g} (v_3)$		
Cu7atp-47phen	17668	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	17668	---

(h): hombro

^a Valor calculado teóricamente

4.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN)

Los valores de desplazamiento químico y de constantes de acoplamiento extraídos de los espectros RMN ¹H y ¹³C de los ligandos libres tp, tn, bpym y de los complejos diamagnéticos **Zn7atp-tn**, **Cdtp-bpym**, **Cddmtp-bpym** y **Zn7atp-bpym** en DMSO-*d*₆, se indican a continuación (véase también la figura 4.30). Los datos correspondientes a los ligandos libres tp, dmtp y 7atp están recogidos en capítulos anteriores (apartados 3.1.3.3 y 2.5.3).

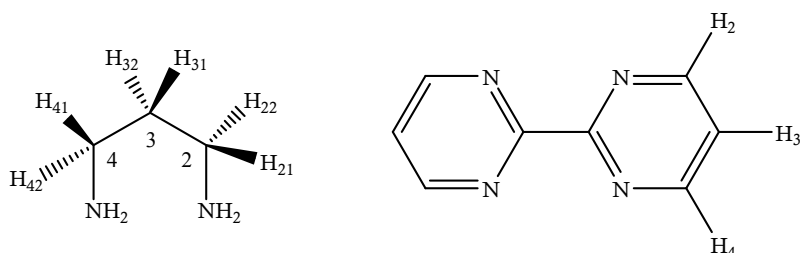


Figura 4.30. Esquemas de los ligandos auxiliares *tn* y *bpym* con la numeración empleada en la asignación de las señales de los espectros $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$.

Ligando *tn*.

$^1\text{H-RMN}$ (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 1.25 (s ancho, 4H 2(NH_2), H11/H12/H51/H52), 1.41 (q, 2H, H31/H32), 2.57 (t, 4H, H21/H22/H41/H42). $J_{\text{H3-H2/H4}} = 6.6$ Hz.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 38.1 (CH_2 , C3), 40.2 (CH_2 , C2/C4).

Ligando *bpym*.

$^1\text{H-RMN}$ (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 7.66 (t, 2H, H3), 9.02 (d, 4H, H2/H4). $J_{\text{H2/H4-H3}}$ (*bpym*) = 4.8 Hz.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 123.5 (CH, C3), 159.6 (CH, C2/C4), 164.6 (C, C6).

Zn7atp-tn.

$^1\text{H-RMN}$ (300.20 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 1.69 (s, 2H, H31/H32, *tn*), 2.96 (s, 4H, H21/H22/H41/H42, *tn*), 4.01 (s ancho, 4H (2 NH_2), H11/H12/H51/H52, *tn*), 6.82 (s ancho, 2H (NH_2) 7atp), 6.20 (d, 1H, H6, 7atp), 7.94 (d, 1H, H5, 7atp), 8.38 (s, 1H, H2, 7atp). $J_{\text{H5-H6}}$ (7atp) = 6.0 Hz. Los desdoblamientos de las señales debidos al acoplamiento entre los núcleos de los protones de la 1,3-propanodiamina no se resuelven al campo aplicado.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75.49 MHz, $\text{DMSO-}d_6$), δ (ppm): 29.2 (CH_2 , C3, *tn*), 43.0 (CH_2 , C2/C4, *tn*), 94.9 (CH, C6, 7atp), 152.0 (CH, C5, 7atp), 152.8 (CH, C2, 7atp), 155.1 (C, C7, 7atp), 155.8 (C, C3A, 7atp).

Cdtp-bpym.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 7.40 (dd, 1H, H6, tp), 7.78 (t, 2H, H3, bpym), 8.70 (s, 1H, H2, tp), 8.92 (dd, 2H, H5, tp), 9.09 (s ancho, 4H, H2/H4, bpym), 9.44 (dd, 1H, H7, tp). $J_{\text{H6-H7}}$ (tp) = 6.9 Hz; $J_{\text{H5-H6}}$ (tp) = 4.2 Hz; $J_{\text{H5-H7}}$ (tp) = 1.8 Hz; $J_{\text{H2/H4-H3}}$ (bpym) = 4.8 Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 111.7 (CH, C6, tp), 123.4 (CH, C3, bpym), 138.3 (CH, C7, tp), 155.3 (CH, C2, tp), 156.4 (C, C3A, tp), 156.5 (CH, C5, tp), 159.0 (CH, C2/C4, bpym), 161.5 (C, C6, bpym).

Cddmtp-bpym.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 2.73 (s, 6H (2CH₃), H51A/H51B/H51C/H71A/H71B/H71C, dmtp), 7.18 (s, 1H, H61, dmtp), 7.80 (t, 2H, H31/H101, bpym), 8.57 (s, 1H, H21, dmtp), 9.09 (s ancho, 4H, H21/H41/H91/H111, bpym). $J_{\text{H3, H2/H4}}$ (bpym) = 4.8 Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 17.1 (CH₃, C71, dmtp), 25.1 (CH₃, C51, dmtp), 111.7 (CH, C6, dmtp), 123.4 (CH, C3, bpym), 147.8 (C, C7, dmtp), 155.2 (C, C3A, dmtp), 155.6 (CH, C2, dmtp), 159.08 (CH, C2/C4, bpym), 161.3 (C, C6, bpym), 165.4 (C, C5, dmtp).

Zn7atp-bpym.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 6.32 (d, 1H, H6, 7atp), 7.96 (t, 2H, H3, bpym), 8.17 (s ancho, 2H, NH₂, 7atp), 8.26 (d, 1H, H5, 7atp), 8.45 (s, 1H, H2, 7atp), 9.20 (d, 4H, H2/H4, bpym). $J_{\text{H5-H6}}$ (7atp) = 5.4 Hz; $J_{\text{H2/H4-H3}}$ (bpym) = 4.8 Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 91.7 (CH, C6, 7atp), 124.7 (CH, C3, bpym), 150.0 (C, C7, 7atp), 154.2 (CH, C5, 7atp), 154.9 (CH, C2, 7atp), 156.4 (C, C3A, 7atp), 157.7 (C, C6, bpym), 159.6 (CH, C2/C4, bpym).

En el espectro ^1H -RMN del complejo **Zn7atp-tn**, las señales se desplazan significativamente desde -0.07 (ligeramente apantalladas) hasta +2.76 ppm (desapantalladas) con respecto a las de los ligandos 7atp y tn libres, especialmente las del ligando tn. La señal de ^1H del grupo amino del 7atp integra por un solo protón, confirmando que este ligando se encuentra desprotonado en dicho grupo. De igual modo, las señales del espectro ^{13}C -RMN del mismo complejo aparecen desplazadas con $\Delta\delta$ que

oscilan entre -1.5 y + 6.6 ppm; de estas señales, destaca el fuerte desapantallamiento que sufren los átomos de carbono C6 y C7 del ligando 7atp (+4.2 y +5.9 ppm, respectivamente). En el caso del complejo **Zn7atp-bpym**, se produce también un desplazamiento de las señales de ^1H y ^{13}C pero en menor grado que en el complejo anterior. En ^1H , las señales de los protones del ligando bpym sufren el máximo desapantallamiento (hasta +0.3 ppm). En ^{13}C , las señales se desapantallan hasta un máximo de +1.2 ppm. Sin embargo, existe una señal fuertemente apantallada ($\Delta\delta = -6.9$ ppm) que corresponde a los dos átomos de carbono cuaternarios del ligando bpym.

Estos resultados indican que en las disoluciones de los dos complejos de Zn(II), se mantiene la interacción del ión metálico con los ligandos (en **Zn7atp-bpym**, sólo interaccionaría el ligando bpym). Para los dos complejos de Cd(II) no tiene lugar, sin embargo, ninguna desviación significativa de las señales de ^1H y ^{13}C con respecto a las de los ligandos libres. Por tanto, se puede deducir que en estos casos se ha producido una disociación de los complejos por la intervención de las moléculas de disolvente (DMSO) en la coordinación al ión Cd(II).

4.4.4. Análisis térmico (TG y DSC)

Los complejos metálicos ternarios con derivados triazolopirimidínicos y ligandos auxiliares nitrogenados descritos en este capítulo, presentan diagramas termogravimétricos muy parecidos a los de los compuestos sin ligando auxiliar que describimos en el capítulo anterior. Las diferencias observadas se deben obviamente a la presencia de los ligandos auxiliares, los cuales se eliminan parcial o totalmente antes de la pirólisis de los iones perclorato o, en algunos casos, simultáneamente con éstos originando fuertes procesos exotérmicos que, en ocasiones, son explosivos. Para estudiar el comportamiento térmico de los complejos aislados, los hemos agrupado en tres apartados en función del ligando auxiliar empleado: tn, bpym ó 47phen.

a) Complejos ternarios con 1,3-propanodiamina (tn)

Con este ligando se han aislado y analizado térmicamente los complejos **Cudmtp-tn**, **NimtpO-tn** (polimorfo A), **CumtpO-tn**, **CuHmtpO-tn**, y **Zn7atp-tn**. En la figura 4.31, y a título de ejemplo se recogen los diagramas TG y DSC del complejo **NimtpO-tnA**. Como puede observarse en dicha figura, el diagrama TG presenta cuatro efectos de

pérdida de peso claramente diferenciados que originan tres efectos endotérmicos y un fuerte efecto exotérmico. El primer efecto de pérdida de peso se produce entre 75 y 120 °C y se debe a la deshidratación de la muestra, indicando la presencia de $\frac{1}{2}$ H₂O por mol de complejo a pesar de que éste cristaliza en forma anhidra (% pérdida de peso teórica y experimental: 1.8 y 2.1, respectivamente). Esto puede deberse a que durante la molturación de la muestra, ésta se hidrata. La deshidratación provoca un efecto endotérmico centrado a 84 °C. Una vez deshidratado, el complejo es estable hasta 210 °C, temperatura a la que comienza la eliminación del ligando tn en varios procesos endotérmicos centrados a 236.4, 277.2 y 288.3 °C, respectivamente. Al aumentar la temperatura, se produce la pirólisis de la materia orgánica que queda en el crisol, originando un fuerte efecto exotérmico con un máximo por encima de 425 °C. El residuo final de la pirólisis es el 15.3 % de la muestra original y está constituido por NiO (% teórico: 14.5). En la tabla 4.13, se indican los resultados obtenidos en el estudio térmico de los cinco complejos restantes de esta serie.

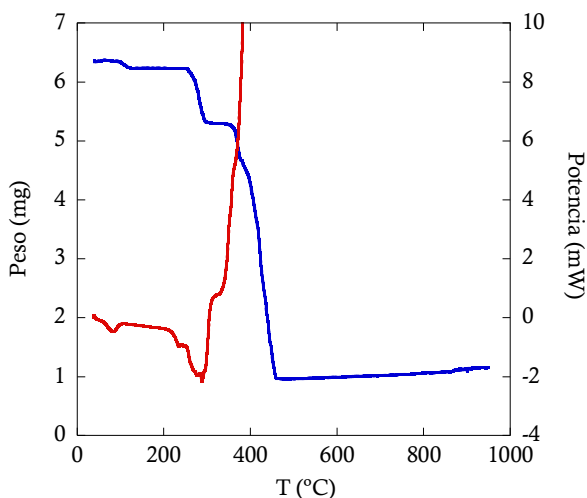


Figura 4.31. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto *NimtpO-tnA*.

b) Complejos ternarios con 2,2'-bipirimidina (bpym)

De los cinco complejos que contienen bpym como ligando auxiliar, hemos seleccionado **Cdtp-bpym** como ejemplo representativo, cuyos diagramas TG y DSC se recogen en la figura 4.32. Este complejo es estable térmicamente hasta 130 °C,

temperatura a la que comienza su deshidratación originando el efecto endotérmico centrado a 163.4 °C. El complejo deshidratado funde a 180.4 °C, proceso que va seguido de la eliminación en dos etapas de los ligandos bpym y posterior reacción explosiva a 430 °C. Esta explosión provoca la expulsión de parte de la muestra del crisol no pudiéndose obtener un valor fiable para el porcentaje de residuo. En la tabla 4.13, se recogen estos datos y los correspondientes al resto de los complejos con bpym.

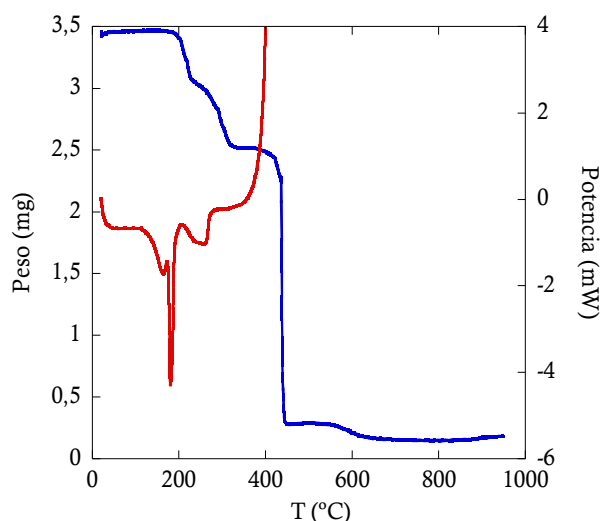


Figura 4.32. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto **Cdtp-bpym**.

c) Complejos ternarios con 4,7-fenantrolina (47phen)

Con este ligando auxiliar, solamente se han aislado y caracterizado estructuralmente dos complejos, **Codmtp-47phen** y **Cu7atp-47phen**. En la figura 4.33, aparecen recogidos los diagramas de TG y DSC del complejo **Codmtp-47phen**. El diagrama TG muestra que la descomposición térmica de este complejo tiene lugar en tres etapas: en la primera, se elimina el 4.7 % de la muestra inicial y se corresponde con la pérdida de tres de las cuatro moléculas de agua coordinadas al Co(II) (% teórico: 5.4 %). Esta pérdida de peso se refleja en el diagrama DSC como un efecto endotérmico asimétrico centrado a 140.3 °C. La cuarta molécula de agua se elimina a mayor temperatura (223.8 °C) conjuntamente con la descomposición pirolítica de los ligandos

47phen e iones perclorato (máximo situado a 275.5 °C). Finalmente, entre 375 y 730 °C se produce la pirólisis total del compuesto quedando un residuo en el crisol del 14.6 % (% teórico para CoCl_2 : 13.2 %). En la tabla 4.13, se recogen estos datos termoanalíticos y los obtenidos para el complejo **Cu7atp-47phen**.

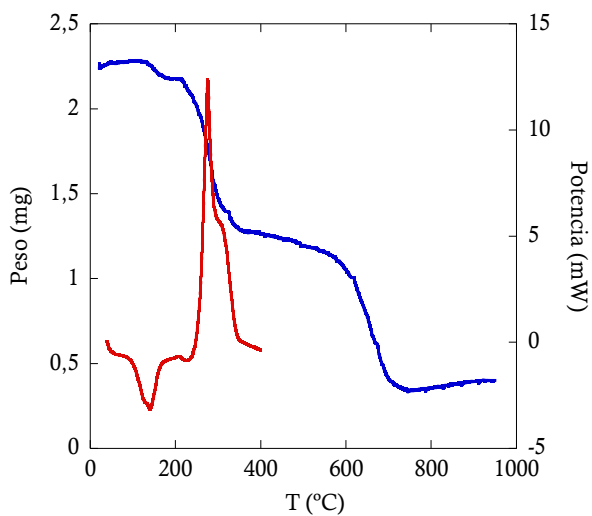


Figura 4.33. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del compuesto **Codmtp-47phen**.

Tabla 4.13. Datos termoanalíticos de los complejos con ligandos auxiliares N-dadores.

	Deshidratación (% exp./teo.)	Pico T deshidr. (°C)	T fusión (-ΔH, kJ/mol)	Pico T pirólisis ClO ₄ ⁻	T final pirólisis	Residuo (% exp./teo.)
CumtpO-tn	4.1/3.7	52.8	173.6 (22)	275	> 950	--- ^a
CuHmtpO-tn	1.7/1.5	82.6	194.9 (119)	300.2	800	CuO (7.7/6.6)
NimtpO-tnA	2.1/1.8	83.8	---	---	450	NiO (15.3/14.5)
Cudmtp-tn	---	---	165.1 (69)	250.1; 265.5	780	Cu ^b (8.3/8.9)
Zn7atp-tn	---	---	---	>325	750	ZnO (16.9 ^d /21.8)
Cutp-bpym	---	---	---	315	---	---
Cdtp-bpym	2.6/2.3	163.4	180.4 (115)	430	650	5 ^c
Cudmtp-bpym	3.7/2.3 3.2/4.6	73.5 184.2	---	275.3	> 950	18.2 ^a
Cddmtp-bpym	0.7/1.1 0.9/1.1	90 215	---	358.9	630	7.3 ^c
Zn7atp-bpym	5.9/5.0	176.5	---	400	700	ZnO (11.1/11.2)
Codmtp-47phen	4.7/5.4 (-3H ₂ O)	140.3	---	275.5	750	CoCl ₂ (13.2/14.6)
Cu7atp-47phen	8.0/10.1	49.7; 76.8; 153.1	---	280	650	CuCl ₂ (17.9/13.4)

^a Pirólisis incompleta a 950 °C.

^b El Cu podría formarse por reducción del CuO con el carbón formado a alta temperatura.

^c Reacción explosiva con posible expulsión de muestra fuera del crisol.

^d Probablemente, la muestra estaba impurificada con cristales de ligando 7atp (con color y forma similar al complejo).

4.5. Propiedades magnéticas

4.5.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Los espectros RPE de los complejos ternarios de Cu(II) con ligandos auxiliares N-dadores se han registrado en todos los casos sobre polvo microcristalino en banda Q (34.12 GHz) y a temperatura ambiente (295 K), y el ajuste de éstos permitió determinar la simetría y los valores de las componentes geométricas del factor giromagnético g , y si es el caso, de las constantes de acoplamiento hiperfino (A) y de los parámetros de campo nulo (D y E). A continuación, se recogen de forma resumida los resultados obtenidos para cada complejo.

Cudmtp-tn. Señal rómbica muy estrecha: $g_1=2.223$, $g_2=2.054$ y $g_3=2.047$.

CumtpO-tn. Simetría rómbica (casi axial): $g_1=2.229$, $g_2=2.0545$ y $g_3=2.053$ (figura 4.33).

CuHmtpO-tn. Señal rómbica: $g_1=2.225$, $g_2=2.069$ y $g_3=2.0532$.

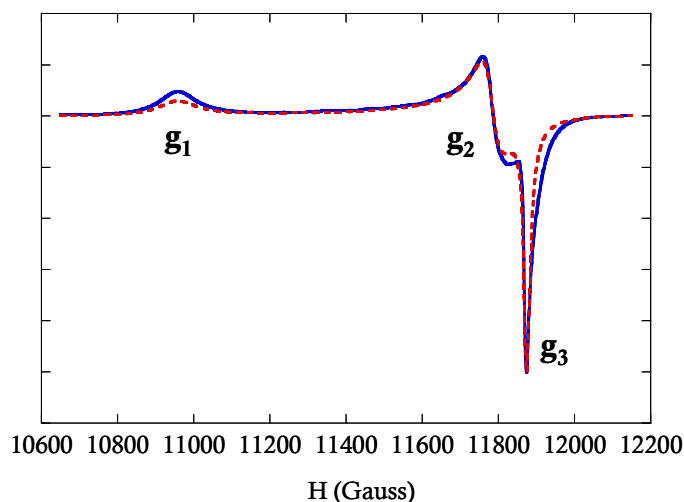


Figura 4.34. Espectro RPE experimental de banda Q a temperatura ambiente (línea continua azul) y calculado (línea discontinua roja) para el complejo **CumtpO-tn**.

La distorsión Jahn-Teller que sufren estos tres complejos explica la gran diferencia entre los valores g_1 y g_2 , característica de sistemas con elongaciones axiales muy acusadas.

No se observa la estructura hiperfina en ninguno de los espectros, posiblemente debido a la existencia de interacciones intermoleculares por enlaces de hidrógeno entre las unidades mononucleares. Estos resultados están de acuerdo con las respectivas estructuras cristalinas (véase apartado 4.3).

Cutp-bpym. Simetría rómbica: $g_1=2.270$, $g_2=2.081$ y $g_3=2.045$. Aparecen también las señales correspondientes a transiciones de estructura fina (desdoblamiento a campo nulo), lo cual descarta que el complejo sea mononuclear ($S>1/2$). Este hecho concuerda con la naturaleza dinuclear de este complejo. Los parámetros D y E de campo nulo son $105 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $30 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Cudmtp-bpym. Simetría rómbica: $g_1=2.282$, $g_2=2.071$ y $g_3=2.061$. Los valores de las componentes g_1 y g_2 indican una fuerte distorsión axial por el efecto Jahn-Teller. El espectro muestra además señales de acoplamiento hiperfino con simetría axial: $A_{\parallel}=85 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $A_{\perp}=5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, indicando un carácter mononuclear aislado (ausencia total o casi total de interacciones intermoleculares fuertes como enlaces de hidrógeno) para el complejo.

Cu7atp-47phen. Simetría axial con $g_{\parallel}=2.291$ y $g_{\perp}=2.059$, característica de elongación axial por el efecto Jahn-Teller. La señal es típica de un dímero aislado (figura 4.34). La estructura fina confirma su naturaleza dimérica con un valor de campo nulo $D=1580 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, y además se observa el desdoblamiento hiperfino sobre la componente paralela, cuya constante $A_{\parallel}=82 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

4.5.2. Susceptibilidad magnética

Para determinar las interacciones magnéticas que tienen lugar entre los centros metálicos de los complejos dinucleares **Cutp-bpym** y **Cu7atp-47phen**, se ha estudiado la variación de su susceptibilidad molar con la temperatura (2-300 K) aplicando un campo magnético constante de 10000 G.

La dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura del complejo **Cutp-bpym** se muestra en la figura 4.35 (χ_m corresponde a una unidad Cu_2). En esta representación, se observa que el valor $\chi_m T$ disminuye con la temperatura y lo hace muy bruscamente por debajo de 50 K, indicando una débil interacción antiferromagnética entre los iones de Cu(II) del dímero a

través del puente bpym. A temperatura ambiente, el producto $\chi_m T$ es $0.925 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 2.80 \text{ MB}$), que concuerda con el valor esperado para dos iones Cu(II) aislados magnéticamente con $g=2.17$ ($0.883 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación de Bleaney-Bowers,⁶¹ dando como resultado una constante de acoplamiento magnético $J=-7.3 \text{ cm}^{-1}$.

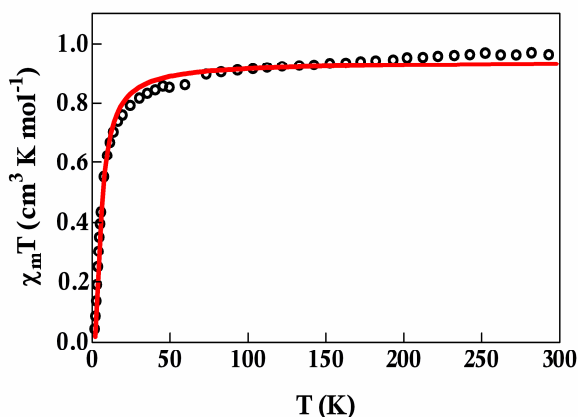


Figura 4.35. Dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo *Cutp-bpym*.

El comportamiento magnético del complejo **Cu7atp-47phen** es muy similar al de su análogo sin 47phen, **Cu7atp**, descrito en el capítulo anterior. El valor $\chi_m T$ (donde χ_m corresponde a una unidad Cu_2) disminuye de forma continua conforme disminuye la temperatura hasta un valor de $0.0076 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a 2 K (figura 4.36). El valor $\chi_m T$ a temperatura ambiente ($0.751 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $\mu_{\text{eff}} = 2.44 \text{ MB}$) es cercano al esperado para dos iones Cu(II) aislados magnéticamente con $g=2.120$ ($0.847 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Los datos se ajustaron empleando la ecuación de Bleaney-Bowers,⁶¹ dando un valor $J = -45.5 \text{ cm}^{-1}$. El valor de la constante J es característico de interacciones antiferromagnéticas de intensidad moderada entre los iones Cu(II) del dímero, que se transmiten a través los dos ligandos 7atp puente (N3,N4); recordemos que el complejo dinuclear **Cu7atp** presentaba un valor de J muy similar (-49.5 cm^{-1}). La susceptibilidad magnética obedece a la ley de Curie-Weiss a partir de 200 K (figura 4.36). Sin embargo, dada la fuerza de las interacciones antiferromagnéticas, los ajustes de Curie-Weiss no son muy fiables.

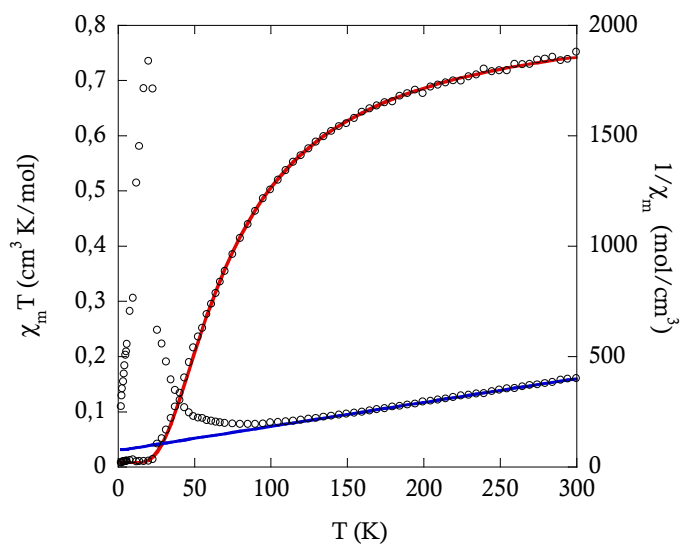


Figura 4.36. Dependencia de $\chi_m T$ (rojo) y $1/\chi_m$ (azul) con la temperatura para el complejo *Cu7atp-47phen*.

CAPÍTULO 5

COMPLEJOS METÁLICOS

CON 1,2,4-TRIAZOLO[1,5-*A*]PIRIMIDINAS

Y DICARBOXILATOS

5.1. Los ligandos dicarboxilato

Como mencionamos en el capítulo anterior, para la obtención de polímeros de coordinación, lo más habitual es introducir ligandos espaciadores con átomos dadores de nitrógeno o de oxígeno. Aunque los clásicos ligandos polidentados N-dadores se consideran como los ligandos espaciadores por antonomasia, en los últimos años, ligandos O-dadores como los ácidos dicarboxílicos, han despertado un gran interés en la obtención de estructuras extendidas y, en general, en el campo de la Ingeniería Cristalina.⁷⁴ La coexistencia de dos grupos carboxilato en la misma molécula permite que estos ligandos puedan unirse a dos o más iones metálicos pudiendo adoptar además modos de coordinación muy variados que dan lugar desde sencillos compuestos mononucleares (cuando actúan como quelato) hasta intrincadas estructuras tridimensionales. Sin embargo, su química supramolecular no es menos importante debido a la gran capacidad de estas moléculas para formar enlaces de hidrógeno, pudiendo jugar un papel determinante en procesos de ensamblaje y reconocimiento molecular.

Asimismo, los ligandos dicarboxilato resultan muy atractivos en Magnetismo Molecular por su eficiencia para transmitir interacciones magnéticas entre dos o más iones paramagnéticos.⁷⁵ La variación en su modo de coordinación afecta a la interacción magnética entre los centros metálicos que conectan. Este hecho ha llevado a algunos autores a hablar de “modulación” del comportamiento magnético de un compuesto de coordinación a través del modo de coordinación del ligando dicarboxilato.⁷⁶

Por último, no hay que olvidar el importante papel biológico que desempeñan algunos de los ácidos dicarboxílicos y sus aniones, como por ejemplo el ácido oxálico, el

⁷⁴ Roesky, H.W.; Andruh, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 91.

⁷⁵ (a) Martin, R.L.; Waterman, R.J. *J. Chem. Soc.* **1957**, 2545. (b) Costes, P.J.; Dahan, F.; Laurent, J.P. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1018.

⁷⁶ (a) Costa-Filho, A.J.; Nascimento, O.R.; Ghivelder, L.; Calvo, R. *J. Phys. Chem.* **2001**, B105, 5039. (b) Colacio, E.; Costes, J.P.; Kivekäs, R.; Laurent, J.P.; Ruiz, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4240.

succínico o el málico, debido a su participación en rutas metabólicas esenciales en los seres vivos.⁷⁷

Basándonos en todo lo anterior, consideramos de gran interés emplear este tipo de moléculas como ligandos auxiliares en búsqueda de novedosas estructuras y propiedades magnéticas y biológicas que resultasen interesantes. Hasta el momento, no se había llevado a cabo ningún estudio de este tipo con derivados triazolopirimidínicos en presencia de ligandos dicarboxilato; el único ejemplo más parecido lo encontramos con un carboxilato en el complejo dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{dntp})_2(\text{CH}_2\text{ClCOO})_4]$,³⁵ recogido en la tabla 1.1 (capítulo 1).

Para comenzar con este estudio, hemos seleccionado los tres ácidos dicarboxílicos más sencillos: ácido oxálico o ácido etanodioico (H_2ox), ácido malónico o ácido 1,3-propanodioico (H_2mal) y ácido succínico o ácido 1,4-butanodioico (H_2suc). Estas moléculas suelen reaccionar en su forma totalmente desprotonada, aunque a veces pueden hacerlo en forma monoprotonada, e incluso, neutra, dependiendo de la acidez del medio. Las estructuras de sus respectivas formas desprotonadas se representan en la figura 5.1.

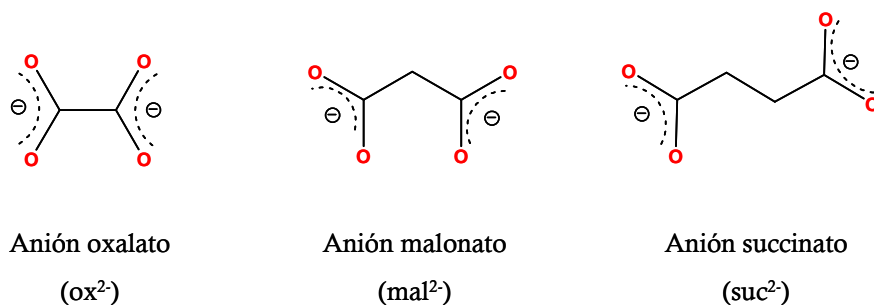


Figura 5.1. Estructuras de los aniones dicarboxilato empleados junto a sus acrónimos.

Como resultado, se han logrado aislar 13 nuevos complejos en forma de monocristal y se ha determinado su estructura cristalina. En este capítulo, se recoge la síntesis y la caracterización de estos 13 compuestos, así como un estudio de las propiedades magnéticas de los complejos paramagnéticos di- y polinucleares. También se estudia la posible influencia de la introducción del anión dicarboxilato en la coordinación

⁷⁷ Lehninger, A.L.; Nelson, D.L.; Cox, M.M. *Principios de Bioquímica*. Ed. Omega: Barcelona, 2001.

del derivado triazolopirimidínico y en la dimensionalidad y empaquetamiento cristalino de los complejos.

A continuación, se indican las fórmulas moleculares y los acrónimos de todos los compuestos descritos en este capítulo.

$^2_{\infty}[\text{K}_2\text{Mn}_2(\mu\text{-mtpO})_4(\mu_6\text{-ox})(\mu\text{-H}_2\text{O})_6]$	MnmtpO-ox
$^1_{\infty}\{\text{Cu}(7\text{atp})_2(\mu\text{-ox})(\text{H}_2\text{O})_3\}$	Cu7atp-ox
$[\text{Cu}(\text{ox})_2](7\text{Hatp})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Cu7Hatp-ox
$[\text{Cu}(\text{tp})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Cutp-mal
$[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$	Codmtp-mal
$[\text{Cu}_2(5\text{HtpO})_2(\text{mal})_2(\text{H}_2\text{mal})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]$	Cu5HtpO-mal
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-7atp})_2(\mu\text{-mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Mn7atp-mal
$[\text{Cu}(7\text{atp})(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$	Cu7atp-mal
$[\text{Zn}_2(\mu\text{-7atp})_2(\mu\text{-mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Zn7atp-mal
$[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{suc})$	Codmtp-suc
$[\text{Cu}_2(\mu\text{-5tpO})_2(\mu\text{-Hsuc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Cu5tpO-Hsuc
$^3_{\infty}[\text{Cd}_2(\mu\text{-5HtpO})_2(\mu_4\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Cd5HtpO-suc
$^1_{\infty}\{\text{Cu}(7\text{atp})_2(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2\}$	Cu7atp-suc

5.2. Síntesis

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de estos complejos fueron adquiridos comercialmente y empleados sin una mayor purificación, a excepción del derivado 5HtpO, para cuya síntesis y purificación se siguió el procedimiento descrito por Abul Haj y col.⁹

▪ **MnmtpO-ox**

Sobre una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.075 g, 10 mL), se adicionan 20 mL de una disolución que contiene HmtpO (0.6 mmol, 0.0901 g) y KNO_3 (0.3 mmol, 0.030 g), y se agita a 50 °C durante 10 min. A continuación, se acidifica con HCl diluido hasta un valor pH 0, y sobre esta disolución se añade lentamente una disolución de ácido oxálico dihidratado (0.3 mmol, 0.038 g, 10 mL) manteniendo la

agitación durante media hora. Por último, se aumenta el pH muy lentamente con KOH diluido hasta pH 7 para evitar la precipitación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. La disolución incolora y transparente resultante se deja agitando suavemente durante una hora, y después se deja evaporar a temperatura ambiente. Tras 4-5 días, se recogen cristales de oxalato de $\text{Mn}(\text{II})$ y varios días después se aíslan cristales incoloros de **MnmtpO-ox**.

▪ **Cu7atp-ox y Cu7Hatp-ox**

Se disuelve $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁸ (0.16 mmol, 0.057 g) en 10 mL de una disolución acuosa de $\text{K}_2\text{ox} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.16 mmol, 0.029 g) en caliente. A continuación, sobre esta disolución se adiciona una disolución acuosa de 7atp (0.32 mmol, 0.043 g, 10 mL), produciéndose un cambio de color de azul a verde. Se mantiene agitando a 50 °C durante media hora. La disolución se deja evaporar a temperatura ambiente recogiendo al día siguiente cristales prismáticos de color verde oscuro de **Cu7atp-ox**, y varios días después, una pequeña cantidad de cristales aciculares verdes de **Cu7Hatp-ox**. El compuesto **Cu7Hatp-ox** sólo ha podido caracterizarse, hasta el momento, por espectroscopía de IR, análisis elemental y DRX en monocristal.

▪ **Cutp-mal**

Se mezcla $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (0.5 mmol, 0.110 g), tp (2 mmol, 0.245 g) y ácido malónico (4 mmol, 0.416 g) en 30 mL de agua, y la suspensión resultante se somete a reflujo durante media hora hasta su completa disolución. A continuación, se filtra una pequeña cantidad de precipitado marrón y la disolución verde transparente resultante se deja en reposo a temperatura ambiente. Después de una semana, se recogen cristales verdes de **Cutp-mal**.

▪ **Codmtp-mal**

Se mezcla $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.056 g), dmtp (0.4 mmol, 0.060 g) y malonato sódico monohidratado (0.4 mmol, 0.066 g) en 20 mL de agua, y la disolución resultante se somete a reflujo durante media hora. Tras dos semanas evaporando a temperatura ambiente, se aíslan cristales aciculares rosas de **Codmtp-mal**.

⁷⁸ Este precursor se preparó haciendo reaccionar en medio acuoso $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con oxalato potásico monohidratado en proporción 1:2. La precipitación del producto puro es inmediata y se filtra lavando con abundante agua.

- **Cu5HtpO-mal**

Se mezcla $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (0.1 mmol, 0.022 g), 5HtpO (0.4 mmol, 0.054 g) y ácido malónico (0.8 mmol, 0.083 g) en 30 mL de agua, y la suspensión resultante se somete a reflujo durante una hora hasta su completa disolución. Tras 10 días evaporando a temperatura ambiente, se recogen junto a cristales de ligando 5HtpO, pequeños cristales verdes de **Cu5HtpO-mal**.

- **Cu7atp-mal**

La suspensión acuosa resultante de mezclar $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (0.1 mmol, 0.022 g), 7atp (0.4 mmol, 0.054 g) y ácido malónico (0.8 mmol, 0.083 g) en 20 mL de agua, se somete a reflujo durante media hora y después se filtra en papel para eliminar una pequeña cantidad de precipitado marrón. Tras una semana evaporando a temperatura ambiente, se recogen cristales verdes de **Cu7atp-mal**.

- **Mn7atp-mal y Zn7atp-mal**

Se mezcla 0.2 mmol de la correspondiente sal metálica (MnCO_3 , 0.023 g; ZnCO_3 , 0.025 g) con 7atp (0.4 mmol, 0.054 g) y ácido malónico (0.8 mmol, 0.083 g) en 20 mL de agua, y la suspensión resultante se somete a reflujo durante media hora, hasta su completa disolución. Después de dos semanas, se recogen de las respectivas disoluciones cristales de **Mn7atp-mal** y **Zn7atp-mal**.

- **Codmtp-suc**

Se suspende CoCO_3 (1 mmol, 0.119 g) en una disolución acuosa de ácido succínico (3 mmol, 0.354 g) de 20 mL y se somete a reflujo durante dos horas. Después se filtra una pequeña cantidad de CoCO_3 que ha quedado sin reaccionar y se le adiciona a la disolución de Co(suc) resultante, una disolución acuosa de dmtp (2 mmol, 0.302 g), dejando agitar a 80 °C durante media hora. Tras dos semanas evaporando a temperatura ambiente, se aíslan cristales de color naranja de **Codmtp-suc**.

- **Cu5HtpO-suc y Cd5HtpO-suc**

Se mezclan las correspondientes sales metálicas ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 0.1 mmol, 0.022 g; CdCO_3 , 0.2 mmol, 0.034 g) con 5HtpO (0.2 mmol, 0.027 g) y ácido succínico (0.6 mmol, 0.071 g) en 20 mL de agua, y la suspensión resultante se somete a reflujo durante media hora. La mezcla que contiene Cd(II) se disuelve completamente. Sin embargo, en la

de Cu(II), se forma un precipitado de succinato de cobre que se retira por filtración, quedando una disolución transparente con un ligero color verdoso. Tras una semana evaporando a temperatura ambiente, se recogen de las respectivas disoluciones pequeñas cantidades de cristales azul oscuro de **Cu5tpO-Hsuc**, y de cristales amarillo pálido de **Cd5HtpO-suc**, que cocrystalizan con cristales incoloros de ligando 5HtpO, que se separan fácilmente.

▪ **Cu7atp-suc**

En 30 mL de agua, se hacen reaccionar 0.1 mmol de CuCO₃·Cu(OH)₂ (0.022 g) con 0.4 mmol de 7atp (0.054 g) y 0.6 mmol de ácido succínico (0.071 g). La suspensión resultante se somete a reflujo durante media hora. Se forma un precipitado de succinato de cobre que se retira por filtración, quedando una disolución transparente con un ligero color verde. Tras una semana a temperatura ambiente, se recogen de la disolución cristales verdes de **Cu7atp-suc**.

Los resultados de análisis elemental para cada uno de los complejos sintetizados se indican en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. *Análisis elemental de los complejos metálicos con 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas y ligandos espaciadores dicarboxilato.*

	Fórmula	C N H		
		% (exp./teo.)		
MnmtpO-ox	C ₂₆ H ₃₂ K ₂ Mn ₂ N ₁₆ O ₁₄	32.02/31.84	22.04/22.85	4.26/3.29
Cu7atp-ox	C ₁₂ H ₁₆ CuN ₁₀ O ₇	30.66/30.29	29.21/29.43	3.34/3.39
Cu7Hatp-ox	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₁₀ O ₁₀	31.17/30.69	27.12/26.56	2.51/2.94
Cutp-mal	C ₈ H ₁₀ CuN ₄ O ₆	29.77/29.86	16.99/17.41	3.19/3.13
Codmtp-mal	C ₁₇ H ₂₆ CoN ₈ O ₈	37.78/38.57	20.67/21.17	5.32/4.95
Cu5HtpO-mal	C ₂₂ H ₂₄ Cu ₂ N ₈ O ₂₀	31.60/31.18	13.03/13.22	2.99/2.85
Mn7atp-mal	C ₁₆ H ₁₈ Mn ₂ N ₁₀ O ₁₀	31.10/30.98	22.84/22.58	2.75/2.92
Cu7atp-mal	C ₈ H ₁₃ CuN ₅ O ₇	27.49/27.08	20.48/19.74	4.44/3.69
Zn7atp-mal	C ₁₆ H ₁₈ N ₁₀ O ₁₀ Zn ₂	29.79/29.97	22.56/21.85	3.39/2.83
Codmtp-suc	C ₁₈ H ₂₈ CoN ₈ O ₈	39.74/39.77	20.79/20.62	5.72/5.19
Cu5tpO-Hsuc	C ₁₈ H ₂₀ Cu ₂ N ₈ O ₁₂	32.20/32.39	16.81/16.79	3.29/3.02
Cd5HtpO-suc	C ₇ H ₈ CdN ₄ O ₄	26.50/25.90	17.33/17.26	2.19/2.48
Cu7atp-suc	C ₁₄ H ₁₈ CuN ₁₀ O ₆	34.75/34.60	27.78/28.83	3.77/3.73

5.3. Descripción estructural

5.3.1. Complejos con oxalato (ox^{2-})

El anión oxalato es un pequeño bloque de construcción muy utilizado para la obtención de sistemas con dimensionalidad variable, debido a su excelente versatilidad como ligando. Se le conocen al menos 30 modos de coordinación distintos, de los cuales el más habitual es el bis-bidentado, en el que actúa de puente entre dos iones metálicos a través de sus cuatro átomos de oxígeno, coordinándose como O,O'-quelato a cada uno de los centros metálicos.⁷⁹

La mayoría de las reacciones llevadas a cabo en medio acuoso para obtener complejos metálicos en los que coexista este ligando con cada uno de los ligandos triazolopirimidínicos estudiados no tuvieron éxito, debido a la competición entre ambos ligandos. Estas reacciones conducían al correspondiente complejo polimérico metal-oxalato, mucho más estable debido en gran parte a su insolubilidad en agua. Sin embargo, se han conseguido aislar tres complejos ternarios con triazolopirimidinas y oxalato, dos de Cu(II) y 7atp, y uno de Mn(II) y mtpO'. Todos ellos se obtuvieron en forma de monocristal y los datos cristalográficos y de refinamiento de sus estructuras se recogen en la tabla 5.2.

⁷⁹ García-Terán, J.P. Tesis Doctoral: *Química Supramolecular de Sistemas Constituidos por Fragmentos Metal-Oxalato y Nucleobases*. Universidad del País Vasco, 2008.

Tabla 5.2. Datos cristalográficos de los complejos con oxalato.

	MnmtpO-ox	Cu7atp-ox	Cu7Hatp-ox
Fórmula	C ₂₆ H ₃₂ K ₂ Mn ₂ N ₁₆ O ₁₄	C ₁₂ H ₁₆ CuN ₁₀ O ₇	C ₁₄ H ₁₆ CuN ₁₀ O ₁₀
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	980.76	475.89	547.91
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.0349(4)	25.0574(10)	3.6599(2)
<i>b</i> (Å)	15.1016(8)	6.8244(3)	24.1977(10)
<i>c</i> (Å)	16.6821(8)	24.2133(9)	11.1963(5)
<i>α</i> (°)	106.118(4)	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	90.056(4)	116.800(5)	92.344(4)
<i>γ</i> (°)	97.687(4)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1925.62(17)	3695.8(3)	990.73(8)
<i>Z</i>	2	8	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.691	1.711	1.837
Color	Incoloro	Verde	Verde
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.958	1.245	1.185
Rango <i>θ</i> (°)	3.54 - 24.21	3.12 - 27.97	3.11 - 27.08
Reflex. medidas	6612	11544	8945
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0000	0.0287	0.0394
GOF en <i>F</i> ²	1.079	0.956	0.908
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0706	0.0395	0.0369
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1830	0.1051	0.0873

La obtención del complejo **MnmtpO-ox** es muy dependiente de la acidez del medio y está condicionada por el orden y la velocidad de adición de los reactivos (véase su síntesis en el apartado anterior). La introducción de cationes voluminosos como K⁺ en el medio de reacción favoreció la cristalización de este compuesto formando parte de su estructura. Como resultado, se aisló un complejo con fórmula molecular [K₂Mn₂(μ-mtpO)₄(μ₆-ox)(μ-H₂O)₆] que presenta una estructura polimérica bidimensional, en la que coexisten dos cationes metálicos diferentes (K⁺ y Mn²⁺), presentando cada uno dos formas no equivalentes. En la figura 5.2, se observa que los dos tipos de Mn(II) muestran entornos de coordinación octaédricos distorsionados MnN₂O₄, uniéndose a dos átomos de N3 pertenecientes a dos ligandos mtpO⁻ distintos y a cuatro átomos de oxígeno, dos

pertenecientes a un anión oxalato y dos correspondientes a moléculas de agua. Asimismo, también pueden observarse claramente en la figura 5.2 los entornos octaédricos KO_6 de los iones K^+ , mucho más distorsionados que los de $Mn(II)$, donde dos de los átomos de oxígeno pertenecen a dos aniones oxalato distintos, otros dos átomos proceden de dos ligandos $mtpO^-$ y los dos últimos son moléculas de agua que puentean al ión K^+ con el otro tipo de ión K^+ , adyacente a éste. Las distancias y ángulos de enlace presentes en estos cuatro entornos de coordinación se han recogido en la tabla 5.3.

En la estructura de este compuesto, encontramos tres ligandos puente diferentes entre los centros metálicos: (a) un anión triazolopirimidínico $mtpO^-$, del que existen cuatro no equivalentes en la estructura, que actúan como N3,O7-puentes y conectan a un ión $Mn(II)$ con un ión K^+ a una distancia $K\cdots Mn$ de 8.459 Å; (b) un anión oxalato coordinado en un modo μ_6 , coordinación muy poco común,⁸⁰ que puentea a las dos especies distintas de $Mn(II)$ a una distancia de 5.760 Å; (c) dos moléculas de agua que conectan a los dos tipos de iones K^+ con una distancia de 3.361 Å. Recordemos que el modo de coordinación que presenta el ligando $mtpO^-$ es bastante inusual, ya que sólo se ha observado hasta el momento en el complejo $[Cu(mtpO)_2(tn)]\cdot 2H_2O$, recogido en bibliografía,⁴⁹ y en el complejo **CuHmtpO1**, descrito en el capítulo 3 de este trabajo.

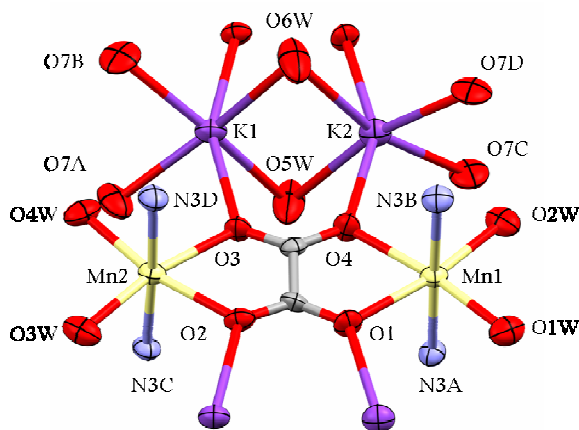


Figura 5.2. Perspectiva de los cuatro entornos de coordinación diferentes de los iones K^+ y Mn^{2+} en el compuesto **MnmtpO-ox** (elipsoides al 50% de probabilidad).

⁸⁰ (a) Zhu, P.; Gu, W.; Liu, M.L.; Song, H.B.; Liu, X.; Gao, Y.Q.; Duan, H.Y.; Yan, S.P.; Liao, D.Z. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 351. (b) Fang, R.Q.; Zhang, X.M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4801. (c) Ellsworth, J.M.; Seward, K.L.; Smith, M.D.; zur Loye, H.C. *Solid State Sciences* **2008**, *10*, 267.

La intrincada red de enlaces de coordinación que se origina, genera capas que se extienden en el plano (010), como la que se representa en la figura 5.3. En esta misma figura (abajo), puede verse el ángulo diedro que forman los planos de los anillos de $mtpO^-$ de cada capa entre sí (64.99°), no existiendo ningún tipo de interacción $\pi-\pi$ entre ellos. Sin embargo, en la estructura del compuesto se genera un gran número de interacciones por enlaces de hidrógeno dentro de cada capa, que involucran a todas las moléculas de agua y a los átomos N1, N4 y O7 de todos los ligandos $mtpO^-$ de la estructura (figura 5.4). El empaquetamiento de las capas obedece a un patrón AB, con ausencia de enlaces de hidrógeno o interacciones π entre los anillos aromáticos de $mtpO^-$.

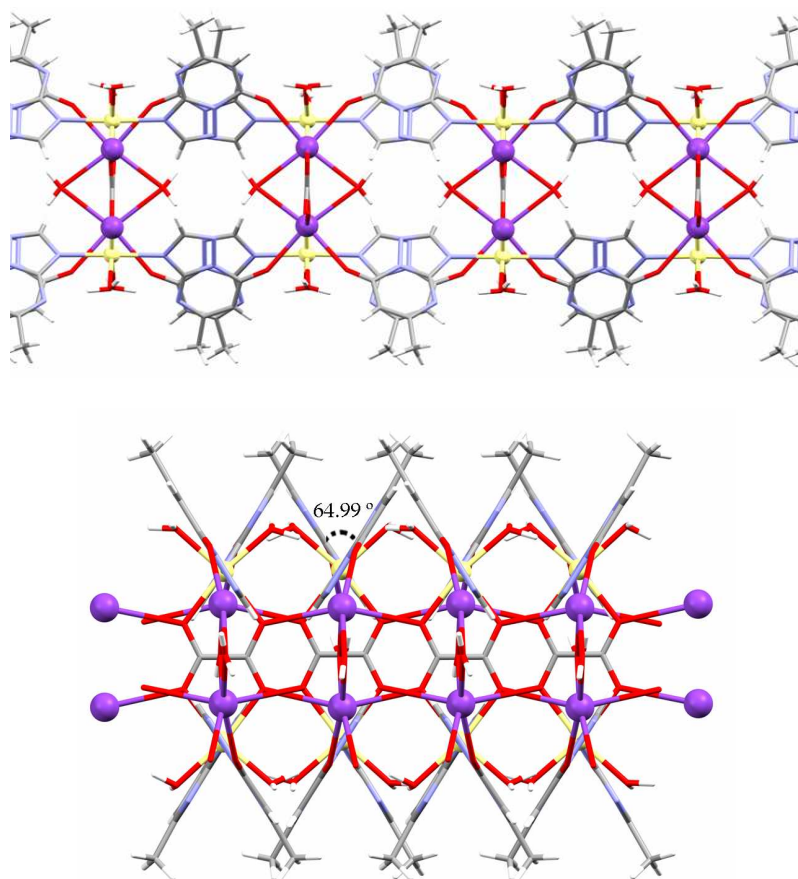


Figura 5.3. Compuesto *MnmtpO-ox*. Arriba, vista de una capa en la dirección del eje *a* en la que se aprecian los puentes intermetálicos a través de las moléculas de $mtpO^-$ y de agua. Abajo, vista de la misma capa en la dirección del eje *c*.

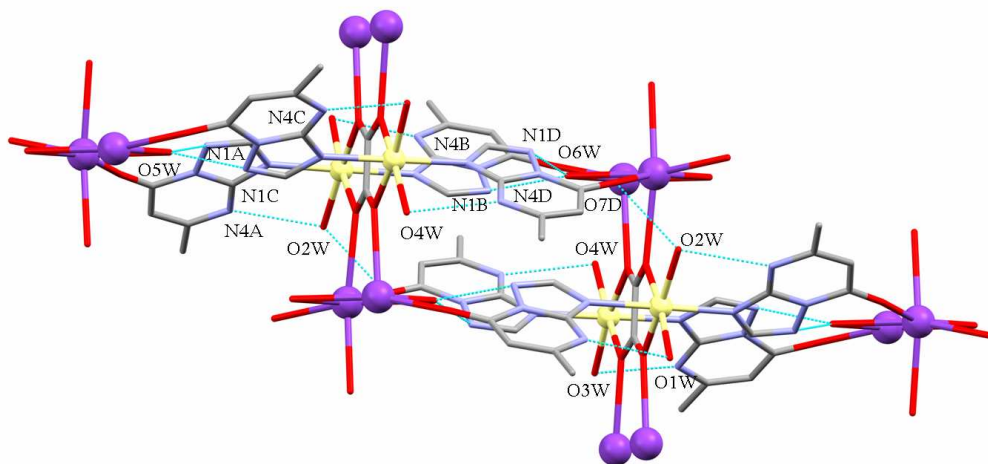


Figura 5.4. Enlaces de hidrógeno en el compuesto *MnmtpO-ox*.

Tabla 5.3. Distancias y ángulos de enlace más significativos de la estructura de *MnntpO-ox*.

MnntpO-ox				
Distancias (Å)				
Mn-OW	2.174(4)	2.168(5)	2.162(5)	2.161(4)
K-OW	2.736(6)	2.745(5)	2.766(5)	2.783(6)
Mn-Oc	2.223(4)	2.222(4)	2.218(4)	2.214(4)
K-Oc	2.742(4)	2.740(4)	2.735(4)	2.741(4)
Mn-N3	2.244(6)	2.255(6)	2.241(6)	2.244(6)
K-O7	2.581(5)	2.582(6)	2.630(7)	2.620(6)
Mn···Mn	5.760(2)			
K···K	3.361(2)			
Ángulos (°)				
OW-Mn-OW	96.37(19)	97.14(19)		
OW-K-OW	105.84(16)	104.01(16)		
N3-Mn-N3	178.84(19)	177.60(20)		
O7-K-O7	84.92(19)	84.49(19)		
Oc-Mn-Oc	74.54(14)	73.92(15)		
Oc-K-Oc	157.26(14)	154.71(14)		
Enlaces de H (Å)				
	O1W···N4B 2.866	O3W···N4C 2.820	N1B···O6W 2.894	O1W···O7C 2.732
	O2W···N4A 2.832	O4W···N4D 2.821	N1C···O5W 2.883	O3W···O7B 2.747
	O2W···O7D 2.745	N1A···O5W 2.879	N1D···O6W 2.885	O4W···O7A 2.729

En nuestro estudio, hemos observado que la dimensionalidad de los compuestos obtenidos disminuye al cambiar tanto el derivado triazolopirimidínico como el modo de coordinación del anión oxalato. Los complejos con el ligando 7atp (**Cu7atp-ox** y **Cu7Hatp-ox**) representan un ilustrativo ejemplo de este fenómeno.

La estructura del compuesto **Cu7atp-ox** consiste en cadenas neutras de composición $[\text{Cu}(\text{7atp})_2(\mu\text{-ox})]$ y moléculas de agua de cristalización. Los iones Cu(II) presentan un entorno de coordinación pentacoordinado CuN_2O_3 con geometría piramidal de base cuadrada ($\tau_5=0.04$).⁵⁰ Los dos átomos de nitrógeno de dicho entorno pertenecen a sendas moléculas de 7atp, mientras que los tres átomos de oxígeno proceden de dos iones oxalato, tal y como aparece en la figura 5.5.

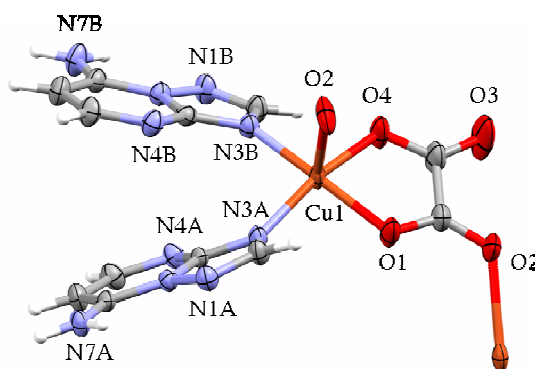


Figura 5.5. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto **Cu7atp-ox** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Los ligandos oxalato conectan los iones Cu(II) a través de tres de sus cuatro átomos de oxígeno (modo *syn-anti*) dejando una distancia entre los centros metálicos de 5.367 Å. Este modo de coordinación no es tan habitual como el bisbidentado y le otorga a la cadena una característica conformación en *zig-zag* (figura 5.6). Sin embargo, los ligandos 7atp se coordinan en forma N3-monodentada quedando a ambos lados de la cadena y formando un ángulo diedro de 30.60° entre cada par unido a un centro metálico.

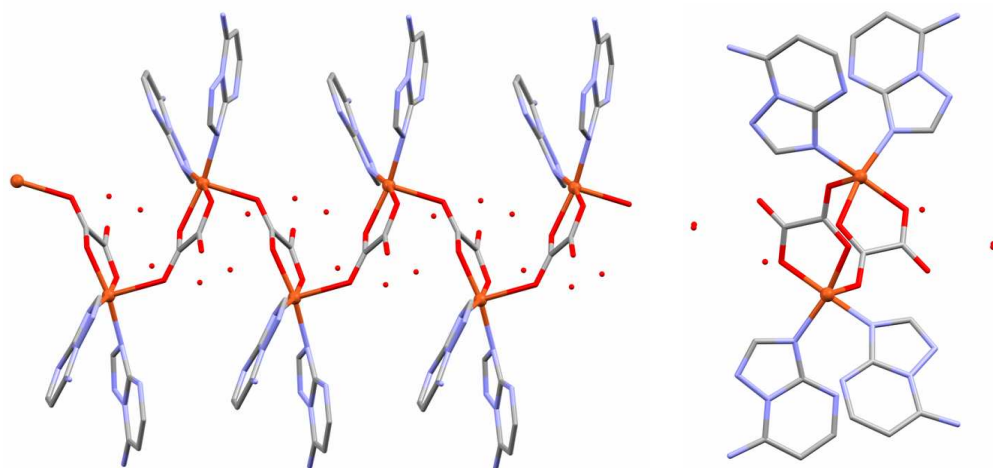


Figura 5.6. *A la izquierda, vista de la cadena en zig-zag del compuesto **Cu7atp-ox** propagándose a lo largo del eje b. A la derecha, vista de la cadena en la dirección del eje de propagación.*

Las cadenas se empaquetan entre sí dejando canales, en los que se albergan las moléculas de agua de cristalización del compuesto (figura 5.7). Las medidas de termodifracción de rayos X indicaron que la estructura se colapsa al perder estas moléculas de agua, perdiendo su cristalinidad. Estas moléculas de agua forman agrupaciones hexaméricas (figura 5.8) por enlaces de hidrógeno en el interior de dichos canales, aunque no fue posible localizar todos sus átomos de hidrógeno en la estructura. Existen otras muchas interacciones por enlaces de hidrógeno en la estructura, en los que participan los átomos N4 y N7(amino) del 7atp, los átomos de oxígeno carboxílicos y las moléculas de agua. Asimismo, los anillos aromáticos de 7atp se mantienen en planos paralelos dos a dos aunque no apilados con una distancia interplanar de 3.238 Å, lo cual podría tratarse de una interacción π - σ entre el anillo triazólico y un átomo de hidrógeno del grupo amino.

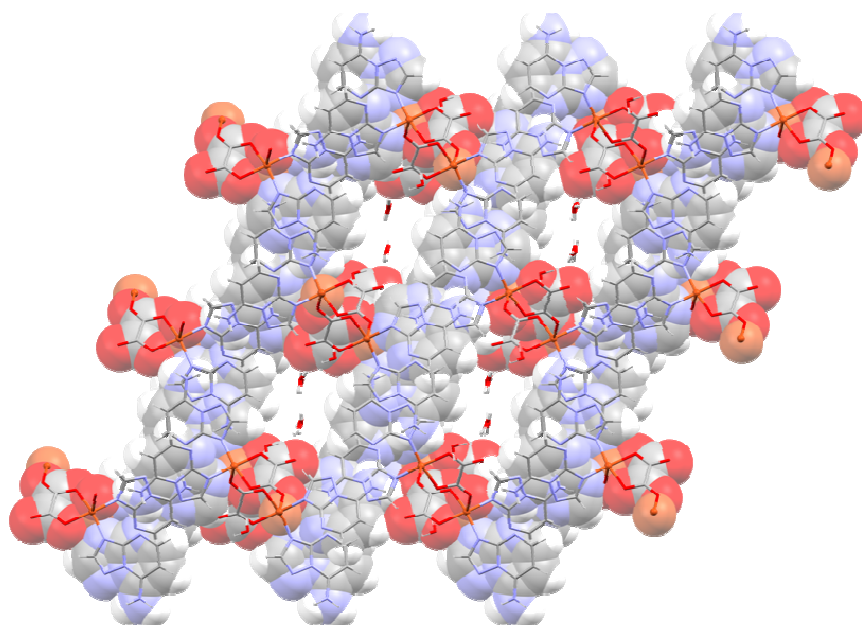


Figura 5.7. Representación con radios de van der Waals del empaquetamiento de las cadenas de *Cu7atp-ox* a lo largo del eje de propagación de las mismas (eje *b*), donde se aprecia la formación de canales en los que se alojan las moléculas de agua de cristalización.

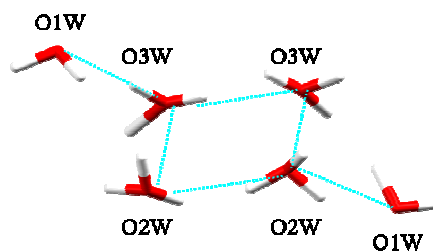


Figura 5.8. Agrupaciones hexaméricas que generan las moléculas de agua de cristalización en el interior de los canales originados en la estructura del compuesto *Cu7atp-ox*. (No fue posible localizar con precisión el segundo átomo de hidrógeno de las moléculas de agua correspondientes a O2W y O3W).

En el caso del compuesto **Cu7Hatp-ox**, la dimensionalidad disminuye hasta 0. Su estructura consta de entidades monoméricas centrosimétricas $[\text{Cu}(\text{ox})_2]^{2-}$, moléculas de 7atp protonadas en N4 y moléculas de agua. Los iones Cu(II) poseen entornos de coordinación CuO_4 con una geometría plano-cuadrada muy ligeramente distorsionada, y sin ninguna molécula interaccionando a larga distancia a lo largo del eje principal de simetría (figura 5.9). El aspecto más destacable de este compuesto es la protonación del derivado 7atp a un pH ligeramente básico y en la posición N4, cuando lo esperable sería que la protonación se produjera en la posición más básica de esta molécula, N3. Una posible explicación de este fenómeno podría ser la mayor estabilidad de la red bidimensional de enlaces de hidrógeno que se origina cuando la molécula 7atp está protonada en N4 frente al caso en el que esté protonada en N3, aunque para confirmar esta hipótesis sería necesario un estudio teórico del compuesto. En la figura 5.10, se representa la red supramolecular 2D de enlaces de hidrógeno, entre los que destaca el fuerte enlace formado entre el átomo N4 protonado y uno de los átomos de oxígeno carboxílicos, cuya distancia es de 2.685 Å.

En la tabla 5.4, se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de estos dos complejos de Cu(II), junto a las distancias de los enlaces de hidrógeno presentes.

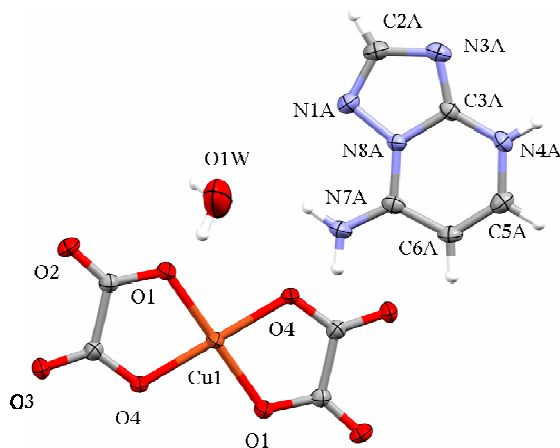


Figura 5.9. Unidad asimétrica de la estructura del compuesto **Cu7Hatp-ox**.

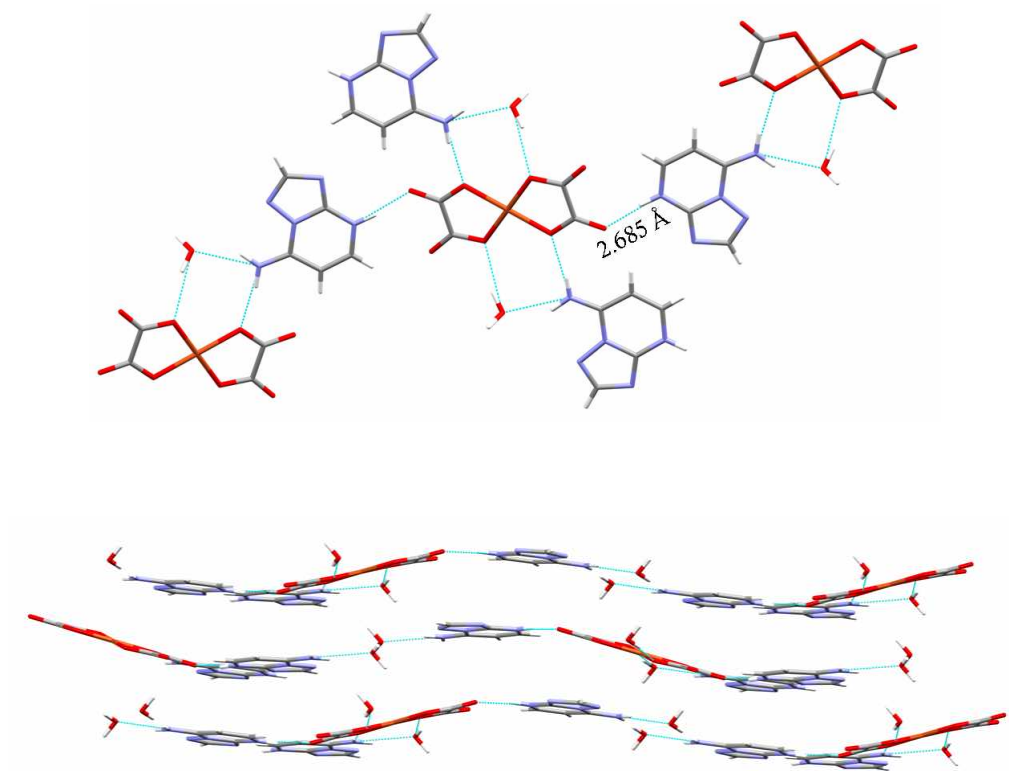


Figura 5.10. *Arriba, formación de capas supramoleculares por enlaces de hidrógeno en el compuesto Cu7Hatp-ox. Abajo, perspectiva del empaquetamiento de estas capas supramoleculares.*

Tabla 5.4. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de *Cu7atp-ox* y *Cu7Hatp-ox*.

	<i>Cu7atp-ox</i>		<i>Cu7Hatp-ox</i>
Distancias (Å)			
Cu-N3	1.9770(20)	1.9890(20)	---
Cu-Oc	1.9610(20)	1.9399(18)	1.9271(17)
	2.2900(20)		1.9348(18)
Cu...Cu	5.3673(5)		---
Ángulos (°)			
N3-Cu-N3	95.94(9)		---
N3-Cu-Oc	90.27(8)	88.06(8)	---
	92.50(9)	98.28(9)	---
Oc-Cu-Oc	83.20(8)	98.57(9)	85.10(7)
	95.03(9)		94.90(7)
Enlaces de H (Å)			
	N4A...N7B 3.084	O3...O2W 2.892	O3...N4A 2.685
	N7A...O2 2.990	O1W...O3W 2.911	N7A...O4 2.856
	N4B...N7A 3.086	O3W...O3W 2.681	O1...O1W 2.985
	O1...O1W 2.891	O2W...O3W 2.881	N7A...O1W 2.793
	N7B...O1W 2.866	O2W...O2W 2.810	

5.3.2. Complejos con malonato (mal^{2-})

A pesar de pertenecer a la misma familia, el malonato difiere sensiblemente del anión oxalato debido principalmente a la ligera flexibilidad que le confiere el grupo metileno a su cadena alquílica. Esta propiedad junto con la variedad de modos de coordinación que puede presentar, hacen de este anión un ligando muy versátil en la química de la coordinación. Dicha versatilidad la veremos reflejada en las estructuras de los compuestos que se describen a continuación, cuyos datos de resolución y refinamiento se recogen en las tablas 5.5 y 5.6.

Tabla 5.5. Datos cristalográficos de los compuestos *Cutp-mal*, *Codmtp-mal* y *Cu5HtpO-mal*.

	Cutp-mal	Codmtp-mal	Cu5HtpO-mal
Fórmula	C ₈ H ₁₀ CuN ₄ O ₆	C ₁₇ H ₂₆ CoN ₈ O ₈	C ₁₁ H ₁₂ CuN ₄ O ₁₀
M_r (g mol ⁻¹)	321.74	529.39	423.79
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	5.7903(5)	7.551(5)	9.049(5)
<i>b</i> (Å)	6.7740(6)	16.622(5)	9.243(5)
<i>c</i> (Å)	7.7843(7)	20.014(5)	9.967(5)
α (°)	96.933(1)	90.00	93.230(5)
β (°)	100.599(1)	111.308(15)	98.632(5)
γ (°)	107.190(1)	90.00	115.281(5)
<i>V</i> (Å ³)	281.68(4)	2340.3(18)	738.5(7)
<i>Z</i>	1	4	2
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.897	1.502	1.906
Color	Verde	Naranja	Azul
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	1.971	0.793	1.548
Rango θ (°)	2.71 - 28.13	1.64 - 23.35	2.09 - 28.07
Reflex. medidas	3292	19373	8401
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0080	0.2146	0.0323
GOF en F^2	1.000	1.073	1.094
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0219	0.1204	0.0489
w <i>R</i> (F^2) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0585	0.2557	0.1202

Tabla 5.6. Datos cristalográficos de los compuestos *Mn7atp-mal*, *Cu7atp-mal* y *Zn7atp-mal*.

	<i>Mn7atp-mal</i>	<i>Cu7atp-mal</i>	<i>Zn7atp-mal</i>
Fórmula	C ₈ H ₉ MnN ₅ O ₅	C ₈ H ₁₃ CuN ₅ O ₇	C ₈ H ₉ N ₅ O ₅ Zn
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	310.14	354.77	320.57
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	9.8898(7)	6.927(5)	9.852(5)
<i>b</i> (Å)	7.4858(6)	7.603(5)	7.378(5)
<i>c</i> (Å)	15.2851(11)	13.009(5)	15.129(5)
<i>α</i> (°)	90.00	87.030(5)	90.00
<i>β</i> (°)	92.6490(10)	81.785(5)	93.037(5)
<i>γ</i> (°)	90.00	71.481(5)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1130.39(15)	643.0(7)	1098.2(10)
<i>Z</i>	4	2	4
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.822	1.832	1.939
Color	Incoloro	Verde	Amarillo claro
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	1.195	1.744	2.265
Rango <i>θ</i> (°)	2.40 – 28.30	2.83 – 28.08	2.41 – 28.30
Reflex. medidas	12648	7374	12231
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0275	0.0207	0.0542
GOF en <i>F</i> ²	1.024	1.098	1.070
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0324	0.0328	0.0518
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0797	0.0895	0.1010

El compuesto **Cutp-mal** consiste en un complejo mononuclear de Cu(II) como el que se indica en la figura 5.11, en el cual el ión metálico presenta un entorno de coordinación CuNO₄, constituido por una molécula de tp N3-monodentada (Cu-N3= 2.012 Å), un anión malonato unido a través de dos átomos de oxígeno procedentes de sus grupos carboxílicos y dos moléculas de agua. Según el índice de trigonalidad ($\tau_5=0.13$),⁵⁰ la geometría del entorno de coordinación es más próxima a una pirámide de base cuadrada que a una bipirámide trigonal. La posición apical de esta pirámide está ocupada por una de las moléculas de agua (2.289 Å). Las distancias y ángulos de enlace más relevantes de esta estructura se recogen en la tabla 5.7.

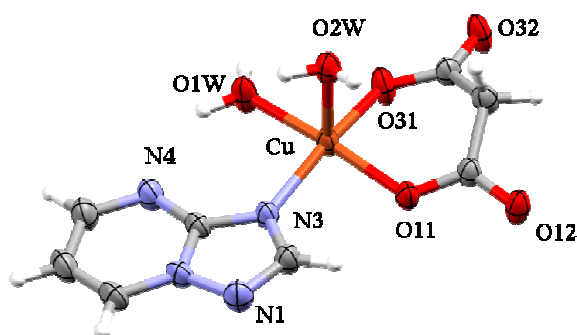


Figura 5.11. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto *Cutp-mal* (elipsoides al 50% de probabilidad).

La singularidad de la estructura de este compuesto reside en la existencia de un único enantiómero en el cristal medido, extendiéndose la quiralidad del complejo a la totalidad de la red cristalina. Dicha red cristalina se estabiliza mediante la formación de fuertes enlaces de hidrógeno (2.64 - 2.77 Å) entre las moléculas de agua, los átomos de oxígeno carboxílicos no coordinados y el átomo N4 del tp, construyendo capas supramoleculares como la que vemos en la figura 5.12. Los enlaces de hidrógeno junto con sus distancias se detallan en la tabla 5.7.

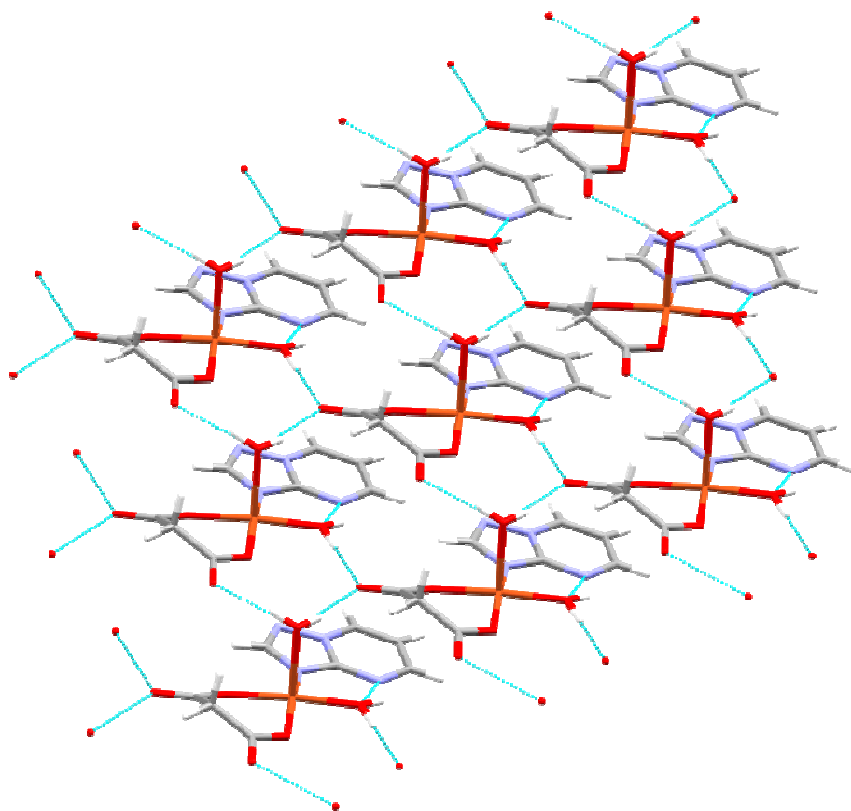


Figura 5.12. *Formación de capas por enlaces de hidrógeno en el compuesto **Cutp-mal**.*

El complejo **Codmtp-mal**, al igual que el compuesto anterior, contiene especies mononucleares, pero en este caso son octaédricas, lo cual es más común para un ión como Co(II). En la figura 5.13 se puede observar que el entorno de coordinación es de tipo CoN_2O_4 y está constituido por dos átomos de oxígeno procedentes de los dos grupos carboxílicos del malonato y dos moléculas de agua, todos ellos ocupando las posiciones ecuatoriales del octaedro, y dos ligandos dmp N3-monodentados en las posiciones axiales. Los ligandos dmp no se disponen coplanares entre sí sino que lo hacen con un ángulo diedro de 41.35° . En la tabla 5.7, se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos de la estructura de este compuesto.

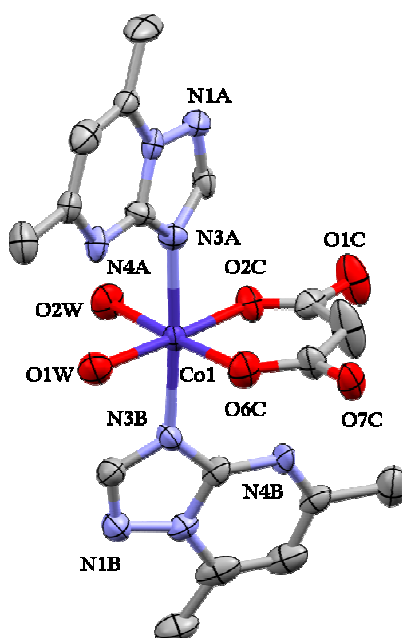


Figura 5.13. Entorno de coordinación del ión Co(II) en el compuesto *Codmtp-mal* (elipsoides al 30% de probabilidad; los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad).

La formación de enlaces de hidrógeno origina capas como las que se representan en la figura 5.14. En dichos enlaces de hidrógeno participan los átomos N4 de los ligandos dmtmtp, los átomos de oxígeno carboxílicos y todas las moléculas de agua de la estructura cristalina. Las moléculas de agua de cristalización juegan un papel esencial en la formación de las capas supramoleculares, ya que actúan como puntos de unión de unas entidades monoméricas con otras.

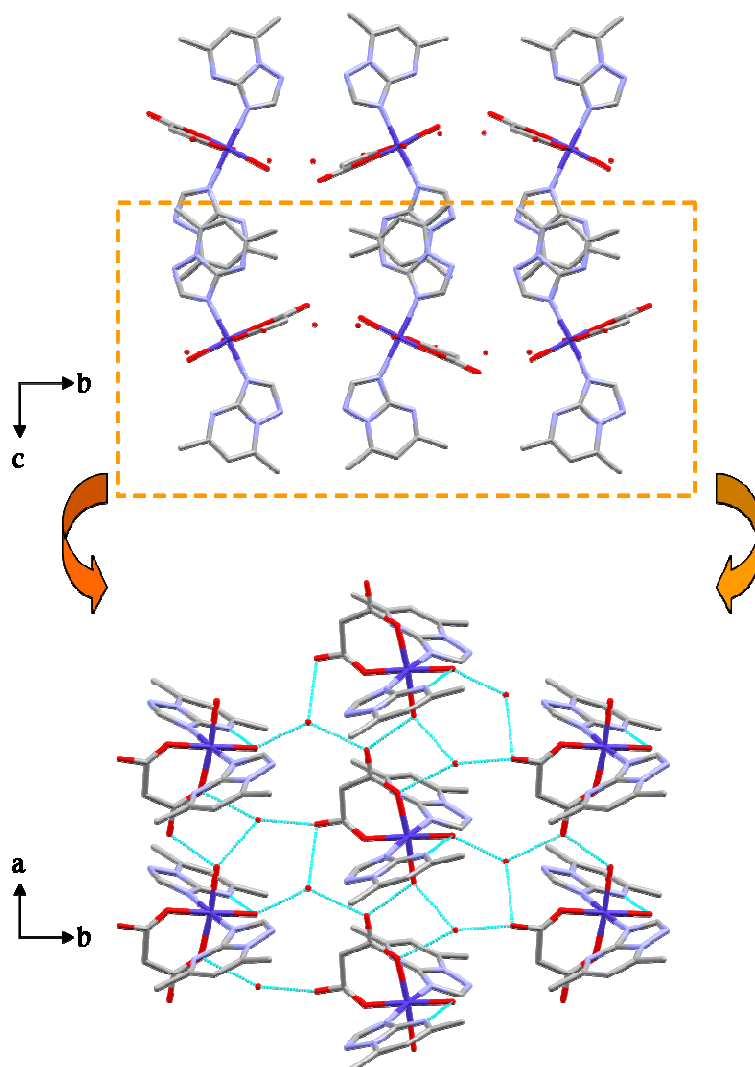


Figura 5.14. *Perspectiva en la dirección del eje a del apilamiento de las capas supramoleculares por stacking en el compuesto Codmtp-mal (arriba) y vista de una de las capas en la dirección del eje c, donde se ilustra el papel determinante que juegan las moléculas de agua de cristalización en la formación de la capa (abajo).*

También se producen interacciones entre los anillos de dmtp mediante *stacking* desplazado, como el que se observa en la figura 5.15, con una distancia centroide...C5 de 3.560 Å.

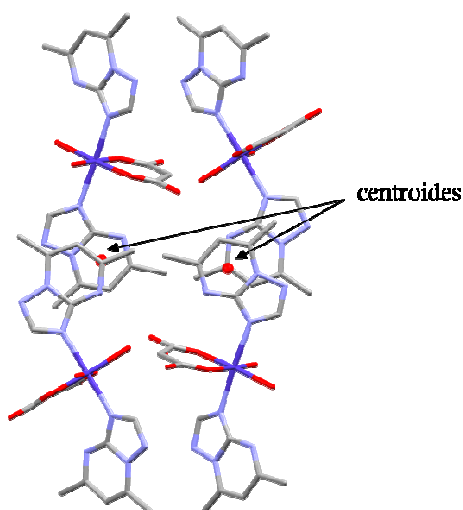


Figura 5.15. Solapamiento entre los anillos aromáticos de los ligandos *dntp* que interactúan mediante π -stacking en el compuesto *Codntp-mal*.

El compuesto **Cu5HtpO-mal** es bastante diferente de los dos anteriores, ya que éste es un complejo dinuclear centrosimétrico (figura 5.16). En el dímero, cada ión Cu(II) adopta una geometría de coordinación octaédrica distorsionada con un entorno CuNO₅, en el cual se encuentra el átomo N3 del derivado 5HtpO (N3-monodentado), dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos moléculas de agua que actúan de puente entre los átomos de cobre y tres átomos de oxígeno carboxílicos procedentes de dos ligandos malonato diferentes. El derivado 5HtpO muestra sólo una de sus dos formas tautoméricas, la protonada en el grupo hidroxilo. Es destacable el hecho de que en el mismo complejo coexistan dos formas químicas distintas del ligando auxiliar: malonato (mal²⁻) y ácido malónico (H₂mal). La forma mal²⁻ se coordina al Cu(II) como O,O'-quelato, mientras que la forma H₂mal se coordina como O-monodentada. Como ya se ha comentado anteriormente, el puente metal-metal está formado por dos moléculas de agua que separan a los dos centros metálicos a una distancia de 3.701 Å. En la tabla 5.7, se indican las distancias y ángulos de enlace más significativos de este complejo.

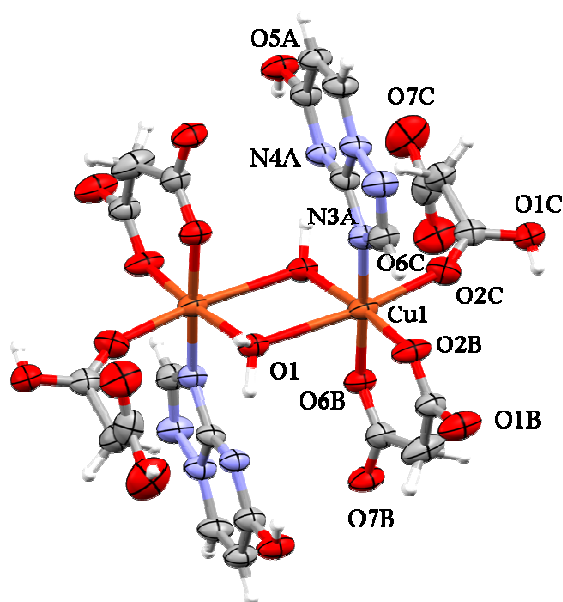


Figura 5.16. Estructura del complejo dinuclear *Cu5HtpO-mal* y entorno de coordinación del ión *Cu(II)* (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las entidades dinucleares se empaquetan entre sí originando cadenas supramoleculares mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los átomos de oxígeno carboxílicos y las moléculas de agua puente, mientras que los átomos N4 de los ligandos 5HtpO forman enlaces de hidrógeno intramoleculares con las moléculas de agua puente. Las distancias de estos enlaces de hidrógeno se indican en la tabla 5.6. A su vez, estas cadenas interaccionan con las adyacentes mediante π -stacking desplazado, con una distancia mínima de 3.428 Å (figura 5.17).

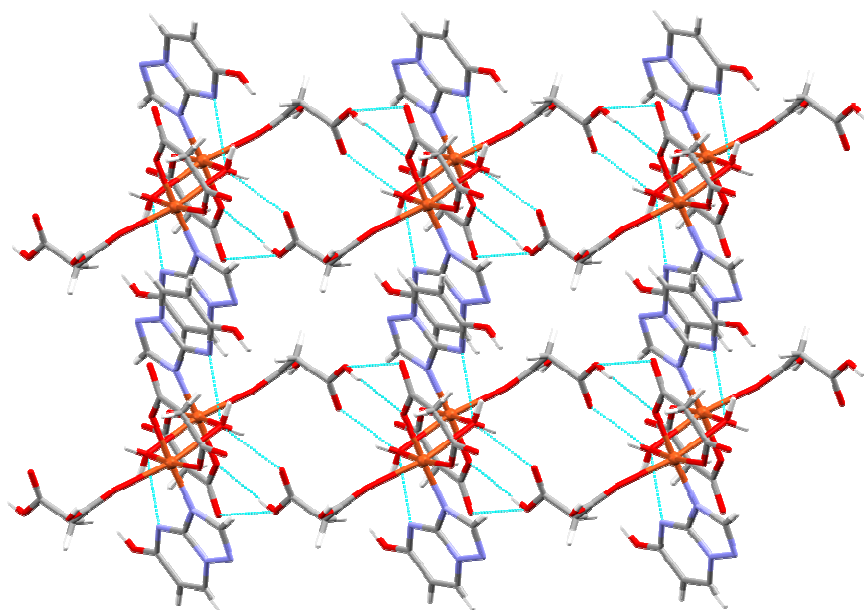


Figura 5.17. *Perspectiva de las capas supramoleculares generadas a través de enlaces de hidrógeno, y empaquetamiento de dichas capas a través de interacciones de stacking entre los ligandos 5HtpO en el compuesto **Cu5HtpO-mal**.*

Tabla 5.7. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **Cutp-mal**, **Codmtp-mal** y **Cu5HtpO-mal**.

	Cutp-mal		Codmtp-mal		Cu5HtpO-mal	
Distancias (Å)						
M-N3	2.012(3)		2.190(13)	2.198(12)	1.984(3)	
M-Oc	1.939(2)	1.916(2)	2.028(10)	2.036(10)	1.919(3)	1.936(2)
					2.367(3)	
M-OW	1.975(3)	2.289(2)	2.162(13)	2.083(10)	2.013(3)	
Cu...Cu	---		---		3.701(1)	
Ángulos (°)						
N3-M-N3	---		176.3(5)		---	
N3-M-Oc	166.37(9)	87.24(9)	90.4(5)	88.2(5)	86.17(11)	176.73(10)
	---		93.1(5)	93.1(4)	94.90(11)	
N3-M-OW	90.99(9)	96.02(8)	88.8(5)	88.6(5)	93.68(11)	90.50(10)
	---		87.8(5)	90.2(5)	---	
Oc-M-Oc	92.81(9)		90.5(5)		92.34(10)	99.30(11)
	---		---		88.21(10)	164.58(9)
Oc-M-OW	87.66(10)	97.56(8)	86.0(5)	176.4(5)	87.40(10)	88.44(10)
	94.63(9)	174.38(15)	88.7(5)	176.6(5)	172.24(12)	
OW-M-OW	90.85(11)		94.8(5)		76.77(9)	
Enlaces de H (Å)						
	N4...O1W 2.748		O1W...N4A 2.857		N4A...O1 2.804	
	O2W...O12 2.772		O2W...O7C 2.684		O7B...O7C 2.820	
	O32...O2W 2.735		O1W...O3W 2.635		O1...O6C 2.741	
	O1W...O12 2.640		O7C...O3W 2.735		O6B...O7C 2.861	
			O1C...O3W 2.701			
			O6C...O4W 2.988			
			O2W...O4W 2.655			
			O1C...O4W 2.658			

El carácter dinuclear se repite en los compuestos **Mn7atp-mal** y **Zn7atp-mal**, ambos isoestructurales. Sin embargo, a diferencia de **Cu5HtpO-mal**, donde el puente metal-metal estaba formado únicamente por dos moléculas de agua, en los complejos de **7atp**, los centros metálicos están conectados a través de dos ligandos triazolopirimidínicos y dos aniones malonato (figura 5.18). Los dos iones metálicos están relacionados por un centro de simetría situado en la mitad de la línea que los une, y cada ión metálico presenta

un entorno MN_2O_4 con geometría octaédrica distorsionada. La distorsión se debe en su mayor parte a la formación del ciclo M-N-C-N-M-N-C-N por los dos ligandos 7atp puente (ángulo N3-M-N4 = 160.1° (Mn), 161.1°(Zn)), y a la coordinación quelato de uno de los malonatos (ángulo O1B-M-O7B= 84.2° (Mn), 86.8° (Zn)). Los átomos N3 y N4 de los dos 7atp puente ocupan las posiciones axiales del octaedro mientras que en las posiciones ecuatoriales se coordinan los dos aniones malonato, uno de ellos a través de dos átomos de oxígeno y el otro a través de uno sólo; una molécula de agua ocupa la posición restante. Los ligandos 7atp se disponen prácticamente coplanares entre sí en forma *cabeza-cola*, originando el ciclo estable de ocho miembros M-N-C-N-M-N-C-N, motivo que hemos visto repetidas veces en los complejos de Ag(I) y en algunos de Cu(II) descritos en capítulos anteriores. La estructura de los complejos **Mn7atp-mal** y **Zn7atp-mal** también presenta un ciclo de cuatro miembros M-O-M-O constituido por dos oxígenos dicarboxílicos pertenecientes a sendos aniones malonato (ángulo O7B-M-O7B =86.5° (Mn), 86.2° (Zn)). En la tabla 5.8, se recogen el resto de ángulos de enlace de la esfera de coordinación y las distancias de enlace más relevantes para ambos complejos.

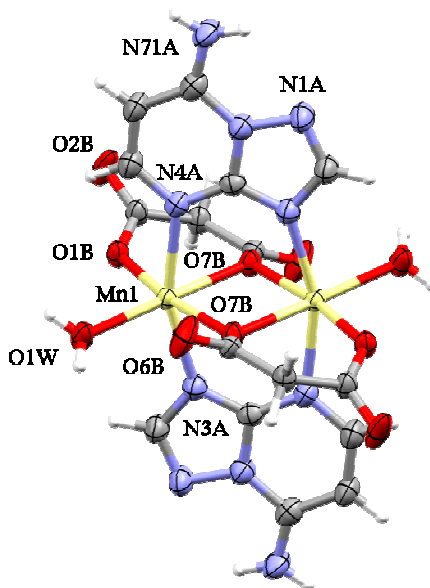


Figura 5.18. Estructura del complejo dinuclear **Mn7atp-mal**, y entorno de coordinación del ión metálico (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las unidades diméricas se empaquetan en el espacio formando una red tridimensional de enlaces de hidrógeno entre los grupos amino de los ligandos 7atp, las moléculas de agua y los átomos de oxígeno carboxílicos, con distancias comprendidas entre 2.637 y 3.052 Å (tabla 5.8). Asimismo, se establecen interacciones de π -stacking desplazado entre parejas de anillos de 7atp, tal y como se refleja en la figura 5.19, con una distancia C6...centroide de 3.514 Å.

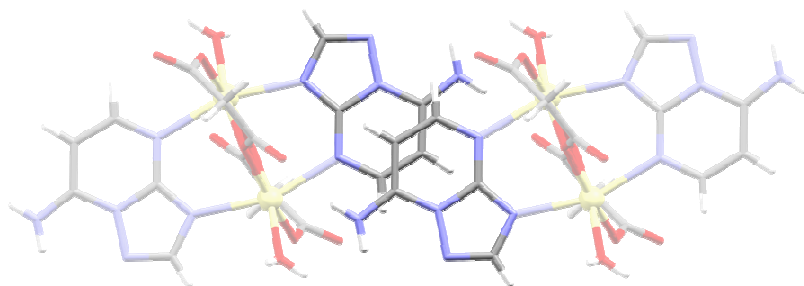


Figura 5.19. Detalle del solapamiento en las interacciones de π -stacking entre los anillos de 7atp en el compuesto **Mn7atp-mal**.

Estos dos últimos complejos dinucleares con 7atp representan un nuevo caso de analogía en el comportamiento del ligando 7atp con la base púrica adenina. Pérez-Yáñez y col.⁸¹ sintetizaron tres complejos con adenina, dos con Co(II) y uno con Ni(II), los cuales exhiben estructuras extraordinariamente similares a las de los complejos **Mn7atp-mal** y **Zn7atp-mal**.

El último compuesto aislado con malonato como anión auxiliar es **Cu7atp-mal**, un complejo mononuclear de Cu(II) cuyo entorno de coordinación es de tipo CuNO_4 con geometría piramidal de base cuadrada ($\tau_5 = 0.114$).⁵⁰ En la figura 5.20, podemos observar que las posiciones basales de la pirámide de coordinación se encuentran ocupadas por una molécula de 7atp N3-monodentada prácticamente coplanar al plano definido por la base de la pirámide, un anión malonato coordinado en forma quelato O.O'-bidentado, y una molécula de agua; la posición apical la ocupa una segunda molécula de agua. Los ángulos de enlace *cis* son cercanos a 90° y por tanto, la distorsión de su geometría no es demasiado

⁸¹ Pérez-Yáñez, S.; Castillo, O.; Cepeda, J.; García-Terán, J.P.; Luque, A.; Román, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3889.

pronunciada. Fuera de la esfera de coordinación, una molécula de agua de cristalización completa la estructura.

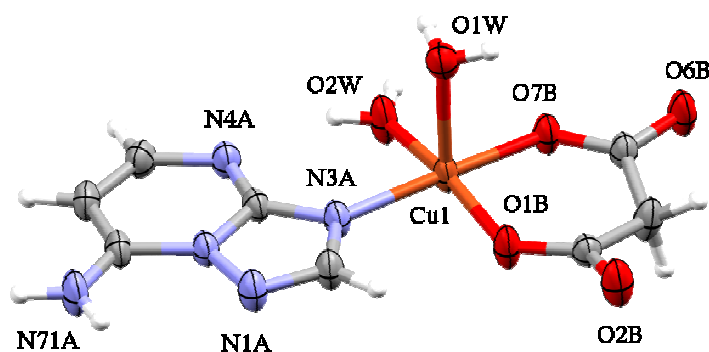


Figura 5.20. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto *Cu7atp-mal* (elipsoides al 50% de probabilidad).

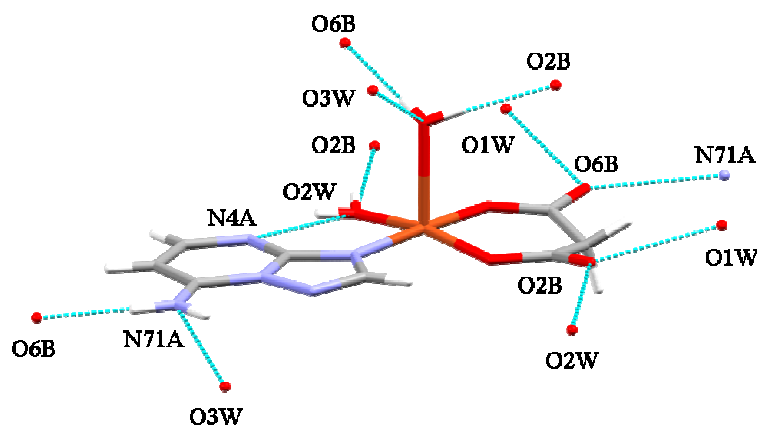


Figura 5.21. Enlaces de hidrógeno que establece cada unidad monomérica del complejo *Cu7atp-mal*.

Sin embargo, la química supramolecular de este compuesto adquiere mayor protagonismo. Sus numerosos átomos dadores de oxígeno y nitrógeno conducen al establecimiento de un gran número de enlaces de hidrógeno con las especies vecinas (figura 5.21), dando lugar a pseudocapas como las que aparecen en la figura 5.22. Estas interacciones de hidrógeno son relativamente fuertes, con distancias que oscilan entre 2.69

y 2.85 Å, y junto a las interacciones π - π que se producen entre pares de anillos de 7atp (3.33 Å), juegan un papel esencial en la definición y estabilización del empaquetamiento cristalino del compuesto.

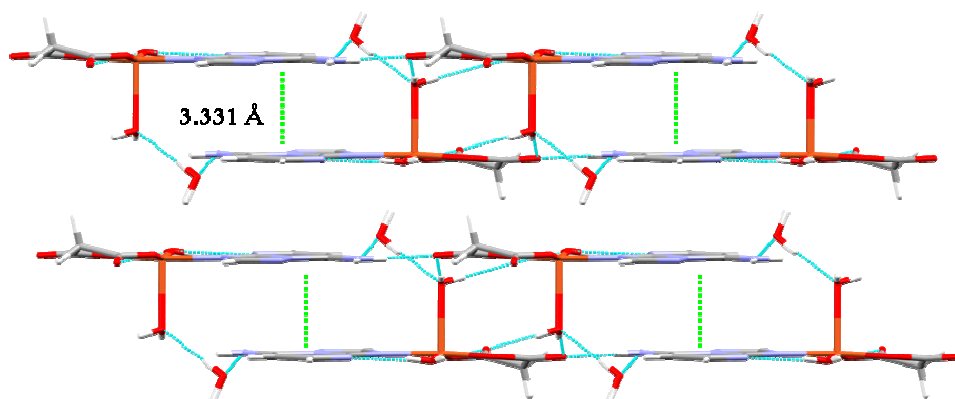


Figura 5.22. *Perspectiva en la dirección del eje b de las capas supramoleculares que se forman por interacciones de enlace de hidrógeno y de π -stacking en el compuesto Cu7atp-mal.*

Tabla 5.8. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de *Mn7atp-mal*, *Cu7atp-mal* y *Zn7atp-mal*.

	Mn7atp-mal		Cu7atp-mal		Zn7atp-mal	
Distancias (Å)						
M-N3	2.2821(16)		2.008(2)		2.171(5)	
M-N4	2.2982(17)		---		2.184(5)	
M-OW	2.0932(15)		2.308(2)	1.969(2)	2.025(4)	
M-Oc	2.1056(12)	2.1773(12)	1.945(2)		2.041(4)	2.115(4)
	2.2140(13)		1.915(2)		2.160(4)	
M...M	3.1988(6)		---		3.123(2)	
Ángulos (°)						
N3-M-N4	160.09(6)		---		---	
N3-M-Oc	81.01(6)	81.10(6)	88.47(7)	175.65(7)	81.48(18)	81.39(18)
	99.07(6)		---		98.37(19)	
N4-M-Oc	86.81(5)	82.52(6)	---		86.78(17)	83.00(18)
	90.32(6)		---		91.46(18)	
N3-M-OW	91.15(6)		90.55(7)	90.76(8)	92.78(19)	
N4-M-OW	107.21(7)		---		---	
OW-M-Oc	85.09(6)	165.61(6)	93.51(8)	86.40(7)	85.01(18)	102.07(18)
	104.30(6)		93.09(7)	168.80(8)	---	
Oc-M-Oc	84.26(5)	86.49(5)	93.67(7)		86.82(16)	86.16(17)
	170.60(5)		---		---	
OW-M-OW	---		97.66(8)			
Enlaces de H (Å)						
	N71A...O1B 3.052		N4A...O2W 2.701		N71A...O1B 3.020	
	O2B...O1W 2.637		O2B...O2W 2.686		O2B...O1W 2.639	
	O2B...O1W 2.683		O6B...N71A 2.826		O2B...O1W 2.670	
	N71A...O6B 2.813		O1W...O2B 2.747		O6B...N71A 2.791	
			O1W...O6B 2.713			
			O1W...O3W 2.739			
			N71A...O3W 2.846			

5.3.3. Complejos con succinato (suc²⁻)

Si seguimos aumentando el tamaño de la cadena alquílica, al ácido malónico le sigue el ácido succínico y su correspondiente anión. La mayor longitud de su molécula lo hace aún más flexible y por tanto, presenta una mayor variedad en su comportamiento como ligando. Al igual que en el caso del oxalato o del malonato, el anión succinato puede coordinarse como quelato bidentado y/o como puente multidentado. Esta diversidad en su comportamiento ha quedado demostrada en los nuevos complejos metálicos que se describen en este apartado, cuyos datos cristalográficos están recogidos en la tabla 5.9.

Tabla 5.9. Datos cristalográficos de los complejos con succinato.

	Codmtp-suc	Cu5tpO-Hsuc	Cd5HtpO-suc	Cu7atp-suc
Fórmula	C ₁₈ H ₂₈ CoN ₈ O ₈	C ₉ H ₁₀ CuN ₄ O ₆	C ₇ H ₈ CdN ₄ O ₄	C ₂₈ H ₃₆ Cu ₂ N ₂₀ O ₁₂
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	543.41	333.75	324.57	971.85
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7.414(3)	8.602(5)	11.9080(9)	7.316(5)
<i>b</i> (Å)	13.251(3)	15.692(5)	11.4930(11)	11.431(5)
<i>c</i> (Å)	18.963(3)	8.868(5)	14.2810(11)	12.850(5)
<i>α</i> (°)	102.518(15)	90.000(5)	90.00	90.00
<i>β</i> (°)	92.725(15)	99.769(5)	106.227(8)	116.73(2)
<i>γ</i> (°)	97.960(15)	90.000(5)	90.00	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1795.4(9)	1179.7(10)	1876.6(3)	959.8(9)
<i>Z</i>	3	4	8	1
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.508	1.879	2.298	1.681
Color	Naranja	Azul	Incoloro	Verde
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.777	1.886	2.334	1.197
Rango <i>θ</i> (°)	1.59 - 28.27	2.40 - 24.88	2.51 - 28.12	1.78 - 23.15
Reflex. medidas	8411	6170	5808	1334
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0000	0.1183	0.0229	0.0000
GOF en <i>F</i> ²	0.947	0.978	1.041	1.075
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0619	0.0656	0.0264	0.0727
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1550	0.1321	0.0635	0.1613

Comenzamos con un caso extremo, cuando el anión succinato no se coordina y actúa simplemente como contraión del complejo metálico. Esto sucede en el complejo **Codmtp-suc**, cuya estructura de este complejo consta de dos especies catiónicas de tipo $[\text{Co}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ cristalográficamente distintas, y de dos aniones succinato que quedan fuera de las esferas de coordinación neutralizando las cargas de los complejos (figura 5.22). Ambos complejos muestran entornos de coordinación CoN_2O_4 con geometría octaédrica distorsionada, donde los ligandos dntp se coordinan en *trans* en las posiciones axiales a través de N3 y las moléculas de agua ocupan las cuatro posiciones basales. Las distancias y ángulos de enlace de sus esferas de coordinación se recogen en la tabla 5.10. En ambas especies, los ligandos triazolopirimidínicos adoptan una disposición *cabeza-cola* totalmente coplanar, lo que asemeja estas especies con las presentes en los complejos **Codmtp** y **Codmtp-47phen**. La repetición de este motivo apunta a la gran estabilidad de la conformación cabeza-cola para las unidades de tipo $[\text{Co}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Por otro lado, la diferencia entre las especies de Co1 y de Co2 radica en que la primera es centrosimétrica mientras que la segunda no.

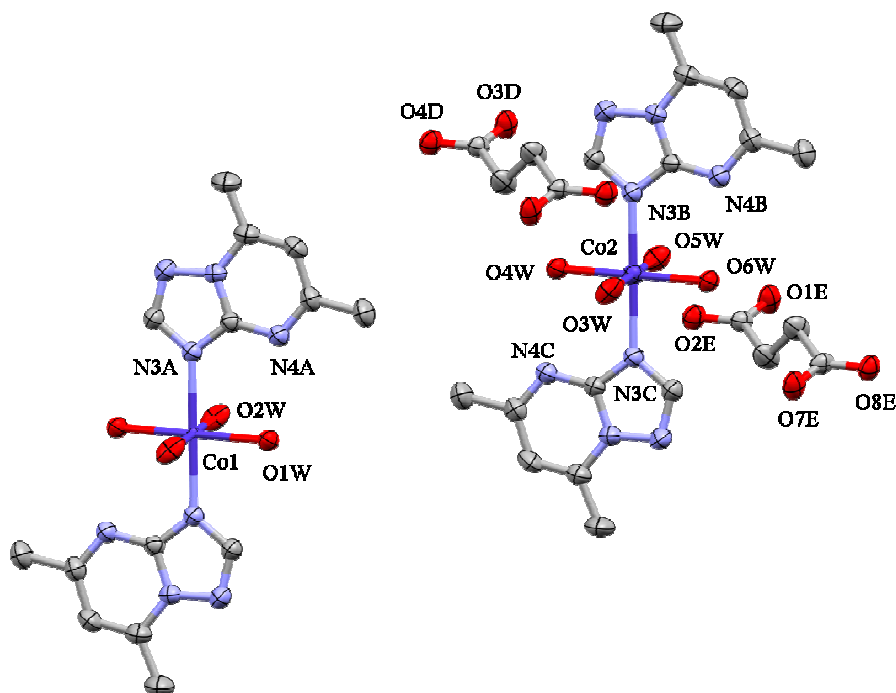


Figura 5.23. Entornos de coordinación de los iones Co1 y Co2 en el compuesto **Codmtp-suc** (elipsoides al 50% de probabilidad; se omiten los átomos de hidrógeno para una mayor claridad).

La presencia de un gran número de átomos de oxígeno en la estructura da lugar a la formación de numerosos enlaces de hidrógeno en los que participan todas las moléculas de agua, los átomos de oxígeno carboxílicos y los átomos N4 de los ligandos dmp. Estas interacciones originan pseudocapas donde los aniones succinato conectan a las unidades de complejo. A su vez, las capas interaccionan a través de π -stacking entre los anillos de dmp, con un solapamiento casi completo entre los anillos de pirimidina (figura 5.24) y una distancia interplanar de 3.681 Å.

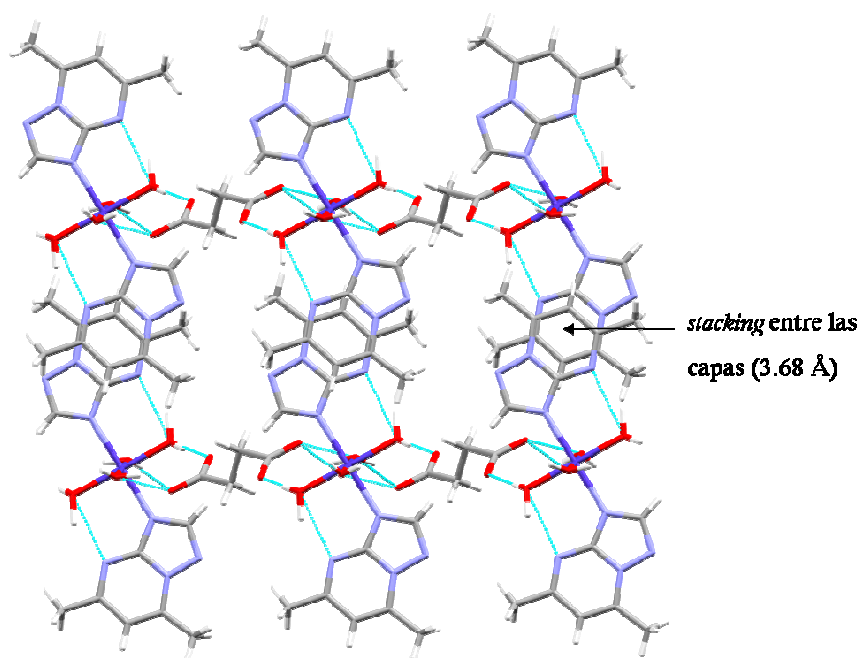


Figura 5.24. Formación de pseudocapas por enlaces de hidrógeno, las cuales a su vez interaccionan por π -stacking entre los anillos pirimidínicos de los ligandos dmp en el compuesto **Codmtp-suc**.

La estructura del complejo **Cu5tpO-Hsuc** es dinuclear y su composición es $[\text{Cu}_2(\mu\text{-5tpO})_2(\mu\text{-Hsuc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. A diferencia del complejo anterior, el anión succinato se encuentra monoprotonado en uno de sus dos grupos carboxilato y coordinado a ambos centros metálicos a través del otro grupo carboxilato (figura 5.25). Además, tenemos un segundo anión en la estructura, la forma aniónica del ligando 5HtpO (5tpO). La unidad dimérica es centrosimétrica y cada ión Cu(II) posee un entorno de coordinación CuN_2O_3 con geometría piramidal de base cuadrada ($\tau_5=0.09$).⁵⁰ Dos ligandos 5tpO⁻ actúan como

puentes a través de N3 y N4, al igual que dos aniones Hsuc^- a través de uno de sus grupos carboxilato; este puente cuadruple crea una distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ lo suficientemente pequeña como para que ambos iones interactúen entre sí (2.776 Å). Esta distancia intermetálica es la más pequeña que se ha observado, hasta el momento, en un complejo dinuclear de Cu(II) con un ligando triazolopirimidínico puente-N3,N4.^{5,12} En la tabla 5.10, se recogen las demás distancias y los ángulos de enlace considerados más significativos de la estructura del complejo **Cu5tpO-Hsuc**.

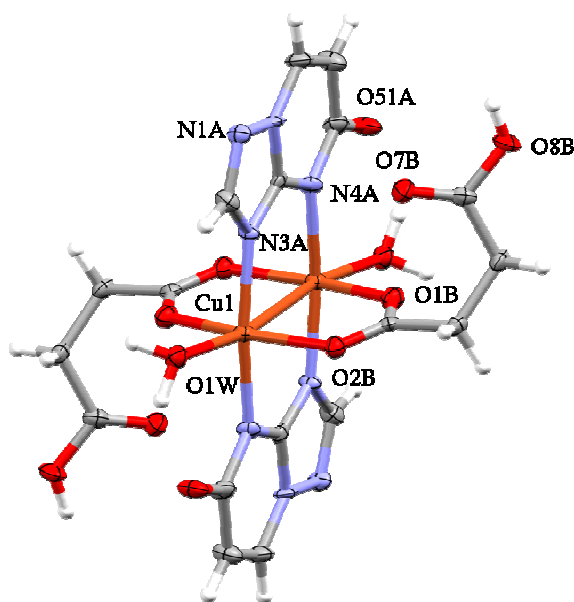


Figura 5.25. Estructura del complejo dinuclear **Cu5tpO-Hsuc**, y entornos de coordinación de los iones Cu(II) (elipsoides al 50% de probabilidad).

Por otra parte, los ligandos 5tpO^- son coplanares entre sí y su disposición relativa es antiparalela o *cabeza-cola*. Esta disposición está estabilizada por la formación de fuertes enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares entre los respectivos átomos de oxígeno carboxílicos y las moléculas de agua coordinadas con distancias $\text{O-H}\cdots\text{O}$ que varían entre 2.68 y 2.79 Å. En el resto de la estructura, se establecen otros muchos enlaces de hidrógeno en los que además de los átomos que acabamos de mencionar, participan los grupos OH carboxílicos de los aniones Hsuc^- , extendiéndose la red de estas interacciones en las tres dimensiones del espacio (figura 5.26). La formación de estos enlaces podría

justificar por qué el ligando succinato se encuentra monoprotonado y no totalmente desprotonado, ya que la presencia de un protón en uno de sus grupos carboxílicos juega un papel estabilizador de la estructura mediante la formación de enlaces de hidrógeno moderadamente fuertes (2.81 Å) con los átomos N1 de los ligandos 5tpO⁻ de otras unidades dinucleares.

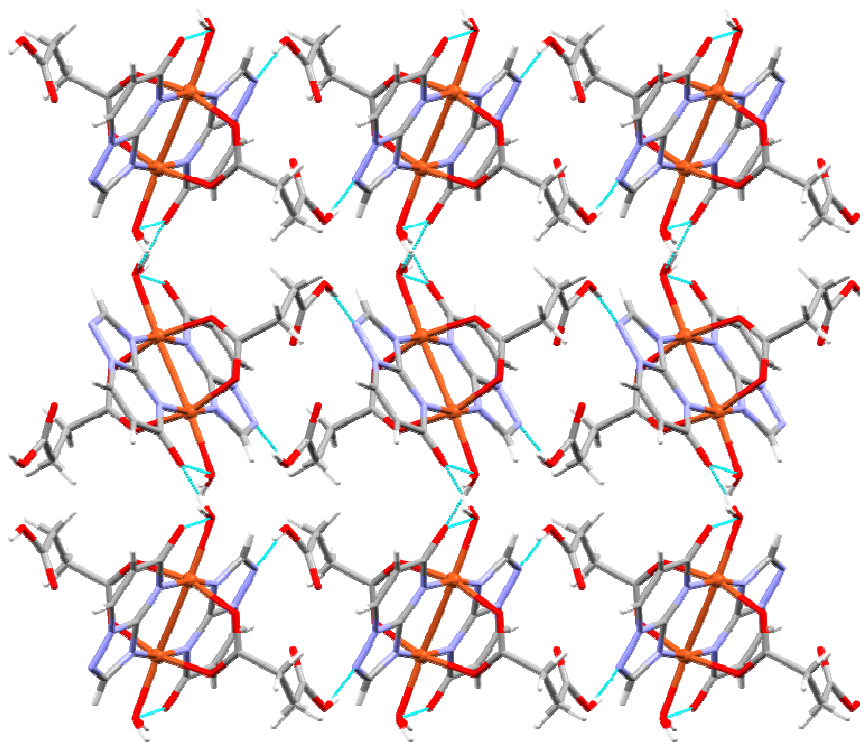


Figura 5.26. *Perspectiva del empaquetamiento cristalino y la formación de enlaces de hidrógeno en el plano (001) del complejo Cu5tpO-Hsuc.*

Tabla 5.10. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de *Codmtp-suc* y *Cu5tpO-Hsuc*.

	Codmtp-suc			Cu5tpO-Hsuc	
Distancias (Å)					
M-N3	2.203(3)	2.205(3)	2.203(3)	2.006(6)	
M-N4	---			2.012(6)	
M-Oc	---			1.965(5)	1.970(5)
M-OW	2.088(3)	2.032(3)	2.085(3)	2.151(5)	
	2.064(3)	2.044(3)	2.089(3)		
M...M	---			2.776(2)	
Ángulos (°)					
N3-M-N3	180.0	179.66(13)		---	
N3-M-N4	---			169.6(2)	
N3-M-Oc	---			88.9(2)	92.2(2)
N4-M-Oc	---			89.4(2)	86.7(2)
Oc-M-Oc	---			164.2(2)	
N3-M-OW	86.14(12)	86.91(11)	87.14(12)	92.7(2)	
	86.65(11)	85.86(12)			
N4-M-OW	---			97.7(2)	
Enlaces de H (Å)					
	O1W...N4A 2.812	O3W...O2E 2.634		O51A...O1W 2.678	
	O2W...O8E 2.738	O5W...O2E 2.735		O51A...O1W 2.792	
	O1W...O7E 2.615	O3W...O4D 2.706		O8B...N1A 2.806	
	O4W...N4C 2.812	O4W...O3D 2.618			
	O6W...O1E 2.611	O5W...O4D 2.647			

Cuando sustituimos Cu(II) por Cd(II), obtenemos el complejo tridimensional **Cd5HtpO-suc**, cuya fórmula molecular es ${}^3_{\infty}[\text{Cd}_2(\mu\text{-5HtpO})_2(\mu_4\text{-suc})(\mu\text{-H}_2\text{O})_2]$. El ión Cd(II) se encuentra heptacoordinado con un entorno CdN₂O₅. La geometría de dicho entorno se ha determinado mediante el programa SHAPE v. 1.1b,⁸² el cual indica que es intermedia entre un prisma trigonal apuntado y un octaedro apuntado.⁸³

⁸² M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky, D. Avnir. Program SHAPE v.1.1b, Barcelona, **2006**.

⁸³ Los índices estructurales calculados para ambas geometrías (3.34 y 3.16, respectivamente) son los más bajos de entre todas las geometrías posibles, incluyendo la bipirámide pentagonal, la pirámide hexagonal y el heptágono. Una estructura lo más parecida a la calculada presenta un índice < 1.

La esfera de coordinación del ión metálico está constituida por una molécula de 5HtpO coordinada a través de N4 y O51 y otra coordinada a través de N3, dos aniones succinato, uno enlazado a través de los dos átomos de oxígeno de uno de sus grupos carboxilato y el otro interaccionando a través de uno de sus átomos de oxígeno, y una molécula de agua (figura 5.27). El derivado triazolopirimidínico 5HtpO se encuentra en la forma tautomérica protonada en O5 y presenta un modo de coordinación muy peculiar, N4,O51-quelato-N3-puente, que se observa por primera vez para este ligando. Las distancias de enlace al metal son 2.239 Å para N3, 2.264 Å para O51 y 2.572 Å para N4, siendo esta última distancia más larga que las que se han encontrado en otros complejos con derivados triazolopirimidínicos coordinados a través de esta posición con un ión metálico de transición. Asimismo, el anión succinato también muestra una gran capacidad coordinante en la estructura, ya que se coordina simultáneamente a cuatro iones Cd(II) debido a la interacción de dos de sus cuatro átomos de oxígeno carboxílicos con un tercer y cuarto centro metálico (2.467 Å). El ángulo de mordedura originado por la coordinación del 5HtpO a través de N4 y O51 es especialmente pequeño (54.96°), al igual que el originado por el grupo carboxilato O1B,O2B (53.05°), provocando una importante distorsión en la geometría del entorno de coordinación. El resto de distancias y ángulos de enlace más significativos de esta estructura se recogen en la tabla 5.11. La combinación de estos comportamientos, da lugar a tres tipos de puentes intermetálicos en la estructura: (a) el puente creado por el ligando 5HtpO a través de sus átomos N3, N4 y O51 (4.641 Å); (b) el puente succinato a través de su cadena hidrocarbonada (9.341 Å); (c) el puente succinato a través de dos átomos de oxígeno carboxílicos (O2B), los cuales originan la distancia Cd...Cd más corta de todas (3.993 Å).

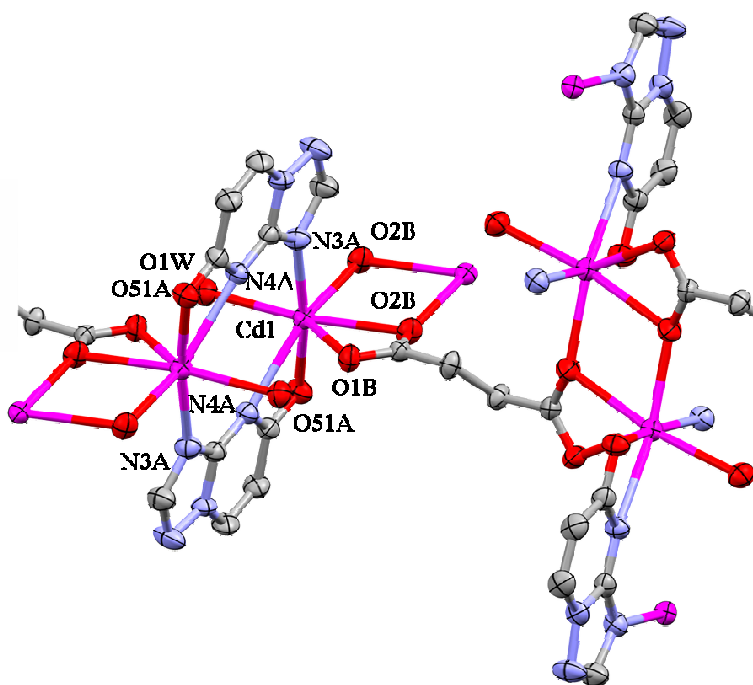


Figura 5.27. Entorno de coordinación del ión Cd(II) en el compuesto **Cd5HtpO-suc** (elipsoides al 50% de probabilidad). En la figura, también se perciben con claridad los tres tipos de puentes intermetálicos existentes en la estructura de dicho complejo.

El puente creado por el derivado triazolopimidínico origina subestructuras diméricas como la que se muestra en la figura 5.28, que nos recuerdan a los complejos dinucleares de Ag(I) y a los complejos **Cu7atp** y **Cu7atp-47phen** descritos en los capítulos 3 y 4, respectivamente, así como a los complejos **Mn7atp-mal** y **Zn7atp-mal** comentados en este capítulo. Sin embargo, este complejo guarda un parecido aún mayor con el compuesto descrito con anterioridad, **Cu5tpO-Hsuc** (véase la figura 5.25). La diferencia entre ambos se debe, probablemente, al mayor tamaño del ión metálico, lo que permite que en **Cd5HtpO-suc**, el átomo O51 del 5HtpO también pueda coordinarse aumentando de ese modo la distancia entre los centros metálicos. Esto hace que el grupo carboxilato del anión succinato no sólo siga actuando como puente entre los dos centros metálicos sino que se coordine simultáneamente a un sólo centro metálico en forma quelato. En las subestructuras diméricas presentes en **Cd5HtpO-suc**, los anillos de ambos ligandos 5HtpO

son coplanares y se orientan en forma *cabeza-cola*. Asimismo, como se ha dicho anteriormente, en este complejo se repite el motivo estructural común a los demás complejos dinucleares con dos ligandos triazolopirimidínicos N3,N4-puente, el ciclo de ocho miembros M-N-C-N-M-N-C-N, el cual aporta estabilidad al compuesto.

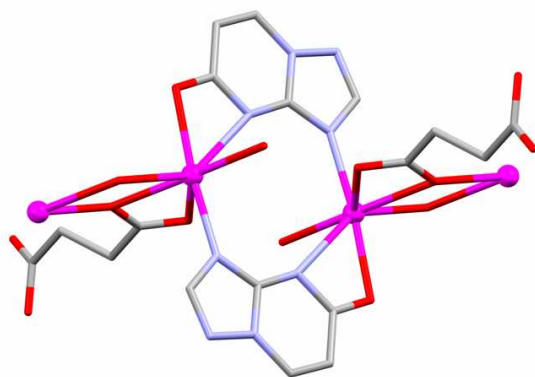


Figura 5.28. Subestructura dinuclear en el complejo *Cd5HtpO-suc*.

El complejo se extiende en las tres direcciones del espacio dejando huecos como los que se observan en las figuras 5.29 y 5.30. En la estructura, se establecen enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos de oxígeno carboxílicos O1B y los átomos de oxígeno del ligando 5HtpO.

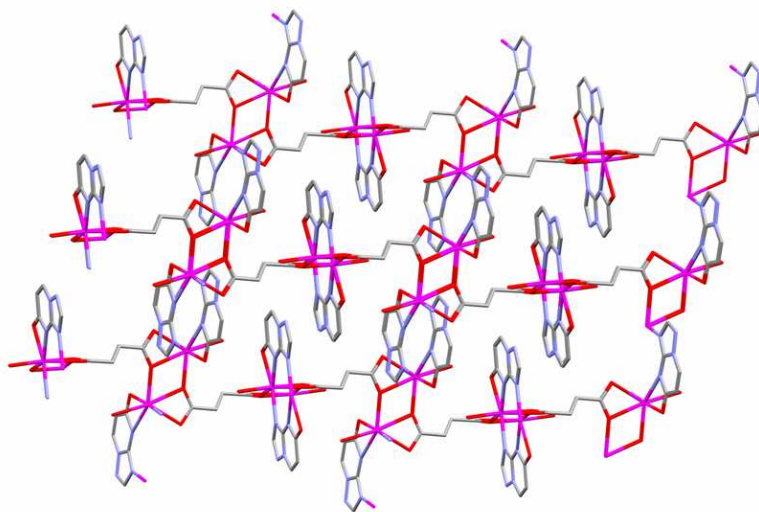


Figura 5.29. Disposición espacial de las subunidades diméricas en la red tridimensional del complejo **Cd5HtpO-suc**.

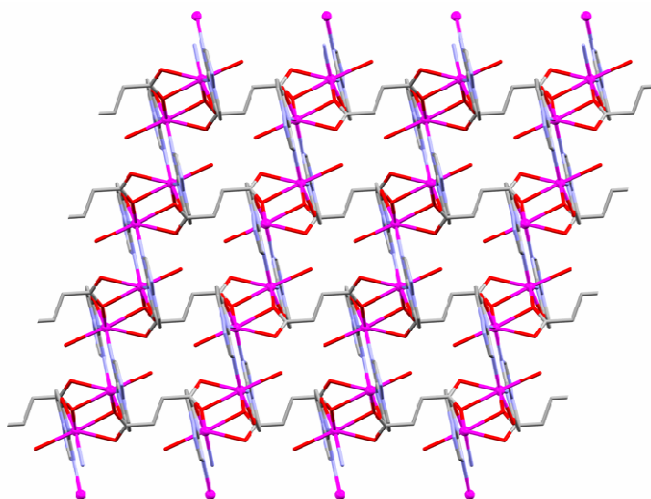


Figura 5.30. Vista del complejo tridimensional **Cd5HtpO-suc** en la dirección del eje *c*.

Cuando empleamos el derivado 7atp, también se obtuvo un complejo polinuclear, **Cu7atp-suc**, aunque su dimensionalidad se reduce con respecto al complejo descrito anteriormente, formando en este caso cadenas de composición $[\text{Cu}(\text{7atp})_2(\mu\text{-suc})]$ con moléculas de agua de cristalización. En la figura 5.31, puede verse que el entorno del ión

Cu(II) posee estequiometría CuN_2O_4 y una geometría octaédrica muy distorsionada con ángulos *cis* que varían desde $57.2(2)^\circ$ hasta $98.6(4)$. Esta distorsión se debe en gran medida a la coordinación quelato de dos grupos carboxilato de sendos aniones succinato. La esfera de coordinación la completan dos ligandos 7atp coordinados en *cis* a través de N3 con una distancia Cu-N3 de $2.008(7)$ Å y un ángulo diedro de 25.22° . Tanto los ligandos 7atp como los ligandos succinato se relacionan por simetría mediante un eje de rotación binario que coincide con las bisectrices de los ángulos N3-Cu-N3, O1-Cu-O1 y O2-Cu-O2. Los aniones succinato conectan unos centros metálicos con otros a través de sus dos grupos carboxilato (distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 7.316$ Å), originando cadenas como la que se representa en la figura 5.32. Las principales distancias y ángulos de enlace del entorno de coordinación se recogen en la tabla 5.11.

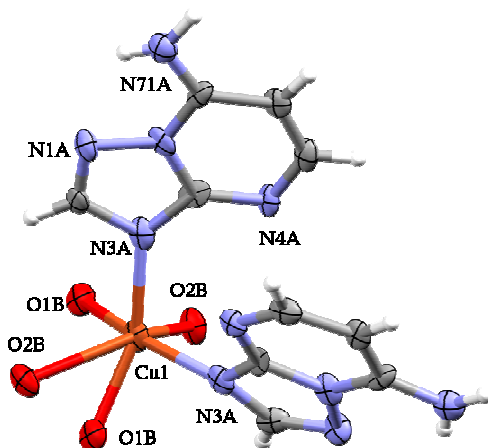


Figura 5.31. Entorno de coordinación del ión Cu(II) en el compuesto **Cu7atp-suc** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las cadenas interactúan entre sí a través de las moléculas de agua de cristalización y los átomos de oxígeno carboxílicos formando enlaces de hidrógeno y propagando así la estructura en las tres direcciones del espacio (figura 5.33). También se establecen interacciones débiles de naturaleza similar entre los átomos N4 y N71 (grupo amino) y uno de los oxígeno carboxílicos.

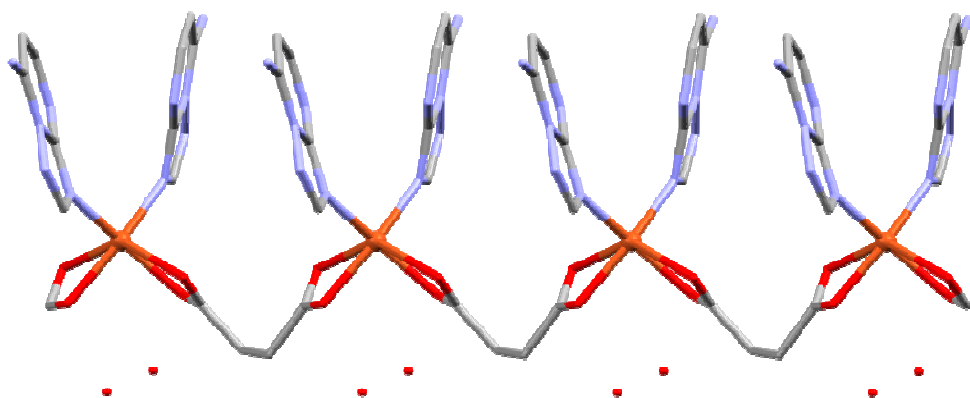


Figura 5.32. Cadena del compuesto *Cu7atp-suc*, que se propaga a lo largo del eje *a*.

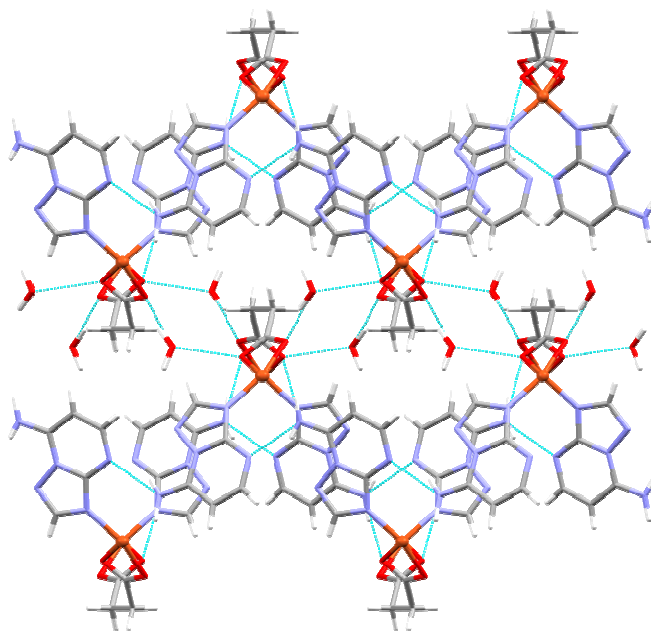


Figura 5.33. Perspectiva en dirección del eje *a* donde se aprecia la formación de enlaces de hidrógeno en la estructura de *Cu7atp-suc*.

Tabla 5.11. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de **Cd5HtpO-suc** y **Cu7atp-suc**.

	Cd5HtpO-suc			Cu7atp-suc	
Distancias (Å)					
M-N3	2.239(2)			2.008(7)	
M-N4	2.572(3)			---	
M-O51	2.264(2)			---	
M-Oc	2.423(2)	2.383(2)	2.467(2)	2.007(6)	
M-OW	2.428(3)			---	
M...M	3.9927(3)	4.6412(3)		7.316(6)	
	9.3409(3)	7.6292(3)			
Ángulos (°)					
N3-M-N3	---			98.6(4)	
N3-M-N4	124.90(8)	124.90(8)		---	
O51-M-N3	170.28(8)			---	
O51-M-N4	54.96(7)			---	
N3-M-Oc	94.72(9)	82.25(8)	87.58(8)	90.5(2)	156.4(2)
N4-M-Oc	77.44(8)	111.54(8)	146.39(7)	---	
O51-M-Oc	106.49(8)	94.01(8)	91.54(7)	---	
Oc-M-Oc	119.85(7)	53.05(7)	69.19(8)	57.2(2)	89.6(3)
O51-M-OW	87.53(9)			---	
N3-M-OW	83.19(9)			---	
N4-M-OW	76.44(8)			---	
Enlaces de H (Å)					
	O51A...O1W 2.794			N71A...O2B 2.855	
	O1W...O1B 2.785			N71A...N4A 2.960	
				O2B...O1W 2.891	
				O1B...O1W 2.859	

En la descripción estructural de los 13 complejos que se han obtenido con triazolopirimidinas y dicarboxilatos, destaca la enorme variedad estructural, que abarca desde entidades mononucleares y dinucleares hasta estructuras en cadenas, capas e incluso redes tridimensionales. El ligando dicarboxilato suele actuar como espaciador intermetálico, compartiendo este papel con el derivado triazolopirimidínico en los complejos **MnmtpO-ox**, **Mn7atp-mal**, **Zn7atp-mal**, **Cu5tpO-Hsuc** y **Cd5HtpO-suc**.

Un caso especial se presenta en el complejo **Cu7Hatp-ox**, donde el ligando 7atp se protona en N4 a pesar del pH relativamente alto del medio, impidiéndose así su coordinación al ión Cu(II). Este hecho se debe probablemente a la formación de una capa muy estable por enlaces de hidrógeno.

Por otra parte, no parece existir una correlación directa entre la presencia de un determinado dicarboxilato y el comportamiento coordinante mostrado por los derivados triazolopirimidínicos. Sin embargo, se observa que mientras que los ligandos tp y dmtp se coordinan de forma monodentada a través de su posición N3 originando monómeros, los ligandos mtpO, 5HtpO y 7atp exhiben una mayor variedad en sus modos de coordinación, dando lugar a especies mono-, di- y polinucleares. En esta diversidad en el comportamiento coordinante, encontramos un nuevo modo de coordinación del ligando 5tpO, N3,N4,O51-puente.

5.4. Caracterización espectroscópica y térmica

5.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros IR de cada uno de los complejos obtenidos con dicarboxilatos muestran con claridad las bandas características del derivado triazolopirimidínico que contienen, especialmente las que aparecen en la región de la *huella dactilar*. El derivado 5HtpO da lugar a un grupo de bandas características y muy intensas a 1738, 1713, 1685 y 1511 cm^{-1} , debidas a las vibraciones de tensión del grupo C=O, de tensión del anillo pirimidínico y de tensión del anillo triazólico. Estas bandas se desplazan hacia menores frecuencias y se reducen a sólo dos cuando el derivado se encuentra en forma aniónica. Además, cuando este derivado está libre, presenta otro conjunto de bandas en la región 2700-3100 cm^{-1} debidas a las vibraciones $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C-H})$ y a la existencia del grupo N4-H ácido que interviene en la formación de enlaces de hidrógeno.⁴⁷ En los compuestos con el derivado 5HtpO, las bandas de sus espectros IR confirman que éste se encuentra en forma neutra en los complejos **Cu5HtpO-mal** y **Cd5HtpO-suc**, y en forma aniónica en **Cu5tpO-Hsuc**. En todos los casos, las bandas características de los ligandos triazolopirimidínicos

que aparecen en la región $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, se desplazan significativamente hacia mayores y/o menores números de onda, indicando la interacción del ligando con el ión metálico.

Sin embargo, no en todos los casos se detecta fácilmente la presencia del anión dicarboxilato, ya que sus bandas más características, las de vibración de tensión del grupo $\text{C}=\text{O}$, $\nu_{\text{as C}=\text{O}}$, ($1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) suelen solaparse con las bandas de tensión de los anillos de los ligandos triazolopirimidínicos (véase espectro IR de **Cutp-mal** en la figura 5.34). Estos aniones también originan bandas en la zona $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ debidas a una combinación de las vibraciones de tensión $\nu_{\text{s C}=\text{O}}$ y $\nu_{\text{C}=\text{C}}$.⁸⁴ Estas bandas pueden observarse en algunos de los espectros como ocurre en los complejos **Cu7atp-ox** y **Cu5tpO-Hsuc** (figura 5.34).

Asimismo, en los espectros IR de la mayoría de los complejos recogidos en este capítulo, aparecen reflejadas las bandas de vibración de los grupos N-H y C-H de los ligandos entre 3000 y 3300 cm^{-1} . También están presentes en todos los casos las bandas anchas de vibración O-H del agua a $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$.

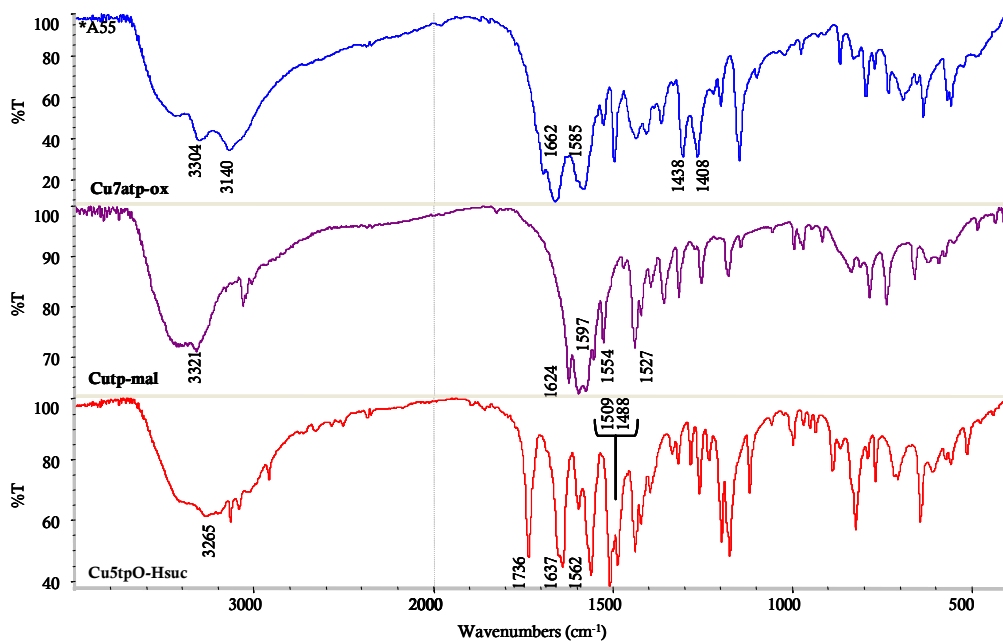


Figura 5.34. Espectros IR de los complejos **Cu7atp-ox**, **Cutp-mal** y **Cu5tpO-Hsuc**.

⁸⁴ Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; Ed. Wiley-Interscience: New York, 1986.

5.4.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)

Los espectros UV-Vis de los complejos de Cu(II) no permiten distinguir entre aquellos que presentan una geometría piramidal de base cuadrada de aquellos con geometría octaédrica, mostrando todos ellos una banda $d-d$ ancha y asimétrica debido a la distorsión Jahn-Teller que sufre este ión (figura 5.35). Los valores correspondientes de desdoblamiento de campo cristalino son, por lo general, relativamente bajos debido a que sus entornos son más ricos en átomos de oxígeno que de nitrógeno (tabla 5.12).

Por otro lado, en los espectros UV-Vis de los dos complejos de Co(II) se observan claramente las bandas de dos (ν_1 y ν_3) de las tres transiciones características de un entorno octaédrico, mientras que la banda ν_2 se distingue como un hombro de la banda ν_3 y puede calcularse teóricamente mediante las ecuaciones de Dou. En la tabla 5.12, se recogen las posiciones de cada una de estas bandas de absorción junto a los valores calculados de Δ_o y B aplicando las ecuaciones de Dou para cada complejo.⁵⁶

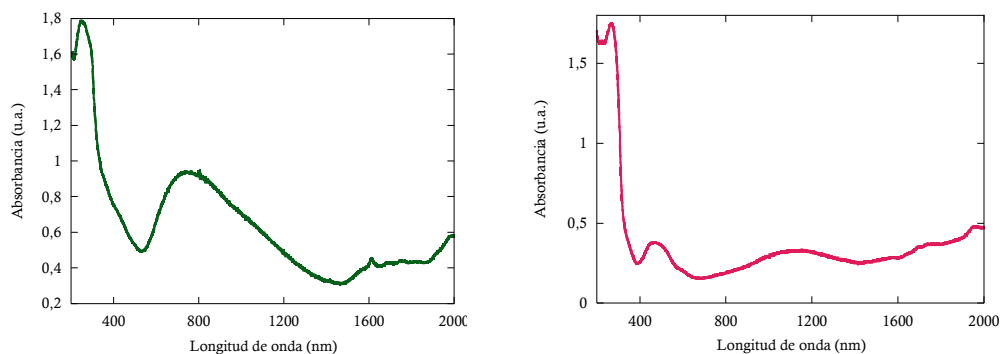


Figura 5.35. Espectros de reflectancia difusa de *Cutp-mal* (izquierda) y *Codmtp-suc* (derecha).

Tabla 5.12. Datos espectroscópicos para los compuestos con ligandos auxiliares dicarboxilato.

	ν (cm ⁻¹)	Trans. electrónicas	Δ_o (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)
Cu7atp-ox	14164 ^b	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	14164 ^b	---
Cutp-mal	13586	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	13586	---
Codmtp-mal	8489	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g} (\nu_1)$	9666	881.5
	18155(h) ^a	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g} (\nu_2)$		
	20534	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g} (\nu_3)$		
Cu5HtpO-mal	12484	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	12484	---
Cu7atp-mal	13227	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	13227	---
Codmtp-suc	8673	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g} (\nu_1)$	9897	937
	18570(h) ^a	$^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g} (\nu_2)$		
	21505	$^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g} (\nu_3)$		
Cu5tpO-Hsuc	15106	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	15106	---
Cu7atp-suc	12453	$^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	12453	---

(h): hombro

^a Valores calculados teóricamente

^b Determinación poco precisa porque la banda es demasiado ancha

5.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN)

Los dos únicos complejos diamagnéticos contenidos en este capítulo, **Zn7atp-mal** y **Cd5HtpO-suc**, son insolubles en cualquiera de los disolventes comúnmente empleados para el registro de los espectros RMN en disolución (DMSO-*d*₆, CD₃CN, D₂O y CD₃OD); por tanto, no ha sido posible caracterizarlos mediante esta técnica.

5.4.4. Análisis térmico (TG y DSC)

El estudio del comportamiento térmico de todos los complejos incluidos en este capítulo (excepto **Cu7Hatp-ox**) con derivados triazolopirimidínicos y dicarboxilatos, ha puesto de manifiesto que éstos experimentan un proceso de descomposición térmica que transcurre generalmente en dos o tres etapas, excepto en el caso del **Codmtp-suc** (en el cual el anión succinato actúa como contraión), para el que transcurre en cuatro. El hecho de que el proceso transcurra en dos o tres etapas depende de la proximidad en que se den

los procesos de deshidratación y de descarboxilación. En todos los casos, el primer proceso observable en los diagramas de TG y DSC es la deshidratación de los compuestos. Este proceso se observa claramente y no solapa con la descarboxilación en el caso de los complejos **MnmtpO-ox**, **Cu7atp-ox**, **Codmtp-mal** y **Codmtp-suc**; en el resto de compuestos, la deshidratación sí solapa. Una vez descarboxilado, se produce la pirólisis del derivado triazolopirimidínico; este proceso finaliza a temperaturas muy variables (tabla 5.13), quedando como residuo un óxido del metal del complejo.

El estudio térmico de todos los compuestos se ha realizado agrupándolos en función del ligando auxiliar que forma parte del complejo.

a) Complejos ternarios con oxalato

De los tres complejos obtenidos con el anión oxalato, sólo ha sido posible caracterizar térmicamente dos de ellos, **MnmtpO-ox** y **Cu7atp-ox**, ya que hasta el momento no hemos dispuesto de cantidad suficiente del tercer compuesto, **Cu7Hatp-ox**, para su análisis. En la figura 5.36, se han recogido los diagramas TG y DSC del complejo **MnmtpO-ox**. La deshidratación de este compuesto tiene lugar en el intervalo de temperaturas 90 - 170 °C, en el que se elimina el 11.1 % de la muestra puesta inicialmente en el crisol; este valor de pérdida de peso coincide prácticamente con el porcentaje de pérdida de peso teórica para la eliminación de las seis moléculas de agua presentes en el complejo (11.0 %). En el diagrama DSC, esta deshidratación es responsable del efecto endotérmico centrado a 140.7 °C (-60.5 kJ por mol de H₂O). La descarboxilación del compuesto anhidro tiene lugar entre 300-400 °C. El valor experimental de la pérdida de peso para este proceso (7.8 %) es próximo al calculado teóricamente (8.9 %). El final del proceso de descarboxilación solapa con el inicio de la descomposición pirolítica del derivado triazolopirimidínico (mtpO'), la cual finaliza a 770 °C. A esta temperatura, el porcentaje del residuo que permanece en el crisol es el 30.2 %, valor que está en buen acuerdo con el teórico, suponiendo que dicho residuo está constituido por una mezcla de MnO₂ y KO₂ (31.8 %).

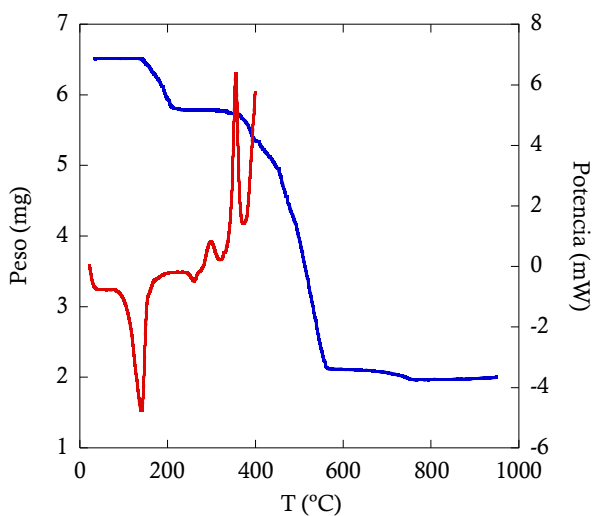


Figura 5.36. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo *MnntpO-ox*.

En el caso del complejo **Cu7atp-ox**, la deshidratación tiene lugar a una temperatura menor (45-115 °C), originando el efecto endotérmico a 57.3 °C en el diagrama DSC (figura 5.37). Los valores de pérdida de peso experimental y teórica junto con la correspondiente entalpía de deshidratación, se recogen en la tabla 5.12. La descarboxilación del complejo anhidro transcurre en dos etapas en el intervalo de temperaturas 180 - 280 °C. Finalizada ésta, se inicia la descomposición pirolítica del derivado triazolopirimidínico, la cual finaliza a 685 °C dejando un residuo de CuO (tabla 5.13).

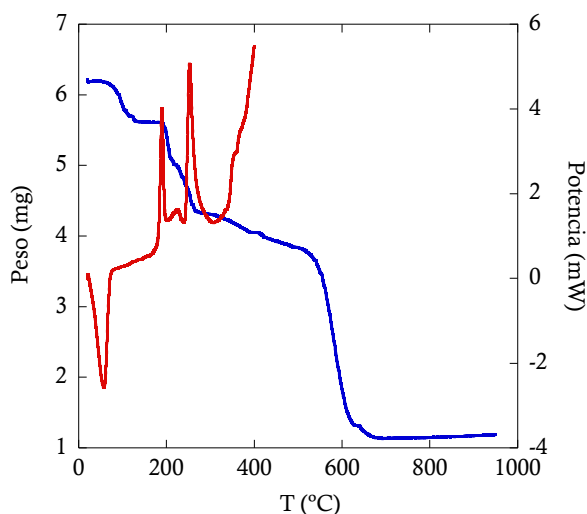


Figura 5.37. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo **Cu7atp-ox**.

b) Complejos ternarios con malonato

Se han aislado seis complejos que contienen como ligando auxiliar el ión malonato: **Cutp-mal**, **Codmtp-mal**, **Cu5HtpO-mal**, **Mn7atp-mal**, **Cu7atp-mal** y **Zn7atp-mal**. A título de ejemplo, en la figura 5.38 se representan los diagramas de TG y DSC del complejo **Codmtp-mal**. Como puede verse en dicha figura, el diagrama TG de este complejo presenta tres etapas de pérdida de peso perfectamente diferenciadas. La primera de ellas corresponde a la deshidratación total del complejo, donde la pérdida experimental de peso (14.0 %) es prácticamente coincidente con el valor teórico (13.6 %). Esta deshidratación es responsable del efecto endotérmico centrado a 103.3 °C en el diagrama DSC y lleva asociada una energía de -93 kJ por mol de H₂O. En dicho diagrama se observa también un débil pero nítido y estrecho efecto endotérmico a 138.8 °C seguido de otro más ancho también débil centrado a 157.8 °C, los cuales indican claramente que el compuesto estudiado está impurificado muy levemente con cristales del derivado dmtp (que funde a 138 °C y se evapora parcialmente en el intervalo 150 - 200 °C).⁴⁴ La descarboxilación y la descomposición pirolítica del derivado triazolopirimidínico se solapan en este complejo originando dos efectos de pérdida de peso en el intervalo de temperatura 180 - 430 °C. El residuo que queda a esta última temperatura corresponde al 17.2 % de la muestra inicial (valor teórico para CuO = 15.0 %).

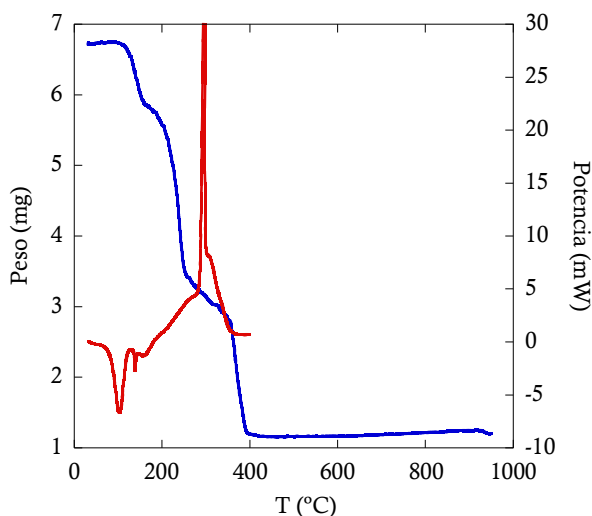


Figura 5.38. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo *Codmtp-mal*.

Los resultados obtenidos para el resto de los complejos que contienen el ión malonato como ligando auxiliar, se indican resumidamente en la tabla 5.13.

c) Complejos ternarios con succinato

Se han aislado cuatro compuestos que contienen el anión suc^{2-} o Hsuc^- en su estructura; en tres de ellos (**Cu5tpO-Hsuc**, **Cd5HtpO-suc** y **Cu7atp-suc**), este anión actúa como ligando auxiliar, mientras que en el complejo **Codmtp-suc**, actúa como contraión. Como ejemplo, en la figura 5.39 se recogen los diagramas TG y DSC del complejo **Cu5tpO-Hsuc**. Como puede observarse, la deshidratación y descarboxilación se producen de forma solapada sin que sea fácil determinar los porcentajes correspondientes a cada una de dichas etapas. El diagrama DSC presenta un efecto endotérmico con picos a 205.4 °C y 216.6 °C, respectivamente. El proceso de descomposición pirolítica de los ligandos 5tpO⁻ comienza una vez deshidratado y descarboxilado el complejo y finaliza a 550 °C, dejando un residuo del 19.3 %. Los datos obtenidos para los restantes complejos ternarios con el ión succinato se indican de forma resumida en la tabla 5.13.

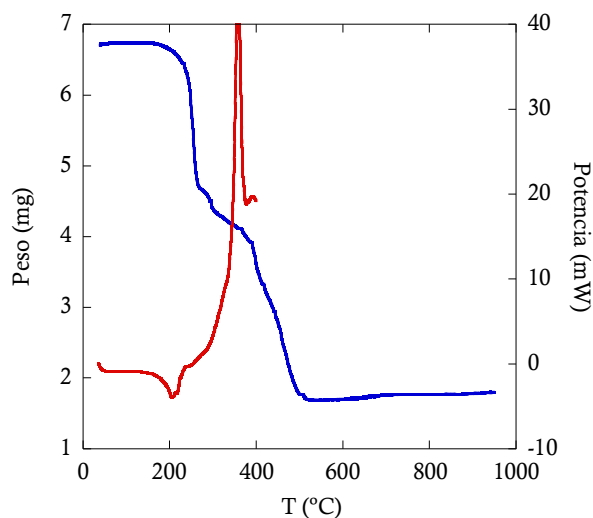


Figura 5.39. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo **Cu5tpO-Hsuc**.

Finalmente, en lo que respecta al complejo **Codmtp-suc**, es el único de los compuestos descritos en este apartado en el que el anión succinato no actúa como ligando auxiliar sino que lo hace como contraión. El diagrama TG de este compuesto (figura 5.40) presenta cuatro etapas nítidas de pérdida de peso. La primera de ellas corresponde a la deshidratación del complejo. La forma del efecto de pérdida de peso junto con la aparición de dos picos endotérmicos a 83 y 111.6 °C, respectivamente, sugiere la existencia de al menos dos tipos de moléculas de agua en el compuesto, lo cual está de acuerdo con los estudios de difracción de rayos X realizados sobre el mismo (véase apartado 5.3.3). El porcentaje experimental de pérdida de peso para la eliminación de las cuatro moléculas de agua (11.3%) es ligeramente inferior al calculado teóricamente (13.2 %); la razón de esta diferencia podría justificarse por el solapamiento del proceso de deshidratación con la parcial volatilización del derivado triazolopirimidínico y la descomposición parcial del anión succinato, procesos responsables del ancho efecto endotérmico centrado a 187 °C. Este hecho ha podido comprobarse al realizar el espectro IR del residuo a 240 °C (figura 5.41), en el que claramente se observa que aún existe ligando dmtp sin descomponer y no se puede descartar la existencia de anión succinato. El producto intermedio formado es estable térmicamente en un corto intervalo de temperatura (235 - 280 °C), y su descomposición térmica se produce en dos etapas con

pérdidas de peso de 22.6% y 15.0%, respectivamente. Estas etapas de pérdida de peso son debidas a la descomposición térmica conjunta de los restos del derivado triazolopirimidínico y del anión succinato, y estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por Caires y col.⁸⁵ y Randhawa y col.⁸⁶

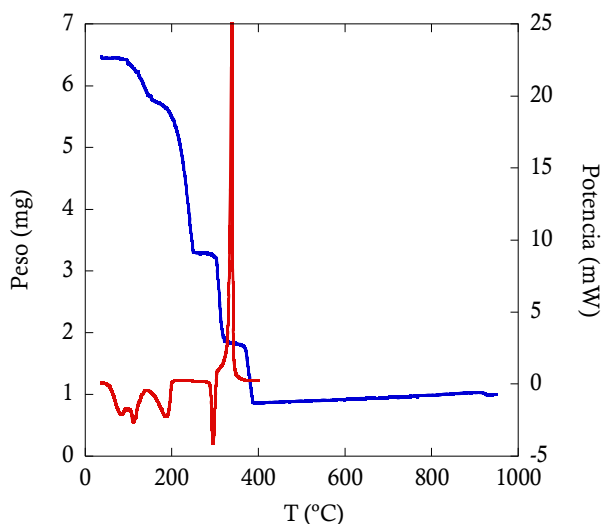


Figura 5.40. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo *Codmtp-suc*.

Finalmente, hemos de indicar un hecho para el que, hasta el momento, no hemos podido encontrar una explicación razonable: el efecto endotérmico agudo que aparece centrado 295.1 °C en el diagrama de DSC de *Codmtp-suc*. Dicho efecto parece no estar asociado a un proceso de pérdida de peso y solapa con un fuerte efecto exotérmico debido a la pirólisis del resto orgánico. La energía asociada a dicho efecto endotérmico es de -59.8 kJ mol⁻¹. Dicha energía no es muy alta y podría corresponder a la fusión del producto intermedio formado (figura 5.41). A T > 400 °C, el residuo final de la descomposición total del compuesto es del 15.4 %, que está en buen acuerdo con el teórico para la formación de Co₃O₄ (14.7 %).

⁸⁵ Caires, F.J.; Lima, L.S.; Carvalho, C.T.; Ionashiro, M. *Therm. Acta* **2010**, *500*, 6.

⁸⁶ Randhawa, B.S.; Gandotra, K. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *85(2)*, 417.

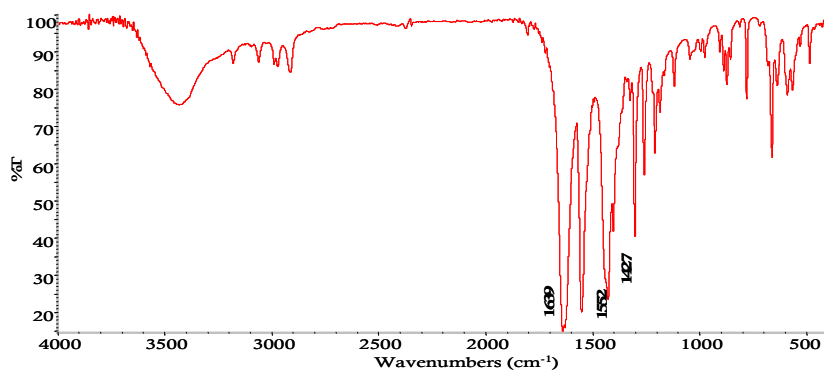


Figura 5.41. Espectro IR del residuo del complejo *Codmtp-suc* a 240 °C. (La banda O-H en torno a 3500 cm^{-1} se debe a la humedad ambiental que ha podido absorber el residuo previamente al registro del espectro).

Tabla 5.13. Datos termoanalíticos de los complejos con ligandos auxiliares dicarboxilato.

	Deshidratación		Descarboxilación		T final pirólisis (°C)	Residuo (% exp./teo.)
	% exp./teo.	T pico DSC (°C)	% exp./teo.	T pico DSC (°C)		
MnmtpO-ox	11.1/11.0	140.7	7.8/8.9	355.4	770	MnO ₂ +KO ₂ (30.2/31.8)
Cu7atp-ox	9.3/11.3 ^a	57.3	19.7/18.5	189.8	685	CuO (18.8/16.7)
Cutp-mal	10.6/11.1	57.3	30.1/31.7	252.5	570	CuO (25.7/24.7)
Codmtp-mal	14.0/13.6	103.3	---	---	430	Co ₃ O ₄ (15.2/15.0)
Cu5HtpO-mal	--- ^b	167.8	--- ^b	---	600	CuO (20.5/18.7)
Mn7atp-mal	c / 5.8	212.6	--- ^b	---	470	MnO ₂ (27.6/28.0)
Cu7atp-mal	15.2/16.1	136.7	--- ^b	---	530	CuO (20.7/22.4)
Zn7atp-mal	--- ^b	231.1	--- ^b	---	750	ZnO (27.1/25.4)
Codmtp-suc	--- ^b / 13.2	83; 111.6	--- ^b	---	400	Co ₃ O ₄ (15.4/14.7)
Cu5tpO-Hsuc	--- ^b /5.4	205.5; 216.6	--- ^b	---	550	CuO (24.9/23.8)
Cd5HtpO-suc	--- ^b /5.5	228.8	--- ^b	---	670	CdO (40.5/39.6)
Cu7atp-suc	--- ^b /7.4	203.8	--- ^b	---	700	CuO (19.3/16.3)

^a Los cálculos se ajustan mejor con 2 o 2.5 moléculas de agua.

^b Los procesos de descarboxilación y deshidratación solapan.

5.5. Propiedades magnéticas

5.5.1. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

Se han registrado y estudiado los espectros RPE en banda Q de los complejos de Cu(II) descritos en este capítulo, a temperatura ambiente y sobre polvo microcristalino. Los resultados del ajuste de cada uno de los espectros se comentan a continuación.

Cu7atp-ox. Señal rómbica muy ancha. Los valores para las componentes de g , $g_1=2.252$, $g_2=2.100$ y $g_3=2.0663$, indican que se trata de una geometría con fuerte elongación axial, como cabe esperar para el ión Cu(II). No se observa estructura hiperfina debido a la interacción magnética entre los centros metálicos.

Cutp-mal. Señal rómbica casi axial muy estrecha con valores $g_1=2.3235$, $g_2=2.0795$ y $g_3=2.0715$ (figura 5.42). La diferencia significativa entre las componentes g_1 y g_2 es característica de una geometría elongada axialmente. La ausencia de líneas hiperfinas en el espectro descarta que se trate de un monómero aislado; por tanto, deben existir interacciones intermoleculares significativas entre las unidades mononucleares (p. ej. enlaces de hidrógeno). La estructura cristalina del complejo confirma estos resultados.

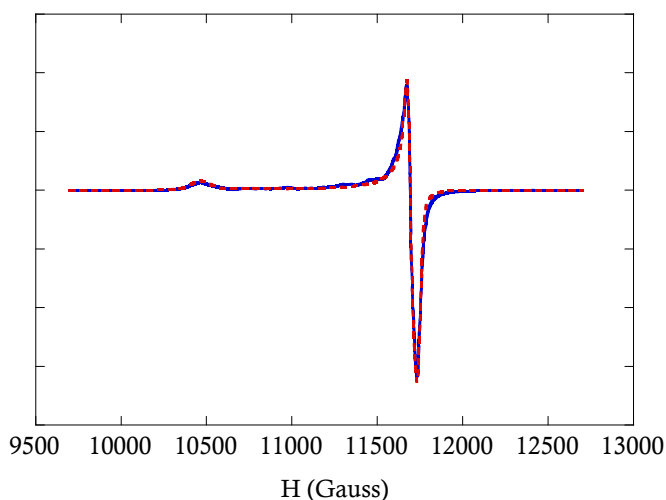


Figura 5.42. Espectro RPE experimental de banda Q a temperatura ambiente (línea continua azul) y calculado (línea discontinua roja) para el complejo *Cutp-mal*.

Cu5HtpO-mal. Su señal es aparentemente rómbica y, aunque no se pudo ajustar bien la forma del espectro, las componentes de g se obtuvieron con suficiente fiabilidad: $g_1= 2.3365$, $g_2= 2.0845$ y $g_3=2.0767$. El espectro RPE corresponde a un sistema extendido (ausencia de señales hiperfinas y de estado triplete), es decir, que aunque estructuralmente se trata de un dímero, deben existir interacciones interdiméricas lo suficientemente grandes como para que no se observen las bandas que caracterizan a un dímero aislado. Los valores de g calculados corresponden a los valores promedio de intercambio entre todas las moléculas del sistema.

Cu7atp-mal. Señal rómbica muy similar a la de **Cutp-mal**, con valores: $g_1= 2.329$, $g_2= 2.083$ y $g_3= 2.071$. Estos valores son típicos de una geometría con fuerte elongación axial, lo cual puede observarse en la estructura cristalina del complejo. Al igual que los complejos anteriores, no aparecen líneas hiperfinas; esto indica la existencia de interacciones intermoleculares significativas entre los complejos mononucleares.

Cu5tpO-Hsuc. Señal rómbica con $g_1= 2.325$, $g_2= 2.073$ y $g_3= 2.060$, valores típicos de una geometría con distorsión Jahn-Teller. La aparición de la estructura fina indica que se trata de un dímero aislado; los parámetros de campo nulo D y E son $2360 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ y $50 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Cu7atp-suc. Señal rómbica casi axial muy estrecha: $g_1=2.344$, $g_2=2.076$ y $g_3=2.071$. Estos valores indican la existencia de una importante elongación axial del poliedro de coordinación. No se observa estructura hiperfina, lo que se justifica por las interacciones magnéticas que se producen entre los centros metálicos a través del puente succinato.

5.5.2. Susceptibilidad magnética

Para todos los complejos polinucleares incluidos en este capítulo (**MnmtpO-ox**, **Cu7atp-ox**, **Cu5HtpO-mal**, **Mn7atp-mal**, **Cu5tpO-Hsuc** y **Cu7atp-suc**), se llevaron a cabo medidas de su susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura para estudiar la naturaleza y magnitud de las interacciones magnéticas que se establecen entre los centros metálicos.

El complejo polimérico bidimensional **MnmtpO-ox** muestra un comportamiento antiferromagnético muy débil. Las medidas de χ_m se llevaron a cabo a 1000 G. El valor

$\chi_m T$ a temperatura ambiente es de $8.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($\mu_{\text{eff}} = 8.24 \text{ MB}$) y concuerda con el esperado para dos iones Mn(II) aislados de alto espín ($S=5/2$, $g=2.008$). Como se observa en la figura 5.43, el valor de $\chi_m T$ (Mn1) disminuye de forma continua con la temperatura hasta alcanzar un valor mínimo de $1.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 5 K. Por encima de 10 K, la susceptibilidad magnética cumple la ley de Curie-Weiss con $C=8.881 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta=-12.4 \text{ K}$. Los datos se ajustaron bien a un modelo para redes 2D de dímeros $S=5/2$, y a partir de este ajuste, se obtuvo un valor para $J= -0.33 \text{ cm}^{-1}$ para el acoplamiento entre los iones Mn(II) a través de los aniones oxalato bis-bidentados.

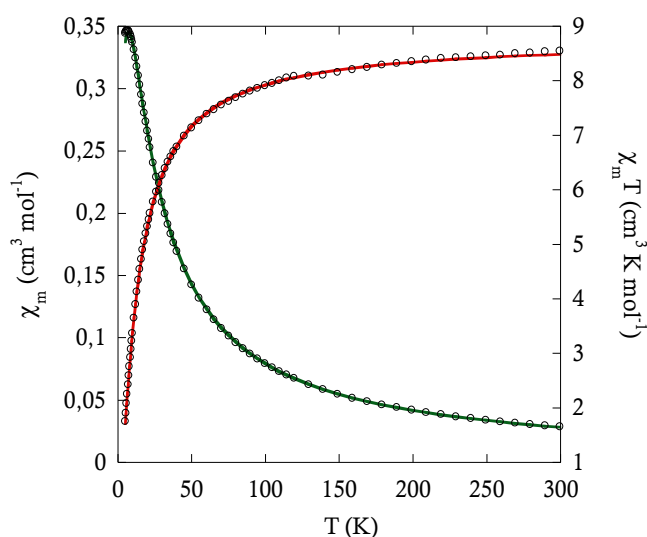


Figura 5.43. Dependencia de χ_m y $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **MnntpO-ox**.

En el complejo polinuclear en cadenas **Cu7atp-ox**, la variación de $\chi_m T$ a 1000 G con la temperatura (2 - 250 K) es muy pequeña, presentando una ligera disminución a bajas temperaturas: el valor $\chi_m T$ apenas disminuye desde $0.434 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 250 K hasta $0.402 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K (figura 5.44). La inversa de la susceptibilidad magnética cumple la ley de Curie-Weiss en todo el rango de temperaturas con $C=0.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta=-0.7 \text{ K}$, para $g=2.139$. Los datos experimentales se ajustaron satisfactoriamente a un modelo de cadenas $S=1/2$, y a partir de este ajuste se obtuvo una constante de acoplamiento magnético $J=-0.12 \text{ cm}^{-1}$. Por tanto, la interacción que se produce entre los iones Cu(II) de

la cadena del complejo a través de los aniones oxalato tridentados *syn-anti* es bastante débil y de naturaleza antiferromagnética.

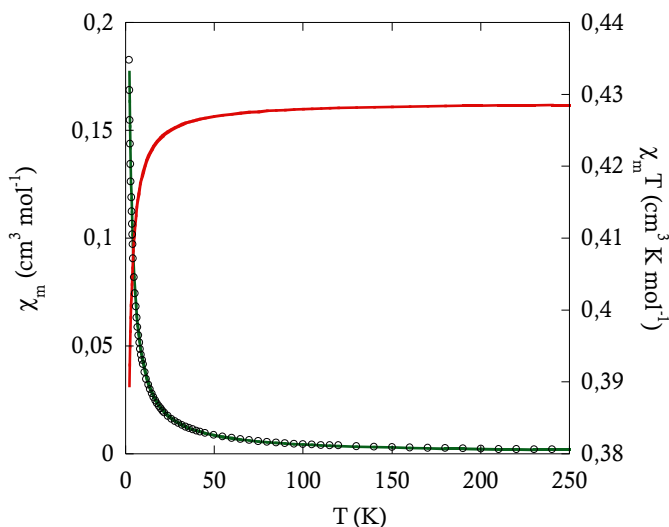


Figura 5.44. Dependencia de χ_m y $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **Cu7atp-ox**.

En el caso del complejo dinuclear **Cu5HtpO-mal**, el valor $\chi_m T$ a 10000 G aumenta ligeramente con la temperatura conforme ésta disminuye hasta un máximo a 10 K, y luego disminuye hasta 2 K (figura 5.45). El comportamiento de χ_m desde temperatura ambiente hasta 10 K se debe a interacciones ferromagnéticas muy débiles entre los dos iones Cu(II) a través de las dos moléculas de agua puente, mientras que por debajo de 10 K se dejan ver las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas que se producen en la estructura del complejo. La ley de Curie-Weiss se cumple en todo el rango de temperatura de medida, con $C=0.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta=+1.5 \text{ K}$. El ajuste de los datos a la ecuación de Bleaney-Bowers teniendo en cuenta las interacciones intermoleculares permitió calcular la constante de acoplamiento magnético, $J=+2.60 \text{ cm}^{-1}$ y $g=2.16$. También se ha podido estimar el valor de J correspondiente a las interacciones intermoleculares, cuyo valor es -0.40 cm^{-1} . Además, se ha estudiado la magnetización del complejo en función del campo y los datos experimentales quedaron por encima de la función de Brillouin, confirmándose de este modo, su comportamiento ferromagnético.

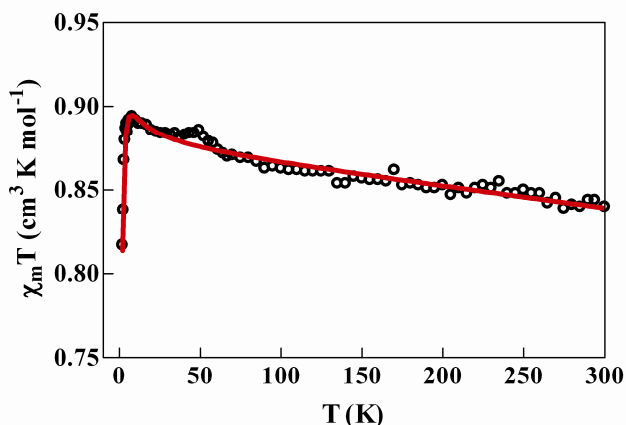


Figura 5.45. Dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **Cu5HtpO-mal**.

El dímero de Mn(II), **Mn7atp-mal**, muestra un comportamiento magnético totalmente diferente al anterior. Según vemos en la figura 5.46, el valor $\chi_m T$ a 5000 G disminuye con la temperatura de forma suave hasta 50 K y bruscamente por debajo de 50 K, vislumbrando la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los centros metálicos a través de los dos puentes dicarboxilato y los dos ligandos 7atp. El producto $\chi_m T$ a temperatura ambiente ($9.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; $\mu_{\text{eff}} = 8.74 \text{ MB}$) está de acuerdo con el calculado para iones Mn(II) aislados con $g=2.174$ de alto espín ($S=5/2$). La susceptibilidad magnética molar presenta un máximo a 20 K, y por encima de 50 K, su inversa cumple la ley de Curie-Weiss con $C=10.46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta=-21.21 \text{ K}$. El valor de temperatura de Weiss indica que se trata de interacciones antiferromagnéticas débiles. Los datos experimentales de $\chi_m T$ vs. T se ajustaron perfectamente a un modelo de dímeros $S=5/2$, considerando una componente de interacciones intermoleculares y otra de paramagnetismo independiente de la temperatura. La constante J estimada es de -4.05 cm^{-1} .

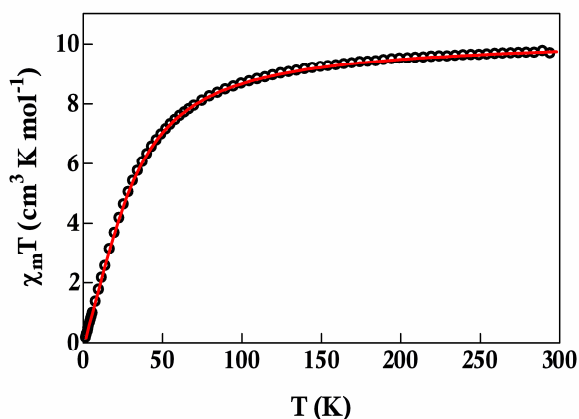


Figura 5.46. Dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **Mn7atp-mal**.

Por último, el dímero de Cu(II) **Cu5tpO-Hsuc** muestra una variación de $\chi_m T$ a 10000 G con la temperatura tal y como se representa en la figura 5.47 (χ_m corresponde a una unidad dimérica). Dicha variación corresponde a un comportamiento fuertemente antiferromagnético, ya que el producto $\chi_m T$ disminuye de forma pronunciada desde temperatura ambiente hasta 80 K aproximadamente, temperatura a partir de la cual, la disminución es mucho menor. Los datos se ajustaron bien a la ecuación de Bleaney-Bowers considerando la existencia de impureza mononuclear, y la constante de acoplamiento magnético (J) se estimó en -224.6 cm^{-1} , con $g=2.13$ y $\rho=0.03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Estos resultados indican una interacción antiferromagnética extremadamente fuerte entre los iones de cobre. En bibliografía se han encontrado unidades diméricas de Cu(II) con puentes carboxilato que exhiben también fuertes interacciones antiferromagnéticas.^{35,87}

⁸⁷ (a) González-Garmendia, M.J.; San Nacienceno, V.; Seco, J.M.; Zúñiga, F.J. *Acta Cryst (Sect. C)* **2009**, C65, m436. (b) Ang, S.G.; Sun, B.W.; Gao, S. *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, 7, 795.

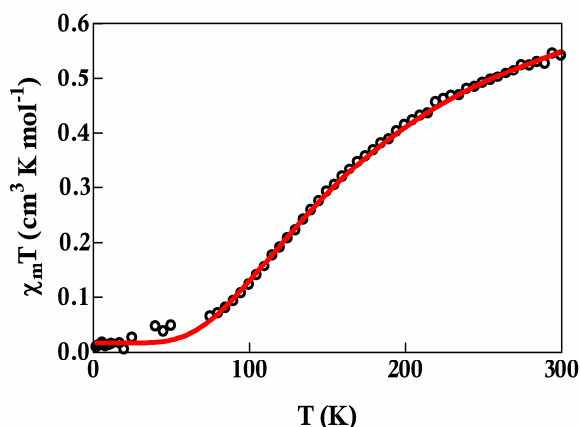


Figura 5.47. Dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo **Cu5HtpO-suc**.

En el complejo polinuclear en cadenas **Cu7atp-suc**, se ha estudiado la variación de la susceptibilidad molar con la temperatura por debajo de 50 K (figura 5.48). El valor de $\chi_m T$ disminuye con la temperatura y lo hace de forma más pronunciada por debajo de 20 K, dejando entrever una interacción antiferromagnética muy débil entre los centros metálicos a través del anión succinato. Los datos se ajustaron muy bien a un modelo de cadenas antiferromagnéticas de $S=1/2$, basado en un hamiltoniano Heisenberg del tipo $\hat{H} = -2J\hat{S}_i\hat{S}_{i+1}$. Del ajuste, se deduce un valor para la constante de acoplamiento $J = -0.44 \text{ cm}^{-1}$; este valor de J tan pequeño se corresponde bien con la señal tan estrecha que se observa en el espectro RPE. El ajuste Curie-Weiss de la variación de $1/\chi_m$ en función de la temperatura dio como resultado: $C = 0.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ y $\theta = -0.8 \text{ K}$, para $g = 2.165$. Por otra parte, se ha comprobado que la curva experimental de imanación a 2 K queda por debajo de la función de Brillouin de un sistema puramente paramagnético, lo cual está en buen acuerdo con un sistema antiferromagnético.

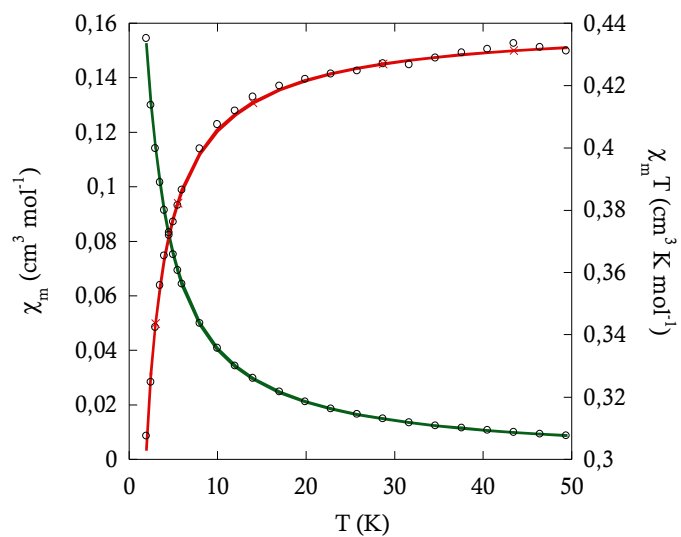


Figura 5.48. Dependencia de χ_m y $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo *Cu7atp-suc*.

CAPÍTULO 6

COMPLEJOS METÁLICOS

CON 1,2,4-TRIAZOLO[1,5-*A*]PIRIMIDINAS

Y PSEUDOHALUROS

6.1. Los ligandos pseudohaluros

Recordemos que uno de nuestros principales objetivos es obtener materiales metalorgánicos basados en triazolopirimidinas que exhiban topologías estructurales novedosas y modos de coordinación inusuales para dichos ligandos, así como interesantes propiedades físicas y biológicas. Con este fin, hemos seleccionado un nuevo tipo de ligandos auxiliares conocidos comúnmente con el nombre de *pseudohaluros*, debido a la similitud de su comportamiento con el de los iones haluro.

Dentro de los ligandos pseudohaluros encontramos, entre otros, el anión cianato (NCO^-), el anión tiocianato (NCS^-) o el anión aziduro (N_3^-), cuyas principales características son la diversidad de modos de coordinación que pueden presentar y su capacidad para actuar como puentes intermetálicos; de ahí, el enorme interés que despiertan como ligandos conectores para construir polímeros de coordinación, de los cuales podemos encontrar en bibliografía un gran número de ejemplos con topologías estructurales muy diversas y de gran belleza, especialmente con el anión aziduro.⁸⁸ Por otra parte, esta familia de ligandos ha adquirido especial importancia como transmisores magnéticos en la obtención de materiales moleculares magnéticos. De hecho, hasta nuestros días, se han obtenido hasta el momento un gran volumen de complejos polinucleares con interesantes propiedades magnéticas que varían en naturaleza e intensidad dependiendo del modo de coordinación que presente el anión pseudohaluro.⁸⁹

Las características de estos versátiles ligandos en combinación con la presencia de otros ligandos polidentados como las 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas, permitiría en principio aumentar la dimensionalidad de los complejos obtenidos e incluso podría influir

⁸⁸ Entre otros: (a) Goher, M.A.S.; Sodin, B.; Bitschnau, B.; Fuchs, E.C.; Mautner, F.A. *Polyhedron*, **2008**, *27*, 1423. (b) Mills, N.K.; White, A.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 229. (c) Barnett, S.A.; Blake, A.J.; Champness, N.R.; Wilson, C. *Chem. Comm.* **2002**, 1640. (d) Walz, L.; Haase, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1243.

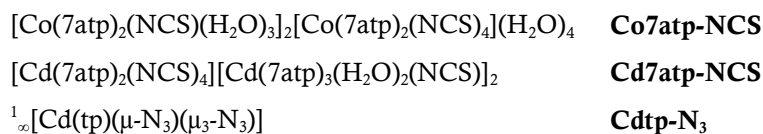
⁸⁹ Entre otros: (a) Abu-Youssef, M.A.M.; Escuer, A.; Goher, M.A.S.; Mautner, F.A.; Reib, G.J.; Vicente, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1624. (b) Martín, S.; Barandika, M.G.; Lezama, L.; Pizarro, J.L.; Serna, Z.; Ruiz de Larramendi, J.I.; Arriortua, M.I.; Rojo, T.; Cortés, R. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4109. (c) Julve, M.; Verdager, M.; De Munno, G.; Real, J.A.; Bruno, G. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 795. (d) Goher, M.A.S.; Mautner, F.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1923.

en el modo de coordinación del derivado triazolopirimidínico, tal y como se ha puesto de manifiesto en algunos compuestos obtenidos anteriormente con tiocianato y los derivados tp y dmtp.⁹⁰

En nuestros estudios llevados a cabo en medio acuoso con los derivados triazolopirimidínicos tp, dmtp, 5HtpO, HmtpO y 7atp frente a varios iones metálicos de transición y en presencia de cada uno de los pseudohaluros mencionados (cianato, tiocianato y aziduro), hemos conseguido aislar hasta el momento 18 nuevos complejos en forma de monocristal y se pudieron determinar sus estructuras cristalinas. En este capítulo, describimos las características estructurales de estos complejos junto con su caracterización química y las propiedades magnéticas de aquellos compuestos polinucleares que contengan iones paramagnéticos. Las fórmulas y acrónimos de todos ellos se indican a continuación:

$[\text{Zn}(\text{tp})_2(\text{NCO})_2]$	Zntp-NCO
$^1_\infty[\text{Cd}(\text{tp})(\mu\text{-NCO})(\mu_3\text{-NCO})]$	Cdtp-NCO
$[\text{Zn}(\text{dmtp})_2(\text{NCO})_2]$	Zndmtp-NCO
$[\text{Mn}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Mntp-NCS
$^1_\infty[\text{Co}(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-tp})_2\text{Co}(\text{NCS})_4]$	Cotp-NCS
$^1_\infty[\text{Ni}(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-tp})_2\text{Ni}(\text{NCS})_4]$	Nitp-NCS
$[\text{Zn}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$	Zntp-NCS
$^2_\infty[\text{Cd}(\mu\text{-tp})_2(\text{NCS})_2]$	Cdtp-NCS
$[\text{Mn}(\text{dmtp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Mndmtp-NCS
$[\text{Fe}(\text{dmtp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Fedmtp-NCS
$[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Codmtp-NCS
$[\text{Ni}(\text{dmtp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Nidmtp-NCS
$[\text{Zn}(\text{dmtp})_2(\text{NCS})_2]$ (dos polimorfos: A y B)	Zndmtp-NCSA
	Zndmtp-NCSB
$[\text{Co}(\text{5HtpO})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Co5HtpO-NCS

⁹⁰ (a) Biagini-Cingi, M.; Manotti-Lanfredi, A.M.; Tiripicchio, A.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *72*, 81. (b) Haasnoot, J.G.; Driessen, W.L.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2803. (c) Biagini-Cingi, M.; Manotti-Lanfredi, A.M.; Tiripicchio, A.; Cornelissen, J.P., Haasnoot, J.G., Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *127*, 189. (d) Biagini-Cingi, M.; Manotti-Lanfredi, A.M.; Tiripicchio, A. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *101*, 49.



6.2. Síntesis

Todos los reactivos utilizados en la síntesis de estos complejos fueron adquiridos comercialmente y empleados sin mayor purificación, excepto el derivado 5HtpO, para cuya síntesis y purificación se siguió el procedimiento descrito por Abul Haj y col.⁹

▪ **Zntp-NCO y Zndmtp-NCO**

Sobre una disolución acuosa de 10 mL que contiene $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.131 g) y ligando tp (1 mmol, 0.120 g) ó dmtp (1 mmol, 0.148 g), respectivamente, se añaden lentamente 10 mL de disolución acuosa de NaNCO (1 mmol, 0.068 g), y se mantiene la agitación a 80 °C durante 15 minutos. Inmediatamente después de la adición de NaNCO, aparece de forma gradual una turbidez amarilla y la disolución se filtra, quedando amarilla transparente. Una semana después, se recogen cristales amarillos de **Zntp-NCO** e incoloros de **Zndmtp-NCO**.

▪ **Cdtp-NCO**

Sobre una disolución acuosa de 10 mL de $\text{Cd}((\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (1 mmol, 0.308 g), se adicionan 10 mL de una disolución acuosa de NaNCO (2 mmol, 0.135 g) y 10 mL de otra disolución acuosa de tp (2 mmol, 0.245 g). La disolución resultante se enturbia progresivamente formándose un precipitado amarillo de composición $\text{Cd}(\text{tp})(\text{NCO})_2$, que se filtra. La disolución resultante transparente y de color amarillo claro se deja evaporar a temperatura ambiente. Una semana después, se recogen cristales aciculares amarillos del compuesto **Cdtp-NCO** con buena calidad y de la misma composición que el precipitado pulverulento aislado previamente.

▪ **Mntp-NCS**

Se adicionan lentamente 10 mL de disolución acuosa de KNCS (0.8 mmol, 0.078 g) sobre 10 mL de otra disolución acuosa que contiene $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.4 mmol, 0.1004g) y ligando tp (0.8 mmol, 0.098 g), sin producirse ningún cambio de color durante la

adición. De la disolución amarilla transparente resultante se aísla, una semana después, un polvo microcristalino de complejo $[\text{Mn}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$,^{90c} y dos días más tarde, se recogen cristales prismáticos amarillos de **Mntp-NCS**.

▪ **Cotp-NCS, Nitp-NCS, Zntp-NCS y Cdtp-NCS**

Sobre 20 mL de una disolución acuosa con 0.5 mmol de la sal metálica correspondiente ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.145 g; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.145 g; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.131 g; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.154 g) y 1 mmol de tp (0.123 g), se adiciona poco a poco una disolución acuosa de KNCS (1 mmol, 0.097 g, 10 mL), sin producirse ningún cambio de color. Después de 1-2 semanas, se recogen de las respectivas disoluciones, cristales rojos de **Cotp-NCS**, verdes de **Nitp-NCS**, amarillos de **Zntp-NCS** e incoloros de **Cdtp-NCS**.

El compuesto **Zntp-NCS** ya había sido obtenido anteriormente por Szlyk y col.⁹¹ pero en forma de polvo y no como monocristal. Con el objetivo de estudiar sus propiedades biológicas, se resintetizó variando ligeramente el procedimiento de síntesis para lograr a su vez su adecuada cristalización y completar así su caracterización estructural.

▪ **Mndmtp-NCS, Fedmtp-NCS, Codmtp-NCS, Nidmtp-NCS, Zndmtp-NCSA y Zndmtp-NCSB**

Aunque estos compuestos ya habían sido sintetizados anteriormente por Dillen y col.,⁹² sus estructuras aún no se habían resuelto porque no se había logrado aislarlos como monocristales. Con este objetivo, hemos modificado ligeramente el método de síntesis como se describe a continuación:

Se hacen reaccionar en 15 mL de agua 0.5 mmol de la respectiva sal metálica ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.125 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.139 g; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.145 g; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.145 g; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.131 g) con 1 mmol de dmtp (0.148 g) y, en el caso del compuesto **Fedmtp-NCS**, 1 mmol de NH_4NCS (0.076 g) disuelto en 10 mL de etanol, y para el resto 1 mmol de KNCS (0.097 g) en 10 mL de agua. Las disoluciones resultantes se calientan a 50 °C durante 5-10 minutos y se dejan reposar a temperatura ambiente. Varios días después se recogen cristales de cada uno de los compuestos, en

⁹¹ Szlyk, E., Grodzicki, A., Pazderski, L., Bednarek, E., Kamienski, B. *Polyhedron* **2000**, 19, 965.

⁹² Dillen, J.; Lenstra, A.T.H.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. *Polyhedron*, **1983**, 2(3), 195.

todos los casos adecuados para su análisis por difracción de rayos X en monocristal. Con Zn(II), se obtienen dos tipos de cristales con diferente color correspondientes a dos polimorfos del mismo compuesto: incoloros (**Zndmtp-NCSA**) y rosados (**Zndmtp-NCSB**). El polimorfo A es mayoritario frente a B; éste último se aisló en muy pequeña cantidad y no ha sido posible reproducir su obtención, por lo que sólo ha podido caracterizarse hasta el momento mediante IR, análisis elemental y DRX en monocristal.

- **Co5HtpO-NCS**

Sobre una disolución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.058 g, 5 mL) se adiciona una disolución acuosa de ligando 5HtpO (0.4 mmol, 0.054 g, 10mL) y, a continuación, otra disolución acuosa de KNCS (0.4 mmol, 0.039 g, 10 mL). La disolución queda rosa transparente y se mantiene con agitación a 80 °C durante 15 min. Tras una semana, se recogen cristales de ligando 5HtpO junto a cristales pequeños rosas de **Co5HtpO-NCS**.

- **Co7atp-NCS y Cd7atp-NCS**

Sobre 15 mL de una disolución acuosa que contiene 0.3 mmol de la sal metálica correspondiente ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.087 g; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.092 g) y 0.6 mmol de 7atp (0.081 g), se adiciona poco a poco una disolución acuosa de KNCS (1 mmol, 0.097 g, 10 mL), sin producirse ningún cambio de color. Tras 2-4 días, se recogen de las respectivas disoluciones, cristales de color naranja de **Co7atp-NCS** y de color amarillo de **Cd7atp-NCS**.

- **Cdtp-N₃**

Se hacen reaccionar 0.25 mmol de $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.057 g) con 0.5 mmol de tp (0.060 g) en 10 mL de agua, y a continuación se adiciona lentamente 10 mL de una disolución de NaN_3 (0.5 mmol, 0.032 g), apareciendo una ligera turbidez amarillenta. Se filtra la mezcla quedando una disolución transparente de color amarillo claro. Una semana después, se forman agregados de cristales aciculares amarillos de **Cdtp-N₃**.

Los datos de análisis elemental de todos los complejos aislados con pseudohaluros se recogen en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Análisis elemental de los complejos metálicos con 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas y ligandos pseudohaluros.

	Fórmula	%			
		C	N	H	S
%(exp./teo.)					
Zntp-NCO	C ₁₂ H ₈ N ₁₀ O ₂ Zn	36.89/36.99	35.59/35.95	2.11/2.07	---
Cdtp-NCO	C ₇ H ₄ CdN ₆ O ₂	25.85/26.56	25.55/26.56	1.28/1.27	---
Zndmtp-NCO	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ O ₂ Zn	43.27/43.11	31.54/31.42	3.69/3.62	---
Mntp-NCS	C ₁₂ H ₁₂ MnN ₁₀ O ₂ S ₂	32.29/32.22	31.07/31.31	2.30/2.70	14.82/14.34
Cotp-NCS	C ₂₄ H ₂₀ Co ₂ N ₂₀ O ₂ S ₄	33.15/33.26	32.62/32.32	2.48/2.33	14.37/14.80
Nitp-NCS	C ₂₄ H ₂₀ N ₂₀ Ni ₂ O ₂ S ₄	32.93/33.28	31.93/32.34	2.42/2.33	14.53/14.81
Zntp-NCS	C ₁₂ H ₈ N ₁₀ S ₂ Zn	34.21/34.17	33.29/33.21	1.95/1.91	15.23/15.21
Cdtp-NCS	C ₁₂ H ₈ CdN ₁₀ S ₂	30.46/30.74	29.48/29.87	1.77/1.72	13.24/13.68
Mndmtp-NCS	C ₁₆ H ₂₀ MnN ₁₀ O ₂ S ₂	37.93/38.17	28.31/27.82	4.59/4.00	13.51/12.74
Fedmtp-NCS	C ₁₆ H ₂₀ FeN ₁₀ O ₂ S ₂	38.18/38.10	28.04/27.77	4.31/4.00	12.84/12.71
Codmtp-NCS	C ₁₆ H ₂₀ CoN ₁₀ O ₂ S ₂	37.07/37.87	27.90/27.60	3.91/3.97	12.14/12.64
Nidmtp-NCS	C ₁₆ H ₂₀ N ₁₀ NiO ₂ S ₂	37.49/37.89	27.50/27.61	4.36/3.97	11.95/12.64
Zndmtp-NCSA	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ S ₂ Zn	40.13/40.21	29.06/29.31	3.39/3.37	13.23/13.42
Zndmtp-NCSB	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ S ₂ Zn	40.04/40.21	28.69/29.31	3.36/3.37	13.41/13.42
Co5HtpO-NCS	C ₁₂ H ₁₂ CoN ₁₀ O ₄ S ₂	30.02/29.82	28.83/28.98	2.52/2.50	13.18/13.27
Co7atp-NCS	C ₃₆ H ₅₀ Co ₃ N ₃₆ O ₁₀ S ₆	28.69/28.52	33.34/33.26	3.51/3.32	9.93/10.55
Cd7atp-NCS	C ₄₆ H ₄₈ Cd ₃ N ₄₆ O ₄ S ₆	29.76/30.05	34.63/35.04	2.82/2.63	9.76/10.46
Cdtp-N ₃	C ₅ H ₄ CdN ₁₀	19.18/18.97	44.78/44.25	1.31/1.27	---

6.3. Descripción estructural

6.3.1. Complejos con cianato

El anión cianato es una molécula lineal ambidentada que puede exhibir distintos modos de coordinación dependiendo del ión metálico con el que interactúe y del efecto electrónico del resto de los ligandos que se unan al metal. Los modos de coordinación que puede presentar son N-monodentado, O-monodentado, N,N-puente, N,O-puente, O,O-puente y N,N,N-puente, siendo éste último el menos frecuente.

A continuación, se describen los tres complejos obtenidos con este anión y los derivados tp y dmtp. Dos de ellos son de Zn(II), en los cuales el anión cianato se coordina

en forma N-monodentada dando lugar a entidades mononucleares con geometría tetraédrica. Sin embargo, la coordinación de este anión en el complejo de Cd(II) pasa a ser puente N,N y N,N,N, originando así una estructura en cadenas de cubanos incompletos muy interesante. Sus datos cristalográficos se recogen en la tabla 6.2.

También se ha intentado obtener complejos con el resto de los iones de transición empleados en este trabajo, pero en todos los casos precipitaba el cianato metálico correspondiente por formación de algún polímero, sin que el ligando triazolopirimidínico pudiera coordinarse.

Tabla 6.2. Datos cristalográficos de los complejos con el anión cianato.

	Zntp-NCO	Cdtp-NCO	Zndmtp-NCO
Fórmula	C ₁₂ H ₈ N ₁₀ O ₂ Zn	C ₇ H ₄ CdN ₆ O ₂	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ O ₂ Zn
M_r (g mol ⁻¹)	389.65	316.56	445.76
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$
a (Å)	11.918(5)	3.5617(4)	10.0023(15)
b (Å)	11.340(5)	11.4103(13)	10.8168(16)
c (Å)	12.434(5)	12.0524(14)	11.1094(16)
α (°)	90.00	71.286(2)	116.772(2)
β (°)	115.472(5)	83.404(2)	107.226(2)
γ (°)	90.00	87.609(2)	98.557(2)
V (Å ³)	1517.1(11)	460.84(9)	967.2(2)
Z	4	2	2
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.706	2.281	1.531
Color	Amarillo	Incoloro	Incoloro
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	1.652	2.363	1.306
Rango θ (°)	1.98 - 25.00	1.79 - 28.10	2.19 - 28.38
Reflex. medidas	7937	5332	11387
$R(int)$	0.0388	0.0237	0.0246
GOF en F^2	1.009	1.148	1.009
$R(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0386	0.0213	0.0393
w $R(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0936	0.0544	0.0993

La estructura del compuesto **Zntp-NCO** consiste en complejos mononucleares como el que aparece en la figura 6.1. Cada ión Zn(II) posee un entorno de coordinación tetraédrico ZnN_4 con un índice $\tau_4=0.926$.⁶⁵ En dicho entorno, dos ligandos tp se coordinan a través de N3 y dos aniones tiocianato lo hacen a través del átomo de nitrógeno. En la tabla 6.3 se indican las distancias y ángulos de enlace para este entorno de coordinación.

Aunque los ligandos tp de dos monómeros adyacentes se sitúan de forma paralela a una distancia de 3.283 Å, no se produce un solapamiento real entre los anillos de dichos ligandos y, por tanto, no existen interacciones de *stacking* entre ellos. La ausencia de moléculas de agua y de otros grupos dadores de hidrógeno, evita la formación de enlaces de hidrógeno en la estructura, que se teje únicamente a través de fuerzas de van der Waals y otras interacciones débiles e inespecíficas.

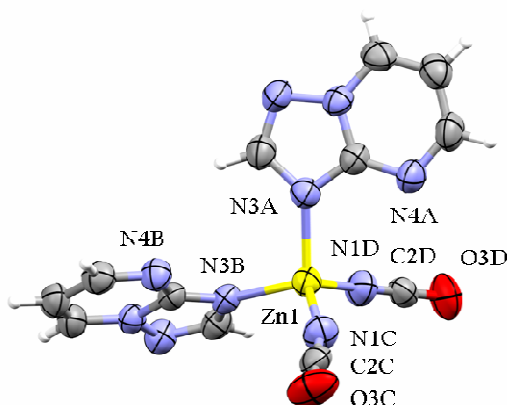


Figura 6.1. Entorno de coordinación del ión Zn(II) en el complejo **Zntp-NCO** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Cuando sustituimos Zn(II) por Cd(II), la estructura del complejo pasa a ser polimérica formando cadenas dobles de composición $[Cd(tp)(\mu-NCO)(\mu_3-NCO)]$. Cada ión Cd(II) presenta un entorno octaédrico ligeramente distorsionado de tipo CdN_6 , que está constituido por un ligando tp N3-monodentado en una de las posiciones axiales, dos aniones cianato μ_2 -puente ecuatoriales y tres aniones cianato μ_3 -puente ocupando el resto de las posiciones del octaedro en disposición *fac* (figura 6.2).

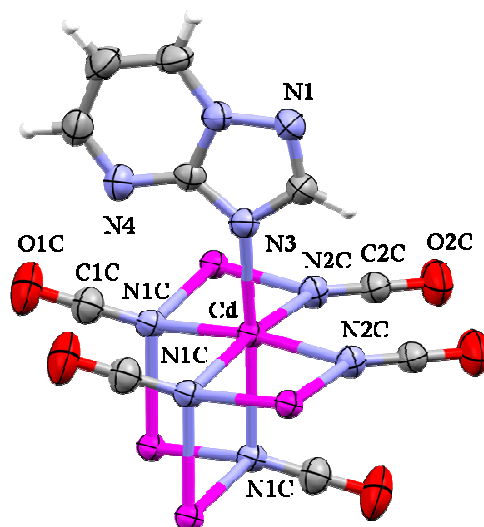


Figura 6.2. Entorno de coordinación del ión Cd(II) en el complejo *CdtP-NCO* (elipsoides al 50% de probabilidad).

La doble cadena originada puede describirse también como una cadena de cubanos a los que les falta un vértice, que comparten dos caras con los adyacentes (figura 6.3). Estos cubanos están formados por tres cationes Cd(II) y cuatro átomos de nitrógeno pertenecientes a cuatro grupos cianato que presentan dos modos de coordinación distintos: μ_2 y μ_3 . Dentro de la cadena, existen tres distancias Cd...Cd diferentes, 3.562, 3.602 y 3.674 Å, mientras que la menor distancia Cd...Cd entre dos cadenas es de 8.807 Å.

Finalmente, se producen fuertes interacciones de *stacking* entre los anillos tp de la cadena (solapamiento parcial), que se disponen en planos totalmente paralelos separados a una distancia de 3.282 Å.

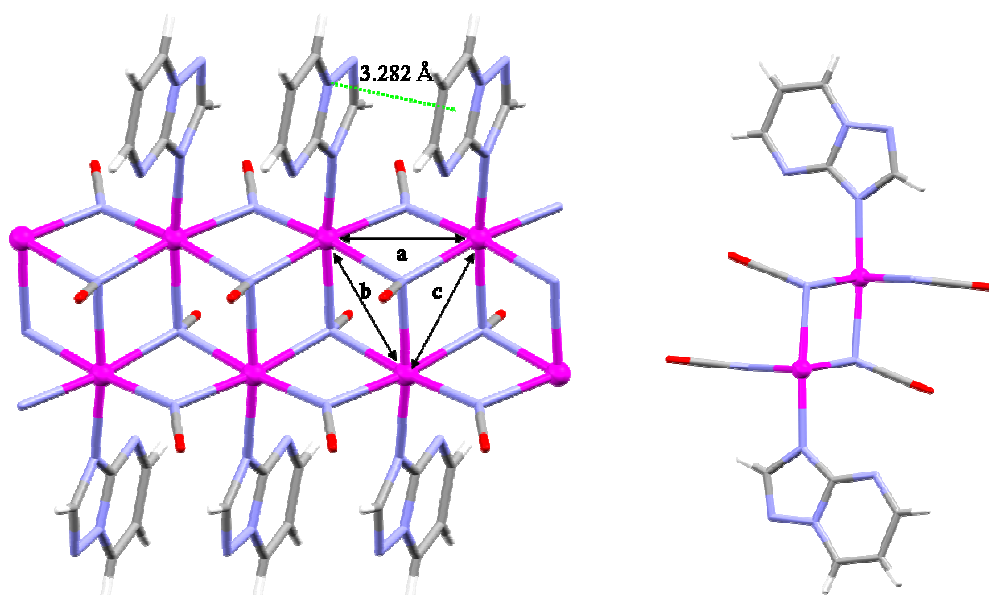


Figura 6.3. A la izquierda, cadena doble de cubanos incompletos en el compuesto **CdtP-NCO** y, a la derecha, vista lateral de dicha cadena a lo largo de su eje de propagación, el eje *a*.

En el caso del complejo **Zndmtp-NCO**, vuelve a repetirse una topología similar a la de su análogo con tp descrito anteriormente. La simetría del complejo es tetraédrica ($\tau_4 = 0.924$)⁶⁵ y el ión Zn(II) se encuentra rodeado por dos ligandos dmtp coordinados en forma N3-monodentada y por dos aniones cianato coordinados a través del nitrógeno (figura 6.4). Las distancias de enlace al ión Zn(II) son las típicas para estos tipos de ligandos. Dichas distancias se recogen en la tabla 6.3, junto con los ángulos de enlace del entorno de coordinación.

La estructura cristalina queda estabilizada por la presencia de interacciones π - π entre los anillos pirimidínicos de los ligandos dmtp, cuyos planos se encuentran a una distancia de 3.477 Å y originan dímeros supramoleculares como el que se representa en la figura 6.5.

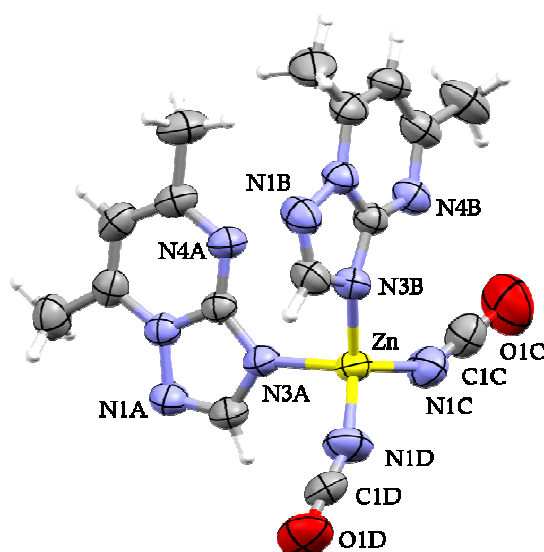


Figura 6.4. Entorno de coordinación del ión Zn(II) en el complejo *Zndmtp-NCO* (elipsoides al 50% de probabilidad).

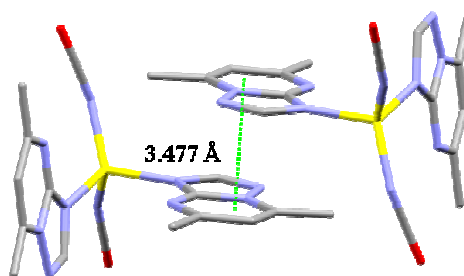


Figura 6.5. Formación de dímeros por interacciones de *stacking* π - π en el compuesto *Zndmtp-NCO*.

Tabla 6.3. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de los complejos *Zntp-NCO* y *Zndmtp-NCO*.

	Zntp-NCO	Zndmtp-NCO
Distancias (Å)		
Zn-N3	2.046(3)	2.043(2)
	2.027(3)	2.022(2)
Zn1-N _{NCO}	1.909(3)	1.902(2)
	1.915(3)	1.919(2)
Ángulos (°)		
N3-Zn-N3	106.30(10)	103.25(8)
N3-Zn-N _{NCO}	112.23(12)	111.07(9)
	106.44(12)	105.50(10)
	111.45(12)	114.59(9)
	102.34(12)	106.30(9)
N _{NCO} -Zn-N _{NCO}	117.12(13)	115.09(11)

Tabla 6.4. Distancias y ángulos de enlace más significativos de la estructura de *Cdtp-NCO*.

	Cdtp-NCO	
Distancias (Å)		
Cd-N3	2.308(2)	
Cd-N1C	2.348(2)	2.428(2)
	2.403(2)	
Cd-N2C	2.321(2)	2.351(2)
Cd...Cd	3.5617(4)	3.6023(4)
	3.6741(4)	
Ángulos (°)		
N3-Cd-N1C	91.84(8)	172.77(7)
	99.64(8)	
N3-Cd-N2C	87.85(8)	95.63(8)
N1C-Cd-N1C	80.97(8)	80.97(8)
	82.08(8)	
N2C-Cd-N2C	99.34(8)	
N2C-Cd-N1C	82.17(8)	91.55(8)
	80.37(8)	172.51(7)
	90.23(8)	172.21(7)

6.3.2. Complejos con tiocianato

El anión tiocianato presenta un comportamiento parecido al del cianato, pudiendo actuar como ligando terminal o como ligando puente entre dos o tres iones metálicos. Sus posibles modos de coordinación son N-monodentado, S-monodentado, N,N-puente, N,S-puente, N,N,N-puente y S,S-puente, siendo éste último mucho menos habitual que el resto.

En nuestros estudios con este anión, hemos conseguido aislar en forma de monocristal 14 nuevos complejos ternarios con los cinco derivados triazolopirimidínicos objetos de estudio. Comenzaremos por aquellos que contienen el ligando tp, cuyos datos cristalográficos se recogen en la tabla 6.5.

Tabla 6.5. Datos cristalográficos de los compuestos *Mntp-NCS*, *Cotp-NCS*, *Nitp-NCS*, *Zntp-NCS* y *Cdtp-NCS*.

	Mntp-NCS	Cotp-NCS	Nitp-NCS	Zntp-NCS	Cdtp-NCS
Fórmula	C ₁₂ H ₁₂ MnN ₁₀ O ₂ S ₂	C ₂₄ H ₂₀ Co ₂ N ₂₀ O ₂ S ₄	C ₂₄ H ₂₀ Ni ₂₀ Ni ₂ O ₂ S ₄	C ₁₂ H ₈ N ₁₀ S ₂ Zn	C ₁₂ H ₈ CdN ₁₀ S ₂
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	447.38	866.70	866.26	421.77	468.80
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P</i> -1	<i>Aba</i> 2
<i>a</i> (Å)	8.6882(7)	12.510(3)	12.3178(8)	8.3560(8)	8.3799(19)
<i>b</i> (Å)	12.6477(10)	12.902(3)	12.8907(8)	9.8610(9)	19.526(4)
<i>c</i> (Å)	9.0639(7)	12.175(3)	12.1015(8)	11.2070(10)	10.357(2)
<i>α</i> (°)	90.00	90.00	90.00	86.6060(14)	90.00
<i>β</i> (°)	111.7360(10)	116.431(3)	115.818(1)	71.8330(13)	90.00
<i>γ</i> (°)	90.00	90.00	90.00	71.3910(13)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	925.18(13)	1759.8(7)	1729.73(19)	830.70(13)	1694.7(7)
<i>Z</i>	2	2	2	2	4
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	1.606	1.636	1.663	1.686	1.837
Color	Amarillo claro	Rojo	Azul claro	Amarillo claro	Incoloro
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	0.971	1.238	1.389	1.749	1.554
Rango <i>θ</i> (°)	2.77-25.00	1.82-25.00	1.84-28.28	1.91-25.00	2.09-24.99
Reflex. medidas	4790	16630	19963	8199	4277
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0163	0.0522	0.0556	0.0188	0.0281
GOF en <i>F</i> ²	1.076	1.061	1.028	1.058	1.008
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0292	0.0387	0.0462	0.0296	0.0238
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0776	0.0848	0.0954	0.0826	0.0546

El complejo **Mntp-NCS** está constituido por unidades mononucleares centrosimétricas neutras de composición $[\text{Mn}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura 6.6), en las que el entorno de coordinación del ión metálico presenta estequiometría MnN_4O_2 y geometría octaédrica distorsionada. Las distancias de enlace $\text{M}-\text{N}_{3\text{p}}$ y $\text{M}-\text{N}_{\text{NCS}}$ entran dentro del rango típico para estos ligandos (tabla 6.6) y los ángulos *cis* de enlace son cercanos a 90° ($87.2^\circ - 89.6^\circ$). Las moléculas de *tp* ocupan las posiciones axiales del octaedro de coordinación y se disponen en *trans*, al igual que las moléculas de agua y los aniones tiocianato. Los anillos de *tp* no son coplanares sino que forman un ángulo de 66.35° .

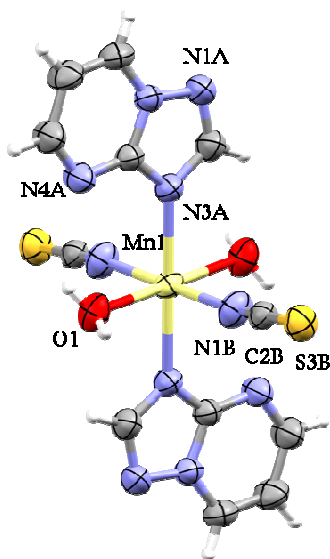


Figura 6.6. Entorno de coordinación del ión $\text{Mn}(\text{II})$ en el complejo **Mntp-NCS** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos N1 (2.860 \AA) de los ligandos *tp* generan redes bidimensionales como la que aparece en la figura 6.7. La estructura cristalina se estabiliza por las interacciones de π -stacking que se producen entre los anillos de *tp*, con una distancia interplanar de 3.425 \AA .

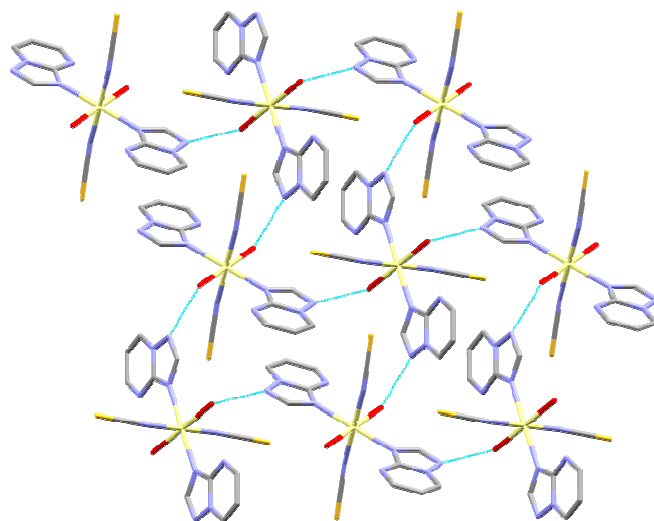


Figura 6.7. Vista de la capa supramolecular originada por enlaces de hidrógeno en el compuesto *Mntp-NCS*.

Los compuestos **Cotp-NCS** y **Nitp-NCS** son isoestructurales y presentan estructuras poliméricas en cadenas con unas características muy novedosas para este tipo de complejos (figura 6.8). Por comodidad en la descripción, a partir de ahora nos referiremos sólo a uno de ellos, **Nitp-NCS**. En primer lugar, debe destacarse la coexistencia en la estructura de dos iones Ni(II) con distintos entornos de coordinación. En la figura 6.8, se puede observar que el ión Ni1 muestra un entorno NiN₄O₂, mientras que el ión Ni2 posee un entorno NiN₆, ambos con una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. El ión Ni1 está rodeado de cuatro moléculas de tp, todas ellas coordinadas a través de N3, y dos moléculas de agua. Dos de las cuatro moléculas de tp se coordinan en forma N3-monodentada y se sitúan en planos paralelos separados 0.242 Å, mientras que las otras dos ocupan las posiciones axiales del octaedro situándose coplanares entre sí y conectan a través de su anillo triazólico (N1,N3-puente) el ión metálico con el vecino, Ni2, actuando en modo N1,N3-puente y dejando una distancia Ni...Ni de 6.159 Å (6.255 Å en el caso de **Cotp-NCS**). Por otra parte, el ión Ni2 se encuentra coordinado a las dos moléculas de tp puente mencionadas a través de N1, y a cuatro aniones tiocianato, que ocupan las posiciones ecuatoriales del octaedro de coordinación, a través de su átomo de nitrógeno, los cuales ocupan las posiciones ecuatoriales del octaedro de coordinación. En

la tabla 6.6, se recogen las distancias y los ángulos de enlace de ambos entornos de coordinación para los dos complejos.

La propagación de la estructura da lugar a cadenas simples como la que aparece en la figura 6.9, que se propagan en la dirección del eje *a* y presentan una alternancia de iones Ni1 y Ni2. Dentro de estas cadenas, se originan enlaces de hidrógeno entre los átomos N4 de los ligandos tp monodentados y puente y las moléculas de agua.

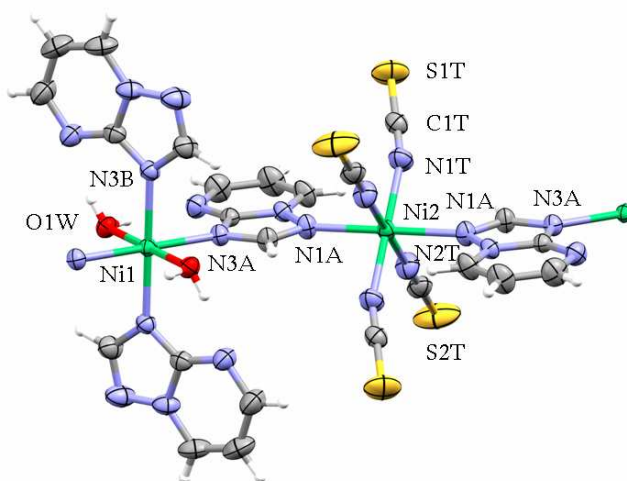


Figura 6.8. Entorno de coordinación de los dos iones Ni(II) no equivalentes cristalográficamente en el complejo *Nitp-NCS* (elipsoides al 50% de probabilidad).

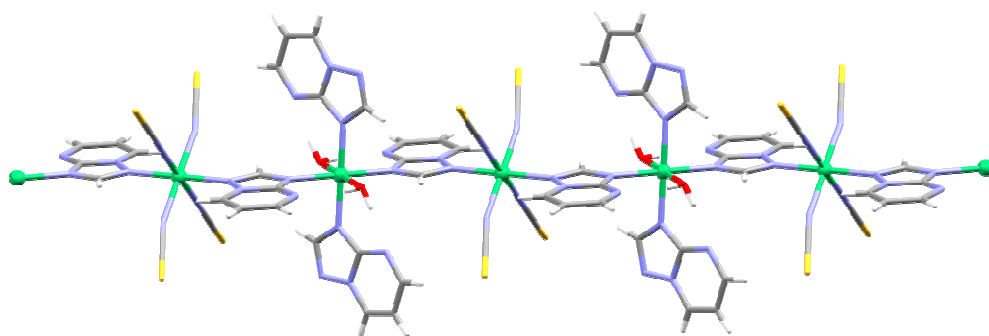


Figura 6.9. Estructura en cadenas que presenta el complejo *Nitp-NCS*, isoestructural con *Cotp-NCS*.

El compuesto **Zntp-NCS** guarda un gran parecido con los compuestos **Zntp-NCO** y **Zndmtp-NCO**, descritos anteriormente, pero no es isoestructural a éstos. Este compuesto consiste en entidades discretas como la que aparece en la figura 6.10. El entorno de coordinación del ión Zn(II) es ZnN_4 con geometría tetraédrica ($\tau_4 = 0.928$),⁶⁵ y está constituido por dos aniones tiocianato coordinados a través de su átomo de nitrógeno, y dos ligandos tp N3-monodentados. Las distancias de enlace entran dentro del rango típico para complejos de derivados triazolopirimidínicos con geometría tetraédrica. Dichas distancias se indican en la tabla 6.6, junto a los ángulos de enlace de la esfera de coordinación.

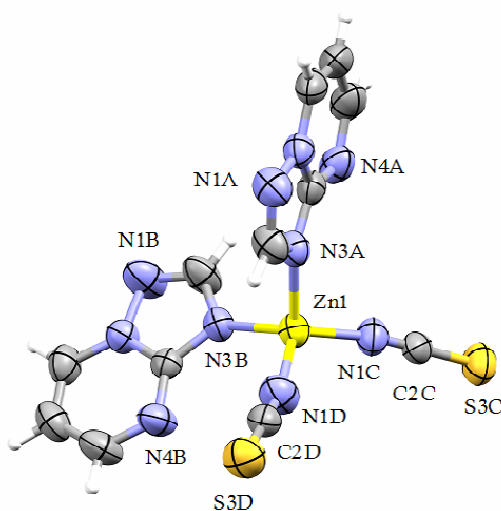


Figura 6.10. Entorno de coordinación del ión Zn(II) en el complejo **Zntp-NCS** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las unidades monoméricas interactúan por π -stacking entre los anillos de tp, originando cadenas como la que se muestra en la figura 6.11. El *stacking* o apilamiento entre los pares de anillos A está muy desplazado y la distancia entre los átomos más cercanos (C2A-C3AA) es de 3.691 Å. Sin embargo, los anillos B se disponen totalmente paralelos en conformación *anti* y muy solapados a una distancia interplanar de 3.629 Å. No se producen interacciones por enlaces de hidrógeno en este compuesto.

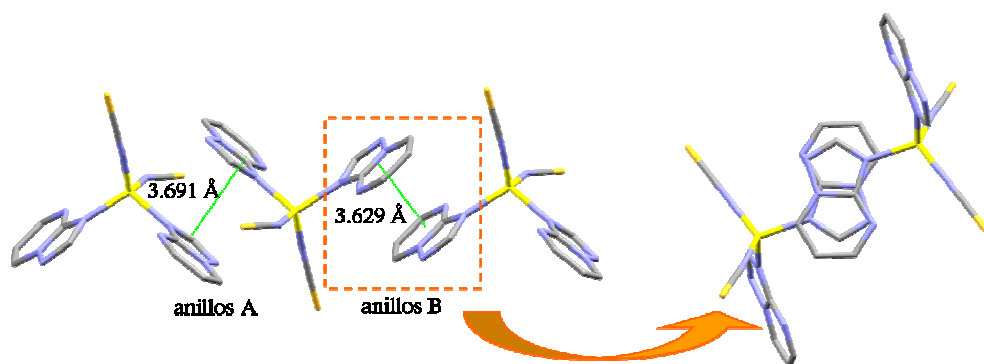


Figura 6.11. Cadenas supramoleculares originadas por interacciones de stacking en el compuesto *Zntp-NCS*.

El compuesto **Cdtp-NCS**, consiste en un polímero de coordinación bidimensional en el cual, el ión Cd(II) está coordinado a cuatro ligandos tp y dos aniones tiocianato (figura 6.12), todos ellos simétricamente relacionados por un eje binario que pasa por el centro metálico. Cada uno de los cuatro ligandos tp conecta al ión metálico con un ión adyacente a través de su anillo triazólico (modo N1,N3-puente). Los dos ligandos tiocianato se disponen en *trans* completando un entorno de coordinación octaédrico de tipo CdN₆. En la tabla 6.6, encontramos las distancias y ángulos de enlace más relevantes de dicho entorno.

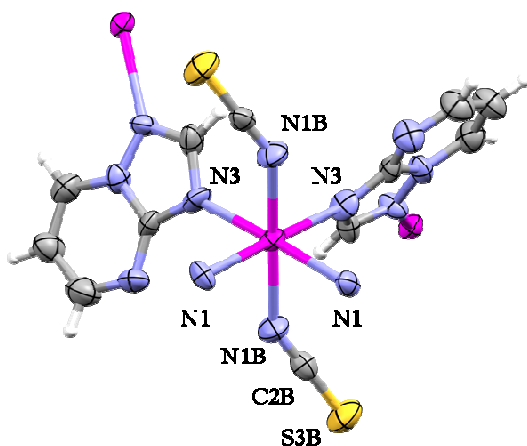


Figura 6.12. Entorno de coordinación del ión Cd(II) en el complejo **CdtP-NCS** (elipsoides al 50% de probabilidad).

En el plano cristalográfico (010), se forma una red bidimensional de rejilla cuadrada, en la cual todos los iones se sitúan en el mismo plano, mientras que los ligandos tp quedan hacia arriba y hacia abajo alternadamente, tal y como se observa en la figura 6.13, y los ligandos tiocianato quedan a ambos lados de la red. La distancia intermetálica entre los iones Cd vecinos es de 6.661 Å y los ángulos de cada retículo son de 77.9° y 102.0°. Las capas se empaquetan de forma paralela sin producirse interacciones por enlaces de hidrógeno o por *stacking* entre ellas (figura 6.14). Compuestos isoestructurales a éste de tipo $[M(\mu\text{-tp})_2(\text{NCS})_2]$, donde M= Mn(II) y Fe(II), ya han sido publicados previamente.^{90c}

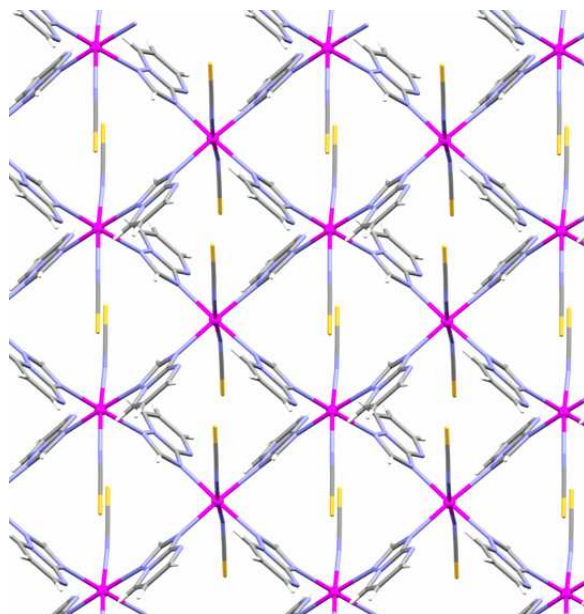


Figura 6.13. *Perspectiva de la red bidimensional del complejo CdtP-NCS.*

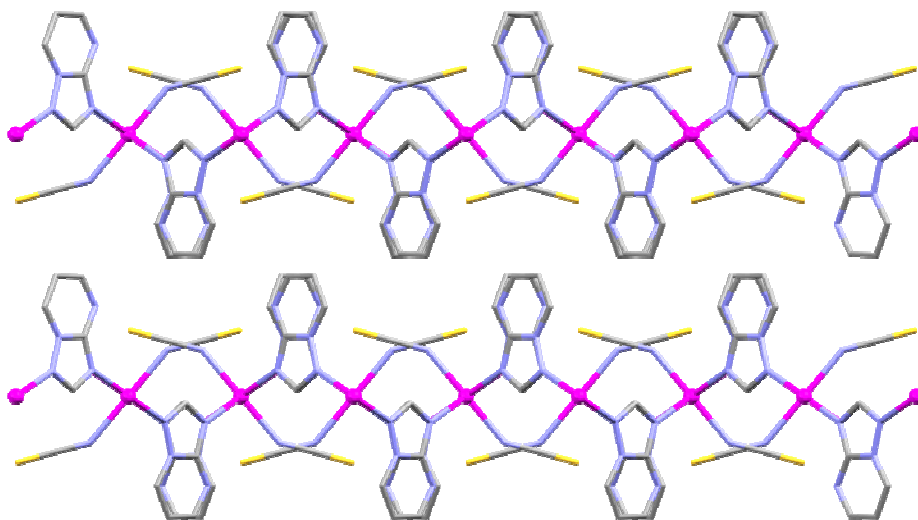


Figura 6.14. *Empaquetamiento de las capas en el plano (001) del complejo CdtP-NCS.*

Tabla 6.6. Distancias y ángulos de enlace más significativos de los complejos *Mntp-NCS*, *Cotp-NCS*, *Nitp-NCS*, *Zntp-NCS* y *Cdtp-NCS*.

	<i>Mntp-NCS</i>		<i>Cotp-NCS</i>		<i>Nitp-NCS</i>		<i>Zntp-NCS</i>		<i>Cdtp-NCS</i>	
Distancias (Å)										
M-N1	---		2.166(3)		2.135(2)		---		2.447(6)	
M-N3	2.2738(14)		2.129(2)		2.105(2)		2.015(2)		2.355(6)	
	---		2.083(2)		2.080(2)		2.019(2)		---	
M-N _{NCS}	2.1791(17)		2.048(3)		2.048(3)		1.925(2)		2.247(3)	
	---		2.063(3)		2.062(3)		1.934(2)		---	
M-OW	2.2136(15)		2.101(2)		2.089(2)		---		---	
M···M	---		6.255(2)		6.1589(4)		---		6.661(1)	
Ángulos (°)										
N3-M-N3	180.0		89.05(9)		180.0		89.30(9)		180.0	
	---		180.0		180.0		---		107.06(8)	
N1-M-N1	---		---		---		---		89.20(30)	
N1-M-N3	---		---		---		---		83.80(30)	
N3-M-OW	87.19(6)		92.81(6)		87.38(9)		87.61(9)		87.48(9)	
	88.45(9)		---		---		---		---	
N _{NCS} -M-OW	89.56(7)		90.44(7)		---		---		---	
N3-M-N _{NCS}	89.35(6)		90.65(6)		---		---		---	
	---		---		---		111.15(8)		108.02(8)	
	---		---		---		100.84(9)		111.07(8)	
N1-M-N _{NCS}	---		89.00(10)		88.63(10)		89.36(10)		88.87(10)	
	---		---		---		---		---	
N _{NCS} -M-N _{NCS}	180.0		88.65(11)		88.70(11)		118.10(10)		175.50(40)	
Enlaces de H (Å)										
	O1···N1A 2.860		N4A···O1W 2.818		N4A···O1W 2.789		---		---	
	---		N4B···O1W 2.921		N4B···O1W 2.914		---		---	

Los compuestos **Mndmtp-NCS**, **Fedmtp-NCS**, **Codmtp-NCS** y **Nidmtp-NCS** son isoestructurales y de naturaleza mononuclear. Sus datos cristalográficos se recogen en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Datos cristalográficos de de la serie isoestructural **Mdmtp-NCS**, donde $M=Mn(II)$, $Fe(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$.

	Mndmtp-NCS	Fedmtp-NCS	Codmtp-NCS	Nidmtp-NCS
Fórmula	$C_{16}H_{20}MnN_{10}O_2S_2$	$C_{16}H_{20}FeN_{10}O_2S_2$	$C_{16}H_{20}CoN_{10}O_2S_2$	$C_{16}H_{20}Ni_{10}O_2S_2$
M_r (g mol ⁻¹)	503.48	504.40	507.47	507.25
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$
a (Å)	15.4350(17)	15.5460(12)	15.4543(10)	15.431(5)
b (Å)	8.2720(17)	8.2520(12)	8.1204(6)	8.212(5)
c (Å)	17.5120(17)	17.5280(12)	17.2975(12)	17.329(5)
α (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (°)	102.084(3)	102.092(2)	102.5205(11)	101.524(5)
γ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	2186.4(6)	2198.7(4)	2119.1(3)	2151.7(16)
Z	4	4	4	4
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.530	1.524	1.591	1.566
Color	Incoloro	Amarillo	Rojo	Verde
T (K)	293(2)	293(2)	100(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	0.831	0.912	1.044	1.132
Rango θ (°)	2.38 - 28.41	2.38 - 28.26	2.41 - 28.14	2.40 - 27.63
Reflex. medidas	6673	6653	6447	6541
$R(int)$	0.0397	0.0189	0.0185	0.0462
GOF en F^2	1.001	1.070	1.064	0.952
$R(F)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0449	0.0331	0.0288	0.0460
$wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.1101	0.0901	0.0722	0.1047

La figura 6.15 muestra el complejo **Codmtp-NCS**, elegido para describir la estructura de esta serie isoestructural de compuestos. El entorno del ión metálico es octaédrico distorsionado de tipo MN_4O_2 , donde los ligandos tiocianato se colocan en *cis* en las posiciones ecuatoriales, y dos moléculas de agua ocupan las otras dos posiciones ecuatoriales, mientras que los ligandos dmtp se colocan en las posiciones axiales coordinados en su modo más habitual, N3-monodentado. Todos los ligandos están relacionados mediante un eje de simetría binario que coincide con las bisectrices del ángulo *cis* entre los tiocianatos (N1T-M-N1T) y del ángulo *cis* entre las moléculas de agua (O1W-M-O1W). Los ligandos dmtp forman un ángulo diedro en torno a 65° . En la tabla 6.8, se indican las distancias y ángulos de enlace *cis* y *trans* de la esfera de coordinación para esta serie isoestructural.

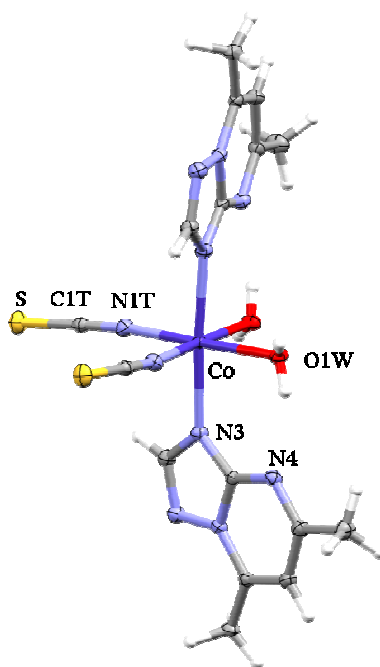


Figura 6.15. Entorno de coordinación del ión $Co(II)$ en el complejo **Codmtp-NCS** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Las unidades mononucleares se empaquetan formando redes supramoleculares 2D que podrían deberse a enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los átomos de azufre de los grupos tiocianato ($S \cdots H = 2.15 - 2.48 \text{ \AA}$)⁹³ (figura 6.16). Además, se forman enlaces de hidrógeno intramoleculares entre los átomos N4 de los ligandos dmtp y las moléculas de agua. A su vez, estas capas se apilan por medio de interacciones de *stacking* desplazado entre los anillos de dmtp de las diferentes capas con distancias interplanares que oscilan entre 3.468 Å para **Codmtp-NCS** y 3.530 Å para **Nidmtp-NCS**.

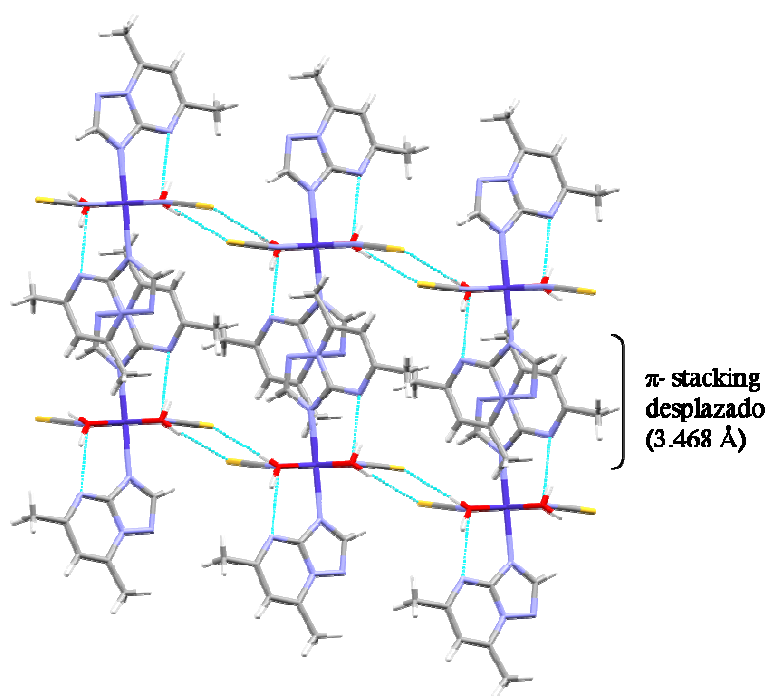


Figura 6.16. Formación de capas supramoleculares por enlaces de hidrógeno y apilamiento de dichas capas por π -stacking entre los ligandos dmtp en el complejo **Codmtp-NCS**.

Tabla 6.8. Distancias y ángulos de enlace más significativos de la serie isoestructural **Mdmtp-NCS**, donde $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$.

⁹³ (a) Bhowmik, P.; Chattopadhyay, S.; Drew, M.G.B.; Diaz, C.; Ghosh, A. *Polyhedron* **2010**, *29*, 2637. (b) Bowmaker, G.A.; Pakawatchai, C.; Saithong, S.; Skelton, B.W.; White, A.H. *Dalton Trans.* **2009**, 2588.

	Mndmtp-NCS	Fedmtp-NCS	Codmtp-NCS	Nidmtp-NCS
Distancias (Å)				
M-N3	2.282(2)	2.2336(13)	2.1832(14)	2.131(2)
M-N _{NCS}	2.145(2)	2.1089(14)	2.0735(14)	2.045(3)
M-O1W	2.213(2)	2.1647(13)	2.1232(12)	2.097(3)
Ángulos (°)				
N _{NCS} -M-N _{NCS}	96.39(12)	95.85(8)	95.93(8)	95.12(16)
O1W-M-O1W	85.43(12)	85.84(7)	86.09(7)	85.63(15)
N _{NCS} -M-O1W	89.14(8)	89.17(6)	88.99(5)	89.64(11)
N _{NCS} -M-N3	89.67(8)	89.57(5)	89.23(5)	89.76(10)
O1W-M-N3	87.74(8)	89.01(5)	87.10(5)	86.66(10)
N3-M-N3	173.73(11)	175.03(7)	176.33(7)	176.95(15)
Diedro ligandos dmtp	66.35	65.03	66.13	64.12
Enlaces de H (Å)				
N4...O1W	2.849	2.831	2.804	2.807
O1W...S	3.225	3.272	3.258	3.279

Cuando se empleó Zn(II) en presencia de los mismos ligandos, se obtuvieron dos tipos diferentes de cristales, unos incoloros y otros rosáceos (figura 6.17), correspondientes a dos estructuras polimórficas del mismo compuesto, **Zndmtp-NCS**. Los datos cristalográficos y de refinamiento para ambas estructuras se recogen en la tabla 6.9.

Tabla 6.9. Datos cristalográficos de los compuestos polimorfos *Zndmtp-NCSA* y *Zndmtp-NCSB*.

	<i>Zndmtp-NCSA</i>	<i>Zndmtp-NCSB</i>
Fórmula	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ S ₂ Zn	C ₁₆ H ₁₆ N ₁₀ S ₂ Zn
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	477.88	477.88
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.455(5)	15.7310(16)
<i>b</i> (Å)	9.167(5)	10.4122(10)
<i>c</i> (Å)	14.938(5)	13.6336(14)
α (°)	103.102(5)	90.00
β (°)	92.570(5)	104.172(2)
γ (°)	110.091(5)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1049.5(9)	2165.1(4)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.512	1.466
Color	Incoloro	Rosa
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	1.394	1.351
Rango θ (°)	2.45 - 28.28	1.34 - 28.06
Reflex. medidas	12242	22880
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0223	0.0278
GOF en <i>F</i> ²	1.048	1.025
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0338	0.0359
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0941	0.0857

**Figura 6.17.** Cristales de los polimorfos *Zndmtp-NCSA* y *Zndmtp-NCSB*.

En ambas estructuras, el ión metálico presenta un entorno de coordinación tetraédrico ($\tau_4 = 0.92$ para el polimorfo A y 0.90 para el polimorfo B) ^{¡Error! Marcador no definido.} con estequiometría ZnN_4 , constituido por dos ligandos dmtp coordinados a través de N3 y dos aniones tiocianato interaccionando por su átomo de nitrógeno (figura 6.18). Las principales distancias y ángulos de enlace para ambos compuestos se indican en la tabla 6.10.

En el polimorfo A, las entidades monoméricas interaccionan por parejas a través de *stacking* parcial entre los anillos de dos de sus ligandos dmtp, con una distancia interplanar de 3.436 Å. Este comportamiento lo observábamos anteriormente en su análogo con cianato, **Zndmtp-NCO**. Por el contrario, en el polimorfo B no se establecen este tipo de interacciones y, por tanto, la estructura se estabiliza únicamente mediante interacciones más débiles como fuerzas de van der Waals, dipolo-dipolo, etc. Este hecho podría justificar la mayor estabilidad del polimorfo A frente a B. En la figura 6.19, se representan las celdillas de estos dos polimorfos.

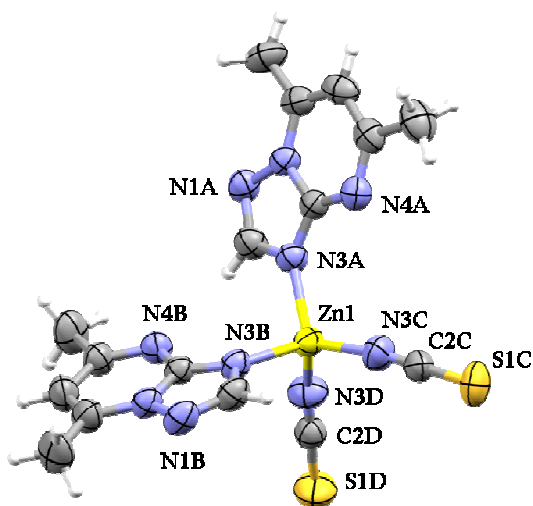


Figura 6.18. Entorno de coordinación del ión $Zn(II)$ en el complejo **Zndmtp-NCSA** (elipsoides al 50% de probabilidad).

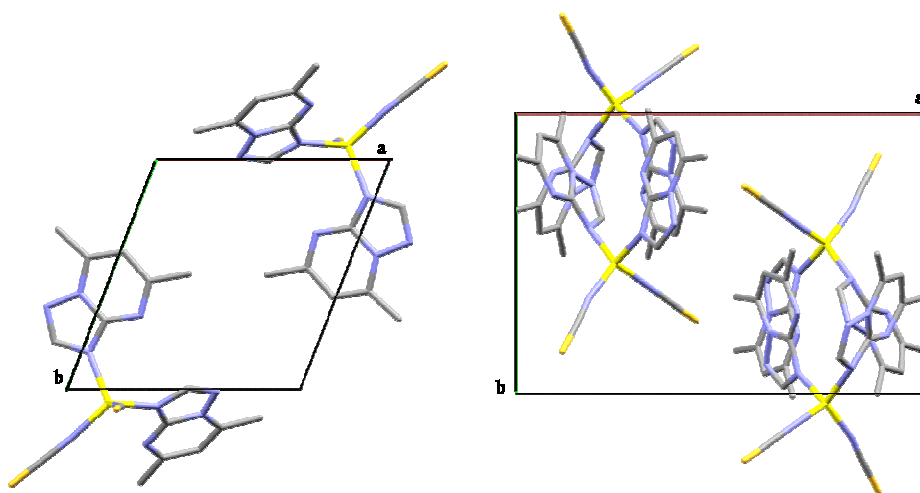


Figura 6.19. Celdillas unidad en la dirección del eje *c* de los polimorfos *Zndmtp-NCSA* (izquierda) y de *Zndmtp-NCSB* (derecha).

Tabla 6.10. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de los compuestos polimorfos *Zndmtp-NCSA* y *Zndmtp-NCSB*.

	Zndmtp-NCSA	Zndmtp-NCSB
Distancias (Å)		
Zn-N3	2.018(2)	1.995(2)
	2.019(2)	2.015(2)
Zn-N _{NCS}	1.931(2)	1.945(2)
	1.940(2)	1.922(3)
Ángulos (°)		
N3-Zn-N3	105.25(7)	105.96(9)
N3-Zn-N _{NCS}	116.71(8)	103.36(10)
	105.04(8)	121.05(11)
	108.04(9)	109.62(10)
	107.14(8)	105.08(11)
N _{NCS} -Zn-N _{NCS}	113.96(9)	111.42(12)

Por último, describimos las estructuras de los compuestos obtenidos con los derivados 5HtpO y 7atp, cuyos datos cristalográficos aparecen recogidos en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Datos cristalográficos de los compuestos **Co5HtpO-NCS**, **Co7atp-NCS** y **Cd7atp-NCS**.

	Co5HtpO-NCS	Co7atp-NCS	Cd7atp-NCS
Fórmula	C ₁₂ H ₁₂ CoN ₁₀ O ₄ S ₂	C ₁₈ H ₂₅ Co _{1.5} N ₁₈ O ₅ S ₃	C ₄₆ H ₄₈ Cd ₃ N ₄₆ O ₄ S ₆
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	483.36	758.14	1838.86
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	7.804(2)	12.311(2)	11.701(5)
<i>b</i> (Å)	7.996(2)	12.309(2)	12.753(5)
<i>c</i> (Å)	9.436(2)	20.662(2)	12.772(5)
α (°)	111.43(2)	90.00	81.074(5)
β (°)	108.05(2)	98.58(12)	89.871(5)
γ (°)	105.10(2)	90.00	66.667(5)
<i>V</i> (Å ³)	472.3(3)	3096.0(9)	1725.1(12)
<i>Z</i>	1	4	1
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	1.699	1.627	1.770
Color	Rojo	Rojo	Amarillo
<i>T</i> (K)	293(2)	293(2)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	1.174	1.079	1.178
Rango θ (°)	2.60 - 28.29	1.67 - 18.91	1.62 - 28.22
Reflex. medidas	2983	8643	19906
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0388	0.0852	0.0247
GOF en <i>F</i> ²	1.060	1.119	1.030
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0297	0.0916	0.0300
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0808	0.2639	0.0727

Con el derivado 5HtpO se ha aislado, por el momento, un solo complejo en forma de monocristal, cuya fórmula molecular es [Co(5HtpO)₂(NCS)₂(H₂O)₂] (**Co5HtpO-NCS**). Su estructura está constituida por entidades mononucleares centrosimétricas en las que el ión Co(II) presenta su habitual geometría octaédrica distorsionada. Su entorno de coordinación es CoN₄O₂ y está formado por dos aniones tiocianato N-coordinados y dos moléculas de agua en las posiciones ecuatoriales en disposición *trans*, y dos derivados 5HtpO N3-monodentados en las posiciones axiales (figura 6.20). Los dos ligandos 5HtpO se encuentran en la forma tautomérica protonada en N4, y los planos definidos por sus

anillos no son coplanares sino que están contenidos en planos paralelos entre sí. En la tabla 6.12, se recogen las distancias y ángulos de enlace más relevantes de este compuesto.

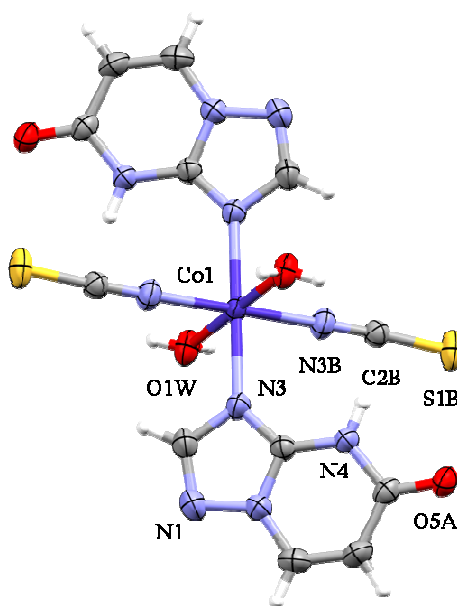


Figura 6.20. Entorno de coordinación del ión Co(II) en el complejo Co5HtpO-NCS (elipsoides al 50% de probabilidad).

El establecimiento de interacciones $\text{O-H}\cdots\text{S}$ en la estructura da lugar a la formación de capas supramoleculares como la que se representa en la figura 6.21. De un modo parecido a lo que ocurría en la serie isoestructural MdmtP-NCS , entre dichas capas se producen interacciones de π -stacking de dos tipos: con solapamiento parcial entre los anillos triazol con una distancia interplanar de 3.299 Å, y con solapamiento parcial entre los anillos pirimidínicos con una distancia interplanar de 3.464 Å (figura 6.22).

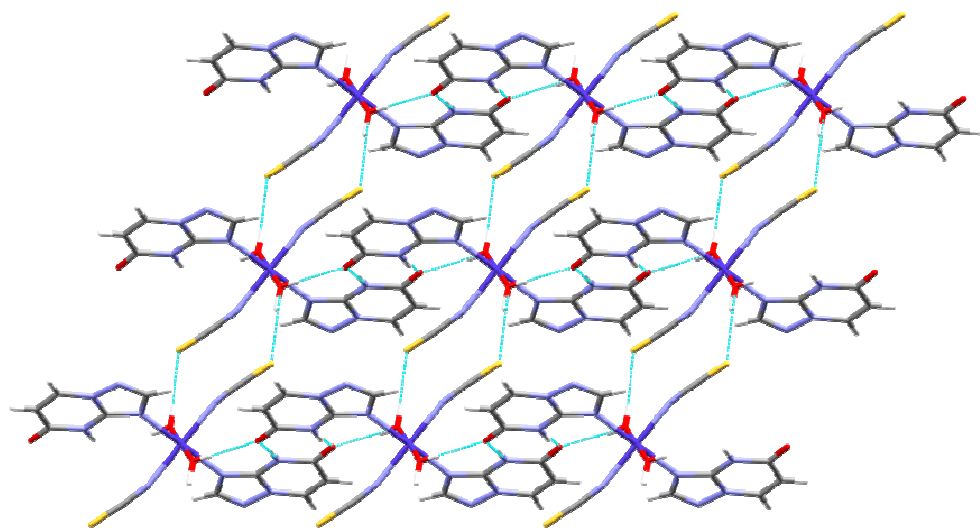


Figura 6.21. *Perspectiva en el plano (010) de la capa supramolecular formada por los enlaces de hidrógeno en el complejo Co5HtpO-NCS.*

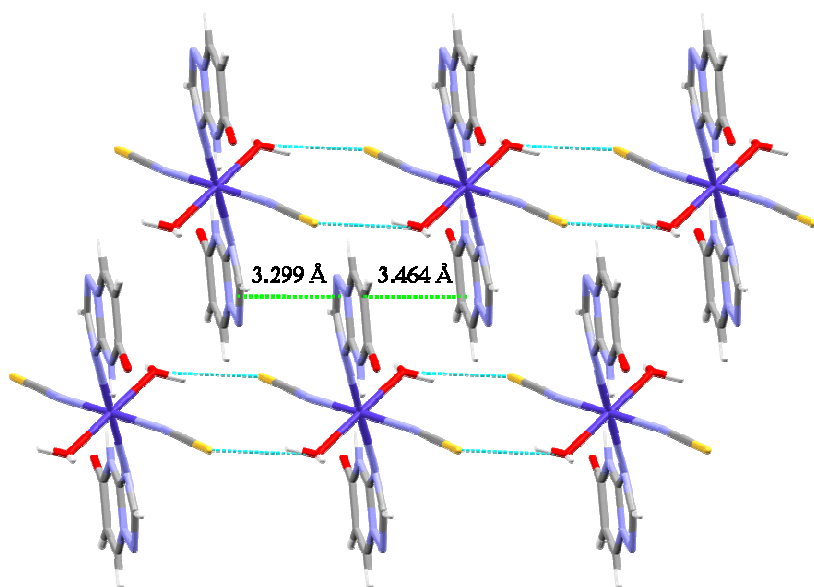


Figura 6.22. *Empaquetamiento de las capas de enlaces de hidrógeno por interacciones de π -stacking desplazado en el compuesto Co5HtpO-NCS.*

Con el derivado 7atp, se han aislado dos complejos que contienen el ligando auxiliar tiocianato. El primero de ellos, **Co7atp-NCS**, tiene una composición $[\text{Co}(7\text{atp})_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{Co}(7\text{atp})_2(\text{NCS})_4](\text{H}_2\text{O})_4$, y en su estructura coexisten dos especies complejas mononucleares con entornos de coordinación y cargas diferentes. La especie Co1 presenta un entorno CoN_3O_3 con geometría octaédrica ligeramente distorsionada, en la que dos ligandos 7atp se coordinan en el eje principal a través de N3, mientras que tres moléculas de agua y una de tiocianato ocupan las posiciones ecuatoriales. La especie Co2 también muestra un entorno de coordinación octaédrico poco distorsionado pero en este caso de tipo CoN_6 , donde dos ligandos 7atp ocupan las posiciones axiales y cuatro aniones tiocianato se coordinan en las ecuatoriales. En el átomo de cobalto Co2, se sitúa un centro de simetría. Las distancias y ángulos de enlace de ambos entornos de coordinación se hallan recogidos en la tabla 6.12.

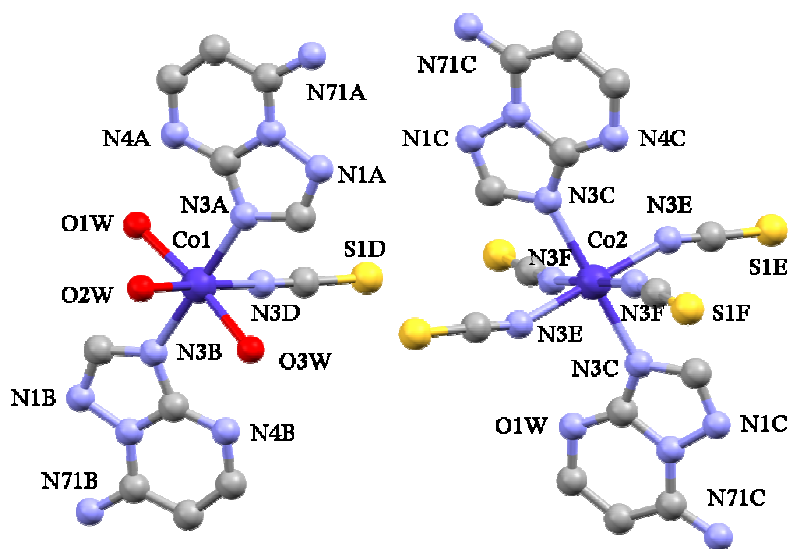


Figura 6.23. Entornos de coordinación de las especies Co1 y Co2 en el compuesto **Co7atp-NCS**.

Los ligandos 7atp se disponen casi coplanares entre sí en Co1 y totalmente coplanares en Co2, en ambos casos con orientación *cabeza-cola*. Esta disposición está estabilizada mediante interacciones de π -stacking parcial (3.6 Å) entre dichos ligandos. Por otra parte, se establecen numerosos enlaces de hidrógeno en la estructura, participando todos los átomos de nitrógeno de los ligandos 7atp, los átomos de azufre S1D y S1E, y todas las moléculas de agua coordinadas y de cristalización. Como resultado, se origina una red 3D muy compleja de enlaces de hidrógeno. En la figura 6.24, se representa una subestructura en cadenas por enlaces de hidrógeno entre las especies del complejo Co1; en ella, se observa el característico patrón de enlace que exhiben las moléculas de 7atp a lo largo de toda la estructura (también en las especies Co2).

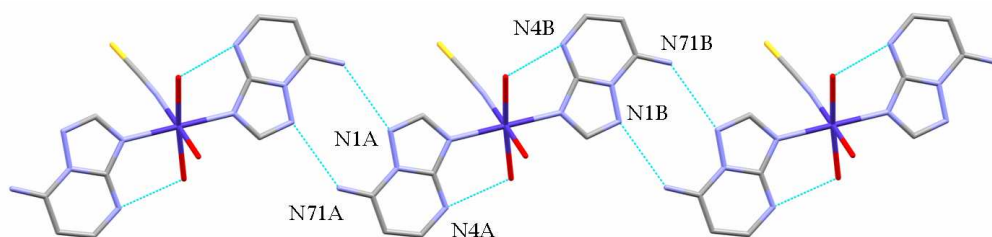


Figura 6.24. Vista de la subestructura en cadenas generada por los enlaces de hidrógeno que se establecen entre los ligandos 7atp en una de las especies del complejo **Co7atp-NCS**.

El último compuesto obtenido con el anión tiocianato, **Cd7atp-NCS**, responde a la fórmula molecular $[\text{Cd}(\text{7atp})_2(\text{NCS})_4][\text{Cd}(\text{7atp})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_2]$ y, como deducir de dicha fórmula, guarda algunas similitudes con el complejo anterior. Este compuesto también está constituido por dos complejos mononucleares diferentes (figura 6.25), en este caso, uno aniónico (carga=-2) y otro catiónico (carga=+1). En ambas especies, el ión metálico muestra un entorno octaédrico distorsionado, cuya estequiometría es CdN_6 para el caso de Cd1, y CdN_4O_2 para el caso de Cd2. El ión Cd1 está rodeado por dos ligandos 7atp coordinados vía N3 en las posiciones axiales del octaedro de coordinación, mientras que cuatro aniones tiocianato se coordinan ecuatorialmente a través de su átomo de nitrógeno. Los seis ligandos están relacionados por un centro de simetría localizado en el ión metálico. El ión Cd2 presenta un entorno octaédrico más distorsionado que el de Cd1, y

sus posiciones ecuatoriales están ocupadas por tres ligandos 7atp N3-monodentados y un tiocianato interaccionando por el átomo de nitrógeno, mientras que dos moléculas de agua se coordinan en las posiciones axiales. Las distancias y ángulos de enlace más representativos de ambos entornos de coordinación se recogen en la tabla 6.12.

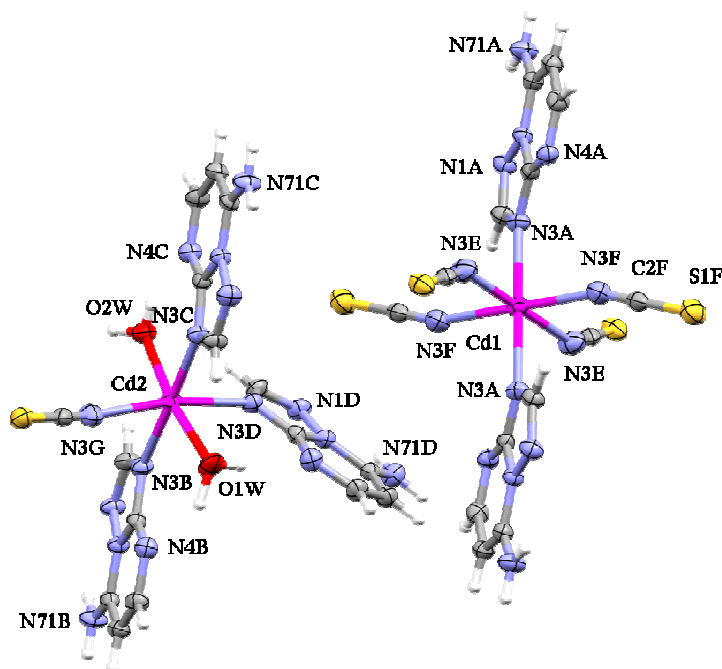


Figura 6.25. Entornos de coordinación de las especies Cd1 y Cd2 en el compuesto **Cd7atp-NCS** (elipsoides al 50% de probabilidad).

En la estructura cristalina del compuesto **Cd7atp-NCS** se establecen numerosas interacciones débiles por enlaces de hidrógeno, gracias en gran parte a la presencia de los grupos amino de los derivados triazolopirimidínicos, que junto a los átomos N1, las moléculas de agua y los átomos de azufre, expanden la estructura formando capas dobles de complejos Cd2 conectadas entre sí a través de cadenas de Cd1 (figura 6.26). En la tabla 6.12, se indican las distancias de todos los enlaces de hidrógeno que se producen en este compuesto.

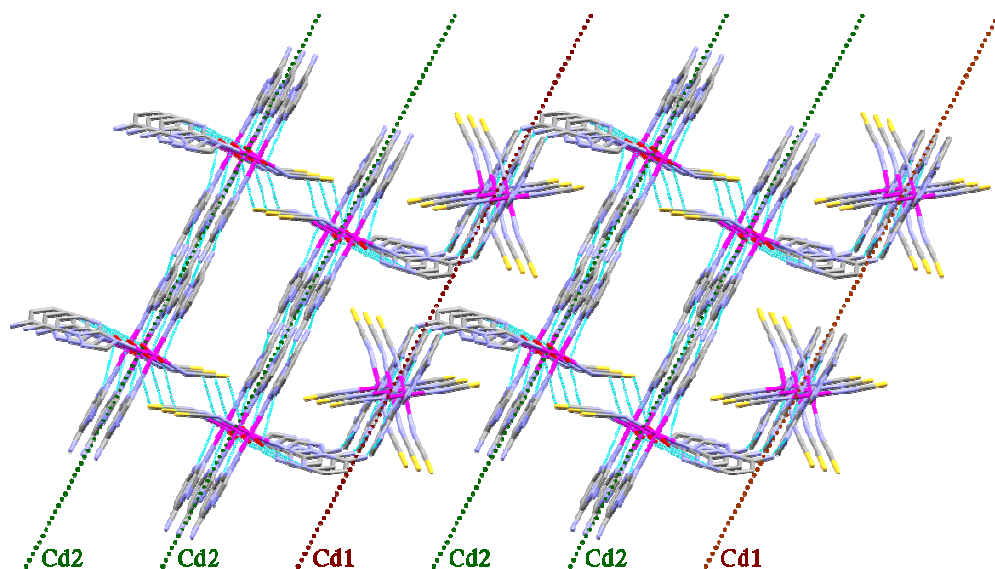


Figura 6.26. Estructura supramolecular generada por enlaces de hidrógeno en el compuesto *Cd7atp-NCS*.

La coexistencia en el mismo compuesto de dos tipos de iones metálicos de la misma naturaleza pero con entornos de coordinación diferentes es un fenómeno poco habitual en los complejos con derivados triazolopirimidínicos; sin embargo, no es la primera vez que se produce. Sin ir más lejos, a lo largo de este trabajo hemos observado este comportamiento en otros dos compuestos con el mismo ligando auxiliar, los polímeros **Nitp-NCS** y **Cotp-NCS**.

Tabla 6.12. Distancias y ángulos de enlace más significativos de las estructuras de los compuestos *Co5HtpO-NCS*, *Co7atp-NCS* y *Cd7atp-NCS*.

	Co5HtpO-NCS	Co7atp-NCS	Cd7atp-NCS		
Distancias (Å)					
M-N3	2.1691(14)	2.116(14)	2.168(13)	2.440(2)	2.335(2)
				2.318(2)	2.346(2)
M-N _{NCS}	2.0809(15)	2.082(18)	2.104(19)	2.258(2)	2.297(2)
		2.111(18)		2.369(2)	
M-OW	2.1032(14)	2.115(13)	2.139(13)	2.285(2)	2.298(2)
		2.143(13)			
Ángulos (°)					
N3-M-N3	180.0	177.9(6)	180.0	96.91(7)	83.89(7)
				178.46(7)	180.0
N3-M-N _{NCS}	89.28(6)	89.2(6)	89.3(6)	86.76(8)	90.71(7)
	90.72(6)	93.5(5)	86.5(5)	80.53(8)	170.47(7)
		93.5(6)	86.5(6)	88.64(7)	93.24(8)
				99.47(8)	
N3-M-OW	93.84(6)	90.9(6)	87.9(6)	89.19(7)	89.55(7)
	86.16(6)	88.2(5)	93.3(5)	86.98(8)	87.73(8)
		91.1(6)	90.4(6)	93.63(8)	85.59(8)
N _{NCS} -M-N _{NCS}	180.0	180.0	89.4(7)	87.28(9)	180.0
		90.6(7)	180.0	92.72(9)	
N _{NCS} -M-OW	90.72(6)	99.6(6)	175.1(6)	87.61(9)	100.29(8)
	89.28(6)	89.8(6)			
OW-M-OW	180.0	84.5(6)	170.4(6)	171.56(8)	
		86.1(6)			
Enlaces de H (Å)					
	O1W...O5A 2.722	N4A...O1W 2.825	N71A...N1A 3.054		
	N4...O5A 2.842	N4B...O3W 2.925	N4A...N71D 2.850		
	O1W...S1B 3.223	N1A...N71B 3.021	O2W...N4C 2.795		
		N71A...N1B 2.983	N4B...O1W 2.998		
		O2W...O4W 2.761	N1C...N71B 3.044		
		N1C...N71C 2.982	N71C...N1B 3.042		
		N4C...O5W 2.813	O1W...O1W 2.995		
		O4W...O5W 2.753	S1G...O2W 3.255		
		O1W...S1D 3.254			
		O2W...S1E 3.270			

6.3.3. Complejo con aziduro

Prácticamente las mismas propiedades coordinantes de los aniones cianato y tiocianato pueden ser trasladadas al anión aziduro. Sin embargo, según la bibliografía,^{88,89} éste último ha conducido a la obtención de un volumen de sistemas discretos y extendidos mucho mayor que los aniones cianato y tiocianato. A pesar de este hecho, en nuestros estudios con derivados triazolopirimidínicos y diversos iones metálicos de transición, hasta el momento hemos conseguido obtener en forma monocristal un solo complejo con el ligando aziduro, **Cdtp-N₃**. Los datos de resolución y refinamiento de su estructura se indican en la tabla 6.13.

Tabla 6.13. Datos cristalográficos del complejo **Cdtp-N₃**.

	Cdtp-N₃
Fórmula	C ₅ H ₄ CdN ₁₀
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	316.58
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	3.6149(2)
<i>b</i> (Å)	11.4499(7)
<i>c</i> (Å)	12.1649(8)
<i>α</i> (°)	70.789(1)
<i>β</i> (°)	82.385(1)
<i>γ</i> (°)	86.674(1)
<i>V</i> (Å ³)	471.22(5)
<i>Z</i>	2
<i>ρ_{cal}</i> (g cm ⁻³)	2.231
Color	Incoloro
<i>T</i> (K)	293(2)
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	2.307
Rango <i>θ</i> (°)	1.79 - 28.28
Reflex. medidas	5464
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0171
GOF en <i>F</i> ²	1.062
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0178
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0455

El complejo **Cdtp-N₃** es isoestructural con el complejo **Cdtp-NCO** (descrito en el apartado 6.3.1), y se diferencia únicamente de aquel por presentar grupos aziduro en lugar de grupos cianato (figura 6.27). Por tanto, la descripción estructural del análogo con cianato puede aplicarse a éste. Las distancias y ángulos de enlace más significativos para este complejo se recogen en la tabla 6.14.

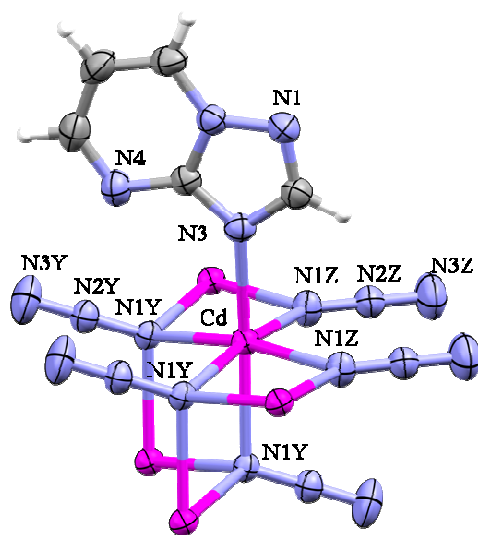


Figura 6.27. Entorno de coordinación del ión Cd(II) en el complejo **Cdtp-N₃** (elipsoides al 50% de probabilidad).

Tabla 6.14. Distancias y ángulos de enlace más significativos de la estructura de **Cdtp-N₃**.

	Cdtp-N ₃		
Distancias (Å)			
Cd-N3	2.3057(16)		
Cd-N1Y	2.3581(16)	2.3909(16)	2.4381(16)
Cd-N1Z	2.3257(17)	2.3415(17)	
Cd...Cd	3.6149(3)	3.6381(3)	3.6708(2)
Ángulos (°)			
N3-Cd-N1Z	87.96(6)	97.53(6)	
N1Z-Cd-N1Z	101.52(7)		
N3-Cd-N1Y	101.71(6)	92.17(6)	
N1Z-Cd-N1Y	79.33(6)	78.35(6)	89.25(6)
	88.84(6)	170.30(6)	170.14(6)
N1Y-Cd-N1Y	81.34(6)	81.05(6)	

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en presencia de ligandos pseudohaluro, se observa que la influencia de éstos en el modo de coordinación del ligando triazolopirimidínico es generalmente nula, ya que las triazolopirimidinas continúan coordinándose en su forma más habitual, N3-monodentada. Sin embargo, encontramos una excepción a este comportamiento en los complejos $^1_{\infty}[\text{M}(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-tp})_2\text{M}(\text{NCS})_4]$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+}) y $^2_{\infty}[\text{Cd}(\mu\text{-tp})_2(\text{NCS})_2]$, donde el ligando tp actúa de puente a través de N1 y N3. Por tanto, la variedad estructural del resto de los complejos con pseudohaluros reside en el modo de actuación del ligando auxiliar, dependiendo de si éste actúa en forma monodentada o bi-/tridentada puente. Como resultado de este comportamiento, se han originado peculiares estructuras en cadenas de cubanos incompletos como las de los complejos $^1_{\infty}[\text{Cd}(\text{tp})(\mu\text{-NCO})(\mu_3\text{-NCO})]$ y $^1_{\infty}[\text{Cd}(\text{tp})(\mu\text{-N}_3)(\mu_3\text{-N}_3)]$.

6.4. Caracterización espectroscópica y térmica

6.4.1. Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros IR de los complejos obtenidos con pseudohaluros confirman en todos los casos la coordinación del derivado triazolopirimidínico y del correspondiente anión

pseudohaluro al ión metálico. En la región de la huella dactilar aparece el conjunto de bandas asociadas al derivado triazolopirimidínico, destacando entre todas ellas las más intensas situadas entre 1700 y 1500 cm^{-1} , cuya asignación la hemos indicado de forma más detallada en los capítulos anteriores para cada uno de los derivados triazolopirimidínicos empleados. En todos los casos, dichas bandas aparecen ligeramente desplazadas con respecto a las del ligando libre, indicando con ello la interacción con el ión metálico.

Por otra parte, la presencia de los ligandos pseudohaluro se hace aún más evidente, ya que sus bandas más características son extremadamente intensas y aparecen aisladamente en torno a $2200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Para el anión cianato, dicha banda aparece en torno a 2200 cm^{-1} y corresponde a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$ ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$). Esta banda aparece desdoblada cuando el grupo cianato actúa como puente, como es el caso del compuesto **Cdtp-NCO**. La banda correspondiente a la tensión simétrica del enlace $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{s C}=\text{O}}$) y que aparecería en torno a 1200 cm^{-1} no puede observarse con claridad en ninguno de los espectros IR porque se confunde con el resto las bandas del derivado triazolopirimidínico. Sin embargo, en los espectros de los tres complejos con cianato sí puede observarse una banda más débil situada alrededor de 620 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de deformación δ_{NCO} . La banda de tensión del enlace $\text{C}=\text{N}$ del anión tiocianato ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) aparece cercana a 2100 cm^{-1} , sin embargo, la banda de tensión del enlace $\text{C}=\text{S}$ ($\nu_{\text{s C}=\text{S}}$) que suele aparecer en torno a 740 cm^{-1} , no puede distinguirse debido a la presencia de las bandas del ligando triazolopirimidínico en dicha zona, de igual modo que ocurría en los complejos con cianato. En el espectro IR del complejo con aziduro, la banda más intensa está asociada a la vibración de tensión asimétrica del grupo N_3 ($\nu_{\text{as N}_3}$) y aparece ligeramente desdoblada (ensanchada) en torno a 2100 cm^{-1} , indicando que su modo de coordinación es puente. La banda de vibración de tensión simétrica ($\nu_{\text{s N}_3}$) que aparecería alrededor de 1300 cm^{-1} , no puede observarse bien en el espectro IR, pero sí la banda correspondiente a la vibración de deformación δ_{N_3} , que aparece en torno a 600 cm^{-1} .

Para ilustrar todo lo que hemos comentado, en la figura 6.28, se recogen los espectros IR de tres de los complejos obtenidos, uno con cada anión pseudohaluro empleado.

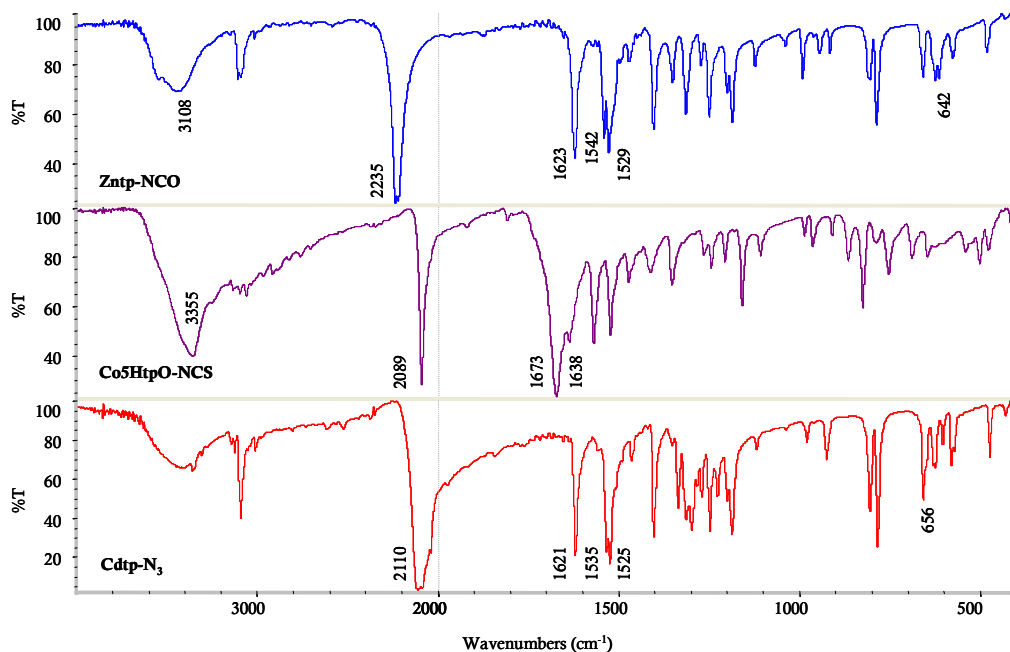


Figura 6.28. Espectros IR de los compuestos *Zntp-NCO*, *Co5HtpO-NCS* y *Cdtp-N₃*.

6.4.2. Espectroscopía de UV-Visible en estado sólido (RD)

Los espectros de reflectancia difusa de todos los complejos de Co(II) y de Ni(II) son característicos de cromóforos octaédricos. En los espectros de los complejos de Co(II), se observan dos bandas asignables a las transiciones ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) y ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P) (ν_3), mientras que la banda ν_2 suele aparecer como un hombro de la banda ν_3 . En el caso de los dos complejos de Ni(II), sus espectros UV-Vis presentan las tres bandas correspondientes a las tres transiciones electrónicas características del cromóforo octaédrico, aunque en el espectro de *Nitp-NCS*, la banda ν_3 aparece a una frecuencia especialmente alta solapándose parcialmente con una de las bandas de transferencia de carga del complejo. A título de ejemplo, en la figura 6.29 se han representado los espectros RD de los complejos *Nidmtp-NCS* y *Co5HtpO-NCS*.

En la tabla 6.15, se recogen las posiciones de cada una de la bandas de los espectros UV-Vis de los complejos de Co(II) y Ni(II), junto con los parámetros de desdoblamiento y de repulsión interelectrónica calculados a partir de las ecuaciones de Dou.⁵⁶ Las bandas

cuya frecuencia no se logró determinar experimentalmente, se calcularon también aplicando las ecuaciones de Dou a partir de los valores de Δ_o y B obtenidos previamente.

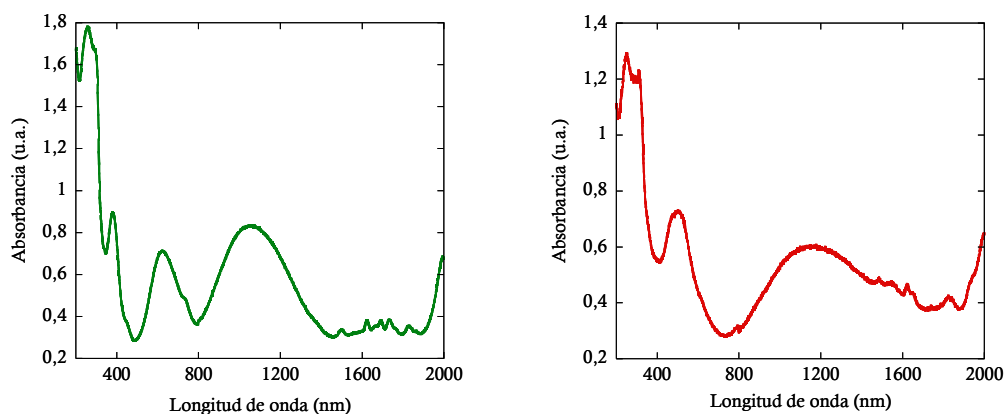


Figura 6.29. Espectros de reflectancia difusa de los complejos *Nidmtp-NCS* y *Co5HtpO-NCS*.

Tabla 6.15. Parámetros espectroscópicos de UV-Visible de los complejos de *Co(II)* y *Ni(II)* con pseudohaluros.

	ν (cm^{-1})	Trans. Electrónicas	Δ_o (cm^{-1})	B (cm^{-1})
Cotp-NCS	9416 ^b	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1)$	10609	807
	20025(h) ^a	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (v_2)$		
	20325	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) (v_3)$		
Nitp-NCS	9921	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} (v_1)$	9921	1221
	16694	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (v_2)$		
	31387(h) ^a	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_{1g}(P) (v_3)$		
Codmtp-NCS	8803	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1)$	9954	805
	18757(h) ^a	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (v_2)$		
	19724	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) (v_3)$		
Nidmtp-NCS	9488	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} (v_1)$	9488	927
	16051	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (v_2)$		
	26316	${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_{1g}(P) (v_3)$		
Co5HtpO-NCS	8489	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1)$	9640	839
	18129 ^a	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (v_2)$		
	19920	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) (v_3)$		
Co7atp-NCS	8688	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (v_1)$	9849	831.5
	18537(h) ^a	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g} (v_2)$		
	20000	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P) (v_3)$		

(h): hombro

^a Valores calculados teóricamente

^b Determinación poco precisa porque la banda es demasiado ancha

6.4.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN y ¹³C-RMN)

Para completar la caracterización estructural, se han registrado los espectros RMN monodimensionales de ¹H y ¹³C para todos los complejos con iones diamagnéticos (Zn(II) y Cd(II)) descritos en este capítulo, excepto para el complejo **Zntp-NCS**, que ya había sido anteriormente caracterizado mediante esta técnica en el trabajo de Szlyk y col.⁹¹ Las señales observadas en los espectros RMN registrados para cada compuesto junto a sus asignaciones y las constantes de acoplamiento se indican a continuación.

Zntp-NCO.

¹H-RMN (300.20 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 7.40 (dd, 1H, H6), 8.69 (s, 1H, H2), 8.92 (dd, 1H, H5), 9.43 (dd, 1H, H7). $J_{H6-H7} = 6.9$ Hz; $J_{H5-H6} = 4.2$ Hz; $J_{H5-H7} = 1.8$ Hz.

¹³C-RMN (75.49 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 111.7 (CH, C6), 138.2 (CH, C7), 155.2 (C, C3A), 156.37 (CH, C2), 156.44 (CH, C5).

Cdtp-NCO.

¹H-RMN (300.20 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 7.39 (dd, 1H, H6), 8.69 (s, 1H, H2), 8.92 (dd, 1H, H5), 9.43 (dd, 1H, H7). $J_{H6-H7} = 6.9$ Hz; $J_{H5-H6} = 4.2$ Hz; $J_{H5-H7} = 1.8$ Hz.

¹³C-RMN (75.49 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 111.5 (CH, C6), 138.0 (CH, C7), 155.3 (C, C3A), 156.1 (CH, C2), 156.4 (CH, C5).

Zndmtp-NCO.

¹H-RMN (300.20 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 2.74 (s, 6H (2CH₃), H51A/H51B/H51C/H71A/H71B/H71C), 7.20 (s, 1H, H6), 8.57 (s, 1H, H2).

¹³C-RMN (75.49 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 17.2 (CH₃, C71), 25.2 (CH₃, C51), 111.6 (CH, C6), 147.8 (C, C7), 155.2 (C, C3A), 155.6 (CH, C2), 165.3 (C, C5).

Cdtp-NCS.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 7.38 (dd, 1H, H6), 8.65 (s, 1H, H2), 8.90 (dd, 1H, H5), 9.40 (dd, 1H, H7). $J_{\text{H6-H7}} = 6.9$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 1.8$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 114.1 (CH, C6), 136.4 (CH, C7), 140.5 (C, SCN), 157.6 (C, C3A), 158.7 (CH, C2), 158.9 (CH, C5).

Zndmtp-NCSA.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 2.73 (d, 6H (2CH₃), H51A/H51B/H51C/H71A/H71B/H71C), 7.18 (d, 1H, H6), 8.56 (s, 1H, H2). $J_{\text{CH3-H6}} = 0.9$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 17.2 (3H, CH₃, C71), 25.2 (3H, CH₃, C51), 111.6 (CH, C6), 135.8 (C, SCN), 147.8 (C, C7), 155.2 (C, C3A), 155.6 (CH, C2), 165.3 (C, C5).

Cd7atp-NCS.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 6.32 (d, 1H, H6), 8.15 (s ancho, 2H, NH₂), 8.28 (d, 1H, H5), 8.44 (s, 1H, H2). $J_{\text{H5-H6}} = 5.4$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 91.6 (CH, C6), 133.5 (C, SCN), 149.9 (C, C7), 154.2 (CH, C5), 155.0 (CH, C2), 156.4 (C, C3A).

Cdtp-N₃.

^1H -RMN (300.20 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 7.40 (dd, 1H, H6), 8.70 (s, 1H, H2), 8.92 (dd, H5), 9.44 (dd, H7). $J_{\text{H6-H7}} = 6.9$ Hz; $J_{\text{H5-H6}} = 4.2$ Hz; $J_{\text{H5-H7}} = 1.8$ Hz.

^{13}C -RMN (75.49 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 114.1 (CH, C6), 140.6 (CH, C7), 158.7 (CH, C2), 159.0 (CH, C5).

En los espectros ^{13}C -RMN de los complejos que contienen el anión cianato, no se pudo detectar el pico correspondiente al carbono cuaternario de dicho anión. Sin embargo, la sensibilidad de esta técnica hacia el anión tiocianato resultó ser bastante mayor.

Al comparar las señales de los espectros RMN de ^1H y de ^{13}C para cada uno de los complejos con las señales del correspondiente ligando triazolopirimidínico libre, se

observa que en todos los casos las señales de ^1H son prácticamente idénticas a las del ligando libre ($\Delta\delta < 0.05$ ppm). Sin embargo, se produce un desplazamiento significativo en las señales del espectro RMN de ^{13}C para los complejos polinucleares **Cdtp-NCS** y **Cdtp-N₃** ($\Delta\delta = +3.0 - 3.8$ ppm), siendo más pronunciado en los átomos de carbono más próximos a la posición de coordinación N3 (C2 en tp, y el carbono puente C3A en dmtp); en los compuestos con tp, el carbono C6 de este ligando también sufre una desviación importante en su desplazamiento químico. Este hecho evidencia para estos compuestos la interacción del ligando triazolopirimidínico con el ión metálico en disolución.

6.4.4. Análisis térmico (TG y DSC)

El estudio de la estabilidad térmica de los complejos contenidos en este capítulo se ha realizado a partir de los correspondientes diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido. Para una mayor claridad en la exposición de los resultados, hemos estructurado este apartado en tres subapartados relacionados con el pseudohaluro empleado como ligando auxiliar.

a) Complejos ternarios con cianato

La estabilidad térmica de los complejos **Zntp-NCO**, **Cdtp-NCO** y **Zndmtp-NCO** se ha estudiado a partir de los correspondientes diagramas de TG y DSC. Como ejemplo, en la figura 6.30 se recogen dichos diagramas para el complejo **Zntp-NCO**. En dicha figura se observa que este compuesto es estable térmicamente hasta 170 °C y el diagrama de DSC presenta un agudo efecto endotérmico a 170.6 °C que corresponde a la fusión del complejo ($\Delta H_{\text{fus}} = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$). Una vez fundido, el complejo descompone pirolíticamente en dos etapas, finalizando este proceso a 750 °C. A esta temperatura, el residuo que queda en el crisol corresponde al 24.9 % de la muestra inicial, y se ha asignado a una mezcla de ZnCO_3 (32.2 %) y ZnO (20.9 %).

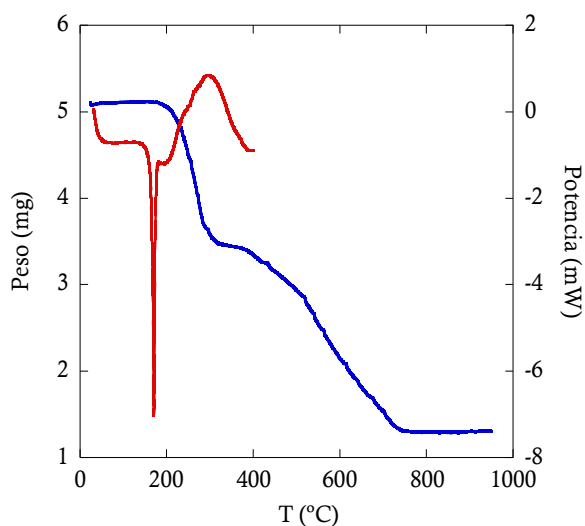


Figura 6.30. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo *Zntp-NCO*.

El complejo **Zndmtp-NCO** presenta un comportamiento térmico muy similar al complejo anterior, siendo más estable térmicamente ya que funde a mayor temperatura ($T_{\text{fus}} = 212 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_{\text{fus}} = -41.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Este hecho podría justificarse si se tiene en cuenta la estructura cristalina de este complejo, la cual, a diferencia de **Zntp-NCO**, se estabiliza por interacciones π -stacking entre los monómeros (véase apartado 6.3.1). Los restantes datos termoanalíticos para este complejo aparecen recogidos en la tabla 6.16.

En lo que respecta al complejo **Cdtp-NCO**, es el más estable térmicamente de los tres compuestos que forman este grupo. El complejo comienza su descomposición pirolítica a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y no presenta, a diferencia de los dos anteriores, un punto de fusión definido. La pirólisis transcurre en dos etapas y finaliza a $690 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dejando un residuo de CdO (tabla 6.16).

b) Complejos ternarios con tiocianato

Cinco de los complejos con tiocianato estudiados contienen el ligando tp: $[\text{Mn}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$, ${}^2_{\infty}[\text{Cd}(\text{tp})_2(\text{NCS})_2]$ y los complejos isoestructurales ${}^1_{\infty}[\text{M}_2(\text{tp})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCS})_4]$ ($\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$). El complejo de manganeso se deshidrata en el intervalo de temperatura comprendido entre 50 y $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ originando un

efecto endotérmico centrado a 65.5 °C. La pérdida de peso experimental para este proceso es del 11.9 %; este valor es excesivamente alto si se compara con el valor de pérdida de peso calculado teóricamente para la eliminación de dos moléculas de agua (8.0 %). Este hecho, unido a que la entalpía de deshidratación calculada a partir del área del efecto endotérmico a 65.5 °C es muy alta (-71.5 kJ mol⁻¹), sugiere que la muestra de complejo estudiada presenta un mayor contenido en agua, posiblemente una molécula de agua más, ya que en este caso, los datos termoanalíticos experimentales serían más próximos a los teóricos (pérdida de peso experimental, 11.9 %; teórica, 11.6 %) y el valor de la entalpía de deshidratación sería menor ($\Delta H = -45.6$ kJ mol⁻¹). Una vez deshidratado el complejo, descompone pirolíticamente en dos etapas en el intervalo de temperatura 150-820 °C. A esta última temperatura, el residuo que queda en el crisol es MnO₂ (tabla 6.16).

Los complejos isoestructurales **Cotp-NCS** y **Nitp-NCS** presentan un comportamiento térmico muy parecido (figura 6.31). Ambos se deshidratan en una sola etapa (véase tabla 6.16). Sin embargo, la temperatura a la que aparece el pico endotérmico para este proceso es más elevada en el caso del complejo de Ni(II) que en el de Co(II) (121 °C y 205 °C, respectivamente) y lo mismo sucede con el valor de la entalpía de deshidratación (tabla 6.16). Estos hechos podrían justificarse por la menor distancia de enlace M-OH₂ en el complejo de níquel (véase la tabla 6.6). Una vez deshidratados, ambos complejos experimentan un proceso de descomposición térmica similar que se inicia con una parcial volatilización del ligando tp y la posterior pirólisis del resto del complejo dejando un residuo experimental del 26.7 % en el caso del complejo de Co(II), y del 21.1 % en el de Ni(II), lo cual está en buen acuerdo con los valores teóricos si se supone que lo que queda en el crisol es CoCO₃ (27.4 %) y Ni₂O₃ (19.1 %), respectivamente.

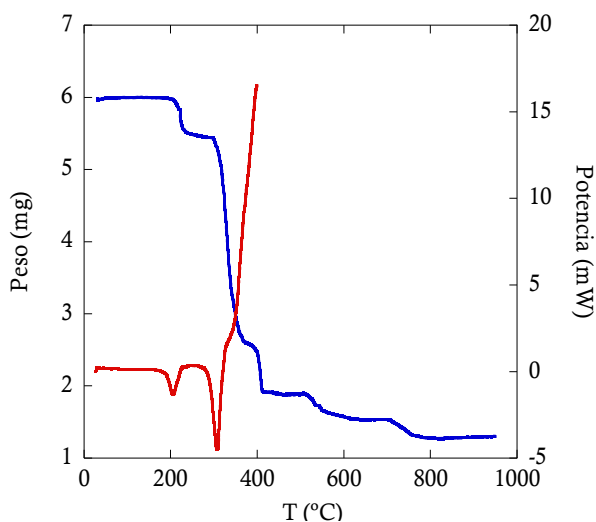


Figura 6.31. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo *Nitp-NCS*.

Los dos complejos restantes de este subgrupo, **Zntp-NCS** y **Cdtp-NCS** tienen estructuras muy diferentes; el primero vimos que se trataba de una estructura en cadenas formadas por interacciones de *stacking*, mientras que complejo de cadmio es un polímero bidimensional. Los datos termoanalíticos para ambos complejos aparecen recogidos en la tabla 6.16. Debe mencionarse que el complejo de Zn(II) presenta un punto de fusión definido a 176 °C ($\Delta H_{\text{fus}} = -32.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) seguido de una parcial volatilización del ligando tp (endotérmico ancho 244.8 °C) previa a la pirólisis que finaliza a 800 °C dejando un residuo del 23.6 % en el crisol que podría corresponder a ZnS (23.1 %). El complejo **Cdtp-NCS** es estable térmicamente hasta 200 °C y experimenta un proceso de volatilización del ligando tp mucho más claro (endotérmico a 205.9 °C) que en el caso anterior. La descomposición pirolítica del complejo no finaliza a la temperatura máxima que alcanza el equipo utilizado (950 °C), siendo, por tanto, imposible determinar el porcentaje de residuo final. Sin embargo, el porcentaje encontrado a 700 °C (34.7 %) y el teórico a 950 °C (32.2 %) sugiere que dicho residuo pudiera estar constituido por una mezcla de CdCO_3 y CdO, aunque será necesario registrar su espectro IR para confirmar esta suposición.

El siguiente subgrupo de complejos de esta apartado lo forman cuatro complejos isoestructurales y mononucleares que contienen el ligando dmtip: **Mndmtip-NCS**, **Fedmtip-NCS**, **Codmtip-NCS** y **Nidmtip-NCS**. Estos complejos son especies moleculares que

responden a una fórmula general, $[M(\text{dntp})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, y presentan diagramas de TG y DSC parecidos. A título de ejemplo, en la figura 6.32 se representan dichos diagramas para el complejo **Nidntp-NCS**. Los cuatro complejos presentan un primer proceso de pérdida de peso que corresponde a la deshidratación; los valores experimentales y teóricos para este proceso y las correspondientes entalpías se han recogido en la tabla 6.16. Los diagramas DSC sugieren la existencia de diferencias entre las moléculas de agua, pues no aparece un único efecto endotérmico sino dos o uno ancho con un hombro asociado, diferencias que pueden ser debidas a la distinta fortaleza del enlace M-OH_2 o a la fortaleza de los enlaces de hidrógeno. El pico de temperatura correspondiente al efecto endotérmico debido al proceso de deshidratación parece confirmar esta suposición, ya que está inversamente relacionado con el valor de la distancia de enlace M-OH_2 determinado por difracción de rayos X. Esta distancia de enlace es mínima en el caso del complejo de níquel (2.007 Å, véase tabla 6.8), que es el que se deshidrata a una mayor temperatura (pico endotérmico centrado a 169 °C). Los complejos anhidros son inestables térmicamente y descomponen pirolíticamente en un amplio intervalo de temperatura (tabla 6.16), dando lugar a diferentes tipos de residuos. Los porcentajes experimentales encontrados para estos residuos se indican en la tabla 6.16 junto con los teóricos para los residuos supuestos en cada caso.

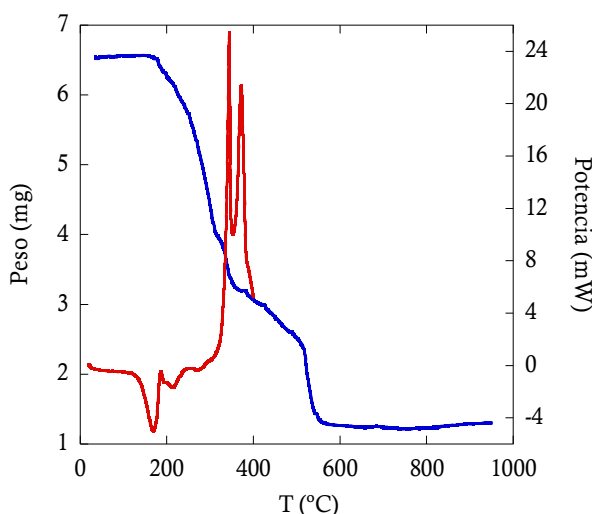


Figura 6.32. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo **Nidntp-NCS**.

En lo que respecta al complejo **Zndmtp-NCS**, sus diagramas de TG y DSC son muy parecidos a los del complejo **Zntp-NCS**, como puede verse en la figura 6.33. Las diferencias más importantes encontradas entre ambos complejos son los diferentes valores del punto de fusión (176 y 199.9 °C, respectivamente), de las entalpías de fusión (-32.5 y -40.1 kJ mol⁻¹, respectivamente) y el porcentaje de residuo (23.6 y 21.0 %, respectivamente). Los datos termoanalíticos para los tres restantes complejos de este grupo se recogen en la tabla 6.16.

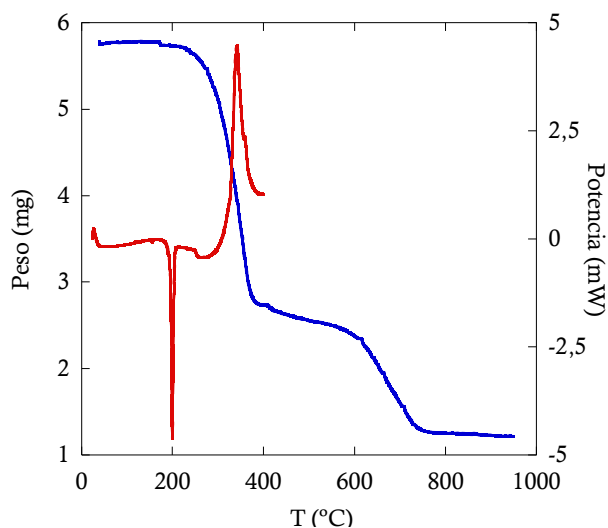


Figura 6.33. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo **Zndmtp-NCS**.

c) Complejo ternario con aziduro.

Solamente se ha podido aislar un complejo ternario con el ligando auxiliar aziduro, $^1_{\infty}[\text{Cd}(\text{tp})(\text{N}_3)_2]$ (**Cdtp-N₃**). Lo más destacado de este complejo es su gran estabilidad térmica, ya que no experimenta una descomposición explosiva como sucede en la mayor parte de los compuestos que contienen el anión aziduro. El complejo **Cdtp-N₃** es estable hasta 220 °C. Según sus diagramas de TG y DSC (figura 6.34), se descompone en tres etapas claramente diferenciadas y queda CdO como producto final de la pirólisis (tabla 6.16). El efecto endotérmico que aparece a 259.7 °C en el diagrama de DSC corresponde a una volatilización parcial del derivado triazolopirimidínico.

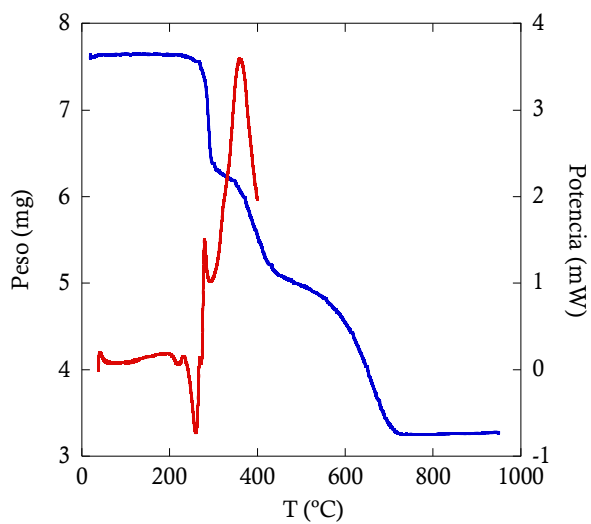


Figura 6.34. Diagramas TG (azul) y DSC (rojo) del complejo **CdtP-N₃**.

Tabla 6.16. Datos de deshidratación y de pirólisis de los complejos con ligandos auxiliares pseudohaluros.

	Intervalo T deshidr. (°C) (% exp./teo.)	Pico T deshidr. (°C)	-ΔH desh. (KJ mol ⁻¹ H ₂ O)	Intervalo pirólisis (°C)	Residuo (% exp./teo.)
Zntp-NCO	---	---	---	180 – 750	ZnO (24.9/20.9)
Zndmtp-NCO	---	---	---	200 – 725	ZnO (20.1/18.2)
Cdtp-NCO	---	---	---	250 – 690	CdO (41.4/40.7)
Mntp-NCS	50 - 100 (11.9/11.6) ^a	65.5	50	150 – 820	MnO ₂ (20.0/19.4)
Cotp-NCS	130 - 170 (3.7/4.1)	121	34	200 - >950	CoCO ₃ (26.7/27.4)
Nitp-NCS	200 - 260 (8.1/8.0) ^c	205	48	300 – 750	NiS (21.1/20.9)
Zntp-NCS	---	---	---	190 – 800	ZnS (23.6/23.1)
Cdtp-NCS	---	---	---	200 - > 950	CdCO ₃ + CdO (32.2/---)
Mndmtp-NCS	120 - 200 (6.5/7.1)	120-180	70.5	200 – 870	MnSO ₄ (29.1/30.0)
Fedmtp-NCS	100 - 200 (6.6/7.1)	140; 171	76	100 – 600	FeCO ₃ (19.7/19.8)
Codmtp-NCS	110 - 180 (7.3/7.1)	115	71	180 – 670	CoSO ₄ (28.9/30.5)
Nidmtp-NCS	130 - 190 (6.5/7.1)	169	84	190 – 580	NiS (18.4/17.9)
Zndmtp-NCS	---	---	---	180 – 750	ZnS (21.0/20.4)
Co5HtpO-NCS	150 ^b	137; 220	70	220 – 700	CoCO ₃ (25.5/24.6)
Co7atp-NCS	100 - 150 (11.4/11.9)	126	77	180 – 800	CoSO ₄ + Co ₃ O ₄ (22.4/---)
Cd7atp-NCS	130 - 200 (3.7/3.9)	130	69	200 – 740	CdSO ₄ + CdO (30.7/29.7)
Cdtp-N ₃	---	---	---	220 – 720	CdO (42.6/40.4)

^a Véase texto.

^b La deshidratación va inmediatamente seguida de la pirólisis.

^c Los porcentajes corresponden al compuesto **Nitp-NCS** con dos moléculas de agua adicionales por mol de complejo (Ni₂).

6.5. Propiedades magnéticas

Debido a la ausencia de complejos de Cu(II) en este capítulo, no se han realizado estudios de RPE y por tanto, en este apartado incluimos únicamente las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los dos complejos polinucleares paramagnéticos descritos en el presente capítulo: **Cotp-NCS** y **Nitp-NCS**.

Para el complejo **Cotp-NCS**, obtenemos un valor $\chi_m T$ a temperatura ambiente (300 K) de $5.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, que es superior al valor de *spin-only* calculado ($1.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) para un ión Co(II) octaédrico de alto espín ($S=3/2$, $g=2$), lo que está de acuerdo con la existencia de la bien conocida contribución orbital de los iones Co(II) en entornos octaédricos distorsionados. Al disminuir la temperatura, el valor $\chi_m T$ disminuye hasta un mínimo a 2 K ($2.34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). La susceptibilidad magnética obedece a la ley de Curie-Weiss en el intervalo 40-300 K con $C = 3.309 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g = 2.66$ y $\theta = -23.9 \text{ K}$. La continua disminución de $\chi_m T$ desde la temperatura ambiente hasta 20 K puede atribuirse a la combinación del acoplamiento espín-órbita de los iones Co(II) (término fundamental $^4T_{1g}$) y del acoplamiento antiferromagnético moderado entre los centros metálicos a través del ligando triazolopirimidínico. Tal y como indicábamos para el complejo **CoHmtpO** en el capítulo 3, para el ajuste de la dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura para cadenas de iones Co(II), se puede emplear la ecuación⁶⁰: $\chi_m T = A^{-E_1/kT} + B^{-E_2/kT}$, donde $A+B$ es igual a la constante de Curie (C), y E_1 y E_2 son las “energías de activación” correspondientes al acoplamiento espín-órbita y al acoplamiento antiferromagnético, respectivamente. Los datos experimentales se ajustaron muy bien a este modelo (figura 6.35). Los valores obtenidos para $C (=A+B)$, $A=2.749$ y $B=3.968$ son mayores que los que se obtienen a partir de la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas; sin embargo, los valores para E_1/k (41.80 K) concuerdan con los encontrados en bibliografía para los efectos de acoplamiento de espín-órbita y distorsión geométrica. El valor $-E_2/k$ es de -0.703 K , el cual corresponde a una interacción antiferromagnética muy débil con un valor $J = -1.0 \text{ cm}^{-1}$.

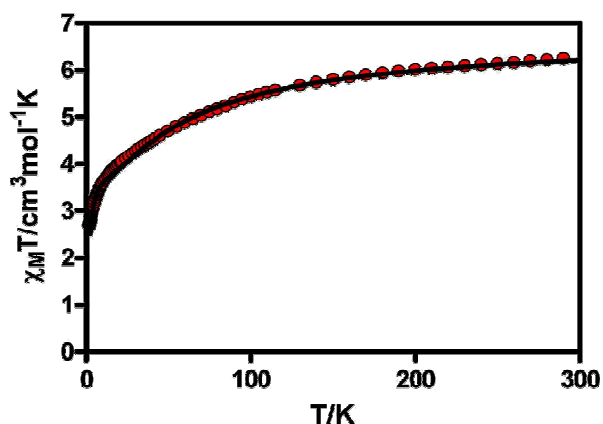


Figura 6.35. Dependencia de $\chi_m T$ con la temperatura para el complejo *Cotp-NCS*.

Por otra parte, en la figura se representa cómo varían χ_m y $\chi_m T$ en función de la temperatura para el complejo *Nitp-NCS*. Los datos magnéticos medidos entre 40 y 300 K se ajustaron a la ley de Curie-Weiss y se obtuvo como resultado una constante de Curie $C=1.193 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $g=2.183$ y una constante de Weiss $\theta=-8.98 \text{ K}$, indicando interacciones netamente antiferromagnéticas entre los iones Ni(II). Este comportamiento también se refleja en la figura 6.36 a través del decrecimiento de $\chi_m T$ conforme disminuye la temperatura. El máximo de χ_m se produce a 10 K, lo cual indica que se trata de un acoplamiento antiferromagnético moderado. El ajuste de los datos de susceptibilidad magnética se basó en el modelo isotrópico de Heisenberg para cadenas lineales de centros metálicos $S=1$, desarrollado por Hiller y col.,⁹⁴ y a partir del cual se obtuvo un valor de $J=-4.1 \text{ cm}^{-1}$.

⁹⁴ W. Hiller, W.; Strahle, J.; Datz, A.; Hanack, M.; Hatfield, W.F.; Gutlich, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 329.

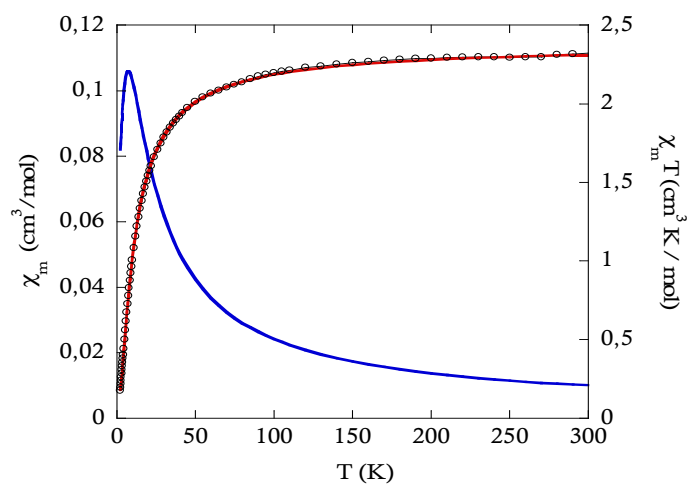


Figura 6.36. Dependencia de χ_m (azul) y $\chi_m T$ (rojo) con la temperatura para el complejo *Nitp-NCS*.

CAPÍTULO 7

ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTIPARASITARIA

7.1. Implicaciones biológicas de los derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos y sus complejos metálicos. Propiedades antiparasitarias

Como se mencionaba en el capítulo introductorio de este trabajo, los derivados triazolopirimidínicos guardan una gran similitud con las bases nucleicas púricas en lo que a estructura y comportamiento se refiere, lo cual los convierte en moléculas biomiméticas de éstas últimas. Estas características confieren a estos derivados y a sus complejos metálicos una potencial actividad biológica (herbicidas, fungicidas, agentes terapéuticos, etc.).²⁸ La búsqueda de aplicaciones terapéuticas para estos compuestos constituye uno de los objetivos de nuestro trabajo.

La colaboración desde hace más de dos décadas de nuestro grupo de investigación con el grupo del Prof. Sánchez Moreno, del Departamento de Parasitología de la Universidad de Granada, nos ha permitido estudiar la actividad antiproliferativa *in vitro* de un gran número de complejos metálicos con derivados triazolopirimidínicos frente a diversas especies de *Phytomonas*, *Trypanosoma* y *Leishmania*, causantes de diversas enfermedades. Dichos estudios han puesto de manifiesto la enorme potencialidad de estos compuestos como agentes antiparasitarios, y sus resultados se han publicado en varias revistas científicas de reconocido prestigio.⁹⁵

En el presente trabajo de investigación, se han llevado a cabo ensayos *in vitro* de la actividad antiparasitaria de una gran parte de los complejos metálicos estudiados en esta memoria y de los derivados triazolopirimidínicos empleados como ligandos (tp, dmtp, HmtpO, 5HtpO y 7atp) frente a tres protozoos pertenecientes a la familia *Trypanosomatidae*, dos del género *Leishmania* (*L. infantum* y *L. braziliensis*) y uno del género

⁹⁵ (a) Luque, F.; Fernández-Ramos, C.; Entrala, E.; Rosales, M.J.; Marín, C.; Salas, J.M.; Navarro, J.A.R.; Sánchez-Moreno, M. *Toxicology in vitro* **2000**, *14*, 487. (b) Luque, F.; Fernández-Ramos, C.; Entrala, E.; Rosales, M.J.; Navarro, J.A.R.; Romero, M.A.; Salas, J.M.; Sánchez-Moreno, M. *Comparative Biochem. and Physiol. Part C* **2000**, *126*, 39. (c) Magán, R.; Marín, C.; Rosales, M.J.; Barrera, M.A.; Salas, J.M.; Sánchez-Moreno, M. *Pharmacology* **2004**, *70*, 83. (d) Magán, R.; Marín, C.; Rosales, M.J.; Salas, J.M.; Sánchez-Moreno, M. *Pharmacology* **2005**, *73*, 41. (e) Boutaleb-Charki, S.; Marín, C.; Maldonado, C.R.; Rosales, M.J.; Urbano, J.; Gutiérrez-Sánchez, R.; Quirós, M.; Salas, J.M.; Sánchez-Moreno, M. *Drug Metabolism Letters* **2009**, *3*, 35. (d) Maldonado, C.R.; Marín, C.; Olmo, F.; Huertas, O.; Quirós, M.; Sánchez-Moreno, M.; Rosales, M.J.; Salas, J.M. *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 6964.

Trypanosoma (*T. cruzi*). Algunos de los compuestos cuyos resultados han sido más prometedores frente a *T. cruzi*, se han ensayado posteriormente *in vivo* en ratones para evaluar su actividad frente a dicho parásito. Asimismo, se ha determinado la acción de algunos de estos complejos metálicos sobre las principales vías de síntesis de macromoléculas de estos parásitos así como las alteraciones ultraestructurales que provocan en sus células. En la actualidad, continuamos realizando este tipo de estudios *in vitro* e *in vivo* con el resto de los complejos metálicos contenidos en esta memoria.

7.2. La leishmaniasis

La leishmaniasis es una enfermedad causada por diferentes especies de protozoos del género *Leishmania* (figura 7.1, izquierda), y afecta tanto a perros como a seres humanos. Al menos 20 especies de *Leishmania* son responsables de las distintas formas clínicas que puede manifestar esta enfermedad en los humanos: cutánea (localizada o difusa), mucocutánea y visceral. Dichas manifestaciones clínicas van desde úlceras cutáneas que cicatrizan espontáneamente o permanecen de manera crónica durante años (leishmaniasis cutánea) hasta la inflamación severa del hígado y del bazo acompañada por distensión abdominal severa, desnutrición y anemia (leishmaniasis visceral ó *kala-azar*), llevando en algunos casos a la muerte del individuo.

Esta enfermedad se transmite a través de la picadura de un mosquito hembra previamente infectado, del género *Lutzomyia* (en América) y *Phlebotomus* (en Europa, África y Asia), pertenecientes a la familia de *Psychodidae* (figura 7.1, derecha). La leishmaniasis también puede transmitirse por contagio congénito o parenteral (p.e., transfusiones).



Figura 7.1. A la izquierda, promastigotes de *L. infantum* teñidos con giemsa (aprox. 25 µm). A la derecha, mosquito hembra transmisor de *Leishmania*.

El ciclo biológico de *Leishmania* comprende a grandes rasgos el paso desde un hospedador vertebrado (en este caso, el humano) a otro invertebrado (mosquito), y viceversa, presentando dos morfologías diferentes: la intracelular o amastigote en las células del sistema fagocítico mononuclear del humano, y la forma extracelular o promastigote en el tracto intestinal del mosquito (figura 7.2).

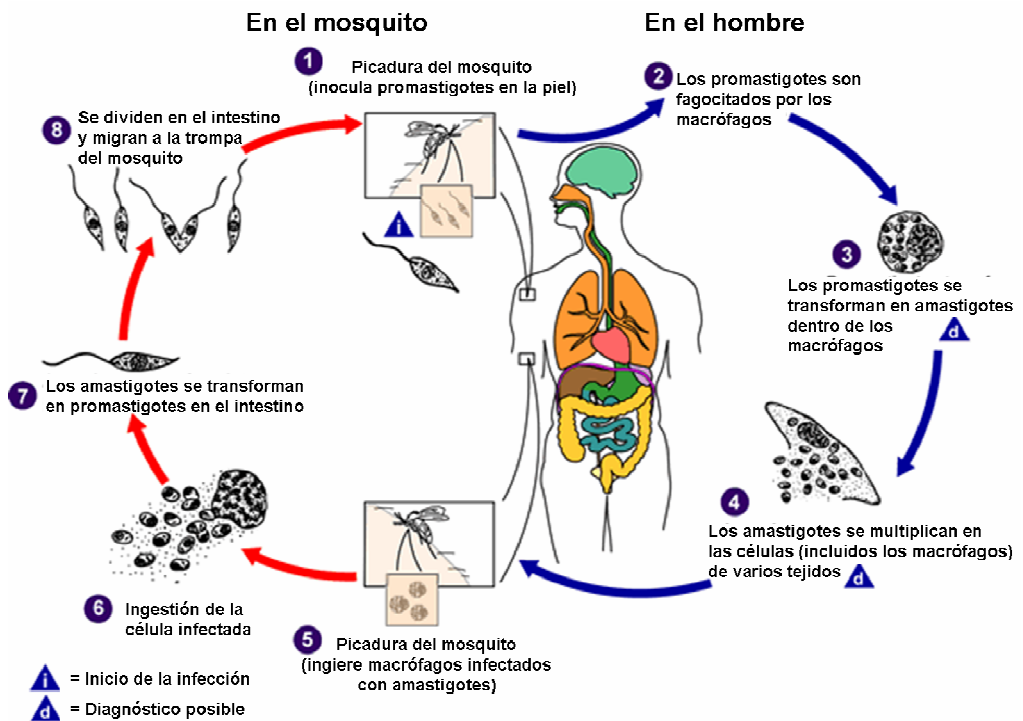


Figura 7.2. Ciclo de vida de *Leishmania*.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), los distintos tipos de leishmaniasis se encuentran distribuidos en el Norte y Sur de América, Europa, África y Asia, y es una enfermedad endémica en las regiones tropicales y subtropicales de 88 países. Con una prevalencia mundial de 12 millones de casos y una incidencia anual en torno a los 2 millones de nuevos casos (de los cuales, tres cuartas partes de la forma cutánea y el resto de la forma visceral), esta enfermedad constituye hoy en día un serio problema de salud pública.

Las terapias comúnmente empleadas consiguen mejoras clínicas temporales pero no impiden las recidivas ni consiguen eliminar al parásito totalmente. Los derivados antimoniales pentavalentes: estibogluconato sódico (Pentostam®) y antimoniato de N-metil-glucamina (Glucantime®), siguen siendo el tratamiento de primera línea. Los fármacos de segunda generación son la anfotericina B sola (AmB®) o asociada a sistemas transportadores liposómicos (AmBisome®), diamidinas aromáticas (Pentamidina®), paramomicina, etc. Todos estos tratamientos presentan, además de una eficacia variable, importantes efectos secundarios y requieren unas pautas de administración prolongadas que en algunos casos, resultan muy dolorosas para el paciente. Por todo esto, sin abandonar otras estrategias de control como el diseño de vacunas y la lucha vectorial, queda patente la necesidad de búsqueda de nuevos productos activos que puedan reemplazar a las terapias existentes.

7.3. La enfermedad de Chagas

La enfermedad de Chagas, también conocida como mal de Chagas o tripanosomiasis americana, es una enfermedad parasitaria tropical generalmente crónica causada por el protozoo flagelado *Trypanosoma cruzi*. El *Trypanosoma cruzi* pertenece al mismo género que el agente causante de la enfermedad del sueño africano, y es de la misma familia que el agente causante de la leishmaniasis, pero sus manifestaciones clínicas, distribución geográfica, ciclo de vida y vector son considerablemente diferentes. Sus principales manifestaciones clínicas son fiebre, aumento del tamaño del hígado y del

bazo o miocarditis entre otros, en la etapa aguda de la enfermedad, y cardiomiopatía y/o dilatación patológica del esófago y colon en la etapa crónica.

El parásito responsable de esta enfermedad se transmite al hombre mediante un vector insecto (del género *Triatoma infestans*) conocido como vinchuca o chinche (figura 7.3), en cuyas heces se encuentra la forma tripomastigote del parásito, la cual penetra a través de la herida provocada por la picadura de dicho insecto. La enfermedad también puede transmitirse por vía transfusional ó transplacentaria.



Figura 7.3. Vinchuca o chinche, vector de la enfermedad de Chagas.

El ciclo de vida de *Trypanosoma cruzi* comienza cuando el insecto adquiere el parásito en forma tripomastigote de la picadura a un hombre o animal infectado. Los tripomastigotes se transforman en epimastigotes en el sistema digestivo donde también se multiplican, y posteriormente se transforman en tripomastigotes metacíclicos que son excretados a través de las heces en el momento de la picadura. Cuando el parásito infecta las células o fagocitos del hombre, se transforma en amastigote y se multiplica dentro de la célula huésped hasta que la rompe. Los amastigotes liberados al torrente sanguíneo se convierten en tripomastigotes y pueden infectar a nuevas células (figura 7.4). El ciclo biológico se completa al infectar a un nuevo insecto vector a través de su picadura.

7.4. Estudios *in vitro*: Actividad antiproliferativa y citotoxicidad

Se han ensayado *in vitro* un total de 53 complejos metálicos y los cinco ligandos triazolopirimidínicos empleados frente a las formas promastigote de *L. infantum* y *L. braziliensis*, y las formas epimastigote de *T. cruzi*. Asimismo, se han ensayado en las mismas condiciones los fármacos empleados en el tratamiento de cada una de las enfermedades originadas por estos parásitos, Glucantime® para las dos especies *Leishmania*, y benznidazol para *T. cruzi*, los cuales se utilizaron como referencia para comparar la efectividad de los compuestos estudiados.

También se ha determinado la citotoxicidad inespecífica de los compuestos empleando como modelos celulares Macrófagos 7743-A en los ensayos frente a *Leishmania*, y células Vero en los ensayos frente a *T. cruzi*. En estos ensayos se han utilizado las formas amastigote de *L. infantum* y *L. braziliensis* y las formas amastigote y tripomastigote de *T. cruzi*, que son las formas que se desarrollan en la célula viva para cada parásito.

La obtención y cultivo de las distintas formas parasitarias empleadas en los ensayos y de las dos líneas celulares se llevaron a cabo según los procedimientos descritos en el anexo A.

Los compuestos ensayados se disolvieron en DMSO y, una vez disueltos, se diluyeron en el medio de cultivo del parásito a distintas concentraciones: 100, 50, 25, 10 y 1 μ M. La concentración final de DMSO nunca fue superior a 0.01 % v/v (concentración inocua y sin efectos inhibidores en el crecimiento del parásito). Dicho procedimiento se repitió para los fármacos de referencia, Glucantime® y benznidazol (BNZ).

Los resultados de la actividad antiproliferativa y de la viabilidad celular de cada uno de los compuestos ensayados, se han expresado mediante dos parámetros: (a) la concentración de inhibición al 50% (IC_{50}), que es la concentración que se requiere para producir una inhibición del 50% en el crecimiento del parásito, y (b) el índice de selectividad (IS), que es el cociente entre la IC_{50} del compuesto frente a las células y la IC_{50} del mismo frente al parásito, e indica la efectividad práctica del compuesto. Como es lógico, interesa una alta actividad antiparasitaria acompañada de una baja citotoxicidad para el organismo hospedador. Basándonos en esto, hemos elegido este último parámetro es el criterio para valorar la potencialidad de cada compuesto como fármaco frente a estos

parásitos y, por tanto, la necesidad de llevar a cabo sus estudios *in vivo* con vistas a una futura aplicación en el tratamiento de la leishmaniasis y la enfermedad de Chagas. Hasta el momento, consideramos que aquellos compuestos que presenten un índice de selectividad superior a 10 son altamente activos, y éstos serán los que seleccionamos para realizar los ensayos *in vivo*.

En la mayoría de los compuestos ensayados, se ha observado que el índice de selectividad es superior a 10, superando con creces a los fármacos de referencia, Glucantime® y benznidazol (BNZ) (véase en el anexo B la tabla B.1 para *L. infantum* y *L. braziliensis*, y la tabla B.2 para *T. cruzi*). En la figura 7.5, se representan los índices de selectividad de los ligandos triazolopirimidínicos y de los compuestos más activos (IS>10) frente a las formas promastigote de *L. infantum* y de *L. braziliensis*. Como podemos observar, la mayoría de los compuestos de la gráfica superan al fármaco de referencia (Glucantime®) de forma muy pronunciada, destacando especialmente los complejos de transición **Codmtp**, **Nidmtp**, **CumtpO-tn**, **Cudmtp-tn**, **Codmtp-mal**, **Codmtp-suc**, **Cotp-NCS** y los complejos lantánidos **EumtpO**, **TbmtpO** y **ErmtmpO**, todos ellos con IS>1000. Además, en la gráfica se puede apreciar que la mayoría de los compuestos presentan un comportamiento similar frente a ambas especies *Leishmania*.

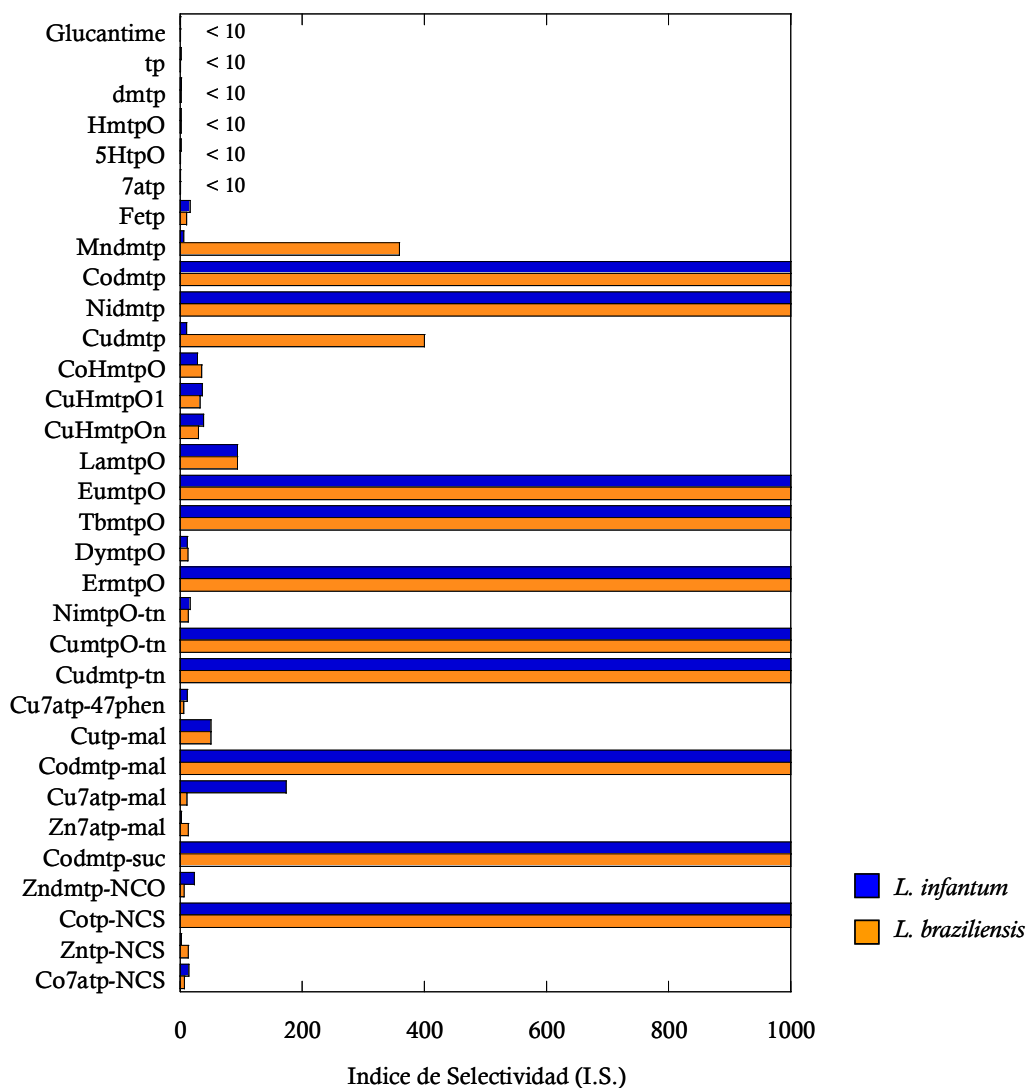


Figura 7.5. Actividad biológica de los compuestos más activos frente a las formas promastigote de *L. infantum* (color azul) y de *L. braziliensis* (color naranja).

Asimismo, en la figura 7.6, se han representado los índices de selectividad de los compuestos más activos (IS >10) frente a la forma epimastigote de *T. cruzi*. En este caso, algunos de los compuestos también superan al fármaco de referencia (benznidazol):

Codmtp, Nidmtp, EumtpO, TbmtpO, ErmtpO, Codmtp-mal, Codmtp-suc, Zndmtp-NCO y Cotp-NCS. Todos ellos presentan un IS >1000.

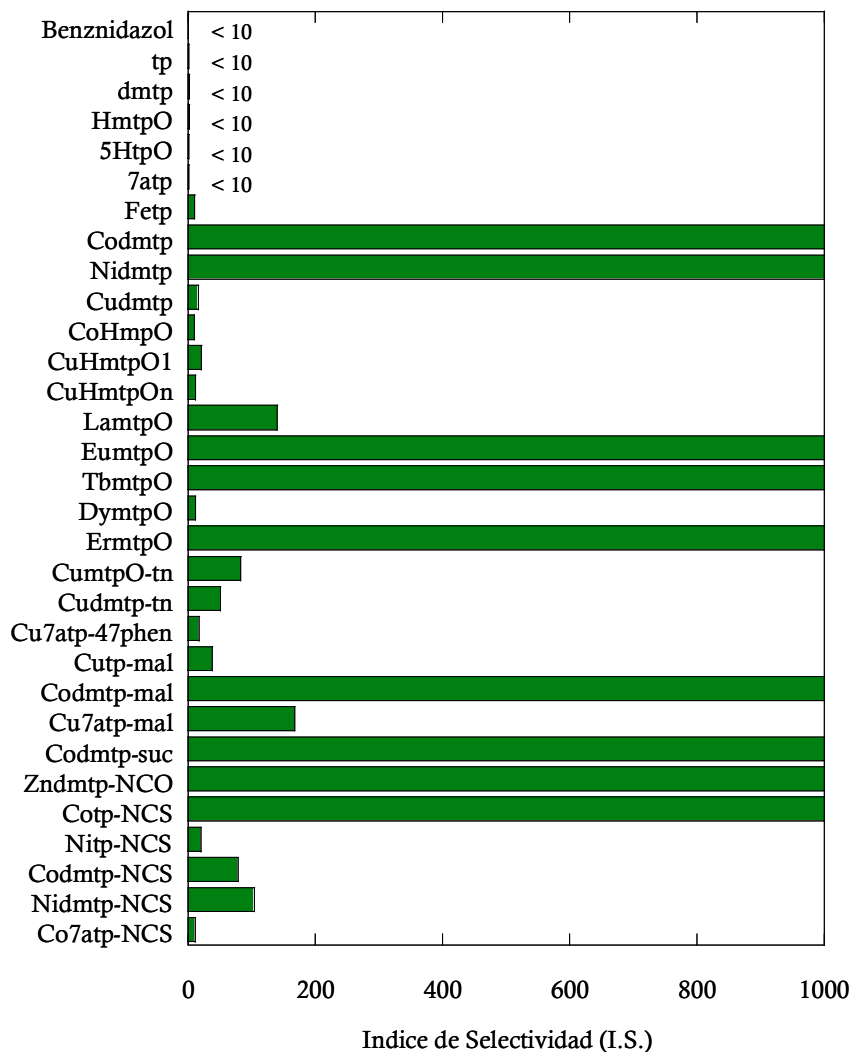


Figura 7.6. Actividad biológica de los compuestos más activos frente a la forma epimastigote de *T. cruzi*.

Por otra parte, la actividad biológica de la mayoría de los complejos ensayados contrasta fuertemente con la que presentan los ligandos triazolopirimidínicos aislados,

siendo bastante superior a la de los ligandos. Este hecho deja entrever el papel determinante del ión metálico en dicha actividad.

Estos resultados tan prometedores vislumbran la enorme potencialidad de los complejos metálicos basados en 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas como agentes antiparasitarios, lo que abre la posibilidad de su futura aplicación en Medicina para el tratamiento de la leishmaniasis y de la enfermedad de Chagas. En este sentido, pretendemos continuar el estudio de los complejos más activos mediante ensayos *in vivo*, y seguimos realizando ensayos *in vitro* sobre el resto de los complejos contenidos en este trabajo. A continuación, comentaremos los resultados *in vivo* obtenidos con algunos de estos compuestos.

7.5. Estudios *in vivo* de la actividad tripanocida (*T. cruzi*)

Como hemos comentado anteriormente, algunos de los compuestos que manifestaron una importante actividad tripanocida *in vitro* frente a *T. cruzi*, han sido ensayados posteriormente *in vivo* para evaluar su capacidad antiparasitaria. Hasta el momento, sólo hemos llevado a cabo ensayos de este tipo sobre tres compuestos que contienen el ligando HmtpO: **CoHmtpO**, **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn**.

Los ensayos se han realizado en ratones, que fueron infectados por vía intraperitoneal con aproximadamente 3000 tripomastigotes de *T. cruzi*. Siete días después de la infección, se comenzó el tratamiento también por vía intraperitoneal administrando 1 mg/kg de cada compuesto por día (incluido el fármaco de referencia benznidazol) durante cinco días en forma de disolución salina. Además, se incluyó un grupo control tratado de la misma forma sólo con la disolución salina.

El nivel de parasitemia se determinó cada tres días (figura 7.8) y se observó que ningún animal tratado con los complejos metálicos y con el control murió durante el tratamiento, mientras que el porcentaje de supervivencia de los animales tratados con BNZ fue del 80 %. Los tres compuestos disminuyeron la población de formas tripomastigote con respecto al control positivo en el momento en que el parásito alcanza su máximo de crecimiento (22-24 días después de la infección). El día 40 después de la

infección, se observó una importante reducción de la parasitemia en los grupos de animales tratados con cada uno de los tres complejos en estudio (figura 7.8), siendo dicha reducción (26-61%) mucho mayor que en el caso de los animales tratados con BNZ (14 %). Los niveles de parasitemia observados para los compuestos ensayados están de acuerdo con su comportamiento observado *in vitro*, mostrando una actividad **CuHmtpOn** > **CuHmtpO1** > **CoHmtpO**. No se observaron signos de toxicidad en los animales durante el tratamiento con los compuestos.

Estos resultados son bastante satisfactorios y demuestran que los tres complejos superan con creces al fármaco BNZ. Sin embargo, ninguno de los compuestos eliminó totalmente las formas tripomastigote presentes en el torrente sanguíneo dentro de este período. Pasado dicho período, los parásitos se transmiten a los distintos órganos vitales (especialmente, al hígado). También hay que decir que no se puede relacionar claramente el número de parásitos remanentes con el estado crónico de la enfermedad y su protección frente a las alteraciones del corazón características de la infección con *T. cruzi*.

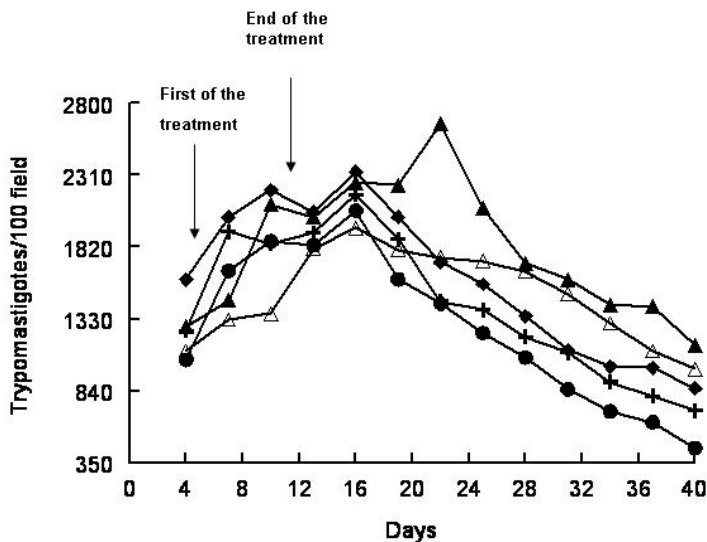


Figura 7.8. Parasitemia en el modelo murino de la etapa aguda de la enfermedad de Chagas: Control (▲) y con dosis de 5 mg/Kg of: BNZ (◆); CuHmtpO1(●); CuHmtpOn (△); CoHmtpO (+).

7.6. Estudios sobre el mecanismo de acción de los compuestos

Con el fin de confirmar o excluir posibles mecanismos de acción de los tres compuestos ensayados *in vivo* sobre las formas tripomastigote del parásito, se estudió su efecto en el metabolismo energético y las alteraciones a nivel estructural que provocan en los parásitos.

7.6.1. Excreción de metabolitos

T. cruzi, al igual que otros tripanosomátidos, consume grandes cantidades de glucosa y, hasta el momento, se sabe que no puede degradarla completamente (a CO₂) en condiciones aeróbicas, excretando al medio una gran parte del esqueleto carbonado de aquélla en forma de metabolitos fermentados. Mediante estudios de ¹H-RMN, hemos determinado cuáles son los metabolitos excretados y su proporción en el cultivo *in vitro* del parásito. En nuestros estudios con *T. cruzi*, los metabolitos mayoritarios excretados son acetato y succinato, y en una menor proporción, *L*-alanina. Los espectros ¹H-RMN de las disoluciones de los cultivos tratados con los compuestos **CoHmtpO**, **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn** por separado revelan que únicamente **CuHmtpOn** altera la excreción de metabolitos. Cuando las formas epimastigote de *T. cruzi* se trataron con este compuesto a concentración IC₂₅, la excreción de algunos de los metabolitos (principalmente acetato y succinato) se afecta claramente y en el espectro aparece un nuevo pico identificado como glicerol. Estos resultados indican que el complejo **CuHmtpOn** parece inhibir a las enzimas glicosomales que forman piruvato, formándose en su lugar glicerol.

7.6.2. Alteraciones ultraestructurales

Mediante la técnica de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) pudieron observarse las alteraciones estructurales producidas en las células epimastigote de *T. cruzi* por la acción de los compuestos **CoHmtpO**, **CuHmtpO1** y **CuHmtpOn**. Tal y como puede apreciarse en la figura 7.9, el complejo **CuHmtpO1** provoca las alteraciones más profundas en las células del parásito, confiriéndoles un aspecto electrodenso e irreconocible y sin diferenciación estructural. El complejo **CuHmtpOn** produce una reducción del tamaño de los parásitos y la formación de numerosas vacuolas, mientras

que el compuesto **CoHmtpO** causa la rotura de la mayor parte de las células, dejando algunas de ellas con un aspecto alargado y muy electrodenso.

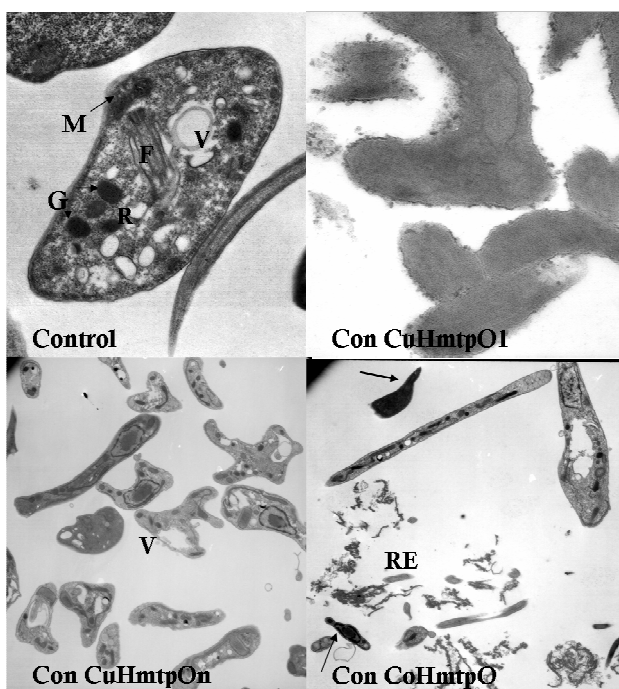


Figura 7.9. Alteraciones ultraestructurales en MET de *T. cruzi* control y tratado con los complejos **CuHmtpO1**, **CuHmtpOn** y **CoHmtpO**. En los epimastigotes control se indican sus estructuras más características: mitocondria (M), flagelo (F), glicosomas (G) y reservosomas (R).

Los resultados de los ensayos *in vivo* con los complejos **CuHmtpO1**, **CuHmtpOn** y **CoHmtpO**, revelan la extraordinaria actividad antiproliferativa de estos compuestos frente a *T. cruzi* en organismos vivos, sin que se hayan detectado hasta el momento efectos negativos en los mismos. Su efectividad llega a ser hasta cuatro veces superior a la del fármaco de referencia, el benznidazol. Por otra parte, los estudios de RMN indican que sólo uno de estos compuestos, **CuHmtpOn**, afecta al metabolismo energético de estos parásitos a nivel de la degradación de glucosa, mientras que todos ellos provocan

alteraciones ultraestructurales de mayor o menor grado sobre las células epimastigote de *T.cruzi*.

CAPÍTULO 8

PERSPECTIVAS

Aunque no es habitual dedicar un capítulo para exponer las perspectivas de futuro del trabajo llevado a cabo en una Tesis Doctoral, en este caso lo hemos considerado adecuado debido al extenso campo de estudio que se ha ido vislumbrando durante el desarrollo de nuestra investigación. Por este motivo, hemos incluido un breve avance de los primeros resultados obtenidos.

La gran variedad estructural que han mostrado los compuestos estudiados y sus diversas propiedades, que en algunos casos han resultado ser bastante interesantes, no sólo nos animan a continuar con el estudio de la química de coordinación de derivados triazolopirimidínicos sino que nos abren nuevos horizontes en cuanto a aplicaciones se refiere. Recientemente, hemos comenzado a dirigir nuestros esfuerzos hacia dos nuevos objetivos claramente definidos, motivados por el creciente interés e importancia que sus respectivos campos suscitan en la actualidad:

1. Síntesis de nuevos complejos de Pd(II) y Pt(II) con potencial actividad antitumoral.
2. Diseño de nuevos complejos homo- y heteronucleares con propiedades fotoluminiscentes basados en lantánidos, y determinación de dichas propiedades en los complejos de Zn(II), Cd(II) y Ln(III) descritos en este trabajo.

8.1. Complejos de Pd(II) y Pt(II) con potencial actividad antitumoral

Actualmente, estamos sintetizando complejos de Pt(II) y Pd(II) con derivados 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidínicos, con el fin de estudiar posteriormente su actividad antiproliferativa frente a diversas líneas tumorales. Algunos complejos de este tipo que contienen los derivados triazolopirimidínicos HmtpO, dmtp, tp y dbtp, han sido

publicados con anterioridad.⁹⁶ Uno de estos complejos, el *cis*-[PtCl₂(HmtpO)₂] \cdot 2H₂O, ha mostrado una actividad significativa frente a las líneas de cáncer de mama MDF-7 y de cáncer de ovarios A121.⁹⁷

En los estudios que estamos llevando a cabo actualmente, utilizamos el derivado atp, cuya extraordinaria analogía con la base púrica adenina y la versatilidad coordinante que ha puesto de manifiesto, lo hacen especialmente atractivo para la obtención de nuevos compuestos basados en Pd(II) y Pt(II) con potencial actividad antitumoral.

Como resultado de los estudios realizados hasta el momento, hemos obtenido el complejo [Pt(7atp)₂(en)](NO₃)₂ (**Pt7atp-en**). Para la preparación de este compuesto, se añadieron 2 mmol de AgNO₃ (0.3397 g) sobre 20 mL de una disolución acuosa de [Pt(en)Cl₂] (1 mmol, 0.3261 g), y la mezcla se agitó a 60 °C durante 2 horas. Después, se enfrió hasta 0 °C y se eliminó por filtración el precipitado blanco de AgCl, quedando una disolución incolora. Sobre esta disolución, se adicionaron 10 mL de una disolución acuosa de 7atp (2 mmol, 0.2703 g) y se agitó a 40 °C durante 2 horas. Tras una semana reposando a temperatura ambiente, se aislaron de la disolución amarillenta cristales aciculares amarillos del complejo **Pt7atp-en**, aptos para su análisis por difracción de rayos X en monocristal. En la tabla 8.1, se recogen los datos de la resolución y refinamiento de la estructura de este compuesto.

⁹⁶ (a) Lakomska, I.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Shen, W.; Reedijk, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 10736. (b) Ruiz, J.; Villa, M.D.; Cutillas, N.; López, G.; de Haro, C.; Bautista, D.; Moreno, V.; Valencia, L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4490. (c) Lakomska, I. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 669. (d) Lakomska, I.; Wojtczak, A.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; Szlyk, E. *Polyhedron* **2008**, *27*, 2765. (e) Lakomska, I.; Szlyk, E.; Sitkowski, J.; Kozerski, L.; Wietrzyk, J.; Pelczynska, M.; Nasulewicz, A.; Opolski, A. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 167. (f) Akdi, K.; Vilaplana, R.A.; Kamah, S.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; González-Vilchez, F. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *90*, 51.

⁹⁷ Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; Romero, M.A.; Vilaplana, R.; Gonzalez-Vilchez, F.; Faure, R. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 332.

Tabla 8.1. Datos cristalográficos del complejo **Pt7atp-en**.

	Pt7atp-en
Fórmula	C ₁₂ H ₁₈ N ₁₄ O ₆ Pt
<i>M_r</i> (g mol ⁻¹)	649.49
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> (Å)	22.924(5)
<i>b</i> (Å)	8.997(5)
<i>c</i> (Å)	9.589(5)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1977.70(16)
<i>Z</i>	4
ρ_{cal} (g cm ⁻³)	2.181
Color	Amarillo claro
<i>T</i> (K)	293(2)
μ (mm ⁻¹)	7.164
Rango θ (°)	1.78 - 28.13
Reflex. Medidas	21070
<i>R</i> (<i>int</i>)	0.0299
GOF en <i>F</i> ²	1.055
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0224
w <i>R</i> (<i>F</i> ²) [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0480

La estructura del complejo **Pt7atp-en** consiste en especies mononucleares catiónicas (figura 8.1) que compensan su carga con aniones nitrato. En estas especies complejas, el ión Pt(II) presenta un entorno de coordinación PtN₄ con geometría plano-cuadrada con un ángulo de torsión de 5.58°. La esfera de coordinación está constituida por dos ligandos 7atp N³-monodentados y una molécula de etilendiamina interaccionando en forma N,N'-quelato. Un eje binario que pasa por el ión Pt(II) relaciona simétricamente las dos mitades del complejo. Los anillos de los ligandos 7atp definen un ángulo diedro de 75.51°. En la tabla 8.2, se indican las distancias y los ángulos de enlace más relevantes de la estructura de este compuesto.

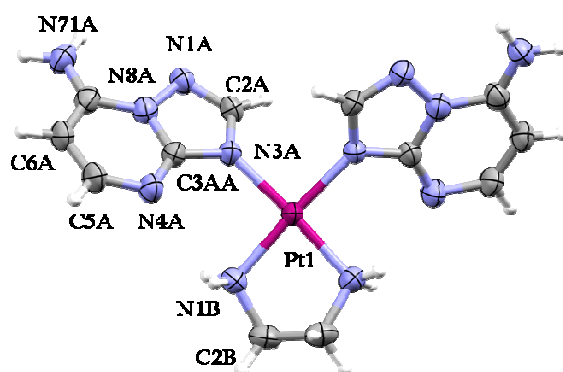


Figura 8.1. Entorno de coordinación del ión Pt(II) en el complejo *Pt7atp-en* (elipsoides al 50% de probabilidad).

Los aniones nitrato quedan fuera de la esfera de coordinación y juegan un papel fundamental en la estabilización de la estructura cristalina ya que, mediante la formación de enlaces de hidrógeno a través de sus tres átomos de oxígeno, conectan unos monómeros con otros originando redes bidimensionales como la que aparece en la figura 8.2.

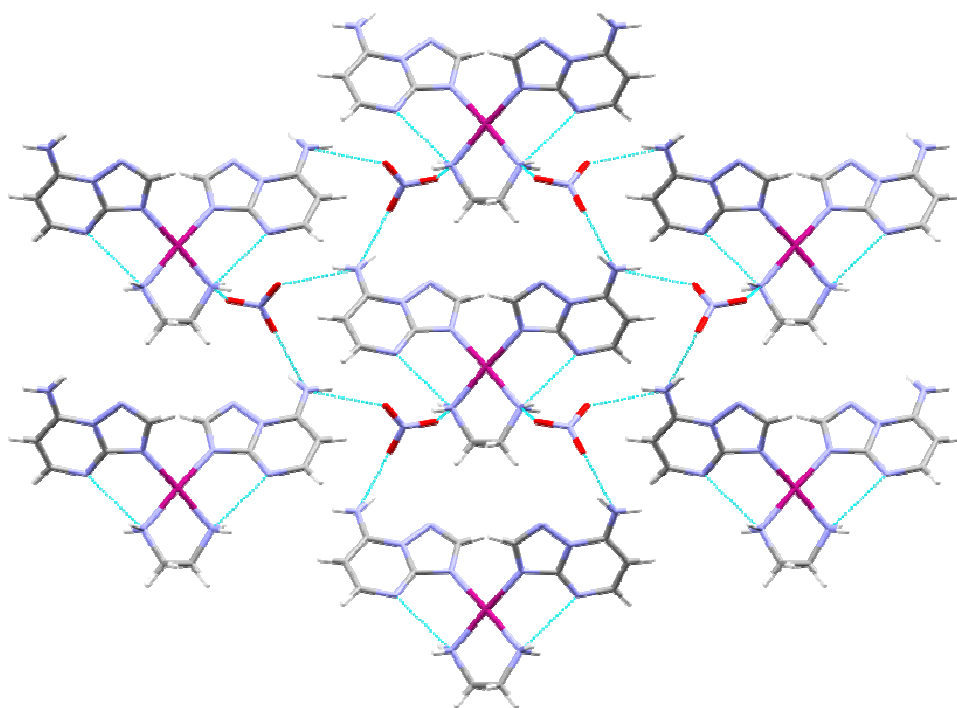


Figura 8.2. Red 2D de enlaces de hidrógeno en el plano (001) del complejo *Pt7atp-en*. Los aniones nitrato actúan como elementos de unión de unos monómeros con otros.

Tabla 8.2. Distancias y ángulos de enlace más relevantes de la estructura del complejo *Pt7atp-en*.

	Pt7atp-en
Distancias (Å)	
Pt1-N3A	2.020(3)
Pt1-N1B	2.036(3)
Ángulos (°)	
N3A-Pt1-N3A	91.14(16)
N3A-Pt1-N1B	92.90(13)
N1B-Pt1-N1B	83.32(18)
N3A-Pt1-N1B	174.47(12)
Enlaces de H (Å)	
N1B...N4A	3.018
N1B...O3C	2.999
N71A...O2C	3.010
N71A...O4C	2.982

Actualmente, se está complementando la caracterización estructural de este complejo mediante diversas técnicas espectroscópicas, térmicas, etc., de igual modo que se ha hecho con el resto de compuestos descritos en este trabajo. Asimismo, como se indicó al inicio del capítulo, nos planteamos posteriormente evaluar la actividad antiproliferativa de cada uno de los complejos que se obtengan con Pd(II) y Pt(II).

8.2. Diseño de nuevos complejos de iones lantánidos con propiedades fotoluminiscentes

En los últimos años, el diseño y estudio de sistemas supramoleculares basados en complejos metálicos que manifiesten propiedades luminiscentes ha experimentado un enorme desarrollo llegando a convertirse en uno de los *hot-topics* de la química supramolecular. El interés de este campo no sólo se encuentra en el desarrollo de sensores químicos luminiscentes, sino que este fenómeno puede emplearse también para estudiar la formación, propiedades físicas y organización supramolecular de los complejos metálicos.⁹⁸ Dentro de este área de investigación, especialmente en fotoluminiscencia, es muy frecuente la utilización de iones lantánidos. Esta familia de iones *f* posee estados excitados con largos tiempos de vida media pero no es fácil que estos iones se exciten directamente (transiciones *ff* prohibidas por la regla de Laporte), y por tanto, requieren de moléculas *antena* adecuadas para que, a través de ellas, pueblen sus estados excitados emitiendo después a longitudes de onda mayores que entren dentro de la región visible ó infrarrojo cercano (figura 8.3).

⁹⁸ dos Santos, C.M.G.; Harte, A.J.; Quinn, S.J.; Gunnlaugsson, T. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2512.

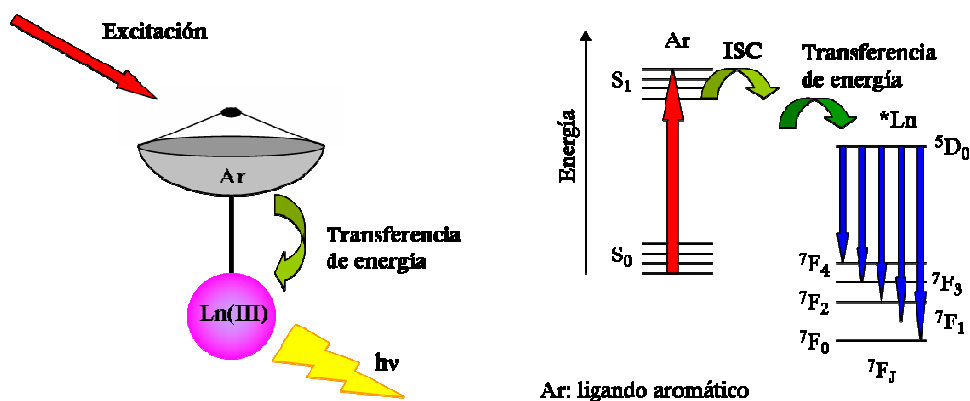


Figura 8.3. A la izquierda, excitación indirecta (“sensibilización”) del ión lantánido a través de la excitación de la molécula antena seguida de la transferencia de energía al ión lantánido, produciéndose como consecuencia la emisión de radiación por parte del lantánido. A la derecha, diagrama de Jablonski que ilustra la “sensibilización” del ión lantánido (se omiten otros posibles mecanismos de desactivación).

Las moléculas con capacidad para actuar como antenas sensoras de radiación suelen ser sistemas aromáticos conjugados que absorben fuertemente en la región UV (transiciones $\pi-\pi^*$). Teniendo en cuenta esto, el sistema bicíclico conjugado de los derivados 1,2,4-triazolopirimidínicos convierte a estas moléculas *a priori* en ligandos adecuados para “sensibilizar” iones lantánidos (actuar como antenas), y en general, para obtener sistemas luminiscentes con cualquier ión metálico. En este sentido, en primer lugar, hemos estudiado las características luminiscentes de los ligandos triazolopirimidínicos libres y, posteriormente, las de los complejos con iones lantánidos descritos en el capítulo 3 de esta memoria. Cabe mencionar que no existen precedentes en bibliografía acerca de este tipo de estudios sobre derivados triazolopirimidínicos ni sobre sus complejos metálicos.

De los cinco ligandos estudiados, sólo dos de ellos (dntp y HntpO) presentan luminiscencia en fase sólida cuando se excitan a 306 y 318 nm, respectivamente, aunque no emiten en la zona visible sino en el ultravioleta cercano (350 y 362 nm, respectivamente, figura 8.4). Las propiedades luminiscentes mostradas por estos dos ligandos podrían trasladarse a los complejos que éstos forman, especialmente con iones d^{10} , y probablemente se verían afectadas por la coordinación al ión metálico. Esto

permitiría determinar en qué casos se encuentra el ligando interaccionando con el metal, tanto en sólido como en disolución, y en este último caso, podría estudiarse la descomposición del complejo en el medio en que se halla disuelto.

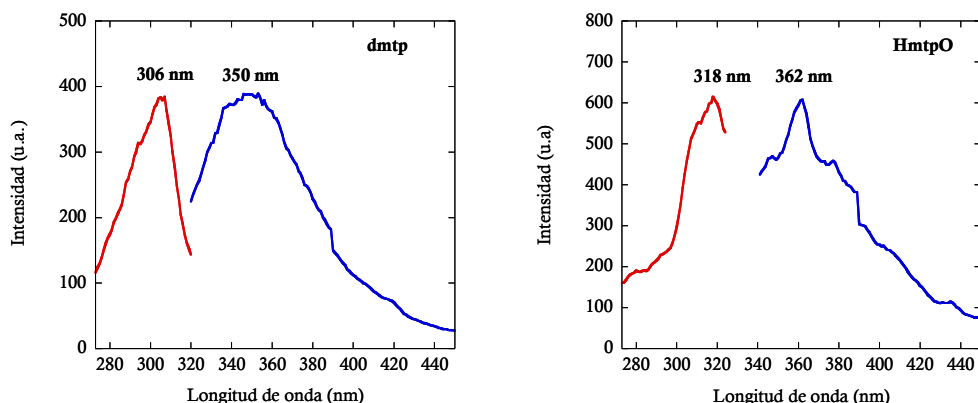


Figura 8.4. Espectros en fase sólida de excitación (en rojo) y de emisión (en azul) de los ligandos *dmtp* y *HmtpO*.

Para estudiar la luminiscencia de complejos metálicos que contienen 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pirimidinas, hemos comenzado por la serie isoestructural de complejos lantánidos **LnmtpO** con el fin de estudiar el espectro de emisión y observar si se produce efecto antena o si, por el contrario, se desactiva la transferencia de energía ligando-metal o dicha energía se disipa mediante procesos de relajación no radiativos.

En los casos de los compuestos de Nd(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III) y Er(III) no se ha observado fluorescencia; sin embargo, sí se observa este fenómeno en los complejos **LamtpO** y **TbmtpO**. Cuando **LamtpO** se excita a 308 nm, emite con un espectro similar al del ligando *HmtpO* libre, aunque varía ligeramente de éste porque en el complejo dicho ligando se encuentra en forma aniónica (*mtpO*⁻) y coordinado (figura 8.5, izquierda). Este hecho indica que no se ha producido una transferencia efectiva de energía del ligando hacia el lantánido, y por tanto, observamos únicamente la excitación y emisión del propio ligando *mtpO*⁻, que podría estar ligeramente influida por la coordinación al ión lantánido. Por otra parte, en el caso de **TbmtpO** nos encontramos con un ilustrativo ejemplo del efecto antena mencionado anteriormente. En la figura 8.5 (derecha), observamos que el espectro de excitación del complejo es similar al del ligando *mtpO*⁻, mientras que la

emisión presenta el perfil característico del ión Tb(III). Además, tal y como se puede ver en la figura 8.6, bajo una lámpara de luz UV ($\lambda = 365$ nm) puede observarse dicha emisión fluorescente en el visible, con un color amarillo verdoso.

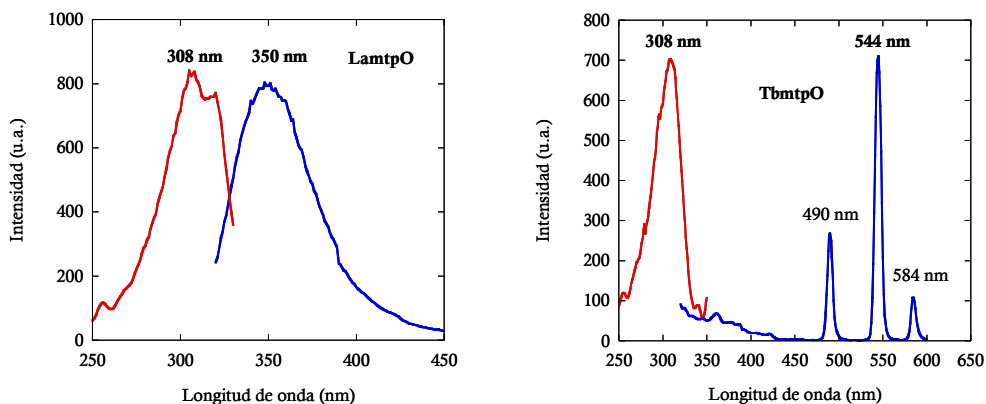


Figura 8.5. Espectros en fase sólida de excitación (en rojo) y emisión (en azul) de los complejos *LamtpO* y *TbmtpO*.

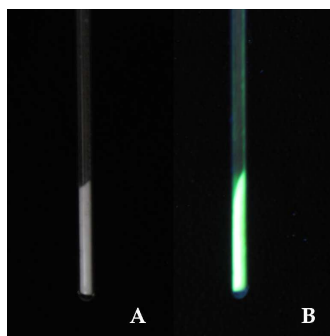


Figura 8.6. Tubo que contiene complejo *TbmtpO* en estado sólido (A) y la emisión fluorescente de dicho complejo excitado con una radiación de 365 nm (B).

Estos resultados preliminares son, sin duda, bastante prometedores ya que demuestran la potencial capacidad de algunos derivados triazolopirimidínicos para conferir propiedades fotoluminiscentes a los complejos metálicos que forman, así como para sensibilizar iones lantánidos a través del efecto antena. De este modo, estos ligandos bicíclicos nos abren el camino hacia el diseño de nuevos complejos metálicos homo- y

heteronucleares fotoluminiscentes basados en metales de transición y en lantánidos.⁹⁹ Asimismo, se hace absolutamente necesario analizar las características luminiscentes de todos los complejos descritos en este trabajo de Tesis Doctoral.

⁹⁹ Chen, F-F.; Chen, Z-Q.; Bian, Z-Q.; Huang, C-H. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 991.

CONCLUSIONS

Within this PhD Thesis, it has been extensively discussed the results obtained from the study of the interaction of several metal ions with the following five 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine derivatives: 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (tp), 5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (dmtp), 7-hydroxi-5-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (HmtpO), 5-hydroxi-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (5HtpO) and 7-amino-1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine (7atp).

In the same way, we have also studied the influence of several types of auxiliary ligands, which can act as spacers in these metal-ligand interactions. This synthetic strategy has given rise to a range of complexes possessing a wide structural and dimensional variety of complexes. In some cases, these metal-organic systems show striking features for complexes based on 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines.

As a result of our research effort, 72 new metal complexes have been isolated as single-crystals, and their crystal structures have been solved by X-ray diffraction. This characterisation has been complemented by spectroscopic and magnetic techniques, and thermal analysis. Finally, we have determined the biological activity against several trypanosomatid parasites in a great part of those isolated compounds.

All the results described in this PhD Thesis lead to the following conclusions:

1. The triazolopyrimidine derivative 7atp has been characterised for the first time by using several instrumental techniques (IR, UV-Vis, TG and DSC, single-crystal XRD, ^1H and ^{13}C NMR and mass spectrometry). Moreover, the crystal structure and the IR spectrum of this ligand have been calculated by theoretical DFT methods, being in agreement with experimental data. Theoretical studies point H-bonds formation as the responsible for the slight angle distortion formed by amine group and pyrimidine ring. Furthermore, we could assign the IR bands in the 7atp ligand spectrum through DFT calculations of the IR frequencies.
2. Previous theoretical studies on tp, dmtp, HmtpO and 5HtpO ligands, as well as DFT calculations on molecular electrostatic potential surface on 7atp ligand which have been carried out in the present Thesis, reveal that all these ligands display a

coordination behaviour that is somewhat predictable. According to theoretical calculations, the coordination preference sites follow the general trend $N3 \geq N4 > N1$. Experimental results are in agreement with the predicted behaviour by theoretical methods, pointing at N3-monodentate mode as the most frequent, followed by the N3,N4-bidentate and N1,N3-bidentate bridging modes.

3. The five 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidine ligands have certainly proved to be versatile and suitable building-blocks for the synthesis of novel metal-organic multidimensional systems which show, in some cases, novel and striking structural features.
4. The structures of the 30 complexes obtained in absence of an auxiliary ligand reveal a clear influence of the metal ion nature on the coordination mode of the triazolopyrimidine ligand.
5. The divalent transition ions Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} lead to the monodentate coordination of tp, dmtp and 7atp ligands through N3, giving rise to mononuclear complexes. However, there is one exception where triazolopyrimidine ligand exhibits a bridging coordination through N3 and N4, generating the dinuclear complex **Cu7atp**. In this complex, 7atp ligand behaves in a similar way than the nucleobase adenine with the same ion, leading to a dinuclear almost identical species. This fact points out to the mimetic character of this triazolopyrimidine derivative with the nucleobase. On the other hand, HmtpO ligand have displayed an extraordinary versatility in its coordination with divalent transition ions, showing three new coordination modes (N1,O3-quelate, N3,O7-bridge and N1,N3,O7-bridge) and generating multidimensional complexes.
6. Monovalent transition ions Cu^+ and Ag^+ lead to bridging coordination modes, especially through N3 and N4 positions. Therefore, with Ag^+ ions, structural units of $[Ag_2(TP)_2L_x]$ (where TP= triazolopyrimidine ligand, and L=solvent, counterion or triazolopyrimidine ligand) type are generated, with Ag-Ag distances short enough for the interaction between both metal ions. In some cases, the Ag(I) salt counterion plays an essential role in the final structure of the compound by means of: (a) connecting dinuclear units $[Ag_2(TP)_2L_x]$ through counterion skeleton and then, extending the structure in the space, as we can observe in the chain-complex **Agdmtp-Tf**; (b) leading to the triazolopyrimidine coordination through different

positions than N3 and N4. This phenomenon is observed in the polynuclear complex **Agtp-PF₆**, where tp ligands bind for the first time through their three coordination sites, N1, N3 and N4. In this way, a tridimensional framework is generated with large-diameter channels (aprox. 11 Å). On the other hand, two bidimensional complexes containing tp ligand and iodide, and showing different topologies and coordination modes, were obtained when Cu(I) ion was used.

7. Trivalent lanthanide ions La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ and Er³⁺ lead to a monodentate coordination of the HmtpO ligand through its oxygen atom (O71), generating mononuclear and isostructural neutral complexes of the general formula [Ln(mtpO)₃(H₂O)₆], where HmtpO ligand is deprotonated. It should be highlighted that these compounds are the first lanthanide complexes ever synthesised containing triazolopyrimidine ligands.
8. Using N-donor auxiliary ligands (tn, bpym and 47phen), dicarboxylate (ox²⁻, mal²⁻ and suc²⁻) and pseudohalide (NCO⁻, NCS⁻ y N₃⁻), we succed in increasing the structural variety and, in many cases, the dimensionality of the complexes based on 1,2,4-triazolo[1,5-*a*]pyrimidines. The presence of these ligands modified the crystal packing and the supramolecular structure of all the studied complexes compared to those not containing auxiliary ligands. In some cases, the coordination behaviour of the triazolopyrimidine ligands was also affected.
9. In general, N-donor auxiliary ligands do not influence the coordination behaviour of triazolopyrimidine ligands, since the latter ones still coordinate in its usual N3-monodentate way. However, two exceptions were observed: the polynuclear chain **Zn7atp-tn**, where the 7atp ligand is deprotonated and acts in a N1, N4 and N71 bridging mode, and the dinuclear complex **Cu7atp-47phen**, where the 7atp ligand displays a N3,N4-bridging mode, resulting in a dimeric entity similar to its **Cu7atp** analog. The bpym ligand is the only N-donor type ligand, which, in some cases, acts as an intermetallic spacer, giving rise to dinuclear or chain structures.
10. When dicarboxylate anions were used as auxiliary ligands, metal complexes displayed a wide structural variety, ranging from mononuclear and dinuclear entities to 1D chains, 2D layered compounds and even 3D networks. In most cases, dicarboxylate ligand acts as an intermetallic spacer sharing this role with the triazolopyrimidine ligand. This behaviour have been observed in **MnmtpO-ox**,

Mn7atp-mal, **Zn7atp-mal**, **Cu5tpO-Hsuc** and **Cd5HtpO-suc** complexes. A special case is $[\text{Cu}(\text{ox})_2] \cdot 2(7\text{Hatp}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where the 7atp ligand is protonated on N4 even at basic pH value, consequently avoiding its coordination to the Cu(II) ion. This fact is probably due to the formation of a highly stable supramolecular layer generated by hydrogen bonds. In general, we can not establish a correlation between the presence of a concrete dicarboxylate ligand and the coordination behaviour of the triazolopyrimidine ligands. However, it should be noted that, while tp and dmtp always interact through their N3 position generating monomers, in the case of HmtpO, 5HtpO and 7atp a wider coordination modes variety is exhibited, generating mono-, di- and polynuclear species.

11. In the case of pseudohalide anions, in spite of their high capability to act as intermetallic bridges, they only behave in this way in the isostructural complexes, **Cdtp-NCO** and **Cdtp-N₃**. In all cases, the three pseudohalide aniones coordinate through their nitrogen atom and, in the most of the complexes, triazolopyrimidine ligands display their usual coordination N3-monodentate mode. However, we found three exceptions in the isostructural chain compounds **Cotp-NCS** y **Nitp-NCS**, and the layered complex **Cdtp-NCS**, where tp ligand acts as intermetallic bridge through N1 and N3. Therefore, the influence of the triazolopyrimidine ligands on the coordination mode of pseudohalide anions is more evident than the reverse situation. This influence may be due to electronic effects.
12. Most paramagnetic di- and polynuclear complexes displayed antiferromagnetic interactions between their metal centers. It should be highlighted the strong coupling observed in the **Cu5tpO-Hsuc** complex ($J = -224.6 \text{ cm}^{-1}$). On the contrary, **CuHmtpOn** and **Cu5HtpO-mal** complexes show weak ferromagnetic interactions ($J = +0.06$ y 2.60 cm^{-1} , respectively).
13. The biological *in vitro* activity has been assayed for a great part of the metal complexes and for the five triazolopyrimidine ligands, which are described in this PhD Thesis, against three trypanosomatid parasites: *Leishmania infantum*, *Leishmania braziliensis* y *Trypanosoma cruzi*. For some of the most active complexes, *in vivo* activity was also studied against *Trypanosoma cruzi*. The results have been really promising for a great part of the assayed complexes, especially for **CoHmtpO**, **CuHmtpO1**, **CuHmtpOn**, **Codmtp**, **Nidmtp**, **EumtpO**, **TbmtpO**,

ErmtpO, **Codmtp-mal**, **Codmtp-suc**, and **Cotp-NCS**, which show a much higher biological activity (over 1000 times) than the commonly used drugs for the treatment of these diseases: Glucantime[®] for leishmaniasis, and benznidazole for Chagas's disease. In the same way, most of the assayed compounds show a higher biological activity than the respective triazolopyrimidine ligands, which is indicative of the critical role of metal ions in this activity.

14. Finally, we have obtained some preliminary results dealing with the synthesis of new Pd(II) and Pt(II) complexes with potential antitumoral activity, and the design of novel lanthanide complexes with photoluminescent properties. These results are promising and pave the way to a future work.

ANEXOS

ANEXO A: MÉTODOS E INSTRUMENTACIÓN

CÁLCULOS TEÓRICOS

Los cálculos teóricos sobre el ligando 7atp han sido llevados a cabo por el Prof. J.A. Dobado, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada. Para ello se ha utilizado el programa Gaussian 03,¹⁰⁰ empleando métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, en concreto, el funcional híbrido de tres parámetros B3LYP,^{101,102} junto con la función de base doble-zeta, 6-31+G**,¹⁰³ que incluye funciones de polarización y difusas. Así, se realizaron optimizaciones geométricas y se caracterizó la naturaleza de los mínimos mediante el cálculo de frecuencias comprobando que no presentaban frecuencias imaginarias. Los cálculos de potenciales electrostáticos moleculares (MEP),¹⁰⁴ se llevaron a cabo con el programa Gaussian 03,¹⁰⁰ representando los mapas de isosuperficies sobre la densidad electrónica de la molécula.

¹⁰⁰ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, revision B.05; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT*, **2004**.

¹⁰¹ Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993** *98*, 5648.

¹⁰² Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988** *37*, 785.

¹⁰³ Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. *J. Chem. Phys.* **1972** *56*, 2257.

¹⁰⁴ Politzer, P.; Truhlar, D.G. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials* Plenum:New York, 1981.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para la caracterización estructural y la determinación de las propiedades magnéticas y biológicas de los complejos metálicos recogidos en este trabajo de Tesis Doctoral, se han empleado diversas técnicas instrumentales cuyos detalles experimentales se indican a continuación.

▪ Análisis Elemental (AE)

La determinación del contenido porcentual de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre en los compuestos sintetizados se llevó a cabo en un equipo Fisons Carlo Erba EA-1008 CHNS-O utilizándose una microbalanza de precisión Mettler M-3, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

▪ Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Los espectros IR fueron registrados en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Thermo Nicolet IR200, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada. Las muestras se soportaron en pastillas con KBr como medio dispersante.

▪ Termogravimetría (TG)

Los termogramas se registraron en un analizador termogravimétrico Shimadzu TGA-50H acoplado a un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier Thermo Nicolet 550, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Se trabajó en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹. El intervalo de temperatura de medida empleado para todas las muestras estudiadas estuvo comprendido entre 25 y 950 °C. Como instrumento de pesada de muestra se utilizó una microbalanza de precisión Mettler-Toledo AX26 Delta Range.

▪ Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los diagramas DSC se registraron en un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu DSC-50Q de tipo flujo de calor, a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. El intervalo de temperatura de medida empleado para todas las muestras estudiadas estuvo comprendido entre 25 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se utilizó como instrumento de pesada de muestra una microbalanza de precisión Mettler-Toledo AX26 Delta Range.

▪ Espectroscopía de Absorción de UV-Visible

Los espectros electrónicos de UV-Visible en fase sólida (Reflectancia Difusa) se registraron en un espectrofotómetro de absorción ultravioleta, visible e infrarrojo cercano Varian Cary-5E, provisto de un dispositivo *mantis religiosa* para pequeñas cantidades de muestra, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

El espectro de UV-Visible en disolución del ligando *7atp* se registró en un espectrofotómetro Thermo Spectronic Unicam UV 300, en el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

▪ Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

Los espectros se han registrado a temperaturas comprendidas entre 4 y 298 K (en su mayoría a temperatura ambiente) sobre polvo microcristalino, y en algunos casos, en monocristal, aplicando la frecuencia de banda X ($\sim 9.5\text{ GHz}$); en los casos en que se ha requerido mayor resolución para determinar las componentes de g , también se han registrado en banda Q ($\sim 35\text{ GHz}$). Con objeto de obtener con precisión las componentes de g y de la constante de acoplamiento hiperfino A , los espectros RPE se ajustaron con el programa de simulación de espectros WINEPR Simfonia® v.1.25 de Bruker, que trabaja en el segundo orden de la teoría de perturbaciones.

El registro de los espectros RPE en banda X se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker ELEXSYS 500 con una potencia máxima de microondas de 200 mW y equipado con un resonador de *super-high-Q* ER-4123-SHQ. Para los estudios en banda Q, los

espectros RPE se registraron en un sistema Bruker EMX equipado con un resonador ER-510-QT y un criostato de helio líquido ER-4112-HV. El campo magnético se calibró con una sonda de RMN y la frecuencia del interior de la cavidad se determinó con un contador de frecuencia de microondas Hewlett-Packard 5352B. Ambos espectrómetros están localizados en la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco (Bilbao).

▪ Susceptibilidad Magnética

Para las medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los complejos metálicos polinucleares se empleó, en el caso de los compuestos **CoHmtpO**, **CuHmtpO1**, **Cutp-bpym**, **Cu7atp-47phen**, **Mn7atp-mal**, **Cu5HtpO-mal**, **Cu7atp-suc** y **Cu5HtpO-suc**, un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) Quantum Design MPMS XL-5 empleando helio líquido como refrigerante, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. La susceptibilidad magnética se midió en el rango de temperaturas 2-300 K y se aplicó un campo magnético de 1 T para los complejos de Cu(II) y de 0.5 T para el resto. Las medidas de magnetización se llevaron a cabo a 2 K.

Por otro lado, para las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos **CuHmtpOn**, **Cu7atp**, **Cu7atp-ox** y **MnmtpO-ox** se utilizó un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS-7, en la Facultad de Ciencia y Tecnología de la Universidad del País Vasco. Al igual que en el anterior, la susceptibilidad magnética se midió en el rango de temperaturas 2-300 K y se aplicó un campo magnético de 0.1 T en todos los casos. Las medidas de magnetización se llevaron a cabo también a 2 K.

▪ Difracción de Rayos X en Monocristal (DRX). Resolución y refinamiento de las estructuras cristalinas

Todos los compuestos incluidos en esta Tesis Doctoral fueron aislados en forma de monocristal y sus estructuras cristalinas se determinaron mediante la técnica de difracción de rayos X. La mayoría de los compuestos descritos en este trabajo se midieron en un difractómetro Bruker Smart Apex (Mo K α , $\lambda = 0.71073$ Å, monocromador de grafito, detector de área CCD), en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de

Granada. Los cristales se montaron en capilares de vidrio y, en la mayor parte de los casos se midieron a 293 K, aunque en algunos casos se han medido a 100 K. Los compuestos **Agtp-BF₄**, **Agtp-ClO₄**, **Agdmtp-Tf** y **Cutp-I-ACN** se midieron en un difractorómetro Bruker AXS (Mo K α , λ = 0.71073 Å, monocromador de grafito y detector de área CCD), en el Institut für Anorganische und Analytische Chemie de la Universidad de Freiburg (Alemania), y para los complejos **Zn7atp-tn**, **Cutp-I** y **Cu7atp-suc** se utilizó un difractorómetro Bruker X8 Kappa ApexII (Mo K α , λ = 0.71073 Å, monocromador de grafito y detector de área CCD) trabajando a 100 K, en la Unidade de Raios X (RIADT) de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los datos fueron procesados con el programa APEX2,¹⁰⁵ realizando la corrección de absorción con el software SADABS.¹⁰⁶ Las estructuras cristalinas se resolvieron por el método de Patterson o por métodos directos (SIR97)¹⁰⁷, y se refinaron por mínimos cuadrados de matriz completa en F^2 mediante el programa SHELXL-97.¹⁰⁸ Como norma general, todos los átomos excepto los de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. Asimismo, en la mayoría de los casos, los átomos de hidrógeno de los ligandos orgánicos fueron introducidos en posiciones ideales y los de las moléculas de agua localizados en mapas ΔF y refinados fijando la distancia O-H. Para todos los átomos de hidrógeno se fijó un parámetro térmico isotrópico 1.2 veces el de los átomos a los que se encuentran unidos. Los índices $R(F)$ y $wR(F^2)$ calculados para cada estructura, responden a las siguientes expresiones:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \qquad wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF^4}}$$

¹⁰⁵ Bruker Apex2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2004.

¹⁰⁶ Sheldrick, G.M. *SADABS, Program for empirical adsorption correction*; Institute for Inorganic Chemistry, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.

¹⁰⁷ Altomare, A.; Burla, M.C.; Camilla, M.; Cascarano, G.L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G.; Spagna, R.J. *Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.

¹⁰⁸ Sheldrick, G. M. *SHELX 97, Program for crystal structure refinement*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

▪ Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y de ^{13}C (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

Los espectros RMN-1D de ^1H y de ^{13}C del ligando **tp** y de los complejos **Agtp-BF₄**, **Agtp-ClO₄**, **Agdmtp-Tf** y **Cutp-I-ACN** y el espectro RMN-2D heteronuclear C-H del compuesto **Agdmtp-Tf** se registraron en un espectrómetro Bruker Avance DPX 200MHz (200.13 MHz para ^1H y 50.33 MHz para ^{13}C), en el Institut für Anorganische und Analytische Chemie de la Universidad de Freiburg (Alemania). Todas las muestras se disolvieron en CD₃CN.

Los espectros RMN-1D de ^1H y de ^{13}C del resto de complejos de Ag(I) y Cu(I), de los ligandos **dmtp** y **7atp**, **bpym** y **tn**, y de la totalidad de los de Zn(II) y Cd(II) contenidos en esta memoria, se midieron en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, utilizando un espectrómetro Varian Inova 300MHz (300.20 MHz para ^1H y 75.79 MHz para ^{13}C). El espectro bidimensional ^{13}C - ^1H HSQC del ligando **7atp** se registró a 500 MHz para ^1H y 125 MHz para ^{13}C . Como disolvente para todos estos compuestos se empleó dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-*d*₆). Las señales del disolvente se utilizaron como referencia interna.

▪ Espectrometría de Masas de Baja Resolución (EM)

El espectro de masas del ligando **7atp** se registró en un espectrómetro de masas de cuadrupolo Platform II (Waters Instruments, Manchester UK), equipado con una sonda de sólidos para la introducción de la muestra y una fuente de impacto electrónico a 70 eV para la ionización de la muestra.

▪ Espectrofluorimetría en Fase Sólida

Se evaluó la luminiscencia de los cinco derivados triazolopirimidínicos estudiados en esta memoria (**tp**, **dmtp**, **HmtpO**, **5HtpO** y **7atp**) y de los complejos lantánidos **LnmtpO**. Para ello, se registraron sus espectros de excitación y emisión UV-Vis en un espectrofluorímetro Varian Cary-ECLIPSE, equipado con una lámpara de descarga de Xe (pico de potencia 75 kW), monocromadores Czerny-Turner y un tubo fotomultiplicador R-928 sensible al rojo (incluso 900 nm) con voltaje controlado manual o automáticamente mediante el programa Cary Eclipse. El voltaje empleado en el detector fue de 600 V para

el ligando dmtp y los complejos **LnmtpO**, y 700 V para los ligandos **tp**, **HmtpO**, **5HtpO** y **7atp**, y las rendijas de excitación y de emisión se fijaron en 5 nm, en todos los casos. Las muestras se soportaron en un accesorio del instrumento preparado para la medida de muestras sólidas.

ENSAYOS BIOLÓGICOS

Los ensayos biológicos de los compuestos estudiados dentro de esta Tesis Doctoral han sido llevados a cabo por el grupo de investigación del Prof. M. Sánchez-Moreno, en el Departamento de Parasitología de la Universidad de Granada. La metodología empleada en cada una de las etapas se detalla a continuación.

Cultivo de los parásitos

Las cepas de *L. infantum* (MCAN/ES/2001/UCM-10) y de *L. braziliensis* (MHOM/BR /1975/M2904) se cultivaron *in vitro* en medio MTL con un 10% de suero fetal bovino inactivado y se mantuvo en atmósfera de aire a 28°C, en frascos Roux de 75 cm² de superficie, de acuerdo con la metodología descrita por González y col.¹⁰⁹

La cepa Maracay de *T. cruzi* se aisló en el Instituto de Malariología y Salud Ambiental, en Maracay (Venezuela). Las formas epimastigote se cultivaron en medio blood-agar NNN (Novy-Nicolle-McNeal) complementado con Minimal Essential Medium (MEM) y un 20% de suero fetal bovino inactivado. Después, se realizaron varios pases en un cultivo monofásico (MTL), siguiendo el método de Luque y col.¹¹⁰

Determinación de la actividad antiproliferativa *in vitro*

Para obtener la suspensión de cada parásito para el ensayo, el cultivo correspondiente (en la fase exponencial de crecimiento) se concentró por centrifugación a

¹⁰⁹ González, P; Marín, C.; Rodríguez-González, I.; Hitos, A.; Rosales, M. J.; Reina, M.; Díaz, J. G., González-Coloma, A.; Sánchez-Moreno, M. *Int J Antimicrob Agents* **2005**, *25*, 136.

¹¹⁰ Luque, F.; Fernández-Ramos, C.; Entrala, E.; Rosales, M.J.; Navarro, J.A.R.; Romero, M.A.; Salas-Peregrín, J.M.; Sánchez-Moreno, M., *Comp. Biochem. Physiol.* **2000**, *126*, 39.

1000g durante 10 min. y se contó el número de parásitos en una cámara de Neubauer. En frascos Roux de 75 cm² de superficie y con pocillos de fondo redondo, se distribuyó el medio de cultivo con el parásito correspondiente en alícuotas de 2 x 10⁶ parásitos/mL, y los compuestos y fármacos de referencia fueron añadidos en las concentraciones finales anteriormente indicadas. En cada placa, se preparó también un blanco (sólo medio de cultivo) y un control (medio de cultivo con el parásito y DMSO al 0.01 %), y para cada ensayo se efectuaron un mínimo de tres réplicas para determinar la repetibilidad de la medida. Cada placa de ensayo se incubó a 28°C durante 72 h y la actividad antiproliferativa de cada compuesto a las concentraciones de ensayo frente a las formas promastigote de *L. infantum* y *L. braziliensis* y frente a las formas epimastigote y tripomastigote de *T. cruzi*, se evaluó tras 24, 48 y 72 h, mediante recuento en una cámara de Neubauer. La actividad inhibidora de cada compuesto se expresa como concentración de inhibición al 50% (IC₅₀) que, como su nombre indica, es la concentración que se requiere para producir una inhibición del 50% en el crecimiento del parásito. Se calcula por regresión lineal de los porcentajes de inhibición (K_c) medios de los diferentes períodos de tiempo frente a las concentraciones ensayadas. Para calcular los porcentajes de inhibición se ha empleado la siguiente fórmula:

$$K_c (\%) = \left(\frac{N_{\text{control}} - N_{\text{comp}}}{N_{\text{control}}} \right) \cdot 100$$

donde N_{control} es el número de parásitos por mL en los pocillos control, y N_{comp} es el número de parásitos por mL en los pocillos de cada compuesto para cada concentración ensayada.

Cultivo celular y medidas de citotoxicidad

Los macrófagos (línea 7743-A) se mantienen en el laboratorio por criopreservación en nitrógeno líquido y pases sucesivos en medio RPMI. Las células Vero se cultivaron en MEM complementado con un 10% de suero fetal bovino inactivado y ajustado a pH 7.2, en atmósfera humidificada (95% aire - 5% CO₂) a 37°C durante dos días.

Para los ensayos de citotoxicidad, se centrifugó el medio con las células, y después el medio se sustituyó por uno fresco (disolución Hank para macrófagos y MEM para Vero). Esta suspensión se distribuyó en frascos Roux de plástico de 24 pocillos de fondo

plano con una concentración final de 10^5 células/mL y se incubó durante 2 días a 37°C en atmósfera húmeda enriquecida con un 5% CO_2 . Posteriormente, las células se infectaron *in vitro* con formas promastigote de *L. infantum* ó de *L. braziliensis* o con formas metacíclicas de *T. cruzi*, según el caso, e inmediatamente después de la infección se sustituyó el medio de cada pocillo por medio fresco con el producto a ensayar (incluido el fármaco de referencia, BNZ) en las concentraciones especificadas anteriormente (100, 50, 25, 10 y 1 μM). En cada placa, se preparó también un control (medio de cultivo con el parásito y DMSO al 0.01 %), y para cada ensayo se efectuaron un mínimo de tres réplicas para determinar la repetibilidad de la medida. Cada placa de ensayo se incubó durante 72 h y, tras 24, 48 y 72 h, se determinó la viabilidad celular utilizando azul tripán. El número de células muertas y el porcentaje de viabilidad se calcularon por comparación con el cultivo control, y el parámetro IC_{50} se calculó por regresión lineal de los porcentajes de inhibición (K_c) medios de los diferentes periodos de tiempo frente a las concentraciones ensayadas.

Ensayos *in vivo* de la actividad tripanocida (sólo *T. cruzi*)

Ratones de 6-8 semanas se infectaron por vía intraperitoneal con una muestra sanguínea con 10^3 parásitos de *T. cruzi* en forma metacíclica. Los animales se dividieron en cuatro grupos de cinco: (a) grupo 1: no infectados ni tratados; (b) grupo 2: infectados pero no tratados; (c) grupo 3: no infectados pero tratados con 1 mg producto por kg de peso por día durante 5 días consecutivos, mediante vía intraperitoneal; y (d) grupo 4: infectados y tratados. Cinco días después de la infección, se confirmó la presencia de parásitos en el torrente sanguíneo mediante el método microhematocrito.

Excreción de metabolitos (sólo *T. cruzi*)

Los cultivos de epimastigotes *T. cruzi* (concentración inicial $5 \cdot 10^5$ células/mL) recibieron la dosis IC_{25} de los compuestos (excepto los cultivos control). Después de incubar durante 72 h a 28°C , las células se centrifugaron y los sobrenadantes se recogieron para determinar los metabolitos excretados mediante $^1\text{H-NMR}$ (en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada). Los desplazamientos químicos

empleados para identificar los metabolitos respectivos están de acuerdo con los descritos por Fernández-Becerra y col.¹¹¹

Alteraciones ultraestructurales (sólo *T. cruzi*)

Los parásitos se cultivaron a una concentración $5 \cdot 10^6$ células/mL en su medio correspondiente, conteniendo cada una la concentración IC_{25} de un determinado compuesto. Tras 72 h, los cultivos se centrifugaron y los precipitados se lavaron en PBS y se fijaron después con 2% (v/v) *p*-formaldehído-glutaraldehído en 0.05 M de tampón cacodilato (pH 7.4) durante 2 h a 4 °C. Los precipitados se prepararon para su medida por microscopía electrónica de transmisión (en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada), siguiendo el método descrito por Luque y col.¹¹⁰

¹¹¹ Fernández-Becerra, C.; Sánchez-Moreno, M.; Osuna, A.; Opperdoes, F.R., *J. Eukaryotic Microbiol.* **1997**, *44*, 523.

ANEXO B: TABLAS DE ACTIVIDAD ANTIPARASITARIA *IN VITRO*

Tabla B.1. (1/2) Valores IC_{50} e IS de actividad antiparasitaria frente a *L. infantum* y *L. braziliensis* y citotoxicidad *in vitro* de todos los compuestos ensayados.

Compuesto	IC ₅₀ (μM)			IS	
	<i>L. inf.</i>	<i>L. braz.</i>	Macróf. 7743-A	<i>L. inf.</i>	<i>L. braz.</i>
Glucantime® (Ref)	18.0	25.6	15.2	0.8	0.6
Tp	42.4	65.4	66.0	1.6	1.0
Dmtp	36.7	71.7	98.7	2.7	1.4
HmtpO	63.4	60.6	99.8	1.6	1.6
5HtpO	42.0	75.0	65.4	1.6	0.9
7atp	56.4	61.8	73.2	1.3	1.2
Fetp	15.9	24.5	253.0	15.9	10.3
Cotp	25.0	27.3	62.0	2.5	2.3
Mndmtp	62.7	< 1	359.6	5.7	359.6
Fedmtp	94.9	25.6	139.5	1.5	5.4
Codmtp	73.0	44.0	> 1000	1000	1000
Nidmtp	27.7	45.1	> 1000	1000	1000
Cudmtp	37.0	< 1	400.0	10.8	400.0
Zndmtp	97.7	35.6	156.4	1.6	4.4
CoHmtpO	29.0	23.5	843.3	29.0	35.9
CuHmtpO1	20.0	22.2	723.9	36.2	32.6
CuHmtpOn	24.4	31.6	945.6	38.7	30.0
Cu7atp	12.2	16.5	27.6	2.3	1.7
Agdmtp-Tf	11.2	26.4	52.2	4.7	2.0
Ag7atp-ClO ₄	18.0	28.0	60.1	3.3	2.1
LamtpO	< 1	< 1	94.4	94.4	94.4
NdmtpO	19.5	21.0	31.0	1.6	1.5
EumtpO	17.2	16.3	> 1000	1000	1000
GdmtpO	19.6	27.8	29.2	1.5	1.0
TbmtpO	26.3	22.4	> 1000	1000	1000
DymtpO	20.0	19.2	241.6	12.1	12.6

Tabla B.1. (2/2) Valores IC_{50} e IS de actividad antiparasitaria frente a *L. infantum* y *L. braziliensis* y citotoxicidad *in vitro* de todos los compuestos ensayados.

Compuesto	IC ₅₀ (μM)			IS	
	<i>L. inf.</i>	<i>L. braz.</i>	Macróf. 7743-A	<i>L. inf.</i>	<i>L. braz.</i>
ErmtpO	< 1	< 1	> 1000	1000	1000
NimtpO-tn	42.0	51.6	693.0	16.5	13.4
CumtpO-tn	40.6	36.6	> 1000	1000	1000
CuHmtpO-tn	17.7	24.8	53.3	3.0	2.1
Cudmtp-tn	38.5	40.1	> 1000	1000	1000
Cutp-bpym	67.1	63.1	76.9	1.1	1.2
Cudmtp-bpym	37.7	40.9	56.5	1.5	1.4
Codmtp-47phen	37.3	49.7	123.5	3.3	2.5
Cu7atp-47phen	24.7	50.2	285.4	11.6	5.7
MnmtpO-ox	60.2	62.0	150.1	2.5	2.4
Cu7atp-ox	81.0	44.6	176.8	2.2	4.0
Cutp-mal	< 1	< 1	50.2	50.2	50.2
Codmtp-mal	299.6	58.6	> 1000	1000	1000
Cu5HtpO-mal	30.7	49.9	210.0	6.8	4.2
Mn7atp-mal	30.8	35.7	12.2	0.4	0.3
Cu7atp-mal	< 1	15.4	173.7	173.7	11.3
Zn7atp-mal	132.9	23.4	316.9	2.4	13.5
Codmtp-suc	29.3	51.7	> 1000	1000	1000
Cu7atp-suc	43.5	34.2	30.0	0.7	0.9
Zntp-NCO	34.7	49.6	156.1	4.5	3.1
Zndmtp-NCO	42.4	158.1	986.5	23.3	6.2
Mntp-NCS	41.2	122.1	61.3	1.5	0.5
Cotp-NCS	63.2	54.9	> 1000	1000	1000
Nitp-NCS	53.3	31.1	169.1	3.2	5.4
Zntp-NCS	76.6	13.4	179.1	2.3	13.4
Mndmtp-NCS	42.7	56.0	189.5	4.4	3.4
Fedmtp-NCS	34.6	68.3	225.8	6.5	3.3
Codmtp-NCS	45.8	91.2	88.9	1.9	1.0
Nidmtp-NCS	65.4	28.0	134.3	2.0	4.8
Zndmtp-NCS	13.7	50.2	66.1	4.8	1.3
Co5HtpO-NCS	61.0	55.1	32.8	0.5	0.6
Co7atp-NCS	13.6	26.1	189.8	13.9	7.3

Tabla B.2. (1/2) Valores IC_{50} e IS de actividad antiparasitaria frente a *T. cruzi* y citotoxicidad in vitro de todos los compuestos ensayados.

Compuesto	IC_{50} (μM)		IS
	<i>T. cruzi</i>	Cél.Vero	
Benznidazol (Ref)	15.8	13.6	0.8
tp	40.6	73.2	1.8
dmtp	48.0	101.2	2.1
HmtpO	49.0	97.8	2.0
5HtpO	39.8	55.6	1.4
7atp	36.4	66.6	1.8
Fetp	26.7	279.6	10.5
Cotp	50.0	33.4	0.7
Mndmtp	20.1	148.3	7.4
Fedmtp	22.6	102.0	4.5
Codmtp	43.2	> 1000	1000
Nidmtp	48.2	> 1000	1000
Cudmtp	25.4	420.4	16.5
Zndmtp	19.2	73.8	3.8
CoHmpO	31.2	316.7	10.1
CuHmtpO1	27.3	579.3	21.2
CuHmtpOn	24.4	295.3	12.1
Cu7atp	12.1	28.7	2.4
Agdmtp-Tf	52.4	72.5	1.4
Ag7atp-ClO₄	19.6	58.0	3.0
LamtpO	< 1	140.8	140.8
NdmtpO	10.0	27.4	2.7
EumtpO	12.5	> 1000	1000
GdmtpO	20.3	27.3	1.3
TbmtpO	17.8	> 1000	1000
DymtpO	19.2	230.6	12.0
ErmtmpO	---	> 1000	1000
NimtpO-tn	74.9	620.0	8.3
CumtpO-tn	11.4	942.5	83.0
CuHmtpO-tn	9.1	43.1	4.7
Cudmtp-tn	15.7	800.3	51.0
Cutp-bpym	21.9	46.0	2.1
Cudmtp-bpym	47.8	48.7	1.0
Codmtp-47phen	42.8	100.3	2.3

Tabla B.2. (2/2) Valores IC_{50} e IS de actividad antiparasitaria frente a *T. cruzi* y citotoxicidad *in vitro* de todos los compuestos ensayados.

Compuesto	IC ₅₀ (μM)		IS
	<i>T. cruzi</i>	Cél. Vero	
Cu7atp-47phen	11.2	192.1	17.2
MnmtpO-ox	39.2	30.0	0.8
Cu7atp-ox	75.9	205.0	2.7
Cutp-mal	< 1	38.1	38.1
Codmtp-mal	55.9	> 1000	1000
Cu5HtpO-mal	27.8	234.5	8.4
Mn7atp-mal	26.4	29.5	1.1
Cu7atp-mal	< 1	167.7	167.7
Zn7atp-mal	30.6	220.9	7.2
Codmtp-suc	13.3	> 1000	1000
Cu7atp-suc	14.5	26.8	1.8
Zntp-NCO	41.2	248.9	6.0
Zndmtp-NCO	1.4	> 1000	1000
Mntp-NCS	37.3	43.1	1.2
Cotp-NCS	73.1	> 1000	1000
Nitp-NCS	6.2	123.6	20.0
Zntp-NCS	30.2	142.6	4.7
Mndmtp-NCS	34.4	230.8	6.7
Fedmtp-NCS	57.9	342.8	5.9
Codmtp-NCS	< 1	78.5	78.5
Nidmtp-NCS	< 1	104.2	104.2
Zndmtp-NCS	30.3	77.8	2.6
Co5HtpO-NCS	8.0	19.2	2.4
Co7atp-NCS	16.1	183.3	11.4