

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ACTIVIDAD  
BIOLÓGICA DE COMPLEJOS TERNARIOS  
MONO Y DINUCLEARES DE LA 7-HIDROXI-5-  
METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA

TESIS DOCTORAL

JORGE ANDRÉS RODRÍGUEZ NAVARRO  
Granada, febrero 1996

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE  
COMPLEJOS TERNARIOS MONO Y DINUCLEARES DE LA  
7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA

JORGE ANDRÉS RODRÍGUEZ NAVARRO  
MEMORIA DE TESIS DOCTORAL

GRANADA, FEBRERO 1996

**ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE  
COMPLEJOS TERNARIOS MONO Y DINUCLEARES DE LA  
7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA**

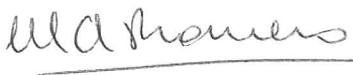
Memoria presentada por el licenciado D. Jorge Andrés Rodríguez Navarro  
para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Granada, 29 de febrero de 1996



Fdo.: D. Jorge Andrés Rodríguez Navarro

Los directores de la Tesis:



Fdo.: Dra. M<sup>a</sup> Angustias Romero Molina,  
Profesora Titular de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada.



Fdo.: Dr. Juan Manuel Salas Peregrín,  
Profesor Titular de Química Inorgánica de  
la Universidad de Granada.

*a mis padres  
a mis familiares  
a Silke*

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar en primer lugar, mi agradecimiento, a la Profesora Dra. María Angustias Romero Molina y al Profesor Dr. Juan Manuel Salas Peregrín, directores de esta tesis, cuya dedicación y sus sinérgicas cualidades en las diferentes fases del trabajo, han hecho posible que éste llegue a buen término.

Al Dr. Miguel Quirós, por su buen saber y valiosa ayuda en muchas de las etapas de este trabajo.

Al Profesor Dr. Bernhard Lippert de la Universidad de Dortmund (Alemania), que primero a través de sus publicaciones y posteriormente, tras integrarme durante tres meses en su grupo de investigación, ha servido de guía en el desarrollo del trabajo realizado con los iones  $Pt^{2+}$  y  $Pd^{2+}$ . Igualmente, mi agradecimiento a los miembros de su grupo, que hicieron cálida la estancia en esas frías tierras.

A Frau Annete Danzmann, por el registro de los espectros de  $^1HRMN$  y su trato siempre amable durante mi estancia en Alemania.

A la Profesora Dr. M<sup>a</sup> Purificación Sánchez, por sus valiosas sugerencias y por ser como es.

A mis padres y familiares, que me han servido de guía, me han animado y dado unos buenos genes para llevar a cabo este trabajo, de una manera imaginativa.

A Silke por su ayuda en la elaboración del resumen en inglés de esta memoria.

Al Profesor Dr. Manuel Sánchez y al Licenciado Francisco Luque, por la realización de los ensayos biológicos frente al parásito *phytomonas* de los complejos presentados en esta memoria.

A los Profesores, Dra. Rosario Vilaplana y Dr. Francisco González Vílchez, por llevar a cabo los ensayos de citotoxicidad de algunos de los complejos de  $Pt(II)$  y  $Pd(II)$ , presentados en esta memoria.

A Abderrahman Rahmani, por su ayuda en la confección de los diagramas de barras y simpatía en estos años.

Al resto de los compañeros del Departamento de Química Inorgánica.

Al Profesor José Molina, del Departamento de Química Orgánica, por su siempre disposición a colaborar en los estudios por Orbitales Moleculares.

A los miembros del Centro de Instrumentación Científica, Alfredo Molina (Análisis Elemental), José Romero (Difracción de Rayos X), M<sup>a</sup> Bendición Funes (Resonancia Spin Electrónico) y M<sup>a</sup> Ester Honorato (Resonancia Magnética Nuclear), Miguel Ángel Salas (Análisis Térmico) y Juan Molins (Espectroscopía de Masas), por su simpatía y colaboración en las distintas técnicas, en las que son especialistas.

Al Prof. Dr. Daniel Martín Ramos, que me inició en el estudio de la Cristalografía Estructural y que me ha sido de una gran utilidad para la realización de este trabajo.

A los Profesores Dr. René Faure de la Universidad Claude Bernard de Lyon y Dr. E. Tiekink de la Universidad de Adelaida, por su colaboración en la resolución de muchas de las estructuras, aquí presentadas.

A Miguel Moreno Carretero, por su colaboración en el registro de los espectros de Reflectancia Difusa.

A la Junta de Andalucía por su ayuda económica a través de una beca de FPD e I, su ayuda económica complementaria para la realización de una estancia corta en Alemania y la financiación a través del grupo nº 3179 "Química de la Coordinación y Análisis Estructural".

A la DGICYT por su ayuda económica, a través de los proyectos, PB91-0734 y PB94-0807-CO2-01.

## ÍNDICE

|   |    |
|---|----|
| <b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL</b> .....  | 1  |
| 1.1. DISEÑO MOLECULAR POR MEDIO DE PROCESOS DE AUTOEN-SAMBLAJE .....                              | 1  |
| 1.2. DERIVADOS TRIAZOLOPIRIMIDÍNICOS .....  | 2  |
| 1.3. LOS DERIVADOS TRIAZOLOPIRIMIDÍNICOS COMO COMPUESTOS MIMÉTICOS DE LAS PURINAS .....           | 3  |
| 1.4. LA 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5A]PIRIMIDINA (Hmtpo) COMO LIGANDO: ANTECEDENTES ..... | 4  |
| 1.5. OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO .....  | 6  |
| 1.6. BIBLIOGRAFÍA .....   | 9  |
| <b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....  | 11 |
| 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS .....   | 11 |
| 2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS .....  | 14 |
| 2.2.1. Complejos de Fe (II) .....   | 14 |
| 2.2.2. Complejos de Co (II) .....   | 15 |
| 2.2.3. Complejos de Ni (II) .....   | 17 |
| 2.2.4. Complejos de Cobre .....   | 21 |
| 2.2.5. Complejos de Zn (II) .....   | 32 |
| 2.2.6. Complejos de Ag (I) .....  | 35 |
| 2.2.7. Complejos de Pd (II) .....   | 38 |
| 2.2.8. Complejos de Pt(II) y heteronucleares  |    |
| Pt(II)-Pd(II) .....   | 42 |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 2.3.      | RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS .....   | 48        |
| 2.4.      | BIBLIOGRAFÍA .....   | 51        |
| <b>3.</b> | <b>ESTUDIO DEL LIGANDO 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA (Hmtpo) .....</b>  | <b>55</b> |
| 3.1.      | NOMENCLATURA .....   | 55        |
| 3.2.      | SÍNTESIS DE LA 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA (Hmtpo) .....  | 55        |
| 3.3.      | CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO Hmtpo .....  | 56        |
| 3.4.      | CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES .....  | 62        |
| 3.5.      | BIBLIOGRAFÍA .....   | 73        |
| <b>4.</b> | <b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS DE LOS IONES Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) Y Zn(II) CON EL LIGANDO Hmtpo</b> | <b>75</b> |
|           | <i>Introducción</i> .....  | 77        |
| 4.1.      | ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO Hmtpo, EN FORMA MOLECULAR, AL ION Cu(II) .....  | 78        |
| 4.2.      | COMPLEJOS TERNARIOS DE Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), CON EL LIGANDO mtpo Y AMINAS ALIFÁTICAS Y AROMÁTICAS .....                | 97        |
|           | <i>Introducción</i> .....  | 97        |
| 4.2.1.    | <b>Complejos ternarios de Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando mtpo y aminas alifáticas</b> .....                                      | <b>97</b> |
| 4.2.1.1.  | Caracterización de los complejos precursores $[M(mtpo)_2(H_2O)_4]$ (M(II) = Fe, Co, Ni, Cu, Zn)  | 98        |
| 4.2.1.2.  | Complejos tipo $Cu(mtpo)_2(a-a)(H_2O)_n$ (a-a = en, tn, c-dach, t-dach) .....  | 102       |

|               |   |            |
|---------------|---|------------|
| 4.2.1.3.      | Complejos tipo $M(mtpo)_2(a-a)_2(H_2O)_n$ ( $M(II) = Ni, Cu, Zn$ y $a-a = en, c-dach, t-dach$ ) . . . . .                                   | 110        |
| 4.2.1.4.      | Complejos tipo $M(mtpo)_2(dien)(H_2O)_n$ ( $M(II) = Ni, Cu, Zn$ ) . . . . .   | 122        |
| <b>4.2.2.</b> | <b>Complejos ternarios de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando mtpo y aminas aromáticas</b> . . . . .                     | <b>125</b> |
| 4.2.2.1.      | Complejos tipo $[M(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ ( $M(II) = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) . . . . .   | 126        |
| 4.2.2.2.      | Complejos mixtos de $Ni(II)$ , $Ni(II)$ y $Cu(II)$ con el mtpo y el 1H-imidazolo como ligando auxiliar                                      | 132        |
| 4.2.2.3.      | Complejos $[Cu(mtpo)_2(bpy)(H_2O)] \cdot EtOH \cdot H_2O$ y $[Cu(mtpo)_2(phen)(H_2O)_2]$ . . . . .  | 135        |
| 4.2.2.4.      | Complejos tipo $[M(phen)_3](mtpo)_2 \cdot 4H_2O$ ( $M(II) = Co, Ni, Cu, Zn$ ) . . . . .   | 141        |
| 4.3.          | ACTIVIDAD BIOLÓGICA . . . . .   | 145        |
| 4.4.          | BIBLIOGRAFÍA . . . . .  | 147        |
| <b>5.</b>     | <b>SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE Pt(II) Y Pd(II) CON EL LIGANDO Hmtpo</b> . . . . . | <b>151</b> |
| 5.1.          | SÍNTESIS Y REACTIVIDAD COMPARADA DE LOS COMPLEJOS TIPO <i>cis</i> -DDP ( <i>cis</i> - $[MX_2(Hmtpo)_2]$ ) . . . . .                         | 154        |
|               | <i>Introducción</i> . . . . .   | 154        |
| <b>5.1.1.</b> | <b>Síntesis y caracterización de los complejos</b>  |            |
|               | <i>cis</i> - $[MX_2(Hmtpo)_2]$ . . . . .  | 155        |
| 5.1.1.1.      | $^1H$ RMN de los complejos tipo <i>cis</i> - $[MX_2(Hmtpo)_2]$ en dmsó-d <sub>6</sub> . Reactividad frente a ligandos S-donores. . . . .    | 161        |

|          |   |     |
|----------|---|-----|
| 5.1.2.   | Reacciones de hidrólisis del complejo <i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (60) y reactividad frente a ligandos N-donores. Reacción de dimerización y reactividad frente a las nucleobases modelo 9-etilguanina (9-EtGH) y 1-metilcitosina (1-MeC) . . . . . | 167 |
| 5.2.     | REACTIVIDAD DEL <i>cis</i> -DDP Y COMPUESTOS ANÁLOGOS FRENTE AL LIGANDO Hmtpo. NUEVA RUTA PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS POLINUCLEARES DE Pt Y MIXTOS Pt, Pd . . . .   | 185 |
|          | <i>Introducción</i> . . . . .   | 185 |
| 5.2.1.   | Síntesis y caracterización estructural del complejo <i>cis</i> -[Pt(Hmtpo) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O . . . . .  | 186 |
| 5.2.2.   | Reaccionabilidad de <i>cis</i> -[Pt(Hmtpo) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (64) frente a complejos relacionados con el <i>cis</i> -DDP. Ruta de obtención de compuestos homo y heteropolinucleares .                            | 191 |
| 5.2.2.1. | Reaccionabilidad de <i>cis</i> -[Pt(Hmtpo) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> frente a especies del tipo <i>cis</i> -[Pd(a-a)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> . Obtención de especies heteronucleares Pt(II)-Pd(II) . . . . .                                  | 192 |
| 5.2.2.2. | Reaccionabilidad de <i>cis</i> -[Pt(Hmtpo) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> frente especies del tipo <i>cis</i> -[Pt(a-a)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> . Obtención de especies polinucleares de Pt(II) . . . . .  | 200 |
| 5.3.     | REACCIONABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO, DEL TIPO [Pd(a-a)Cl <sub>2</sub> ] FRENTE AL LIGANDO Hmtpo. NUEVA RUTA DE OBTENCIÓN DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE Pd(II). POSIBLE COMPORTAMIENTO COMO INTERCALADORES. . . . .   | 213 |
|          | <i>Introducción</i> . . . . .   | 213 |
| 5.3.1.   | Formación de los complejos tipo [Pd <sub>2</sub> ( $\mu$ -mtpo) <sub>2</sub> (a-a) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (a-a = en, tn, bpy, phen) . . . . .  | 215 |



## Abreviaturas

Hmtpo: 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina.

en: etilendiamina (1,2-etanodiamina).

tn: trimetilendiamina (1,3propanodiamina).

*c*-dach: *cis*--1,2-ciclohexanodiamina.

*t*-dach: (+/-)*trans*--1,2-ciclohexanodiamina.

dien: dietilentriamina (N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina).

Him: imidazol (1H-imidazol).

py: piridina.

bpy: 2,2'-bipiridina.

phen: 1,10-fenantrolina.

tu: tiourea

pph<sub>3</sub>: trifenilfosfina.

9-EtGH: 9-etilguanina

1-MeC: 1-metilcitosina

# **1. INTRODUCCIÓN GENERAL**

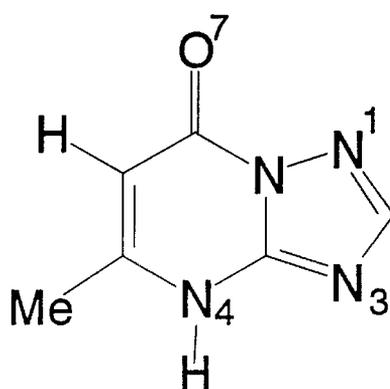
## 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

### 1.1. DISEÑO MOLECULAR POR MEDIO DE PROCESOS DE AUTOENSAMBLAJE

La comunidad científica internacional muestra actualmente un gran interés en el diseño de estructuras moleculares por medio de procesos de autoensamblaje, siendo éste un tema de investigación destacado dentro del campo de la química supramolecular<sup>1</sup>. Los procesos de autoensamblaje tienen como fin, la síntesis dirigida de complejas estructuras moleculares, a partir de unidades de partida simples, pero diseñadas de tal manera que éstas sirvan de guía en la construcción del compuesto deseado. Los procesos de autoensamblaje presentan multitud de aplicaciones en campos tan diversos como reconocimiento molecular<sup>2</sup>, procesos de transferencia de carga y electroquímicos<sup>3</sup>, magnetismo molecular<sup>4</sup>, etc.

Para que sea posible realizar procesos de autoensamblaje en la química de la coordinación es necesario trabajar con ligandos adecuados. Estos deben cumplir una serie de requisitos, entre los cuales el más importante es que sean polidentados, de forma que permitan la obtención de un complejo mononuclear de partida sin agotarse por ello las posibilidades de que dicho complejo siga reaccionando y pueda actuar a su vez en la coordinación de un nuevo centro metálico, dando lugar a compuestos de mayor nuclearidad.

En esta línea, en la presente memoria indicamos los resultados obtenidos en el estudio de la capacidad coordinativa del ligando, 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina (Hmtpo) (esquema 1.1). Como puede verse



**Esquema 1.1.** 7-Hidroxí-5-metil-triazolo[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina (Hmtpo). Las posiciones potenciales de coordinación aparecen numeradas.

en el esquema 1.1 este ligando presenta numerosas posiciones potenciales de coordinación que hacen de él un ligando muy versátil y apto para la obtención de complejos polinucleares.

Este ligando pertenece a la familia de los compuestos triazolopirimidínicos, de los cuales se comentan brevemente a continuación algunas generalidades.

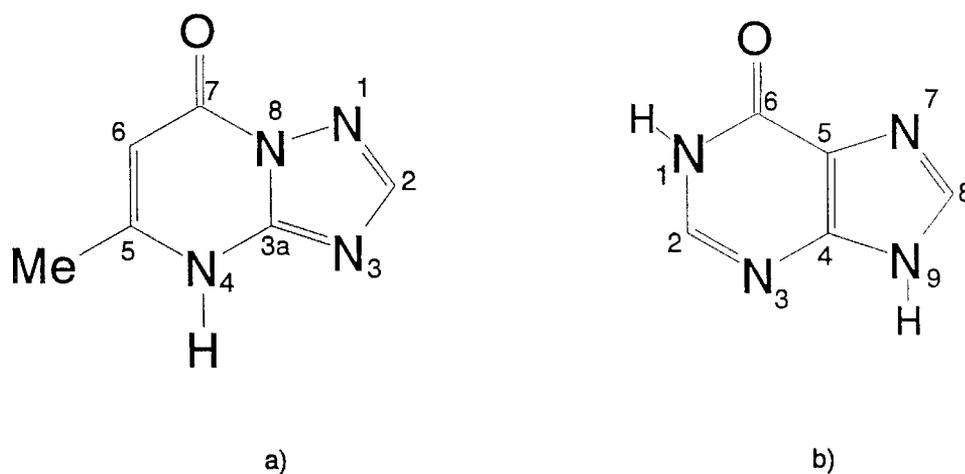
## 1.2. DERIVADOS TRIAZOLOPIRIMIDÍNICOS

Los derivados [1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidínicos se conocen desde principios de siglo, cuando Bülow y Haas sintetizan el compuesto objeto de estudio de la presente memoria<sup>5</sup> (ver esquema 1.1).

Este compuesto es muy utilizado desde que Birr descubriera en 1935 la gran capacidad que presenta para estabilizar emulsiones fotográficas<sup>6</sup>, lo que hace que aparezca actualmente en la composición de casi todos los productos fotográficos. El mecanismo de estabilización de las emulsiones fotográficas por este compuesto, parece estar relacionado con su capacidad complejante frente al ion Ag(I) así como la baja solubilidad de los compuestos formados<sup>7,8</sup>.

### 1.3. LOS DERIVADOS TRIAZOLOPIRIMIDÍNICOS COMO COMPUESTOS MIMÉTICOS DE LAS PURINAS

Los compuestos triazolopirimidínicos pueden considerarse como compuestos miméticos de las purinas, siendo en nuestro caso el ligando Hmtpo un análogo de la hipoxantina, (en el que el nitrógeno en posición 1 de la misma ha pasado a ocupar la posición 5 del anillo de la purina) (ver esquema 1.II). Debido a esta similitud, diversos autores han llevado a cabo un amplio estudio sobre estos compuestos, desde la síntesis de compuestos análogos a nucleósidos de purina<sup>9</sup> al ensayo de la actividad de estos derivados como agentes quimioterapéuticos, bronquio ó vasodilatadores, inhibidores del crecimiento de microorganismos, etc<sup>10</sup>.



Esquema 1.II. Numeración en los compuestos triazolopirimidínicos según la IUPAC y numeración bioquímica de los derivados de las purinas. Asimismo, se compara el ligando Hmtpo y la hipoxantina.

Asimismo, los compuestos triazolopirimidínicos han sido empleados por el parecido que presentan con los derivados de las purinas, como modelos moleculares para el estudio de las interacciones de los iones metálicos con los ácidos nucleicos y sus constituyentes, las nucleobases. Este trabajo ha sido llevado a cabo fundamentalmente por el grupo de investigación de los profesores Haasnoot y Reedijk<sup>11</sup> de la Universidad de Leiden (Holanda) y más recientemente por nuestro grupo de investigación<sup>12</sup>, que también ha recogido en una revisión bibliográfica, la información existente hasta Octubre de 1995, sobre la capacidad complejante de los derivados metilados de los compuestos triazolopirimidínicos.<sup>13</sup>

#### 1.4. LA 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA (Hmtpo) COMO LIGANDO: ANTECEDENTES

Tras una revisión bibliográfica, se encontró que solamente tres complejos conteniendo en su composición este ligando, habían sido aislados y caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X:  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , y  $[\text{Ag}(\mu_3\text{-mtpo})]_n$ , en donde, en todos los casos, el ligando Hmtpo actúa en forma aniónica uniéndose a los iones Cu(II) a través de N3<sup>14</sup> (véase figura 1.1), mientras que en el caso del complejo de Ag(I) el modo de coordinación es más complejo, participando los átomos N1, N3, N4 y O7, originando una estructura polimérica<sup>7</sup> (véase figura 1.2).

La escasa información estructural acerca del comportamiento como ligando de la 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina (Hmtpo), así como la gran versatilidad que este compuesto puede presentar a la hora de actuar como ligando, nos impulsó a iniciar el estudio sistemático de la capacidad complejante de este compuesto.

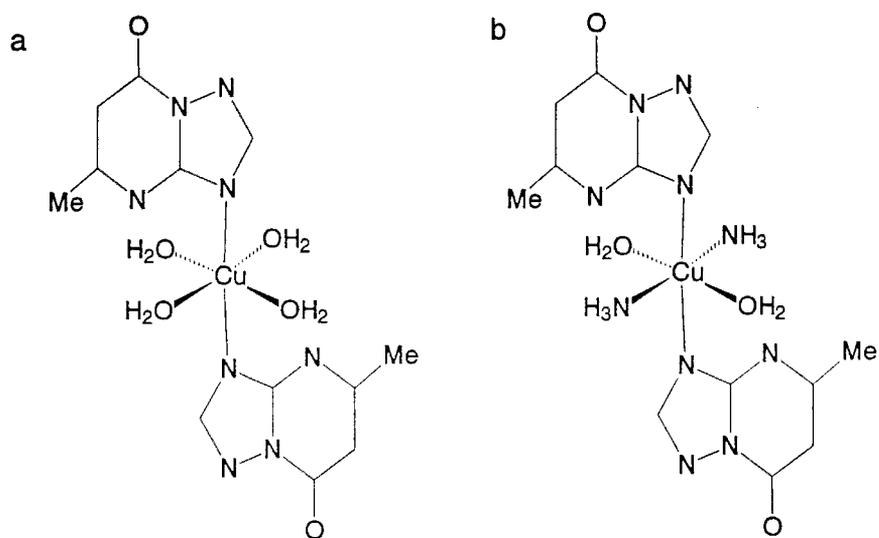


Figura 1.1. Estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (a) y del análogo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (b).

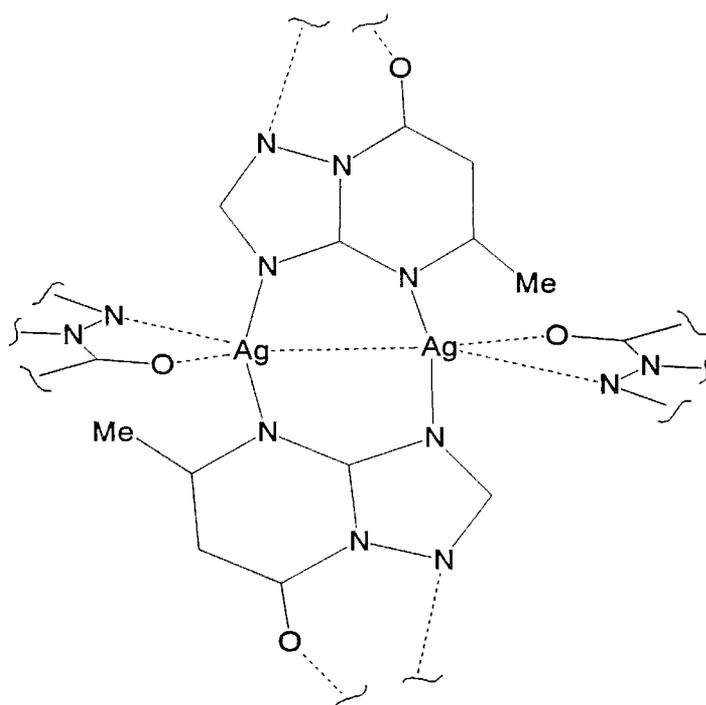


Figura 1.2. Estructura cristalina del complejo  $[\text{Ag}(\mu_3\text{-mtpo})]_n$ .

## 1.5. OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO

Con el presente trabajo se han pretendido cubrir los siguientes objetivos:

1º- Estudiar la coordinación del ligando Hmtpo frente a diversos iones de la 1ª, 2ª y 3ª de transición con objeto de poner de manifiesto cuáles son las posiciones de coordinación y las posibilidades que puede ofrecer este ligando.

2º- Aislar y caracterizar complejos ternarios conteniendo el ligando Hmtpo y otros ligandos auxiliares, a fin de estudiar la posible influencia del volumen y el carácter dador  $\sigma$ , dador  $\pi$  o aceptor  $\pi$  de éstos sobre la capacidad complejante del ligando Hmtpo. Con vistas a una posible actividad biológica de los complejos resultantes se han escogido entre los ligandos auxiliares la 2,2'-bipiridina y la 1,10-fenantrolina, ya que éstos pueden dar lugar a especies complejas, que podrían actuar como posibles intercaladores y presentar por tanto una cierta actividad.

3º- Sintetizar complejos monoméricos de Pt(II) y Pd(II) precursores de nuevos complejos homo y heterometálicos con distancias cortas metal-metal y la posible formación de enlaces entre los centros metálicos por oxidación de las especies diméricas Pt(II)-Pt(II).

Aunque en esta memoria no se aborda el estudio teórico por modelización molecular, otro de los objetivos a cubrir es obtener complejos de iones con configuraciones cerradas  $d^{10}$  (Ag(I)), y  $d^8$  (Pt(II) y Pd(II)), con

distancias cortas metal-metal. Este sería el inicio de un trabajo más extenso que en la actualidad se realiza en nuestro grupo de investigación con el que se quiere poner de manifiesto la naturaleza de las interacciones metal-metal en este tipo de configuraciones. Esta parte del trabajo de investigación se enmarca dentro del proyecto de investigación "Modelización teórica, síntesis y determinación estructural de complejos metálicos con interés biológico con derivados de triazolopirimidinas" concedido recientemente a nuestro grupo de investigación (PB94-0807-CO2-01).

4º- Ensayar la actividad biológica de los complejos obtenidos con el Hmtpo con objeto de buscar, si existe, una correlación entre la estructura del complejo y su actividad biológica. Este trabajo se enmarca dentro del proyecto de investigación "Correlaciones estructura actividad biológica en compuestos metálicos con ligandos triazolopirimidínicos". Proyecto PB91-0734.





## 1.6. BIBLIOGRAFÍA

1. a) Stumpf, H.O.; Ouahab, L.; Pei, Y. Grandjean, D. and Kahn, O., *Science*, **1993**, *261*, 447. b) S.L. Suib, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 803 c) Lehn, J.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304. d) Lehn, J.M. *Supramolecular Chemistry*. VCH. **1995**. c) Lawrence, D.S.; Jiang, T. and Leuett, M. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.

2. a) Beer, P.D.; Chen, Z.; Drew, M.G.B. and Gale, P.G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1851. b) Rauter, H.; Hillgeris, E.C.; Erxleben, A. and Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 616.

3. a) Harriman, A.; Odobel, F. and Sauvage, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9461. b) Bolger, J.; Gourdon, A.; Ishow, E. and Launay, J.P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1799. c) Pavinato, R.A.; Walk, J.A. and McGuire. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4982. d) Yip, H.K.; Che, C.M.; Zhou, Z.Y. and Mak, T.C.W. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1369. e) Hanan, G.S.; Arana, C.R.; Lehn, J.M. and Fenske, D. *Angew. Chem.*, **1995**, *34*, 1122.

4. a) Nozaki, T.; Ushio, H.; Mago, G.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Yamakawa, Y.; Anno, T. and Nakashima, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2339. b) De Munno, G.; Ruiz, R.; Loret, F.; Faus, J.; Sessoli, R. and Julve, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 408. c) Colacio, E.; Dominguez-Vera, J.M.; Escuer, A.; Klinga, M.; Kivekas, R. and Romerosa, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 343.

5. Bülow, C. and Haas, K., *Chem. Ber.*, **1909**, *42*, 4638.

6. Birr, E.J. *Z. Wiss. Phot.*, **1952**, *47*, 2.

7. Smith, D.L and Luss, H.R. *J. Photoogr. Sci.* **1976**, *20*, 184.

8. Cash, D.L. and Ferguson, A.N. *J. Photoogr. Sci.* **1980**, *28*, 121.

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

10. Fischer, G. *Adv. in Heterocyclic Chem.* **1993**, *57*, 81.

11. a) Haasnoot, J.G.; Favre, T.L.F.; Hinrichs, W.; Reedijk, J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27(6)*, 1988. b) Haasnoot, J.G.; Driessen, W.L., Reedijk, J., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2803. c) van Alvada, G.A.; de Graaf, R.A.G.; Haasnoot, J.G.; Schild, J. and Reedijk, J. *Acta Cryst.*, **1991**, *C47*, 946. y referencias citadas.

12. a) Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P. Romero, J. and Martín, D. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5477. b) Salas, J.M.; Enrique, C.; Romero, M.A.; Takagi, K.; Aoki, K.; Miyashita, Y. and Suh, I. *Polyhedron*, **1992**, *11*, 2903. c) Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P.; Molina, J.; El Bahraoui, J. and Faure, R., *J. Mol. Struct.*, **1995**, *356*, 189.

13. a) Salas, J.M.; Romero, M.A.; Rahmani, A. *Revista de Ciència*, **1995**, aceptado para publicación. b) Rahmani, A. *Tesis Doctoral*. Universidad de Granada. **1994**.

14. Dirks, E.J.; Haasnoot, J.G.; Kinneging, A.J. and Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1902.

## **2. PARTE EXPERIMENTAL**

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ligandos utilizados fueron adquiridos de la casa Aldrich, a excepción de la 9-etil-guanina que fue suministrada por Chemogen (cortesía del profesor Bernhard Lippert).  $K_2[PtCl_4]$ , *cis*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ,  $K_2[PdCl_4]$  y el  $AgNO_3$  fueron adquiridos de la casa Sigma. El  $Ag_2SO_4$  fue adquirido de la casa Merck y el  $AgClO_4$  de la casa Aldrich.

Las sales de Co, Ni, Cu y Zn, así como los disolventes empleados fueron suministrados por la casa Panreac.

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y ocasionalmente de azufre ha sido realizada en un equipo Perkin-Elmer 240-C o Fisons-Instruments mod. EA-1008 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, así como los espectros de  $^{13}C$  y las correlaciones COSY  $^1H$ - $^1H$  y  $^{13}C$ - $^1H$  han sido registradas en un equipo Bruker AM-300 del Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Parte de los espectros de resonancia magnética nuclear de protón fueron registrados, en un equipo Bruker AM-400, y el espectro de  $^{195}Pt$  correspondiente al compuesto  $[Pt_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  fue registrado también en otro equipo Bruker AC-200, ambos de la Facultad de Química de la Universidad de Dortmund (Alemania).

El registro de los espectros electrónicos de reflectancia difusa, se efectuó en un equipo Perkin-Elmer mod. Lambda del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén y en un equipo Cary 5 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Los espectros de masas fueron realizados mediante un equipo Fisons Platform-II, utilizando inyección directa de la muestra y sometiendo esta a

un proceso de ionización química, empleando como gas reactivo metano y un potencial de 36 eV.

Los espectros de resonancia de espín electrónico de las muestras sólidas fueron realizados en un equipo Bruker del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada operando en la banda X.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura fueron realizadas en un equipo Manics DMS-8 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Las medidas de conductividad fueron llevadas a cabo en un conductímetro Radiometer tipo CDM2f, utilizando concentraciones  $10^{-3}M$  en dimetilformamida.

El estudio del comportamiento térmico, así como la determinación cuantitativa del contenido en metal de los complejos sintetizados, han sido llevados a cabo en un equipo Mettler TA-3000 provisto de un calorímetro diferencial de barrido Mettler DSC-20 y una termobalanza Mettler TG-50 del Departamento de Química Inorgánica, y en un equipo Shimadzu TGA-50 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Los diagramas termogravimétricos se registraron empleando una atmósfera de aire puro, con un flujo de 100ml/min y velocidad de barrido de 20°C/min. En los diagramas de calorimetría diferencial de barrido se utilizó una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Los cálculos de orbitales moleculares correspondientes al ligando Hmtpo, tanto en su forma aniónica como molecular fueron realizados en colaboración con el Profesor José Molina del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada, utilizando los Cálculos Teóricos Semiempíricos PM3<sup>1</sup>.

Los ensayos de actividad biológica sobre el parásito trypanosomátido phytomonas, causante de la enfermedad de Hartrot, han sido realizados en colaboración con el Profesor Manuel Sánchez Moreno del Departamento de Parasitología Molecular de la Universidad de Granada.

Se ha investigado la acción in vitro de los complejos descritos en esta memoria, frente a formas promastigotas de *Phytomonas* aisladas de cocotero, según metodología descrita por Sánchez-Moreno y col.<sup>2</sup>

Los compuestos fueron disueltos en dimetilsulfóxido y en una serie de casos también en agua y previos ensayos control sobre la acción del dimetil sulfoxido en los parásitos, con el fin de comprobar que no hay acción biológica sobre el crecimiento debida a éste. Se ensayaron dos concentraciones de cada compuesto, 10 y 1  $\mu\text{g/ml}$ , y la acción sobre los parásitos fue determinada a tres tiempos de incubación: 24, 48 y 72 horas, después del primer contacto. El número de parásitos fue determinado mediante contaje en un cámara hemocitométrica de Neubauer. El número total de parásitos, en cada caso, fue comparado con los experimentos control y finalmente fue determinado el porcentaje de inhibición del crecimiento debido a las diferentes concentraciones ensayadas y a los diferentes tiempos empleados.

Asimismo, se ha ensayado, gracias a la colaboración de los Profesores Dra. Rosario Vilaplana y Dr. Francisco González Vílchez del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, la actividad citotóxica de los complejos *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$  frente a cultivos celulares de células humanas cancerígenas de mama (MDA/MB-231) y de colon (HT-29) ambos agresivos y malignos. El método empleado se basa en el efecto que producen los productos ensayados sobre el metabolismo celular; en este caso se ha ensayado la acción que éstos producen sobre la actividad deshidrogenasa mitocondrial. Éste método se vale de la capacidad que presentan las deshidrogenasas mitocondriales para convertir el substrato amarillo MTT, (4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio, en un formazano azul oscuro. Así, la medida de la absorbancia a  $\lambda = 550\text{nm}$ , debida al formazano, es proporcional a la proliferación celular. Se ensayaron las concentraciones de droga: 100, 50, 25, 12.5 y 6.25  $\mu\text{g/ml}$  a distintos tiempos de medida 24, 48, 72, 96 horas.

## 2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

### 2.2.1. Síntesis de los complejos de hierro

**[Fe(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (1).** Se añade a una disolución fría de Hmtpo (2mmol en 20ml de H<sub>2</sub>O y pH = 6,3, tras adición de KOH) una disolución de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (1mmol en 5ml de H<sub>2</sub>O). La disolución resultante amarillea y al poco tiempo se enturbia. Treinta minutos después se filtra la disolución, recogiendo un precipitado casi incoloro, que es lavado con H<sub>2</sub>O y etanol y secado con éter. R = 34%. En los días siguientes se observa la coprecipitación del producto con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Anal. encontrado: C(33.0); H(4.1); N(25.8); Fe(13.1) y calculado para (C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Fe): C(33.8); H(4.3); N(26.3); Fe(12.1).

**[Fe(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (2).** Una disolución de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (1mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O), se mezcla con otra de Hmtpo (2mmol en 20ml de piridina:H<sub>2</sub>O 1:5) en un erlenmeyer cerrado. La disolución resultante toma un color amarillo y a las pocas horas se observa la precipitación de complejo junto con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O, que se retira. Posteriormente, a los 5 días, se recoge una segunda fracción de un precipitado amarillo cristalino del compuesto deseado que se lava con H<sub>2</sub>O y seca al aire. R = 28%. Anal. encontrado C(47.7); H(4.3); N(25.5); Fe(10.2) y calculado para (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Fe) C(48.2); H(4.4); N(25.5); Fe(10.2).

### 2.2.2. Síntesis de los complejos de cobalto

[Co(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (**3**). 2mmol de Co(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O disueltos en 20ml de H<sub>2</sub>O se mezclan con una disolución de Hmtpo (4mmol en 40ml de H<sub>2</sub>O) dando una disolución transparente de color rosa, de la que al día siguiente se obtiene un precipitado de color rosa, impurificado con cristales incoloros de ligando, que fácilmente se pueden separar. El precipitado se lava con H<sub>2</sub>O y etanol y se seca con éter. R = 68%.

[Co(Him)<sub>6</sub>](mtpo)<sub>2</sub> (**6**). 1mmol de [Co(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] se suspende en una disolución de imidazol (2mmol en 40ml de H<sub>2</sub>O). Se mantiene a reflujo durante una hora, se filtra el reactivo que no ha reaccionado y de la disolución rosada resultante se obtienen, a las dos semanas tres, fracciones de cristales rosas de este producto que se lavan con agua y se dejan secar al aire. R = 48%.

[Co(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (**7**). 1mmol de Co(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O disuelto en 10ml de H<sub>2</sub>O se mezcla con una disolución de Hmtpo (2mmol en 10ml de una mezcla 1:5 py:H<sub>2</sub>O). La disolución naranja resultante da lugar a los dos días a un precipitado de cristales marrones pálidos, que son lavados con H<sub>2</sub>O y secados al aire. R = 62%.

[Co(phen)<sub>3</sub>](mtpo)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (**8**). 1mmol de [Co(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] se suspende en una disolución templada de 1,10-fenantrolina (3mmol en 50ml de acetona). Se filtra en filtro de pliegues el reactivo que no ha reaccionado y de la disolución anaranjada transparente, al día siguiente, se recoge un precipitado de cristales marrones aglomerados, que se lavan con acetona y secan al aire. R = 35%.

El análisis elemental de estos complejos se halla recogido en la tabla 2.1.

La determinación cuantitativa de la cantidad de cobalto se realizó a partir de los termogramas cuyas características experimentales se encuentran en la tabla 2.2.

**Tabla 2.1.** Análisis elemental de los complejos de Cobalto.

| Complejo   | %C     | %H    | %N     | %Co    | M<br>(g/mol) |
|--|--------|-------|--------|--------|--------------|
| [Co(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (3)                   | 33.6   | 4.2   | 26.6   | 11.7   | 429.3        |
| (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Co)             | (33.6) | (4.2) | (26.0) | (13.7) |              |
| [Co(Him) <sub>6</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (6)                                 | 46.5   | 4.6   | 36.0   | 9.0    | 765.7        |
| (C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> N <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Co)            | (47.1) | (4.5) | (36.5) | (10.5) |              |
| [Co(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (7) | 48.2   | 4.5   | 25.2   | 9.9    | 551.4        |
| (C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Co)            | (47.9) | (4.4) | (25.4) | (10.7) |              |
| [Co(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (8)             | 59.1   | 4.4   | 20.4   | 5.3    | 969.8        |
| (C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> O <sub>6</sub> Co)            | (59.4) | (4.4) | (20.2) | (5.9)  |              |

**Tabla 2.2.** Cantidad de muestra (mg) e intervalo de T<sup>a</sup> (°C), utilizados en la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Cobalto.

|  | TG     |        | CDB   |        |
|--|--------|--------|-------|--------|
|  | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [Co(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (3)                   | 10.165 | 35-825 | 1.140 | 35-450 |
| [Co(Him) <sub>6</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (6)                                 | 10.420 | 35-750 | 4.816 | 35-450 |
| [Co(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (7) | 23.740 | 35-750 | 7.417 | 35-500 |
| [Co(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (8)             | 23.010 | 35-800 | 2.760 | 35-400 |

### 2.2.3. Síntesis de los complejos de níquel

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (9)**. Para sintetizar este complejo se procedió de forma similar a la utilizada para el compuesto análogo de Co(II) (**3**) sólo que en este caso, poco después de mezclar las disoluciones se produce una cierta turbidez, recogién dose a los dos días un precipitado azul claro, que se lava con H<sub>2</sub>O y etanol y se seca con éter. R = 84%.

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>] (11)**. Una disolución de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (2mmol en 5ml de H<sub>2</sub>O) se añade a otra de Hmtpo (4 mmol disueltos en 20ml de una mezcla etilendiamina:H<sub>2</sub>O 1:20). De la disolución violeta resultante, se recogen, a los tres días, cristales azules prismáticos junto con cristales de ligando libre, que se separan con facilidad. Hecho esto, los cristales del complejo se lavan con H<sub>2</sub>O y etanol y secan con éter. R = 68%.

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(c-dach)<sub>2</sub>] (12)**. 2mmol de [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] se suspenden en una disolución de *cis*-1,2-ciclohexanodiamina (4mmol en 25ml de H<sub>2</sub>O). Se mantiene la suspensión a reflujo durante media hora, se retira el precipitado de [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] que no ha reaccionado y de la disolución morada resultante se recoge, en los días siguientes, un precipitado azul, que es lavado con H<sub>2</sub>O y etanol y secado con éter. R = 49%.

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(t-dach)<sub>2</sub>] (13)**. Se suspenden 2mmol de [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución de *trans*-1,2-ciclohexanodiamina (4mmol en 25ml de H<sub>2</sub>O). Se mantiene la suspensión a reflujo durante una hora, observándose un cambio de color en la suspensión a morado. El precipitado morado que se obtiene es lavado con H<sub>2</sub>O y etanol y es secado con éter. R = 78%.

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(dien)] (14).** Se suspenden 2mmol de [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución caliente de dietilentriamina (2mmol en 20ml de H<sub>2</sub>O), se agita la suspensión resultante en caliente, se filtra el complejo de partida que queda sin reaccionar y de la disolución azul transparente, a la semana siguiente, se obtiene un precipitado azul cristalino, que es lavado con H<sub>2</sub>O y secado al aire. R = 31%.

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(Him)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (15).** 1mmol de [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] se suspende en una disolución de imidazol (2mmol en 50ml de H<sub>2</sub>O), se mantiene la reacción a reflujo durante una hora, se filtra el reactivo sin disolver y de la disolución resultante se recoge a las dos semanas una fracción de cristales azules. R = 42%.

**[Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (16).** Se procede de forma similar a la utilizada para la síntesis del compuesto análogo de Co(II) (7), obteniéndose a los dos días cristales azules, que son lavados con H<sub>2</sub>O y secados al aire. R = 61%.

**[Ni(phen)<sub>3</sub>](mtpo)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (17).** Se procede de forma similar a la utilizada para la síntesis del compuesto análogo de Co(II) (8), recogiendo de la disolución resultante a las pocas horas un precipitado de cristales rosas, que son lavados con acetona y secados al aire. R = 32%.

En la tabla 2.3 se recogen los análisis elementales de los complejos de níquel y en la tabla 2.4 las cantidades de muestra con las que se realizaron los análisis térmicos.

Tabla 2.3. Análisis elemental de los complejos de Níquel.

| Complejo  | %C     | %H    | %N     | %Ni    | M<br>(g/mol) |
|---|--------|-------|--------|--------|--------------|
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (9)                    | 34.2   | 4.2   | 27.6   | 14.3   | 429.0        |
| (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Ni)              | (33.6) | (4.2) | (26.1) | (13.2) |              |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] (11)                                 | 40.1   | 5.5   | 35.4   | 11.0   | 477.2        |
| (C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Ni)             | (40.2) | (5.5) | (35.2) | (12.3) |              |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> ( <i>c-dach</i> ) <sub>2</sub> ] (12)                    | 48.6   | 6.4   | 28.1   | 10.0   | 585.4        |
| (C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Ni)             | (49.2) | (6.5) | (28.7) | (10.0) |              |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> ( <i>t-dach</i> ) <sub>2</sub> ] (13)                    | 48.7   | 6.4   | 28.8   | 9.3    | 585.4        |
| (C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Ni)             | (49.2) | (6.5) | (28.7) | (10.0) |              |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (dien)] (14)   | 41.4   | 5.0   | 33.3   | 12.3   | 460.1        |
| (C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Ni)             | (41.7) | (5.0) | (33.5) | (12.7) |              |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (Him) <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O] (15)              | 42.9   | 4.2   | 33.4   | 8.4    | 665.3        |
| (C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> Ni)             | (43.3) | (4.6) | (33.7) | (8.8)  |              |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (16) | 47.8   | 4.4   | 25.3   | 10.0   | 551.2        |
| (C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ni)             | (47.9) | (4.4) | (25.4) | (10.7) |              |
| [Ni(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (17)             | 59.3   | 4.4   | 20.3   | 5.2    | 969.6        |
| (C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> O <sub>6</sub> Ni)             | (59.4) | (4.3) | (20.2) | (6.1)  |              |

**Tabla 2.4.** Cantidad de muestra (mg) e intervalo de T<sup>a</sup> (°C), utilizados en la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Níquel.

|   | TG     |        | CDB   |        |
|---|--------|--------|-------|--------|
|   | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (9)                    | 3.4242 | 35-800 | 1.783 | 35-450 |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] (11)                                 | 16.824 | 35-750 | 6.486 | 35-425 |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (c-dach) <sub>2</sub> ] (12)                             | 8.440  | 35-750 | 1.961 | 35-400 |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (t-dach) <sub>2</sub> ] (13)                             | 10.525 | 35-800 | 0.935 | 35-400 |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (dien)] (14)   | 10.625 | 35-800 | 1.500 | 35-425 |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (Him) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (15)              | 10.015 | 35-750 | 3.216 | 35-425 |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (16) | 16.009 | 35-750 | 4.798 | 35-500 |
| [Ni(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (17)             | 10.345 | 35-750 | 3.094 | 35-425 |

## 2.2.4. Síntesis de los complejos de cobre

### 2.2.4.1 Complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en forma molecular

**[CuCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (18)**. A una disolución de CuCl<sub>2</sub> (2mmol en 20 ml de etanol) se le añade una disolución de Hmtpo (4mmol en 10ml de etanol). La disolución verde resultante inmediatamente se enturbia. A las cuatro horas se recoge un precipitado verde claro que se lava con etanol y se seca con éter. R = 82%.

**[CuBr<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (19)**. Se suspenden en 50ml de acetato de etilo 2 mmol de CuBr<sub>2</sub> y 4 mmmol de Hmtpo. La suspensión verde resultante, se hace reaccionar a reflujo durante 2 horas y después de enfriar se recoge un precipitado verde claro. Este precipitado es lavado con acetato de etilo y secado al aire. R = 57%. Este complejo también puede ser preparado en medio acuoso, pero es necesario añadir un gran exceso de la sal metálica (CuBr<sub>2</sub>), siendo el rendimiento y la reproducibilidad de este método muy bajos.

**[Cu(Hmtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (20)**. A una disolución caliente de Hmtpo (2 mmol en 15ml de H<sub>2</sub>O) se le añaden 5mmol de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O y a la disolución azul resultante se le reduce el volumen, bajo una lámpara de infrarrojos, hasta 5ml. Al día siguiente se recoge un abundante precipitado de cristales azules, que son lavados con agua y secados al aire. R = 48%.

**[Cu(SCN)<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (21)**. En una disolución fría de Hmtpo (4mmol en 60ml de H<sub>2</sub>O) se suspenden 2mmol de Cu(SCN)<sub>2</sub> negro, recién preparado por precipitación al añadir KSCN (6mmol) en solido a una disolución concentrada de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (3mmol en 5ml de H<sub>2</sub>O, si se diluye se producen procesos de reducción). Se mantiene la agitación de la suspensión en frío durante 4 horas. Se filtra y se obtiene, una disolución verde clara, a partir de la cual y en días sucesivos, coprecipitan el ligando libre, junto con

una pequeña cantidad de agujas verdes del complejo. A medida que transcurre el tiempo se decolora la disolución, debido a los procesos de reducción. R = 1-2%

**[Cu(SCN)<sub>2</sub>(Hmtpo)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (22)**. Se mezcla una disolución caliente de Hmtpo (6mmol en 20ml de H<sub>2</sub>O) con otra de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (3mmol en 5ml de H<sub>2</sub>O). La disolución azul resultante se enfría en un baño de hielo y se añade sobre una disolución fría de NH<sub>4</sub>SCN (6mmol en 5mmol de H<sub>2</sub>O). La disolución cambia enseguida de color a verde oscuro, apareciendo también una turbidez que se elimina al filtrar en un filtro de pliegues. Se deja cristalizar a 4°C reuniéndose al día siguiente cristales negros, que son lavados con agua fría y secados al aire. En días sucesivos se aprecia una decoloración en la disolución junto con la aparición de cristales de ligando. R = 39%

Los datos de análisis elemental encontrados y calculados para los complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en forma molecular se encuentran recogidos en la tabla 2.5. y las condiciones experimentales de registro de los diagramas termogravimétricos en la tabla 2.6.

**Tabla 2.5.** Análisis elemental de los complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en forma molecular.

| Complejo  | %C             | %H           | %N             | %S             | %Cu            | M<br>(g/mol) |
|---|----------------|--------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| [CuCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )<br>(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu)   | 33.4<br>(33.1) | 2.8<br>(2.8) | 26.5<br>(25.8) | -              | 9.0<br>(14.4)  | 434.7        |
| [CuBr <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> )<br>(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cu)   | 27.6<br>(27.5) | 2.2<br>(2.3) | 21.9<br>(21.4) | -              | 11.2<br>(10.5) | 523.6        |
| [Cu(Hmtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>20</b> )<br>(C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>10</sub> O <sub>12</sub> Cu) | 25.4<br>(25.7) | 3.6<br>(3.6) | 24.6<br>(25.0) | -              | 11.1<br>(11.3) | 559.9        |
| [Cu(SCN) <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O ( <b>21</b> )<br>(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>10</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cu)               | 32.8<br>(32.6) | 3.0<br>(3.1) | 27.6<br>(27.1) | -              | 12.9<br>(12.3) | 516.0        |
| [Cu(SCN) <sub>2</sub> (Hmtpo)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ( <b>22</b> )<br>(C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>12</sub> S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> )                   | 27.2<br>(27.7) | 2.3<br>(2.3) | 24.2<br>(24.2) | 18.7<br>(18.5) | 18.7<br>(18.3) | 695.7        |

**Tabla 2.6.** Cantidad de muestra (mg) e intervalo de T<sup>a</sup> (°C) utilizados en el registro de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido para los complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en forma molecular.

| Complejo  | TG     |        | CDB   |        |
|---|--------|--------|-------|--------|
|   | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [CuCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )   | 4.616  | 35-800 | 1.534 | 35-305 |
| [CuBr <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> )   | 10.056 | 35-800 | 2.351 | 35-450 |
| [Cu(Hmtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>20</b> ) | 13.267 | 35-800 | 5.236 | 35-450 |
| [Cu(SCN) <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O ( <b>21</b> )                             | 6.580  | 35-800 | 1.406 | 30-400 |
| [Cu(SCN) <sub>2</sub> (Hmtpo)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ( <b>22</b> )   | 10.603 | 20-875 | 2.316 | 35-450 |

#### 2.2.4.2 Complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en forma aniónica

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(en)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (23).** Se suspenden 2mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], sintetizado según el método propuesto por Dirks, E.J. y col.<sup>3</sup>, en una disolución de etilendiamina (2mmol en 15ml de H<sub>2</sub>O). Se agita en frío durante 10 min y el material insoluble se retira filtrando. Al día siguiente se recoge un precipitado de cristales azules aptos para difracción de rayos X. R = 56%.

**[Cu(en)<sub>2</sub>](mtpo)<sub>2</sub> (24).** Se disuelven 2 mmol de Cu(AcO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O en una disolución de Hmtpo (4mmol en 20ml de etilendiamina:H<sub>2</sub>O 1:20). Se disminuye el volumen de la disolución azul hasta la mitad bajo una lámpara infrarroja, recogándose a las pocas horas cristales azules de este compuesto y una fracción menor a la semana siguiente. Los cristales se lavan con agua y se secan al aire. R = 41%.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(tn)]·2H<sub>2</sub>O (25).** Se suspenden 2 mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución de 1,3-propanodiamina (tn) (2mmol en 50ml de H<sub>2</sub>O). La suspensión azul se deja reaccionar durante 1 hora a reflujo. Se filtra en un filtro de pliegues el [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] no disuelto y de la disolución azul resultante se recogen a la semana siguiente cristales azules. Otra segunda fracción también cristalina se recoge en los días sucesivos. R = 22%.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(*c*-dach)]·5H<sub>2</sub>O (26).** Se suspenden 2 mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución de *cis*-1,2-ciclohexanodiamina (*c*-dach) (2mmol en 20ml de H<sub>2</sub>O). Se agita la suspensión resultante en caliente y se elimina por filtración el complejo [Cu(mtpo)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] no disuelto. De la disolución azul transparente resultante a las pocas horas se obtiene un precipitado cristalino (agujas azules) que fácilmente se deshidratan. R = 20%. Las aguas madres dan lugar en los días siguientes a cristales morados cuya fórmula corresponde al complejo que se describe a continuación.

**[Cu(*c*-dach)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](mtpo)<sub>2</sub> (27).** Se procedió de forma similar al caso anterior pero existiendo una relación 1:2 entre [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] y *c*-dach. Se filtra el material insoluble y de la disolución azul resultante precipitan cristales morados de este compuesto, que son lavados con agua y secados al aire. R = 20%.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(*t*-dach)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O (28).** Se procede de forma similar a la empleada en la síntesis del **26** pero utilizando en este caso *trans*-1,2-diaminociclohexano (*t*-dach) obteniéndose cristales azules, que fácilmente se deshidratan. R = 18%. Posteriormente de las aguas madres se recogieron fracciones sucesivas del complejo con dos ligandos *t*-dach y cuya síntesis se describe a continuación.

**[Cu(*t*-dach)<sub>2</sub>](mtpo)<sub>2</sub> (29).** Se disuelven 2mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución de *t*-dach (4mmol en 20ml de H<sub>2</sub>O). La disolución de color azul intenso resultante da lugar a un precipitado del compuesto indicado anhidro, obteniéndose a los tres días y a la semana siguiente cristales azules prismáticos de este mismo compuesto pero hidratados y que fácilmente se deshidratan, los cuales son lavados con agua y secados al aire. R = 34%.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(dien)(H<sub>2</sub>O)] (30).** Se disuelve 1 mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución de dietilentriamina (dien) (1mmol en 25ml de H<sub>2</sub>O). Al evaporar casi en su totalidad la disolución azul oscura resultante, se obtiene un precipitado azul oscuro, que se lava con agua y se deja secar al aire. R = 65%.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Him)<sub>2</sub>] (31).** Se suspende 1 mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución de imidazol (4mmol en 40ml de metanol). Se agita en frío y se filtra el reactivo sin disolver con un filtro de pliegues, quedando una disolución azul intensa transparente, que al día siguiente da lugar a un precipitado azul-morado, el cual es lavado con metanol y secado con éter. (R = 42%)

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (32).** Se disuelven 2 mmol de CuCl<sub>2</sub> en una disolución de Hmtpo (4mmol en una mezcla piridina:H<sub>2</sub>O 1,5:10). La disolución azul resultante da lugar al día siguiente a un precipitado de cristales verdes, que se lavan con agua y se dejan secar al aire. (R = 60%). Igual resultado se obtienen al hacer reaccionar el complejo [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] con un exceso de piridina.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(bpy)(H<sub>2</sub>O)]·EtOH·H<sub>2</sub>O (33).** Se suspenden 2mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución caliente de bpy = 2,2'bipirimidina (2mmol en 40ml de etanol). La suspensión se filtra después de hervir quedando una disolución azul transparente que al día siguiente da lugar a un precipitado cristalino de color verde, que es lavado con etanol y secado al aire. Cristales aptos para difracción de rayos X se obtienen al cristalizar este compuesto a 4°C. Rendimientos de 32% y 21% respectivamente.

**[Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(phen)] (34).** Se mezcla una disolución de Cu(AcO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (1mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) con otra de Hmtpo y 1,10-fenantrolina (phen) (2mmol y 1 mmol respectivamente en 25ml de H<sub>2</sub>O). Se elimina la turbidez resultante con un filtro de pliegues y la disolución se deja evaporar hasta sequedad a temperatura ambiente. El precipitado verde resultante se recristaliza en agua caliente y a los dos días da lugar a cristales verdes. (R = 42%). Esta reacción también puede ser llevada a cabo por reacción de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] con phen en relación 1:1.

**[Cu(phen)<sub>3</sub>](mtpo)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (35).** Se suspende 1mmol de [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] en una disolución caliente de phen (3mmol en 25ml de acetona). Se agita la suspensión durante 10 minutos y se filtra en filtro de pliegues. De la disolución verde resultante se recoge un precipitado cristalino que se lava con acetona y se deja secar al aire. (R = 30%)

El análisis elemental de los complejos descritos en este apartado 2.2.4.2 se recoge en la tabla 2.7. y las condiciones experimentales para el estudio térmico en la tabla 2.8.

**Tabla 2.7.** Análisis elemental de los complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en su forma aniónica.

| Complejo   | %C             | %H           | %N             | %Cu            | M<br>(g/mol) |
|--|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (en)(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O ( <b>23</b> )<br>(C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cu)               | 36.2<br>(36.7) | 4.9<br>(4.8) | 30.3<br>(30.6) | 13.7<br>13.9   | 457.9        |
| [Cu(en) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ( <b>24</b> )<br>(C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Cu)                                     | 40.0<br>(39.9) | 5.4<br>(5.4) | 34.6<br>(34.9) | 12.5<br>(13.2) | 481.9        |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (tn)]·2H <sub>2</sub> O ( <b>25</b> )<br>(C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cu)                                | 38.2<br>(38.1) | 5.1<br>(5.1) | 30.1<br>(29.7) | 13.4<br>13.5   | 471.9        |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (c-dach)]·5H <sub>2</sub> O ( <b>26</b> )<br>(C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub> Cu)                            | 37.5<br>(38.2) | 5.5<br>(6.0) | 24.5<br>(24.7) | 10.5<br>(11.2) | 566.1        |
| [Cu(c-dach) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ( <b>27</b> )<br>(C <sub>24</sub> H <sub>42</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cu) | 45.5<br>(45.4) | 6.8<br>(6.7) | 26.8<br>(26.4) | 9.7<br>(10.0)  | 626.2        |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (t-dach)(H <sub>2</sub> O)]·4H <sub>2</sub> O ( <b>28</b> )<br>(C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>10</sub> O <sub>7</sub> Cu)          | 37.4<br>(38.2) | 5.2<br>(6.0) | 24.6<br>(24.7) | 10.4<br>(11.2) | 566.1        |
| [Cu(t-dach) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ( <b>29</b> )<br>(C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Cu)                                 | 48.3<br>(48.8) | 6.4<br>(6.5) | 28.6<br>(28.5) | 12.5<br>(13.5) | 590.2        |
| [Cu(dien)(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] ( <b>30</b> )<br>(C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>11</sub> O <sub>3</sub> Cu)                              | 39.3<br>(39.7) | 5.2<br>(5.4) | 31.9<br>(31.8) | 12.9<br>(13.1) | 483.9        |

**Tabla 2.7. (Cont.)**

| Complejo   | %C             | %H           | %N             | %Cu            | M<br>(g/mol) |
|--|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (Him) <sub>2</sub> ] ( <b>31</b> )<br>(C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Cu) | 40.8<br>(40.5) | 4.2<br>(4.1) | 31.5<br>(31.5) | 11.7<br>(11.9) | 533.9        |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] ( <b>32</b> )<br>(C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cu)  | 47.5<br>(47.5) | 4.4<br>(4.3) | 25.2<br>(25.2) | 11.0<br>(11.4) | 555.9        |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (bpy)(H <sub>2</sub> O)]·EtOH·H <sub>2</sub> O ( <b>33</b> )<br>(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Cu)       | 47.9<br>(48.0) | 4.7<br>(4.7) | 23.6<br>(23.3) | 10.6<br>(10.6) | 600.0        |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen)] ( <b>34</b> )<br>(C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cu)              | 49.5<br>(49.8) | 3.8<br>(3.8) | 23.8<br>(24.2) | 10.5<br>(11.0) | 577.9        |
| [Cu(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O ( <b>35</b> )<br>(C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> O <sub>6</sub> Cu)              | 59.2<br>(59.1) | 4.4<br>(4.3) | 20.5<br>(20.1) | 6.2<br>(6.6)   | 974.1        |

**Tabla 2.8.** Cantidad de muestra (mg) e intervalo de T° (°C) utilizados en el registro de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido para los complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en forma aniónica.

| Complejo   | TG     |        | CDB   |        |
|--|--------|--------|-------|--------|
|  | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (en)(H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O (23)               | 2.919  | 20-750 | 2.263 | 35-300 |
| [Cu(en) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (24)                                     | 4.227  | 20-675 | 3.428 | 35-450 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (tn)]·2H <sub>2</sub> O (25)                                | 26.053 | 20-750 | 1.692 | 20-400 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (c-dach)]·5H <sub>2</sub> O (26)                            | 9.305  | 20-650 | 1.245 | 35-450 |
| [Cu(c-dach) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (27) | 3.022  | 20-700 | 5.675 | 35-450 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (t-dach)(H <sub>2</sub> O)]·4H <sub>2</sub> O (28)          | 15.380 | 35-750 | 2.785 | 35-400 |
| [Cu(t-dach) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (29)                                 | 4.527  | 35-750 | 2.451 | 35-450 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (dien)(H <sub>2</sub> O)] (30)                              | 14.480 | 35-750 | 3.746 | 35-300 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (Him) <sub>2</sub> ] (31)   | 4.220  | 20-725 | 1.675 | 35-450 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (32)    | 12.867 | 40-750 | 2.986 | 35-400 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (bpy)(H <sub>2</sub> O)]·EtOH·H <sub>2</sub> O (33)         | 6.250  | 20-775 | 2.670 | 35-400 |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (phen)] (34)                | 3.920  | 20-725 | 1.185 | 35-400 |
| [Cu(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (35)                | 6.228  | 20-725 | 3.180 | 35-300 |

### 2.2.4.3 Complejos de Cu(I)

**[CuCl(Hmtpo)] (36).** Se mezcla una disolución de Hmtpo (2mmol disueltos en 30ml de H<sub>2</sub>O) con otra de CuCl<sub>2</sub> (2mmol en 5ml de H<sub>2</sub>O) en un matraz protegido de la luz y se pasa una corriente de SO<sub>2</sub> durante 1 hora. Primero se observa la decoloración de la disolución y posteriormente la aparición de un precipitado blanco de [Cu(mtpo)]·1.5H<sub>2</sub>O y cuya síntesis se describirá posteriormente. Una vez separado este precipitado al día siguiente se recoge un precipitado cristalino de color ligeramente amarillento, correspondiente a [CuCl(Hmtpo)]<sub>n</sub>, que es lavado con agua y dejado secar al aire. R = 28%.

**[CuBr(Hmtpo)] (37).** Se sigue un procedimiento similar al caso anterior, pero en este caso no se observa la precipitación de [Cu(mtpo)]·1.5H<sub>2</sub>O, sino que, a la hora, se empieza a observar la aparición de un precipitado cristalino ligeramente amarillento, recogiendo al día siguiente, una segunda fracción de microcristales algo más grandes. Ambas fueron lavadas con agua y secados al aire. R = 69%.

**[Cu(mtpo)·1.5H<sub>2</sub>O (38).** Una disolución de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (2mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) se mezcla con otra de Hmtpo (2mmol en 35ml de H<sub>2</sub>O). Se pasa una corriente de SO<sub>2</sub> durante 2 horas, no observándose una decoloración apreciable de la disolución de color azul. Al día siguiente se recoge una primera fracción y a los 4 días una segunda, siempre en forma de un precipitado blanco algodonoso. R = 42%.

**Tabla 2.9.** Análisis elemental de los complejos de Cu(I).

| Complejo   | %C             | %H           | %N             | %Cu            | M     |
|--|----------------|--------------|----------------|----------------|-------|
| [CuCl(Hmtpo)] ( <b>36</b> )<br>(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OCu)                                  | 29.1<br>(28.9) | 2.4<br>(2.4) | 22.5<br>(22.5) | 15.2<br>(25.5) | 249.1 |
| [CuBr(Hmtpo)] ( <b>37</b> )<br>(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OBrCu)                                | 24.4<br>(24.5) | 2.0<br>(2.0) | 19.2<br>(19.1) | 17.0<br>(21.6) | 293.6 |
| [Cu(mtpo)]·1.5H <sub>2</sub> O ( <b>38</b> )<br>(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2.5</sub> Cu) | 30.6<br>(30.0) | 3.2<br>(3.3) | 23.5<br>(23.4) | 25.2<br>(26.5) | 239.7 |

**Tabla 2.10.** Cantidad de muestra (mg) e intervalos de T<sup>a</sup> (°C) utilizados para la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Cu(I) con el ligando Hmtpo.

| Complejo                                     | TG    |        | CDB   |        |
|--|-------|--------|-------|--------|
|  | Peso  | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [CuCl(Hmtpo)] ( <b>36</b> )                  | 6.190 | 35-825 | 1.732 | 35-325 |
| [CuBr(Hmtpo)] ( <b>37</b> )                  | 6.155 | 35-825 | 2.141 | 35-325 |
| [Cu(mtpo)]·1.5H <sub>2</sub> O ( <b>38</b> ) | 8.650 | 35-825 | 2.694 | 35-350 |

### 2.2.5. Síntesis de los complejos de cinc

[Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (39). Se procede de forma similar a la síntesis del compuesto análogo de Co(II) (3), obteniéndose al día siguiente un precipitado de color blanco que se lava con H<sub>2</sub>O y etanol y se seca con éter. R= 65%

[Zn(mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>] (40). Se mezcla una disolución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (2mmol en 5ml de H<sub>2</sub>O) con otra de Hmtpo (4mmol en 20ml de una mezcla de en:H<sub>2</sub>O, 0.5:10). A la semana siguiente se recogen cristales incoloros, correspondientes a este compuesto impurificado con [Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] microcristalino. Se separan los cristales, se lavan con agua y se dejan secar al aire. R= 16%

[Zn(mtpo)<sub>2</sub>(*t-dach*)<sub>2</sub>] (42). Se procede de forma similar a la utilizada en el apartado anterior pero en relación 1:2, [Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]:*t-dach*. A partir de los tres días se recogen cantidades variables de cristales del compuesto que se lavan con H<sub>2</sub>O y se secan al aire. R= 11%

[Zn(mtpo)<sub>2</sub>(dien)]·5H<sub>2</sub>O (43). 2mmol de [Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] se disuelven en una disolución de dietilentriamina (2mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) y de la disolución resultante, se recoge a las dos semanas un precipitado de microcristales en forma de agujas que se lavan con H<sub>2</sub>O y se secan al aire. R= 62%

[Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (44). Se procede de forma similar a la del compuesto análogo de Co(II) (7), recogiendo al día siguiente un abundante precipitado de cristales aciculares incoloros, que se lavan con H<sub>2</sub>O y se secan al aire. R= 61%

**[Zn(phen)<sub>3</sub>](mtpo)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (45)**. El método de síntesis es análogo al empleado en la obtención del compuesto análogo de Co(II) (**8**), recogándose al día siguiente cristales conglomerados del compuesto que se lavan con acetona y se secan al aire. R = 40%.

**Tabla 2.11.** Análisis elemental de los complejos de Zn.

| Complejo  | %C     | %H    | %N     | %Zn    | M<br>(g/mol) |
|---|--------|-------|--------|--------|--------------|
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (39)                   | 33.0   | 4.2   | 25.7   | 14.5   | 435.7        |
| (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Zn)              | (32.7) | (4.1) | (26.7) | (15.0) |              |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] (40)                                 | 39.6   | 5.4   | 34.7   | 13.0   | 483.9        |
| (C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Zn)             | (39.7) | (5.4) | (34.7) | (13.5) |              |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> ( <i>t-dach</i> ) <sub>2</sub> ] (42)                    | 48.0   | 6.1   | 27.7   | 12.9   | 592.0        |
| (C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Zn)             | (48.6) | (6.5) | (28.4) | (13.7) |              |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (dien)]·5H <sub>2</sub> O (43)                           | 34.8   | 5.8   | 27.7   | 11.3   | 556.8        |
| (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> N <sub>11</sub> O <sub>7</sub> Zn)             | (34.5) | (6.0) | (27.7) | (11.7) |              |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (44) | 46.5   | 4.3   | 25.2   | 10.4   | 557.9        |
| (C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Zn)             | (47.3) | (4.3) | (25.1) | (11.7) |              |
| [Zn(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (45)             | 58.8   | 4.3   | 19.6   | 6.0    | 976.3        |
| (C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>14</sub> O <sub>6</sub> Zn)             | (59.0) | (4.3) | (20.1) | (6.7)  |              |

**Tabla 2.12.** Cantidad de muestra (mg) e intervalos de T° (°C) utilizados en la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Zn.

| Complejo  | TG     |        | CDB   |        |
|---|--------|--------|-------|--------|
|   | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] (39)                   | 4.070  | 35-800 | 1.813 | 35-450 |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] (40)                                 | 3.880  | 40-750 | -     | -      |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> ( <i>t-dach</i> ) <sub>2</sub> ] (42)                    | 7.501  | 35-800 | -     | -      |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (dien)]·5H <sub>2</sub> O (43)                           | 11.802 | 35-750 | 5.825 | 35-250 |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] (44) | 7.700  | 35-750 | 3.316 | 5-400  |
| [Zn(phen) <sub>3</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (45)             | 18.169 | 35-750 | 5.511 | 35-350 |

### 2.2.6. Síntesis de los complejos de plata

$[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (46). Se mezcla una disolución de  $\text{AgClO}_4$  (1mmol en 15ml de  $\text{HClO}_4$  4N con otra de Hmtpo (1mmol en 30ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ) apareciendo inmediatamente un precipitado blanco que se lava con  $\text{H}_2\text{O}$ , alcohol y se seca con éter. R = 70%

$[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (47). Se mezcla una disolución de Hmtpo (1mmol en 60ml de  $\text{HNO}_3$  4.5N) con otra de  $\text{AgNO}_3$  (1mmol en 20ml de  $\text{HNO}_3$  4,5N) y se obtiene una disolución transparente e incolora (en concentraciones menores de ácido aparece turbia la disolución). A los siete días se recoge un precipitado de cristales incoloros de este compuesto, que se lava con agua y se deja secar al aire. R = 18%.

$\{[\text{H}_2\text{mtpo}][\text{AgSO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  (48). Se obtuvo al dejar difundir a través de una membrana de vidrio sinterizado una disolución de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (1mmol en 120ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M), en una disolución de Hmtpo (2mmol en 120ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M) obteniéndose en el seno de esta última cristales laminares, del compuesto indicado, que se lavan con agua y secan al aire. R = 18%. Sin embargo en el seno de la disolución de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  se obtienen cristales correspondientes al compuesto **49** cuya síntesis se describe a continuación.

$\{[\text{Ag}_3(\text{HSO}_4)(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (49). Una disolución de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (1mmol en 50ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M) se mezcla con otra de Hmtpo (40ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6M) que se va añadiendo despacio y con agitación, hasta obtener una disolución transparente e incolora, que al día siguiente da lugar a un precipitado cristalino del compuesto indicado, lavado con agua y secado al aire. R = 63%. Mejor calidad en los cristales se obtiene siguiendo el método anteriormente descrito.

**[AgClO<sub>4</sub>( $\mu$ -Hmtpo)(pPh<sub>3</sub>)]<sub>n</sub> (50).** Se disuelven en caliente 1mmol de AgClO<sub>4</sub> en una disolución de pPh<sub>3</sub> (1mmol en 30ml de metanol), la disolución transparente incolora resultante se mezcla en caliente con otra de Hmtpo (1mmol en 20ml de metanol). Al cabo de tres días se recogen cristales incoloros aptos para difracción por rayos X. R = 71%.

**[AgNO<sub>3</sub>( $\mu$ -Hmtpo)(pPh<sub>3</sub>)] (51).** Se mezcla una disolución de AgNO<sub>3</sub> (2mmol en 40ml etanol) con otra de pPh<sub>3</sub> (2mmol en 40ml de etanol) y a la disolución resultante se le añade otra de Hmtpo (2mmol en 50ml de etanol). La disolución se turbia y se le añade lentamente 2ml de HNO<sub>3</sub> concentrado, sin que llegue a desaparecer del todo la turbidez, que es debida a la precipitación de [AgNO<sub>3</sub>(Hmtpo)]. Una vez filtrado éste precipitado, queda una disolución transparente e incolora, que a las pocas horas da lugar a la formación de un precipitado del compuesto deseado en forma de escamas. Una segunda fracción es recogida en los días siguientes, lavada con etanol y secada al aire. R = 81%.

Tabla 2.13. Análisis elemental de los complejos de Ag(I).

| Complejo   | %C     | %H    | %N     | %Ag    | M     |
|--|--------|-------|--------|--------|-------|
| [AgClO <sub>4</sub> (Hmtpo)] (46)  | 20,2   | 1,7   | 16,1   | -      | 357,5 |
| (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> ClAg)   | (20,1) | (1,7) | (15,7) | (30,2) |       |
| [AgNO <sub>3</sub> (Hmtpo)] (47)   | 22,7   | 1,9   | 21,8   | 31,7   | 320,0 |
| (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> Ag)   | (22,5) | (1,9) | (21,9) | (33,7) |       |
| [H <sub>2</sub> mtpo][AgSO <sub>4</sub> (Hmtpo)(H <sub>2</sub> O)] (48)  | 27,3   | 2,8   | 21,4   | 20,5   | 523,2 |
| (C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub> SAg)  | (27,5) | (2,9) | (21,4) | (20,6) |       |
| [Ag <sub>3</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (49) | 18,8   | 2,1   | 14,7   | 41,8   | 772,9 |
| (C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>8</sub> O <sub>9</sub> SAg)  | (18,6) | (2,2) | (14,5) | (41,9) |       |
| [AgClO <sub>4</sub> (Hmtpo)(pph <sub>3</sub> )] (50)   | 46,1   | 3,4   | 9,0    | -      | 619,8 |
| (C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> CIPAg)  | (46,5) | (3,4) | (9,0)  | (17,4) |       |
| [AgNO <sub>3</sub> (Hmtpo)(pph <sub>3</sub> )] (51)  | 49,1   | 3,6   | 12,5   | 19,1   | 582,3 |
| (C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> PAg)  | (49,5) | (3,6) | (12,0) | (18,5) |       |

Tabla 2.14. Cantidad de muestra (mg) e intervalos de T<sup>a</sup> (°C) utilizados en la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Ag.

| Complejo   | TG     |        | CDB   |        |
|--|--------|--------|-------|--------|
|  | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| [AgClO <sub>4</sub> (Hmtpo)] (46)  | 2.745  | 35-800 | -     | -      |
| [AgNO <sub>3</sub> (Hmtpo)] (47)   | 4.185  | 35-650 | 4.284 | 35-450 |
| [H <sub>2</sub> mtpo][AgSO <sub>4</sub> (Hmtpo)(H <sub>2</sub> O)] (48)  | 6.331  | 35-800 | 4.284 | 35-450 |
| [Ag <sub>3</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (49) | 14.462 | 20-750 | 2.436 | 35-450 |
| [AgClO <sub>4</sub> (Hmtpo)(pph <sub>3</sub> )] (50)   | 3.426  | 35-800 | 1.746 | 35-450 |
| [AgNO <sub>3</sub> (Hmtpo)(pph <sub>3</sub> )] (51)  | 3.894  | 35-840 | 1.128 | 35-450 |

### 2.2.7. Síntesis de los complejos de paladio

[*cis*-PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (52). A una disolución de K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (2mmol disueltos en 10ml de HCl 0.4N) se le añade otra de Hmtpo (4mmol disueltos en 20ml de HCl 0.4N) obteniéndose un precipitado inmediato de color amarillo, que se recoge y lava con agua y etanol y se seca con éter. R = 98%.

[Pd(tu)<sub>4</sub>]·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (53). En una disolución acuosa de tiourea (tu) (2mmol en 20ml de H<sub>2</sub>O) se suspenden 130mg de *cis*-PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub> (0.272 mmol) y se agita durante toda una noche; al cabo de ese tiempo la disolución se torna totalmente transparente y de ella al cabo de una semana, se aíslan cristales amarillos aptos para su estudio por rayos X. R = 30%.

**Complejos tipo [PdCl<sub>2</sub>(a-a)]** El complejo [PdCl<sub>2</sub>(en)] fue sintetizado siguiendo un método descrito en la bibliografía<sup>4</sup>. Así a una disolución de K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] (4mmol en 20ml de HCl (pH = 3)) se le va añadiendo gota a gota otra de etilendiamina (4mmol disueltos en 20ml de HCl (pH = 3)) ajustándose el pH entre 3 y 4 por adición de HCl y NaOH 1N. Posteriormente se agita la suspensión resultante durante una hora a 70°C. Un procedimiento similar se utilizó en la obtención de los complejos [PdCl<sub>2</sub>(tn)], [PdCl<sub>2</sub>(bpy)] y [PdCl<sub>2</sub>(phen)]. Los complejos tipo [PdCl<sub>2</sub>(a-a)] fueron transformados en los correspondientes acuacomplejos por tratamiento de la suspensión acuosa de los distintos complejos con AgNO<sub>3</sub>, en ausencia de luz, a 45°C y durante una hora. Se filtra en caliente el precipitado de AgCl resultante y con objeto de extraer la máxima cantidad de complejo, [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(a-a)]<sup>2+</sup>, se lava repetidas veces con agua templada. En los complejos en los que a-a = bpy y phen esto es especialmente importante, por su menor solubilidad.

**Complejos tipo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{a-a})_2](\text{NO}_3)_2$**  Se obtienen al adicionar 2mmol de Hmtpo disueltos en 20ml de  $\text{H}_2\text{O}$  caliente a una disolución caliente de  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{a-a})]^{2+}$  (2mmol/40-80ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). A la disolución resultante se le ajusta el pH entre 7 y 8 por adición de NaOH 1N, obteniéndose disoluciones de un color amarillo más intenso que las de partida y que a las pocas horas dan lugar a precipitados cristalinos de color amarillo pálido correspondientes a los complejos  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{em})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (54) y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{tn})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (55) con rendimientos del 44% y 46%, respectivamente. En el caso de los complejos con fórmula  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (56) y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (57), una vez ajustado el pH, se dejó transcurrir la reacción a 45°C durante 48h hasta conseguir disoluciones completamente transparentes, que por posterior evaporación durante las siguientes semanas, dieron lugar a precipitados cristalinos amarillo y anaranjado rojizo, con rendimientos del 65% y 25%, respectivamente. Una constante en casi toda la serie, es la facilidad con la que pierden estos complejos las moléculas de agua, excepto en el caso del complejo 54 que lleva en su composición el ligando em. Este hecho origina una pérdida en la cristalinidad y un problema a la hora de aplicar las distintas técnicas de análisis, en estos complejos.

$[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (58). Se suspenden 2mmol de *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  en 40 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y se ajusta el pH a 6.4. Se filtra y la suspensión anaranjada resultante se mantiene a reflujo durante 4 horas, observándose un cambio de color, de anaranjado a amarillo, a medida que transcurre la reacción y que la disolución se enturbia. Después de enfriar se recoge un precipitado amarillo-anaranjado que se lava con agua y etanol y se seca con éter. R = 25%.

**Tabla 2.15.** Análisis elemental de los complejos de paladio.

| Complejo  | %C             | %H           | %N             | %Pd            | M<br>(g/mol) |
|---|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|
| <i>cis</i> -[PdCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] (52)<br>(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd)  | 29.6<br>(30.1) | 2.7<br>(2.5) | 23.6<br>(23.5) | 22.3<br>(22.3) | 477.6        |
| [Pd(tu) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2Hmtpo·2H <sub>2</sub> O (53)<br>(C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pd)                              | 23.7<br>(23.4) | 4.0<br>(3.9) | 27.8<br>(27.1) | 14.6<br>(13.0) | 818.1        |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (54)<br>(C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Pd <sub>2</sub> )   | 24.2<br>(24.3) | 3.7<br>(3.8) | 24.0<br>(24.7) | 25.0<br>(26.9) | 791.0        |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (tn) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (55)<br>(C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Pd <sub>2</sub> )   | 26.4<br>(26.4) | 4.2<br>(4.2) | 23.1<br>(23.9) | 24.1<br>(26.0) | 819.1        |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (56)<br>(C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>14</sub> O <sub>9</sub> Pd <sub>2</sub> )   | 40.0<br>(39.8) | 2.7<br>(2.9) | 20.4<br>(20.3) | 21.6<br>(22.1) | 965.0        |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (57)<br>(C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub> Pd <sub>2</sub> ) | 40.3<br>(40.5) | 3.4<br>(3.2) | 18.7<br>(18.4) | 19.9<br>(19.9) | 1067.1       |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O (58)<br>(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> )  | 32.1<br>(32.7) | 3.3<br>(3.2) | 26.0<br>(25.4) | 28.1<br>(27.8) | 881.4        |

**Tabla 2.16.** Cantidad de muestra (mg) e intervalos de T<sup>a</sup> (°C) utilizados en la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Paladio.

| Complejo  | TG     |        | CDB   |        |
|---|--------|--------|-------|--------|
|   | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| <i>cis</i> -[PdCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] (52)<br>(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Pd)  | 20.970 | 35-800 | 3.927 | 20-400 |
| [Pd(tu) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2Hmtpo·2H <sub>2</sub> O (53)<br>(C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pd)                              | 6.930  | 35-800 | 4.487 | 35-325 |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (54)<br>(C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Pd <sub>2</sub> )   | 12.035 | 35-750 | -     | -      |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (tn) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (55)<br>(C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Pd <sub>2</sub> )   | 13.340 | 35-800 | 3.606 | 20-400 |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (56)<br>(C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>14</sub> O <sub>9</sub> Pd <sub>2</sub> )   | 8.450  | 35-800 | 4.059 | 20-400 |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (phen) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (57)<br>(C <sub>36</sub> H <sub>34</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub> Pd <sub>2</sub> ) | 5.210  | 35-800 | -     | -      |
| [Pd <sub>2</sub> (mtpo) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O (58)<br>(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> )  | 4.250  | 35-800 | 3.980 | 20-400 |

### 2.2.8. Síntesis de los complejos de platino y heteronucleares de platino-paladio.

***cis*-[Pt<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]**·2dmf (59)**. Se utilizó una modificación del método de obtención de [cis-Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>5</sup>. A una disolución de PtCl<sub>4</sub>K<sub>2</sub> (2.4mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) se le adiciona IK en sólido (9.6mmol) observándose un intenso cambio de color a un marrón oscuro, debido a la formación de [Pt<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. A esta disolución se le añade a los diez minutos otra de Hmtpo (4.8mmol en 40ml de H<sub>2</sub>O), recogándose al día siguiente 1.34g de un precipitado marrón del complejo cis-Pt<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub> muy impuro. Este producto fue purificado por recristalización en una mezcla dimetilformamida-éter<sup>6</sup>, como se describe a continuación: se tomaron 635mg del producto y se disolvieron en 2ml de dimetilformamida, a esta disolución tan concentrada se añadieron 8ml de éter, se cubrió el recipiente con una lámina de parafilm y se dejó cristalizar a 4°C. Al día siguiente se recoge un precipitado amarillo cristalino que coincide con la fórmula indicada, con un rendimiento total del 19%. El precipitado se lavó con dmf y se secó al aire.**

***cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]**·3H<sub>2</sub>O (60)**. Se mezcló una disolución caliente de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (2.4mmol en 20ml HCl(0.5N)) con otra de Hmtpo (4.8mmol en 20ml de HCl(0.5N)), recogándose a los dos días un abundante precipitado de cristales amarillos, que se lavan con agua y secan al aire. R = 93%.**

**[Pt(tu)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (61)**. Se obtuvo de forma similar que el complejo isoestructural de Pd (**53**). En una disolución acuosa de tiourea (1.75 mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) se suspenden 127mg de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]**·2H<sub>2</sub>O (0.205mmol)** y se deja transcurrir la reacción con agitación durante dos días. Se retira el material que no ha reaccionado, quedando después de filtrar una disolución

amarilla pálida, transparente. A la semana siguiente se obtiene un precipitado de cristales tabulares, amarillos pálidos. (R. = 24%).

**[Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (62)**. Se suspenden 1.20g de cis-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O en 20ml de H<sub>2</sub>O. Por posterior adición de NaOH 1N, gota a gota, hasta pH = 7.05 se obtiene una disolución amarilla transparente que se deja a reflujo durante 63h. Transcurrido este tiempo, se recoge un precipitado amarillo pálido, al tiempo que se observa una acidificación en la disolución de partida (pH = 4.43). El precipitado se lava con agua y etanol, se seca con éter y posteriormente en una estufa a 45°C, durante toda una noche. Se neutraliza de nuevo la disolución y se continua la reacción, recogiendo un segundo precipitado, al día siguiente, en menor cuantía. (R.total = 49%)

**[Pt<sub>2</sub>(mtpo)<sub>4</sub>]·2dmso (63)**. Se obtuvo al añadir 160mg (0.150mmol) del producto anterior a una mezcla 1:1 etanol-dimetilsulfóxido (20ml). La suspensión resultante se calentó en una placa hasta la completa disolución del complejo, obteniéndose una disolución amarilla transparente. A las 3 semanas se recogió una pequeña porción de cristales, aptos para el estudio por difracción de rayos X que se filtran y se dejan secar al aire.

**cis-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**. Se compró a Aldrich o se preparó siguiendo métodos bibliográficos<sup>2</sup>. 2g. de K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (4.8mmol) fueron disueltos en 20ml de H<sub>2</sub>O. A esta disolución se le añade en sólido 3.300g de KI (19.9mmol), con agitación, observándose un fuerte oscurecimiento en la disolución. Se mantiene la agitación durante 10min. (no más ya que si no puede dar lugar a la precipitación de Pt<sup>0</sup>). Seguidamente se añaden 1.5ml de una disolución de NH<sub>3</sub> 1:1. Inmediatamente se obtiene un abundante precipitado amarillo-marrón de cis-[PtI<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] que se filtra y lava con agua caliente, seguida de etanol frío y éter igualmente enfriado. El precipitado resultante se hace reaccionar en un baño maría, durante 15min y protegiéndolo de la luz, con AgNO<sub>3</sub> en

proporción 1:2 (2.046g de *cis*-[Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4.24 mmol) y 1.440g de AgNO<sub>3</sub> (8.474mmol), en 10ml de H<sub>2</sub>O). Se obtiene un precipitado abundante de AgI amarillo verdoso, que se elimina por filtración. La disolución resultante, se trata con un exceso de KCl (10%) y calentando en un baño maría se obteniendo un precipitado amarillo de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], que se lava con agua y se seca en una estufa a 40° durante 24h. R = 71%.

[PtCl<sub>2</sub>(bpy)]. 500mg de K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] (1.204mmol) se disuelven en 10ml de H<sub>2</sub>O y se hacen reaccionar con una disolución de 2,2'-bipiridina (bpy) (1.204mmol en 20ml de HCl 0.3N) a 80°C durante 24h<sup>7</sup>, recogiendo un precipitado amarillo fluorescente, que se lava con H<sub>2</sub>O, acetona y se deja secar en una estufa a 40°C durante 24h. (R. = 90%)

*cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (64). 600mg de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2mmol) se suspenden en una disolución acuosa de AgNO<sub>3</sub> (4mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) y en ausencia de luz, a 37°C, se deja reaccionar durante toda una noche. El precipitado de AgCl resultante se retira por filtración en filtro de vidrio sinterizado, lavándose éste con dos porciones de 5ml de H<sub>2</sub>O templada. El filtrado *cis*-[Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, se hace reaccionar a 40°C con una disolución de Hmtpo (4mmol en 25ml de H<sub>2</sub>O) durante 4 días. Se concentra la disolución hasta 10ml. Con lo que se recoge una primera fracción de 600mg de un producto incoloro cristalino, que es lavado con una pequeña porción de agua, y secado al aire. A los dos días se recoge una segunda fracción de 186mg. (R<sub>total</sub> = 57%).

*cis*-[Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (65). 278mg de [PtCl<sub>2</sub>(bpy)] (0.666mmol) fueron convertidos en la especie acuosa correspondiente, al suspenderlos en una disolución de AgNO<sub>3</sub> (1.33mmol en 80ml de H<sub>2</sub>O) y agitar la suspensión resultante durante 24h, protegida de la luz a 80°C, siendo el precipitado de AgCl eliminado al filtrar, obteniéndose una disolución

transparente amarilla que al enfriar se enturbia. La disolución de  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpy})]^{2+}$  resultante, se mezcla con una disolución de  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Hmtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.666mmol en 10ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ), se neutraliza con NaOH 1N. La suspensión resultante se hace reaccionar a  $50^\circ\text{C}$  durante 24h. Se filtra el material insoluble y se concentra la disolución hasta unos 4ml. Se filtra de nuevo un precipitado rojo de una mezcla de productos. Y de la disolución resultante a  $4^\circ\text{C}$  se obtiene un pequeño precipitado de cristales anaranjados, que deshidratan al exponerse al aire. R = 4%. Posteriormente 14mg de este producto se recrystalizaron en 0.5ml de agua, calentando a  $60^\circ\text{C}$  en un tubo de ensayo cerrado durante una hora se obtiene una disolución amarilla que se deja enfriar y al cabo de tres días da lugar a cristales aptos para su estudio cristalográfico.

**Complejos del tipo  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{a-a})](\text{NO}_3)_2$ .** A una disolución de  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Hmtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**64**) (0.5mmol en 10ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ) se le agrega otra de  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{a-a})]^{2+}$  (0.5mmol en 20ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ) y a la disolución resultante se le ajusta el pH = 7.5 y se deja reaccionar a  $45^\circ\text{C}$  durante 48h. Después se reduce el volumen y se obtienen cristales amarillos pálidos de  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{en})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**66**) y cristales amarillos de  $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**67**) con rendimientos del 47 y 46% respectivamente.

**Tabla 2.17.** Análisis elemental de los complejos de Pt y heteronucleares de Pt-Pd.

| Complejo   | C              | H            | N              | Pt(Pd)         | M      |
|--|----------------|--------------|----------------|----------------|--------|
| <i>cis</i> -[Pt] <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ·2dmf (59)<br>(C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Pt)  | 24.1<br>(24.1) | 2.9<br>(2.9) | 16.1<br>(15.6) | 25.6<br>(21.8) | 895.3  |
| <i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (60)<br>(C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Pt)   | 23.1<br>(23.2) | 2.7<br>(2.9) | 18.1<br>(18.1) | 31.5<br>(31.5) | 620.4  |
| [Pt(tu) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2Hmtpo·2H <sub>2</sub> O (61)<br>(C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pt)   | 21.2<br>(21.2) | 3.6<br>(3.6) | 24.7<br>(24.7) | 19.9<br>(21.5) | 906.9  |
| [Pt <sub>2</sub> (mtpo) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O (62)<br>(C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> Pt <sub>2</sub> )   | 27.1<br>(27.2) | 2.5<br>(2.6) | 21.2<br>(21.2) | 35.5<br>(36.5) | 1058.7 |
| [Pt <sub>2</sub> (mtpo) <sub>4</sub> ]·2dmsO (63)<br>(C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> N <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Pt <sub>2</sub> )  | 28.4<br>(29.4) | 2.9<br>(2.8) | 18.4<br>(19.6) | —              | 1142.4 |
| <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (64)<br>(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub> Pt)                     | 20.8<br>(20.9) | 3.3<br>(3.2) | 24.3<br>(24.4) | 28.9<br>(28.3) | 689.4  |
| <i>cis</i> -[Pt <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> (OH)(bpy)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (65)<br>(C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> N <sub>13</sub> O <sub>12</sub> Pt <sub>2</sub> ) | 24.4<br>(24.3) | 3.5<br>(3.5) | 17.1<br>(17.1) | —              | 1065.8 |
| <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> Pd(en)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (66)<br>(C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub> PdPt)              | 18.1<br>(18.0) | 3.9<br>(3.6) | 20.8<br>(21.2) | 22.0<br>(32.6) | 925.8  |
| <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> Pd(bpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O (67)<br>(C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>14</sub> O <sub>11</sub> PdPt)             | 27.1<br>(27.3) | 2.7<br>(3.1) | 20.4<br>(20.2) | 27.2<br>(31.1) | 968.1  |

**Tabla 2.18.** Cantidad de muestra (mg) e intervalos de T<sup>a</sup> (°C) utilizados en la obtención de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de los complejos de Pt y heteronucleares Pt-Pd.

| Complejo  | TG     |        | CDB   |        |
|---|--------|--------|-------|--------|
|   | Peso   | ΔT     | Peso  | ΔT     |
| <i>cis</i> -[PtI <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ]·2dmf ( <b>59</b> )   | 6.019  | 20-800 | -     | -      |
| <i>cis</i> -[PtCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O ( <b>60</b> )   | 12.028 | 35-750 | 5.199 | 35-350 |
| [Pt(tu) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> ·2Hmtpo·2H <sub>2</sub> O ( <b>61</b> )   | 8.210  | 35-800 | 1.504 | 35-325 |
| [Pt <sub>2</sub> (mtpo) <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O ( <b>62</b> )  | 3.433  | 20-800 | -     | -      |
| <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>64</b> )       | 7.472  | 20-750 | -     | -      |
| <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> Pd(en)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>66</b> )  | 5.970  | 35-800 | 1.903 | 20-400 |
| <i>cis</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mtpo) <sub>2</sub> Pd(bpy)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O ( <b>67</b> ) | 4.131  | 20-750 | 1.408 | 20-400 |

### 2.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Para llevar a cabo el estudio estructural por difracción de rayos X en monocristal se empleó un equipo Siemens R3m/V del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. La toma de datos y el tratamiento de estos se hizo mediante el programa SHELXTL PLUS<sup>8</sup> en una computadora Microvax II en los casos de los complejos que se relacionan:  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})]$  (**34**),  $[\text{Ag}_3(\text{HSO}_4)(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**49**),  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\mu\text{-mtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**54**),  $[\text{Pd}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-mtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**56**), *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**67**) y *cis*- $[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**64**), y mediante el programa SHELX-93<sup>9</sup>, ejecutado en un ordenador personal, se realizaron los últimos ciclos de refinamiento en los casos de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4] \cdot 2\text{dmso}$  (**63**) y *cis*- $[\text{Pt}_2(\text{mtpo})_2(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**65**).

En colaboración con el Prof. R. Faure de la Universidad Claude Bernard, Lyon, se empleó un difractómetro Nonius CAD-4 del Lab. de Chim. Analytique, y para el tratamiento de datos se aplicó el paquete Enraf-Nonius SDP System a las siguientes estructuras  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (**11**),  $[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hmtpo})]$  (**36**),  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (**40**),  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (**44**),  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]$  (**50**) y  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**53**) y *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**60**) (para este último complejo se empleó el programa SHELX-93, en los últimos ciclos de refinamiento).

Igualmente en colaboración con el Prof. E.R.K. Tiekink se empleó un equipo Rigaku AFC-6R del Departamento de Química de la Universidad de Adelaida, para la resolución de las estructuras cristalinas de los complejos de Cu(II) siguientes:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hmtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**20**),  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]$  (**21**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**23**),  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{mtpo})_2$  (**24**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**),  $[\text{Cu}(\text{cis-dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{mtpo})_2$  (**27**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (**32**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**33**).

Finalmente en colaboración con el Prof. Xavier Solans de la Universidad de Barcelona se resolvió la estructura del complejo  $[\text{AgNO}_3(\text{Hmtpo})]_n$  (**47**), tomándose los datos mediante un equipo Philips PW-1100 y el tratamiento de estos mediante los paquetes SHELXS<sup>10</sup> y SHELX76<sup>11</sup>.

La medida de la intensidad de las reflexiones se realizó siempre a temperatura ambiente y estando el cristal expuesto al aire, excepto en los casos de los complejos  $[\text{Pd}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-mtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**56**) y *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{mtpo})(\mu\text{-mtpo})\text{Pt}(\text{OH})(\text{bpy})]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**65**) que debido a la facilidad con que se alteraban los cristales, al perder el agua de cristalización, fue necesario introducirlos en un capilar Lindemann con sus aguas madres. De forma general, se emplearon 25 reflexiones en la determinación de la celdilla unidad. Los datos fueron corregidos por los factores de Lorentz-polarización y absorción.

El átomo o átomos pesados fueron en todos los casos localizados en el mapa de la función de Patterson y los átomos no hidrógenos fueron encontrados en los sucesivos mapas de síntesis de diferencias de Fourier. Algunos átomos de hidrógeno aparecieron también en muchos casos en los mapas de síntesis de diferencias de Fourier, en los casos en que no había grandes problemas de absorción, y en los otros casos se introdujeron en sus posiciones teóricas.

Problemas especiales se tuvieron en la resolución de la estructura del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**60**) que se podría achacar a fenómenos de absorción en el cristal y a la baja calidad de los mismos. Así, en el caso del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**60**), la gran deformación que presentaba uno de los ligandos hizo que uno de ellos se tomara como modelo del otro. Otros problemas que se presentaron fueron debidos al desorden en las estructuras de los complejos  $[\text{Pd}_2(\text{en})_2(\mu\text{-mtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**54**),  $[\text{Pd}_2(\text{bpy})_2(\mu\text{-mtpo})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**56**) y *cis*- $[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**64**) en las que uno o ambos grupos nitrato desordenados y en el caso de

$[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]\cdot 2\text{dmsso}$  (**63**) en el que las moléculas de dmsso se hallan desordenadas en dos posiciones.

## 2.4. BIBLIOGRAFÍA

## 2.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Stewart, J.J.P., *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 221.
2. Sanchez-Moreno, M., Laztity, D., Coppens, I. and Opperdoes, F., *Mol. Biochem. Parasitol*, **1992**, *54*, 185.
3. Dirks, E.J.; Haasnoot, J.G.; Kinneging, A.J. y Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1902-1906.
4. Hohmann, H. and van Eldick, R. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 87-92.
5. a) Dhara, S.C. *Indian J. Chem.* **1970**, *8*, 193-194. b) Lange, R.C. Comunicación personal al prof. B. Lippert.
6. Randaschi, G.; Lippert, B.; Hoeschele, J.D.; Howard-Lock, H.E.; Lock, C.J.L. y Pilon, P. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, *106*, 141-149.
7. Tochter, G. *Tesis.* **1990**. Universidad de Dortmund.
8. Sheldrick, G.M. *SHELXTL PLUS*. Universidad de Göttingen. Alemania. 1987.
9. Sheldrick, G.M. *SHELX-93*. Universidad de Göttingen. Alemania. 1993.
10. Sheldrick, G.M. *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 467-473.
11. Sheldrick, G.M. Universidad de Cambridge. Inglaterra. 1976.

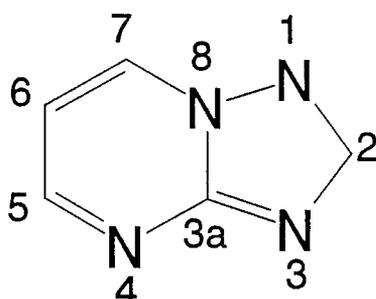
**3. ESTUDIO DEL LIGANDO 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA (Hmtpo)**



### 3. ESTUDIO DEL LIGANDO 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA (Hmtpo)

#### 3.1. NOMENCLATURA

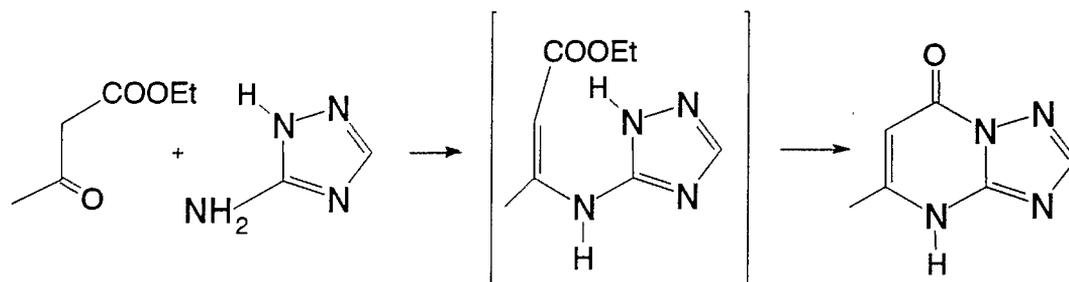
Los ligandos [1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidínicos son numerados como se indica en el esquema 3.I.



Esquema 3.I. Numeración de los ligandos triazolopirimidínicos.

#### 3.2. SÍNTESIS DE LA 7-HIDROXI-5-METIL[1,2,4]TRIAZOLO[1,5a]PIRIMIDINA (Hmtpo)

El ligando 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina (Hmtpo) es un producto comercial que en nuestro caso fue suministrado por la casa Aldrich, no obstante se procede a la descripción del método de síntesis. Esta fue realizada por primera vez a principios de siglo por Bülow y Haas<sup>1</sup>, y es una síntesis pirimidínica, que consiste en la condensación en ácido acético glacial, de acetato de etilo con el 5-amino-[1,2,4]triazolo como se representa en el esquema 3.II.



Esquema 3.II. Síntesis de la 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANDO Hmtpo: ANÁLISIS ELEMENTAL Y TÉRMICO, ESPECTROSCOPÍA IR, UV-VIS., MASAS Y RMN

Al no encontrar en la bibliografía información suficiente sobre este compuesto, se procedió a su completa caracterización.

El ligando Hmtpo suministrado por la casa Aldrich se encuentra en forma anhidra. Al recristalizarlo en agua se obtiene como monohidrato. Los datos de análisis elemental correspondientes con el ligando Hmtpo anhidro y el ligando monohidratado se indican a continuación (entre paréntesis se recogen los valores teóricos): (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O): %C, 47.5(47.9); %H, 3.9(4.0); %N, 37.3(37.3). (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>): %C, 42.8(42.8); %H, 4.7(4.8); %N, 33.7(33.3).

El análisis térmico del ligando monohidratado, indica que su deshidratación se produce en un único efecto en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50-100° (ΔH = -56 KJ/mol). Una vez deshidratado es estable térmicamente hasta la temperatura de 283°C, a la cual se produce la fusión con descomposición (ΔH = -28KJ/mol) (véase figura 3.1), no completándose ésta, hasta alcanzar los 730°C.

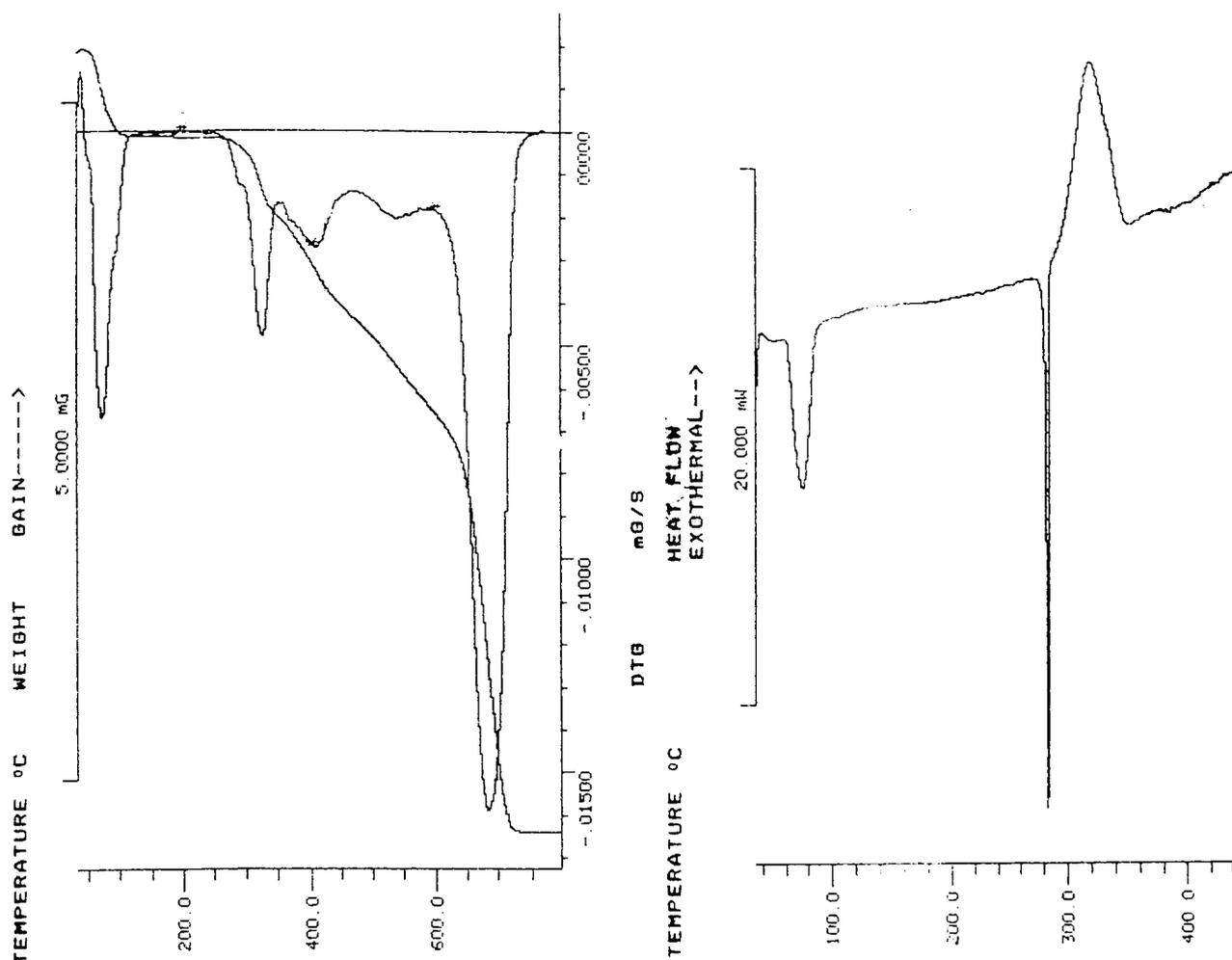


Figura 3.1. Diagrama termogravimétrico (a) y de calorimetría diferencial de barrido (b) del ligando Hmtpo monohidratado.

El espectro IR del Hmtpo en su forma anhidra se muestra en la figura 3.2 y el de su forma hidratada en la figura 3.3. Ambos espectros presentan un grupo de bandas características, muy intensas en la zona de  $1700$  a  $1550$   $\text{cm}^{-1}$ , asignables a las vibraciones de tensión del grupo  $\text{C}=\text{O}$  ( $1700\text{cm}^{-1}$ ), tensión del anillo pirimidínico ( $1660$  y  $1618\text{cm}^{-1}$  en la forma anhidra y  $1650$  y  $1625\text{cm}^{-1}$  en la forma monohidratada) y tensión del anillo triazólico ( $1570\text{cm}^{-1}$ ). La banda ancha centrada a unos  $2700$ - $2900$   $\text{cm}^{-1}$  está de acuerdo con la existencia del grupo  $\text{N}_4\text{-H}$  ácido y la participación de este grupo en la formación de fuertes enlaces de hidrógeno.

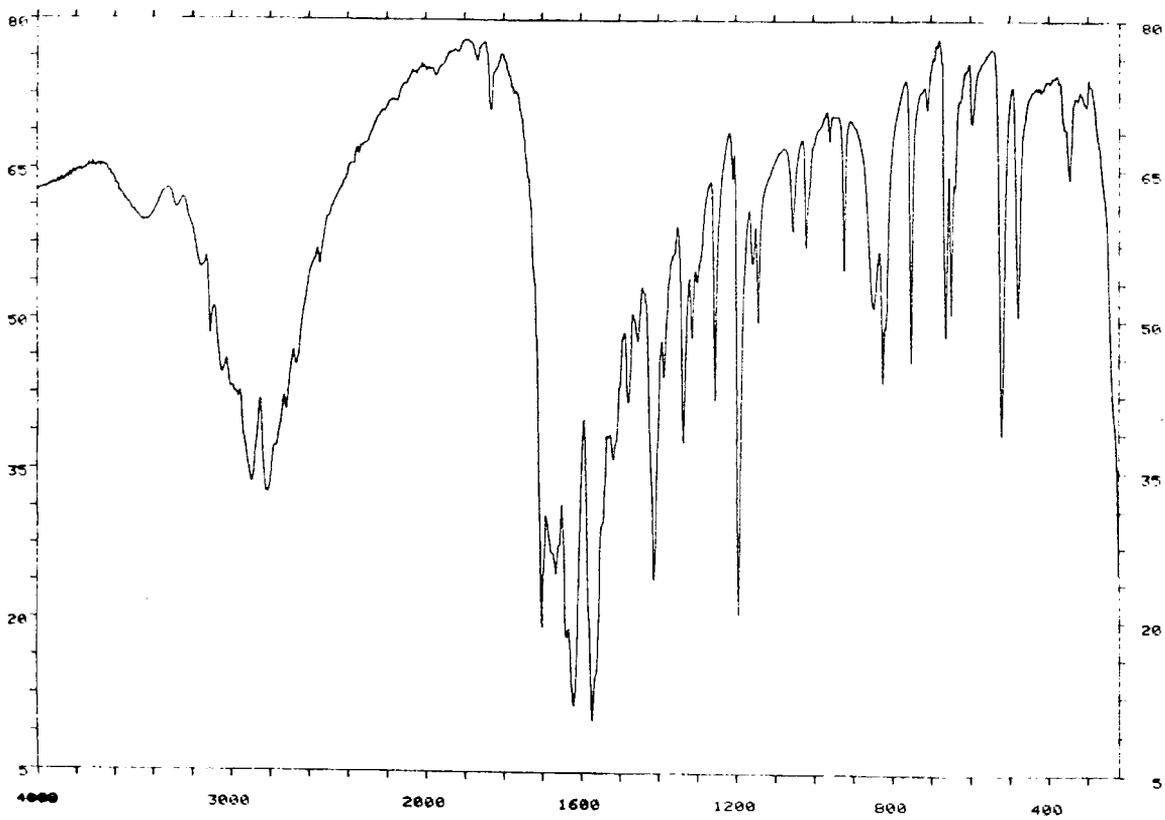


Figura 3.2. IR del ligado Hmtpo anhidro

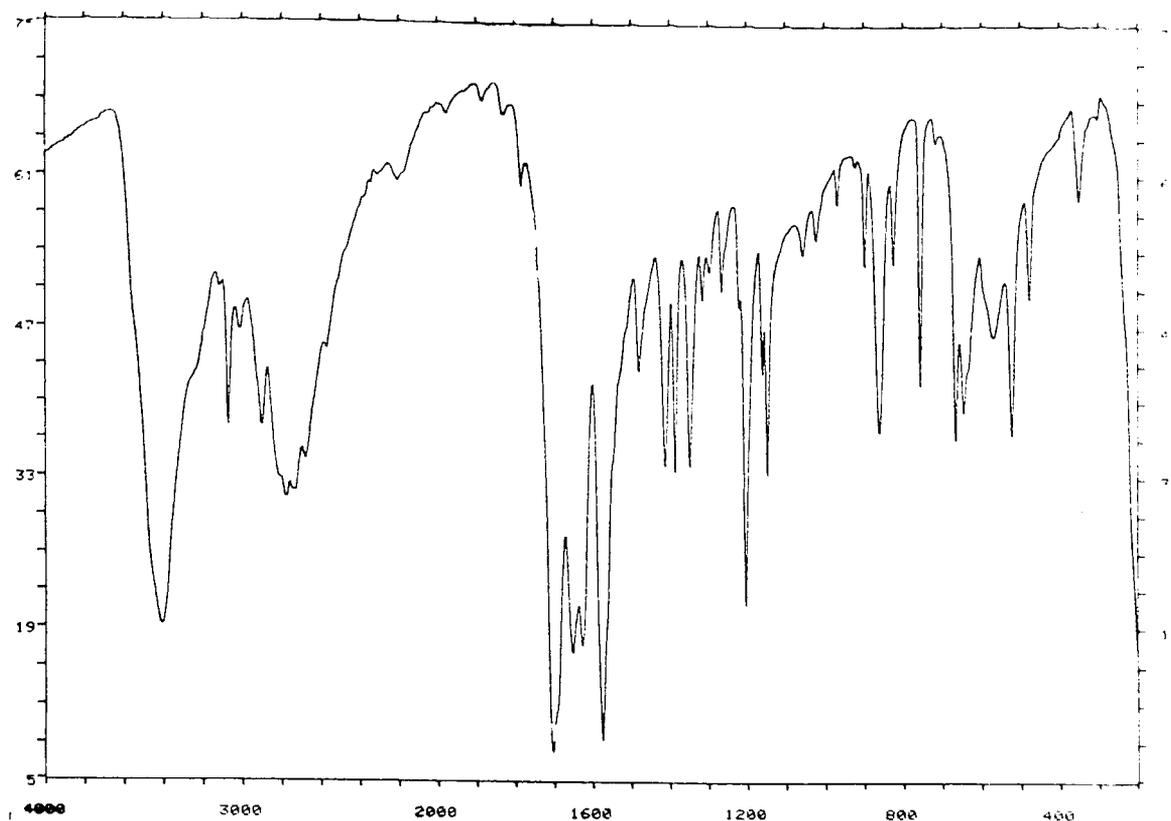


Figura 3.3. IR del ligando Hmtpo monohidratado

El espectro UV-vis del ligando Hmtpo disuelto en H<sub>2</sub>O presenta una única banda centrada a 270nm, correspondiente a una transición  $\pi-\pi^*$ . Por otro lado, el ligando en su forma aniónica ( $\text{pH} > \text{pKa} = 6.3^2$ ) presenta dos bandas a 255 y 280nm.

Lo más característico del espectro de masas del ligando (véase figura 3.4) es que presenta una señal muy intensa a 301Da/e, que corresponde con una masa  $2M + 1$ , lo cual es indicativo de la gran estabilidad que presentan las especies diméricas, formadas por asociación de dos moléculas de Hmtpo mediante enlaces de hidrógeno (véase figura 3.4). Es de esperar que este tipo de especies diméricas existan también en el estado sólido, de forma similar a las encontradas en compuestos similares, 8-azaxantina<sup>3</sup> y las asociaciones  $[\text{Hdmtp}]_2^{2+}$  encontradas en la estructura cristalina del complejo

$[\text{Hdntp}]_2[\text{PtCl}_6]^{4-}$  (donde  $\text{Hdntp}^+ = 5,7\text{-}[1,2,4]\text{triazolo}[1,5a]\text{pirimidinium}$ ), lo cual sería coherente con el IR del ligando Hmtpo.

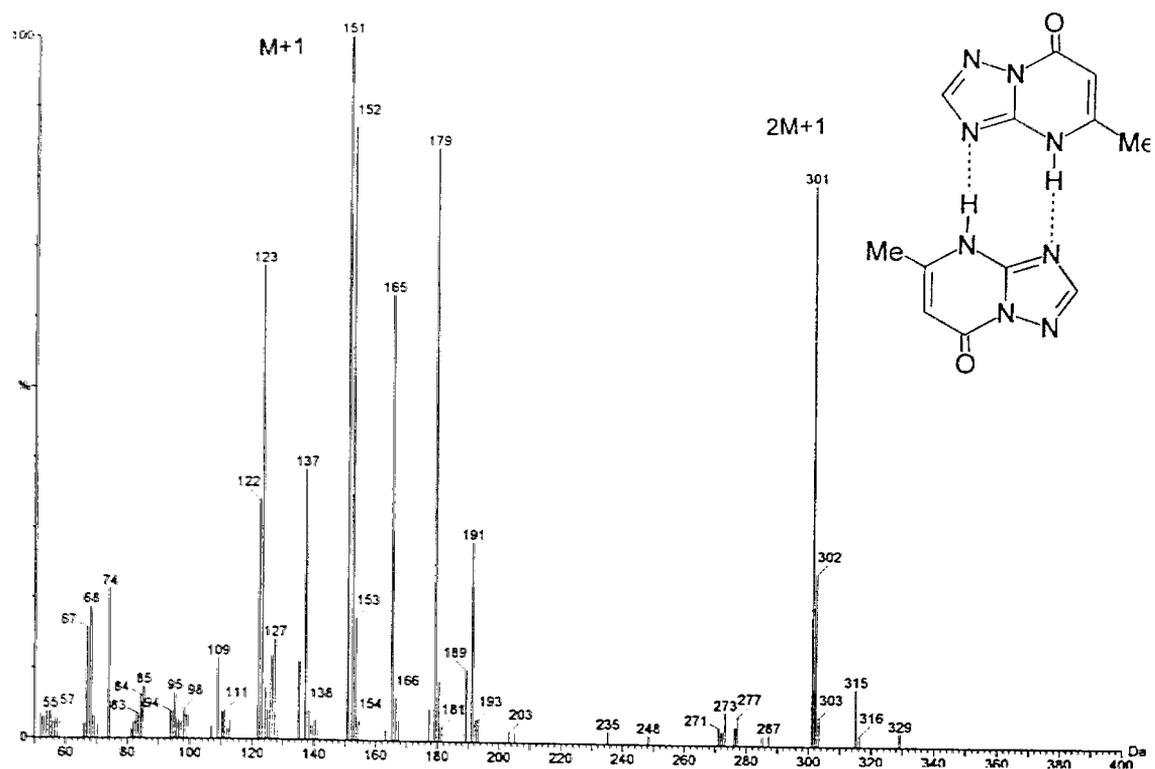
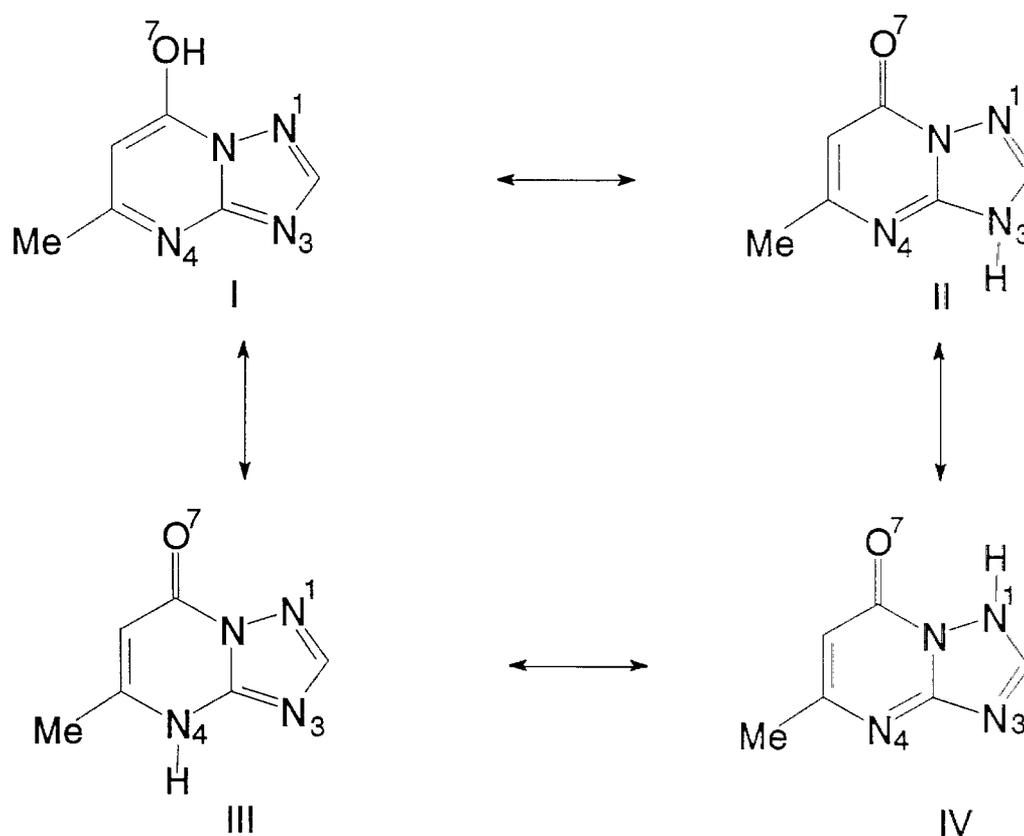


Figura 3.4. Espectro de Masas del ligando Hmtpo y asociación dimérica por enlaces de hidrógeno del ligando Hmtpo.

El espectro de  $^1\text{HRMN}$  del Hmtpo disuelto en  $\text{dms}\text{-}d_6$  es muy simple, ya que presenta cuatro señales correspondientes con H2, H4, H6 y grupo metilo (Me), a valores de desplazamiento químico ( $\delta$ ) de 8.20, 13.15, 5.84 y 2.33ppm respectivamente. El protón H4 aparece muy desapantallado debido a su carácter ácido. Así, este protón no se observa en  $\text{D}_2\text{O}$ , ya que se intercambia rápidamente con el deuterio. En este medio y a  $\text{pD} = 5.5$  se observan tres señales correspondientes con H2, H6 y el grupo metilo (Me) a valores de  $\delta$ : 8.20, 5.98 y 2.46ppm respectivamente, mientras que a  $\text{pD} = 7.0$

estas señales aparecen ligeramente apantalladas observándose ahora a: 8.14, 5.93 y 2.37ppm. Esto se debe a que la desprotonación del ligando ( $pK_a = 6.3$ ) produce un cierto apantallamiento en los grupos unidos al anillo triazolo-pirimidínico, debido al carácter polarizante del protón, que estaba unido a N4.

En el espectro de  $^{13}C$ RMN del Hmtpo disuelto en  $dms\text{-}d_6^5$  aparecen 6 señales a 151.9, 150.6, 151.5, 18.7, 98.2 y 155.9ppm correspondientes con C2, C3a, C5, C51, C6 y C7 respectivamente. En  $D_2O$  estas señales aparecen a 152.3, 150.5, 154.6, 18.9, 98.9 y 158.7 respectivamente.



Esquema 3.III. Formas tautómeras más probables para el ligando Hmtpo.

El espectro de  $^{15}N$ RMN del Hmtpo en  $dms\text{-}d_6^5$ , presenta cuatro señales debidas a N1, N3, N4 y N8, a valores de  $\delta$  iguales a -110.6, -165.4, -252.3 y -155.0ppm respectivamente. Las señales correspondientes a N3 y N4 se encuentran ensanchadas, hecho que Kleinpeter y colaboradores atribuyen a

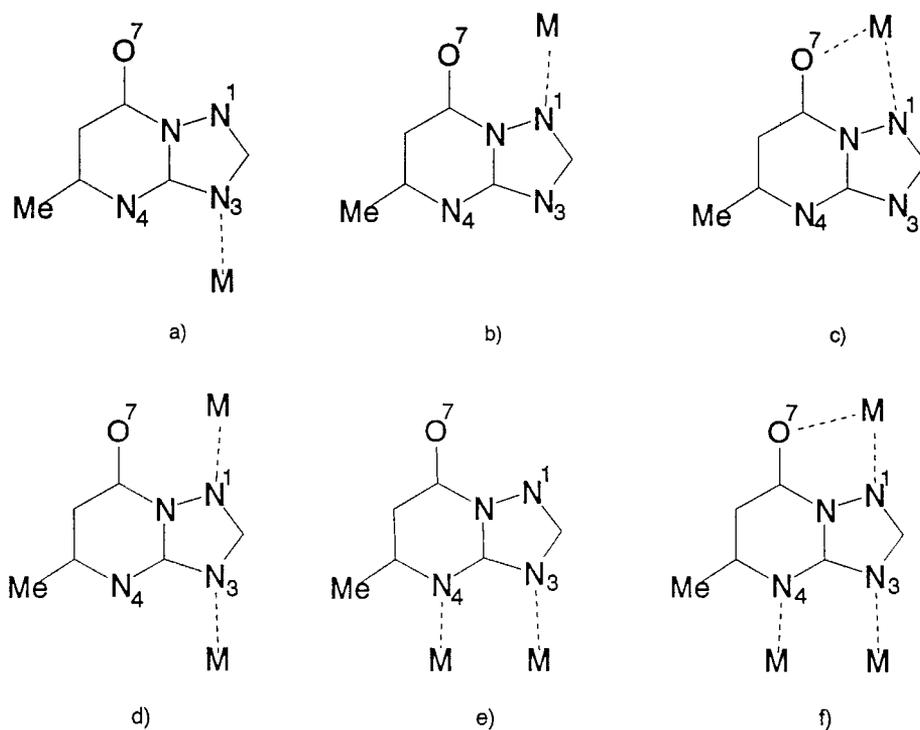
procesos de intercambio de los protones, por lo que deducen que en disolución existe un equilibrio entre las formas tautómeras N3-H y N4-H (véase esquema 3.III).

Nosotros creemos que estos procesos de intercambio podrían favorecerse si se considera que en disolución existen especies diméricas del tipo de la representada en la figura 3.4.

### 3.4. CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES

Como se indicó previamente en la introducción de esta memoria, se ha elegido este ligando debido a sus numerosas posiciones potenciales de coordinación: N1, N3, N4 y O7 (esquema 3.III). Esto da lugar a un comportamiento muy versátil de este ligando, que le hace un buen candidato para la preparación de especies mono, poli y heteronucleares. Así, las especies mononucleares, al presentar el ligando posiciones de coordinación adicionales, pueden dar lugar, por procesos de ensamblaje,<sup>6</sup> a especies homo y heteropolinucleares, en las que el ligando actúe como puente de unión entre los centros metálicos. En el esquema 3.IV se representan de entre los modos posibles de coordinación, los que hemos encontrado por Difracción de Rayos X.

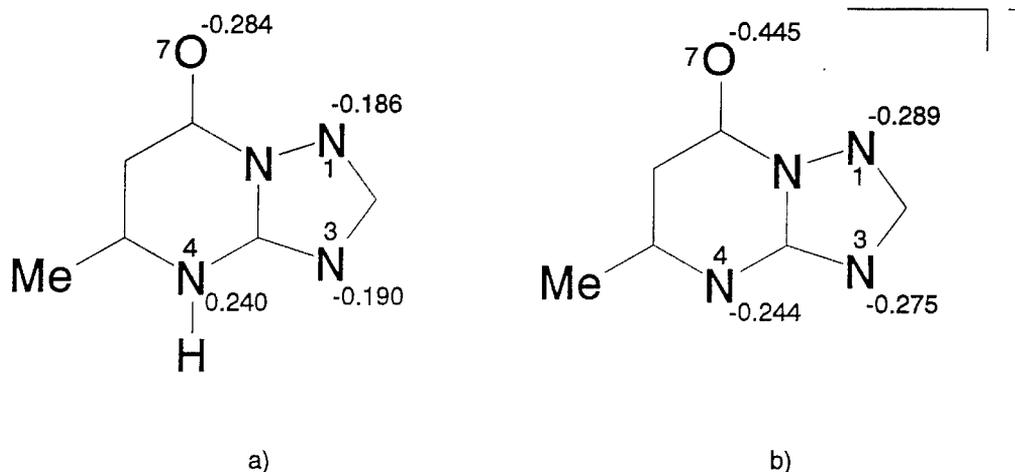
Con objeto de justificar mejor los modos de coordinación de este ligando se realizó un estudio de orbitales moleculares para conocer, por un lado, la distribución de la densidad de carga sobre cada átomo (basicidad) (esquema 3.V) y, por otro, determinar la contribución de los diferentes orbitales atómicos a los orbitales moleculares más aptos para participar en la coordinación al centro metálico (tablas 3.1 y 3.2), tanto en su forma molecular (esquema 3.Va y tabla 3.1), como aniónica (esquema 3.Vb y tabla 3.2). Para



Esquema 3.IV. Modos de coordinación encontrados para el ligando Hmtpo.

la forma molecular del ligando se presentan los datos correspondientes a la forma tautómera  $N_4\text{-H}$ , ya que ésta, según los cálculos mecanocuánticos, parece ser la más estable.<sup>5</sup>

Como se puede observar en el esquema 3.V, la basicidad de los posibles grupos donores en el ligando Hmtpo en su forma molecular, seguiría la secuencia  $O_7 > N_3 = N_1 \gg N_4$ , mientras en su forma aniónica esta secuencia sería  $O_7 > N_1 > N_3 > N_4$ . De estas secuencias se podría esperar que el átomo más apto para la coordinación del ligando Hmtpo fuese el O7. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la naturaleza de los iones metálicos, así como los orbitales moleculares del ligando involucrados en la coordinación<sup>7</sup> (siendo este al parecer uno de los factores determinantes), y las razones estéricas.



**Esquema 3.V.** Carga atómica residual sobre los potenciales átomos donores en el ligando Hmtpo en su forma molecular (a) y aniónica (b), calculada a partir de los potenciales electrostáticos.

En nuestro caso se ha trabajado con ácidos blandos ( $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) o intermedios ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) que presentan una mayor afinidad por los grupos N(aromáticos) que por el grupo O7 del ligando. Del estudio detenido de los orbitales, del ligando en su forma molecular, más aptos para participar en la coordinación (consideramos que la naturaleza del enlace es sobre todo de carácter  $\sigma$ ) (véase tabla 3.1), se puede ver la gran contribución de los orbitales atómicos del átomo N3 al orbital molecular  $\Psi_{26}$ . Éste orbital es el más apto para participar en la coordinación, ya que es el de mayor energía lleno y presenta simetría adecuada para formar un enlace  $\sigma$  (véase figura 3.5 y tabla 3.1). Tampoco se podría descartar la participación del átomo N1, en la coordinación de un ion metálico, que presenta igualmente una contribución importante a este orbital y al orbital  $\Psi_{24}$  que es el orbital molecular situado inmediatamente debajo, en energía (véase figura 3.5 y tabla 3.1). Posteriormente le seguiría el átomo O7 que contribuye fundamentalmente a los orbitales moleculares  $\Psi_{24}$  y  $\Psi_{23}$  (véase tabla 3.1).

De acuerdo con esto se concluye que el orden de preferencia en la participación en la coordinación seguiría la secuencia:  $N3 > N1 > O7$ , que es el que se observa experimentalmente y sustancialmente diferente al de secuencia de basicidad. Por estas mismas razones, en el caso del ligando en su forma aniónica, el orden de preferencia en la participación debería seguir la secuencia (véase tabla 3.2 y figura 3.6),  $N4 > N3 > N1 > O7$ . Sin embargo, como se observará en esta memoria, parece ser que en este caso, las razones estéricas son más importantes, ya que experimentalmente se ha observado una mayor preferencia por la posición N3, debido a que la posición N4 se halla parcialmente impedida estéricamente por la presencia del grupo metilo en posición 5 del anillo triazolopirimidínico (véase figura 3.6a).

En las figuras 3.7 y 3.8 se representan, el orbital lleno de más alta energía (HOMO) y el de más baja energía vacío (LUMO), respectivamente de la forma molecular y aniónica del ligando Hmtpo. Ya que estos presentan la posibilidad de actuar como donador o aceptor  $\pi$ , respectivamente.

**Tabla 3.1.** Ligando Hmtpo en forma molecular. Contribución de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares<sup>a</sup> ocupados de más alta energía y lumo, calculados según el método semiempírico PM3.

| OM                 | Sim. <sup>b</sup> | E(eV)  | N(1)        | N(3)        | N(4) | O(7)        |
|--------------------|-------------------|--------|-------------|-------------|------|-------------|
| $\Psi_{23}$        | $\sigma$          | -11.86 | <u>0.31</u> | <u>0.24</u> | 0.01 | <u>0.24</u> |
| $\Psi_{24}$        | $\sigma$          | -11.52 | <u>0.28</u> | 0.03        | 0.00 | <u>0.44</u> |
| $\Psi_{25}$        | $\pi$             | -11.01 | 0.19        | 0.17        | 0.01 | 0.09        |
| $\Psi_{26}$        | $\sigma$          | -10.91 | <u>0.24</u> | <u>0.57</u> | 0.00 | 0.04        |
| $\Psi_{27}$        | $\pi$             | -10.62 | 0.02        | 0.19        | 0.01 | 0.06        |
| $\Psi_{28}$ (HOMO) | $\pi$             | -9.39  | 0.14        | 0.11        | 0.34 | 0.06        |
| $\Psi_{29}$ (LUMO) | $\pi$             | -0.85  | 0.00        | 0.03        | 0.07 | 0.12        |

<sup>a</sup> Calculados como la suma cuadrática de los coeficientes de los orbitales 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> del átomo en la combinación lineal que define el orbital molecular.

<sup>b</sup> Simetría del orbital: el plano molecular actúa como un plano ( $\sigma$ ) o como un plano nodal ( $\pi$ ).

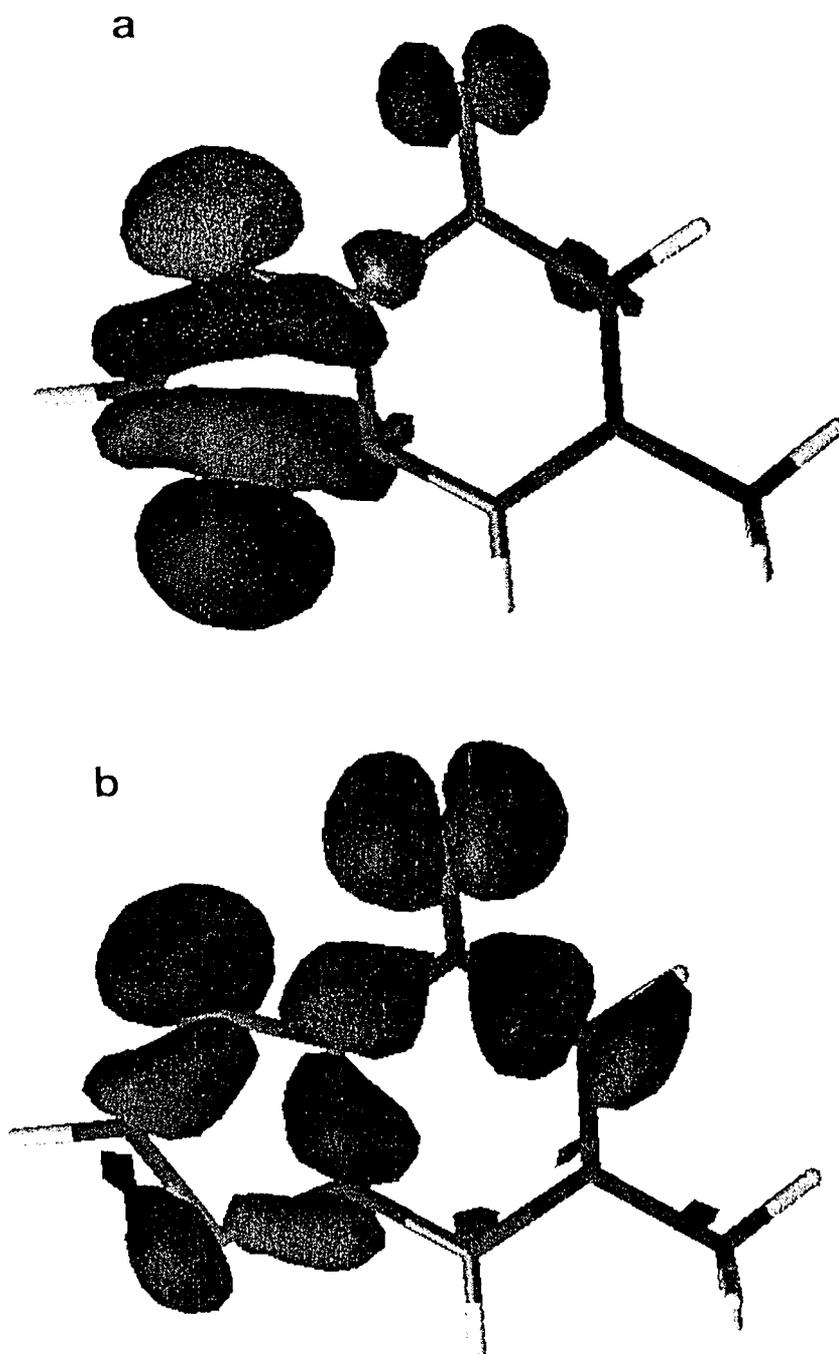


Figura 3.5. Representación de los orbitales moleculares con simetría  $\sigma$   $\Psi_{26}$  (a) y  $\Psi_{24}$  (b), del ligando Hmtpo en su forma molecular.

Tabla 3.2. Ligando Hmtpo en su forma aniónica. Contribución de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares<sup>a</sup> ocupados de más alta energía y lomo, calculados según el método semiempírico PM3.

| OM                 | Sim. <sup>b</sup> | <i>E</i> (eV) | N(1)        | N(3)        | N(4)        | O(7)        |
|--------------------|-------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\Psi_{23}$        | $\sigma$          | -6.87         | 0.07        | 0.08        | 0.00        | <u>0.61</u> |
| $\Psi_{24}$        | $\sigma$          | -6.53         | <u>0.25</u> | <u>0.33</u> | <u>0.18</u> | 0.08        |
| $\Psi_{25}$        | $\pi$             | -6.30         | 0.07        | 0.36        | 0.00        | 0.13        |
| $\Psi_{26}$        | $\sigma$          | -6.05         | 0.01        | <u>0.24</u> | <u>0.50</u> | 0.04        |
| $\Psi_{27}$        | $\pi$             | -5.93         | 0.15        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| $\Psi_{28}$ (HOMO) | $\pi$             | -4.12         | 0.12        | 0.14        | 0.29        | 0.12        |
| $\Psi_{29}$ (LUMO) | $\pi$             | -4.03         | 0.07        | 0.05        | 0.02        | 0.01        |

<sup>a</sup> Calculados como la suma cuadrática de los coeficientes de los orbitales 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> del átomo en la combinación lineal que define el orbital molecular.

<sup>b</sup> Simetría del orbital: el plano molecular actúa como un plano ( $\sigma$ ) o como un plano nodal ( $\pi$ ).

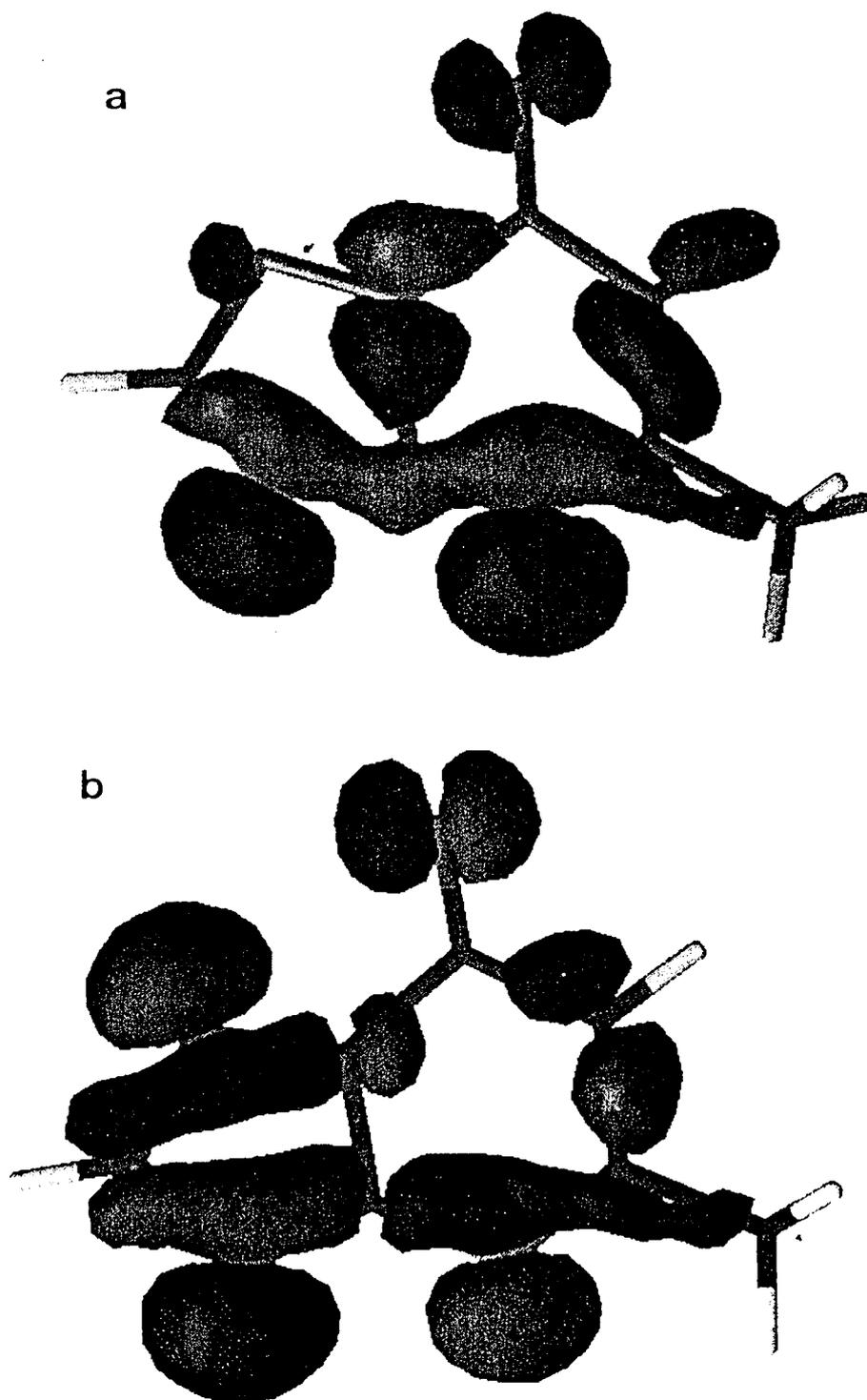


Figura 3.6. Representación de los orbitales moleculares con simetría  $\sigma$   $\Psi_{26}$  (a) y  $\Psi_{24}$  (b), del ligando Hmtpo en su forma aniónica.

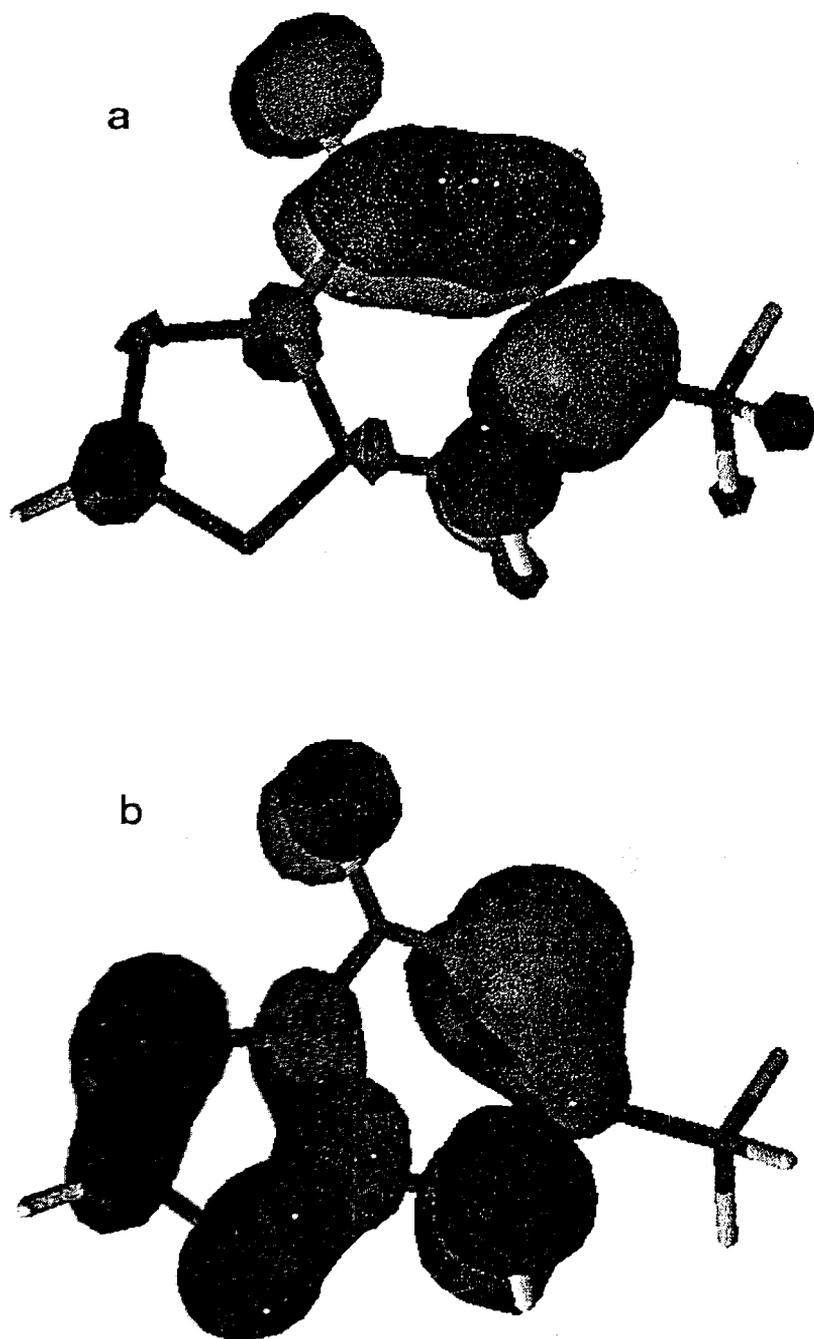


Figura 3.7. Representación de los orbitales moleculares con simetría  $\pi$   $\Psi_{29}$  (LUMO) (a) y  $\Psi_{28}$  (HOMO) (b), del ligando Hmtpo en su forma molecular.

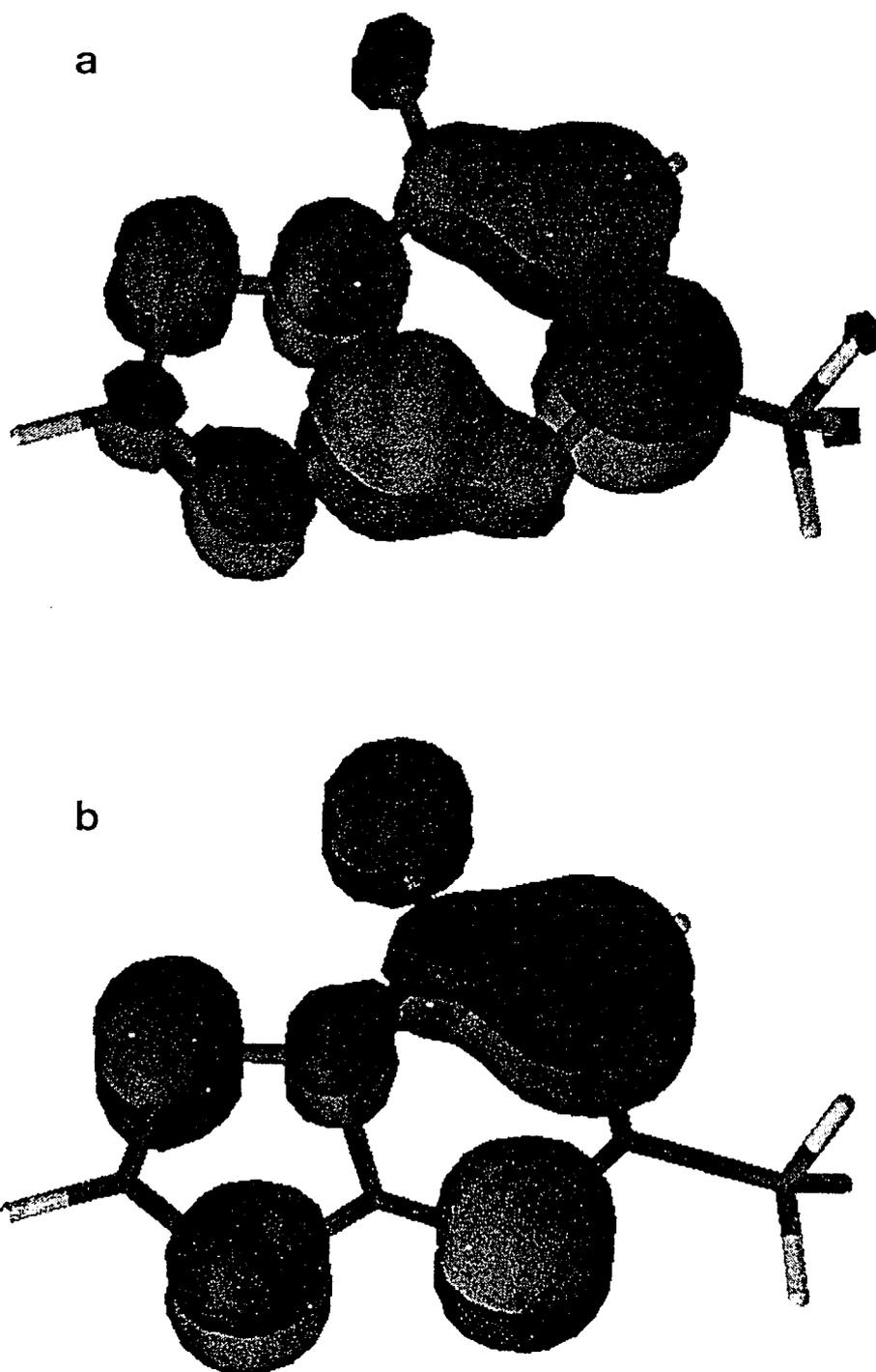


Figura 3.8. Representación de los orbitales moleculares con simetría  $\pi$   $\Psi_{29}$  (LUMO) (a) y  $\Psi_{28}$  (HOMO) (b), del ligando Hmtpo en su forma anionica.



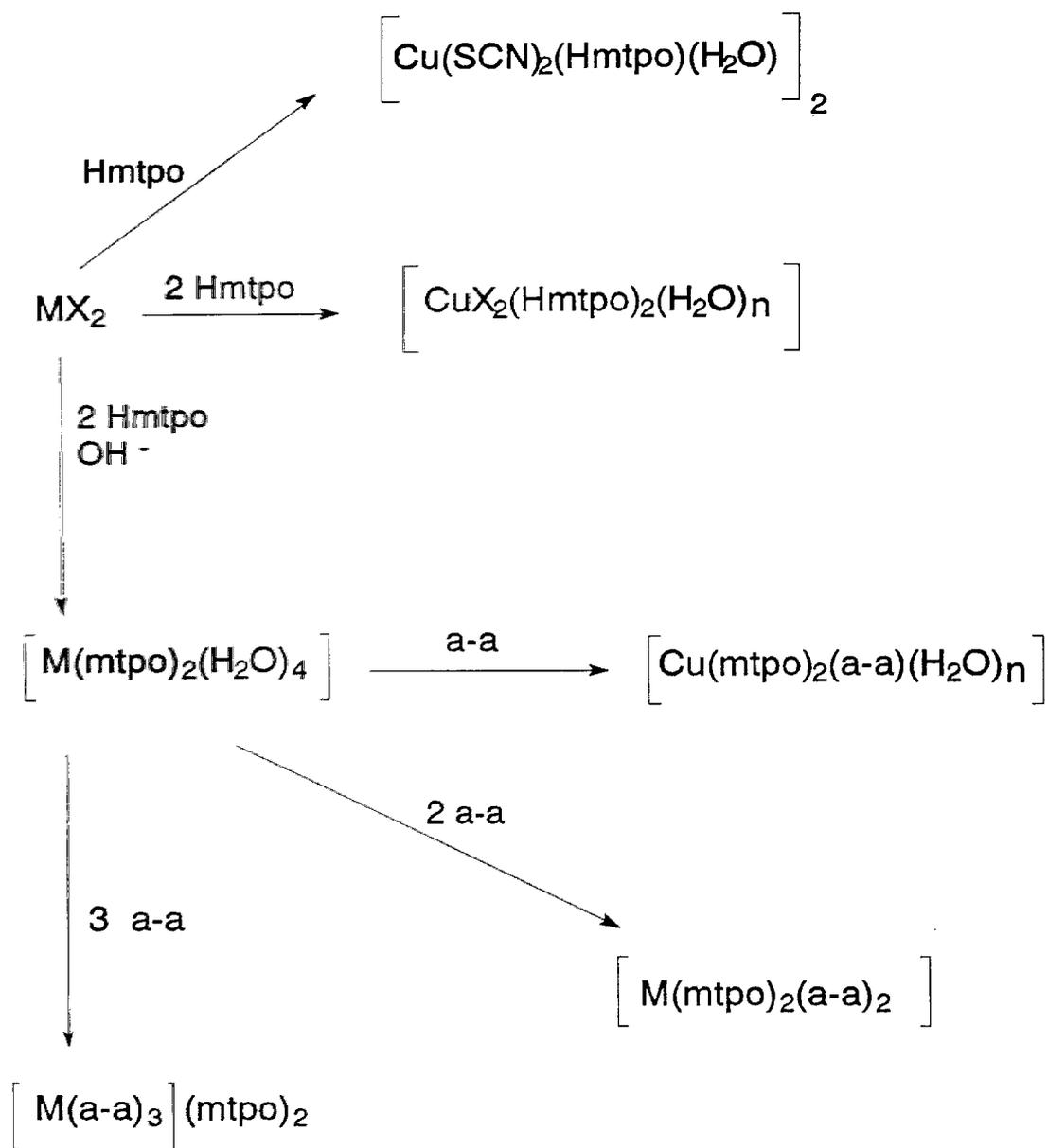
### 3.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Bülow, C. and Haas, K. *Chem. Ber.* **1909**, *42*, 4638.
2. Smith, D.L. and Luss, H.R. *Photogr. Sci. Eng.*, **1976**, *20*, 184.
3. Mez, H.C. and Donohue, J., *Z. Kristallogr.*, **1969**, *130*, 376.
4. Rahmani, A., *Tesis*, Universidad de Granada, **1994**
5. Kleinpeter, E., Thomas, St. and Fischer, G. *J. Mol. Struct.* **1995**, *355*, 273.
6. Como ejemplo, Nozaki, T.; Ushio, H.; Mago, G.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Yamakawa, Y.; Anno, T. and Nakashima, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 2339.
7. Salas, J.M.; Romero, M.A.; Sánchez, M.P.; Moreno, M.N.; Quirós, M.; Molina, J. and Faure, R. *Polyhedron*, **1992**, *11*, 2217.

**4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE  
LOS COMPLEJOS DE LOS IONES Fe(II), Co(II),  
Ni(II), Cu(II) Y Zn(II) CON EL LIGANDO Hmtpo.**

#### **4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS DE LOS IONES Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) Y Zn(II) CON EL LIGANDO Hmtpo.**

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en el estudio de la coordinación del ligando Hmtpo frente a los iones de la primera serie de transición Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II). Con objeto de facilitar el seguimiento de la exposición de los resultados a continuación se presenta un esquema que resume la síntesis de los complejos obtenidos.



M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn

X = Cl, Br, SCN, NO<sub>3</sub>

a-a = en, tn, c-dach, t-dach, dien, (py)<sub>2</sub>, (Him)<sub>2</sub>, bpy, phen

Esquema 4.1

## *Introducción*

Como se ha indicado anteriormente en la introducción de esta memoria, los compuestos triazolopirimidínicos son usados como modelos moleculares en el estudio de la interacción de los iones metálicos con el DNA y sus constituyentes las nucleobases. Por otro lado, las nucleobases o productos de degradación de las mismas pueden formar parte de centros activos de metaloenzimas o actuar como sustratos de éstas, lo que hace interesante el estudio de la interacción de las nucleobases con iones metálicos<sup>1</sup>. Asimismo, el cambio en la posición, o sustitución de los grupos donores N en el anillo de la purina, da lugar a modificaciones notables en el comportamiento químico y biológico como consecuencia de la modificación de la distribución de carga en la molécula<sup>2</sup>, pudiéndose de esta manera activar posiciones de coordinación menos frecuentes que en el compuesto original, lo que puede dar lugar a un aumento en la versatilidad del ligando<sup>2,3</sup>.

Como se ha visto anteriormente, hemos elegido como producto a estudiar un ligando polidentado (Hmtpo) que puede actuar tanto en forma molecular como aniónica ( $pK_a = 6.3$ ), dependiendo de la naturaleza del medio de reacción, así como de la del ion metálico empleado. Por otro lado, el estudio por orbitales moleculares del ligando Hmtpo muestra la variación acusada que sufre la distribución de carga en la molécula y la contribución de los distintos orbitales atómicos a los orbitales moleculares más adecuados para participar en la coordinación a un ion metálico, al pasar de la forma aniónica a la molecular.

Con el fin de poner de manifiesto el comportamiento del Hmtpo como ligando, ya sea en forma molecular ó anionica, en este capítulo se presentan los resultados obtenidos frente a los iones Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

#### 4.1. ESTUDIO DE LA COORDINACIÓN DEL LIGANDO Hmtpo, EN FORMA MOLECULAR, AL ION Cu(II)

##### *Síntesis*

Se han aislado los siguientes complejos de Cu(II), conteniendo al ligando Hmtpo:  $[\text{CuCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (**18**),  $[\text{CuBr}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (**19**),  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$  (**20**),  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**21**)  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2^*$  (**22**). La síntesis de los mismos se ha indicado en el capítulo II.

Debido a la poca estabilidad de estos complejos en agua, fue necesario emplear un gran exceso de la sal metálica (caso de los complejos  $[\text{CuBr}_2(\text{Hmtpo})_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) o trabajar a 4°C para evitar la reducción a Cu(I) en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$ . Igualmente por razones de estabilidad, no han sido fructíferos los intentos de síntesis de complejos metálicos con el ligando Hmtpo en su forma molecular, con el resto de los iones de la serie. A continuación se pasa a describir las estructuras cristalinas de los complejos obtenidos en forma de monocristal.

---

\* Estructura resuelta por difracción de rayos X.

*Descripción de la estructura [Cu(Hmtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (20)*

En la tabla 4.1 se recogen las distancias y ángulos de mayor interés en el complejo [Cu(Hmtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**20**).

La estructura está formada por cationes [Cu(Hmtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (véase figura 4.1), aniones nitrato que neutralizan la carga y moléculas de agua de hidratación. La geometría alrededor del ion Cu(II) es planocuadrada distorsionada ligeramente (desviación del átomo de Cu fuera del plano, 0.01 Å), interviniendo en la coordinación dos ligandos Hmtpo que actúan en forma monodentada vía N3 y dos moléculas de H<sub>2</sub>O. La disposición de los ligandos en el plano es *trans*, situándose el átomo de Cu y las dos moléculas de H<sub>2</sub>O que participan en la coordinación en un eje binario cristalográfico. Las distancias Cu-N son del orden de las encontradas en otros complejos con ligandos similares<sup>1,4</sup> y la que presenta este ligando actuando en forma aniónica en los complejos [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] ( $d_{\text{Cu-N3}} = 2.016(3)$  Å) y [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] ( $d_{\text{Cu-N3}} = 1.962$  Å)<sup>4c</sup>, en cambio las moléculas de agua en este complejo están más fuertemente retenidas (véase tabla 4.1) que en el tetraacuacomplejo cuyas distancias Cu-Ow<sub>ecuatorial</sub> = 2.066(2) Å y Cu-Ow<sub>axial</sub> = 2.391(2) Å.

La geometría del ligando no parece alterarse significativamente tras la coordinación, observándose sólo un ligero aumento de 1° en el valor del ángulo C2-N3-C3a, con respecto al ligando libre presente en la estructura [Pd(tu)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (**53**) descrita en el capítulo 5 de esta memoria.

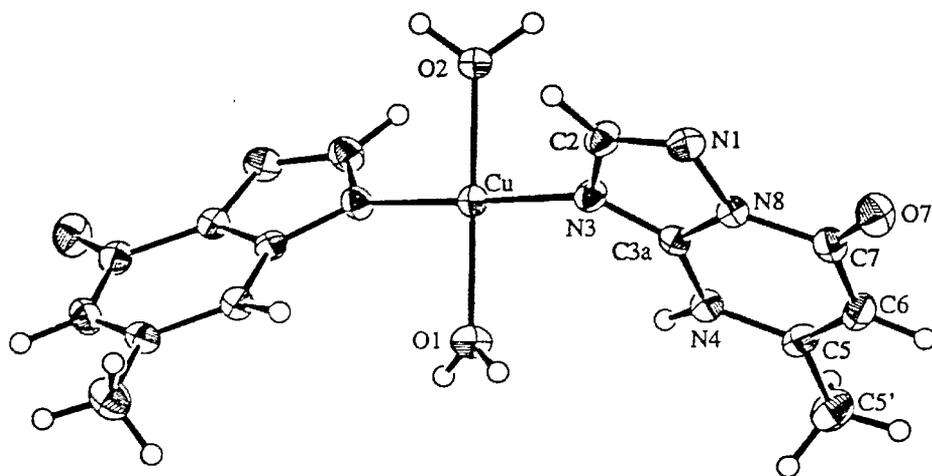


Figura 4.1. Representación de la estructura del catión  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

Tabla 4.1. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (20).

| Distancias  |          |             |          |
|-------------|----------|-------------|----------|
| Cu-O1       | 1.973(4) | Cu-N3       | 1.988(3) |
| Cu-O2       | 1.938(4) | N1N-O1N     | 1.237(4) |
| N1N-O2N     | 1.251(4) | N1N-O3N     | 1.251(4) |
| Ángulos     |          |             |          |
| O1-Cu-O2    | 180      | O2-Cu-N3    | 89.3(1)  |
| O1-Cu-N3    | 90.7(1)  | N3-Cu-N3'   | 178.6(2) |
| C2-N3-C3a   | 103.1(3) | C3a-N4-C5   | 119.4(3) |
| O1N-N1N-O2N | 119.0(4) | O1N-N1N-O3N | 121.2(4) |
| O2N-N1N-O3N | 119.8(4) |             |          |

El átomo notado con prima se haya relacionado por un eje binario.

*Descripción de la estructura [Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(Hmtpo)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (22)*

En la tabla 4.2 se recogen los valores de distancias y ángulos de enlace más relevantes del complejo [Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(Hmtpo)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (22) y en la figura 4.2 se muestra una representación de la molécula.

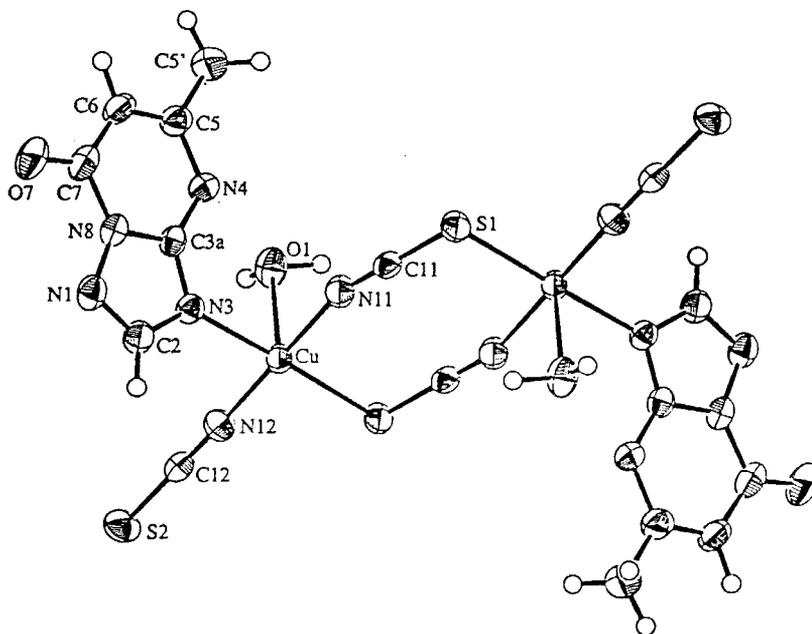


Figura 4.2. Estructura molecular del complejo [Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(Hmtpo)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (22)

La estructura del complejo está constituida por moléculas diméricas centrosimétricas [Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(Hmtpo)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub> (véase figura 4.2). Los átomos de Cu presentan a su alrededor una geometría de pirámide de base cuadrada poco distorsionada. La distorsión del poliedro se calculó mediante el método descrito por Muetterties y Guggenberger<sup>5</sup> considerando la PBC y BPT

como geometrías límite, siendo la distorsión del 6% con respecto a una geometría ideal PBC. La base de la pirámide está constituida por un ligando Hmtpo coordinado en forma monodentada vía N3, un grupo tiocianato terminal unido vía N y dos grupos tiocianato actuando en forma bidentada puente vía N, S, que conectan ambos centros metálicos. El poliedro de coordinación se completa con una molécula de agua que se sitúa en posición apical.

En esta estructura llama la atención la disposición que presentan los grupos tiocianato puente en la molécula, situándose tanto el grupo donador N, como el grupo donador S en posición ecuatorial, hecho que no se ha encontrado, por lo que nosotros conocemos, hasta ahora en la bibliografía. Como resultado, la distancia Cu-SCN (véase tabla 4.2) es la más corta descrita hasta el momento en complejos de Cu(II).<sup>6</sup> El valor de la distancia Cu-S es del orden a la encontrada en un compuesto dimérico similar de Cu(II),  $\beta$ -[Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(dmtp)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>7</sup> (donde dmtp = 5,7-dimetil-[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina y la distancia Cu-SCN = 2.412(3) Å). En este caso, sólo el átomo de S del grupo tiocianato puente ocupa una posición ecuatorial, siendo este el único caso en el que el N ocupa una posición apical. Las distancias Cu-NCS<sub>eq</sub> en nuestro caso son del orden a las encontradas en otros complejos de Cu(II) con SCN<sup>6</sup>. Por otro lado la distancia Cu-N3(Hmtpo), es algo más larga que la encontrada en el caso del complejo [Cu(Hmtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**20**). Parece ser que la disposición trans del ligando Hmtpo con respecto al átomo S del tiocianato provoca un ligero alargamiento en la distancia M-N (0.06Å), de forma similar a lo que ocurre en el compuesto  $\beta$ -[Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(dmtp)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

En lo que respecta a la geometría del ligando Hmtpo es en todo similar al complejo **20**, anteriormente descrito.

El grupo tiocianato apenas si se modifica tras la coordinación, sólo siendo destacable el ligero alargamiento del enlace S1-C11 (véase tabla 4.2), como resultado de la participación en la coordinación del átomo de azufre.

**Tabla 4.2.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$  (**22**).

| Distancias  |           |            |          |
|-------------|-----------|------------|----------|
| Cu-O1       | 2.494(3)  | Cu-N11     | 1.939(3) |
| Cu'-S1      | 2.402(1)  | Cu-N12     | 1.924(3) |
| Cu-N3       | 2.073(3)  | S1-C11     | 1.642(4) |
| S2-C12      | 1.630(4)  | C11-N11    | 1.150(4) |
| C12-N12     | 1.150(4)  |            |          |
| Ángulos     |           |            |          |
| S1-Cu'-O1'  | 94.38(6)  | O1-Cu-N11  | 85.0(1)  |
| S1-Cu'-N3'  | 176.94(8) | O1-Cu-N12  | 94.0(1)  |
| S1-Cu'-N11' | 92.46(9)  | N3-Cu-N11  | 90.1(1)  |
| S1-Cu'-N12' | 86.69(9)  | N3-Cu-N12  | 90.7(1)  |
| O1-Cu-N3    | 84.15(9)  | N11-Cu-N12 | 178.7(1) |
| Cu-S1-C11   | 102.6(1)  | Cu-N11-C11 | 163.0(3) |
| C2-N3-C3a   | 102.4(3)  | C3a-N4-C5  | 118.6(3) |

Los átomos notados con prima están relacionados por un centro de simetría.

### Análisis térmico

Los complejos  $[\text{CuX}_2(\text{Hmtpo})_2]$  donde X = Cl y Br, presentan diagramas termogravimétricos similares, observándose que son estables térmicamente hasta 225°C. A esta temperatura comienza la descomposición pirolítica, que se completa en el clorocomplejo a 670°C, mientras que ésta no termina hasta los 800°C en el caso del bromocomplejo. Es de destacar que el porcentaje de residuo en ambos casos es considerablemente menor al esperado, debido a una posible volatilización parcial de los haluros de cobre.

Por otra parte en el complejo  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**20**), la primera etapa que se observa en los diagramas de TG y CDB es un proceso de deshidratación que comienza a 125°C y cuya finalización solapa con el comienzo de la descomposición pirolítica del mismo, que termina a 600°C. En el caso de los complejos  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**21**) y  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$  (**22**), la deshidratación comienza en ambos compuestos a la temperatura de 100°C, observándose en el primer caso la presencia de dos efectos endotérmicos en el diagrama de CDB, centrados a

113 y 125°C y que integran por 106Kj/mol (véase figura 4.3) en su conjunto. Este hecho estaría de acuerdo con la distinta naturaleza de las dos moléculas de H<sub>2</sub>O en este complejo. En el caso del complejo **22** se observa un sólo efecto endotérmico centrado a 117°C, que integra por 103Kj/mol y que pone de manifiesto la equivalencia de las dos moléculas de agua en su estructura (véase figura 4.2). Una vez deshidratados los complejos comienzan a descomponer pirolíticamente a 200°C, en el caso del complejo **21**, y 175°C en el complejo **22**, completándose esta descomposición a 620°C y 750°C, respectivamente.

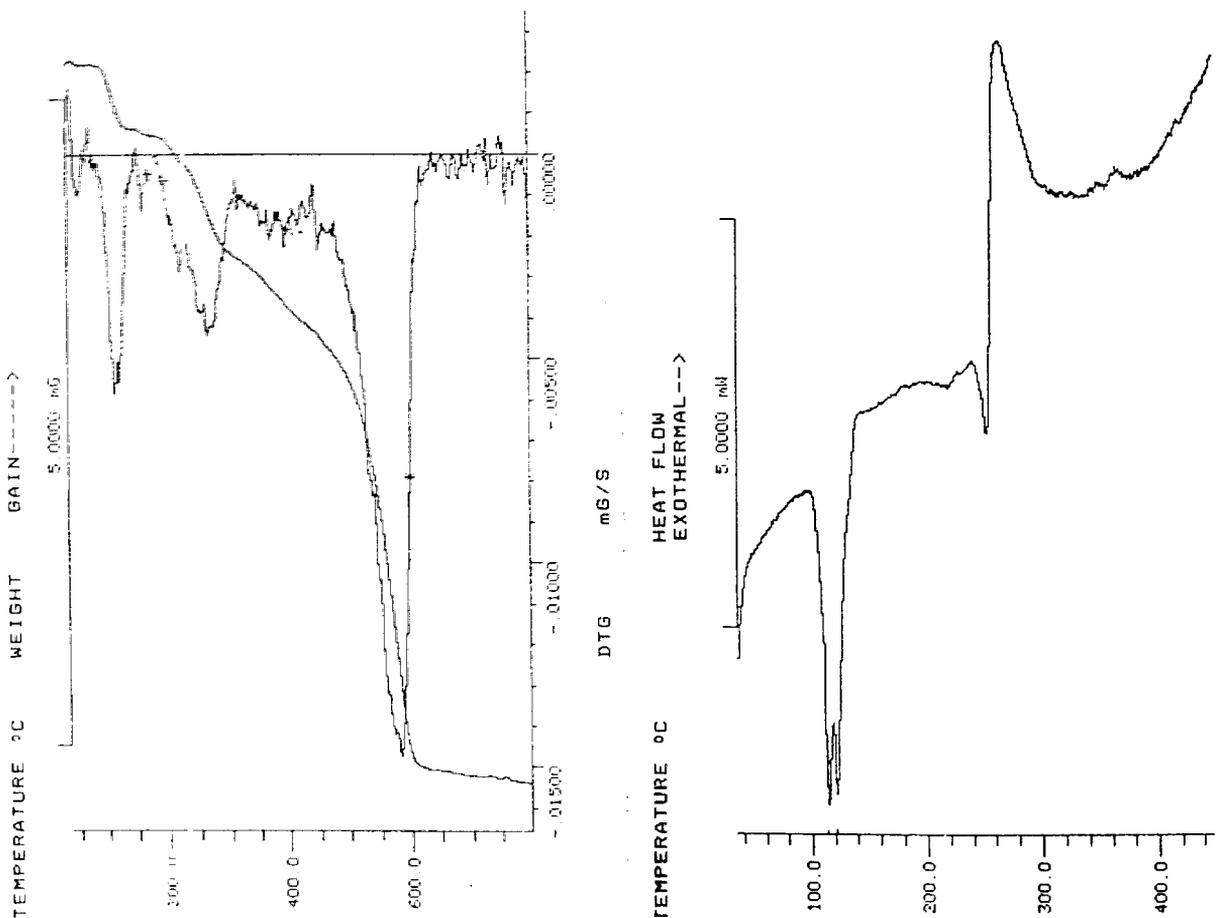


Figura 4.3. Diagrama termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido del complejo  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**21**).

### *Espectroscopía IR*

Los espectros IR de los complejos  $[\text{CuX}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) y  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son prácticamente superponibles, en lo que respecta a las bandas características del ligando Hmtpo (a título de ejemplo en la figura 4.4 se muestra el espectro IR del complejo **20**). Así, la banda de tensión correspondiente al grupo  $\text{C}=\text{O}$  aparece desdoblada como una banda muy intensa a valores de número de onda de  $1730(\text{h.})$  y  $1719(\text{m.f.})\text{cm}^{-1}$ , mientras que las bandas de tensión  $\nu$ (anillo pirimidínico) y  $\nu$ (anillo triazólico) aparecen a  $1645(\text{m.f.})$  y  $1590(\text{m.f.})\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Por tanto para todos ellos se propone el mismo modo de coordinación del ligando Hmtpo (vía  $\text{N}_3$  como para el complejo **20** cuya estructura cristalina se ha descrito anteriormente). Sólo difieren los espectros IR dentro de este grupo, en la aparición en el complejo **20** de una banda muy intensa y aguda a  $1383$  y otra de poca intensidad a  $823\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los modos de vibración  $\nu_3$  y  $\nu_2$  respectivamente, de un grupo  $\text{NO}_3^-$  libre con simetría  $\text{D}_{3h}$  (como se ha observado ha visto en la estructura cristalina). Por otro lado, en el IR lejano se observa en el complejo **18** una banda desdoblada a valores de número de onda de  $283(\text{f.})$  y  $260(\text{f.})\text{cm}^{-1}$  asignables a  $\nu_{\text{Cu-Cl}}$ . El que aparezcan dos bandas para este modo de vibración sería coherente con una estructura con cloros terminales y puente, entre otras posibilidades, aunque la única simetría descartable sería la *trans*-planar. En el caso del complejo **19** aparece una sola banda ancha a  $227(\text{f.})\text{cm}^{-1}$  asignable a  $\nu(\text{Cu-Br})$ .

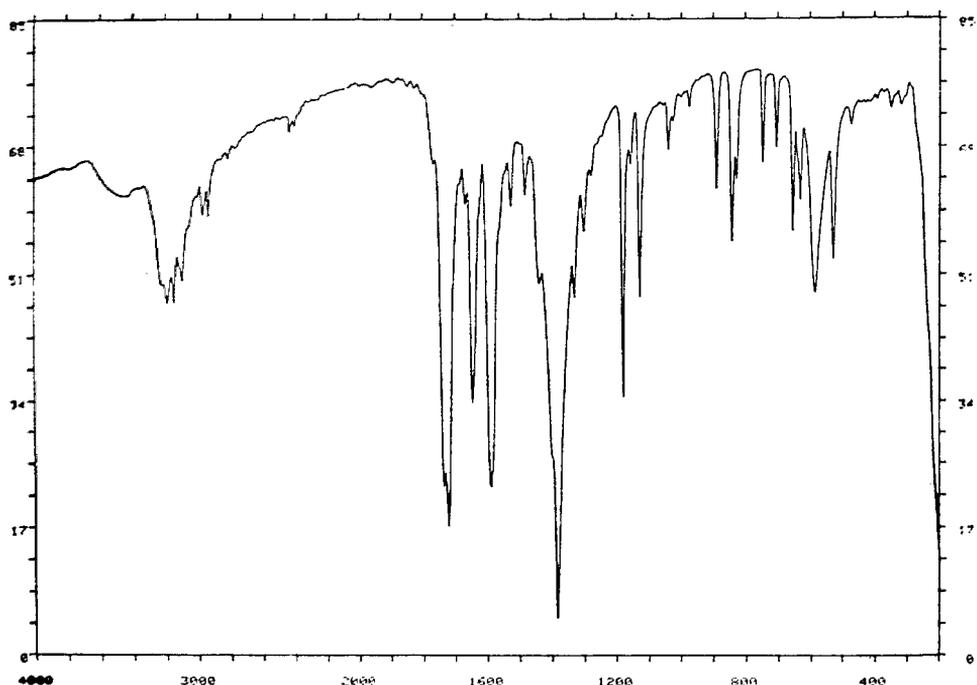


Figura 4.4. Espectro IR del complejo  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (20).

En los complejos  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (21) y  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (22) las bandas características del ligando aparecen a valores más bajos de número de onda que en los casos anteriores (del orden a los valores que presenta el ligando libre). En el primer caso, estas bandas aparecen a  $1691(\text{m.f.})$ ,  $1625(\text{m.f.})$  y  $1570(\text{m.f.})\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el segundo caso estas aparecen a  $1704(\text{m.f.})$ ,  $1625(\text{m.f.})$  y  $1579(\text{m.f.})\text{cm}^{-1}$  (véase figura 4.5). Esto nos sugiere el mismo tipo de coordinación del ligando Hmtpo para ambos complejos. En lo que respecta a las bandas asignables a

los modos de vibración del grupo SCN, éstas aparecen en el caso del complejo **21** a 2073(m.f.,  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ), 926(m.,  $2\delta(\text{S-C-N})$ ), 855(m.,  $\nu(\text{C-S})$ ), 472(m.,  $\delta(\text{S-C-N})$ ) y 323(f.,  $\nu\text{Cu-NCS}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , e indican claramente la existencia de un grupo SCN terminal unido vía N. En el caso del complejo **22** su espectro IR presenta bandas a 2144(m.f.) y 2110(m.f.) $\text{cm}^{-1}$  asignables respectivamente a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de grupos tiocianato puente y tiocianato terminal unido vía N (véase figura 4.5), además se observa una banda asignable a  $\nu(\text{C-S})$  a 774(m.) $\text{cm}^{-1}$  y en la zona de baja frecuencia una doble banda a valores de 338 y 322 $\text{cm}^{-1}$  asignable a  $\nu(\text{Cu-NCS})$ , así como una banda de gran intensidad a 221(f.) $\text{cm}^{-1}$  asignable a  $\nu(\text{Cu-SCN})$  (véase figura 4.5), hechos que están de acuerdo con la estructura anteriormente descrita.

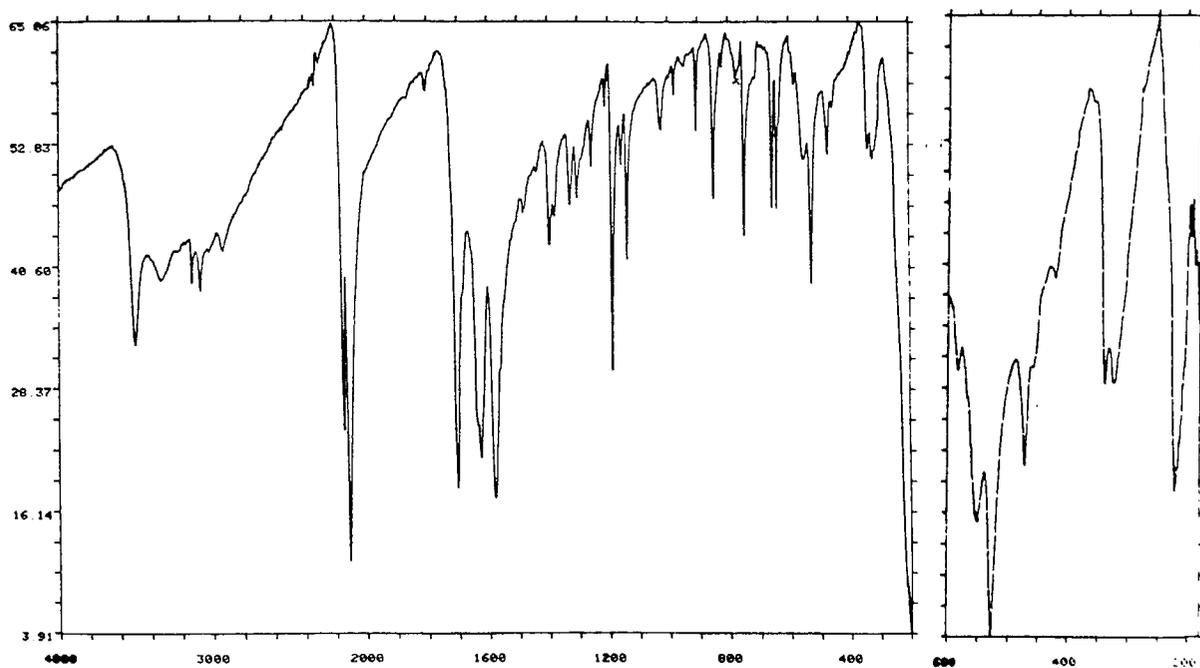


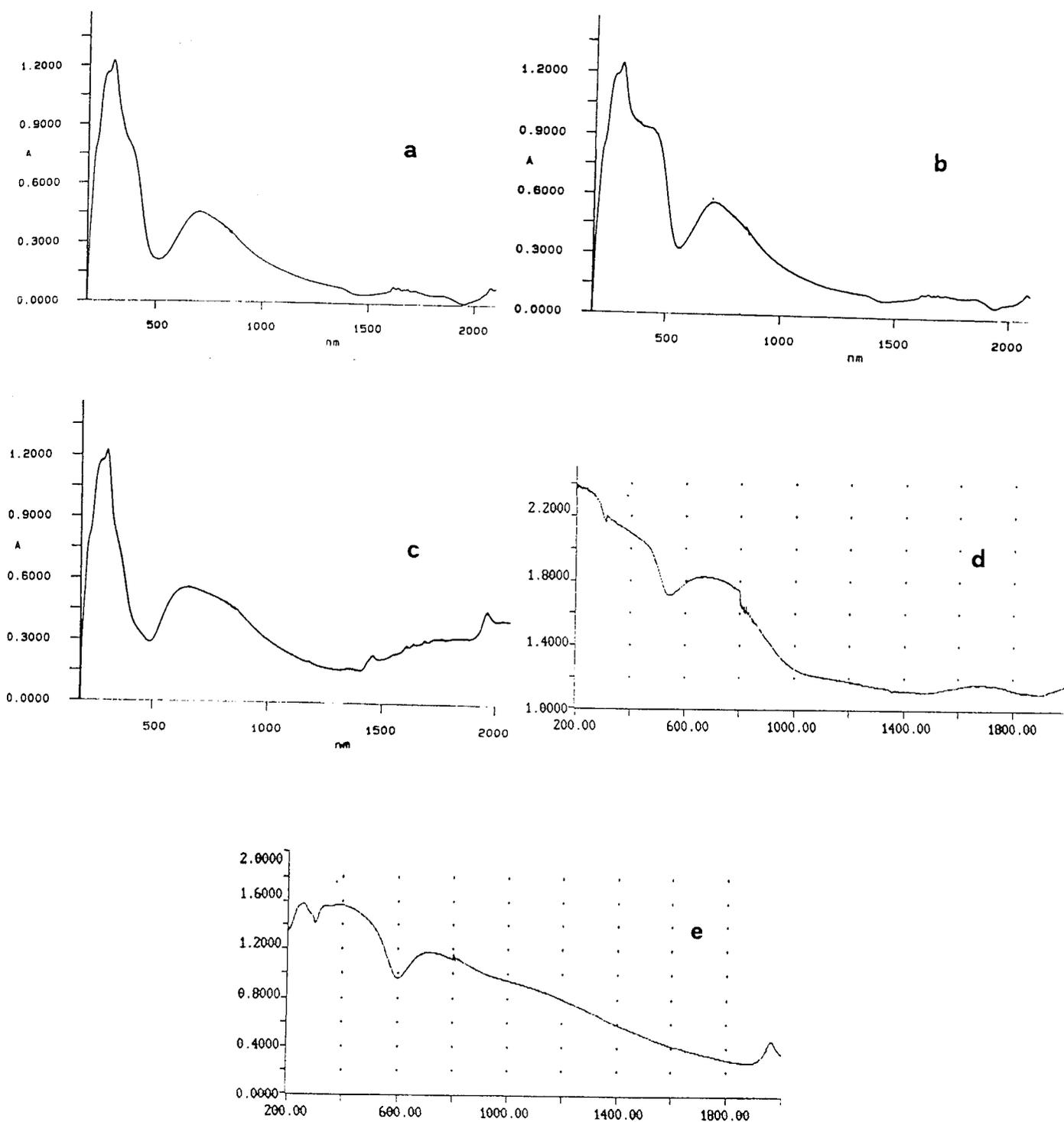
Figura 4.5. Espectro IR del complejo  $[\text{Cu}(\mu\text{-SCN})(\text{SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$  (**22**).

### *Espectroscopía electrónica y de RSE y magnetismo*

Los espectros electrónicos de estos cinco complejos se encuentran recogidos en la figura 4.6. Como es obvio la resolución de algunas bandas no es muy buena, así los valores que se recogen en la tabla 4.3 son la mejor aproximación posible.

La banda intensa que aparece en todos ellos a  $34500\text{ cm}^{-1}$  es asignable a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del ligando Hmtpo. La banda que aparece en la línea divisoria entre el ultravioleta y el visible es asignable a transferencia de carga halógeno-metal<sup>8</sup> o tiocianato-metal.

A la vista de los espectros podemos decir que éstos no han sido de un gran valor estructural, pues a partir de ellos no podemos decir cuáles tienen la misma geometría. La posición de la banda más intensa se desplaza de acuerdo con el desdoblamiento que producen estos ligandos en la serie espectroquímica, lo cual puede ser un hecho casual, pues no todos ellos presentan la misma geometría.



**Figura 4.6.** Espectros electrónicos de los complejos  $[\text{CuCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (**18**) (a),  $[\text{CuBr}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (**19**) (b),  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**20**) (c),  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**21**) (d) y  $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})]_2$  (**22**) (e).

**Tabla 4.3.** Espectros electrónicos, de RSE y datos magnéticos de los complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en su forma molecular.

| Complejo  | Transición<br>d-d (cm <sup>-1</sup> ) | Transf. de<br>carga. (cm <sup>-1</sup> ) | $\mu_{\text{eff}}$ (M.B.)         | RSE   |
|---|---------------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| [CuCl <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> )   | 14300<br>11800, h.                    |  | 1.99<br>( $\theta = -6\text{K}$ ) | $g_{\text{iso}} = 2.119$                        |
| [CuBr <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> )   | 14200<br>11900, h.                    | 26000                                    | $\mu_{\text{eff}}(\text{T})$      | $g_{\text{iso}} = 2.141$                        |
| [Cu(Hmtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>20</b> ) | 14600<br>10000, h.                    |  | 1.98                              | $g_z = 2.142$<br>$g_y = 2.079$<br>$g_x = 2.066$ |
| [Cu(SCN) <sub>2</sub> (Hmtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]·H <sub>2</sub> O ( <b>21</b> )                             | 15000<br>11600, h.                    | 25000                                    | -                                 | $g_{\parallel} = 2.324$<br>$g_{\perp} = 2.085$  |
| [Cu( $\mu$ -SCN)(SCN)(Hmtpo)(H <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> ( <b>22</b> )  | 13900<br>9000, h.                     | 25000                                    | $\mu_{\text{eff}}(\text{T})$      | -   |

Los espectros de resonancia de spin electrónico de los complejos **18** y **19** son aparentemente isotrópicos (véase figura 4.7) con valores de  $g$  similares. En cambio el complejo **20** presenta un espectro de RSE rómbico (véase figura 4.7c). Lo cual está de acuerdo con la simetría planocuadrada de la molécula y disposición *trans* de los ligandos.

El espectro de RSE de tipo axial del complejo **21** es coherente con una geometría de pirámide de base cuadrada<sup>9</sup>. En el caso del complejo **22** el espectro de RSE no aparece resuelto a temperatura ambiente, lo cual podría deberse a la fuerte interacción magnética entre los dos átomos de Cu en la molécula, lo que provoca en muchas ocasiones un ensanchamiento acusado de las bandas proporcional a  $(\Delta g)JT^{10}$  y que hace que sólo sea posible observarlas a baja temperatura.

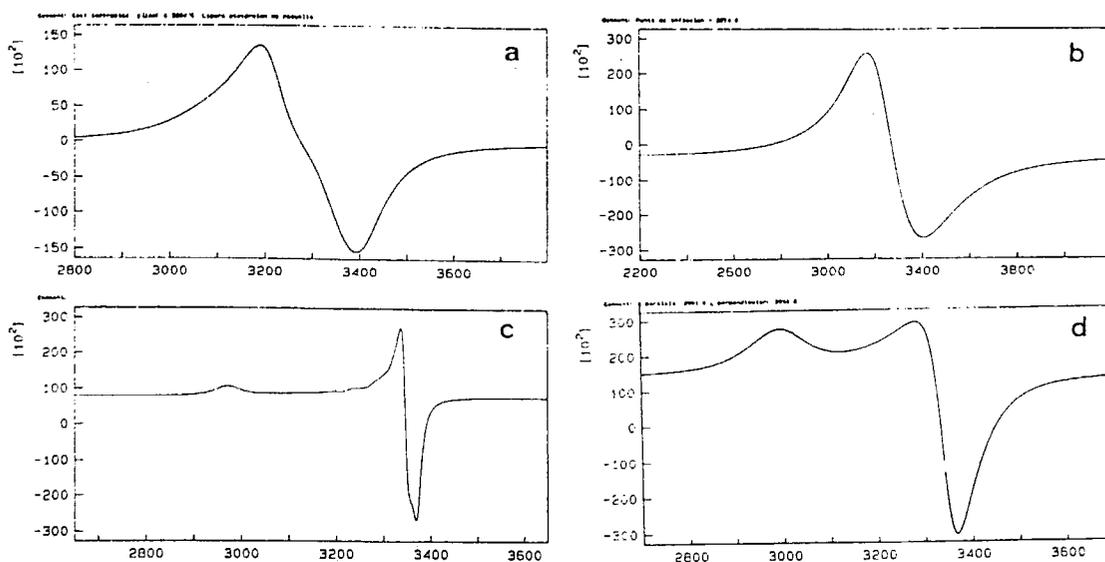


Figura 4.7. Espectros de RSE correspondientes a los complejos  $[\text{CuCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (18) (a),  $[\text{CuBr}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (19) (b),  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (20) (c) y  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (21) (d).

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética del complejo 20, con la  $T^a$ , en el intervalo 290-30K, muestra que no existe ningún tipo de interacción magnética ajustándose los datos experimentales a la ley de Curie.

En cambio el compuesto 18 tiene un débil comportamiento antiferromagnético, como se deduce del valor negativo de  $\Theta$  (-6 K), calculado del ajuste de los valores de  $\chi^{-1}$ , en el rango de  $T^a$  entre 290 y 80 K, a la ley de Curie-Weiss.

El producto de  $\chi \cdot T$  para el bromocomplejo (19) decrece lentamente con la temperatura (véase figura 4.8), esta variación pone de manifiesto la existencia de una interacción antiferromagnética entre los iones de Cu(II). Este antiferromagnetismo también se puede deducir de la dependencia de  $\chi^{-1}$  con la  $T^a$ , la cual se ajusta a la ley de Curie-Weiss, con un valor de  $C = 0.41 \text{ K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$ ,  $g = 2.1$  y  $\Theta = -29\text{K}$ . A partir de este valor de  $\Theta$ , y mediante la expresión  $\Theta = 2s(s+1)zJ/3K^{11}$  que define la constante de Weiss en

términos del parámetro de acoplamiento del campo molecular, se estimó un valor de  $zJ$  de  $-40 \text{ cm}^{-1}$ .

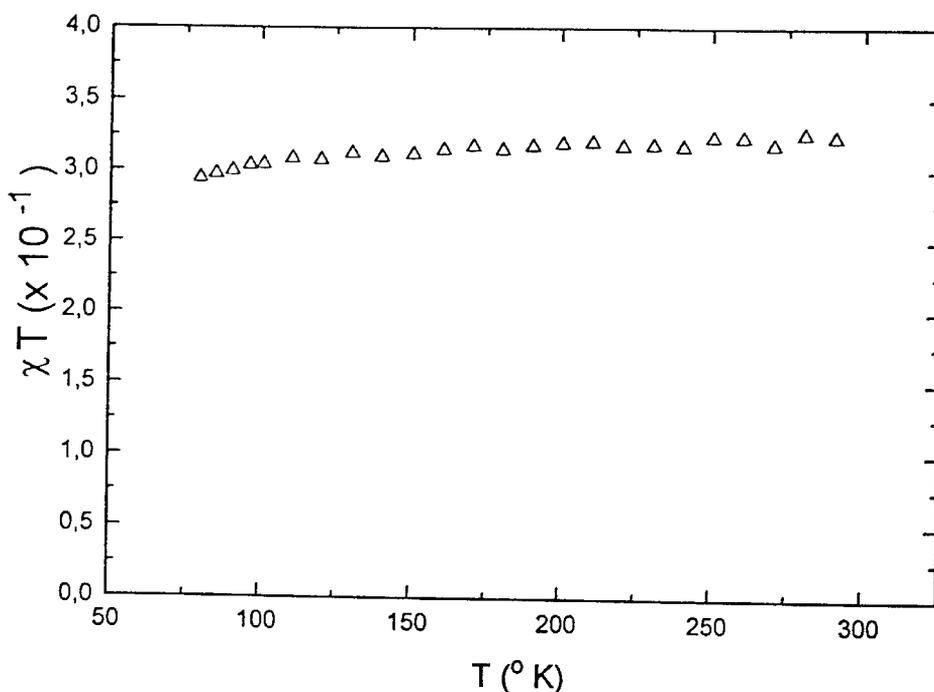


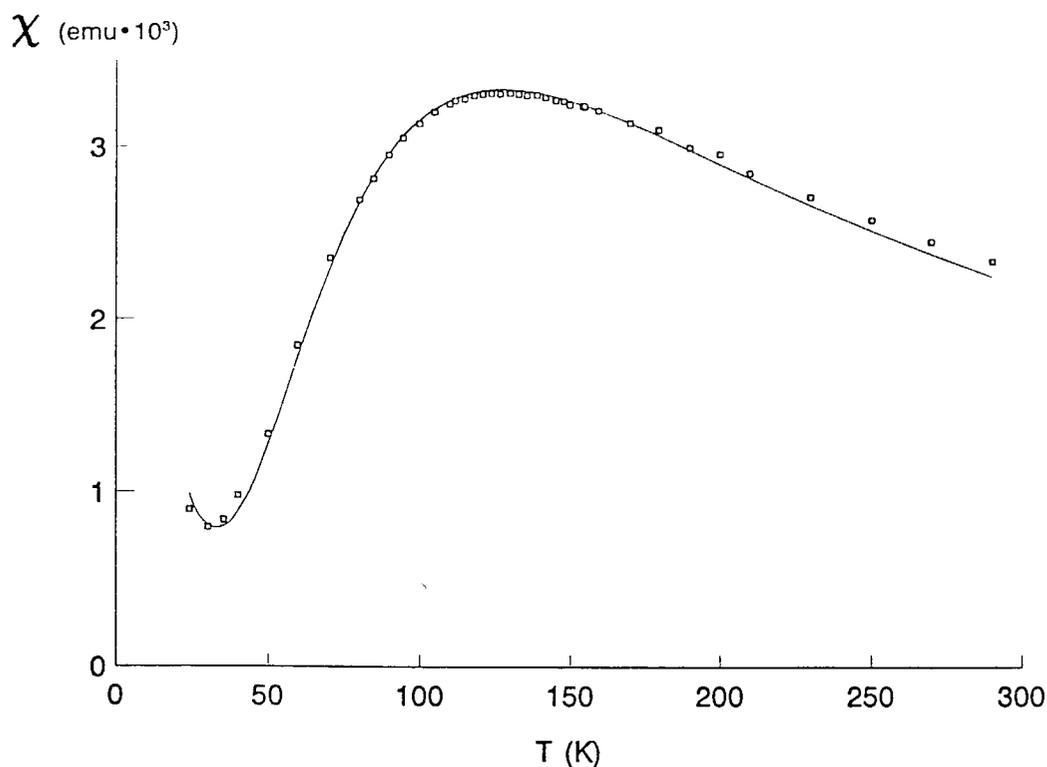
Figura 4.8 Representación del producto  $\chi \cdot T$  en función de la temperatura para el complejo  $[\text{CuBr}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (19).

La dependencia de la susceptibilidad magnética por mol de dímero del complejo **22** se ha representado en función de la temperatura (290-11K) en la figura 4.9. La línea representa los mejores valores calculados utilizando una modificación de la ecuación de Bleaney-Bowers, para incluir una cantidad  $\rho$  (tanto por uno) de impureza monomérica.

$$\chi_m = (2Ng_2\mu_2)[KT(3 + \exp(-2J/KT))]^{-1} \cdot (1-\rho) + (Ng_2\mu_2/2KT)\rho + N\alpha$$

Los valores experimentales de  $\chi$  fueron corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo (Pascal) y el paramagnetismo independiente de la temperatura fue fijado a  $120 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$ .

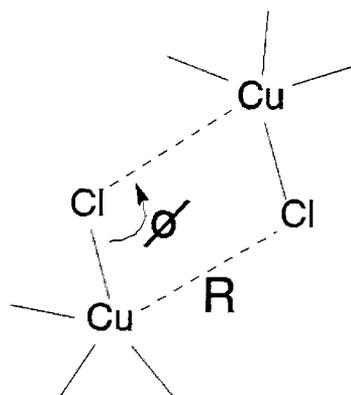
Del mejor ajuste se obtuvieron los valores  $2J = -148.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.2$  y  $\rho = 0.033$  con  $R = 1.87 \cdot 10^{-4}$ .



**Figura 4.9** Representación de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, en el complejo  $[\text{Cu}(\text{SCN})(\mu\text{-SCN})(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]$  (22), y ajuste de los valores a la ecuación de Bleany-Bowers.

El estudio por numerosos grupos de investigación del mecanismo de la interacción magnética en complejos dinucleares de cobre, ha estado encaminado principalmente, hacia la obtención de correlaciones entre características estructurales y propiedades magnéticas. Así, se ha llegado a establecer correlaciones magnéticas para complejos de Cu(II) del tipo bis( $\mu$ -hidroxo) y bis( $\mu$ -cloro)-puente.<sup>12</sup> Marsh y col.<sup>12c</sup> en sus estudios sobre dímeros pentacoordinados del tipo bis( $\mu$ -cloro) de Cu(II), han puesto de manifiesto que el valor de  $2J$  depende de la relación  $\phi/R$ , siendo  $\phi$  el ángulo

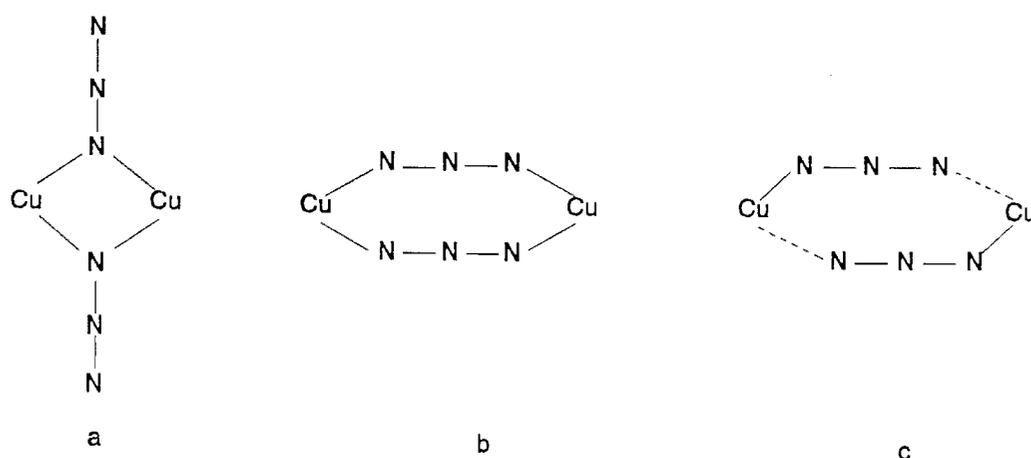
del puente y R la distancia más larga Cu-Cl (véase esquema 4.II). Asimismo, en un trabajo reciente<sup>13</sup>, nuestro grupo de investigación ha puesto de manifiesto en complejos pentacoordinados del tipo bis( $\mu$ -bromo) de Cu(II), que el acoplamiento antiferromagnético entre los átomos de cobre, es más importante cuando los dos bromos puente se sitúan en posición ecuatorial en el poliedro de coordinación y que este acoplamiento no está relacionado con la deformación del poliedro de coordinación.



Esquema 4.II

Por otra parte, en complejos diméricos de cobre con pseudohalógenos ( $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ) del tipo bis( $\mu$ -seudohalógeno) cobre (II), el grupo azida es el que ha recibido mayor atención debido a la variedad de propiedades magnéticas que presenta. En el esquema 4.III se representan los tres modos posibles en que se puede coordinar el grupo azida.<sup>14</sup>

Cuando el grupo azida actúa en forma de puente monoatómico, de acuerdo con la forma **a**, se obtiene un acoplamiento fuerte ferromagnético<sup>15</sup>. Con la forma **b** con dos distancias Cu-N cortas, la interacción es fuertemente antiferromagnética<sup>16</sup>. Por el contrario, con azidas puente asimétricas con una distancia Cu-N corta y otra larga, forma **c**, la interacción es inexistente cuando la geometría alrededor del ion Cu(II) es pirámide de base cuadrada y débilmente antiferromagnética cuando la geometría tiende a bipirámide trigonal<sup>17</sup>.



Esquema 4.III. Diferentes modos de coordinación del grupo azida, en complejos polinucleares de Cu(II).

La información bibliográfica acerca del comportamiento magnético de los complejos de Cu(II), del tipo bis( $\mu$ -SCN) es muy escasa. En la tabla 4.4, se han recogido los parámetros magnéticos para los complejos de este tipo caracterizados estructuralmente. Podemos observar que el único caso con una gran interacción antiferromagnética es el nuestro y, comparando las características estructurales de todos ellos, la diferencia más notable es que en este caso el grupo SCN<sup>-</sup> puente está ocupando posiciones ecuatorial-ecuatorial en el poliedro de coordinación del cobre. Esta conclusión está de acuerdo con la correlación encontrada por nuestro grupo de investigación para complejos diméricos de cobre pentacoordinados con bromos puente,<sup>13</sup> aunque con el grupo tiocianato puente el acoplamiento es bastante más grande. Asimismo, con respecto a los complejos análogos del tipo bis( $\mu$ -azida) nuestro caso puede adscribirse a la forma puente tipo **b** simétrica y con distancias cortas Cu-N (esquema 4.III) ya que, aunque las distancias Cu-S y Cu-N no son iguales (véase tabla 4.2), ambas son del orden de la suma de los radios de Bragg-Slater<sup>18</sup> ( $r_S + r_{Cu} = 2.35$  y  $r_N + r_{Cu} = 2.00$  Å). Por todo ello, se puede

esperar que exista un solapamiento notable de los orbitales de los átomos S y N del grupo tiocianato puente y los orbitales magnéticos del ion Cu(II), lo cual conduce a la fuerte interacción antiferromagnética observada en este complejo.

Por otra parte, para el bromocomplejo (**19**) aunque el resultado se debe tomar con reservas debido a que el estudio de la variación de la  $\chi$  con la  $T^a$  se ha realizado sólo hasta 80K, el valor obtenido de  $zJ = -40\text{cm}^{-1}$  nos sugiere que se trataría de una especie dimérica con bromos puente ocupando posiciones ecuatoriales. En un futuro próximo se pretende ampliar este estudio hasta temperaturas más bajas y así poder corroborar esta propuesta.

Tabla 4.4. Selección de parámetros estructurales y datos magnéticos en complejos de Cu(II) con grupos SCN puente.

| Complejo  | Cu-N                   | Cu-S                    | Cu-N-C   | Cu-S-C   | Geom. | $J(\text{cm}^{-1})$ | $\theta(\text{K})$ | Ref  |
|---|------------------------|-------------------------|----------|----------|-------|---------------------|--------------------|------|
| $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{bpym})]_n$                      | 2.009(6) <sub>eq</sub> | 3.174(2) <sub>ax.</sub> | 165.0(6) | 83.1(2)  | OC    | -0.6                |                    | 19   |
| $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{dmtp})_2]_2$         | 1.953(8) <sub>eq</sub> | 2.886(4) <sub>ax.</sub> | 167.7(8) | 95.2(4)  | PBC   | -                   | 0                  | 7,20 |
| $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{dmtp})_2]_2$          | 2.205(2) <sub>ax</sub> | 2.413(1) <sub>eq.</sub> | 142.8(2) | 99.2(2)  | PBC   | -                   | 1                  | 7    |
| $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$ | 1.939(3) <sub>eq</sub> | 2.402(1) <sub>eq.</sub> | 163.0(3) | 102.6(3) | PBC   | -74                 | -                  | *    |

\* Esta memoria.

## 4.2. COMPLEJOS TERNARIOS DE Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), CON EL LIGANDO mtpo Y AMINAS ALIFÁTICAS y AROMÁTICAS

### *Introducción*

En este apartado se ha estudiado la posible influencia del volumen y el carácter dador  $\sigma$ , dador  $\pi$  o aceptor  $\pi$  de los ligandos auxiliares sobre la capacidad complejante del ligando mtpo frente a los iones Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) y asimismo se ha evaluado el posible efecto de los diferentes ligandos empleados en la actividad biológica de los complejos resultantes.

### **4.2.1 Complejos ternarios de Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando mtpo y aminas alifáticas**

Para llevar a cabo estos estudios se han empleado las aminas alifáticas, 1,2-etanodiamina (en), 1,3-propanodiamina (tn), *cis*-1,2-ciclohexanodiamina (*c*-dach), (+/-)*trans*-1,2-ciclohexanodiamina (*t*-dach), N-(2-aminoetil)-1,2-etanodiamina (dien), habiéndose aislado 4 complejos de Ni(II), 8 de Cu(II) y 3 de Zn(II) que contienen estos ligandos auxiliares.

Ya que una gran parte de los complejos descritos en este apartado fueron sintetizados a partir de los correspondientes bis(mtpo)tetraacuacomplejos de los distintos iones metálicos, a continuación se describen los complejos de partida de fórmula general  $[M(mtpo)_2(H_2O)_4]$  donde M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II).

#### 4.2.1.1. Caracterización de los complejos precursores $[M(mtpo)_2(H_2O)_4]$ (M(II) = Fe, Co, Ni, Cu, Zn)

Esta serie de complejos son isoestructurales con el complejo  $[Cu(mtpo)_2(H_2O)_4]$  que fue estudiado por el grupo de investigación del profesor Haasnoot<sup>21</sup>. Este complejo, como se puede ver en la figura 4.10, está constituido por moléculas monoméricas  $[Cu(mtpo)_2(H_2O)_4]$  en donde el ion Cu(II) se sitúa en un centro de simetría y presenta a su alrededor una geometría octaédrica distorsionada.

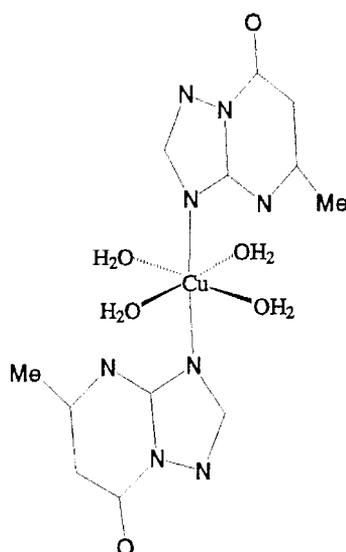


Figura 4.10. Estructura molecular del complejo  $[Cu(mtpo)_2(H_2O)_4]$ <sup>21</sup>.

El poliedro de coordinación se halla formado por 2 ligandos mtpo actuando en forma monodentada vía N3 y 4 moléculas de H<sub>2</sub>O. La geometría octaédrica se encuentra distorsionada por efecto Jahn-Teller, de forma que existen 4 distancias cortas, 1.962(2) Å y 2.066(2) Å para los enlaces Cu-N3 y Cu-O1w respectivamente y dos largas de 2.391(2) Å para los enlaces Cu-O2w.

Los diagramas de difracción de rayos X de este grupo de compuestos  $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  presentan diferencias mínimas, indicando que son isomorfos y presentan la estructura anteriormente descrita.

### Análisis térmico

Los diagramas termogravimétricos (TG) y de calorimetría diferencial de barrido (CDB) de estos complejos, indican que la deshidratación se produce en el rango de temperaturas de 70 a 190°C, siendo responsable del efecto endotérmico observado en el diagrama de CDB. En la tabla 4.5 aparecen recogidos los datos termoanalíticos correspondientes a los procesos de deshidratación de estos complejos. A la deshidratación sigue la descomposición pirolítica del complejo que comienza a unos 350°C y se completa en todos los casos a temperaturas menores de 700°C, dando como productos finales los correspondientes óxidos metálicos.

**Tabla 4.5.** Proceso de deshidratación en los complejos tipo  $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

| Complejo  | $\Delta T$ (°C) | $-\Delta \text{Peso}$ (%) | $T_{\text{min}}$ (°C) | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|---|-----------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|
| $[\text{Fe}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (1)  | 70-170          | 16.3<br>(16.9)            | 107                   | 171                 |
| $[\text{Co}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (3)  | 70-170          | 17.4<br>(16.8)            | 149                   | 216                 |
| $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (9)  | 100-190         | 17.5<br>(16.8)            | 170                   | 223                 |
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$      | 75-160          | 17.0<br>(16.6)            | 139                   | 213                 |
| $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (39) | 70-160          | 16.9<br>(16.5)            | 137                   | 228                 |

### *Espectroscopía IR*

Los espectros de IR de este grupo de complejos son muy similares en la región de 4000 a 600 $\text{cm}^{-1}$ . En lo que respecta a las bandas de vibración más significativas, debidas a los modos de vibración del ligando mtpo, los espectros presentan dos bandas anchas y muy intensas a 1633 $\text{cm}^{-1}$  y 1525 $\text{cm}^{-1}$  asignables a  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{anillo pirimidínico}) + \nu(\text{anillo triazólico})$ . Los desplazamientos a menor frecuencia de estas bandas con respecto al espectro IR del ligando en su forma molecular, pueden justificarse a la vista de los correspondientes orbitales HOMO (de simetría  $\pi$ ) del ligando en forma molecular (figura 3.7) y aniónica (figura 3.8). Como se puede observar, la retirada del protón de la posición N4, produce una localización de la carga sobre los átomos, perdiéndose en parte el carácter de doble enlace de algunos de los enlaces en el anillo.

### *Espectros electrónicos y propiedades magnéticas*

En la tabla 4.6 se encuentran recogidos los datos espectroscópicos y magnéticos más relevantes en esta serie de complejos.

Los espectros de reflectancia difusa son típicos de especies octaédricas. Los parámetros del campo de los ligandos se calcularon mediante el método de Dou,<sup>22</sup> siendo del orden de los encontrados en otros complejos de entorno similar<sup>23</sup>, observándose un aumento significativo en el valor de  $D_q$  con respecto a los iones  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .<sup>24</sup> Esto se puede atribuir a que el ligando mtpo está actuando como aceptor  $\pi$ .

La variación de la  $\chi$  con la  $T^a$ , en el intervalo 290-80 K, sigue la ley de Curie-Weiss en todos los casos.

**Tabla 4.6.** Propiedades espectroscópicas de los complejos (las energías de las transiciones electrónicas se dan en  $\text{cm}^{-1}$ , al igual que los parámetros  $D_q$  y  $B$ ) y datos magnéticos.

| Complejo  | Trans. elect. | Asignación                                | $D_q$ | $B$                         | $\beta$ | $\Theta(\text{K})$ | $\mu_{\text{eff}}$ (MB) |
|---|---------------|---|-------|-----------------------------|---------|--------------------|-------------------------|
| [Fe(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]              | 9200          | $^5T_2 \rightarrow ^5E$                   | 1030  | -                           |         | $-11 \pm 1$        | 5.33                    |
|   | 11500         | $^5T_2 \rightarrow ^5E$                   |       |                             |         |                    |                         |
| [Co(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]              | 8000          | $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$           | 910   | 880                         | 0.91    | $-16 \pm 1$        | 4.94                    |
|   | 10500         | $^4T_{1g} \rightarrow ^2E_g$              |       |                             |         |                    |                         |
|   | 20000         | $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}(\text{P})$ |       |                             |         |                    |                         |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]              | 9900          | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$           | 990   | 850                         | 0.83    | $-1.5 \pm 1$       | 3.21                    |
|   | 15000         | $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$              |       |                             |         |                    |                         |
|   | 15900         | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$           |       |                             |         |                    |                         |
|   | 26500         | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$ |       |                             |         |                    |                         |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>*</sup> | 13500         | d-d                                       | -     | J = $-0.27 \text{ cm}^{-1}$ |         |                    |                         |

\* Datos recogidos de la referencia número 21, en este caso los autores sugieren una mínima interacción antiferromagnética ( $J = -0.25 \text{ cm}^{-1}$ ) transmitida vía interacciones de stacking entre los anillos de los ligandos mtpo.

Los valores de  $\mu_{\text{ef}}$  de los complejos de Fe(II) y Co(II) claramente sugieren la presencia de una apreciable contribución orbital, siendo su variación con la  $T^a$  típica de términos T. En estos casos el valor de  $\Theta < 0$  no necesariamente puede atribuirse a la existencia de una contribución antiferromagnética<sup>25</sup>. En cambio en el complejo Ni(II) (estado fundamental  $^3A$ ) el pequeño valor de  $\Theta = -1.5 \pm 0.7 \text{ K}$ , nos sugiere que puede existir una muy pequeña contribución antiferromagnética comparable a la que existe en el complejo de Cu(II) (ya que ambos complejos son isoestructurales), para la cual Dirks y col.<sup>21</sup> proponen que las interacciones cobre-cobre se transmiten a través del stacking de los ligandos. En el caso de [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] el

paramagnetismo independiente de la  $T^a$  (PIT) se calculó mediante la expresión  $\chi_{TIP} = 8N\beta^2(10D_q)^{-1}$  y el  $\mu_{ef} = 3.21$  M.B. fue obtenido a partir de los valores de  $\chi_{corr}$ , estando este valor en muy buen acuerdo con el valor teórico calculado teniendo en cuenta el acoplamiento spin-orbital,  $\mu_{ef} = \mu_o[1-\alpha\lambda(10D_q)^{-1}]$ , donde la constante de acoplamiento spin-órbita se ha tomado como  $\lambda = -315 \text{ cm}^{-1}$  y para  $10D_q$  el determinado a partir del espectro electrónico, resultando un  $\mu_{ef} = 3.19$  M.B.

#### 4.2.1.2. Complejos tipo $\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})(\text{H}_2\text{O})_n$

El método más habitual de obtención de estos compuestos fue la reacción en medio acuoso, del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  y la amina alifática (a-a) correspondiente en relación estequiométrica 1:1 (donde a-a = 1,2-etanodiamina (en), 1,3-propanodiamina (tn), *cis*-1,2-ciclohexanodiamina (*c-dach*), (+/-)*trans*-1,2-ciclohexanodiamina (*t-dach*)).

A continuación se pasa a describir la caracterización estructural de los complejos  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}^*$  (**23**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$  (**25**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**26**) y  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{t-dach})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**28**).

#### *Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**23**)*

En la figura 4.11 se muestra una perspectiva de la estructura molecular del complejo y en la tabla 4.7 una selección de los ángulos y las distancias más relevantes.

La estructura del complejo consiste en moléculas discretas  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  y moléculas de agua de cristalización. El átomo de cobre presenta un entorno de pirámide de base cuadrada con un 24% de distorsión hacia bipirámide trigonal (calculada según el método de Muertertteries y

---

\* Su estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X.

Guggenberger).<sup>5</sup> La base de esta pirámide se halla constituida por cuatro grupos N donores, dos procedentes de una molécula de 1,2-etanodiamina (en) actuando en forma bidentada y otros dos, de dos ligandos mtpo actuando en forma monodentada vía N3, presentando estos una orientación relativa cabeza-cola. Finalmente en posición apical se sitúa una molécula de agua. Las distancias de enlace en las que participa el átomo de cobre (véase tabla 4.7) son normales y del orden a las encontradas en complejos con geometría de pirámide de base cuadrada y entorno similar<sup>26</sup>, siendo las distancias Cu-N3(mtpo) del orden a las encontradas en los complejos anteriormente descritos.

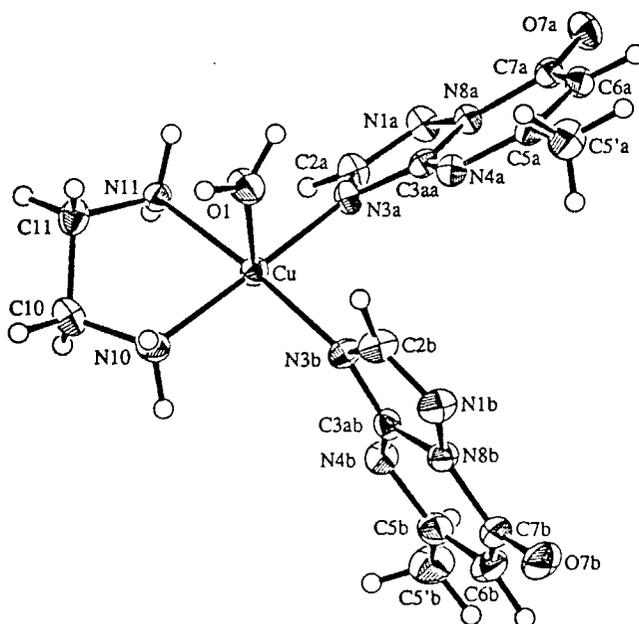


Figura 4.11. Perspectiva de la estructura molecular del complejo  $[Cu(mtpo)_2(en)(H_2O)] \cdot H_2O$  (23).

Si comparamos la geometría del ligando Hmtpo en su forma molecular y aniónica, coordinado vía N3 en este complejo y en el complejo  $[\text{Cu}(\text{Hmtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**20**), se puede concluir que cuando este ligando actúa en forma molecular la forma tautómera predominante es la III (véase esquema 3.III), mientras que cuando se coordina en forma aniónica, se observa una mayor deslocalización de la carga (predominando las formas I y II), como se desprende de las distancias de enlace. Los ángulos en los que está implicado el átomo N4 son los que sufren una mayor modificación, así el ángulo C3a-N4-C5 se cierra en unos  $5^\circ$ , fenómeno similar al que sufren otros ligandos tras la desprotonación<sup>27</sup>.

**Tabla 4.7.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) en  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**23**)

| Distancias   |          |              |          |
|--------------|----------|--------------|----------|
| Cu-O1        | 2.438(3) | Cu-N10       | 2.023(3) |
| Cu-N3a       | 1.999(3) | Cu-N11       | 2.023(3) |
| Cu-N3b       | 2.010(3) |              |          |
| Ángulos      |          |              |          |
| O1-Cu-N3a    | 96.4(1)  | N3b-Cu-N10   | 92.1(1)  |
| O1-Cu-N3b    | 90.5(1)  | N3b-Cu-N11   | 175.4(1) |
| O1-Cu-N10    | 88.1(1)  | N3a-Cu-N10   | 174.1(1) |
| O1-Cu-N11    | 91.1(1)  | N3a-Cu-N11   | 92.2(1)  |
| N3b-Cu-N3a   | 91.8(1)  | N10-Cu-N11   | 83.7(1)  |
| C2a-N3a-C3aa | 103.6(3) | C3aa-N4a-C5a | 113.9(3) |
| C2b-N3b-C3ab | 103.7(3) | C3ab-N4b-C5b | 114.1(3) |

*Descripción de la estructura del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (25)*

En la figura 4.12 se muestra una perspectiva de la estructura molecular de este complejo y en la tabla 4.8 una selección de los ángulos y distancias de enlace más relevantes.

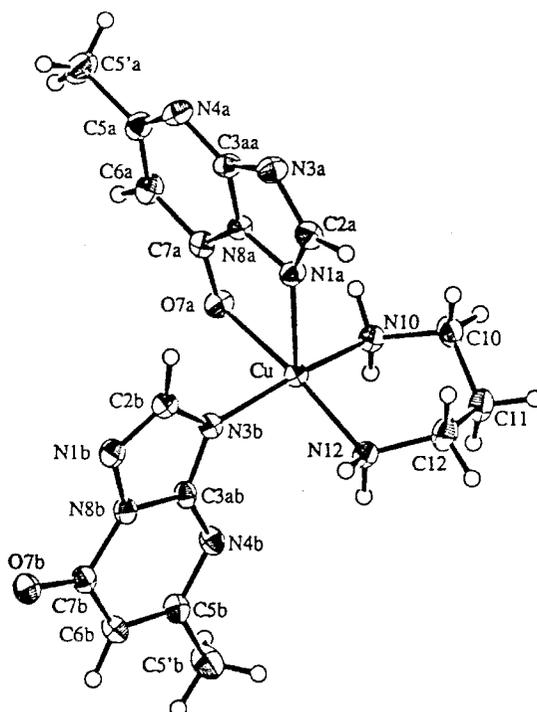


Figura 4.12. Estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (25)

La estructura cristalina de este complejo consiste en moléculas discretas de  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})]$  y moléculas de agua de cristalización. El entorno del átomo de cobre presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada, con un 30% de distorsión hacia bipirámide trigonal calculada según el método de Muerterties y Guggenberger<sup>5</sup>. La base de la pirámide está constituida por dos átomos de N procedentes de la molécula de 1,3-propanodiamina (tn) que actúa en forma bidentada y los átomos N3 y O7, de dos ligandos mtpo diferentes. Finalmente, la posición apical del poliedro de coordinación se halla ocupada por el átomo N1 de uno de los ligandos mtpo.

La característica más interesante que presenta la estructura molecular de este complejo es la coexistencia de dos ligandos mtpo actuando cada uno de ellos con un modo de coordinación distinto, uno en forma monodentada vía N3 y el otro bidentada vía O7 y N1. En esta memoria, en el capítulo 5 se describe asimismo, el complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el que se presentan igualmente, dos modos de actuación diferentes para el ligando mtpo (monodentado vía N3 en un caso y bidentado puente vía N3, N4 en el otro). Es de destacar que este fenómeno no ha sido descrito hasta ahora en un complejo metálico conteniendo un ligando triazolopirimidínico, y que son escasos los datos en la bibliografía de complejos metálicos con ligandos de este tipo, como pueden ser las nucleobases.<sup>28</sup> De todo ello, se puede concluir que esta estructura refleja la naturaleza ambidentada de este ligando, lo cual es coherente con el estudio por orbitales moleculares llevado a cabo sobre el mismo (véase el capítulo 3 de esta memoria). Así, se observa un aumento significativo en la densidad de carga sobre el átomo O7 en la forma aniónica del ligando con respecto a la forma molecular (véase esquema 3.V), lo que favorece la participación de este grupo en la coordinación. Por tanto, parece ser que cambios mínimos en la geometría del ligando auxiliar (en la estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})]$  ambos ligandos exhiben el mismo modo de coordinación, monodentado vía N3), empaquetamiento en el cristal, enlaces de hidrógeno, etc. contribuyen a que se produzca un determinado modo de coordinación.

Las distancias, alrededor del átomo de cobre son normales, para esta geometría, siendo sólo destacable que el valor de la distancia Cu-O ecuatorial es algo mayor al encontrado en otros casos<sup>29</sup>, lo cual podría deberse a las restricciones impuestas por la geometría del quelato.

En lo que respecta a la geometría de los ligandos mtpo, aunque las variaciones son mínimas, las distancias de enlace nos permiten proponer que en el ligando coordinado vía N3 las formas tautómeras predominantes son la I+II y cuando la coordinación es vía O7+N1 predominan I+IV, véase

esquema 3.III. En este último caso se observa un aumento significativo en la distancia C7-O7. Existen otros casos descritos en donde el grupo donador O7 del ligando mtpo participa en la coordinación, aunque en ellos la naturaleza de la unión es mucho más débil<sup>30</sup> y por lo tanto no se traduce en una variación apreciable de la distancia C7-O7.

**Tabla 4.8** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(tn)]·2H<sub>2</sub>O (25).

| Distancias   |           |              |           |
|--------------|-----------|--------------|-----------|
| Cu-O7a       | 2.109(2)  | Cu-N10       | 1.977(2)  |
| Cu-N1a       | 2.264(2)  | Cu-N12       | 1.999(3)  |
| Cu-N3b       | 1.987(2)  | C7a-O7a      | 1.261(3)  |
| C7b-O7b      | 1.234(3)  |              |           |
| Ángulos      |           |              |           |
| O7a-Cu-N1a   | 77.78(7)  | N1a-Cu-N10   | 98.89(9)  |
| O7a-Cu-N3b   | 87.32(8)  | N1a-Cu-N12   | 111.35(9) |
| O7a-Cu-N10   | 87.43(8)  | N3b-Cu-N10   | 164.34(9) |
| O7a-Cu-N12   | 170.77(8) | N3b-Cu-N12   | 90.52(9)  |
| N1a-Cu-N3b   | 94.40(9)  | N10-Cu-N12   | 92.31(9)  |
| Cu-O7a-C7a   | 115.8(2)  | Cu-N1a-N8a   | 103.9(2)  |
| Cu-N3b-C3ab  | 124.0(2)  | N8a-N1a-C2a  | 101.1(2)  |
| N8b-N1b-C2b  | 101.3(2)  | C2a-N3a-C3aa | 103.3(2)  |
| C2b-N3b-C3ab | 103.6(2)  | C3aa-N4a-C5a | 115.0(2)  |
| C3ab-N4b-C5b | 114.2(2)  |              |           |

### Análisis térmico

Del estudio de las curvas termogravimétricas de estos complejos se deduce que en el complejo [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(*t*-dach)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O (28) la deshidratación se produce en tres etapas diferenciadas entre 40-160°C; las dos primeras corresponden a dos efectos endotérmicos solapados y centrados a 66° y 80°C respectivamente, que integran en su conjunto por 160kJ/mol y que podrían corresponder a moléculas de H<sub>2</sub>O. Posteriormente se observa la pérdida de una molécula de agua, más fuertemente retenida, responsable del efecto endotérmico centrado a 130°C en el diagrama de CDB y que integra por 41kJ/mol, y que podría corresponder a una molécula de agua interaccionando

directamente con el ion metálico. En el resto de los casos la información estructural aportada por los diagramas termogravimétricos, y de calorimetría diferencial de barrido es menor. Así, en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**26**) la deshidratación se produce a temperaturas menores, en el rango de 50 a 140°C, lo que se traduce en un efecto endotérmico centrado a 75°C y que integra por 140kJ/mol, indicando la baja energía de interacción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el complejo. En los complejos  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**23**) y  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**) la deshidratación se produce en una sola etapa, teniendo lugar en el primer caso en el rango de temperaturas de 100-200°C y en el segundo caso a temperaturas algo menores entre 80 y 160°C, siendo responsable de sendos efectos endotérmicos centrados a 176°C en el primer caso (170kJ/mol) y a 122°C en el segundo (106kJ/mol). La descomposición pirolítica de los complejos tiene lugar en el rango de temperaturas de 250 a 600°C en el caso de los complejos **26** y **28**, mientras que en los complejos **23** y **25** ésta ocurre entre 200 y 700°C, quedando en todos los casos CuO como residuo final.

### *Espectroscopía IR*

Los espectros IR de este grupo de complejos son muy parecidos entre sí. Se observan las bandas correspondientes a  $\nu(\text{O-H})$  de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre  $3400\text{cm}^{-1}$  como una banda intensa y ancha,  $\nu(\text{N-H})$  de los grupos  $\text{NH}_2$  entre 3300 y  $3100\text{cm}^{-1}$  intensas y  $\nu(\text{C-H})$  de los grupos  $\text{CH}_2$  sobre 2940 y  $2880\text{cm}^{-1}$  intensas. En lo que respecta a las bandas características del ligando mtpo, éstas aparecen como dos bandas anchas y muy intensas, estando la primera localizada sobre  $1630\text{-}1640\text{cm}^{-1}$  y la segunda sobre  $1520\text{cm}^{-1}$ , correspondiendo a los modos de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{anillo pirimidínico}) + \nu(\text{anillo triazólico})$ . En el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**) la banda con una mayor participación del modo de vibración de tensión del grupo  $\text{C}=\text{O}$ , aparece resuelta en tres bandas a 1660, 1647 y  $1625\text{cm}^{-1}$ . La complejidad de

la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en este caso, podría estar de acuerdo con la coexistencia en la estructura de dos modos de coordinación distintos para el mtpo, pudiendo corresponder la banda a menor frecuencia con el grupo  $\text{C}=\text{O}$  del ligando mtpo coordinado al átomo de Cu vía O7, ya que presenta una distancia C-O considerablemente mayor (+0.3 Å) que en el caso en que no se halla coordinado vía O7.

### *Espectroscopía electrónica y de RSE y comportamiento magnético*

En la tabla 4.9 se encuentran recogidos los datos espectroscópicos y magnéticos más relevantes para esta serie de complejos. Los valores a los que aparecen las transiciones electrónicas son normales para la geometría tipo PBC en los complejos **23**, **25** y **28**, observándose un valor considerablemente mayor en la energía de las transiciones d-d en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**26**) (véase tabla 4.9), lo que sería coherente con una geometría planocuadrada a su alrededor<sup>9</sup>. La variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura se ha ajustado en todos los casos a la ley de Curie. El rango de temperatura medido fue de 290-80K, excepto en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**), que se le midió hasta la temperatura de 30K. Los complejos se comportan en todos los casos como compuestos magnéticamente diluidos.

Los espectros de RSE son en todos los casos de tipo axial, lo que es coherente con las geometrías PBC y PC propuestas para **23**, **25**, **28** y **26**, respectivamente.

**Tabla 4.9.** Espectros electrónicos, de RSE y datos magnéticos de los complejos tipo  $\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})(\text{H}_2\text{O})_n$ .

| Complejo   | Transición d-d<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\mu_{\text{eff}}$ (M.B.) | RSE  |
|--|--|---------------------------|--|
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (23)      | 16300<br>(11100)                       | 1.84                      | $g_{\parallel} = 2.231$<br>$g_{\perp} = 2.050$ |
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25)                         | 16900<br>(12000)                       | 1.93                      | $g_{\parallel} = 2.237$<br>$g_{\perp} = 2.050$ |
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (26)                     | 18500                                  | 1.71                      | $g_{\parallel} = 2.17$<br>$g_{\perp} = 2.062$  |
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{t-dach})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (28) | 17700                                  | 1.75                      | $g_{\parallel} = 2.17$<br>$g_{\perp} = 2.062$  |

#### 4.2.1.3. Complejos tipo $\text{M}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})_2$

El método general de síntesis de estos complejos fue la reacción en relación 1:2 del acuacomplejo tipo  $[\text{M}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (donde M = Ni, Cu y Zn) con la amina alifática correspondiente, aislandose los siguientes complejos  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]^*$  (11),  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{mtpo})_2^*$  (24),  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]^*$  (40)  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})_2]$  (12),  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})_2]$  (13),  $[\text{Cu}(\text{c-dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{mtpo})_2^*$  (27)  $[\text{Cu}(\text{t-dach})_2](\text{mtpo})_2$  (29) y  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{t-dach})_2]$  (42).

\* Estructura resuelta por difracción de rayos X.

*Descripción de la estructura de los complejos  $M(mtpo)_2(en)_2$  con  $M = Ni, Cu$  y  $Zn$*

En la tabla 4.10 se muestran las distancias y ángulos de enlace más relevantes en estos tres complejos.

Las estructuras moleculares de los complejos  $Ni(mtpo)_2(en)_2$  (**11**) y  $[Zn(mtpo)_2(en)_2]$  (**40**) presentan mínimas diferencias entre sí, representándose en la figura 4.13, a modo de ejemplo, la estructura molecular del complejo **40**. En estos dos complejos el ion metálico se sitúa en un centro de simetría y presenta a su alrededor una geometría octaédrica con una ligera distorsión tetragonal en el caso del complejo de Ni y más acusada en el caso del complejo análogo de Zn (véase tabla 4.10).

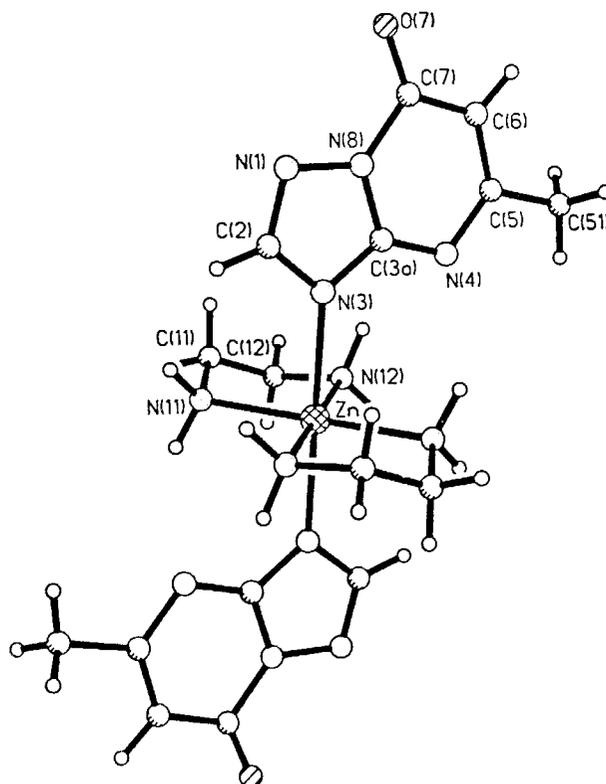


Figura 4.13. Representación de la estructura molecular del complejo  $[Zn(mtpo)_2(en)_2]$  (**40**).

En el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{mtpo})_2$  (24) la mayor tendencia del ion a sufrir deformación por efecto Jahn-Teller hace que el ligando mtpo se salga fuera de la esfera de coordinación del metal y éste presente una geometría planocuadrada a su alrededor (véase figura 4.14). Sin embargo, en el caso del complejo del ion Ni(II) la diferencia entre las distancias  $\text{Ni-N}_{\text{eq}}$  y  $\text{Ni-N}_{\text{ax}}$  es pequeña (véase tabla 4.10) lo cual está de acuerdo con la menor tendencia de este ion a sufrir distorsiones de tipo tetragonal. Así, mientras que en el ion Ni(II) el desdoblamiento de los niveles producido por una distorsión tetragonal es menor de  $2000\text{cm}^{-1}$  en el caso del Cu(II) llega a ser del orden de  $13500\text{cm}^{-1}$ , como en el complejo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$  lo cual se traduce en una diferencia mucho mayor entre las distancias  $\text{M-N}_{\text{eq}}$  y  $\text{M-N}_{\text{ax}}$ .<sup>9</sup>

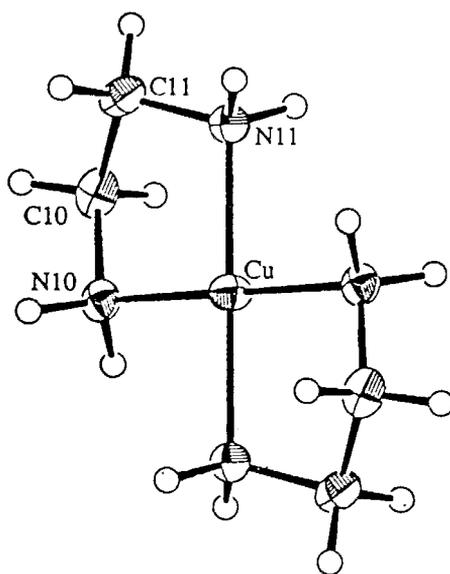


Figura 4.14. Representación del catión  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^+$

Las distancias  $\text{Ni-L}_{\text{eq}}$  y  $\text{Ni-L}_{\text{ax}}$  son comparables a las de otros complejos con una simetría similar<sup>31</sup>, al igual que las distancias  $\text{Cu-N}(\text{en})$ .<sup>9</sup> En el caso

de ion Zn(II) éste no se halla afectado por la energía de estabilización del campo cristalino, y por tanto la deformación tetragonal existente en este complejo podría ser achacable sólo al efecto quelato que acortaría las distancias Zn-N(en) y, por el principio de electroneutralidad de carga las distancias M-L axiales se alargarían. Tampoco podemos descartar, que contribuya a esta deformación los impedimentos estéricos entre el ligando mtpo y los ligandos 1,2-etanodiamina. Los valores de distancias M-N(en), ya que estos iones presentan similar radio, estarían relacionadas con las energías de estabilización de los complejos  $[M(en)_2(H_2O)_2]$  que siguen la secuencia  $Zn(II) < Ni(II) < Cu(II)$ <sup>32</sup>. La distancia Zn-N(mtpo) es considerablemente mayor a la encontrada en el complejo de  $[Zn(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$  de similar geometría y otras de complejos con ligandos similares y geometría octaédrica,<sup>33</sup> lo que podría deberse a interacciones estéricas entre el ligando mtpo y los ligandos auxiliares en.

La geometría del ligando mtpo es muy similar en todos los casos y sólo se podría destacar la pequeña apertura que sufre el ángulo C3a-N3-C2 (+ 1°) y cierre de C5-N4-C3a (-1°), tras la coordinación del ligando vía N3.

**Tabla 4.10** Selección de distancias y ángulos en los complejos tipo  $M(\text{mtpo})_2(\text{a-a})_2$ .

Entorno del átomo de níquel y geometría del ligando en  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (**11**).

| Distancias de enlace (Å)          |          |            |          |
|-----------------------------------|----------|------------|----------|
| Ni-N3                             | 2.164(3) | Ni-N12     | 2.095(2) |
| Ni-N11                            | 2.098(9) |            |          |
| Ángulos de enlace (°)             |          |            |          |
| N3-Ni-N11                         | 89.28(6) | N11-Ni-N12 | 83.82(5) |
| N3-Ni-N12                         | 89.45(7) |            |          |
| Posibles enlaces de hidrógeno (Å) |          |            |          |
| N12-N1                            | 3.146    |            |          |
| Geometría del ligando             |          |            |          |
| N1-C2                             | 1.316(3) | N1-N8      | 1.377(1) |
| C2-N3                             | 1.364(3) | N3-C3a     | 1.345(2) |
| C3a-N8                            | 1.375(3) | C3a-N4     | 1.331(2) |
| N4-C5                             | 1.349(2) | C5-C51     | 1.498(2) |
| C5-C6                             | 1.382(4) | C6-C7      | 1.414(2) |
| C7-O7                             | 1.239(3) |            |          |
| N8-N1-C2                          | 101.9(1) | N1-C2-N3   | 116.1(1) |
| C2-N3-C3a                         | 103.4(1) | N3-C3a-N4  | 127.7(2) |
| N8-C3a-N3                         | 108.2(2) | N4-C3a-N8  | 124.1(1) |
| C3a-N4-C5                         | 114.3(2) | N4-C5-C6   | 124.4(1) |
| C51-C5-N4                         | 115.2(2) | C5-C6-C7   | 122.5(2) |
| C6-C7-N8                          | 110.7(2) | O7-C7-N8   | 120.0(1) |
| N1-N8-C3a                         | 110.3(1) | N1-N8-C7   | 125.7(2) |
| C3a-N8-C7                         | 124.0(1) |            |          |

Entorno del átomo de cinc y geometría del ligando en  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (**40**).

| Distancias de enlace (Å)      |          |            |          |
|-------------------------------|----------|------------|----------|
| Zn-N3                         | 2.319(1) | Zn-N12     | 2.135(2) |
| Zn-N11                        | 2.120(2) |            |          |
| Ángulos de enlace (°)         |          |            |          |
| N3-Zn-N11                     | 91.52(6) | N11-Zn-N12 | 83.31(8) |
| N3-Zn-N12                     | 91.30(7) |            |          |
| Posibles enlaces de hidrógeno |          |            |          |
| N11-N1                        | 3.136    |            |          |
| Geometría del ligando         |          |            |          |
| N1-C2                         | 1.316(3) | N1-N8      | 1.376(3) |
| C2-N3                         | 1.354(3) | N3-C3a     | 1.348(3) |
| C3a-N8                        | 1.370(3) | C3a-N4     | 1.332(3) |
| N4-C5                         | 1.350(3) | C5-C51     | 1.501(3) |
| C5-C6                         | 1.373(4) | C6-C7      | 1.409(3) |
| C7-O7                         | 1.236(3) |            |          |
| N8-N1-C2                      | 101.4(1) | N1-C2-N3   | 116.8(2) |
| C2-N3-C3a                     | 103.0(2) | N3-C3a-N4  | 127.4(2) |
| N8-C3a-N3                     | 108.4(2) | N4-C3a-N8  | 124.2(2) |
| C3a-N4-C5                     | 113.9(2) | N4-C5-C6   | 124.4(2) |
| C51-C5-N4                     | 114.9(2) | C5-C6-C7   | 123.1(2) |
| C6-C7-N8                      | 110.2(2) | O7-C7-N8   | 120.1(2) |
| N1-N8-C3a                     | 110.4(2) | N1-N8-C7   | 125.5(1) |
| C3a-N8-C7                     | 124.1(2) |            |          |

Entorno del átomo de cobre y geometría del ligando en  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{mtpo})_2$  (**24**).

| Distancias            |          |            |          |
|-----------------------|----------|------------|----------|
| Cu-N10                | 2.023(2) | Cu-N11     | 2.015(2) |
| Ángulos               |          |            |          |
| N10-Cu-N10'           | 180      | N10-Cu-N11 | 84.69(8) |
| N11-Cu-N10'           | 95.31(8) |            |          |
| Geometría del ligando |          |            |          |
| N1-C2                 | 1.311(3) | N1-N8      | 1.377(3) |
| C2-N3                 | 1.347(3) | N3-C3a     | 1.339(3) |
| C3a-N8                | 1.369(3) | C3a-N4     | 1.341(3) |
| N4-C5                 | 1.337(3) | C5-C51     | 1.497(3) |
| C5-C6                 | 1.381(4) | C6-C7      | 1.409(3) |
| C7-O7                 | 1.247(3) |            |          |
| N8-N1-C2              | 100.9(2) | N1-C2-N3   | 117.9(2) |
| C2-N3-C3a             | 102.1(2) | N3-C3a-N4  | 127.7(2) |
| N8-C3a-N3             | 109.2(2) | N4-C3a-N8  | 123.1(2) |
| C3a-N4-C5             | 115.0(2) | N4-C5-C6   | 124.2(2) |
| C51-C5-N4             | 115.4(2) | C5-C6-C7   | 122.3(2) |
| C6-C7-N8              | 111.1(2) | O7-C7-N8   | 120.0(2) |

Los átomos notados con prima están relacionados por un centro de simetría.

*Descripción de la estructura del complejo [Cu(c-dach)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](mtpo)<sub>2</sub> (27)*

La estructura de este complejo esta constituida por cationes [Cu(c-dach)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (véase figura 4.15) y aniones mtpo que neutralizan la carga.

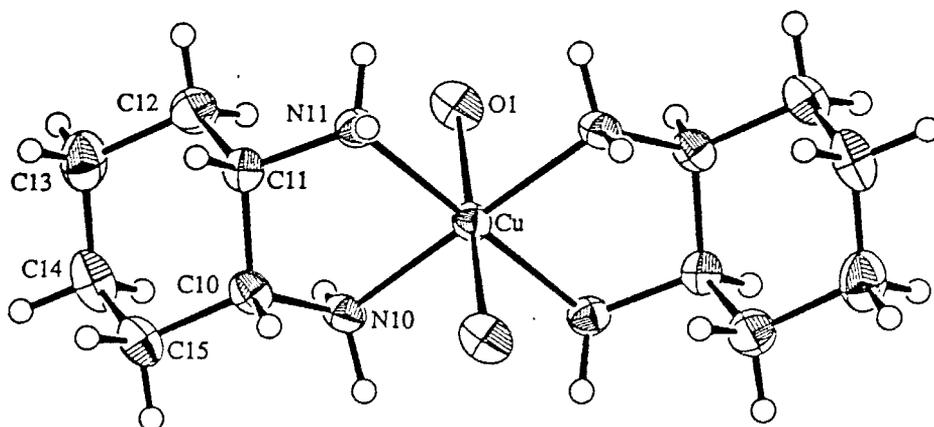


Figura 4.15 Representación de la estructura del catión [Cu(c-dach)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

El átomo de cobre se sitúa en un centro de simetría y presenta a su alrededor una geometría octaédrica distorsionada tetragonalmente por efecto Jahn-Teller. Las posiciones ecuatoriales del poliedro de coordinación se encuentran ocupadas por 4 átomos de N pertenecientes a los dos ligandos quelato *c-dach*, mientras que las posiciones axiales se encuentran ocupadas por dos moléculas de agua débilmente enlazadas al ion central. Las distancias y ángulos de enlace (véase tabla 4.11) alrededor del ion central son en todo comparables a otros complejos análogos de Cu(II)<sup>9</sup> con ligandos similares como *en* o *tn*, situándose siempre los ligandos quelato en posición ecuatorial de forma que no impiden la estabilización de la estructura por distorsión Jahn-Teller, haciendo que las distancias Cu-L<sub>ax</sub> sean considerablemente mayores.

La geometría del ligando, es en este caso similar a la que presenta el complejo **24**, que tampoco interacciona directamente con el ion central.

Tabla 4.11 Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $[\text{Cu}(c\text{-dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{mtpo})_2$  (**27**).

|            |          | Distancias  |          |
|------------|----------|-------------|----------|
| Cu-O1      | 2.629(3) | Cu-N10      | 1.993(3) |
| Cu-N11     | 2.008(3) |             |          |
|            |          | Ángulos     |          |
| O1-Cu-N10  | 89.3(1)  | O1-Cu-N11'  | 89.7(1)  |
| O1-Cu-N10' | 90.7(1)  | O1-Cu-N11   | 90.3(1)  |
| N10-Cu-N11 | 84.7(1)  | N10-Cu-N11' | 95.3(1)  |

Los átomos notados con prima están relacionados por un centro de simetría.

### Análisis térmico

Los complejos anhidros tipo  $[\text{M}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  donde  $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  y el complejo de composición similar  $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{mtpo})_2$  (**24**) presentan procesos de descomposición parecidos. El complejo **24** es estable térmicamente hasta una temperatura de unos  $180^\circ\text{C}$  a la que comienza la descomposición pirolítica, completándose ésta al alcanzar los  $650^\circ\text{C}$ . En el caso de los complejos de fórmula empírica análoga de  $\text{Ni}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  la descomposición comienza a unos  $220^\circ\text{C}$  completándose de igual manera a la temperatura de  $650^\circ\text{C}$ .

En los complejos del tipo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(a\text{-}a)_2]$  (donde  $a\text{-}a = c\text{-dach}$  y  $t\text{-dach}$ ), así como  $[\text{Cu}(t\text{-dach})_2](\text{mtpo})_2$  (**29**) y  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(t\text{-dach})_2]$  (**42**), la descomposición térmica tiene lugar en una sola etapa entre  $300\text{-}550^\circ\text{C}$  para los dos primeros y entre  $250\text{-}650^\circ\text{C}$  para los dos últimos.

En el complejo  $[\text{Cu}(c\text{-dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{mtpo})_2$  (**27**) la deshidratación se produce en el rango de temperaturas de  $140\text{-}190^\circ\text{C}$ , y es responsable del efecto endotérmico centrado a  $141^\circ\text{C}$  en el diagrama de CDB y que integra por  $90\text{kJ/mol}$ . El complejo anhidro es estable térmicamente hasta una temperatura de  $260^\circ\text{C}$  a la que comienza su descomposición pirolítica, terminando ésta a la temperatura de  $650^\circ\text{C}$ .

## Espectroscopía IR

Los espectros IR de estos complejos son muy similares entre si y con los complejos tipo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})(\text{H}_2\text{O})_n]$  descritos anteriormente, en lo que respecta a las vibraciones características del ligando mtpo que como consecuencia de la desprotonación y/o coordinación, estas bandas se desplazan a menor frecuencia, con respecto al ligando Hmtpo en su forma molecular (véase tabla 4.12). En la figura 4.16 se muestra como ejemplo el espectro IR del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (11) en el que además de las bandas recogidas en la tabla 4.12, se pueden apreciar, en la región de  $3350$  a  $3100\text{cm}^{-1}$  y  $3000$ - $2800\text{cm}^{-1}$  nuevos grupos de bandas correspondientes a los modos de vibración de tensión  $\nu(\text{N-H})$  de los grupos  $\text{NH}_2$  y  $\nu(\text{C-H})$  de los grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente, pertenecientes a los ligandos auxiliares. Es de destacar la mejor resolución que presentan los espectros con el grupo anteriormente descrito (complejos tipo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})(\text{H}_2\text{O})_n]$ ), lo cual podría justificarse suponiendo la existencia de un menor número de enlaces de hidrógeno, que normalmente provocan un ensanchamiento en las bandas.

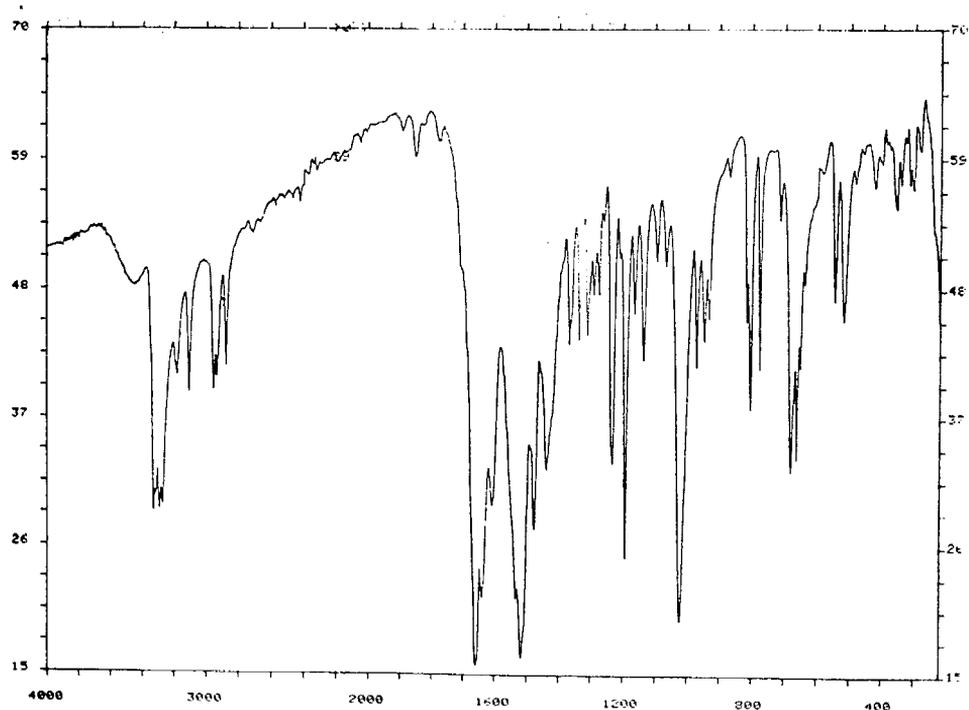


Figura 4.16. Espectro IR del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (11).

**Tabla 4.12.** Bandas características del ligando mtpo, en los complejos tipo  $M(mtpo)_2(a-a)_2(H_2O)_n$ .

| Complejo   | $\nu(C=O)$ ( $cm^{-1}$ ) | $\nu$ (anillos) ( $cm^{-1}$ ) |
|--|--------------------------|-------------------------------|
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] (11)                                    | 1660(m.f.)<br>1640(f.)   | 1517(m.f.)                    |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (c-dach) <sub>2</sub> ] (12)                                | 1660(m.f.)               | 1520(m.f.)                    |
| [Ni(mtpo) <sub>2</sub> (t-dach) <sub>2</sub> ] (13)                                | 1660(m.f.)<br>1640(m.f.) | 1520(m.f.)                    |
| [Cu(en) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (24)                                     | 1640(m.f.)               | 1530(m.f.)                    |
| [Cu(c-dach) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (27) | 1630(m.f.)               | 1530(m.f.)                    |
| [Cu(t-dach) <sub>2</sub> ](mtpo) <sub>2</sub> (29)                                 | 1655(m.f.)<br>1640(m.f.) | 1533(m.f.)                    |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ] (40)                                    | 1660(m.f.)<br>1640(m.f.) | 1514(m.f.)                    |
| [Zn(mtpo) <sub>2</sub> (t-dach) <sub>2</sub> ] $\cdot$ H <sub>2</sub> O (42)       | 1660(m.f.)<br>1640(m.f.) | 1520(m.f.)                    |

### *Propiedades espectroscópicas y magnéticas*

En las tablas 4.13 y 4.14 se encuentran recogidos los datos magnéticos y espectroscópicos correspondientes a los complejos de fórmula  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{a-a})_2(\text{H}_2\text{O})_n](\text{mtpo})_2$ , respectivamente. La variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura se ajusta a la ley de Curie-Weiss. Los pequeños valores de la constante de Weiss,  $\Theta$ , junto a las grandes desviaciones standard que presentan éstos, nos permiten decir que los complejos se comportan como especies magnéticamente diluidas. En el caso de los complejos de Ni(II) los valores de  $\mu_{\text{eff}}$  indican que se trata de especies octaédricas, siendo éstos comparables con los calculados teniendo en cuenta la contribución orbital, usándose para el cálculo los valores de  $10D_q$  obtenidos a partir de los espectros electrónicos, por el método de Dou<sup>22</sup>.

Los valores a los que aparecen las transiciones electrónicas son típicos de complejos de Ni(II) con una geometría octaédrica<sup>24b</sup>, aunque en el caso del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})_2]$  (**13**) se podría llegar a sugerir una distorsión en el poliedro, ya que en el espectro se observa que la banda correspondiente a la transición  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  es asimétrica y es mucho más ancha que en los demás complejos. Los desdoblamientos del campo cristalino son considerablemente mayores a los del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (**9**) como es de esperar a la vista de la posición que ocupan en la serie espectroquímica el  $\text{H}_2\text{O}$  y ligandos quelato tipo en. Con respecto a los complejos tipo  $[\text{Cu}(\text{a-a})_2(\text{H}_2\text{O})_n](\text{mtpo})_2$ , las energías de las transiciones son considerablemente mayores que las encontradas en los complejos anteriormente descritos que presentan geometría de PBC, sugiriéndose para estos complejos una geometría planocuadrada u octaédrica muy distorsionada tetragonalmente que daría lugar a los valores tan altos encontrados para la energía de las transiciones d-d. Por otra parte los espectros de RSE de los complejos de cobre, son coherentes con las simetrías octaédrica con distorsión tetragonal o planocuadrada propuestas.

**Tabla 4.13** Datos del campo de los ligandos y magnetismo de los complejos tipo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{a-a})_2]$ . Los valores de  $\mu_{\text{ef}}$  que aparecen entre paréntesis son los calculados según el método de Dou<sup>22</sup>.

| Complejo   | Trans. elect. ( $\text{cm}^{-1}$ ) |   | $D_q$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $B$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\beta$ | $\Theta$ (K) | $\mu_{\text{eff}}$<br>(M.B.) |
|--|------------------------------------|---|-------------------------------|--------------------------|---------|--------------|------------------------------|
| $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$ (11)     | 11600                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$           | 1160                          | 980                      | 0.95    | $-2 \pm 2$   | 3.09<br>(3.13)               |
|  | 18700                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$           |                               |                          |         |              |                              |
| $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{c-dach})_2]$ (12) | 10300                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$           | 1000                          | 1005                     | 0.98    | $-1 \pm 0.5$ | 3.12<br>(3.18)               |
|  | 18100                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$           |                               |                          |         |              |                              |
|  | 28500                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{P})$ |                               |                          |         |              |                              |
| $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{t-dach})_2]$ (13) | 11500                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$           | 1150                          | 890                      |         | $5 \pm 1$    | 3.11<br>(3.14)               |
|  | 18300                              | ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$           |                               |                          |         |              |                              |

**Tabla 4.14** Espectroscopía electrónica y de RSE y propiedades magnéticas de los complejos tipo  $[\text{Cu}(\text{a-a})_2(\text{H}_2\text{O})_n](\text{mtpo})_2$

| Complejo   | Transición d-d ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\Theta$ (K) | $\mu_{\text{ef}}$ (MB) | RSE                     |
|--|-------------------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{mtpo})_2$ (24)                           | 17900                               | $3 \pm 2$    | 1.87                   | $g_{\perp} = 2.23$      |
|  | (12700)                             |              |                        | $g_{\parallel} = 2.030$ |
| $[\text{Cu}(\text{c-dach})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{mtpo})_2$ (27) | 17000                               | $0 \pm 1$    | 1.82                   | $g_{\perp} = 2.4$       |
|  |                                     |              |                        | $g_{\parallel} = 2.05$  |
| $[\text{Cu}(\text{t-dach})_2](\text{mtpo})_2$ (29)                       | 17200                               | -            |                        | $g_{\perp} = 2.108$     |
|  | (12100)                             |              |                        | $g_{\parallel} = 2.040$ |

#### 4.2.1.4. Complejos tipo $M(\text{mtpo})_2(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})_n$

La reacción en proporción 1:1 entre los complejos tipo  $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (donde  $M = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ ) y el ligando auxiliar dien conduce a la formación de los complejos  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{dien})]$  (**14**),  $\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})$  (**30**) y  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{dien})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**43**), cuya caracterización estructural se pasa a discutir ahora.

#### *Análisis térmico*

De los diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido se concluye que en el complejo  $\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})$  (**30**) la deshidratación tiene lugar en el rango de temperaturas de 65 a 180°C, originando un efecto endotérmico centrado a 85°C que integra por 60kJ/mol y que está de acuerdo con la presencia de una molécula de agua en el complejo, posteriormente comienza la descomposición pirolítica de este complejo a la temperatura de 200°C y se completa alrededor de 700°C. En el caso del complejo  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{dien})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**43**), la deshidratación tiene lugar en el rango de temperaturas de 45 a 170°C, dando lugar a un único efecto endotérmico centrado a 80°C que integra por 240kJ/mol. El complejo anhidro es estable térmicamente hasta 280°C, temperatura a la que comienza la descomposición pirolítica del mismo, que finaliza a 700°C. El complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{dien})]$  (**14**) no presenta agua en su composición y en las curvas de TG y CDB sólo se observa la descomposición pirolítica del mismo, que comienza a 400°C y termina a 650°C. El residuo final en todos los casos es el óxido correspondiente MO.

### *Espectroscopía IR*

Los espectros IR de estos complejos son muy parecidos entre si y con los complejos anteriormente descritos con el ligando Hmtpo en su forma aniónica. Así, aparece una banda ancha en la zona de  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{O-H})$  del agua. Además, aparecen en todos los complejos las bandas características del ligando auxiliar dien,  $\nu(\text{N-H})$  en la región de  $3250\text{-}3100$ , como bandas intensas y agudas,  $\nu(\text{C-H})$  en la región de  $2950\text{-}2880\text{cm}^{-1}$  como bandas agudas y de intensidad media y, sólo llegándose a apreciar la banda correspondiente al modo de vibración  $\delta(\text{NH}_2)$  en el caso del complejo **30** sobre  $1550\text{cm}^{-1}$ , quedando en el resto de los casos esta banda, englobada dentro de las bandas más intensas características del ligando mtpo. Las bandas propias del ligando mtpo aparecen muy intensas. Así, la banda con mayor participación del modo de vibración  $\nu(\text{C=O})$  aparece desdoblada a valores de número de onda de  $1660$  y  $1640\text{cm}^{-1}$  y la banda correspondiente a los modos de vibración de tensión de los anillos aparece en la zona de  $1530\text{cm}^{-1}$ .

En el caso del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{dien})]$  (**14**) (véase figura 4.17) la banda correspondiente a los modos de vibración  $\nu(\text{C=O})$  es más compleja, encontrándose resuelta en tres a  $1660$ ,  $1640$  y  $1620\text{cm}^{-1}$ , lo que podría ser un indicio de la participación del átomo donador O7 del ligando mtpo en la coordinación del ion central, de forma semejante a lo que ocurre en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**) descrito anteriormente y que vendría respaldado por la geometría octaédrica que parece presentar el complejo, a la vista del espectro electrónico y del valor del  $\mu_{\text{eff}}$ .

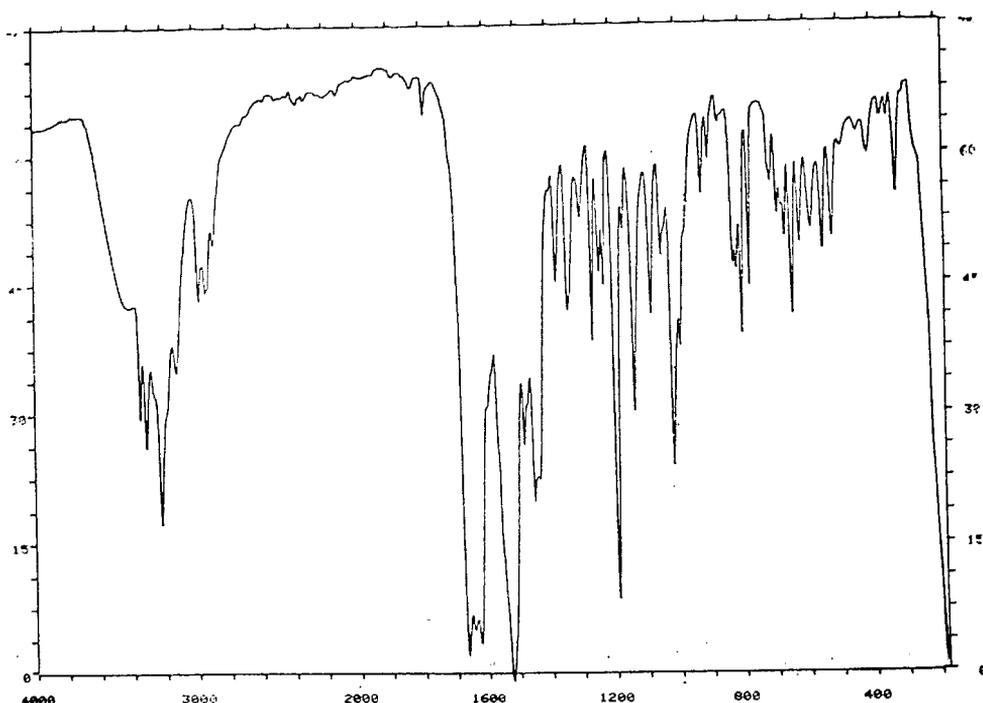


Figura 4.17 Espectro IR del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{dien})]$  (14)

### *Espectros electrónicos y magnetismo*

En la zona visible del espectro, el complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{dien})]$  (14), presenta un espectro, típico de especies octaédricas con máximos de absorción centrados a 10600, 17600 y 28000  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales han sido asignados a transiciones  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$  y  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ , respectivamente. Los parámetros de campo de los ligandos han sido calculados usando las ecuaciones de Dou<sup>22</sup>, obteniendo un valor de  $10D_q = 10600 \text{cm}^{-1}$  y un parámetro de repulsión interelectrónica  $B = 917 \text{cm}^{-1}$  y  $\beta = 0.89$ , lo que sugiere una cierta contribución de enlace covalente en este complejo.

Se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética con la  $T^a$  (290-80K). Los valores de  $\chi$  se corrigieron con el PIT, obtenido de la expresión

$\chi_{\text{PIT}} = 8N\beta^2(10D_q)^{-1}$ . La variación de  $\chi_{\text{correg.}}^{-1}$  con la temperatura sigue la ley de Curie, obteniéndose un valor de  $\mu_{\text{ef}} = 3.10$  M.B., estando en buen acuerdo con el calculado teóricamente teniendo en cuenta el acoplamiento spin-orbital mediante la ecuación  $\mu_{\text{ef}} = \mu_{\text{SO}}[1 - \alpha\lambda(10D_q)^{-1}]$ , donde  $\mu_{\text{SO}} = 2.83$  MB,  $\alpha = 4$ ,  $\lambda = -315$  cm<sup>-1</sup> y  $10D_q = 10600$  cm<sup>-1</sup>, con estos valores se obtiene un  $\mu_{\text{ef}} = 3.16$  MB.

Tanto el espectro electrónico como el momento magnético indican que se trata de una especie octaédrica, lo cual sería coherente con la participación en la coordinación al ion metálico del grupo donador O7, lo que debería dar lugar a una especie polimérica o la actuación del ligando mtpo como un quelato vía O7 + N1, de forma semejante al caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**).

En el caso del complejo  $\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})$  (**30**), el espectro de reflectancia difusa presenta una banda ancha centrada a 16700cm<sup>-1</sup> con un hombro a 11600cm<sup>-1</sup>. A la vista de los valores a los que aparecen las transiciones electrónicas (d-d), se podría sugerir una geometría de pirámide de base cuadrada análoga a la que presentan los complejos  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**23**)  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**25**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(t\text{-dach})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**28**) y el complejo  $[\text{Cu}(\text{teofilinato})_2(\text{dien})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  descrito por Sorrell y colaboradores<sup>34</sup>. El  $\mu_{\text{ef}}$  para este caso es de 1.81 MB. El RSE es axial con  $g_{\parallel} = 2.14$  y  $g_{\perp} = 2.03$ , compatible con la geometría propuesta.

#### 4.2.2. Complejos ternarios de Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando mtpo y aminas aromáticas.

Para llevar a cabo estos estudios se han empleado las siguientes aminas aromáticas: 1H-imidazol (Him), piridina (py), 2,2'-bipiridina (bpy) y 1,10-fenantrolina (phen).

#### 4.2.2.1. Complejos tipo $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$

La reacción de las sales metálicas tipo  $\text{MX}_2$  con un exceso de piridina y en presencia del ligando Hmtpo conduce a la formación de los complejos isomorfos de fórmula  $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (donde  $M(\text{II}) = \text{Fe}$  (2),  $\text{Co}$  (7),  $\text{Ni}$  (16),  $\text{Cu}$  (32),  $\text{Zn}$  (44)). Las estructuras de los complejos 32 y 44 han sido resueltas por difracción de rayos X.

#### *Descripción de las estructuras $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ ( $M = \text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$ )*

En las tablas 4.15 y 4.16 se recogen una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes en los complejos  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (32) y  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (44), respectivamente.

En la figura 4.18 se muestra, a modo de ejemplo, la estructura molecular del complejo  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (44), ya que ambos complejos son isomorfos. La estructura está constituida por moléculas  $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ , que interaccionan entre si en el cristal por enlaces de hidrógeno (véase tabla 4.16). El ion metálico se sitúa en la molécula en un centro de simetría y presenta a su alrededor una geometría octaédrica poco distorsionada en el caso del complejo  $\text{Zn}(\text{II})$ , mientras que el complejo análogo de  $\text{Cu}(\text{II})$ , presenta una distorsión tetragonal típica de este ion. El poliedro de coordinación en ambos casos está constituido por cuatro átomos de N, dos procedentes de las moléculas de piridina y los otros dos del ligando mtpo que actúa en forma monodentada vía N3, completándose con dos átomos de O, procedentes de dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . La disposición de los ligandos en el poliedro de coordinación es *trans*.

En el caso del complejo de  $\text{Cu}(\text{II})$  los átomos de N se sitúan en posición ecuatorial quedando las posiciones axiales ocupadas por las moléculas de agua que interaccionan debilmente con el ion metálico (véase tabla 4.15) debido al

efecto Jahn-Teller. Las distancias alrededor del átomo de Cu son normales y análogas a las del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{21}$ , descrito en bibliografía, y complejos de Cu(II) con ligandos semejantes y con geometría y entorno similar<sup>35</sup>.

Las distancias alrededor del átomo de Zn son normales y comparables a otros complejos con ligandos relacionados y geometría octaédrica<sup>33b</sup>. En este caso la distancia Zn-N3(mtpo) es considerablemente menor que la encontrada en la estructura del complejo  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (40) anteriormente descrita, lo cual es razonable ya que en este caso los dos ligandos quelato se han sustituido por ligandos monodentados.

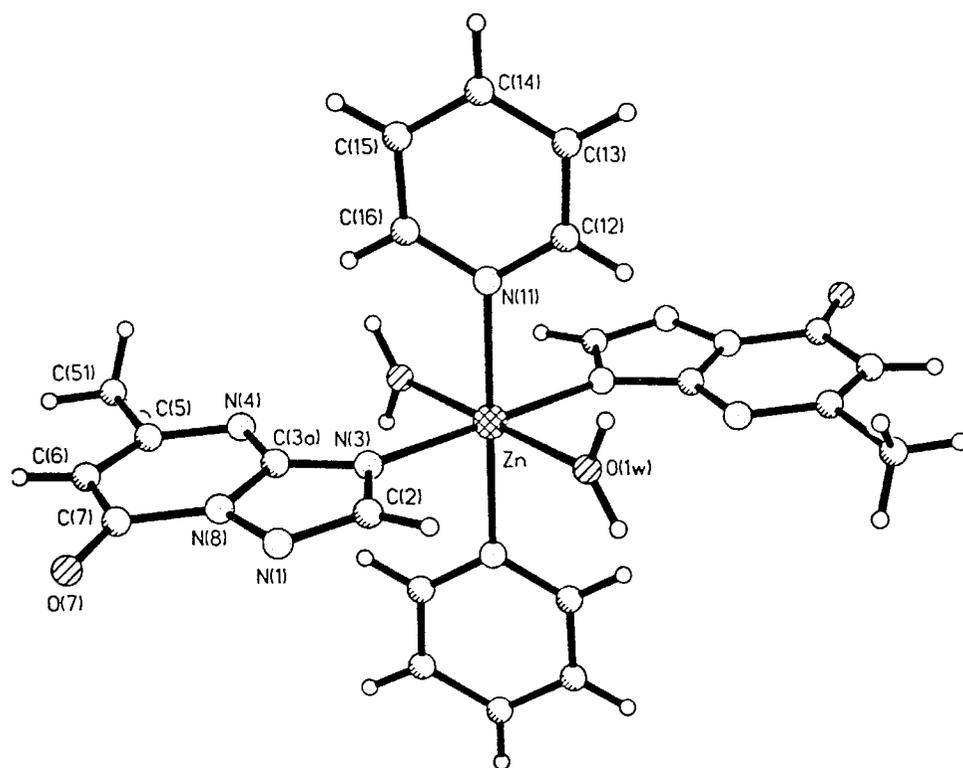


Figura 4.18. Representación de la estructura molecular del complejo  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (44).

La geometría de los ligandos es en todo similar a la encontrada en los complejos anteriormente descritos y que presentan en su composición el ligando Hmtpo en su forma aniónica.

**Tabla 4.15.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (**32**).

| Distancias |          |           |          |
|------------|----------|-----------|----------|
| Cu-O1      | 2.368(3) | Cu-N3     | 2.027(4) |
| Cu-N11     | 2.039(4) |           |          |
| Ángulos    |          |           |          |
| O1-Cu-N3   | 90.5(1)  | O1-Cu-N11 | 90.9(1)  |
| N3-Cu-N11  | 89.9(1)  |           |          |

**Tabla 4.16.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en [Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (**44**).

| Distancias de enlace (Å)      |          |            |          |
|-------------------------------|----------|------------|----------|
| Zn-N3                         | 2.164(3) | Zn-O1w     | 2.139(2) |
| Zn-N11                        | 2.183(2) |            |          |
| Ángulos de enlace (°)         |          |            |          |
| N3-Zn-O1w                     | 91.1(1)  | N11-Zn-O1w | 88.88(9) |
| N3-Zn-N11                     | 90.6(1)  |            |          |
| Posibles enlaces de hidrógeno |          |            |          |
| O1w-N4                        | 2.713    | O1w-N1'    | 2.942    |

Donde ' = 2-x, 0.5+y, 0.5-z

### *Análisis térmico*

Del análisis de los diagramas termogravimétricos se concluye que la deshidratación de estos complejos se produce de forma simultánea a la pérdida de las moléculas de piridina unidas al ion central, dando lugar a un único efecto endotérmico en el diagrama de calorimetría diferencial de barrido. En la tabla 4.17 se encuentran recogidos los datos correspondientes al proceso de deshidratación y pérdida de las moléculas de piridina. Observándose diferencias mínimas en la energía de este proceso, lo que indica la similitud estructural en este grupo de complejos. Una vez que ha

transcurrido este proceso tiene lugar la descomposición pirolítica, que se completa alrededor de 650°C, quedando como residuo el óxido metálico correspondiente.

**Tabla 4.17** Procesos de deshidratación y pérdida de las moléculas de piridina en los complejos tipo  $[M(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ .

| Complejo                                   | $\Delta T$ (°C) | $-\Delta$ Peso (%) | $T_{min}$ (°C) | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|--|-----------------|--------------------|----------------|---------------------|
| $[Fe(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ ( <b>2</b> )  | 100-330         | 33.4<br>(35.0)     | 131            | 175                 |
| $[Co(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ ( <b>7</b> )  | 108-350         | 35.0<br>(34.8)     | 153            | 214                 |
| $[Ni(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ ( <b>16</b> ) | 90-385          | 35.0<br>(34.9)     | 157            | 213                 |
| $[Cu(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ ( <b>32</b> ) | 90-350          | 36.2<br>(34.5)     | 135            | 184                 |
| $[Zn(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$ ( <b>44</b> ) | 70-340          | 35.1<br>(34.8)     | 124            | 218                 |

### *Espectroscopía IR*

Los espectros IR de este grupo de complejos son superponibles entre sí (a modo de ejemplo en la figura 4.19 se representa el espectro IR correspondiente al complejo  $[Cu(mtpo)_2(H_2O)_2(py)_2]$  (**16**)). Además de las bandas características del ligando mtpo (bandas anchas y muy intensas a 1670, 1650 y 1520  $cm^{-1}$ , asignables a los modos de vibración de tensión,  $\nu(C=O)$ ,  $\nu$ (anillo pirimidínico) y  $\nu$ (anillo triazólico)), se observan las bandas características de la piridina con menor intensidad, apreciándose las que aparecen sobre 1630 $cm^{-1}$  (m.), 1605 $cm^{-1}$ (m.), 760 $cm^{-1}$ (m.), y también una banda ancha sobre 3420 $cm^{-1}$  asignable a  $\nu(O-H)$ , debido a la presencia de agua en la composición de estos complejos.

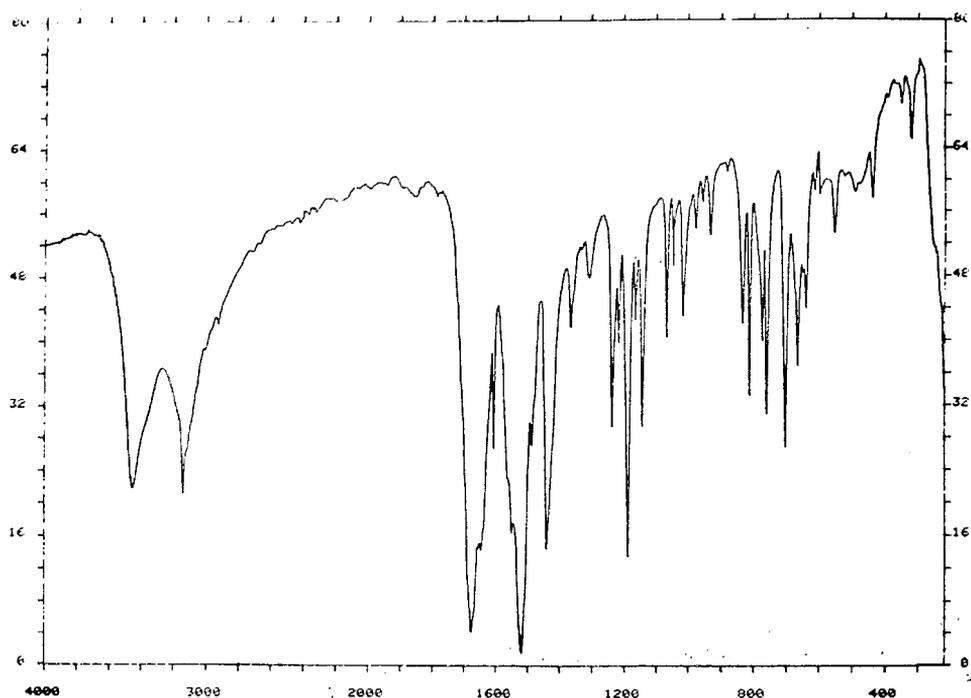


Figura 4.19. Espectro IR del complejo  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (**16**).

### *Espectropía electrónica, RSE y magnetismo*

En la tabla 4.18 se encuentran recogidos los datos magnéticos y electrónicos de los complejos tipo  $[\text{M}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ . Los valores de las transiciones electrónicas son característicos de complejos con geometría octaédrica<sup>24b</sup>, observándose en todos los casos un aumento significativo en la energía de las transiciones con respecto a los complejos tipo  $[\text{M}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , lo cual es normal dada la posición respectiva del  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{py}$  en la serie espectroquímica.

El complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (**32**) presenta un espectro de RSE axial con valores de  $g_{\parallel} = 2.27$  y  $g_{\perp} = 2.079$ , que están dentro del rango de los encontrados en complejos de  $\text{Cu}(\text{II})$  con geometría octaédrica distorsionada<sup>9</sup>.

La variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura se ajusta en todos los casos a la ley de Curie-Weiss en el rango de temperaturas medido (290-80K). Este comportamiento es normal para términos fundamentales T, como es el caso de los complejos de Fe(II) y Co(II) con simetría Oh y de alto spín. En el caso del complejo de Ni(II) la desviación de la ley de Curie, cae dentro de los límites de error. En cambio para el complejo de Cu(II), el valor de  $\Theta$  negativo pero pequeño, nos sugiere una débil interacción antiferromagnética, dato que será necesario confirmar bajando hasta 4K. Los valores de  $\mu_{\text{eff}}$  del orden a los esperados para estos iones, en una geometría octaédrica.

**Tabla 4.18.** Datos espectroscópicos y magnéticos correspondientes a los complejos tipo  $[M(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$

| Complejo   | Trans. elect. ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $D_q$ ( $\text{cm}^{-1}$ )                | $B$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\theta(\text{K})$ | $\mu_{\text{eff}}(\text{M.B.})$ |      |
|--|------------------------------------|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|------|
| $[\text{Fe}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ (2)  | 10000                              | $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$              | 1070                     | -                  | $-13 \pm 3$                     | 6.02 |
|  | 11350                              | $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$              |                          |                    |                                 |      |
| $[\text{Co}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ (7)  | 9100                               | $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$           | 1030                     | 840                | $-9 \pm 1$                      | 4.63 |
|  | 20500                              | $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$ |                          |                    |                                 |      |
| $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ (16) | 10400                              | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$           | 1040                     | 810                | $-1 \pm 1$                      | 3.30 |
|  | 16500                              | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$           |                          |                    |                                 |      |
|  | 26900                              | $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$ |                          |                    |                                 |      |
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$ (32) | 26000                              | T.C.                                      | -                        | -                  | $-3 \pm 1$                      | 1.91 |
|  | 15200                              | d-d                                       |                          |                    |                                 |      |
|  | 13200                              | d-d                                       |                          |                    |                                 |      |
|  | 9500                               | d-d                                       |                          |                    |                                 |      |

#### 4.2.2.2. Complejos mixtos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) con el mtpo y el 1H-imidazol como ligando auxiliar

La reacción de los complejos  $[M(mtpo)_2(H_2O)_4]$  con imidazol en proporción 1:2, da lugar a la formación de los complejos  $[Co(Him)_6](mtpo)_2$  (**6**),  $[Ni(mtpo)_2(Him)_4] \cdot 2H_2O$  (**15**) y  $[Cu(mtpo)_2(Him)_2(H_2O)_2]$  (**31**).

#### *Análisis térmico*

Del estudio de las curvas termogravimétricas de los complejos se concluye que la deshidratación tiene lugar en el complejo  $[Ni(mtpo)_2(Him)_4] \cdot 2H_2O$  (**15**) en el rango de temperaturas de 45 a 120°C, sin apreciarse un efecto endotérmico claro en el diagrama de calorimetría diferencial de barrido lo que indica la baja energía de interacción de las moléculas de agua en este complejo. Posteriormente se observa el comienzo de la descomposición del complejo que presenta inicialmente un efecto endotérmico centrado sobre 175°C y que podría corresponder a la pérdida parcial de Him, comenzando posteriormente la descomposición pirolítica del complejo que se completa sobre 600°C. En el caso del complejo  $[Co(Him)_6](mtpo)_2$  (**6**), se observa un efecto endotérmico agudo centrado sobre 191°C que podría corresponder a la fusión del complejo y eliminación parcial de Him ya que integra por 110kJ/mol. La descomposición pirolítica del complejo se completa a la temperatura de 550°C. En el complejo  $[Cu(mtpo)_2(Him)_2(H_2O)_2]$  (**31**) la deshidratación tiene lugar en el rango de temperaturas de 50 a 180°C y se traduce en un efecto endotérmico centrado a 164°C, que integra por 149kJ/mol y que podría corresponder a dos moléculas de agua fuertemente retenidas, interaccionando directamente con el ion metálico. Posteriormente existe una etapa de estabilidad térmica que

termina a la temperatura de 220°C, a la que comienza la descomposición pirolítica del complejo, que se completa a 700°C.

### *Espectroscopía IR*

Los espectros IR de los complejos  $[\text{Co}(\text{Him})_6](\text{mtpo})_2$  (**6**)  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**) y  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**31**) son muy parecidos entre sí, observándose el aumento de la intensidad de las bandas correspondientes a los ligandos auxiliares Him, al aumentar la proporción de éstos en la fórmula. Con respecto a las bandas características del ligando mtpo, éstas parecen modificarse más por las posibles interacciones de hidrógeno que por la coordinación al ion metálico. Así, en los complejos  $[\text{Co}(\text{Him})_6](\text{mtpo})_2$  (**6**) y  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**) las bandas correspondientes a los modos de vibración  $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{anillo pirimidínico}) + \nu(\text{anillo pirimidínico})$  aparecen como dos bandas anchas y muy intensas centradas sobre 1630 y 1530 $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**31**) éstas aparecen desdobladas a 1675(m.f.), 1645(f.), 1555(f.) y 1520(m.f.).

### *Espectroscopía electrónica, RSE y magnetismo*

Los espectros electrónicos de los complejos  $[\text{Co}(\text{Him})_6](\text{mtpo})_2$  (**6**) y  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**), son típicos de estos iones en una geometría octaédrica comparándose bien los resultados con los de otros complejos con entorno parecido<sup>24b</sup>. Asimismo, sus valores de  $\mu_{\text{eff}}$  son típicos de un entorno octaédrico (véase tabla 4.19).

El complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**31**), presenta un espectro de RPE de tipo rómbico ( $g_z = 2.16$ ,  $g_y = 2.126$ ,  $g_x = 2.044$ ) que es coherente con una geometría octaédrica distorsionada a su alrededor y una disposición tipo *trans* de los ligandos. Asimismo, los valores a los que aparecen las transiciones

electrónicas, así como el valor de  $\mu_{\text{eff}}$  (véase tabla 4.19) son coherentes con este tipo de geometría<sup>9</sup>

**Tabla 4.19** Datos espectroscópicos y magnéticos correspondientes a los complejos  $[\text{Co}(\text{Him})_6](\text{mtpo})_2$  (6),  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (15) y  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (31)

| Complejo  | Transiciones electrónicas (cm <sup>-1</sup> )  | D <sub>q</sub> (cm <sup>-1</sup> ) | B (cm <sup>-1</sup> ) | $\theta$ (K) | $\mu_{\text{eff}}$ (M.B.) |
|---|--|------------------------------------|-----------------------|--------------|---------------------------|
| $[\text{Co}(\text{Him})_6](\text{mtpo})_2$ (6)                            | 9500 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$<br>20500 ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  | 1060                               | 820                   | 15 ± 7       | 4.12                      |
| $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15) | 16400 ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$<br>26900 ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ | 1030                               | 840                   | 0 ± 1        | 3.38                      |
| $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (31)     | 17500 d-d<br>14600 d-d   | -                                  | -                     | -4 ± 1       | 1.97                      |

#### 4.2.2.3. Complejos $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (33) y $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (34)

La síntesis de estos complejos se halla recogida en el capítulo 2 de esta memoria. En ambos casos se obtuvieron cristales aptos para su resolución por difracción de rayos X.

##### *Descripción de la estructura $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (33)*

En la figura 4.20 se muestra una representación de la estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (33) y en la tabla 4.20 una selección de ángulos y distancias de enlace más relevantes en el complejo.

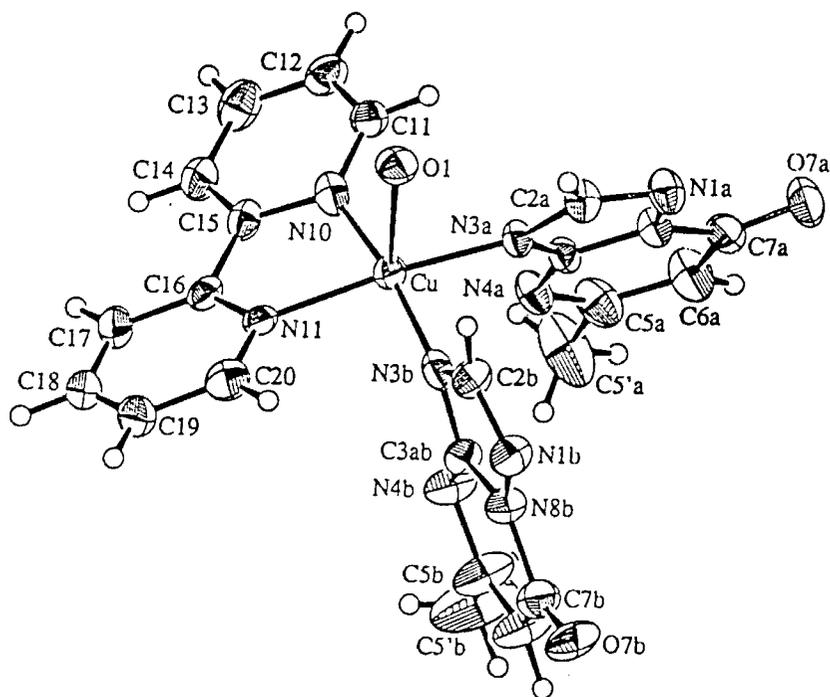


Figura 4.20 Representación de la estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$  (33)

Como se puede ver en la figura el ion  $\text{Cu}(\text{II})$ , presenta un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada. La distorsión del poliedro de

coordinación se ha calculado según el método de Muerterties y Guggenberger,<sup>5</sup> presentando un grado de distorsión del 24% hacia bipirámide trigonal. La base de la pirámide está formada por 4 átomos de N, dos pertenecientes al ligando auxiliar 2,2'-bipiridina y los otros dos al ligando mtpo que actúa en forma monodentada vía N3, adoptando los ligandos mtpo una orientación relativa cabeza-cabeza. La posición apical se encuentra ocupada por una molécula de H<sub>2</sub>O. Las distancias alrededor del ion metálico, son del orden de las encontradas en otros complejos de Cu(II), con simetría parecida y entorno similar<sup>20</sup>, sólo siendo destacable que la distancia Cu-O (2.243(5) Å) es considerablemente más corta que en los complejos [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(en)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O y [Cu(μ-SCN)(SCN)(Hmtpo)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>, descritos en esta memoria y donde el ion Cu(II) presenta un entorno similar N<sub>4</sub> + O, siendo las distancias Cu-O<sub>apical</sub> de 2.438(3) y 2.494(3) Å, respectivamente. De lo cual concluimos que la distancia Cu-O disminuye a medida que aumenta el carácter aceptor π de los ligandos, pudiéndose explicar este comportamiento, atendiendo al principio de electroneutralidad de Pauling.

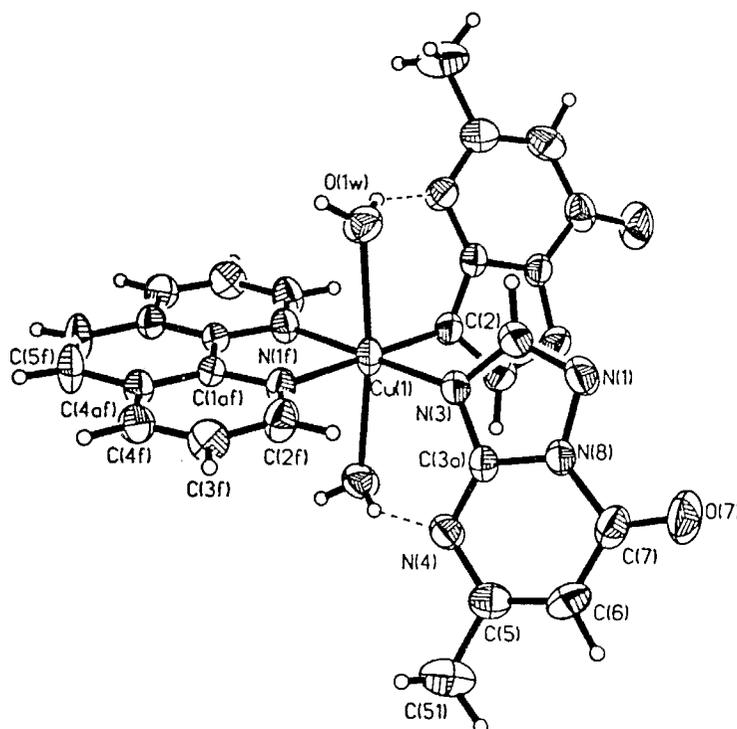
Con respecto a la geometría de los ligandos, ésta es la típica de complejos de Cu(II) con el ligando Hmtpo en su forma aniónica y actuando en forma monodentada vía N3.

**Tabla 4.20** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en [Cu(mtpO)<sub>2</sub>(bpy)(H<sub>2</sub>O)]·EtOH·H<sub>2</sub>O (**33**).

| Distancias   |          |              |          |
|--------------|----------|--------------|----------|
| Cu-O1        | 2.243(5) | Cu-N10       | 1.985(8) |
| Cu-N3a       | 2.005(6) | Cu-N12       | 2.026(6) |
| Cu-N3b       | 1.950(8) |              |          |
| Ángulos      |          |              |          |
| O1-Cu-N3a    | 90.8(2)  | N3b-Cu-N10   | 168.2(2) |
| O1-Cu-N3b    | 93.3(2)  | N3b-Cu-N11   | 93.4(3)  |
| O1-Cu-N10    | 97.8(2)  | N3a-Cu-N10   | 93.5(3)  |
| O1-Cu-N11    | 103.2(2) | N3a-Cu-N11   | 165.3(2) |
| N3b-Cu-N3a   | 90.4(3)  | N11-Cu-N12   | 80.1(3)  |
| C2a-N3a-C3aa | 102.6(6) | C3aa-N4a-C5a | 113.9(7) |
| C2b-N3b-C3ab | 99.5(7)  | C3ab-N4b-C5b | 112.9(8) |

*Descripción de la estructura del complejo [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (34)*

En la tabla 4.21 se recogen las distancias y ángulos de enlace más relevantes de este complejo. En la figura 4.21 se encuentra representada la estructura molecular del complejo. El átomo de cobre se encuentra situado en un eje binario, distribuyéndose los ligandos a su alrededor en una geometría octaédrica distorsionada. Las posiciones ecuatoriales se encuentran ocupadas por dos ligandos mtpo que actúan en forma monodentada vía N3, y una molécula de 1,10-fenantrolina, que ocupa las dos posiciones restantes. Finalmente en las posiciones axiales se sitúan dos moléculas de H<sub>2</sub>O a distancias considerablemente más largas como consecuencia de la distorsión Jahn-Teller. Las distancias alrededor del ion Cu(II) son normales y comparables a las de otros complejos de este ion con geometría y entorno similar<sup>29, 36</sup>. La geometría de los ligandos también es normal y comparable a los casos anteriormente descritos con el ligando mtpo aniónico.



**Figura 4.21** Estructura molecular del complejo [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(phen)] (34)

**Tabla 4.21** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(phen)] (**34**).

|   |           |                               |           |
|---|-----------|-------------------------------|-----------|
|   |           | Distancias de enlace          |           |
| Cu1-N3  | 2.010 (2) | Cu1-O1W                       | 2.417 (2) |
| Cu1-N1f   | 2.020 (2) |                               |           |
|   |           | Ángulos de enlace             |           |
| N3-Cu1-N1f  | 94.7(1)   | O1w-Cu1-N3'                   | 93.7(1)   |
| N3-Cu1-O1w  | 90.9(1)   | N1f-Cu1-N1f'                  | 82.0(1)   |
| N1f-Cu1-O1w   | 87.5(1)   | O1w-Cu1-N1f'                  | 87.7(1)   |
| N3-Cu1-N3a  | 88.5(1)   | O1w-Cu1-O1w'                  | 173.6(1)  |
| N1f-Cu1-N3'   | 176.5(1)  |                               |           |
|   |           | Posibles enlaces de hidrógeno |           |
| O1w-N4'   | 2.808     | O1w-N1''                      | 3.003     |
| Relaciones de simetría, ' = -x + 1.5, y - 0.5, -z + 0.5; '' = -x + 1, y, -z + 0.5 |           |                               |           |

### *Análisis térmico*

Del estudio de las curvas termogravimétricas de estos complejos, se concluye que en el complejo [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(bpy)(H<sub>2</sub>O)]·EtOH·H<sub>2</sub>O (**33**) la deshidratación, se produce conjuntamente con la eliminación de la molécula de etanol de cristalización, en el rango de temperaturas de 75 a 195°C, lo que se traduce en un efecto endotérmico centrado a 105°C y que integra por 132kJ/mol. Posteriormente el complejo presenta una etapa corta de estabilidad térmica hasta alcanzar la temperatura de 225°C, comenzando en este punto su descomposición pirolítica, que se completa a 600°C.

En el caso del complejo [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**34**), la deshidratación tiene lugar a temperaturas mayores entre 155 y 215°C, lo que se traduce en un efecto endotérmico en el diagrama de calorimetría diferencial de barrido, centrado a 171°C y que integra por 75kJ/mol. Una vez que se ha producido la deshidratación comienza la descomposición pirolítica del complejo que se completa a la temperatura de 680°C, quedando como residuo final CuO.

### *Espectroscopía IR*

El espectro de IR del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**34**), presenta además de las bandas características del mtpo, una banda muy ancha y muy intensa centrada sobre  $3400\text{cm}^{-1}$ , asignable a  $\nu(\text{O-H})$ , debida a las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  coordinadas al ion central y una serie de bandas, debidas al ligando complementario phen, las cuales aparecen a  $1430\text{cm}^{-1}$  (f.),  $850\text{cm}^{-1}$ (f.) y  $723\text{cm}^{-1}$ (f.). En lo que respecta a las bandas debidas a los modos de vibración, característicos del ligando mtpo,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{anillo pirimidínico})$  y  $\nu(\text{anillo triazólico})$ , aparecen a  $1675(\text{m.f.})$ ,  $1640(\text{f.})$ ,  $1565(\text{f.})$  y  $1520(\text{m.f.})\text{cm}^{-1}$ . En el complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**33**) parece ser que la existencia de una mayor cantidad de interacciones por enlace de hidrógeno hacen que no se resuelva tan bien el espectro, apareciendo en este caso las bandas características del ligando mtpo a  $1660(\text{m.f.})$ ,  $1635(\text{m.f.})$ ,  $1520(\text{m.f.})$ . En este caso también se observa una banda muy ancha y de gran intensidad sobre  $3400\text{cm}^{-1}$ , asignable a  $\nu(\text{O-H})$ , como resultado de la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  coordinada y de cristalización, y etanol de solvatación.

### *Espectroscopía electrónica, RSE y magnetismo*

En la tabla 4.22 se hallan recogidos los valores energéticos de las transiciones electrónicas, los datos de g de los correspondientes espectros de resonancia de espín electrónico y los datos magnéticos de estos complejos.

Los valores de energía a los que aparecen las transiciones electrónicas son típicos de la geometría y el entorno que presentan estos complejos, siendo destacable, en el caso de  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**34**), el aumento en el valor de la energía de las transiciones con respecto a  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (**32**), debido al mayor carácter aceptor  $\pi$  del ligando phen, con respecto a la piridina.

El espectro de RSE (véase figura 4.22a) es de tipo axial en el caso del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**33**), lo que es normal para una geometría de tipo PBC. El complejo **34**, presenta un espectro de RSE aparentemente isotrópico (véase figura 4.22b), pudiéndose esperar un espectro de tipo axial o rómbico dada la geometría octaédrica distorsionada que presenta el ion central a su alrededor.

Las curvas de variación de la susceptibilidad magnética, con la temperatura se ajustan en ambos casos a la ley de Curie, comportándose estos complejos como compuestos magnéticamente diluidos, en el rango de temperaturas medido.

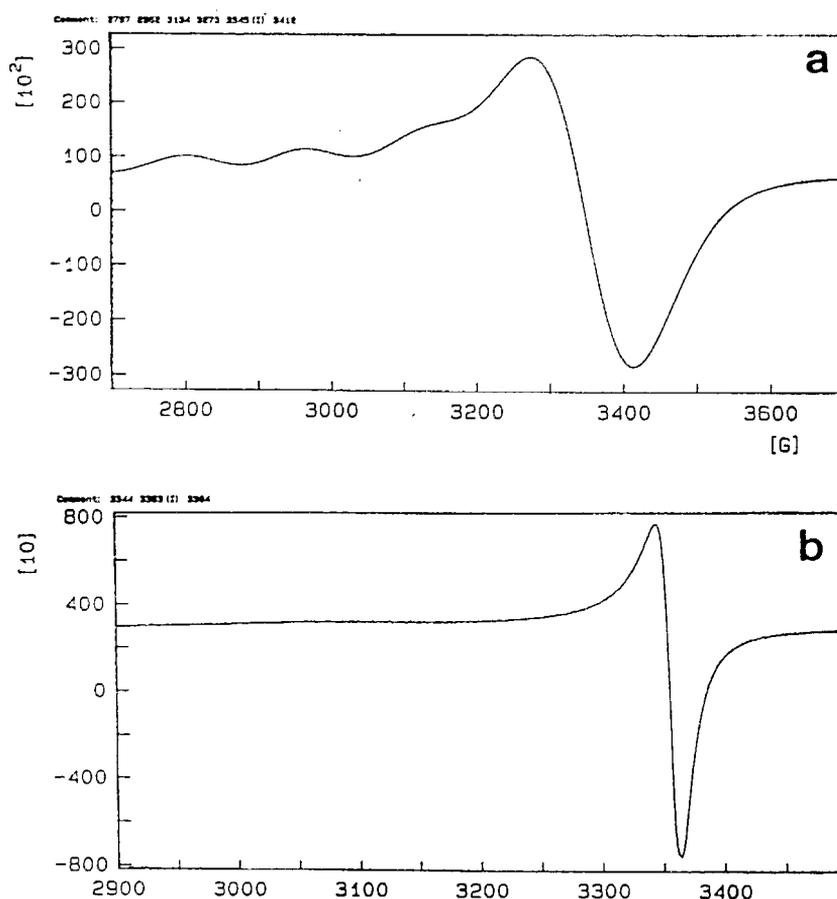


Figura 4.22. RSE de los complejos  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**33**) (a) y  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})]$  (**34**) (b).

**Tabla 4.22.** Espectros electrónicos, de RSE y datos magnéticos de los complejos ternarios de Cu(II) con el ligando mtpo y las aminas aromáticas, bpy y phen.

| Complejo  | Trans. elect. (cm <sup>-1</sup> ) |     | $\mu_{\text{eff}}$ (M.B.) | RSE                     |
|---|-----------------------------------|-----|---------------------------|-------------------------|
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (bpy)(H <sub>2</sub> O)]·EtOH·H <sub>2</sub> O ( <b>33</b> ) | 27500                             | TC  | 1.84                      | $g_{\parallel} = 2.285$ |
|   | 15900                             | d-d |                           | $g_{\perp} = 2.078$     |
|   | (11300)                           | d-d |                           |                         |
| [Cu(mtpo) <sub>2</sub> (phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ( <b>34</b> )        | 25300                             | TC  | 1.82                      | $g_{\text{iso}} =$      |
|   | 16200                             | d-d |                           | 2.073                   |
|   | (11400)                           | d-d |                           |                         |

#### 4.2.2.4 Complejos tipo [M(phen)<sub>3</sub>](mtpo)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

La reacción de los complejos tipo [M(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (donde M(II) = Co, Ni, Cu, Zn), con el ligando auxiliar phen, en relación 1:3 en acetona, parece conducir en todos los casos al desplazamiento de los ligandos mtpo de la esfera de coordinación del ion metálico y la formación de los complejos tipo [M(phen)<sub>3</sub>](mtpo)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

#### *Análisis térmico*

Las curvas termogravimétricas, así como los diagramas de calorimetría diferencial de barrido de estos complejos, son muy parecidos entre si. En la tabla 4.23 se recogen los datos termoanalíticos correspondientes al proceso de deshidratación en este grupo de complejos. Todos ellos presentan un primer efecto de pérdida de peso en su correspondiente curva termogravimétrica, que corresponde a la deshidratación y que se refleja en forma de un efecto endotérmico en el diagrama de calorimetría diferencial de barrido. Una vez que el complejo se ha deshidratado comienza su proceso de

descomposición pirolítica que se completa a una temperatura cercana a 700°C, quedando como residuo final, el óxido metálico correspondiente.

**Tabla 4.23** Procesos de deshidratación en los complejos tipo  $[M(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Los valores calculados aparecen entre paréntesis.

| Complejo   | $\Delta T$ (°C) | $-\Delta\text{Peso}$ (%) | $T_{\text{min}}$ (°C) | $\Delta H$ (kJ/mol) |
|--|-----------------|--------------------------|-----------------------|---------------------|
| $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8)  | 45-200          | 8.5<br>(7.4)             | 118                   | 198                 |
| $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17) | 100-210         | 6.7<br>(7.4)             | 130                   | 208                 |
| $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35) | 60-185          | 7.5<br>(7.4)             | 130                   | 218                 |
| $[\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (45) | 45-200          | 7.3<br>(7.4)             | 118                   | 186                 |

### *Espectroscopía IR*

Los espectros IR de este grupo de complejos, son superponibles entre sí (a modo de ejemplo se presenta el espectro correspondiente al complejo  $[\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , figura 4.23). Como puede observarse, estos espectros presentan una banda muy intensa y ancha sobre  $3300\text{cm}^{-1}$ , asignable al modo de vibración  $\nu(\text{O-H})$ , como resultado de la presencia de moléculas de agua de solvatación. Aparecen también un grupo de bandas correspondientes a los modos de vibración de los ligandos phen, apreciándose las bandas a  $1425(\text{m.f.})$ ,  $845(\text{f.})$  y  $725(\text{f})\text{cm}^{-1}$ . Las bandas características, correspondientes a los modos de vibración  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{anillo pirimidínico})$  y  $\nu(\text{anillo triazólico})$  del ligando mtpo, aparecen como dos bandas muy intensas a valores de número de onda de  $1625$  y  $1510\text{cm}^{-1}$ .

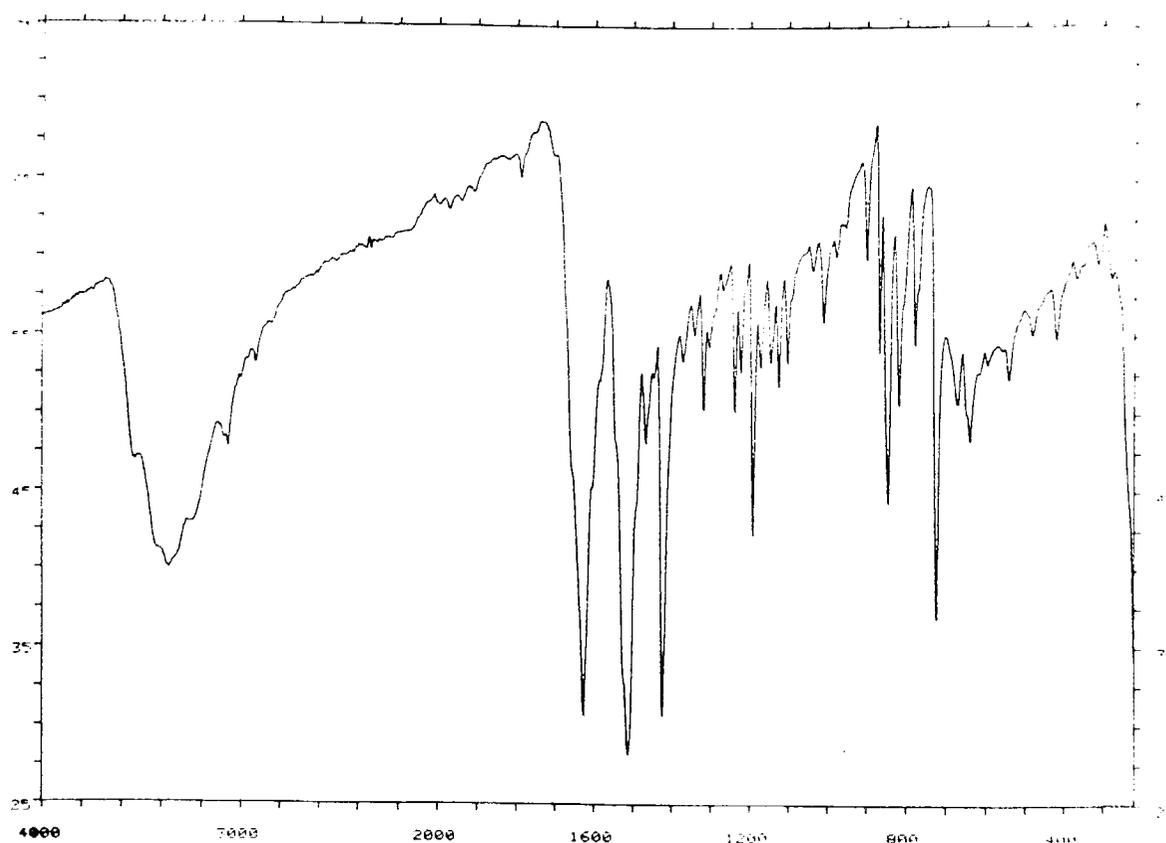


Figura 4.23. IR del complejo  $[\text{Zn}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (45)

### *Espectroscopía electrónica, RSE y magnetismo*

En la tabla 4.24 se encuentran recogidos los datos espectroscópicos y magnéticos correspondientes a los complejos tipo  $[\text{M}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Los espectros electrónicos de estos complejos son característicos de una geometría octaédrica alrededor del ion central, distorsionada en el caso del Cu(II). Los valores de las energías de las transiciones d-d están en muy buen acuerdo con los encontrados en otros complejos de naturaleza similar que presentan especies del tipo  $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$  en su composición<sup>24</sup>.

El valor del momento magnético calculado del ajuste de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura a la ley de Curie-Weiss, en el caso del complejo  $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  es coherente asimismo con una geometría octaédrica. El espectro de RSE del complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con  $g_{\parallel} = 2.252$  y  $g_{\perp} = 2.063$ , es en todo similar al que presenta el complejo  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ <sup>9</sup>, así como su espectro electrónico por lo que se puede esperar que ambos complejos presenten una geometría similar. Por todo ello, se puede concluir que la presencia de los aniones voluminosos mtpo altera muy poco la geometría del ion central.

**Tabla 4.24.** Datos espectroscópicos (la energía de las transiciones, los valores de  $D_q$  y  $B$  están dados en  $\text{cm}^{-1}$ ) y magnéticos correspondientes a los complejos  $[\text{M}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

| Complejo   | Trans. elect.<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |   | $D_q$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $B$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\theta(\text{K})$ | $\mu_{\text{eff}}(\text{M.B.})$ |
|--|---------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------------------|
| $[\text{Co}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8)  | 11000                                 | ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$           | 1200                          | 83                          | $4 \pm 2$          | 4.75                            |
|  | 16200                                 | ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$           |                               | 0                           |                    |                                 |
|  | 22000                                 | ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ |                               |                             |                    |                                 |
| $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17) | 12500                                 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$           | 1250                          | 82                          | -                  | -                               |
|  | 18900                                 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$           |                               | 0                           |                    |                                 |
|  | 26800                                 | ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ |                               |                             |                    |                                 |

### 4.3. ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Uno de los objetivos a cubrir en el presente trabajo era ensayar la actividad biológica de los complejos obtenidos con el Hmtpo como ligando y evaluar, si es posible la influencia que pudiera ejercer sobre ésta, la geometría y la naturaleza de los ligandos auxiliares.

En nuestro caso este estudio ha sido posible llevarlo a cabo gracias a la colaboración del grupo de investigación del Profesor Manuel Sánchez, del Departamento de Parasitología Molecular.

En este apartado presentamos los resultados obtenidos en el estudio de la actividad biológica de nuestros complejos frente al parásito vegetal trypanosomátido *phytomonas*. Este parásito ha sido elegido por su similitud con el parásito animal *leishmania*, y se ha estudiado el efecto que ejerce la adición de complejo sobre el desarrollo celular de éste. Los resultados se han recogido en la figura 4.24 en forma de porcentaje de inhibición del crecimiento celular a las 72 horas de la adición del complejo.

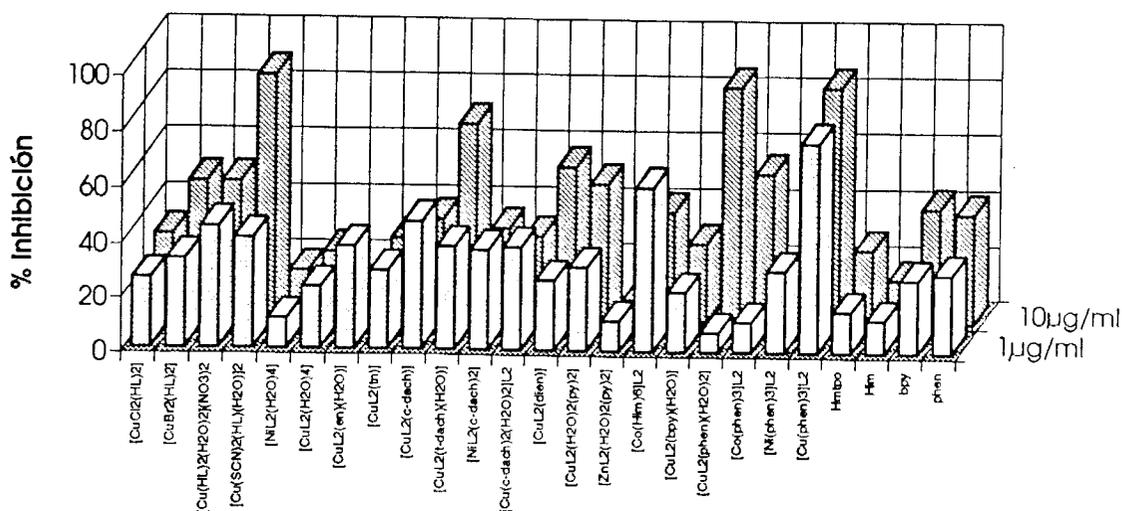


Figura 4.24. Porcentaje de inhibición del crecimiento del parásito *phytomonas*, frente a los complejos aislados.

El criterio que se ha seguido para determinar si un complejo ensayado es activo frente al parásito ha sido que el porcentaje de inhibición del crecimiento celular supere el 50%. Como se puede ver en la figura 4.24, sólo un pequeño número de los complejos ensayados presenta actividad biológica significativa:  $[\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{Hmtpo})(\text{H}_2\text{O})]_2$  (**22**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(t\text{-dach})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**28**),  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})]$  (**34**) y  $[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{mtpo})_2$  (**35**).

Con estos resultados no podemos sacar unas conclusiones acerca de una posible correlación estructura-actividad biológica. Como se puede observar los complejos que poseen en su composición el ligando phen, presentan en general una relativa actividad, que es mayor que la de la ortofenantrolina por si sola, por lo que este incremento en la actividad se puede atribuir en principio a la naturaleza de los complejos. Así, en el caso de los complejos tipo  $[\text{M}(\text{phen}_3)]^{2+}$ , se ha visto que estos interaccionan de forma no covalente con la molécula de DNA, originando reacciones fotoquímicas<sup>37</sup> que dan lugar a una actividad biológica apreciable. Para el complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})]$  se podría proponer un mecanismo de intercalación dadas las características del ligando auxiliar phen.

1. Introducción  
2. Objetivos  
3. Metodología  
4. Resultados  
5. Conclusiones  
6. Bibliografía

#### 4.4. BIBLIOGRAFÍA

1. [Faint text]  
2. [Faint text]  
3. [Faint text]  
4. [Faint text]  
5. [Faint text]  
6. [Faint text]  
7. [Faint text]  
8. [Faint text]  
9. [Faint text]  
10. [Faint text]  
11. [Faint text]  
12. [Faint text]  
13. [Faint text]  
14. [Faint text]  
15. [Faint text]  
16. [Faint text]  
17. [Faint text]  
18. [Faint text]  
19. [Faint text]  
20. [Faint text]  
21. [Faint text]  
22. [Faint text]  
23. [Faint text]  
24. [Faint text]  
25. [Faint text]  
26. [Faint text]  
27. [Faint text]  
28. [Faint text]  
29. [Faint text]  
30. [Faint text]  
31. [Faint text]  
32. [Faint text]  
33. [Faint text]  
34. [Faint text]  
35. [Faint text]  
36. [Faint text]  
37. [Faint text]  
38. [Faint text]  
39. [Faint text]  
40. [Faint text]  
41. [Faint text]  
42. [Faint text]  
43. [Faint text]  
44. [Faint text]  
45. [Faint text]  
46. [Faint text]  
47. [Faint text]  
48. [Faint text]  
49. [Faint text]  
50. [Faint text]  
51. [Faint text]  
52. [Faint text]  
53. [Faint text]  
54. [Faint text]  
55. [Faint text]  
56. [Faint text]  
57. [Faint text]  
58. [Faint text]  
59. [Faint text]  
60. [Faint text]  
61. [Faint text]  
62. [Faint text]  
63. [Faint text]  
64. [Faint text]  
65. [Faint text]  
66. [Faint text]  
67. [Faint text]  
68. [Faint text]  
69. [Faint text]  
70. [Faint text]  
71. [Faint text]  
72. [Faint text]  
73. [Faint text]  
74. [Faint text]  
75. [Faint text]  
76. [Faint text]  
77. [Faint text]  
78. [Faint text]  
79. [Faint text]  
80. [Faint text]  
81. [Faint text]  
82. [Faint text]  
83. [Faint text]  
84. [Faint text]  
85. [Faint text]  
86. [Faint text]  
87. [Faint text]  
88. [Faint text]  
89. [Faint text]  
90. [Faint text]  
91. [Faint text]  
92. [Faint text]  
93. [Faint text]  
94. [Faint text]  
95. [Faint text]  
96. [Faint text]  
97. [Faint text]  
98. [Faint text]  
99. [Faint text]  
100. [Faint text]

#### 4.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Hänggi, G.; Schmalle, H. and Dubler, E. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 6095.
2. Sánchez, M.P.; Romero, M.A.; Salas, J.M.; Cárdenas, D.J.; Molina, J. and Quirós, M. *J. Mol. Struct.* **1995**, *344*, 257.
3. Lenstra, A.T.H.; Slot, H.J.B.; Beurskens, P.T.; Haasnoot, J.G. and Reedijk, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bass*, **1989**, *108*, 133.
4. a) van Albada, G.; de Graaf, R.A.G.; Haasnoot, J.G.; Schild, J. and Reedijk, J. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 946. b) Salas, J.M.; Romero, M.A.; Enrique, C.; Sirera, R. and Faure, R. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1902. c) Dirks, E.J.; Haasnoot, J.G.; Kinneging, A.J. and Reedijk, J., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1902.
5. Muertterties, E.L. and Guggenberger, L.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1748.
6. Kabesová, M.; Boca, R.; Melnik, M.; Valigura, D. and Dunaj-Jurco, M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 115.
7. Haasnoot, J.G.; Driessen, W.L. and Reedijk, J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2803.
8. Scott, B. and Willett, R., *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *141*, 193.
9. Hattaway, B.J.; Billing, D.E. *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, *5*, 143.
10. Scott, B.; Geiser, U.; Willet, R.D.; Patyal, B.; Landee, C. P.; Greeney, R.E.; Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; Corradi, A.B. and Battaglia, L.P., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 2454.
11. O'Connor, C.J. en *Progress in Inorganic Chemistry*, *vol. 29*, 203, **1982**.
12. a) Hodgson, D.J., en *Prog. Inorg. Chem.*, **1975**, *vol. 19*, 173. b) Melnik, M., *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, *42*, 259. c) Marsh, W.E.; Patel, K.C.; Hatfield, W.E.; Hodgson, D.J., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 511. d) Scott, B. and Willett, R., *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *141*, 193. e) Blanchette, J.T. and Willett, R.D., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 843. f) Landee, C.P. and Greeney, R.E., *Inorg.*

*Chem.*, **1986**, *25*, 3771. g) Garland, M.T.; Sallard, J.Y. and Spodine, E., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1992**, *22*, 467.

13. Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P.; Romero, J. and Martín, D., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5477.

14. Cortés, R.; Urriaga, M.K.; Lezama, L.; Lenamendi, J.I.R.; Arriortua, M.I. and Rojo, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3685.

15. Sikorav, S.; Bkouche-Waksman, I. and Kahn, O., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 490.

16. Agnus, R.; Louis, R. and Weiss, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3381.

17. Felthouse, T.R. and Hendrickson, D.N., *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 444.

18. Slater, J.C., *J. Chem. Phys.*, **1964**, *41*, 3199.

19. Julve, M.; Verdaguer, M.; de Munno, G.; Real, J.A. and Bruno, G. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 795-802.

20. Cingi, M.B.; Lanfredi, A.M.M.; Tiripicchio, A.; Haasnoot, J.G. and Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *72*, 81.

21. Dirks, E.J.; Haasnoot, J.G.; Kinneging, A.J. and Reedijk, J. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 1902.

22. Dou, Y., *J. Chem. Ed.*, **1990**, *67*, 134.

23. a) Rahmani, A.; Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M. and Álvarez de Cienfuegos. *Inorg. Chim. Acta*, en prensa. b) Salas, J.M.; Enrique, C.; Romero, M.A.; Takagaki, K.; Aoki, K.; Miyashita, Y.; Suh, I-H. *Polyhedron*, **1992**, *11(22)*, 2903.

24. a) Salas, J.M.; Quirós, M.; Romero, M.A.; Sánchez, M.P.; Salas, M.A. and Vilaplana, R. *Polyhedron*, **1995**, *14(5)*, 611. b) Lever, A.B.P., "Inorganic electronic spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, **1984**.

25. a) Figgis, B.N., "Introduction to ligand fields," Interscience, New York, **1966**. b) Mabbs, F.E. and Machin, D.J., "Magnetism and transition metal complexes", Chapman and Hall, London, **1973**.

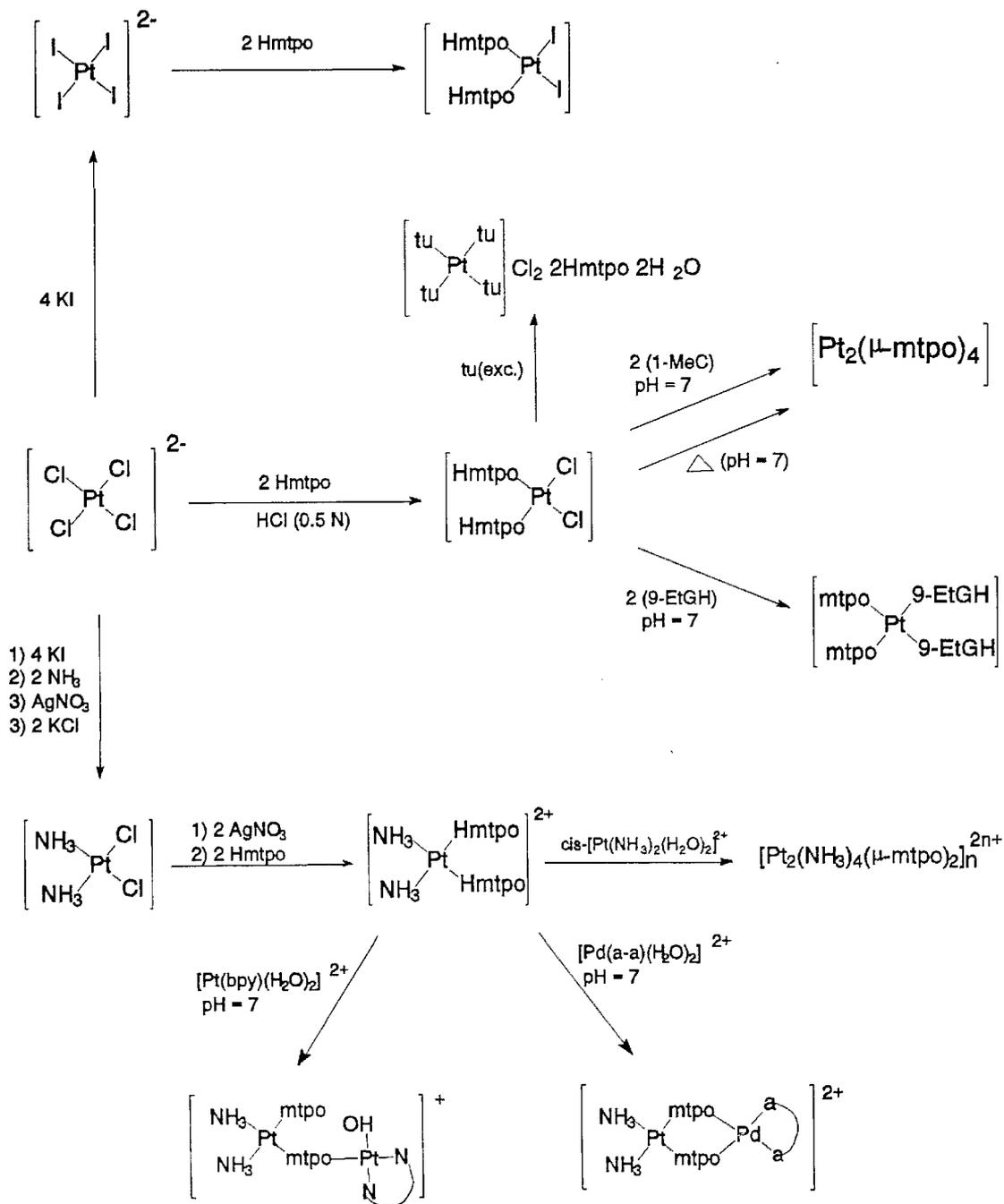
26. Su, C.-C.; Lin, Y.L.; Liu, S.-J. *Polyhedron*, **1993**, *12(22)*, 2687.

27. Quirós, M.; Salas, J.M.; Sánchez, M.P.; Alabart, J.R. and Faure, R., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2916.
28. Fusch, E.C.; Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7204. y referencias citadas.
29. a) Enrique, C.; Quirós, M.; Salas, J.M.; García, A. and Martín, J.D. *J. Cryst. Spect. Res.*, **1993**, *23(5)*, 407. b) Antolini, L. and Menabue, L., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1418.
30. a) Smith, D.L. and Luss, H.R. *Phot. Sci. Eng.*, **1976**, *20(4)*, 184. b) Salas, J.M.; Romero, M.A.; Rodríguez, J.; Quirós, M., resultados no publicados.
31. Escuer, A.; Vicente, R.; Ribas, J.; Jaud, J. and Raynaud, B. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 139.
32. Phillips, C.S.G. and Williams, R.J.P., "Inorganic Chemistry," Oxford University Press, Oxford, **1965**.
33. a) Panfil, A.; Fiol, J.J. and Sabat, M., *J. Inorg. Biochem.*, **1995**, *60*, 109. b) Quirós, M.; Salas, J.M.; Sánchez, M.P.; Alabart, J.R. and Faure, R., *Inorg. Chem.*, **1991**, *36*, 2916.
34. Sorrell, T.; Marzilli, L.G. and Kistenmacher, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 2181.
35. Damodara Poojary, M. and Manohar, H., *Inorg. Chem.*, **1994**, *24*, 1065.
36. Ranford, J.D.; Sadler, P.J. and Tocher, D.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 3393.
37. Lippard, S.J. and Berg, J.M., "*Principles of Bioinorganic Chemistry*", University Science Books, Milley Valley, **1994**.

**5. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN  
ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE LA  
REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE  
Pt(II) Y Pd(II) CON EL LIGANDO Hmtpo**

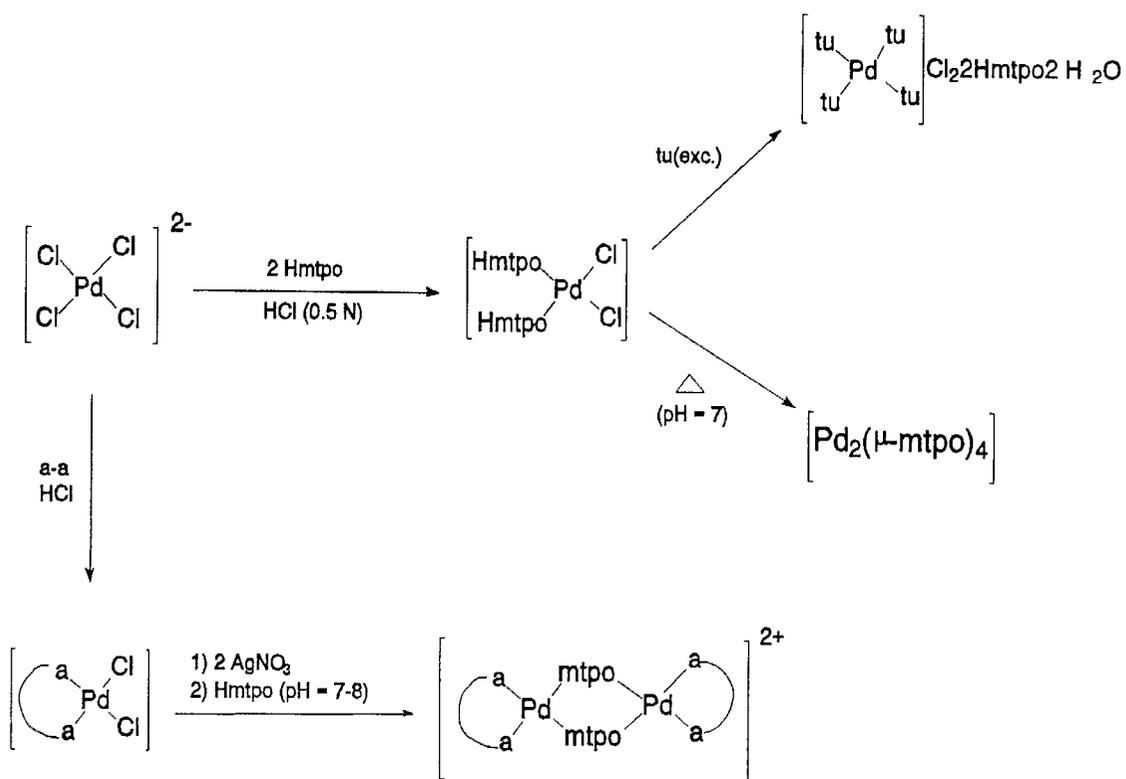
## **5. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS DE Pt(II) Y Pd(II) CON EL LIGANDO Hmtpo**

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en el estudio de la capacidad complejante del ligando Hmtpo frente a los iones Pt(II) y Pd(II). En total se han obtenido 7 complejos de Pt(II), otros tantos de Pd(II) y 2 mixtos Pt(II), Pd(II). Con objeto de facilitar el seguimiento de la exposición de los resultados, a continuación se presenta un esquema que resume la síntesis y reactividad de estos complejos.



a-a = en, bpy

Esquema 5.1



a-a = en, tn, bpy, phen

Esquema 5.II

## 5.1. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD COMPARADA DE LOS COMPLEJOS TIPO **cisplatino** (*cis*-[MX<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>])

### *Introducción*

La química del **cisplatino** (*cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) y sus homólogos, sigue hoy en día mostrando un gran interés entre la comunidad científica. Esto se debe sobre todo, a que un porcentaje muy elevado de los compuestos ensayados con estructura análoga al **cisplatino** (10-20%), presentan actividad anticancerígena<sup>1</sup>, lo cual se puede considerar un éxito destacable. Sin embargo, el hecho de la gran toxicidad mostrada por la mayoría de estos compuestos, hace que se busquen mejores vías de administración, una mayor especificidad y menor toxicidad de estos compuestos.

Una de las áreas en que más se ha trabajado durante estos años ha sido la sustitución de los grupos inertes NH<sub>3</sub> y/o de los grupos lábiles Cl<sup>-</sup> del **cisplatino** por otros ligandos<sup>2</sup>, buscándose:

- 1º Mayor solubilidad del complejo en condiciones fisiológicas.
- 2º Mayor resistencia a medios ácidos (con el fin de llevar a cabo la administración oral de estos compuestos).
- 3º Distribución selectiva en el organismo (según lipofilidad)
- 4º Cinética de intercambio de los ligandos lábiles adecuada (ni demasiado rápida ni demasiado lenta).

La finalidad es que el complejo reaccione con el objetivo esperado, evitando reacciones secundarias con otros ligandos presentes en el organismo, como los ligandos blandos conteniendo S, tan abundantes en proteínas y con una gran afinidad por el Pt. Todo ello hace que en estos 25 años transcurridos desde el descubrimiento de la actividad anticancerígena del **cisplatino**<sup>3</sup>, sólo otro compuesto más, el *cis*-[Pt(ciclobutanodicarboxilato)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4</sup> se ha

autorizado para su uso clínico. Aunque, éste último presenta un menor espectro de acción, es menos tóxico que el **cisplatino**.

En el presente apartado se procede al estudio de la síntesis y reactividad de tres complejos análogos al **cisplatino**: *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**60**), *cis*-[PtI<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2dmf (**59**) y *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**52**). En cuanto a la reactividad de estos complejos se ha realizado un estudio más detallado del cloro complejo de platino (**60**), por presentar una cinética de intercambio de grupos salientes adecuada y no tener, en principio, reacciones de isomerización, ni desproporción de ligandos<sup>5</sup>.

Por otra parte, dado que el mecanismo que se cree responsable de la actividad anticancerígena de este grupo de compuestos se debe a la interacción con las nucleobases constituyentes del DNA, fundamentalmente, con la nucleobase guanina a través de la unión covalente al grupo donador N7<sup>6</sup>, en este apartado presentamos la reactividad del compuesto *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo-*N3*)<sub>2</sub>] frente a las nucleobases modelo, 9-etilguanina (9-EtGH) y 1-metilcitosina (1-MeC).

### 5.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos tipo *cis*-[MX<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]

La reacción entre el K<sub>2</sub>[MX<sub>4</sub>] (M = Pt, Pd y X = Cl, I) y el ligando Hmtpo (relación molar 1:2) conduce a la formación de los correspondientes complejos *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O\* (**60**), *cis*-[PtI<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2dmf (**59**) y *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**52**)..

Los datos de análisis elemental y termogravimétricos del clorocomplejo de Pt, nos revelan que recién obtenido cristaliza con tres moléculas de H<sub>2</sub>O, una de las cuales se pierde a muy baja temperatura. Debido a esto, en la resolución de su estructura cristalina, sólo se han encontrado dos moléculas de H<sub>2</sub>O, lo cual justifica el parcial deterioro observado en los cristales y la baja calidad de los datos de difracción.

\* Estructura resuelta por difracción de rayos X.

### Estructura del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (60)

La estructura consiste en moléculas discretas de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (figura 5.1). La geometría alrededor del átomo de Pt es planocuadrada poco distorsionada, interviniendo en la coordinación dos ligandos Hmtpo, que actúan en forma monodentada vía N3 y dos aniones cloruro. La disposición de los ligandos es de tipo *cis*, presentando las moléculas de Hmtpo una orientación cabeza-cabeza (ángulo dihedro, 79.8°). Las distancias y ángulos del entorno del Pt (tabla 5.1) son normales y comparables con las que se presentan en otros clorocomplejos de Pt con nucleobases púricas<sup>7</sup>. Por otro lado la baja calidad de los datos cristalográficos (tabla 5.2) impiden hacer un análisis detallado de la geometría del ligando.

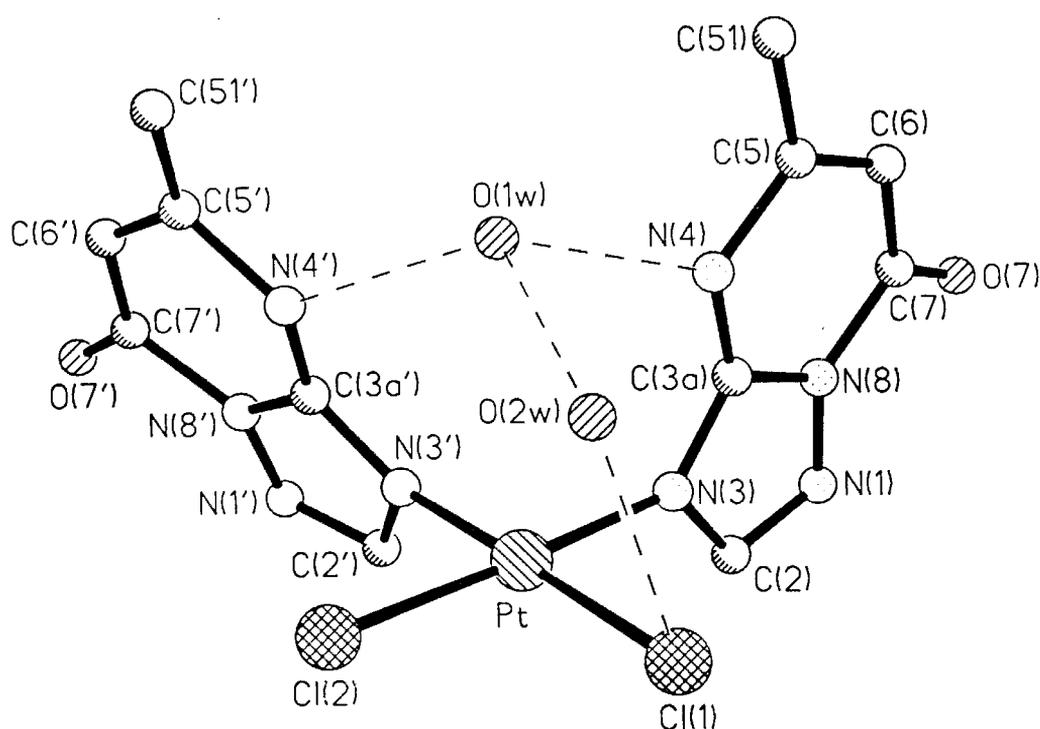


Figura 5.1. Unidad asimétrica de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (60).

La estructura cristalina, se estabiliza por los enlaces de hidrógeno formados por la molécula de H<sub>2</sub>O (O1w) y los grupos N4-H y N4'-H ( $d_{O1w-N4} = 2.74(3)$ ,  $d_{O1w-N4'} = 2.86(4)$  Å) de los ligandos triazolopirimidínicos. Otros dos enlaces de hidrógeno intramoleculares O2w-O1w y O2w-Cl1 ( $d_{O2w-O1w} = 2.78(5)$ ,  $d_{O2w-Cl1} = 3.12(4)$  Å) contribuyen a la estabilización de la estructura (véase figura 5.1).

En el empaquetamiento cristalino de las moléculas no parecen existir interacciones de stacking entre los ligandos, ni tampoco enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Tabla 5.1. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**60**).

|            |          | Distancias |          |
|------------|----------|------------|----------|
| Pt-Cl1     | 2.278(6) | Pt-N3      | 2.00(2)  |
| Pt-Cl2     | 2.274(8) | Pt-N3'     | 1.98(2)  |
|            |          | Ángulos    |          |
| Cl1-Pt-Cl2 | 90.2(3)  | Cl2-Pt-N3  | 177.3(4) |
| Cl1-Pt-N3  | 91.7(4)  | Cl2-Pt-N3' | 89.7(7)  |
| Cl1-Pt-N3' | 178.5(6) | N3-Pt-N3'  | 88.4(7)  |
| Pt-N3-C3a  | 129(1)   | Pt-N3'-C3a | 130(2)   |

Tabla 5.2. Datos cristalográficos para *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (**60**).

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Fórmula empírica.       | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pt |
| Peso fórmula.           | 602.3  |
| Sistema cristalino.     | Monoclínico  |
| Grupo espacial.         | P2 <sub>1</sub> /c   |
| a =                     | 15.215(2) Å  |
| b =                     | 9.629(1) Å   |
| c =                     | 13.115(3) Å  |
| $\beta$ =               | 97.40(2)°  |
| V =                     | 1905.4(5) Å <sup>3</sup>   |
| Z =                     | 4  |
| D <sub>c</sub> =        | 2.10 g/cm <sup>3</sup>   |
| $\lambda_{MoK\alpha}$ = | 0.71073 Å  |
| F(000) =                | 1152   |
| R =                     | 11% (F > 4 $\sigma$ (F))   |
| Refl. Independientes.   | 5366   |
| Refl. observadas.       | 2926   |

### *Espectroscopía IR y análisis termogravimétrico*

En lo que respecta a la caracterización estructural de los dos complejos restantes (iodocomplejo de Pt y del clorocomplejo de Pd), se ha basado en los datos de análisis elemental y térmico y en los resultados espectroscópicos (IR y  $^1\text{HRMN}$ ).

Del estudio de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de estos tres *cis* complejos, se deduce que el cloro complejo de Pt (**60**) empieza a perder el agua de cristalización a 35°C, finalizando su deshidratación alrededor de los 180°C. Posteriormente comienza un intervalo de estabilidad térmica hasta los 220°C. A esta temperatura comienza rápidamente su descomposición pirolítica, la cual termina a 600°C, quedando Pt metálico como residuo.

El iodocomplejo de Pt (**59**), es estable térmicamente hasta 160°C; a dicha temperatura comienza la pérdida de las dos moléculas de dimetilformamida, junto con la descomposición pirolítica de los ligandos.

El clorocomplejo de Pd (**52**), es el más estable de los tres, ya que comienza a descomponer a 250°C, finalizando su descomposición pirolítica a 620°C, quedando como residuo PdO.

Por otra parte, los tres complejos, presentan en la región 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  un espectro IR muy similar. Las variaciones observadas son debidas al agua o dimetilformamida de cristalización que presentan el cloro y el iodocomplejo de Pt respectivamente. A modo de ejemplo, en la figura 5.2 se muestra el espectro de IR del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**60**). En lo que respecta a las vibraciones más significativas, debidas a modos de vibración de la molécula de Hmtpo, los tres espectros presentan tres bandas anchas y muy intensas a 1720, 1645 y 1580  $\text{cm}^{-1}$  asignables a  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , y vibraciones de tensión del anillo pirimidínico y triazólico respectivamente. El desplazamiento a mayor frecuencia con respecto al espectro IR del ligando libre de estas tres

bandas es consistente con una mayor localización de los dobles enlaces. Este hecho ha sido observado en los casos en que la coordinación del ligando triazolopirimidínico es monodentada, vía N3, actuando en forma molecular, por lo que se sugiere el mismo modo de coordinación en los tres casos.

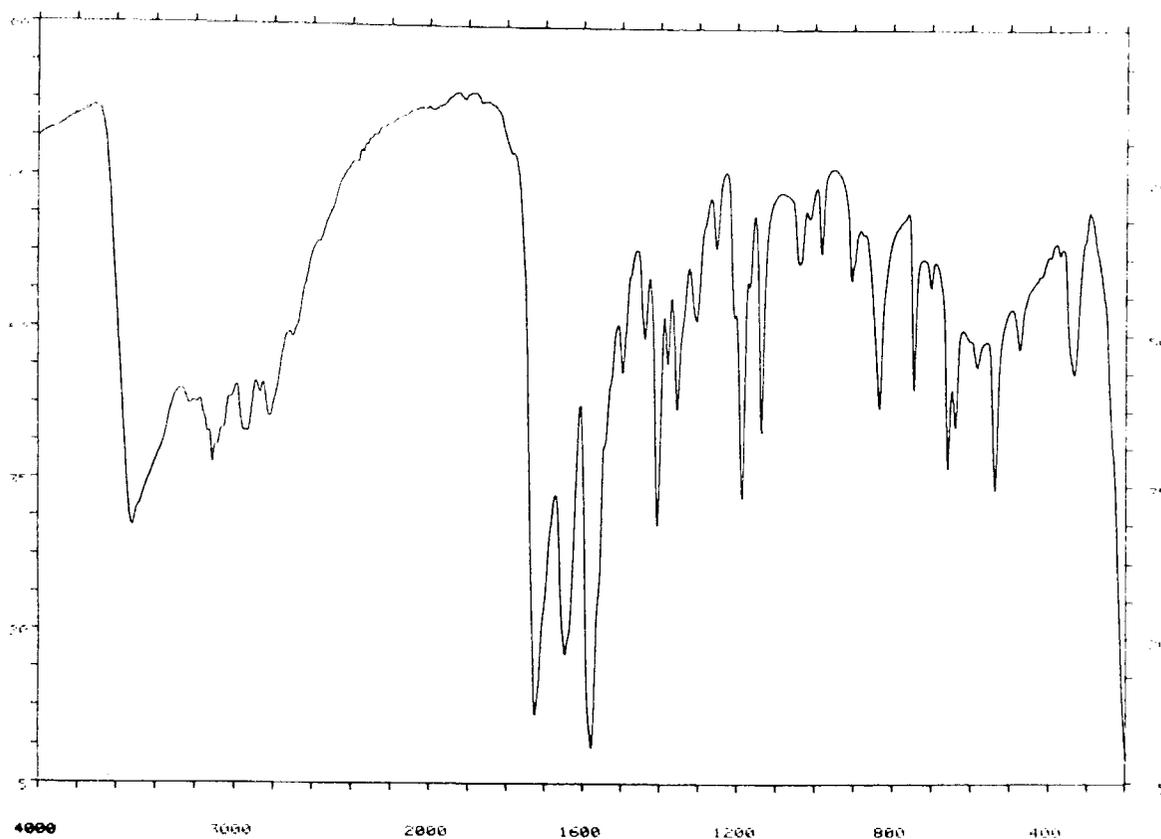


Figura 5.2. IR del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (60).

En el IR lejano (figura 5.3) los clorocomplejos de platino y paladio presentan dos bandas ( $A_1$ ,  $B_2$ ) (Pt, 334, 322 cm<sup>-1</sup>; Pd, 336, 319 cm<sup>-1</sup>) asociadas con la vibración  $\nu(M-Cl)$ , lo cual está en buen acuerdo con lo que cabe esperar para una geometría  $C_{2v}$ . Como se puede observar en la figura 5.3, es muy importante deshidratar los clorocomplejos con el fin de lograr una mayor resolución de las dos bandas<sup>8</sup>. Las bandas correspondientes a  $\nu(Pt-I)$  no se han observado por limitaciones técnicas del equipo, que sólo alcanza los 180 cm<sup>-1</sup>. De las bandas correspondientes a  $\nu(M-N)$  sólo se ha podido observar

una a  $271\text{cm}^{-1}$  asignable a  $\nu(\text{Pd-N})$ , valor que está en buen acuerdo con el observado para el complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{bpy})]$  en el que se realizó una sustitución isotópica en el ligando con el fin de facilitar la asignación de las bandas<sup>9</sup>.

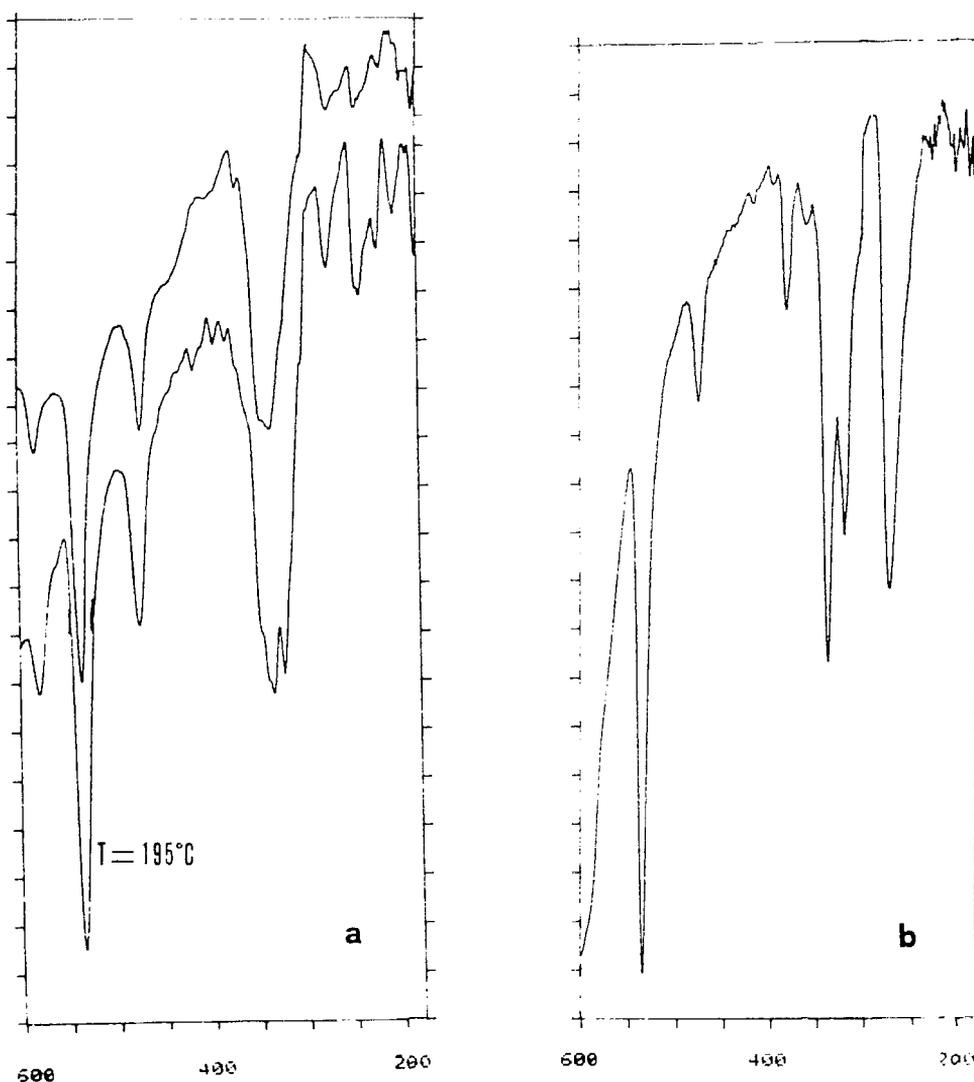


Figura 5.3. IR lejano a)  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  y b)  $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$

### 5.1.1.1. $^1\text{HRMN}$ de los complejos tipo $cis\text{-}[\text{MX}_2(\text{Hmtpo})_2]$ en $\text{dms}\text{-d}_6$ y reactividad frente a ligandos S-donores

Los espectros de  $^1\text{HRMN}$  (registrados en disolución de  $\text{dms}\text{-d}_6$ ) de los complejos  $cis\text{-}[\text{PtX}_2(\text{Hmtpo})_2]$ , son muy simples, ya que presentan sólo tres señales, correspondientes a los protones H2, H6, y grupo metilo (Me) y en el caso del clorocomplejo de platino una banda ancha asignable al protón ácido H4 (véase tabla 5.3). En todos los casos, se observa un desplazamiento a campo bajo de las señales con respecto al ligando libre (véase tabla 5.3). Este comportamiento es similar a el que presentan los complejos de Pt con bases púricas<sup>10</sup> y se debe a la tendencia del átomo de Pt a retirar carga del anillo. Así, se observa un desplazamiento a bajo campo de  $\Delta\delta = 0.4$  y  $0.5\text{ppm}$  en la señal correspondiente al protón H2 en el cloro e iodocomplejo de platino respectivamente, al igual que se observa un incremento en la acidez del grupo N4-H4 ( $\Delta\delta = 0.5\text{ppm}$  a campo bajo en el clorocomplejo de Pt). La señal correspondiente al protón H6 sufre un desplazamiento muy pequeño ( $\Delta\delta = 0$  y  $0.2\text{ppm}$  en el cloro y iodocomplejo de Pt respectivamente). El mayor desplazamiento a campo bajo del protón H2 es coherente con una coordinación de los ligandos al Pt(II), vía N3. Sin embargo, no se podría descartar la coordinación vía N1, aunque es menos probable debido a la mayor basicidad del N3.

Tabla 5.3.  $^1\text{HRMN}$  de los complejos tipo  $cis\text{-}[\text{MX}_2(\text{Hmtpo})_2]$  en  $\text{dms}\text{-d}_6$ .

|   | Me   | H2   | H4    | H6   |
|---|------|------|-------|------|
| Hmtpo   | 2.34 | 8.20 | 13.15 | 5.84 |
| $cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$ (60) | 2.43 | 8.64 | 13.7  | 5.83 |
| $cis\text{-}[\text{PtI}_2(\text{Hmtpo})_2]$ (59)  | 2.44 | 8.70 | -     | 6.01 |
| $cis\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$ (52) | 2.34 | 8.20 | 13.15 | 5.84 |

Al intentar registrar el espectro de  $^1\text{HRMN}$  del complejo *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  en  $\text{dmsO-d}_6$ , se observa que se produce su inmediata y total solvolisis. Este proceso es mucho más lento en los complejos de  $\text{Pt(II)}$  debido a su mayor inercia, necesitando en este caso unos tres días para que se produzca la solvolisis (figura 5.4).

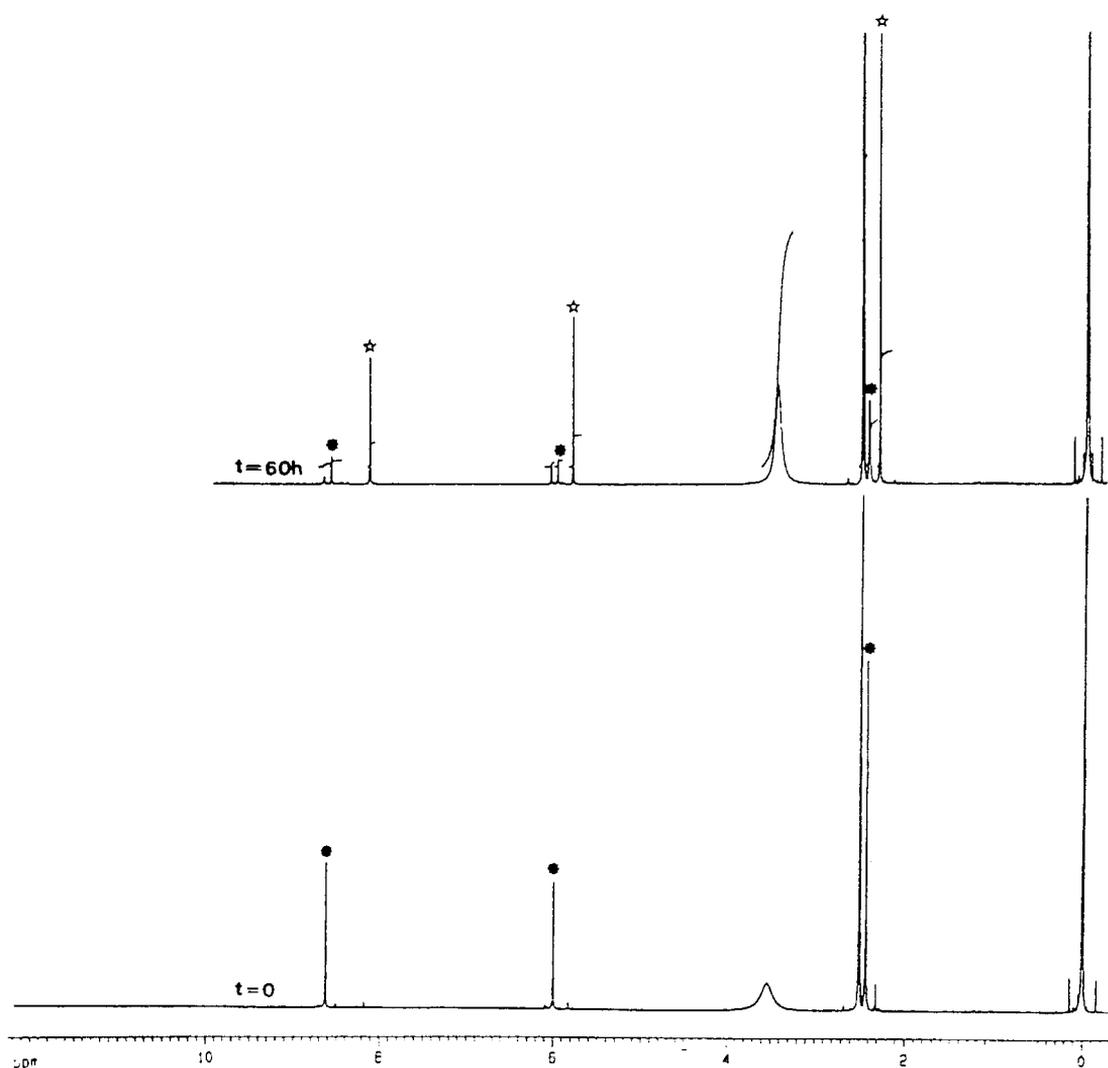


Figura 5.4. Seguimiento del proceso de solvolisis del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{dmsO-d}_6$ , por espectroscopía  $^1\text{HRMN}$ .

La facilidad con la que se produce la reacción de desplazamiento de los ligandos Hmtpo en estos complejos es coherente con la geometría *cis*, encontrada para *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**60**) y las propuestas para *cis*-[PtI<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**59**) y *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**52**), debido al gran efecto *trans* que ejerce el dmso al actuar como ligando, una vez que ha sustituido a los ligandos lábiles cloruro. Un comportamiento similar, de desplazamiento de los ligandos Hmtpo, se observa en la reacción de los clorocomplejos **60** y **52** frente a la tiourea (grupo donador S al igual que el dmso), dando lugar a [M(tu)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (M = Pt, Pd); producto típico de reacción del test de Kurnakow para un compuesto tipo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>]<sup>11</sup> (en el caso del isómero *trans* solo se sustituirían los ligandos cloruro por su mayor labilidad ([Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(tu)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>)).

A continuación se describe la estructura del producto obtenido por reacción de *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] con un exceso de tiourea: [Pd(tu)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (**53**) y que es isomorfo con el compuesto homólogo de platino (**61**).

#### *Estructura de [Pd(tu)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (**53**)*

En la tabla 5.4, se recogen los principales datos cristalográficos del complejo [Pd(tu)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (**53**) y en la tabla 5.5, las distancias y ángulos de enlace de mayor interés en este complejo.

En la figura 5.5, se muestra una representación de la estructura de este complejo. Como puede observarse esta se compone de cationes [Pd(tu)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, aniones cloruro que neutralizan la carga y moléculas libres de ligando Hmtpo y H<sub>2</sub>O que dan lugar a una compleja red de enlaces de hidrógeno. El átomo de Pd se sitúa en un centro de simetría y presenta a su alrededor una geometría planocuadrada PdS<sub>4</sub>. Esta estructura es similar a la anteriormente descrita por Salas y col<sup>12</sup>, en sus estudios de complejos de Pd(II) con la 5,7-dimetil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina.



**Tabla 5.5.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) en [Pd(tu)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·2Hmtpo·2H<sub>2</sub>O (**53**).

| Entorno del ion central       |           |                           |           |
|-------------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| Distancias                    |           |                           |           |
| Pd-S(1)                       | 2.3419(3) | Pd-S(2)                   | 2.3359(4) |
| Ángulos                       |           |                           |           |
| S(1)-Pd-S(2)                  | 91.36(1)  | S(1)-Pd-S(1) <sup>i</sup> | 180       |
| S(1)-Pd-S(2) <sup>i</sup>     | 88.64(1)  | S(2)-Pd-S(2) <sup>i</sup> | 180       |
| Geometría del ligando Hmtpo   |           |                           |           |
| Distancias                    |           |                           |           |
| N(1)-C(2)                     | 1.318(2)  | N(4)-C(5)                 | 1.367(2)  |
| N(1)-N(8)                     | 1.375(2)  | C(5)-C(6)                 | 1.363(2)  |
| C(2)-N(3)                     | 1.361(3)  | C(5)-C(51)                | 1.493(3)  |
| N(3)-C(3A)                    | 1.318(2)  | C(6)-C(7)                 | 1.426(2)  |
| C(3A)-N(4)                    | 1.352(2)  | C(7)-O(7)                 | 1.231(2)  |
| C(3A)-N(8)                    | 1.358(2)  | C(7)-N(8)                 | 1.406(2)  |
| Ángulos                       |           |                           |           |
| C(2)-N(1)-N(8)                | 101.5(1)  | C(6)-C(5)-C(51)           | 122.9(1)  |
| N(1)-C(2)-N(3)                | 116.6(2)  | C(5)-C(6)-C(7)            | 122.7(1)  |
| C(2)-N(3)-C(3A)               | 101.9(1)  | C(6)-C(7)-O(7)            | 128.0(1)  |
| N(3)-C(3A)-N(4)               | 129.3(1)  | C(6)-C(7)-N(8)            | 112.2(1)  |
| N(3)-C(3A)-N(8)               | 111.0(1)  | O(7)-C(7)-N(8)            | 119.8(1)  |
| N(4)-C(3A)-N(8)               | 119.7(1)  | N(1)-N(8)-C(3A)           | 109.1(1)  |
| C(3A)-N(4)-C(5)               | 119.5(1)  | N(1)-N(8)-C(7)            | 125.9(1)  |
| N(4)-C(5)-C(6)                | 120.9(1)  | C(3A)-N(8)-C(7)           | 125.1(1)  |
| N(4)-C(5)-C(51)               | 116.2(1)  |                           |           |
| Posibles enlaces de hidrógeno |           |                           |           |
| N11-Cl <sup>ii</sup>          | 3.238     | N21-Cl <sup>iv</sup>      | 3.220     |
| N11-N1 <sup>iii</sup>         | 3.031     | N21-Cl <sup>iv</sup>      | 3.154     |
| N12-O7                        | 2.932     | O1w-N3 <sup>vi</sup>      | 2.849     |
| N12-O7 <sup>iii</sup>         | 2.919     | N4-O1w                    | 2.698     |

Relaciones de simetría: i = -x -y, -z; ii = x+1, y-1, z; iii = -x+1, -y, -z+1; iv = x+1, y, z; v = -x+1, -y+1, -z; vi = -x, 1-y, 1-z; vii = x, y+1, z

El complejo  $[\text{Pt}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**61**) es isoestructural con su homólogo de paladio, ya que ambos complejos presentan un diagrama de rayos X en polvo muy similar (véase figura 5.6).

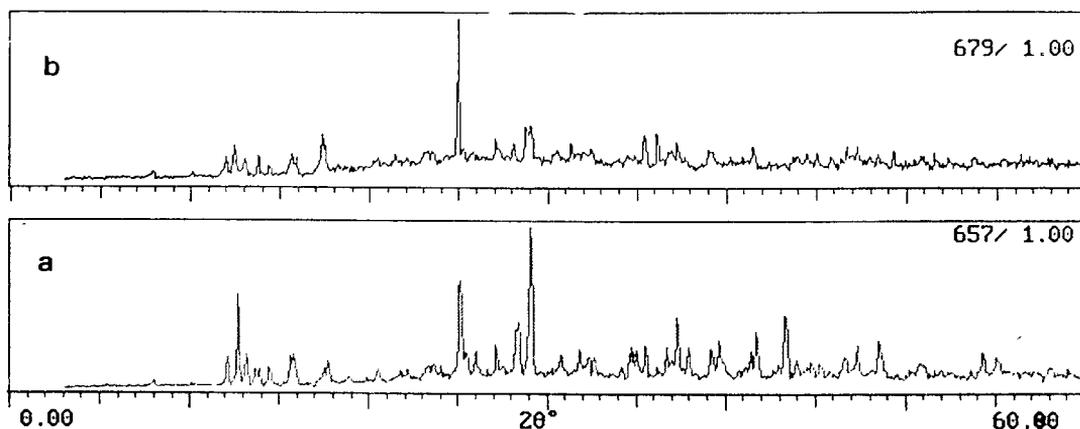


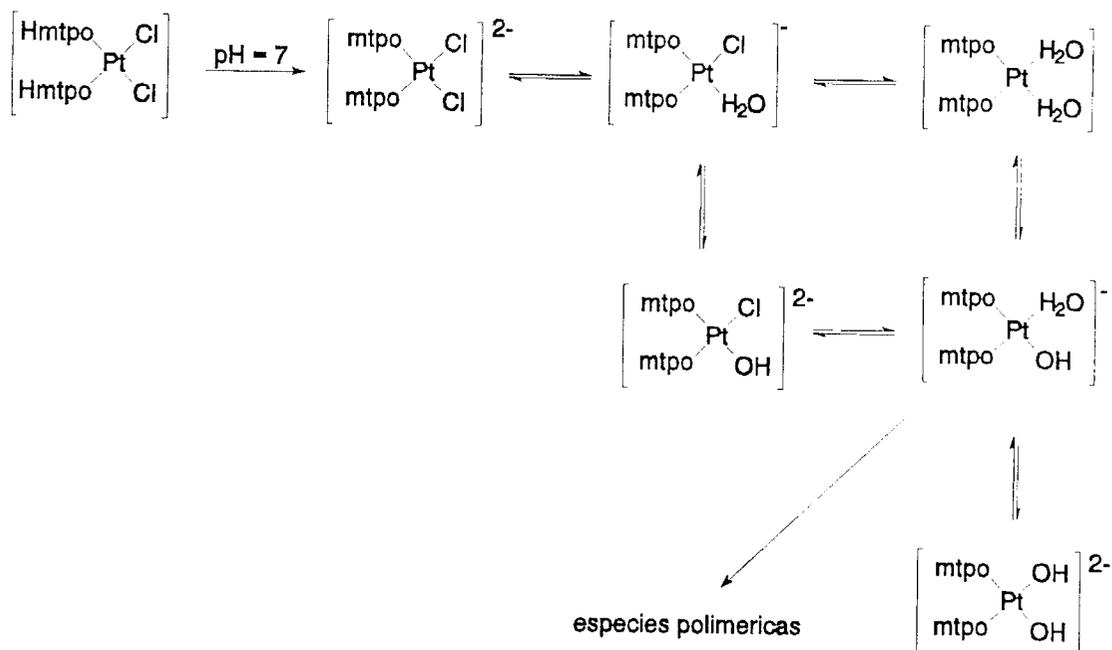
Figura 5.6. Difractogramas de rayos X en polvo de los complejos isomorfos  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**53**) (a) y  $[\text{Pt}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**61**) (b).

#### *Espectroscopía IR de los complejos $[\text{M}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

Los espectros de IR de estos dos complejos presentan las bandas correspondientes a los modos de vibración de la tiourea a las mismas frecuencias que la tiourea libre, salvo la banda centrada a  $1084\text{ cm}^{-1}$ , asignada a  $\nu(\text{C}=\text{S})$ , que ve considerablemente disminuida su intensidad. En lo que respecta a las bandas debidas al ligando Hmtpo, estas aparecen virtualmente a los mismos valores de frecuencia que en el espectro IR del ligando monohidratado. Así, las bandas asignadas a  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu$ (anillo pirimidínico) y  $\nu$ (anillo triazólico) aparecen a  $1686(\text{m.f.})$ ,  $1635$ ,  $1625(\text{m.f.})$  y  $1571(\text{f})$ , respectivamente.

5.1.2. Reacciones de hidrólisis del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (60) y reactividad frente a ligandos N-donores. Reacción de dimerización y reactividad frente a las nucleobases modelo 9-etil-guanina (9-EtGH) y 1-metil-citosina (1-MeC).

El complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (60) es muy insoluble en agua, sin embargo por tratamiento con NaOH 1N hasta pH cercanos a la neutralidad (pH = 6-7), se observa la formación de una disolución amarilla. Nosotros proponemos que la desprotonación del ligando Hmtpo (pKa = 6.3) hace que aparezcan especies cargadas, más solubles en agua que el complejo original, no cargado. A valores de pH próximos a la neutralidad, este complejo soluble, puede sufrir procesos de solvolísis, análogos a los que sufre el *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (la especie *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> presenta valores de pka<sub>1</sub> = 5.6 y pka<sub>2</sub> = 7.3)<sup>13</sup>. En el esquema 5.III se muestran algunas de las especies que pudieran estar presentes en la disolución.



Esquema 5.III. Posibles especies en la solvolísis del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>].

En el espectro de  $^1\text{HRMN}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  (figura 5.7 y tabla 5.6) del complejo  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{pD} = 7$ , tras tratamiento con  $\text{NaOD}$ , se observa la existencia de al menos dos especies en disolución, que podrían corresponder a dos de las que están representadas en el esquema 5.III.

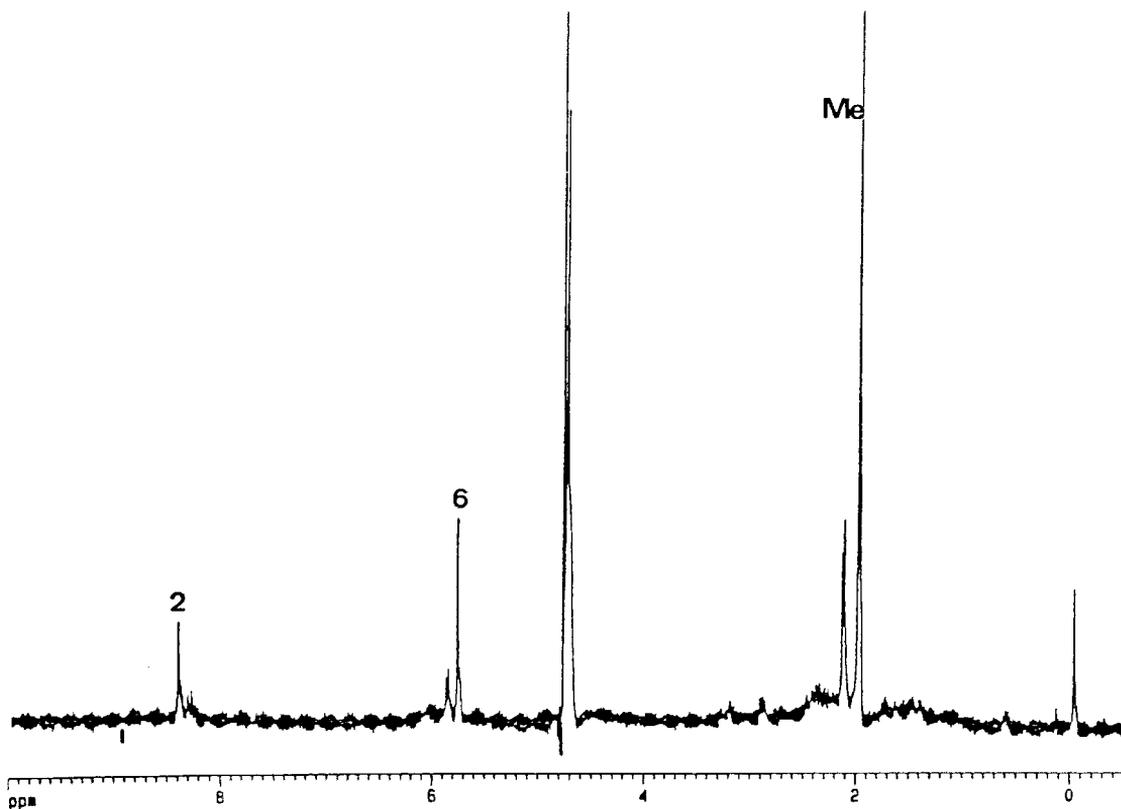


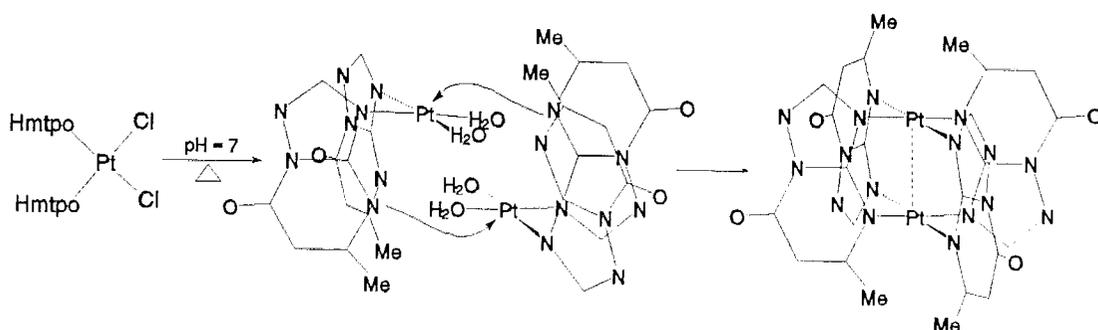
Figura. 5.7.  $^1\text{HRMN}$  de  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (60) en  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\text{pD} = 7$ )

Tabla 5.6.  $^1\text{HRMN}$  de  $\text{Hmtpo}$  y  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (60) en  $\text{D}_2\text{O}$  y  $\text{pD} = 7$ . Los valores entre paréntesis se corresponden con las señales de menor intensidad.

|   | Me             | H2             | H6             |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Hmtpo   | 2.37           | 8.14           | 5.93           |
| $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$ (60) | 2.02<br>(2.16) | 8.43<br>(8.32) | 5.89<br>(5.79) |

### 5.1.2.1. Reacción de dimerización de los complejos tipo *cis*-[MCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (M = Pt, Pd)

La reactividad del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] se incrementa al pasar a disolución, por tratamiento con NaOH 1N hasta pH = 6-7. Así, se observa que por calentamiento prolongado de la disolución resultante (véase esquema 5.III), se produce un ataque nucleofílico de los átomos donores N4 (desprotonados a este rango de pH) a otro núcleo de Pt (véase esquema 5.IV), dando lugar a un complejo dimérico de fórmula [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] y cuya estructura se describirá posteriormente. Similar comportamiento presenta el complejo *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] que al ser tratado con NaOH 1N hasta pH = 7 y tras calentar, da lugar al complejo [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>].4H<sub>2</sub>O (**58**).



Esquema 5.IV. Reacción de dimerización de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] a [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>].

Asimismo, se ha ensayado la reaccionabilidad del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**60**) frente a las nucleobases modelo, 9-etilguanina (9-EtGH) y 1-metilcitosina (1-MeC), como un posible modelo de interacción de este complejo con la macromolécula de DNA.



más corta que la suma de los radios de van der Waals<sup>14</sup> y del orden de la suma de los radios de Bragg-Slater<sup>15</sup>. Por lo que conocemos, esta es la distancia más corta Pt(II)-Pt(II) encontrada en la bibliografía en una coordinación PtN<sub>4</sub>. Sólo una estructura cristalina, la del complejo [Pt<sub>2</sub>(4-mpyt)<sub>4</sub>] (donde 4-mpyt = 4-metil-pirimidina-2-tiona) presenta una distancia más corta Pt(II)-Pt(II) ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.680(2) \text{ \AA}$ ) que la encontrada por nosotros, pero el entorno es PtS<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>16</sup>. Las distancias Pt(II)-Pt(II) en dímeros con unidades PtN<sub>4</sub> son 0.24-0.35 Å más largas que las encontradas por nosotros en [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>]. La corta distancia Pt-Pt en nuestro complejo, se debe a la actuación bidentada puente (vía N3, N4) de los cuatro ligandos mtpo, mientras que en el resto de los complejos dinucleares PtN<sub>4</sub> descritos en la bibliografía, sólo existen uno o dos ligandos puente.<sup>17</sup> Igualmente, en los otros complejos dinucleares del tipo Pt(II)-Pt(II), Pt(II)-Pd(II) y Pd(II)-Pd(II) del ligando mtpo en que éste actúa en forma bidentada puente vía N3, N4, y cuyas estructuras se describen en esta memoria, presentan distancias M-M considerablemente más largas (0.3-0.6 Å) que en [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>], ya que en estos casos, existen sólo uno o dos ligandos mtpo puente.

Es de destacar que en la bibliografía hemos encontrado descritos complejos díméricos de Pd(II), con sus átomos de Pd(II) conectados por cuatro puentes del tipo N-C-N<sup>18</sup>, pero que no hemos encontrado referencias bibliográficas de compuestos homólogos de Pt(II). El modo de coordinación puente vía N3, N4 de un ligando triazolopirimidínico es la primera vez que se describe en complejos de Pt y Pd. Sólo existen referencias en la bibliografía de este tipo de coordinación en complejos de Cu(I)<sup>19</sup> y Ag(I)<sup>20</sup>. Sin embargo, existe un complejo dinuclear de Pd(II), descrito en bibliografía en el que una molécula de adenina actúa en forma bidentada puente vía N9, N3<sup>21</sup>, de forma similar al ligando mtpo en el complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] y en los otros complejos dinucleares de Pt-Pt, Pt-Pd y Pd-Pd descritos en esta memoria.

En el complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] la geometría alrededor de cada átomo de Pt es planocuadrada muy distorsionada (véase tabla 5.8), con una configuración *cis*, desplazándose fuera del plano ambos núcleos de Pt 0.15 Å. Nosotros

pensamos que la gran deformación de la geometría planocuadrada se debe a requerimientos geométricos del ligando, y no a una fuerte interacción estérica entre ambos núcleos de Pt, ya que en la estructura del complejo  $[\text{Pt}_2(4\text{-mpyt})_4]$  con una distancia Pt(II)-Pt(II) 0.06 Å más corta, no existe distorsión apreciable de la geometría planocuadrada (desplazamiento del Pt fuera del plano de 0.04 Å). A pesar de la desviación del átomo de Pt fuera del plano cuadrado, los ángulos Pt-N3-C3a y Pt-N4-C3a se cierran respecto a la geometría ideal 4° y 7°, respectivamente. En el caso del complejo  $[\text{Pt}_2(4\text{-mpyt})_4]$  no hay desviación apreciable de la geometría ideal del ángulo Pt-N-C<sup>16</sup>, ya que el ángulo Pt-S-C parece ser muy flexible a juzgar por la gran variedad de posibilidades a la hora de coordinar que presenta este tipo de ligandos con grupos tiona<sup>22</sup>.

Las distancias Pt-N en  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  son normales (véase tabla 5.8) y del orden de las encontradas en complejos de Pt(II) con bases púricas (unión Pt-N7<sup>23</sup>, Pt-N1<sup>24</sup> o simultánea Pt-N7 y Pt-N1<sup>7a</sup>) y los otros complejos de Pt(II) descritos en esta memoria. Los ángulos N3a-Pt-N4a' y N4b-Pt-N3b' se desvían 9° de los 180° al estar los núcleos de Pt desplazados fuera del plano. Con respecto a los ángulos de torsión entre los dos planos de coordinación de los núcleos de Pt, estos presentan valores muy pequeños debido a la gran rigidez de los ligandos (ángulo de torsión N3-Pt-Pt'-N4  $\approx 1.8^\circ$  frente a los 13° en el ángulo de torsión S-Pt-Pt'-N en el caso del complejo  $[\text{Pt}_2(4\text{-mpyt})_4]$ <sup>16</sup>), ya que en este caso, sólo el átomo de N está dentro del anillo.

La geometría de los ligandos en el complejo apenas se altera, siendo destacable la desviación de los grupos metilo (0.14Å) fuera del plano del anillo, debido a la corta distancia de separación entre ambos grupos ( $d_{\text{C51a-C51b}} = 3.78 \text{ \AA}$ ). La estructura cristalina del complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  contiene dos moléculas de dmso de solvatación (al haberse realizado en este medio la recristalización del complejo). Estas se encuentran desordenadas en dos posiciones (índice de ocupación 1/2) y no parecen interactuar significativamente con la molécula dimérica ( $d_{\text{Pt-O1d}} = 3.86 \text{ \AA}$ ).

Tabla 5.7. Datos cristalográficos para  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]\cdot 2\text{dmso}$  (**63**).

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Fórmula empírica.              | $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{O}_6\text{Pt}_2\text{S}_2$ |
| Peso fórmula.                  | 1142.4   |
| Sistema cristalino.            | Rómbico  |
| Grupo espacial.                | Pbcn   |
| a =                            | 14.207(3) Å  |
| b =                            | 15.187(3) Å  |
| c =                            | 17.165(3) Å  |
| V =                            | 3704(1) Å <sup>3</sup>   |
| Z =                            | 8  |
| D <sub>o</sub> =               | 2.06 g/cm <sup>3</sup>   |
| D <sub>c</sub> =               | 2.05 g/cm <sup>3</sup>   |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073 Å  |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 7.7 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000) =                       | 2192   |
| Dimens. del cristal            | 0.08 x 0.1 x 0.5 mm  |
| R =                            | 9.31% (F > 4σ(F))  |
| wR <sup>2</sup> =              | 12.83% (F > 4σ(F))   |
| Refl. Independientes.          | 3660   |

Tabla 5.8. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]\cdot 2\text{dmso}$  (**63**).

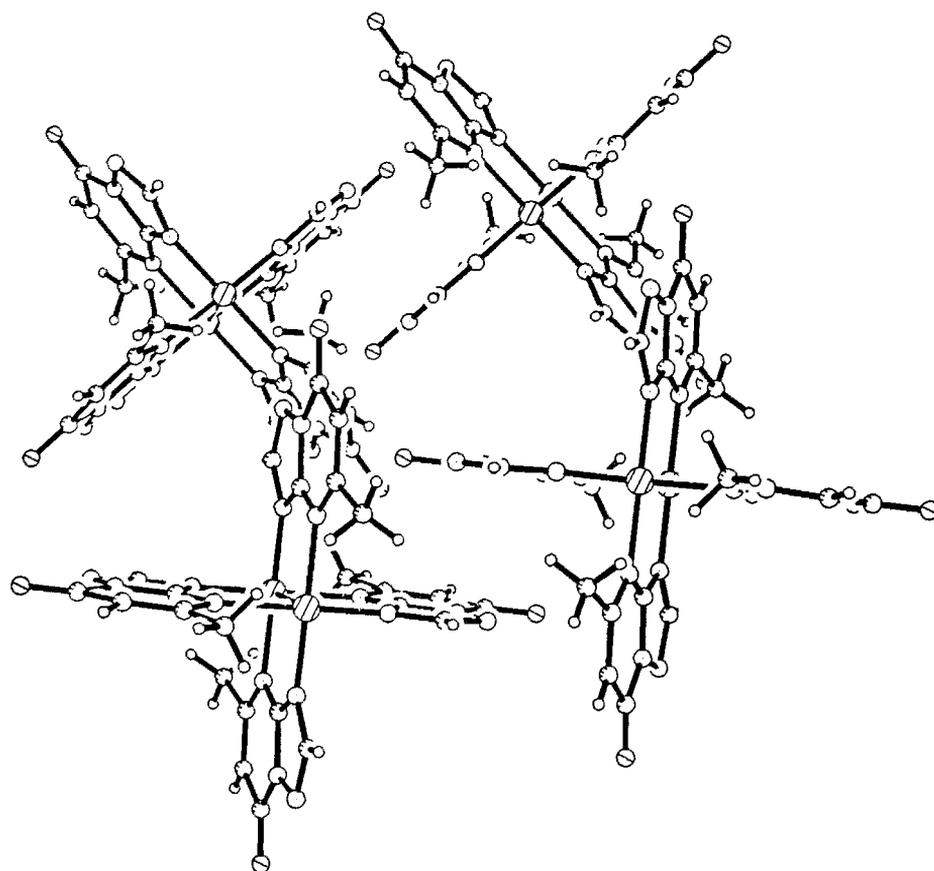
| Distancias |          |              |         |
|------------|----------|--------------|---------|
| Pt-Pt'     | 2.744(2) | N(3A)-C(3AA) | 1.37(3) |
| Pt-N(3A)   | 1.99(2)  | C(3AA)-N(4A) | 1.31(3) |
| Pt-N(3B)   | 1.97(2)  | N(3B)-C(3AB) | 1.35(3) |
| Pt-N(4A)'  | 2.05(2)  | C(3AB)-N(4B) | 1.36(3) |
| Pt-N(4B)'  | 2.06(2)  |              |         |

| Ángulos            |          |                    |         |
|--------------------|----------|--------------------|---------|
| N(3A)-Pt-N(3B)     | 87.7(7)  | C(3AA)-N(4A)-Pt'   | 114(2)  |
| N(3A)-Pt-N(4B)'    | 89.9(7)  | N(3A)-Pt-Pt'       | 83.1(6) |
| N(3A)-Pt-N(4A)'    | 171.3(8) | N(4A)-Pt'-Pt       | 88.5(7) |
| N(3B)-Pt-N(4A)'    | 89.4(7)  | N(3B)-C(3AB)-N(4B) | 128(2)  |
| N(3B)-Pt-N(4B)'    | 171.0(7) | C(3AB)-N(3B)-Pt    | 125(2)  |
| N(4A)'-Pt-N(4B)'   | 91.8(6)  | C(3AB)-N(4B)-Pt'   | 117(1)  |
| N(4A)-C(3AA)-N(3A) | 132(2)   | N(3B)-Pt-Pt'       | 84.1(6) |
| C(3AA)-N(3A)-Pt    | 122(2)   | N(4B)-Pt'-Pt       | 86.9(5) |

Los átomos notados con prima están relacionados por la operación de simetría -x, -y, -z.

En el empaquetamiento de las moléculas de dímero en el cristal sólo parecen existir interacciones de stacking entre los anillos de los ligandos notados como b ( $d = 3.37\text{\AA}$ ) (véase figura 5.9).



**Figura 5.9.** Vista desde el eje cristalográfico b del empaquetamiento de las moléculas de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ . Se han suprimido las moléculas desordenadas de dmsó, para una mayor claridad.

## Espectroscopía IR

En el espectro IR de los dímeros de Pt y Pd los modos de vibración de tensión asignables al carbonilo y a los anillos pirimidínico y triazólico, aparecen a 1680 (m.f.), 1590(m), y 1530 $\text{cm}^{-1}$  (m.f.) respectivamente. A modo de ejemplo se muestra en la figura 5.10 el espectro IR correspondiente a  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ . Si comparamos estos espectros con los IR de los complejos del ligando aniónico, libre y coordinado monodentado, vía N3 se observa que al aumentar el grado de metalación hay una mayor localización de la carga. Así, en el caso del complejo  $\{[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (49) (véase capítulo 6) en el que el ligando mtpo se coordina vía N3, N4 y N1 esta tendencia es aún más acusada, ya que la frecuencia a la que aparecen estas bandas es mayor.

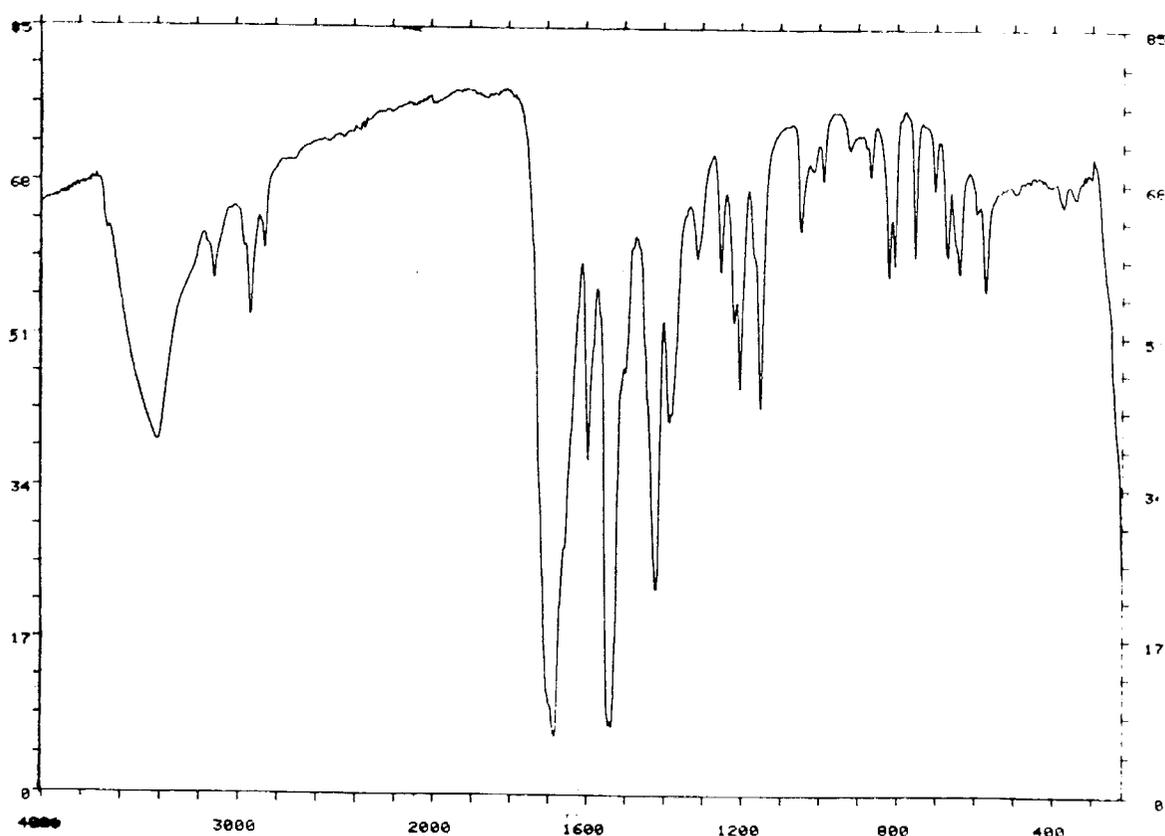


Figura 5.10. IR del complejo  $[\text{Pt}_2(\text{mtpo})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (60).

## $^1\text{HRMN}$

Los espectros de  $^1\text{HRMN}$  de los complejos  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  en  $\text{dms}\text{-d}_6$  son muy simples, presentando sólo tres señales correspondientes a H2, H6 y al grupo metilo (Me) (véase figura 5.11 y tabla 5.9), apreciándose desplazamientos a campo bajo en la señal del protón H2 ( $\Delta\delta = 0.35$  y  $0.62\text{ppm}$ ) en  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  respectivamente y más acusado para el caso del grupo metilo ( $\Delta\delta = 0.72$  y  $0.94\text{ppm}$ ) en  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  respectivamente; sin embargo, la señal correspondiente al protón H6 no se modifica.

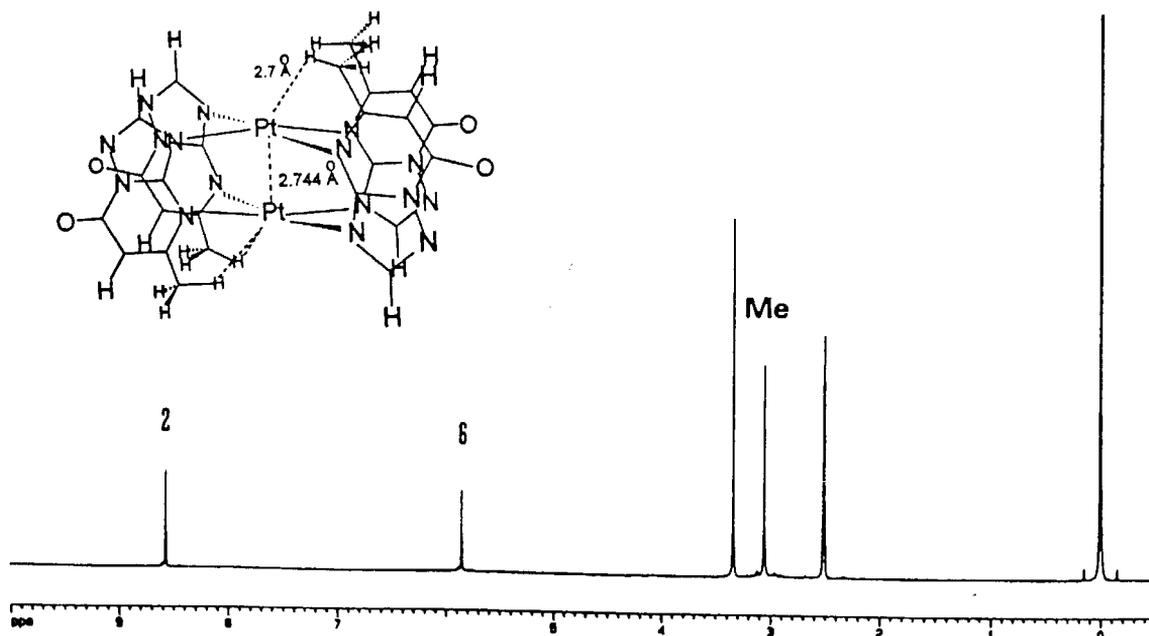


Figura 5.11.  $^1\text{HRMN}$  de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  en disuelto en  $\text{dms}\text{-d}_6$ .

El desplazamiento de la señal del H2 a campo bajo se debe a la proximidad de la unión Pt-N3. El gran desplazamiento a campo bajo de la señal del grupo metilo se podría justificar atendiendo a la disposición de dicho grupo, sobre el plano de coordinación de los núcleos metálicos, resultado de la coordinación vía N4 (véase figura 5.11). Esto hace que el grupo metilo se vea afectado por la asimetría paramagnética sobre el planocuadrado, típica de un ion ( $d^8$ ), lo que produce un desapantallamiento acusado de estos protones<sup>25,26</sup>. Este hecho, es en muchos casos de una gran ayuda a la hora de establecer un determinado modo de coordinación<sup>26b</sup>, y en nuestro caso nos va a permitir asignar inequívocamente la coordinación vía N4 en los complejos de Pt(II) y Pd(II) presentados en esta memoria.

Tabla 5.9. <sup>1</sup>HRMN de [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] y [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] en dmsó-d6.

|  | Me   | H2   | H4    | H6   |
|--|------|------|-------|------|
| Hmtpo                                    | 2.33 | 8.20 | 13,15 | 5.84 |
| [Pt <sub>2</sub> (μ-mtpo) <sub>4</sub> ] | 3.05 | 8.55 | -     | 5.84 |
| [Pd <sub>2</sub> (μ-mtpo) <sub>4</sub> ] | 3.27 | 8.82 | -     | 5.87 |

*<sup>195</sup>PtRMN del complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>]. Evidencias de una fuerte interacción M-M*

Igualmente, y con el fin de una más amplia caracterización del complejo de platino, se registró su espectro de <sup>195</sup>PtRMN (véase figura 5.12), el cual presenta una única señal a δ = -2005ppm (δ = 0 para [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>). La presencia de una única señal indica que ambos núcleos de Pt, son equivalentes en disolución al igual que en estado sólido.

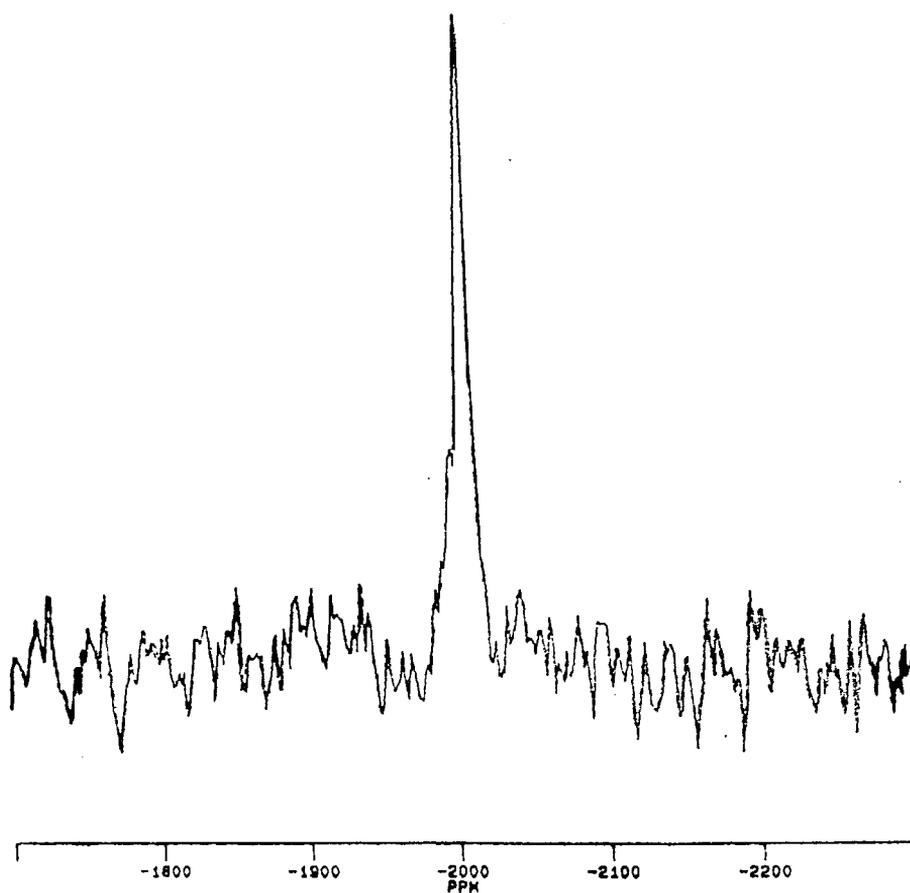


Figura 5.12. Espectro de <sup>195</sup>PtRMN de [Pt<sub>2</sub>(mtpo)<sub>4</sub>].

La señal aparece desplazada unas 500 ppm a bajo campo con respecto a [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> y complejos típicos con entorno PtN<sub>4</sub>, indicando que el núcleo de Pt se halla muy desapantallado. En compuestos mixtos Pt(II)-Pd(II) del tipo

*trans*-[Pt<sub>2</sub>(μ-1-MeC)<sub>2</sub>PdL] descritos por Krumm y col<sup>27</sup> en los que existe un enlace dativo Pt→Pd (el núcleo de Pt actúa como grupo donador, en la esfera de coordinación del núcleo de Pd (véase figura 5.13) y la 1-metilcitosina actúa como ligando puente, se observan grandes desplazamientos a bajo campo, de la misma magnitud, en la señal de <sup>195</sup>PtRMN. Igualmente, el mismo comportamiento se observa en complejos mixtos de Pt(II)-Hg(II)<sup>28</sup>, en los que la 1-metilcitosina actúa como ligando puente, y para los que se ha propuesto un posible enlace dativo Pt→Hg ( $d_{\text{Pt-Hg}} = 2.765\text{-}2.835 \text{ \AA}$ ). En estos complejos se ha relacionado el desapantallamiento del núcleo de Pt con la interacción metal-metal. En nuestro caso, se puede proponer que el desapantallamiento del núcleo de Pt (200ppm más desplazado a campo bajo que en el caso de los complejos de Pt(II)-Hg(II) con la 1-MeC y del orden del encontrado en *trans*-[Pt<sub>2</sub>(μ-1-MeC)<sub>2</sub>PdL] cuando L = I<sup>-</sup>, dms)<sup>27</sup>, sea una consecuencia de la concentración de carga entre ambos átomos metálicos, con lo que se podría especular, la existencia de una fuerte interacción metal-metal, aún a sabiendas de que no se puede describir como un enlace por una estructura de Lewis.

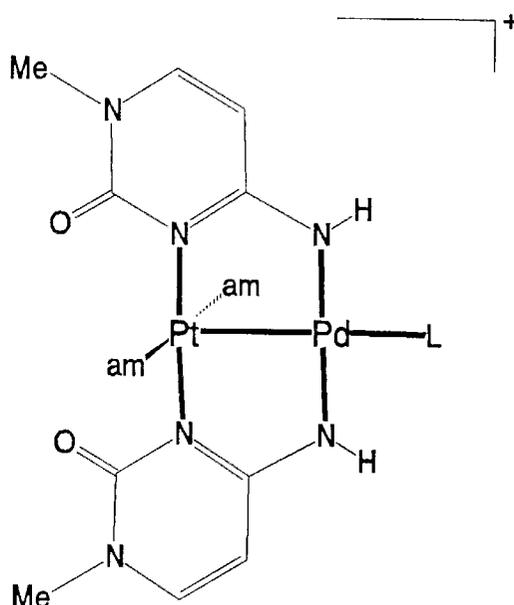


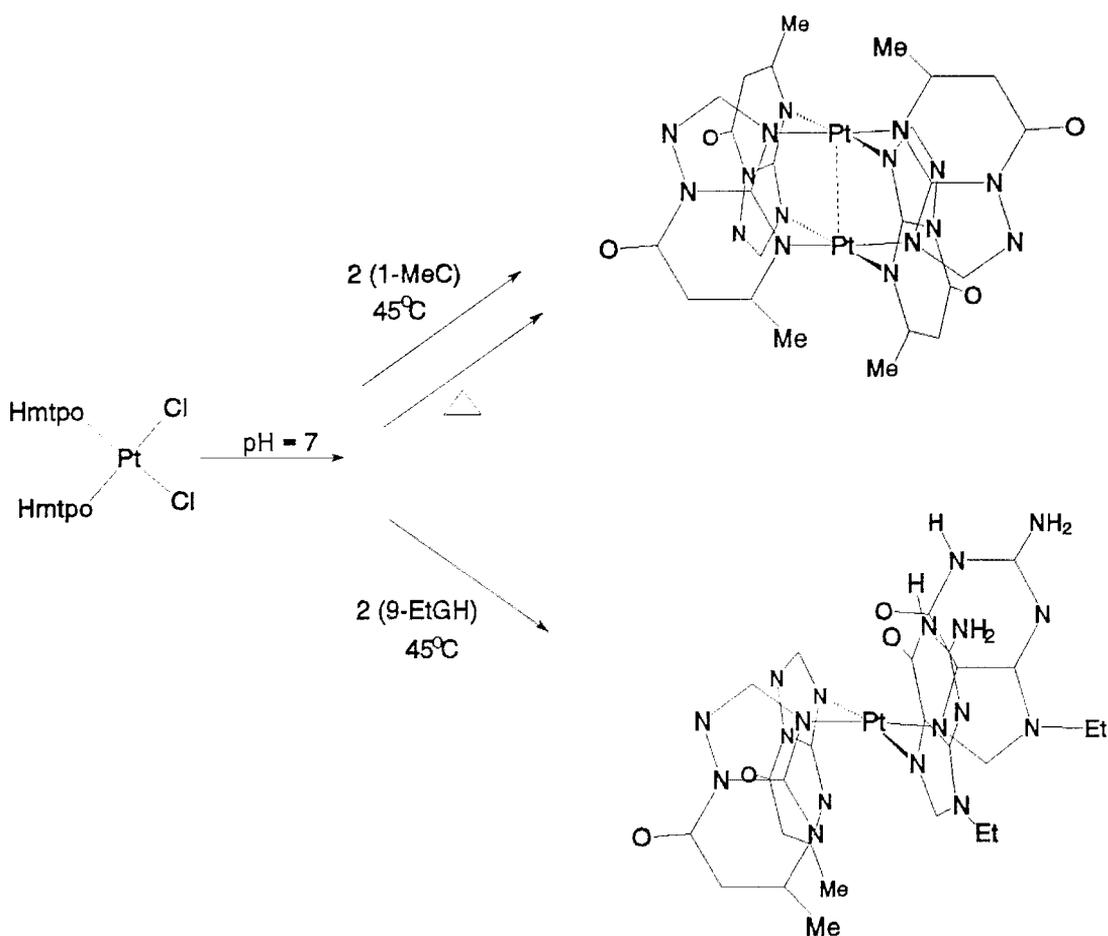
Figura 5.13. Estructura de los complejos mixtos Pt(II)-Pd(II) tipo *trans*-[Pt<sub>2</sub>(μ-1-MeC)<sub>2</sub>PdL] descritos por Krumm y colaboradores.<sup>27</sup>

### *Reactividad del complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] frente a la oxidación*

Desde el primer momento, dada la corta distancia entre los núcleos metálicos en el complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>], se pensó en la posibilidad de la estabilización de especies del tipo [Pt(III)]<sub>2</sub> (d<sup>7</sup>-d<sup>7</sup>) con un orden de enlace 1, que se conseguirían tras la oxidación de la especie [Pt(II)]<sub>2</sub> (d<sup>8</sup>-d<sup>8</sup>). Esto no ha sido posible ya que la acción de diferentes agentes oxidantes como, Ce<sup>4+</sup>/H<sup>+</sup>,<sup>29</sup> S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>/H<sup>+</sup>, HNO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>,<sup>30</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>, Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sup>31</sup> no ha conducido al aislamiento de las especies oxidadas. En un principio se pensó que una causa de la no oxidación era la baja solubilidad en agua del complejo original, pero las pruebas de oxidación en DMF (donde el complejo es perfectamente soluble) y CH<sub>3</sub>CN con NOBF<sub>3</sub> a -20°C<sup>32</sup> fueron negativas, no observándose una modificación apreciable del complejo original (tanto en fase sólida, como en disolución). Razones estéricas parecen impedir la adición de nuevos ligandos al átomo de platino, debido a la disposición de los dos grupos metilo sobre el plano de coordinación, lo que justificaría la dificultad en la oxidación de este compuesto. Es de destacar que en otros casos análogos al aquí estudiado, no ha llegado a aislarse el producto intermedio [Pt(II)]<sub>2</sub>, sino que directamente por reacción de [PtX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (X = Cl, Br, I) con piridina-2-tiona o uracilo-2-tiona a reflujo en etanol, se obtiene el producto de oxidación [Pt(III)]<sub>2</sub>,<sup>33</sup> hecho que sólo se evita trabajando en atmósfera inerte<sup>16</sup>. La facilidad de oxidación en estos casos se debe a la corta distancia a la que se sitúan ambos núcleos de Pt(II) por la actuación de cuatro ligandos puente (2.680(2) Å en [Pt<sub>2</sub>(4-mpyt)]<sub>4</sub>), muy cercana a la distancia internuclear en la especie oxidada ([Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(pyt)]<sub>4</sub> con d<sub>Pt-Pt</sub> = 2.532(1) Å) lo que facilita la oxidación. Asimismo, no hay en este caso grandes impedimentos estéricos a la adición de nuevos ligandos como Cl<sup>-</sup>.

5.1.2.2. Reactividad frente a las nucleobases modelo 9-etilguanina (9-EtGH) y 1-metilcitosina (1-MeC). Modelo de interacción de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (60) con el DNA.

Se ha realizado un seguimiento por espectroscopía de <sup>1</sup>HRMN de la reacción entre las nucleobases modelo, 9-etilguanina (9-EtGH) (suspensión en H<sub>2</sub>O) y 1-metilcitosina (1-MeC), que se usan ampliamente, como modelo en las interacciones del ADN con iones metálicos<sup>10</sup>, con el complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O (60) a pD = 7 y 45°C en relación 2:1. Se observa al cabo de los 9 días la casi completa reacción con la 9-EtGH, dando lugar al complejo *cis*-[Pt(mtpo)<sub>2</sub>(9-EtGH-N7)<sub>2</sub>] (ver esquema 5.V). Por el contrario en el mismo período de tiempo no se observa reacción alguna con la 1-MeC, ya que las señales de ésta permanecen inalteradas en el espectro de <sup>1</sup>HRMN en D<sub>2</sub>O; sin embargo, se observa la precipitación de [Pt<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>4</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O (62) (véase esquema 5.V). Esta diferencia en la reactividad frente a estas nucleobases, se explica por la menor reactividad de la 1-MeC y también por los mayores impedimentos estéricos producidos por los grupos carbonilo y amino de la 1-MeC.



**Esquema 5.V.** Reacción del complejo  $cis-[PtCl_2(Hmtpo)_2] \cdot 2H_2O$  con 9-etilguanina (9-EtGH) y 1-metilcitosina (1-MeC).

En los estudios de  $^1HRMN$  en  $dmsO-d_6$  del precipitado obtenido en la reacción (tanto la 9-EtGH como el producto de entrecruzamiento son muy insolubles) del  $cis-[PtCl_2(Hmtpo)_2] \cdot 2H_2O$  (**60**) con la 9-EtGH (relación 1:2) se observa, a medida que avanza la reacción, la disminución de las señales debidas a los protones H8 ( $\delta = 7.70ppm$ ) y grupo  $NH_2$  ( $\delta = 6.43 ppm$ ) correspondientes a la 9-etilguanina libre y la aparición de las señales de H8 ( $\delta = 7.96$ ,  $\Delta\delta = 0.26 ppm$ ) y  $NH_2$  ( $\delta = 6.70$ ,  $\Delta\delta = 0.27 ppm$ ) de la 9-etilguanina coordinada vía N7, junto a las señales H2 ( $\delta = 8.46$ ,  $\Delta\delta = 0.26 ppm$ ), H6 ( $\delta = 5.51$ ,  $\Delta\delta = -0.33 ppm$ ) y Me ( $\delta = 1.98$ ,  $\Delta\delta = -0.36$ ) de la molécula de ligando mtpo unido vía N3 al átomo de Pt (véase figura 5.14).

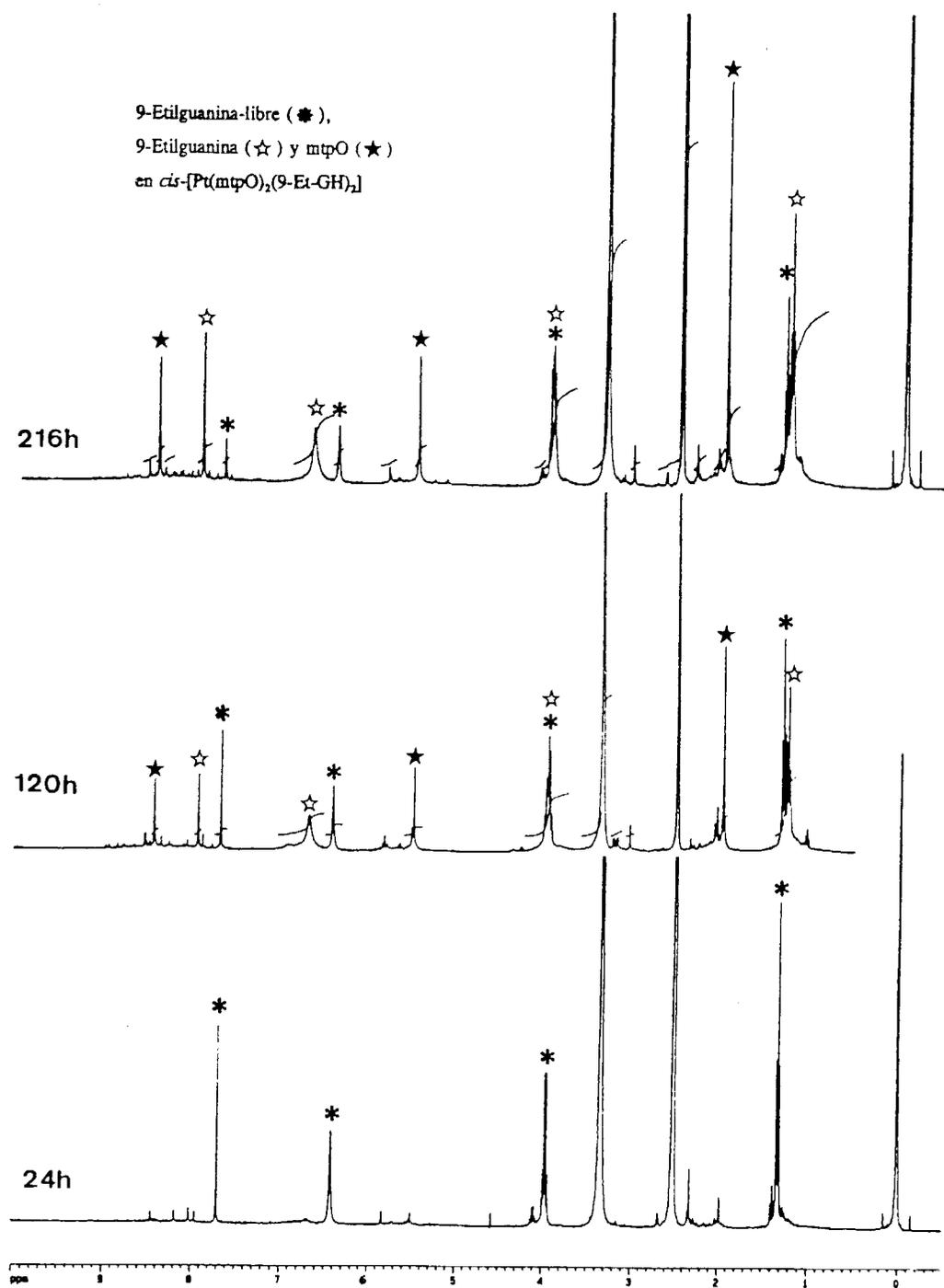


Figura 5.14. Evolución de la reacción de entrecruzamiento del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O con la 9-etil-guanina (9-Et-GH).

Por el desapantallamiento que sufre la señal correspondiente al protón H8 de la 9-EtGH, se puede proponer la coordinación vía N7 de esta al núcleo de platino, ya que la coordinación vía N1 produciría un cierto apantallamiento del protón H8<sup>24</sup>, asimismo, esto produce un desplazamiento a campo bajo en la señal correspondiente al grupo NH<sub>2</sub>, lo cual es un fenómeno usual observado tras la coordinación del **cisplatino** a esta base<sup>10</sup>. En cuanto a las señales debidas al ligando Hmtpo, se observa que el platino permanece unido a N3, por el desplazamiento a campo bajo en la señal correspondiente a H2; sin embargo, la señal correspondiente al protón H6 sufre un desplazamiento a campo alto, lo que podría ser debido a un parcial stacking entre los ligandos mtpo, como resultado de la geometría de la molécula.

## 5.2. REACTIVIDAD DEL **cisplatino** Y COMPUESTOS ANÁLOGOS FRENTE AL LIGANDO Hmtpo. NUEVA RUTA PARA LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS POLINUCLEARES DE Pt Y MIXTOS Pt, Pd.

### *Introducción*

Además de las conocidas propiedades citostáticas del **cisplatino**<sup>3</sup>, este compuesto se ha usado extensamente en la obtención de compuestos dinucleares de Pt(II) con la ayuda de ligandos puente auxiliares, del tipo de la  $\alpha$ -piridona, 1-metiluracilo, 1-metilcitosina o ligandos relacionados<sup>34</sup>. Dada la corta distancia internuclear que presentan estos compuestos, son muy apropiados para obtener complejos de platino en estados de oxidación inusuales y que tengan enlaces metal-metal<sup>29, 35</sup>. Asimismo, el **cisplatino**, se ha empleado en la preparación de complejos mixtos de Pt, con otros núcleos metálicos, Ag(I)<sup>36</sup> y Pd(II),<sup>29</sup> llegando incluso a la estabilización del raro estado de oxidación Pd(III)<sup>37</sup>. También se han aislado compuestos mixtos de Pt(II) con Cu(II), Ni(II), Co(II) y Fe(II) en los que a partir de medidas magnéticas, RSE y espectros electrónicos se ha concluido que el Pt(II) se comporta como un débil donador  $\sigma$ , en la esfera de coordinación del heteroátomo<sup>38</sup>.

En este apartado se procede al estudio de la reactividad del **cisplatino** frente al ligando Hmtpo y la utilización del producto resultante *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**64**), en la preparación de compuestos polinucleares de Pt(II) y mixtos Pt(II)-Pd(II).

### 5.2.1 Síntesis y caracterización estructural del complejo *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (64)

La reacción del *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con el ligando Hmtpo en medio acuoso y relación molar (1:2) conduce a la formación del complejo *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (64) cuya estructura cristalina se describe a continuación.

#### *Descripción de la estructura del complejo cis-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (64)*

Los datos cristalográficos y distancias y ángulos de enlace más relevantes de este complejo se encuentran recogidos en las tablas 5.10 y 5.11 respectivamente. La estructura está constituida por cationes *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (véase figura 5.15), aniones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que neutralizan la carga y dos moléculas de agua de cristalización.

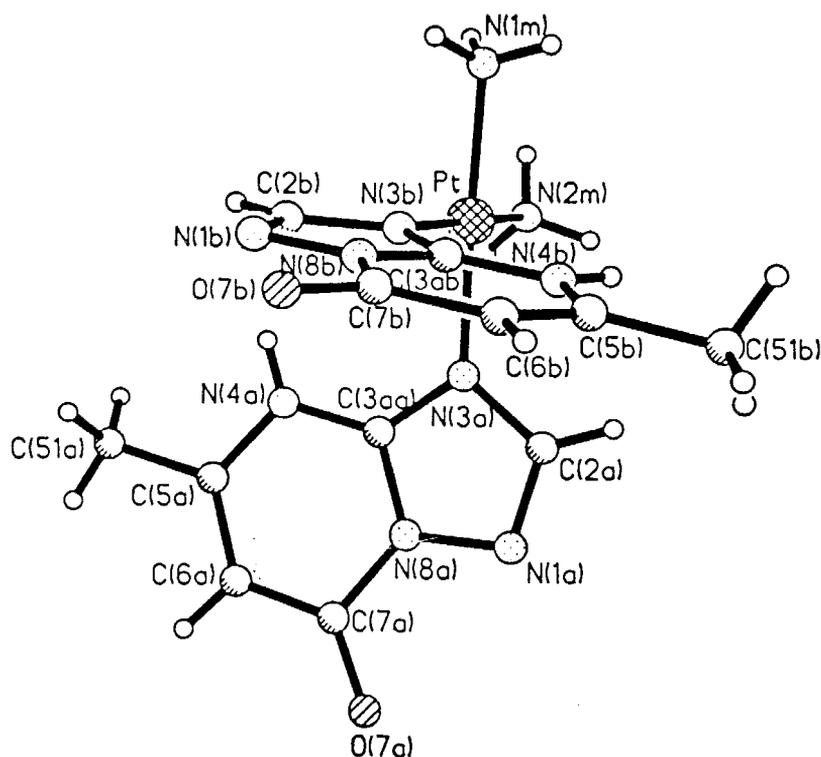


Figura 5.15. Perspectiva del catión *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

La geometría alrededor del átomo de Pt es planocuadrada poco distorsionada, interviniendo en su coordinación dos moléculas de ligando Hmtpo, que actúan en forma monodentada vía N3 y dos moléculas de NH<sub>3</sub> que completan la coordinación. La disposición de los ligandos en el entorno del átomo de Pt es *cis*, como cabía esperar del método de preparación. Las distancias y ángulos alrededor del átomo de Pt (véase tabla 5.11) son normales y del orden de las encontradas en complejos análogos al *cisplatino* con nucleobases púricas con unión vía N7<sup>23, 39</sup> y otros complejos de platino descritos en esta memoria. El vector del enlace Pt-ligando Hmtpo se desvía del plano medio del ligando 8.3° y 4.4°, para los ligandos notados como a y b respectivamente, valores que están en el rango de los encontrados en complejos del tipo *cisplatino* con nucleobases<sup>23, 39a</sup>. Las moléculas de ligando Hmtpo adoptan en el cristal una orientación cabeza-cola (ángulo dihedro, 74.6°), mientras que en el complejo análogo *cis*-[PtX<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**60**) la orientación es cabeza-cabeza. Parece ser que pequeñas contribuciones como enlaces de hidrógeno, contraiones, empaquetamiento de la molécula en el cristal, etc. pueden contribuir a que se obtenga un determinado rotámero, en estado sólido, como se observa en complejos análogos, pero que llevan en su composición nucleobases modelo<sup>10</sup>.

**Tabla 5.10.** Datos cristalográficos para *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**54**).

|                      |  |
|----------------------|--|
| Fórmula empírica     | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>12</sub> O <sub>10</sub> Pt |
| Peso fórmula         | 689.51   |
| Sistema cristalino.  | Triclínico   |
| Grupo espacial.      | P-1  |
| a =                  | 7.859(1) Å   |
| b =                  | 11.811(2) Å  |
| c =                  | 12.986(2) Å  |
| V =                  | 1150.3(3) Å <sup>3</sup>   |
| Z =                  | 2  |
| D <sub>c</sub> =     | 1.99 g/cm <sup>3</sup>   |
| λ <sub>MoKα</sub> =  | 0.71073 Å  |
| μ <sub>MoKα</sub> =  | 6.2 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000) =             | 672  |
| Dimens. del cristal  | 0.1 x 0.15 x 0.2 mm  |
| R =                  | 5.02% (F > 2σ(F))  |
| wR2 =                | 13.72%   |
| Ref. Independientes. | 4028   |

Tabla 5.11. Selección de distancias y ángulos de enlace en *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. (64).

|                               |          | Distancias             |          |
|-------------------------------|----------|------------------------|----------|
| Pt-(N1m)                      | 2.003(9) | Pt-(N3a)               | 2.012(8) |
| Pt-(N2m)                      | 2.035(8) | Pt-(N3b)               | 2.018(8) |
|                               |          | Ángulos                |          |
| N(1m)-Pt-N(2m)                | 90.7(3)  | N(2m)-Pt-N(3a)         | 90.9(3)  |
| N(1m)-Pt-N(3a)                | 176.6(3) | N(2m)-Pt-N(3b)         | 176.3(3) |
| N(1m)-Pt-N(3b)                | 90.6(3)  | N(3a)-Pt-N(3b)         | 88.0(3)  |
| Pt-N(3a)-C(3aa)               | 127.0(6) | Pt-(N3b)-C(3ab)        | 129.5(7) |
| Posibles enlaces de hidrógeno |          |                        |          |
| O1w-N4b                       | 2.706    | O1w-O2 <sup>ii</sup>   | 3.071    |
| N1m-O3n                       | 2.964    | N1m-N1b <sup>iii</sup> | 3.056    |
| N1m-O7a <sup>i</sup>          | 3.083    | N2m-O1n                | 3.007    |

Relaciones de simetría, i = -x+1, -y, -z; ii = -x, -y+1, -z;  
iii = -x, -y, -z+1.

Las moléculas de complejo en el cristal, presentan interacciones de stacking (véase figura 5.16) entre los ligandos notados como a (la distancia entre los planos medios de estos ligandos es de 3.27 Å). Este empaquetamiento junto con los enlaces de hidrógeno (véase tabla 5.11), deben contribuir a estabilizar la estructura cristalina.

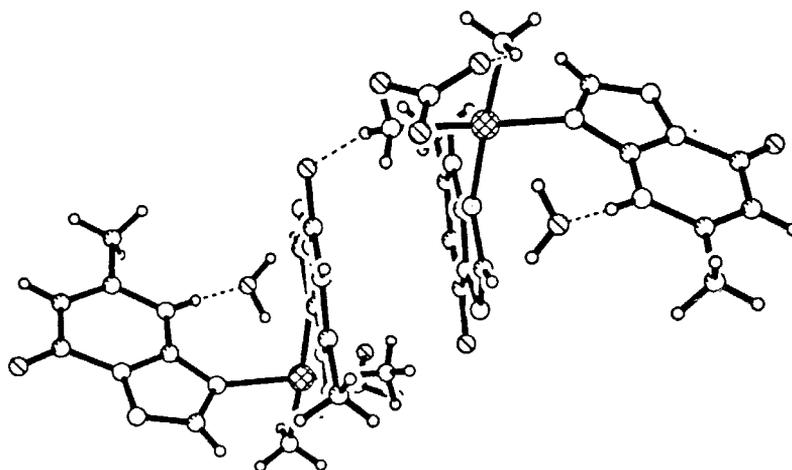


Figura 5.16. Interacciones de stacking en el complejo *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (64).

Un problema que se presentó en la resolución de esta estructura es el gran desorden que presenta uno de los grupos nitrato. Así, mientras que el resto de la estructura aparece bien resuelta, esta región del mapa de densidad de carga presenta una gran cantidad de picos residuales, asignables a un grupo nitrato con un gran desorden.

### *Análisis térmico y espectroscopía IR*

En la curva termogravimétrica de este complejo, se observa la deshidratación del compuesto en el rango de temperaturas comprendido entre 50 y 125°C. Posteriormente existe una zona de estabilidad térmica hasta 190°C. A esta temperatura empieza bruscamente la eliminación de los grupos nitrato junto con la descomposición pirolítica del complejo, que termina a 550°C.

El espectro de IR de este complejo en la zona 4000 $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$  es muy similar al de los complejos tipo *cis*-[PtX<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (donde X = Cl y I) anteriormente descritos (véase figura 5.2), presentando tres bandas anchas y muy intensas a 1717, 1650 y 1580  $\text{cm}^{-1}$  asignables a  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , vibraciones de tensión del anillo pirimidínico y triazólico respectivamente. Los modos de vibración correspondientes al grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aparecen como una banda muy intensa a 1384  $\text{cm}^{-1}$  y otra de poca intensidad a 821  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a los modos de vibración  $\nu_3$  y  $\nu_2$  del grupo nitrato no coordinado (geometría D<sub>3h</sub>)<sup>40</sup>.

## <sup>1</sup>HRMN

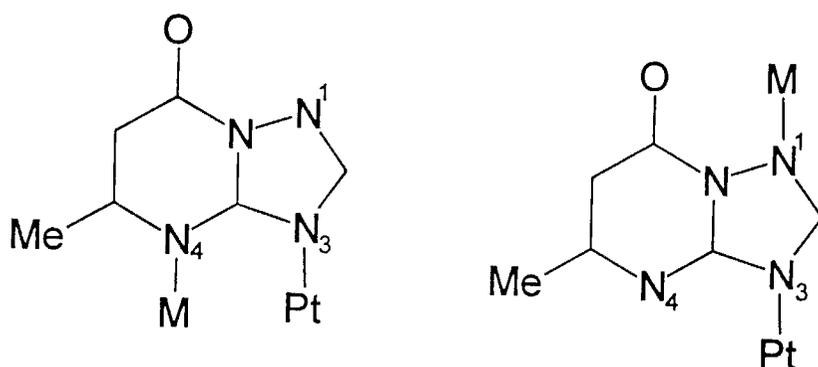
En el espectro de <sup>1</sup>HRMN del complejo *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O disuelto en D<sub>2</sub>O sólo se observan tres señales, correspondientes a H2 ( $\delta = 8.44\text{ppm}$ ,  $\Delta\delta = 0.30$ ), H6 ( $\delta = 6.10\text{ppm}$ ,  $\Delta\delta = 0.17\text{ppm}$ ) y Me ( $\delta = 2.51\text{ppm}$ ,  $\Delta\delta = 0.14\text{ppm}$ ), donde  $\Delta\delta$  es el desplazamiento de la señal con respecto al espectro del ligando libre. Tras la coordinación del Pt a la molécula de ligando se aprecia un desplazamiento a campo bajo en todas las señales, de forma semejante a lo que ocurría en los complejos *cis*-[PtX<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] descritos anteriormente en esta memoria, observándose, asimismo, un incremento acusado en la acidez del grupo N4-H, ya que al disolver este complejo da lugar a disoluciones bastante ácidas (pD = 2.7), de forma similar a lo que ocurre en el caso de la guanina, que tras la platinación o coordinación de otros iones vía N7, se produce una disminución del valor del pKa del grupo N1-H de 1.6-2.0 unidades<sup>41</sup>.

El que en el espectro de los complejos monoméricos de Pt con el ligando Hmtpo no aparezcan las señales desdobladas, es indicativo de que hay libre rotación del enlace Pt-N3 y que sólo por interacciones en el estado sólido se estabiliza uno u otro rotámero (cabeza-cabeza en *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**60**) o cabeza-cola en este caso). Sin embargo, en el caso de complejos del tipo **cisplatino** con nucleobases, es muy normal encontrar ambos rotámeros en disolución a temperatura ambiente. Esto se debe a que el libre giro, en los complejos del tipo **cisplatino** con nucleobases púricas se halla parcialmente impedido por la presencia de grupos exocíclicos, como el NH<sub>2</sub> de la adenina, mientras que el giro sólo queda impedido en el caso de la guanina unida vía N7 cuando los grupos NH<sub>3</sub> del **cisplatino** son sustituidos por ligandos más voluminosos (por el menor impedimento que ejerce el grupo O6). Estos argumentos se han usado en la justificación de la menor actividad citostática en general de los compuestos tipo **cisplatino** con aminas voluminosas y de la mayor preferencia del **cisplatino** por la guanina<sup>42</sup>.

### 5.2.2. Reaccionabilidad de *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. (64) frente a complejos relacionados con el cisplatino. Ruta de obtención de compuestos homo y heteropolinucleares.

De forma semejante a la reacción de dimerización del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] para dar lugar al complejo dinuclear [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>], descrito anteriormente en esta memoria, el complejo *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> puede ser empleado en la preparación de complejos homo y heteropolinucleares de Pt y Pd, comportándose de forma más versátil que el anterior.

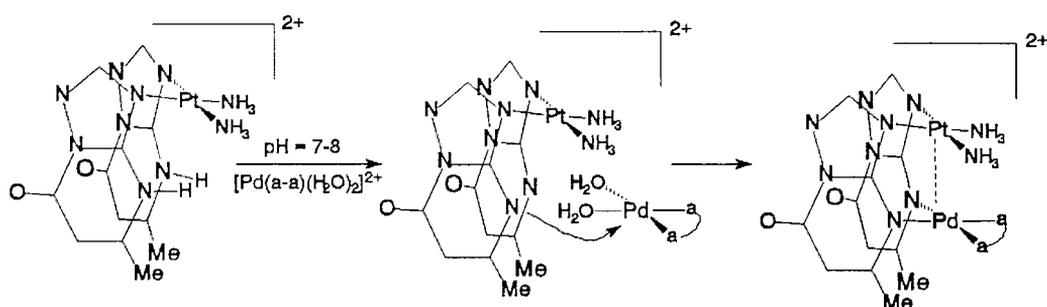
En la especie *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, el ligando Hmtpo presenta tres átomos donores, susceptibles de participar en la coordinación de un nuevo átomo metálico: N1, N4 y O7, siendo los dos primeros los más adecuados para unirse al Pt o Pd (véase esquema 5.VI). El grupo donador N4 del ligando triazolopirimidinico se halla protegido en esta especie, al estar protonado, por lo que no sería en principio objetivo de un ataque electrofílico de un ión metálico, pero por tratamiento de esta especie con una base, hasta pH cercanos a la neutralidad, el grupo donador N4 se libera (pK<sub>a</sub> = 6.3 en el ligando Hmtpo libre). Así, se espera que la especie *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, se comporte como un grupo muy versátil en la coordinación de un ión metálico (véase esquema 5.VI).



Esquema 5.VI. Posibles modos de coordinación del ligando Hmtpo con un segundo átomo metálico.

5.2.2.1. Reactividad de  $cis$ -[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> frente a especies del tipo  $cis$ -[Pd(a-a)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Obtención de especies heteronucleares Pt(II)-Pd(II).

Al hacer reaccionar la especie  $cis$ -[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> frente a [Pd(a-a)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (donde a-a = en, bpy), en medio neutro, como se indica en el esquema 5.VII, se forman complejos dinucleares del tipo  $cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μmtpo-N3,N4)<sub>2</sub>Pd(a-a)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en los que los ligandos mtpo hacen de puente de unión entre ambos núcleos metálicos vía N3, N4.



Esquema 5.VII. Formación de especies heterodinucleares Pt-Pd.

*Descripción de la estructura cristalina de  $cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (67)*

En la figura 5.17 se muestra una representación de la estructura del complejo y en la tabla 5.12 los datos cristalográficos más importantes.

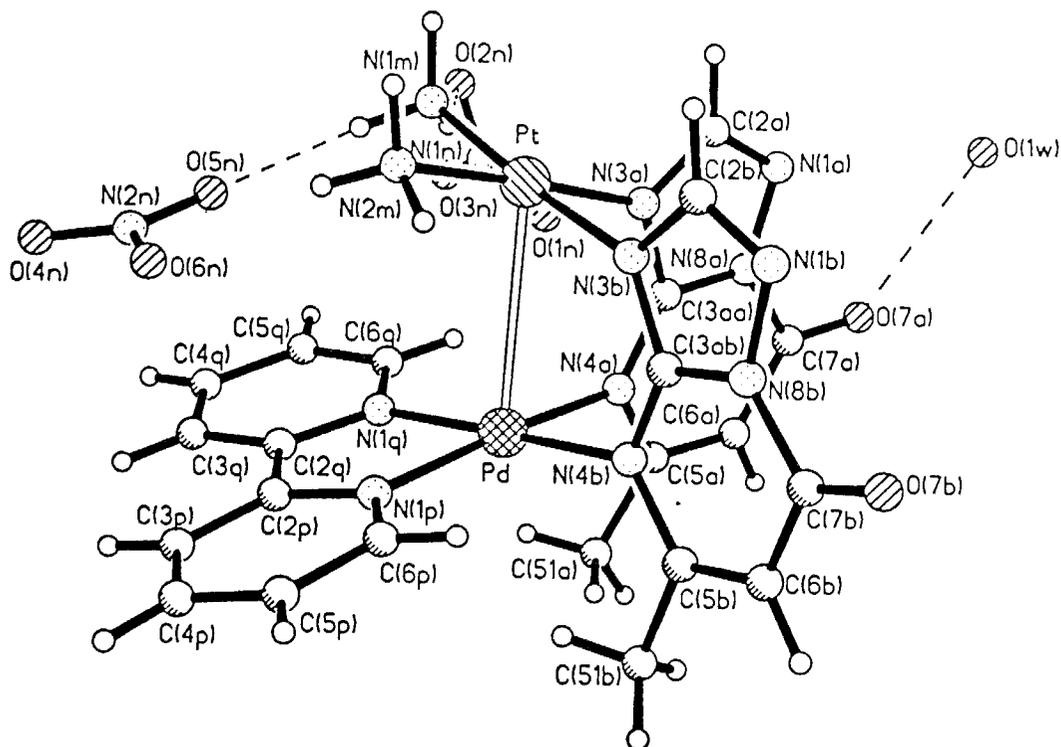


Figura 5.17. Estructura del complejo  $cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (67).

La estructura de este complejo está formada por cationes dinucleares  $cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)]<sup>2+</sup>, aniones nitrato que neutralizan la carga y una molécula de agua de cristalización. En el catión dinuclear, dos moléculas de ligando mtpo actúan en forma bidentada puente vía N3, N4 (similar al caso de [Pt<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>4</sub>] ya descrito), conectando la entidad de  $cis$ -Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> unida a los átomos N3 de ambos ligandos y la entidad Pd(bpy) que se halla unida a ambos ligandos vía N4. Este tipo de unión fuerza a que los ligandos mtpo muestren una orientación cabeza-cabeza (ángulo dihedro, 89.7°) y que ambos núcleos se sitúen a una distancia relativamente corta 3.083(1) Å, unos 0.3 Å más

corta que la suma de los radios de van der Waals<sup>14</sup>, siendo ésta la primera estructura descrita en la que un derivado triazolopirimidínico hace de puente de unión entre dos átomos diferentes. Ambos iones metálicos presentan una geometría planocuadrada poco distorsionada saliéndose fuera del plano 0.02 Å el Pt y 0.04 Å el Pd en el sentido de aproximación de ambos núcleos. Los planos de coordinación presentan un ángulo relativo de 29.5° y la torsión N3-Pt-Pd-N4 es de 5°, siendo ambos valores del orden de los encontrados en el caso del compuesto similar *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-1-MeU)<sub>2</sub>Pt(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>34b</sup> (que presenta una distancia internuclear de 2.929(1) Å), aunque considerablemente mayores a los valores que presenta el complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] (0 y 1.8° respectivamente), que al tener 4 ligandos mtpo puente, la especie se hace mucho más rígida.

El átomo de Pt apenas si se desplaza del plano de los ligandos (1.6 y 0.4°) mientras que el átomo de Pd lo hace mucho más 7.2 y 6.8°. Las distancias y ángulos alrededor del átomo de Pt (véase tabla 5.13) prácticamente no se modifican con respecto al complejo mononuclear de partida. Las distancias y ángulos alrededor del átomo de Pd son del orden a las encontradas en los complejos de Pd descritos en esta memoria y complejos análogos descritos en la bibliografía<sup>43, 21</sup>.

Los valores de los ángulos Pt-N3-C3a no difieren apenas de los encontrados en los complejos mononucleares de platino descritos en esta memoria, y los ángulos Pd-N4-C3a tampoco difieren de su valor ideal concluyéndose que no debe haber interacciones significativas, ni entre los dos núcleos metálicos, ni entre los ligandos, que hagan aproximarse o alejarse los núcleos metálicos.

Los ligandos mtpo son planos y su geometría no parece verse muy alterada. El ángulo C2-N3-C3a aumenta en 2-3° con la metalación, sin embargo el ángulo C3a-N4-C5 apenas si se modifica, aumentando sólo 0-1°, mientras que la protonación de N4 produce una apertura mucho mayor en el ángulo (4.5°). Este es un fenómeno similar al que ocurre en los anillos de bases púricas, tras la protonación o en menor medida la metalación<sup>44</sup>. El

grupo metilo de uno de los ligandos se desplaza considerablemente del plano formado por el ligando (C51b 0.21 Å y C51a 0.06 Å) debido a la corta distancia a la que se sitúan ambos grupos metilo ( $d_{C51a-C51b} = 3.68(1)\text{Å}$ ) como resultado de la orientación cabeza-cabeza de los ligandos. Este fenómeno ha sido descrito anteriormente en esta memoria, en la estructura cristalina de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ .

La estructura cristalina se estabiliza por la formación de enlaces de hidrógeno (ver tabla 5.13), pero no parecen existir interacciones de stacking entre los ligandos mtpo, ni tampoco entre los anillos de la 2,2'-bipiridina.

**Tabla 5.12.** Datos cristalográficos para el *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**67**).

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Fórmula empírica               | $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_{14}\text{O}_9\text{PdPt}$ |
| Peso Fórmula                   | 932.1  |
| Sistema cristalino             | Monoclínico  |
| Grupo espacial                 | $\text{P2}_1/\text{c}$   |
| a =                            | 13.752(1) Å  |
| b =                            | 12.5658(8) Å   |
| c =                            | 19.215(1) Å  |
| $\beta$ =                      | 118.08(1)°   |
| V =                            | 2929.5(4) Å <sup>3</sup>                                       |
| Z =                            | 4  |
| $D_c$ =                        | 2.113 g/cm <sup>3</sup>  |
| Dimens. del cristal            | 0.3 x 0.2 x 0.15 mm  |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073 Å  |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 5.461 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000) =                       | 1808   |
| $R_w$ =                        | 3.21 %   |
| R =                            | 2.95 %   |
| Refl. independientes.          | 5152   |
| Refl. observadas               | 4134 ( $F > 4.0\sigma(F)$ )                                    |

**Tabla 5.13.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en el *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**).

| Distancias     |          |                    |          |
|----------------|----------|--------------------|----------|
| Pt-Pd          | 3.083(1) | Pd-N(4B)           | 2.054(5) |
| Pt-N(1M)       | 2.034(6) | Pd-N(1P)           | 2.011(5) |
| Pt-N(2M)       | 2.032(7) | N(3A)-C(3AA)       | 1.348(8) |
| Pt-N(3A)       | 2.018(6) | C(3AA)-N(4A)       | 1.325(7) |
| Pt-N(3B)       | 2.006(5) | N(3B)-C(3AB)       | 1.339(9) |
| Pd-N(4A)       | 2.064(5) | C(3AB)-N(4B)       | 1.331(6) |
| Pd-N(1Q)       | 2.014(5) |                    |          |
| Ángulos        |          |                    |          |
| N(1M)-Pt-N(2M) | 91.7(3)  | N(3A)-C(3AA)-N(4A) | 129.8(6) |
| N(1M)-Pt-N(3A) | 89.8(2)  | C(3AA)-N(3A)-Pt    | 126.3(4) |
| N(1M)-Pt-N(3B) | 175.8(2) | C(3AA)-N(4A)-Pd    | 122.1(4) |
| N(2M)-Pt-N(3A) | 178.8(2) | N(3A)-Pt-Pd        | 79.7(1)  |
| N(2M)-Pt-N(3B) | 88.5(2)  | N(4A)-Pd-Pt        | 81.5(1)  |
| N(3A)-Pt-N(3B) | 90.1(2)  | N(3B)-C(3AB)-N(4B) | 129.4(5) |
| N(1P)-Pd-N(1Q) | 80.7(2)  | C(3AB)-N(3B)-Pt    | 130.9(3) |
| N(1P)-Pd-N(4A) | 172.2(2) | C(3AB)-N(4B)-Pd    | 118.4(4) |
| N(1P)-Pd-N(4B) | 94.3(2)  | N(3B)-Pt-Pd        | 76.2(1)  |
| N(1Q)-Pd-N(4A) | 94.8(2)  | N(4B)-Pd-Pt        | 84.4(1)  |
| N(1Q)-Pd-N(4B) | 174.8(2) |                    |          |
| N(4A)-Pd-N(4B) | 90.3(2)  |                    |          |

Posibles enlaces de hidrógeno (distancias en Å)

|                      |          |                       |          |
|----------------------|----------|-----------------------|----------|
| N1m-O5n              | 2.930(9) | N2m-O2n <sup>ii</sup> | 2.979(9) |
| N1m-O2n              | 2.958(9) | O1w-O7a               | 2.852(9) |
| N2m-O7b <sup>i</sup> | 2.922(9) |                       |          |

Relaciones de simetría: i = -x, 1-y, -z; ii = -x, y + 1/2, 1/2-z

### *Análisis térmico y espectroscopía IR*

Los diagramas termogravimétricos de los complejos *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(en)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**66**) y *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**) son muy parecidos, observándose el efecto de la pérdida de H<sub>2</sub>O de cristalización en el primer complejo entre 35-130°C, mientras que en el complejo **67** la deshidratación se completa a los 100°C. Posteriormente ambos complejos descomponen pirolíticamente en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 500°C.

Los espectros IR en la zona 4000-600 cm<sup>-1</sup> de los dos complejos son muy semejantes entre si y con el compuesto dimérico de Pt, [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] (véase figura 5.10) en lo que respecta a las bandas características del ligando

mtpo, apareciendo estas bandas en el complejo **67** a 1681(m.f.), 1588(m.) y 1541 $\text{cm}^{-1}$ (m.f.) y en **66** a 1673(m.f.), 1589(m.) y 1534(m.f.) y que son asignables a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y vibraciones de tensión correspondientes al anillo pirimidínico y triazólico respectivamente. Por la posición de estas bandas se sugiere el mismo tipo de coordinación del ligando en ambos complejos (bidentado puente vía N3, N4), como ya se discutió en el caso del complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ . A modo de ejemplo en la figura 5.18 se representa el espectro IR del complejo  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . El modo de vibración  $\nu_3$  del grupo nitrato aparece en ambos complejos a 1383 $\text{cm}^{-1}$  como una banda muy intensa, siendo esta posición característica de un grupo nitrato con simetría  $D_{3h}$ , sin interacciones fuertes. Las bandas características del anillo de bipyridina aparecen con muy poca intensidad, incluso la banda a 768 $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación fuera del plano de los hidrógenos aromáticos, que en el espectro del bpy libre es la más intensa.

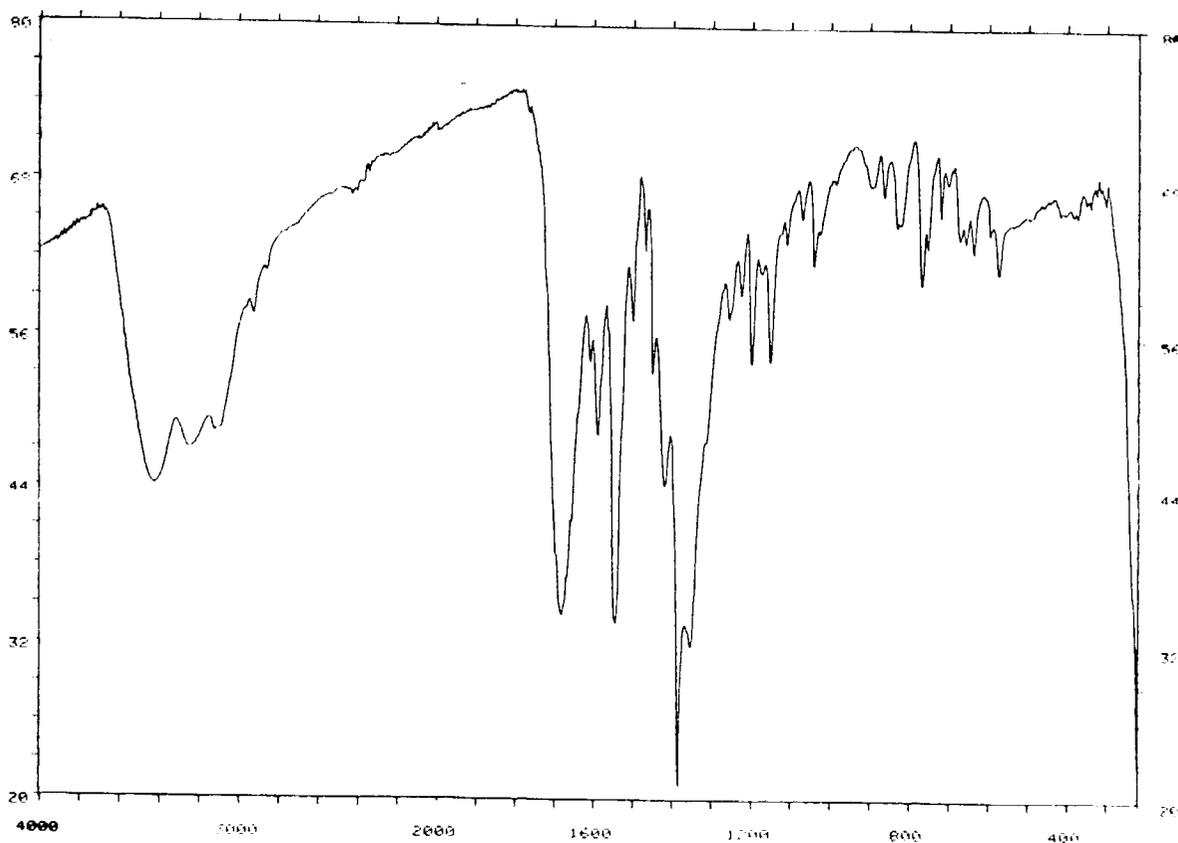


Figura 5.18. IR del complejo  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

## <sup>1</sup>HRMN

En la tabla 5.14 se encuentran recogidos los datos correspondientes a los espectros de <sup>1</sup>HRMN registrados en D<sub>2</sub>O de los complejos *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(en)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**66**) y *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**).

Tabla 5.14. Espectro de <sup>1</sup>HRMN en D<sub>2</sub>O de los complejos **66** y **67**.

| Complejo              | Hmtpo |      |      | en   | bpy  |      |      |      |
|-----------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|                       | Me    | H2   | H6   |      | H3   | H4   | H5   | H6   |
| <b>66</b> (pD = 7.80) | 3.10  | 8.53 | 6.32 | 3.01 | -    | -    | -    | -    |
| <b>67</b> (pD = 7.60) | 3.12  | 8.52 | 6.13 | -    | 8.56 | 8.44 | 7.66 | 7.73 |

Las señales de <sup>1</sup>HRMN en D<sub>2</sub>O correspondientes a los protones unidos al anillo del ligando mtpo, aparecen desplazadas a campo bajo en ambos complejos, debido a la coordinación al Pt y Pd. Al igual que en el caso del complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>4</sub>] (véase tabla 5.9), la participación en la coordinación del átomo donador N4, provoca un gran desplazamiento a campo bajo en la señal correspondiente al grupo metilo (Δδ = 0.7ppm). Por lo que se puede concluir que los complejos *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(en)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**66**) y *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**) deben de presentar una estructura similar.

Con respecto al ligando auxiliar bpy, en disolución, ambos anillos de piridina (véase figura 5.19) son equivalentes ya que aparecen solamente cuatro señales independientes, con lo que la geometría del complejo en disolución debe ser muy parecida a la que presenta en estado sólido. Además, se observa que el protón H6 del bpy sufre un apantallamiento muy grande ya que la geometría de la especie fuerza la interacción de este grupo con la nube π del ligando Hmtpo (véase figura 5.17).

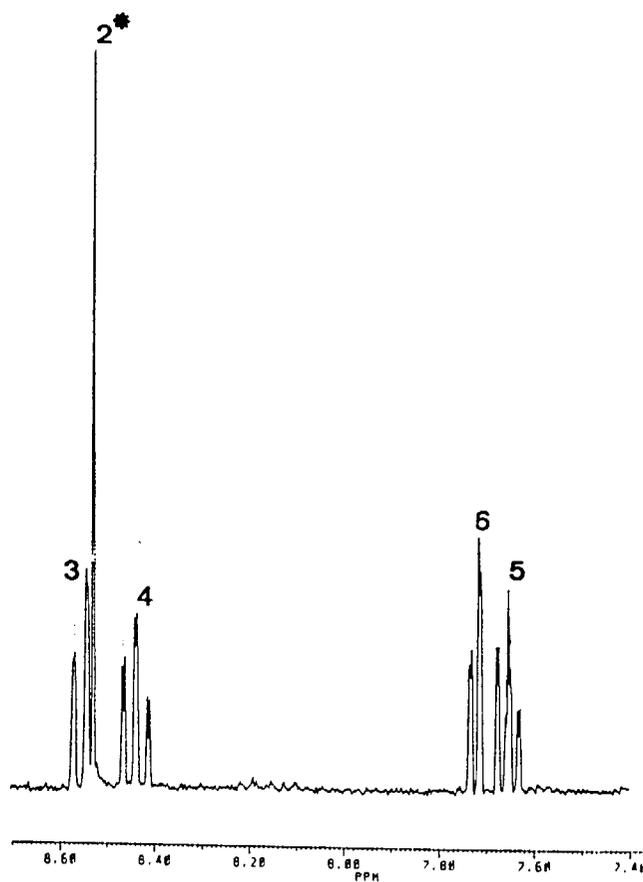
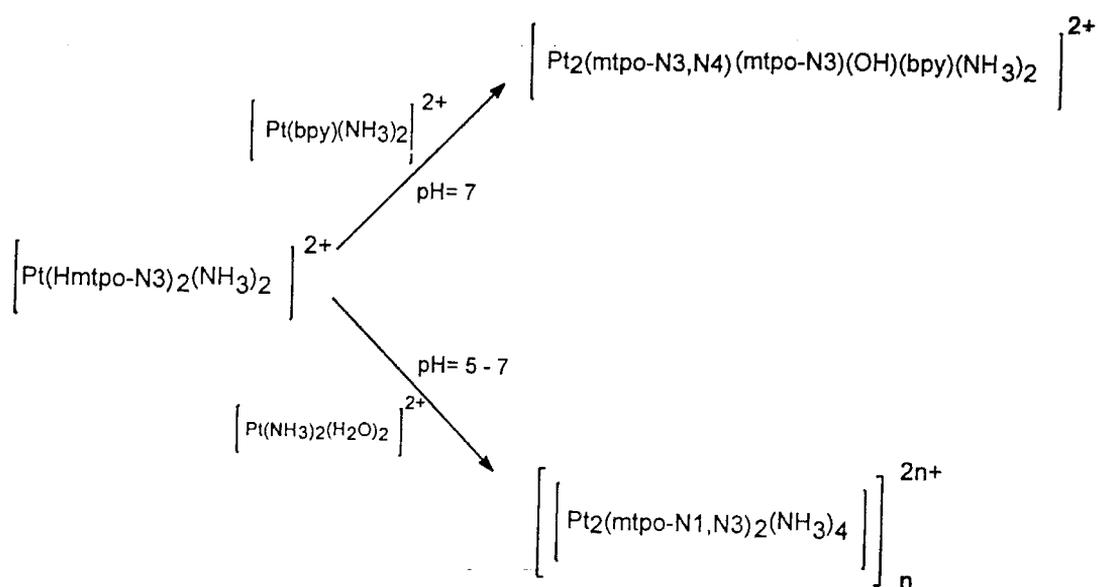


Figura 5.19. Ampliación del espectro de <sup>1</sup>HRMN en la región en que aparecen las señales correspondientes a bpy. La señal notada con un asterisco corresponde al ligando mtpo (pD = 7.60).

5.2.2.2. Reaccionabilidad de  $cis-[Pt(Hmtpo)_2(NH_3)_2]^{2+}$  frente especies del tipo  $cis-[Pt(a-a)(H_2O)_2]^{2+}$ . Obtención de especies polinucleares de Pt(II).

Anteriormente hemos visto que la reacción de  $cis-[Pt(Hmtpo)_2(NH_3)_2]^{2+}$  con  $cis-[Pd(a-a)(H_2O)_2]^{2+}$  (donde a-a = en, bpy) conduce a la formación de los complejos heterodinucleares del tipo  $cis-[Pt(NH_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2Pd(a-a)](NO_3)_2$ , donde el ligando mtpo actúa en forma bidentada puente vía N3, N4. Sin embargo, la reacción del  $cis-[Pt(Hmtpo)_2(NH_3)_2]^{2+}$  con especies del tipo  $cis-[Pt(a-a)(H_2O)_2]^{2+}$  (donde a-a =  $(NH_3)_2$ , bpy) parece ser más compleja (véase esquema 5.VIII).



Esquema 5.VIII. Reacción del  $cis-[Pt(Hmtpo)_2(NH_3)_2]^{2+}$  frente a  $cis-[Pt(a-a)(H_2O)_2]^{2+}$ .

- A) Seguimiento por  $^1\text{HRMN}$  de la reacción entre el  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  y el  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

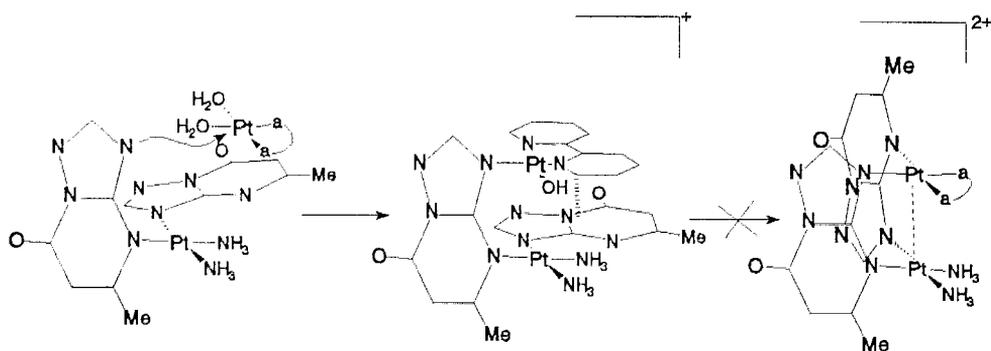
Se ha seguido mediante  $^1\text{HRMN}$  en  $\text{D}_2\text{O}$  a  $\text{pD} = 5$  y  $37^\circ\text{C}$  la reacción entre el  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  y el  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . El procedimiento seguido fue el siguiente: El complejo soluble  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por adición de  $\text{NaOD}$  hasta  $\text{pD} = 5$ , precipita al desprotonarse los ligandos  $\text{Hmtpo}$  de la especie  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , lo que origina una especie neutra más insoluble. La posterior adición de  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  da lugar a la lenta redisolución de dicha especie a medida que la reacción avanza. Al comienzo de la reacción se observa un espectro de  $^1\text{HRMN}$  bastante complejo, pero a las 24h, sólo permanecen tres señales correspondientes a  $\text{H}_2$  (8.34ppm),  $\text{H}_6$  (6.12ppm) y  $\text{Me}$  (2.52ppm). A partir de las 24h la posición de las señales no se modifica con la evolución de la reacción y sólo se observa un aumento en la intensidad de estas, debido a la presencia de mayor cantidad de producto en disolución. El que no se modifique apenas la posición de la señal correspondiente al grupo metilo con respecto a la especie  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Hmtpo})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  de partida, no es coherente con la participación del átomo  $\text{N}_4$  en la coordinación como se ha indicado anteriormente. Por ello se piensa que la coordinación del segundo núcleo de platino debe establecerse a través de  $\text{N}_1$ , que es el otro átomo donador que podría participar en la coordinación, lo que parece producir un pequeño desplazamiento a campo alto en la señal de  $\text{H}_2$  ( $\Delta\delta = 0.10\text{ppm}$ ). El que se produzca el desplazamiento a campo alto puede ser debido a la geometría del producto resultante, que podría dar lugar a un cierto stacking entre los anillos de ligando.

Esta reacción ha sido realizada posteriormente a escala preparativa, y no da lugar a la formación de un precipitado apto para su estudio, tanto a  $\text{pH} = 5$ , como a valores más altos de  $\text{pH}$ , ya que en todos los casos se forma un coloide muy difícil de estudiar. Nosotros pensamos que se forman especies

poliméricas o cíclicas como resultado de la coordinación bidentada puente N3, N1.

B) Reacción del  $cis$ -[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> frente al  $cis$ -[Pt(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Caracterización del complejo dimérico [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (65). Potencial intermedio en las reacciones de obtención de especies diméricas [Pt(II)]<sub>2</sub> en compuestos relacionados con el **cisplatino**.

La reacción entre el  $cis$ -[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> y el  $cis$ -[Pt(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> en medio neutro y 50°C (véase esquema 5.IX) da lugar entre otros productos a la formación de cristales que se alteran rápidamente al contacto con el aire correspondientes al complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bpy)](NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O, y cuya caracterización se describe a continuación.

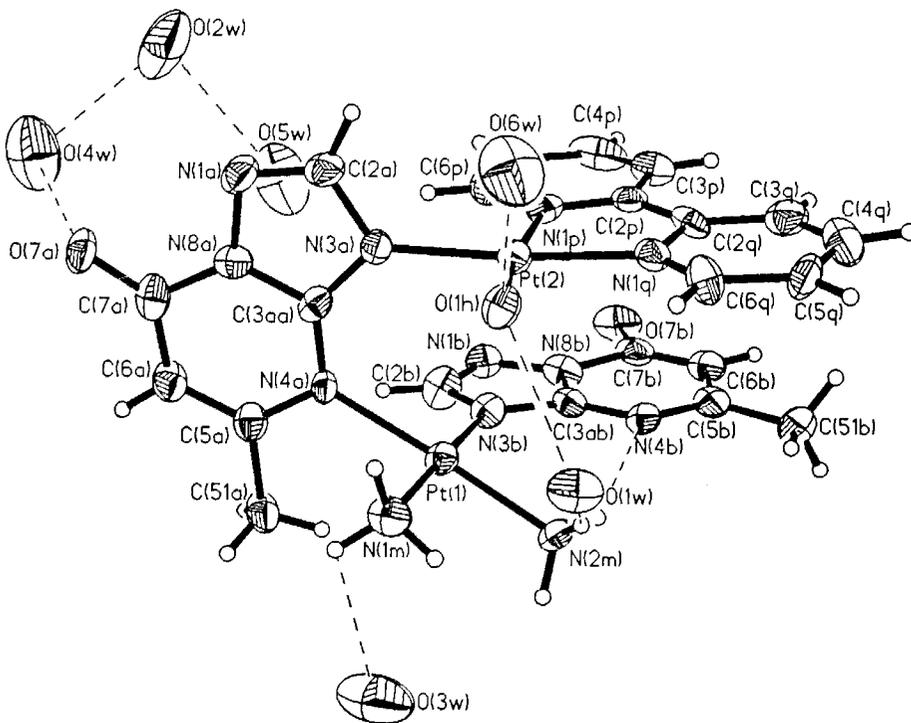


Esquema 5.IX. Reactividad de la especie  $cis$ -[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> frente a [Pt(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

*Descripción de la estructura de  $[Pt_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**65**).*

En la figura 5.20 se muestra una representación de la estructura del complejo  $[Pt_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**65**), en la tabla 5.15 los datos cristalográficos más relevantes y en la tabla 5.16 una selección de ángulos y distancias de enlace.

Como se puede ver en la figura 5.20 la estructura de este complejo consiste en cationes diméricos  $[Pt_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^+$ , aniones nitrato que neutralizan la carga y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización.



**Figura 5.20.** Representación de la unidad asimétrica del complejo  $[Pt_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**65**). Los elipsoides térmicos aparecen representados al 30% de probabilidad. Para una mayor claridad no aparece representado el grupo  $\text{NO}_3^-$ , que se encuentra desordenado.

En este caso, frente a los complejos dinucleares **63** y **67** anteriormente descritos con cuatro y dos ligandos mtpo puente respectivamente, sólo uno de los ligandos mtpo actúa en forma bidentada puente vía N3, N4, uniendo las entidades *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(mtpo)] y [Pt(OH)(bpy)]. Como resultado de este modo de actuación del ligando, los átomos de platino se sitúan separados a 3.337(1) Å, valor que es del orden de la suma de los radios de van der Waals<sup>14</sup> y considerablemente mayor a las distancias internucleares encontradas en los compuestos **63** y **67**, en 0.6 y 0.25 Å respectivamente.

La geometría alrededor de ambos núcleos de platino es planocuadrada poco distorsionada, con desviaciones fuera del plano de 0.06Å y 0.03Å del Pt2 y Pt1 respectivamente. El plano de coordinación del átomo de Pt1 está formado por dos moléculas de amoníaco que se disponen en forma *cis* y dos ligandos mtpo unidos de distinta forma, uno de ellos vía N3 y el otro vía N4, actuando este último como ligando puente entre los átomos Pt1 y Pt2. Por otro lado el plano de coordinación del átomo Pt2 se halla constituido por el ligando auxiliar bipyridina, que ocupa dos posiciones *cis* del plano de coordinación, un ligando mtpo unido vía N3, que hace de puente de unión entre los átomos de platino, y un grupo hidroxilo terminal. Los planos de coordinación de ambos núcleos forman un ángulo diedro de 26.2° entre si y un ángulo de torsión N3a-Pt2-Pt1-N4a de 8.8°, siendo este último valor considerablemente mayor a los encontrados en los complejos **63** y **67**. Esto se puede achacar a que la rigidez de la especie dinuclear disminuye a medida que se hace menor el número de puentes mtpo (1, 4 y 2 respectivamente).

Las distancias Pt-N (véase tabla 16) en este complejo son normales y del orden a las encontradas en los otros complejos de platino descritos en esta memoria y en la bibliografía en complejos con ligandos relacionados<sup>23,34</sup>, aunque se aprecia una cierta distorsión axial en el plano de coordinación del átomo Pt1, según el eje N4a-Pt1-N2m. La distancia Pt-OH es del orden a la encontrada en los otros dos hidroxocomplejos de Pt(II) caracterizados cristalográficamente con grupo hidroxilo terminal<sup>45</sup> y, en complejos de Pt(II) con grupo hidroxilo puente<sup>46</sup>.

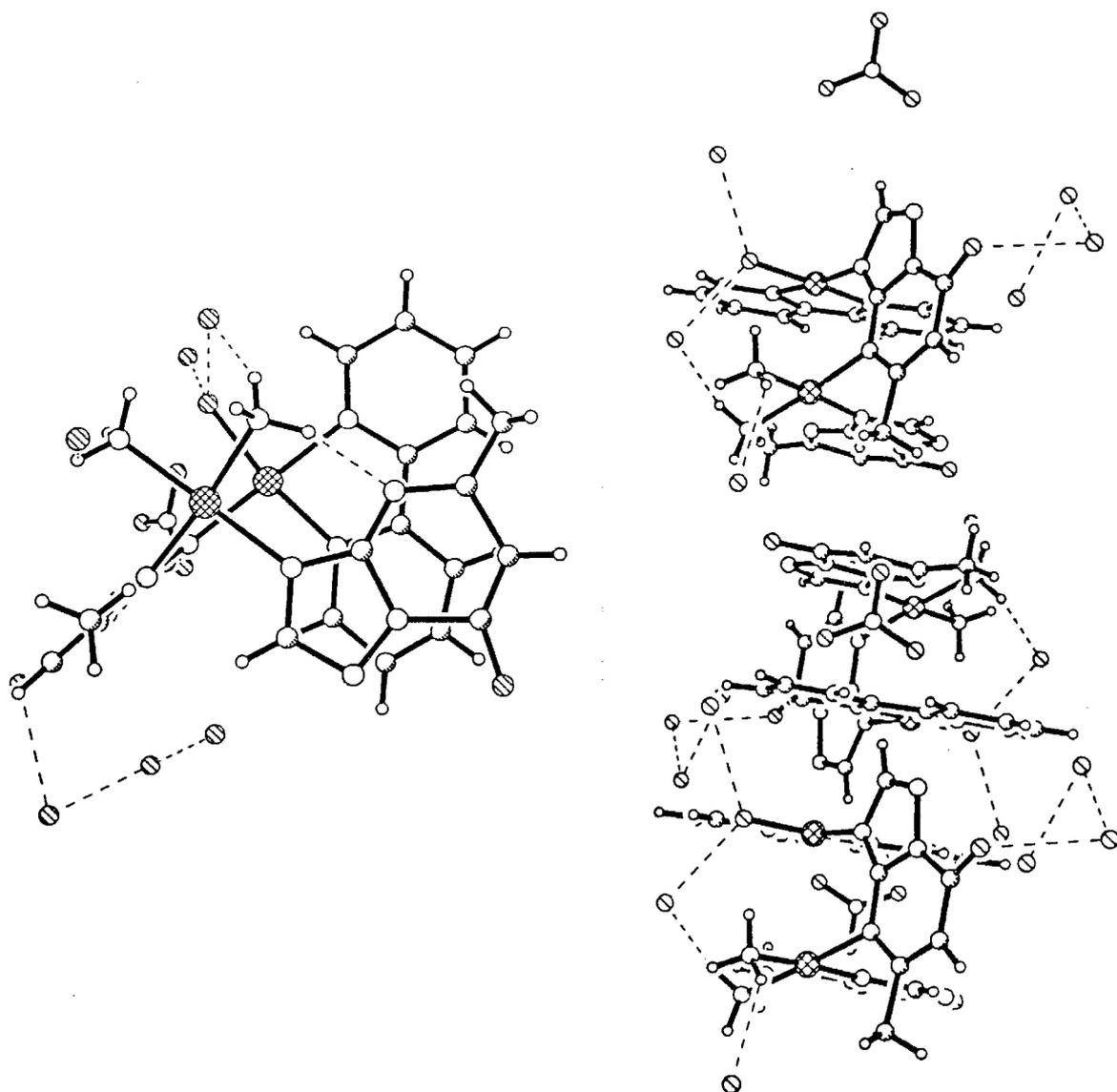
**Tabla 5.15.** Datos cristalográficos para  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (65).

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Fórmula Empírica               | $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{N}_{13}\text{O}_{12}\text{Pt}_2$ |
| Peso Fórmula                   | 1065.83   |
| Sistema Cristalino             | Triclínico  |
| Grupo espacial                 | P-1   |
| a =                            | 10.282(2) Å   |
| b =                            | 14.133(3) Å   |
| c =                            | 14.794(3) Å   |
| $\alpha$ =                     | 110.63(3)°  |
| $\beta$ =                      | 97.83(3)°   |
| $\gamma$ =                     | 108.48(3)°  |
| V =                            | 1832.3(6) Å <sup>3</sup>  |
| Z =                            | 2   |
| D <sub>c</sub> =               | 1.932 g/cm <sup>3</sup>   |
| Dimens. del cristal            | 0.3 x 0.1 x 0.1 mm  |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073 Å   |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 7.698 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                         | 1024  |
| Refl. independientes           | 5666  |
| wR2 =                          | 13.57 (F > 4σ(F))   |
| R =                            | 5.06 (F > 4σ(F))  |

**Tabla 5.16.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (65).

| Distancias                    |           |                        |           |
|-------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| Pt1-N1m                       | 2.028(13) | Pt1-N3b                | 2.045(13) |
| Pt1-N2m                       | 2.079(12) | Pt1-N4a                | 2.085(11) |
| Pt2-O1h                       | 2.019(11) | Pt2-N1q                | 2.030(13) |
| Pt2-N1p                       | 2.037(14) | Pt2-N3a                | 2.060(12) |
| Ángulos                       |           |                        |           |
| N1m-Pt1-N3b                   | 176.3(5)  | N1m-Pt1-N2m            | 88.2(5)   |
| N3b-Pt1-N2m                   | 91.5(5)   | N1m-Pt1-N4a            | 87.7(5)   |
| N3b-Pt1-N4a                   | 92.6(5)   | N2m-Pt1-N4a            | 175.9(5)  |
| O1h-Pt2-N1q                   | 91.5(5)   | O1h-Pt2-N1p            | 172.3(5)  |
| N1q-Pt2-N1p                   | 80.9(5)   | O1h-Pt2-N3a            | 90.0(5)   |
| N1q-Pt2-N3a                   | 175.4(4)  | N1p-Pt2-N3a            | 97.5(5)   |
| C3aa-N4a-Pt1                  | 120.7(10) | C3ab-N3b-Pt1           | 129.7(12) |
| C3aa-N3a-Pt2                  | 133.0(9)  | C3aa-N3a-C2a           | 103.9(12) |
| C3aa-N4a-C5a                  | 115.7(12) | C2b-N3b-C3ab           | 103.4(13) |
| C3ab-N4b-C5b                  | 114.4(14) |                        |           |
| Posibles enlaces de hidrógeno |           |                        |           |
| N1m-O7a <sup>i</sup>          | 2.991     | N2m-N4b                | 2.856     |
| N1m-O1w                       | 3.005     | N2m-O1w                | 2.945     |
| N1m-O3w                       | 2.947     | O1h-O7a <sup>i</sup>   | 2.863     |
| O1h-O1w                       | 2.740     | O1h-O6w                | 2.855     |
| O1w-N1b <sup>ii</sup>         | 2.876     | O3w-O7b <sup>iii</sup> | 3.023     |
| O4w-O7a                       | 2.814     | O4w-O2w                | 2.752     |
| O4w-O5w <sup>iv</sup>         | 3.044     | O5w-O2w                | 2.961     |
| O5w-O6w <sup>v</sup>          | 3.057     |                        |           |

Relaciones de simetría: i = -x, -y, -z; ii = x+1, y, z;  
iii = -x, -y+1, -z+1; iv = -x-1, -y, -z; v = x-1, y, z.



**Figura 5.21.** Interacciones de stacking intradímero y empaquetamiento cristalino del complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (65).

Las interacciones de stacking parecen jugar un papel muy importante en la estabilización de esta estructura cristalina. Así, existe una fuerte interacción dentro del catión dinuclear, entre los anillos del ligando mtpo notado como b y los del ligando auxiliar bpy situados a una distancia de  $3.37\text{Å}$  (véase figura 5.21). Además, en el empaquetamiento cristalino, se aprecian interacciones de stacking interdímero entre los anillos de bipyridina, que se sitúan entre sí a  $3.54\text{Å}$  de distancia, mientras que los anillos del ligando mtpo

notados como b lo hacen a  $3.60\text{\AA}$ . Como resultado se obtiene una cadena en la dirección del eje cristalográfico b (véase figura 5.21).

Asimismo, los enlaces de hidrógeno forman una compleja red que contribuye a la estabilización de la estructura cristalina (véase tabla 5.16 y figura 5.21).

### Espectroscopía IR

El espectro IR de este compuesto (véase figura 5.22) es bastante más complejo que el que presenta el complejo dimérico *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**), en lo que respecta a las bandas características del ligando mtpo. La banda asignada a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  aparece mejor resuelta y desdoblada en 3 bandas con valores de número de onda de 1682, 1666 y 1650 cm<sup>-1</sup>. La banda de tensión correspondiente al anillo triazólico aparece como una banda muy intensa y claramente desdoblada (1543 y 1524cm<sup>-1</sup>).

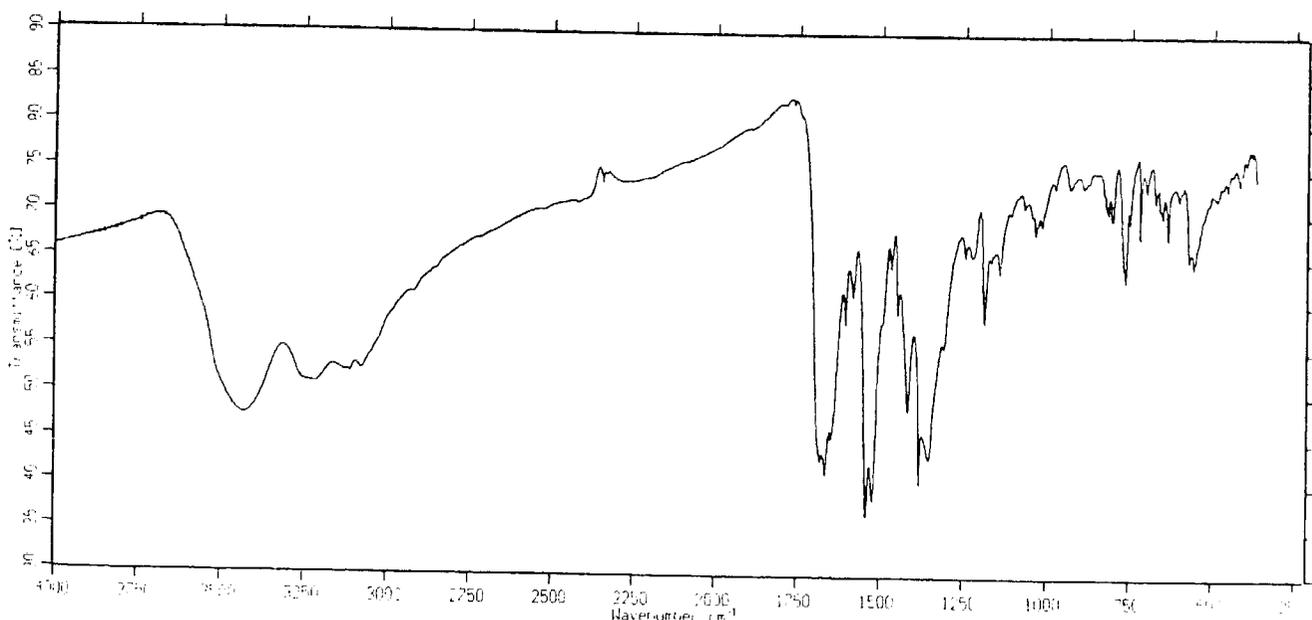


Figura 5.22. IR del complejo [Pt<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (**65**).

Este desdoblamiento en las bandas se puede justificar por la existencia en la estructura de dos tipos de ligando mtpo. Las bandas que aparecen a mayor frecuencia asignables a los modos de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu$ (anillo pirimidínico y triazólico) se pueden relacionar con el ligando coordinado vía N3 y N4, y las otras bandas a otro ligando con un modo de coordinación distinto.

### <sup>1</sup>HRMN

Al igual que el espectro IR correspondiente a este compuesto, el espectro de <sup>1</sup>HRMN es bastante complejo (véase figura 5.23). Este se compone de 6 señales singletes debidas al ligando mtpo y 8 multipletes correspondientes al ligando auxiliar bpy (ver figura 5.23 y tabla 5.17).

Tabla. 5.17. <sup>1</sup>HRMN en D<sub>2</sub>O y pD = 8.20 de [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (65).

| mtpo       |      |      |          |            |      |      |      |
|------------|------|------|----------|------------|------|------|------|
| mtpo (a)   |      |      | mtpo (b) |            |      |      |      |
| H2         | H6   | Me   | H2'      | H6'        | Me'  |      |      |
| 8.66       | 6.49 | 3.17 | 7.50     | 5.83       | 1.89 |      |      |
| bpy        |      |      |          |            |      |      |      |
| anillo (q) |      |      |          | anillo (p) |      |      |      |
| H6         | H5   | H4   | H3       | H6'        | H5'  | H4'  | H3'  |
| 9.46       | 7.94 | 8.48 | 8.38     | 7.31       | 6.95 | 7.86 | 7.99 |

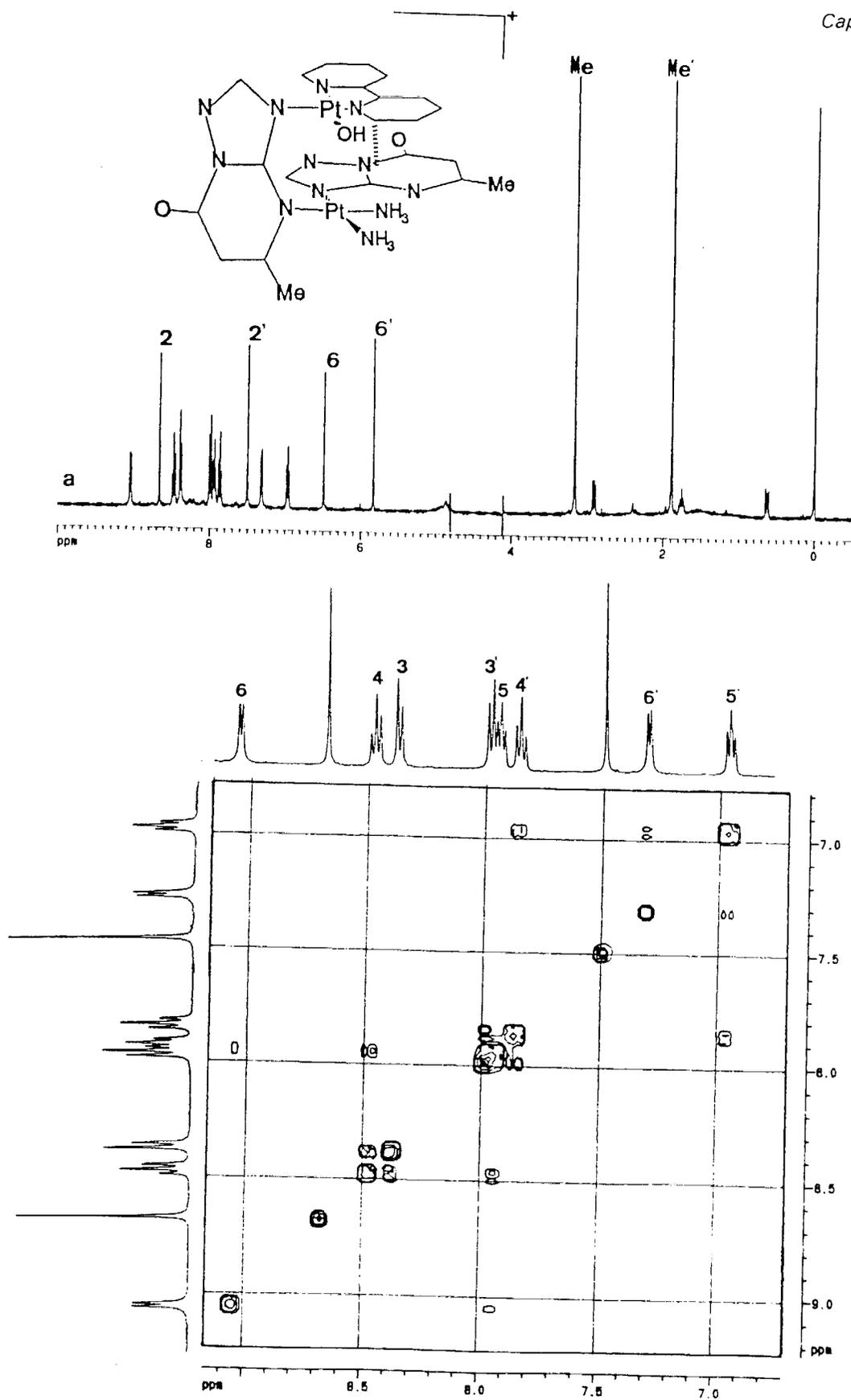


Figura 23. a)  $^1\text{H}$ RMN de  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (65) en  $\text{D}_2\text{O}$  y  $\text{pD} = 8.0$  y b) correlación  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  en la región de los protones aromáticos del bpy.

Se puede concluir, por el número de señales correspondientes al ligando mtpo, que existen dos ligandos mtpo no equivalentes, cada uno de ellos en un ambiente químico muy diferente. Así, se podría relacionar un primer grupo de señales, H2, H6 y Me las cuales presentan un gran desplazamiento a campo bajo con respecto al ligando Hmtpo libre,  $\Delta\delta = 0.35$ ,  $\Delta\delta = 0.56$  y  $\Delta\delta = 0.80$  ppm respectivamente, mientras un segundo grupo de señales, H2', H6' y Me' se desplazan a campo alto,  $\Delta\delta = -0.64$ ,  $\Delta\delta = -0.10$  y  $\Delta\delta = -0.48$  ppm respectivamente. El primer grupo de señales se puede asignar al ligando notado como a en la descripción de la estructura cristalina, que actúa en forma bidentada puente vía N3, N4 y cuyo espectro de  $^1\text{HRMN}$  presenta las características habituales de este modo de coordinación. El gran apantallamiento que sufren las señales del ligando mtpo notado como b, se deben a la fuerte interacción de stacking que presenta este ligando con el anillo de piridina notado como p de la 2,2'-bipiridina.

Por otro lado, del número de señales que presenta el ligando bpy, se puede deducir que ambos anillos de piridina no son equivalentes, al igual que ocurre en el estado sólido. Así, se observa que las señales correspondientes con el anillo de piridina notado como p aparecen apantalladas debido a la fuerte interacción de stacking con el ligando mtpo notado b.

Se puede concluir del espectro de  $^1\text{HRMN}$  y la correlación  $^1\text{H}-^1\text{H}$ , que en disolución la estructura de la especie  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^+$  debe ser muy similar a la que presenta en estado sólido.

*Inercia del complejo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (65) frente a la evolución de la reacción de dimerización y relevancia del mismo en la química del **cisplatino**.*

Hay una serie de características de este compuesto que lo hacen muy interesante:

La especie [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, se puede considerar el primer ejemplo descrito, en que se ha caracterizado estructuralmente un potencial producto intermedio de dimerización de una especie del tipo *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] a *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-L)<sub>2</sub>Pt(a-a)]<sup>2+</sup> (véase esquema 5.IX). Por ello se trató de estudiar por espectroscopía de <sup>1</sup>HRMN la evolución de la reacción, con el fin de obtener el producto final de dimerización del tipo [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (véase esquema 5.IX).

Primero se ensayó el efecto de la temperatura<sup>45a</sup>, en el progreso de la reacción, observándose que incluso tras 24h y a 80°C la reacción no evoluciona. Igualmente, se estudió el papel que podía jugar el cambio del pH (pH<sub>i</sub> = 8.0), con el fin de cambiar el grupo OH inerte, por el grupo H<sub>2</sub>O, lábil. Al acidificar se observa que el complejo **65** sólo es soluble a pH extremos (pH > 8 y pH < 2), lo cual complica el estudio de la reacción, observándose que a pH = 4.5 la reacción tampoco evoluciona. Parece ser que las interacciones de stacking juegan un papel muy importante en la estabilización de este intermedio de reacción. Asimismo, impedimentos estéricos, y una menor reactividad de la especie [Pt(bpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, con respecto al **cisplatino**, parecen influir en la inercia de este complejo.

Otra característica, que llama la atención de la especie [Pt<sub>2</sub>(μ-mtpo)(mtpo)(OH)(bpy)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, es que no presenta los dos ligandos mtpo unidos vía N3 a la entidad *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], como sería de esperar del método de preparación. De esto se deduce que durante la reacción podría haber ocurrido un proceso de isomerización del estilo del propuesto por el grupo de investigación del profesor Lippard, en la isomerización de la especie dimérica [Pt<sub>2</sub>(μ-α-piridona)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (cabeza-cabeza) a la especie cabeza-cola.

Este mecanismo implica la rotura de un enlace inerte Pt-N( $\alpha$ -piridona), *trans* a un grupo amina<sup>47</sup>, lo cual podría justificar la isomerización de enlace en nuestro caso.

Por último cabe destacar que el complejo **65** es el segundo compuesto descrito, relacionado con el **cisplatino** que presenta un grupo hidroxilo terminal<sup>45a</sup> y que ha sido caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X, diferenciándose del anteriormente descrito en su falta de reactividad. El otro complejo de Pt(II) con el grupo hidroxilo terminal descrito en bibliografía es el *trans*-[PtCl(OH)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O<sup>45b</sup>.

### 5.3. REACCIONABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO, DEL TIPO [Pd(a-a)Cl<sub>2</sub>] FRENTE AL LIGANDO Hmtpo. NUEVA RUTA DE OBTENCIÓN DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE Pd(II). POSIBLE COMPORTAMIENTO COMO INTERCALADORES.

#### *Introducción*

Los complejos de Pd(II) análogos al **cisplatino** son ampliamente utilizados como modelos de este, en su interacción con nucleobases. Esto se debe a que la química del Pd(II) y Pt(II) es muy similar, pero las reacciones del primero presentan una cinética mucho más rápida.<sup>23b,43,48</sup>

Paralelamente, al estudio de las interacciones de complejos metálicos con el DNA vía formación de enlaces covalentes, cuyo máximo exponente es el **cisplatino**, la comunidad científica presta un gran interés a las interacciones no covalentes con dicha macromolécula. Una de las áreas más estudiadas dentro de este campo es el de las interacciones del DNA con compuestos intercaladores, los cuales se caracterizan por poseer extensos grupos aromáticos heterocíclicos. Esta clase de compuestos interaccionan con el DNA intercalándose entre pares de bases contiguas, sin alterar la secuencia de pares de bases Watson-Crick, pero distorsionando notablemente la conformación de la molécula. Como resultado, estos compuestos modifican las propiedades fisicoquímicas del DNA tras su interacción, comportándose como mutagénicos, antibióticos y citostáticos<sup>49</sup>. Su actividad citostática se debe a que inhiben la actividad tanto de la DNA como de la RNA polimerasa al interferir su paso a lo largo de la doble cadena de DNA, inhibiendo la

síntesis de ácidos nucleicos<sup>50</sup>. Además, estos compuestos se comportan como nucleasas, proponiéndose como mecanismo de acción, procesos de transferencia de carga fotoinducidos que se transmiten a lo largo de la macromolécula de DNA y que promueven lesiones de escisión en la misma.<sup>51</sup> En este tipo de compuestos parece ser muy importante el diseño de los mismos, a la hora de mejorar su actividad, permitiendo que los procesos de transferencia de carga se transmitan eficazmente a largas distancias, a lo largo de la doble cadena de DNA y que las interacciones con la misma sean específicas<sup>52</sup>.

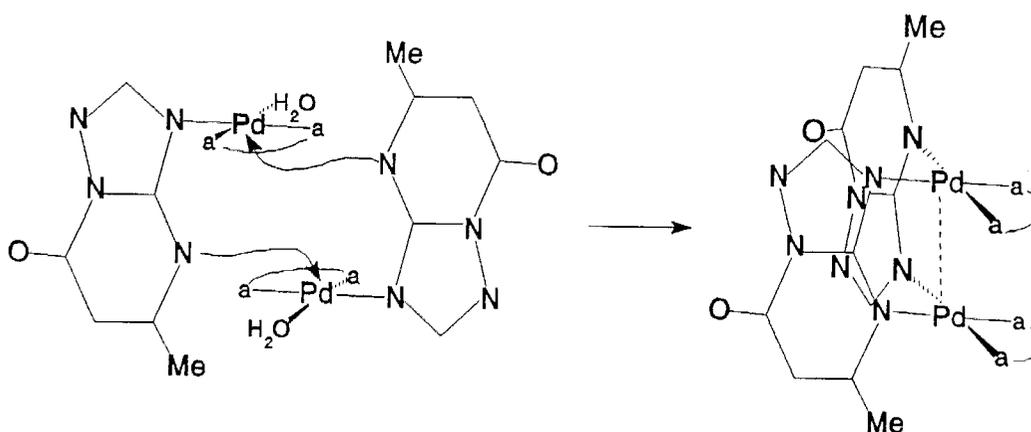
Resultados muy recientes indican que especies diméricas, tales como  $[Pt_2(\mu\text{-guanidinium})(\text{terpiridina})_2]^{3+}$ <sup>17a, 53</sup> y  $\{Pd_2(\mu\text{-adenina})[(2C,N,N')\text{-2-(5'-metil-fenil)-1,10-fenantrolina}]\}^{+21}$  se comportan como intercaladores, a pesar de que ambos anillos aromáticos se sitúan a unos 3Å, lo que dificultaría mucho la intercalación entre los pares de bases contiguas del DNA, sin embargo, las medidas experimentales viscosimétricas, así como la modelización de la interacción indican que esta es posible.

Todo ello hace muy interesante el estudio de estos compuestos con vistas a su posible actividad citostática o biológica.

En este apartado se procede al estudio de los complejos formados por reacción de especies del tipo  $[Pd(a-a)(H_2O)_2]^{2+}$  (donde a-a = en, tn, bpy, phen) con el ligando Hmtpo. Esta reacción parece siempre dar lugar a especies dinucleares del tipo  $[Pd_2(\mu\text{-mtpo})_2(a-a)_2]^{2+}$ , esperándose, que estas especies o alguno de sus productos de solvolisis (con a-a = bpy y phen) se comporten como intercaladores.

### 5.3.1. Formación y caracterización de los complejos tipo $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{a-a})(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (donde a-a = en, tn, bpy, phen)

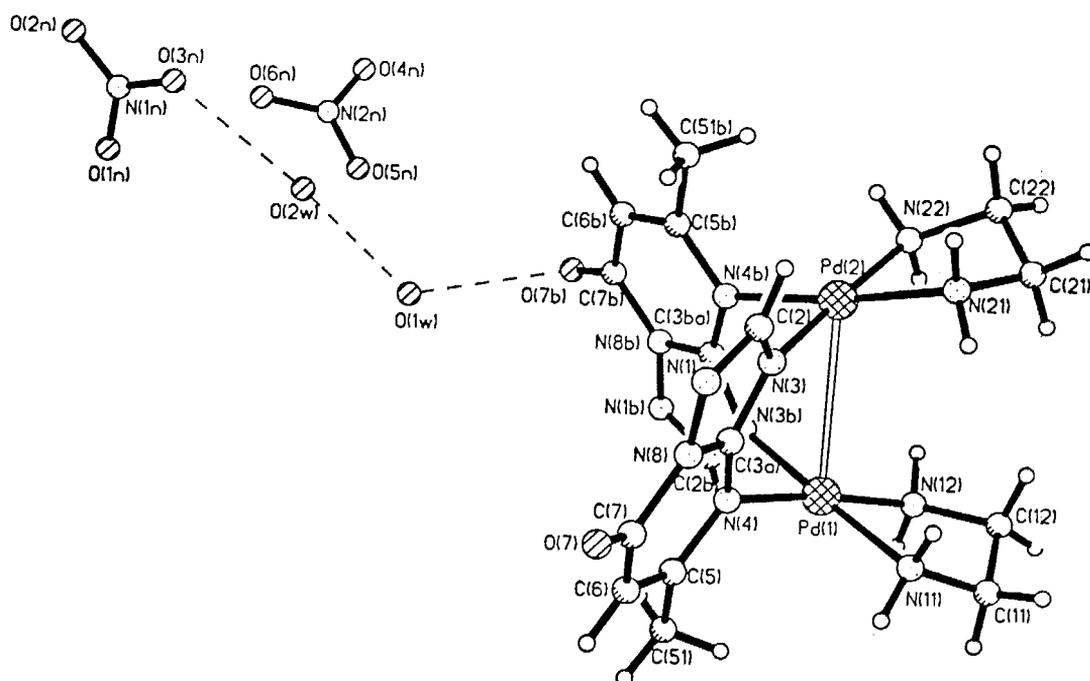
La reacción de las especies  $[\text{Pd}(\text{a-a})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (donde a-a = en, tn, bpy, phen) con el ligando Hmtpo, en disolución acuosa a pH próximos a la neutralidad parece siempre dar lugar a especies dinucleares del tipo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{a-a})_2]^{2+}$ , donde el ligando mtpo actúa siempre en forma bidentada puente vía N3, N4. Esto hace que los núcleos de Pd(II) se sitúen a una distancia relativamente corta. La disposición de los ligandos en este caso parece ser siempre cabeza-cola, ya que la mayor labilidad de los enlaces Pd-N con respecto a los de Pt permite reordenaciones de la molécula que den lugar al producto más estable. En el esquema 5.X se muestra el posible mecanismo de formación de estas especies, análogo al descrito por Micklitz y col<sup>43</sup>.



Esquema 5.X. Posible mecanismo de formación de especies diméricas  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{a-a})_2]^{2+}$ .

*Descripción de la estructura cristalina del complejo [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (54).*

En la figura 5.24 se muestra una representación de la estructura del complejo y en las tablas 5.18 y 5.19 respectivamente, los datos cristalográficos más relevantes y las distancias y ángulos de enlace más importantes en el complejo.



**Figura 5.24.** Representación de la estructura cristalina de [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (54). Para una mayor claridad, sólo se representa una de las orientaciones que presentan los grupos nitrato.

El complejo está constituido por cationes dinucleares [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, aniones nitrato que neutralizan la carga y dos moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalización (ver figura 5.24). En el catión dinuclear dos ligandos mtpo actúan en forma bidentada puente vía N3, N4, conectando ambos núcleos de Pd. Los ligandos muestran una orientación cabeza-cola en el catión (ángulo dihedro, 75.0°). Ambos núcleos de Pd muestran un entorno plano cuadrado poco distorsionado (desviación del plano 0.03 y 0.04 Å para Pd1 y Pd2 respectivamente), constituido por 2 átomos de nitrógeno pertenecientes

al ligando auxiliar etilendiamina, y los átomos donores N3 y N4 de dos ligandos mtpo diferentes, siendo la disposición de los ligandos en el plano de coordinación tipo *cis*. Las distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo de Pd son del orden de las encontradas en la bibliografía para complejos de Pd con nucleobases y entorno similar<sup>54,23b</sup>. Los núcleos de Pd se sitúan a una distancia considerablemente larga, a pesar de la actuación bidentada puente del ligando mtpo ( $d_{Pd-Pd} = 3.225(1) \text{ \AA}$ ), que es del orden de la suma de los radios de van der Waals ( $3.26 \text{ \AA}$ )<sup>14</sup> y  $0.15\text{-}0.19 \text{ \AA}$  mayor que las encontradas en los complejos similares *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**) y [Pd<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**56**), que se describen en esta memoria. Esto se debe a la considerable interacción estérica entre los ligandos auxiliares etilendiamina (en), lo que fuerza que los planos de coordinación de ambos núcleos formen un ángulo dihedral muy grande ( $38.6^\circ$ ) (entre  $9\text{-}19^\circ$  mayor que los encontrados en *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**) y [Pd<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**56**)), mientras que el ángulo de torsión entre ambos planos ( $16^\circ$ ), es cerca de  $10^\circ$  mayor que el encontrado en **67** y del orden del encontrado en el complejo **56**.

El grupo de investigación del Profesor Lippard describe que la sustitución de los grupos amino por etilendiamina en un compuesto dimérico de Pt(II) con la  $\alpha$ -piridona actuando como ligando puente, da lugar a una apreciable interacción estérica entre los ligandos etilendiamina (el ángulo dihedral entre los planos de coordinación aumenta  $9.6^\circ$ , y el ángulo de torsión  $4.6^\circ$ ). Este hecho que conduce a la posibilidad de procesos de isomerización en la posición relativa de los ligandos  $\alpha$ -piridona del complejo termodinámicamente estable cabeza-cabeza al cabeza-cola, siendo este proceso reversible. Esto implica la rotura de un enlace muy inerte como Pt-N( $\alpha$ -piridona) en posición *trans* a un grupo amina<sup>47</sup>. Por otra parte, el grupo de investigación del Profesor Lippert intenta infructuosamente, hasta el momento, la obtención de complejos diméricos de Pd(II) por reacción de especies del tipo [Pd(en)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> con nucleobases como la 1-metil-timidina, achacando la falta de éxito a problemas de sensibilidad de las especies al medio ácido en las

condiciones de reacción, así como a problemas estéricos<sup>43</sup>. En nuestro caso ha sido posible la obtención del compuesto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**54**) ya que las dimensiones del quelato puente, en este caso, N3-C3a-N4 son considerablemente mayores, 2.44 Å vs. 2.30 Å y a que no es necesario medio ácido para la preparación. La preferencia por una orientación de los ligandos cabeza-cola se puede achacar a las interacciones estéricas que se observan entre los grupos metilo del ligando mtpo cuando la orientación es cabeza-cabeza, como ocurre en el caso de los complejos *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})]^{2+}$  y  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ , anteriormente descritos.

Un problema que se nos presentó a la hora de la resolución de esta estructura fué el desorden que presentaban los grupos nitrato. Esto se resolvió modelizando el desorden en tres posiciones con índices de ocupación 0.5, 0.3 y 0.2.

Con respecto al empaquetamiento de la estructura en el cristal ésta se encuentra estabilizada por enlaces de hidrógeno (véase tabla 5.19).

**Tabla 5.18.** Datos cristalográficos más relevantes de los complejos.  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**54**) y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**56**)

|                                |   |   |
|--------------------------------|---|---|
| Fórmula empírica.              | $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Pd}_2$ | $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_{14}\text{O}_{13}\text{Pd}_2$ |
| Peso fórmula.                  | 792.0   | 1037.5  |
| Sistema cristalino.            | Monoclínico   | Monoclínico   |
| Grupo espacial.                | $\text{P2}_1/\text{c}$  | $\text{C2}/\text{c}$  |
| a =                            | 12.135(2)   | 9.978(2) Å  |
| b =                            | 15.245(3)   | 23.803(5) Å   |
| c =                            | 16.126(3)   | 17.190(3) Å   |
| $\beta$ =                      | 111.85(3)   | 93.56(3)°   |
| V =                            | 2769.0(9)   | 4074.9(14) Å <sup>3</sup>   |
| Z =                            | 4   | 4   |
| $D_o$ =                        | 1.92  | -   |
| $D_c$ =                        | 1.90  | 1.69 g/cm <sup>3</sup>  |
| Dimens. del cristal.           | 0.50x0.22x0.15  | 0.8x0.5x0.4mm   |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073   | 0.71073 Å   |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 1.376   | 0.963 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000) =                       | 1584  | 2088  |
| Rw =                           | 6.2   | 5.4 %   |
| R =                            | 5.8   | 4.1 %   |
| Refl. independientes.          | 4839  | 3445  |
| Refl. observadas.              | 3859 (F > 4.0 $\sigma$ (F))                                       | 3175 (F > 4.0 $\sigma$ (F))                                       |

**Tabla 5.19.** Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**54**).

|             |           | Distancias   |            |
|-------------|-----------|--------------|------------|
| Pd(1)-Pd(2) | 3.225 (1) | Pd(2)-N(21)  | 2.023 (7)  |
| Pd(1)-N(3B) | 2.033 (6) | Pd(2)-N(22)  | 2.040 (7)  |
| Pd(1)-N(4A) | 2.056 (6) | N(3A)-C(3AA) | 1.338 (12) |
| Pd(1)-N(11) | 2.033 (6) | C(3AA)-N(4A) | 1.325 (11) |
| Pd(1)-N(12) | 2.020 (6) | N(3B)-C(3BA) | 1.330 (12) |
| Pd(2)-N(3A) | 2.038 (6) | C(3BA)-N(4B) | 1.343 (12) |
| Pd(2)-N(4B) | 2.071 (6) |              |            |

|                   |          | Ángulos            |          |
|-------------------|----------|--------------------|----------|
| N(3B)-Pd(1)-N(4A) | 93.8(2)  | N(3A)-C(3AA)-N(4A) | 129.5(7) |
| N(3B)-Pd(1)-N(11) | 175.6(2) | Pd(2)-N(3A)-C(3AA) | 129.3(5) |
| N(3B)-Pd(1)-N(12) | 91.9(2)  | Pd(1)-N(4A)-C(3AA) | 120.2(6) |
| N(4A)-Pd(1)-N(11) | 90.5(2)  | Pd(1)-Pd(2)-N(3A)  | 74.8(2)  |
| N(4A)-Pd(1)-N(12) | 173.5(3) | Pd(2)-Pd(1)-N(4A)  | 80.2(2)  |
| N(11)-Pd(1)-N(12) | 83.7(2)  | N(3B)-C(3BA)-N(4B) | 129.3(7) |
| N(3A)-Pd(2)-N(4B) | 93.2(3)  | Pd(1)-N(3B)-C(3BA) | 128.3(5) |
| N(3A)-Pd(2)-N(21) | 91.2(3)  | Pd(2)-N(4B)-C(3BA) | 121.3(5) |
| N(3A)-Pd(2)-N(22) | 175.1(3) | Pd(2)-Pd(1)-N(3B)  | 76.1(2)  |
| N(4B)-Pd(2)-N(21) | 173.7(3) | Pd(1)-Pd(2)-N(4B)  | 79.2(2)  |
| N(4B)-Pd(2)-N(22) | 91.6(3)  |                    |          |
| N(21)-Pd(2)-N(22) | 83.9(3)  |                    |          |

Posibles enlaces de hidrógeno.

|           |       |         |       |
|-----------|-------|---------|-------|
| N11-O7'   | 3.002 | O1w-O7b | 2.908 |
| N11-O1w'' | 2.964 | O1w-O2w | 2.724 |

Relaciones de simetría, ' = -x-1; -y; -z-1. '' = -x; y-0.5; -z-0.5

*Descripción de la estructura cristalina del complejo*  
 *$[Pd_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  (56)*

En la figura 25 se muestra una representación de la estructura molecular del complejo. En las tablas 18 y 20 se recogen respectivamente, los datos cristalográficos y los valores de distancias y ángulos de enlace más relevantes del complejo.

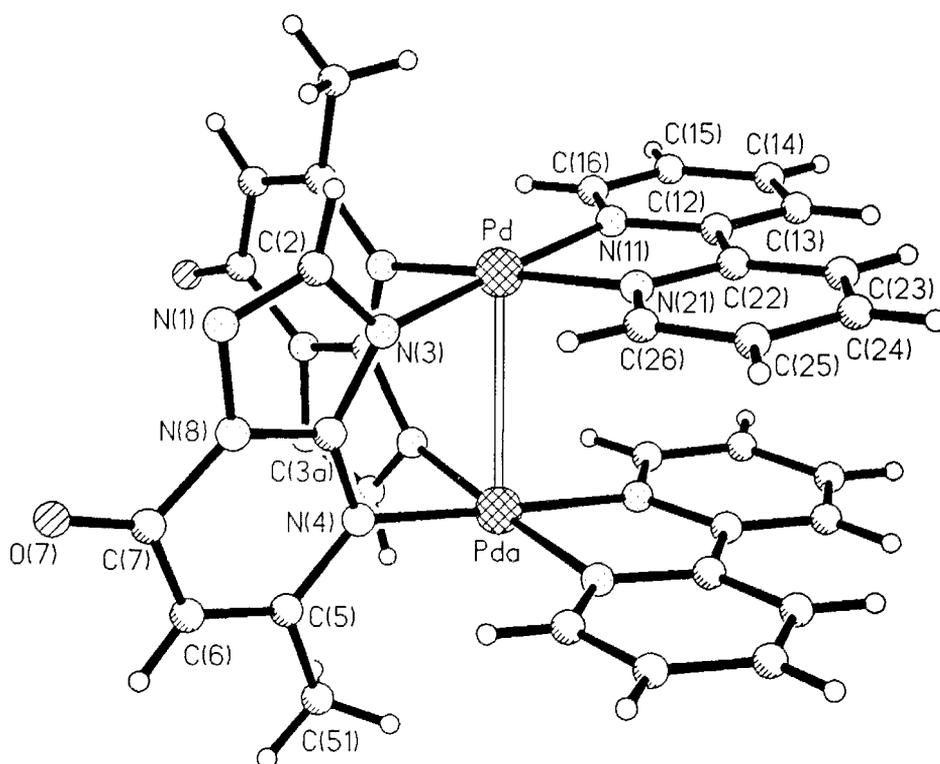


Figura 5.25. Representación de la estructura cristalina de  $[Pd_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (56).

La estructura del complejo está constituida por cationes dinucleares  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ , aniones nitrato que neutralizan la carga y moléculas de agua de cristalización (véase figura 5.25). La estructura del catión es en todo similar a la que presenta el complejo dimérico de Pd que lleva en su composición el ligando etilendiamina (**54**), descrito anteriormente. Así, cada núcleo de Pd se encuentra coordinado por un ligando bpy, y los átomos donores N3 y N4 de dos ligandos Hmtpo distintos, los cuales presentan una orientación cabeza-cola (ángulo dihedral  $79.6^\circ$ ). La geometría alrededor del núcleo de Pd es planocuadrada poco distorsionada (desviación del átomo de Pd fuera del plano de  $0.05 \text{ \AA}$ ). Las distancias Pd-N(mtpo) son prácticamente las mismas que las que presenta el complejo *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**67**) y comparables con las distancias Pd-N3(1-MeT) en el complejo  $[(\text{bpy})\text{Pd}(\mu\text{-1-MeT})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>43</sup>, aunque en este caso los ligandos mtpo, al actuar en forma bidentada puente vía N3, N4, y disponerse en orientación cabeza-cola, parecen ejercer un mayor efecto *trans* ya que las distancias Pd-N(bpy) son algo más largas que las que presentan los dos complejos citados anteriormente (compárense datos de las tablas 5.20 y 5.13).

La distancia de separación internuclear ( $d_{\text{Pd-Pd}} = 3.034(1) \text{ \AA}$ ), así como el ángulo dihedral entre los planos de coordinación ( $19.1^\circ$ ), son en este caso, considerablemente menores que en el complejo **54** anteriormente descrito. Asimismo, las interacciones de stacking entre los ligandos complementarios bpy (distancia media entre planos  $3.54 \text{ \AA}$ ) parecen acortar la distancia internuclear dentro del dímero. Además de estas interacciones de stacking de tipo intradímero, la estructura cristalina parece estabilizarse por interacciones de stacking interdímeros entre los ligandos bpy (distancia media entre planos,  $3.36 \text{ \AA}$ ), dando lugar a una cadena en zig-zag a lo largo del eje cristalográfico c (véase figura 5.26). Los enlaces de hidrógeno que forman las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización (véase tabla 5.19) contribuyen igualmente a la estabilización del cristal.

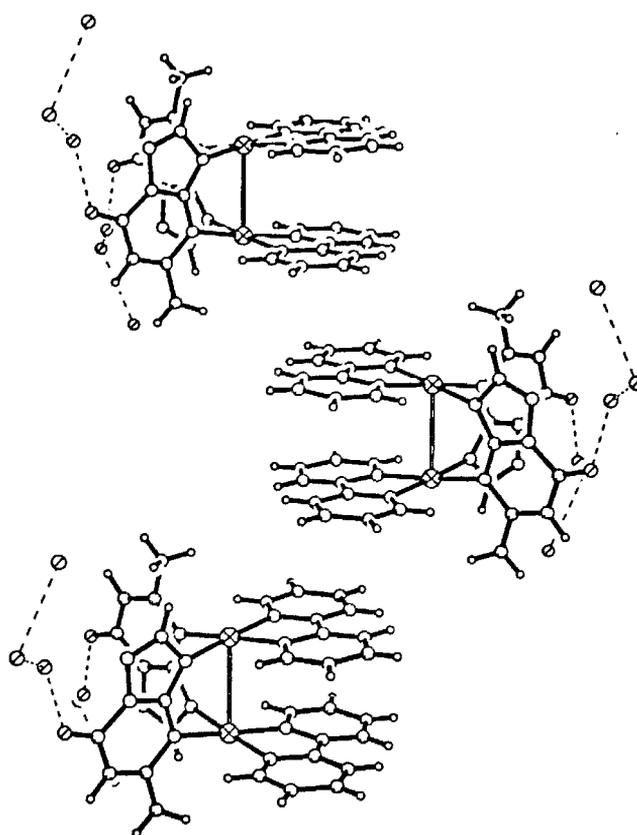


Figura 5.26. Empaquetamiento del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2]\text{I}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (56).

Tabla 5.20. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2]\text{I}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (56).

| Distancias                    |           |                 |           |
|-------------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| Pd-Pd'                        | 3.034 (1) | Pd-N(21)        | 2.035 (3) |
| Pd-N(3)                       | 2.062 (3) | N(3)-C(3a)      | 1.358 (5) |
| Pd-N(4A)                      | 2.053 (3) | C(3a)-N(4)      | 1.349 (5) |
| Pd-N(11)                      | 2.047 (3) |                 |           |
| Ángulos                       |           |                 |           |
| N(3)-Pd-N(4A)                 | 88.1(1)   | N(3)-C(3a)-N(4) | 129.2(3)  |
| N(3)-Pd-N(21)                 | 96.7(1)   | C(3a)-N(3)-Pd   | 126.8(3)  |
| N(3)-Pd-N(11)                 | 177.7(1)  | C(3a)-N(4)-Pd'  | 118.3(2)  |
| N(11)-Pd-N(4A)                | 93.9(1)   | N(3)-Pd-Pd'     | 77.3(1)   |
| N(11)-Pd-N(21)                | 81.3(1)   | N(4)-Pd'-Pd     | 85.0(1)   |
| N(4)-Pd'-N(21)'               | 173.5(1)  |                 |           |
| Posibles enlaces de hidrógeno |           |                 |           |
| O1w-O3w                       | 2.837     | O3w-O7          | 2.837     |
| O1w-O2w                       | 3.039     | O1w-O2''        | 2.975     |

Relaciones de simetría ' = -x; y; 0,5-z. '' = 1-x; y; 1,5-z.

### Análisis térmico y espectroscopía IR

Las curvas termogravimétricas de estas especies presentan dos etapas claramente diferenciadas. Primero se observa la pérdida de las moléculas agua de cristalización, la cual comienza a temperatura ambiente (excepto en el caso del complejo **54** que es estable hasta unos 40°C) y termina a 120°C, (salvo para el complejo **57** cuya deshidratación se completa a 75°C). La fácil deshidratación de estos complejos lleva consigo la pérdida de cristalinidad de los mismos y es por ello que para la resolución de la estructura por rayos X del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**56**) fué necesario introducirlo en un capilar Lindemann y mantenerlo en el seno de sus aguas madres. Posterior a la deshidratación existe siempre una zona en la que el complejo es estable hasta alcanzar los 300-350°C en que empieza la rápida descomposición pirolítica del complejo, que se completa a 400-450°C en todos los casos, excepto en la especie que lleva en su composición el ligando tn, cuya descomposición se completa a 600°C. Posteriormente se observa un aumento de peso del residuo en el rango de temperaturas de 700-800°C, debida a la oxidación de Pd° a PdO.

El espectro IR de estos complejos es muy similar en todos los casos en lo que respecta a las bandas características del ligando mtpo cuando actúa de forma bidentada puente vía N3, N4 (véase tabla 5.21). En la figura 5.27 se muestra como ejemplo el espectro IR del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**56**). En el caso del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**54**) la banda asignable a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  aparece considerablemente desplazada a menor frecuencia con respecto a la posición que ocupa en los demás complejos. Esto puede ser debido a que durante la manipulación para el registro del espectro de IR, estos se deshidratan parcialmente, mientras que en el complejo **54** que es más estable a la deshidratación, los enlaces de hidrógeno con el grupo O7 se mantengan.

Tabla 5.21. Bandas características del IR del ligando Hmtpo ( $\text{cm}^{-1}$ ), en los complejos tipo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{a-a})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

| Complejo | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{pym})$ | $\nu(\text{triazolo})$ |
|----------|--------------------------|-------------------|------------------------|
| 54       | 1648                     | 1576              | 1541                   |
| 55       | 1676                     | 1587              | 1541                   |
| 56       | 1695                     | 1591              | 1534                   |
| 57       | 1688                     | 1591              | 1537                   |

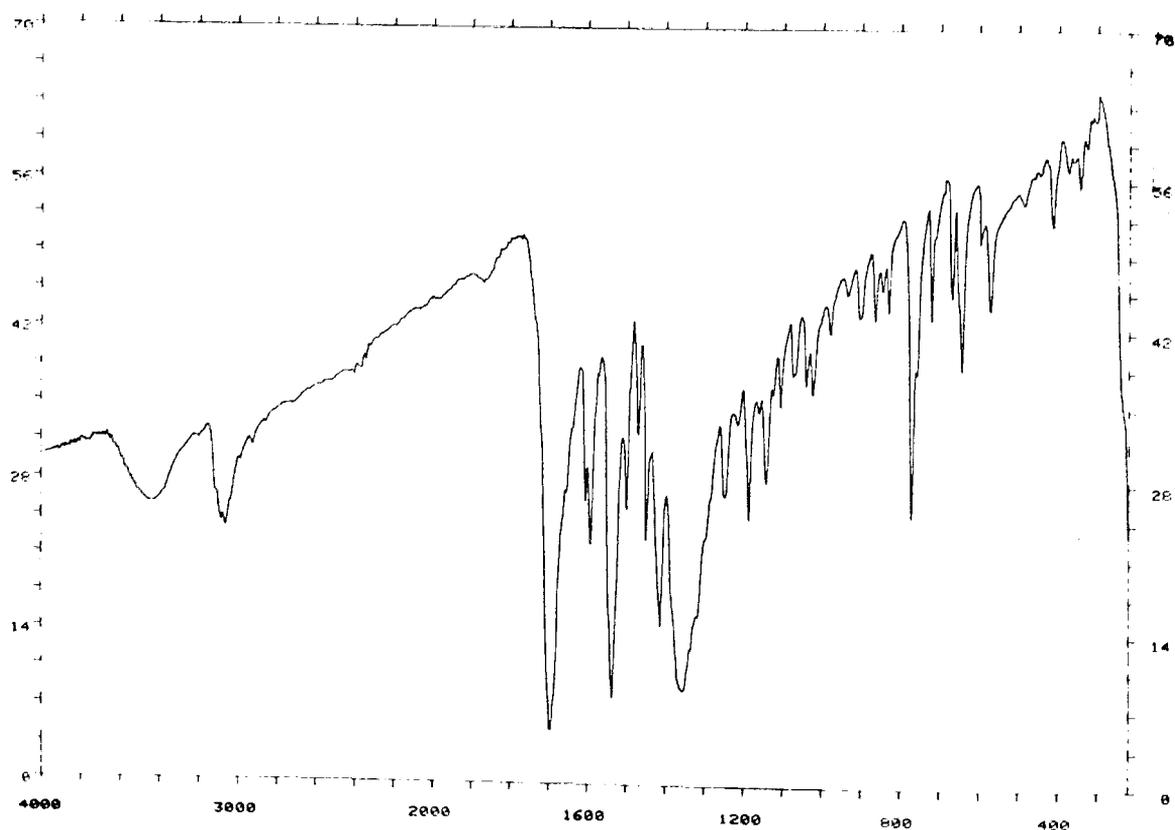


Figura 5.27. Espectro IR del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (56).

<sup>1</sup>HRMN

En la tabla 5.22 se encuentran recogidas las señales de los espectros de <sup>1</sup>HRMN en D<sub>2</sub>O correspondientes a las especies [Pd(μ-mtpo)<sub>2</sub>(a-a)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Las correlaciones COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H realizadas en las especies [Pd(μ-mtpo)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> y [Pd(μ-mtpo)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, figuras 5.28 y 5.29 respectivamente y <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C en [Pd(μ-mtpo)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, figura 5.30, facilitan la asignación correcta de las señales.

 Tabla 5.22. <sup>1</sup>HRMN en D<sub>2</sub>O de las especies [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(a-a)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

| Comp.          | Hmtpo |      |      | Ligando auxiliar |      |      |      |      |      |     |      |
|----------------|-------|------|------|------------------|------|------|------|------|------|-----|------|
|                | Me    | H6   | H8   |                  |      |      |      |      |      |     |      |
| Hmtpo libre    | 2.37  | 5.93 | 8.14 | en               |      |      |      |      |      |     |      |
| 54 (pD = 8.20) | 3.12  | 6.12 | 8.62 | 2.98             |      |      |      |      |      |     |      |
|                |       |      |      | tn               |      |      |      |      |      |     |      |
|                |       |      |      | H2               | H2'  | H3   | H3'  |      |      |     |      |
| 55 (pD = 7.80) | 3.17  | 6.11 | 8.75 | 3.0              | 2.8  | 2.2  | 1.9  |      |      |     |      |
|                |       |      |      | bpy              |      |      |      |      |      |     |      |
|                |       |      |      | H3               | H3'  | H4   | H4'  | H5   | H5'  | H6  | H6'  |
| 56 (pD = 7.80) | 3.14  | 6.35 | 8.90 | 8.13             | 8.20 | 8.23 | 8.18 | 7.54 | 7.28 | 7.7 | 7.76 |
|                |       |      |      | 2                |      |      |      |      |      |     |      |
|                |       |      |      | phen             |      |      |      |      |      |     |      |
|                |       |      |      | H2               | H3   | H4   | H5   | H6   | H7   | H8  | H9   |
| 57 (pD = 7.70) | 3.21  | 6.39 | 9.02 | 7.87             | 7.24 | 8.30 | 7.72 | 7.84 | 8.65 | 7.7 | 7.96 |
|                |       |      |      | 8                |      |      |      |      |      |     |      |

Las señales correspondientes al ligando mtpo en el espectro de  $^1\text{HRMN}$  aparecen en todos los complejos considerablemente desplazadas a campo bajo, con respecto al ligando libre (Me,  $\Delta\delta = 0.75\text{-}0.84\text{ppm}$ ; H6,  $\Delta\delta = 0.19\text{-}0.46\text{ppm}$ ; H2,  $\Delta\delta = 0.75\text{-}0.84\text{ppm}$ ) (véase tabla 5.22). Los desplazamientos más acusados se observan en las señales correspondientes a los grupos H2 y Me, que son los que se hallan más influidos por la coordinación vía N3, N4, al núcleo de Pt o Pd, como ya se ha discutido anteriormente, en el caso del complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ . El mayor carácter de aceptores  $\pi$  de los ligandos auxiliares bpy y phen con respecto a los ligandos auxiliares, en y tn, se pone de manifiesto en el mayor desplazamiento a campo bajo en las señales de los protones del mtpo, ya que estos al retirar la carga del ion central Pd, aumentan su capacidad para aceptar carga de los ligandos mtpo.

La información estructural que aportan los ligandos auxiliares es también considerable, ya que como resultado de la orientación cabeza-cola de los ligandos mtpo en los complejos se observa la pérdida de la simetría original en los ligandos auxiliares tn, bpy y phen (véase tabla 5.22 y figuras 5.28, 5.29 y 5.30). Los desplazamientos a campo alto en las señales correspondientes al ligando bpy en la especie  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$  con respecto a  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})]^{2+}$  (H6( $\Delta\delta = 0.03\text{ppm}$ ), H6'( $\Delta\delta = -0.01\text{ppm}$ ), H5( $\Delta\delta = -0.12\text{ppm}$ ), H5'( $\Delta\delta = -0.38\text{ppm}$ ), H4( $\Delta\delta = -0.21\text{ppm}$ ), H4'( $\Delta\delta = -0.26\text{ppm}$ ), H3( $\Delta\delta = -0.43\text{ppm}$ ), H3'( $\Delta\delta = -0.36\text{ppm}$ )) (véanse figuras 5.28 y 5.29) se deben a las interacciones de stacking entre los anillos de bipyridina en la especie dinuclear de Pd. El mínimo desplazamiento de las señales H6 y H6' se debe a que los protones se hayan apantallados de forma similar a lo que ocurre en la especie  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})]^{2+}$ , anteriormente descrita en esta memoria por la interacción con la nube  $\pi$  del ligando Hmtpo (véase figura 5.25).

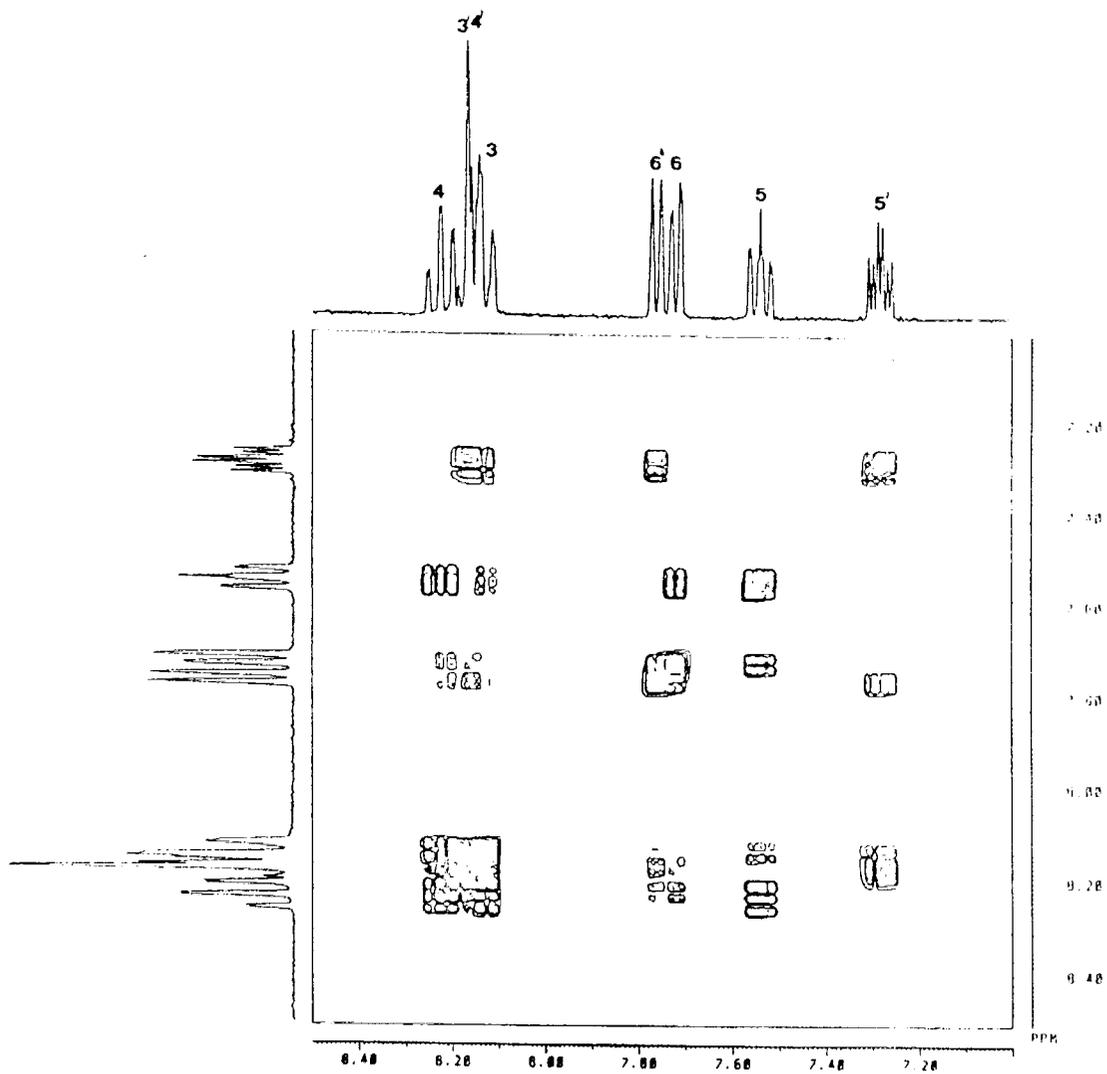


Figura 5.28. COSY  $^1\text{H}-^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (56) (pD = 7.80).

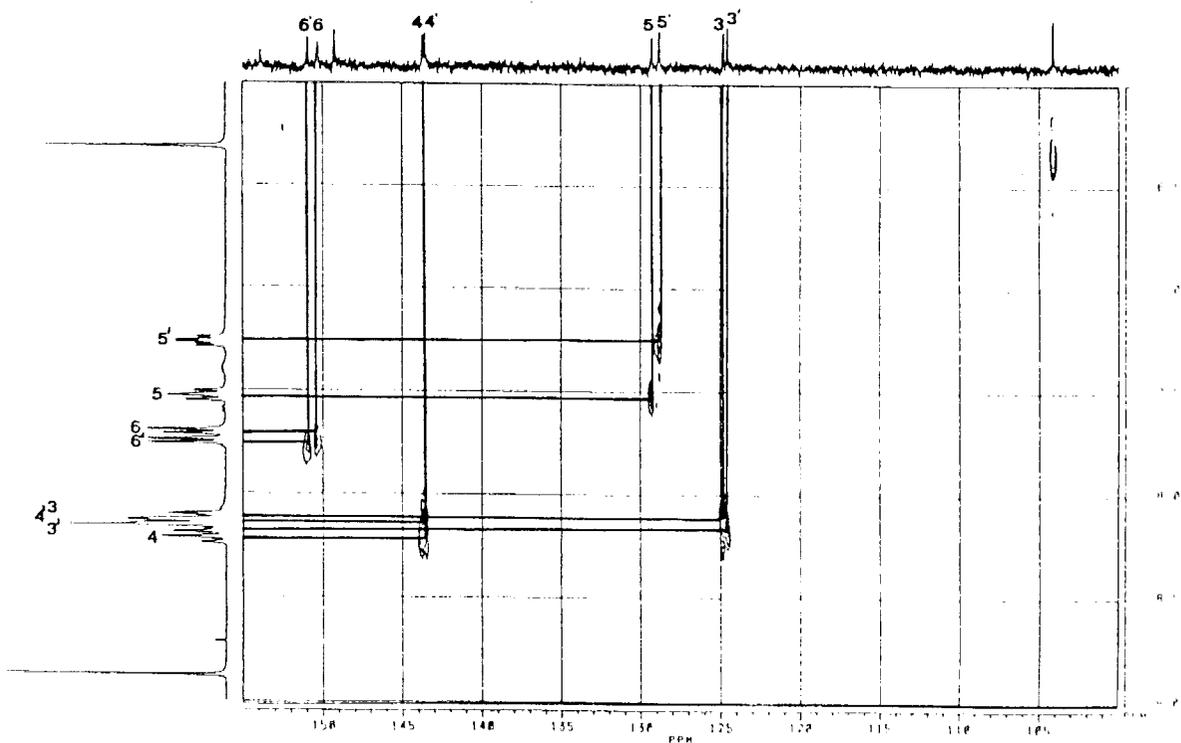


Figura 5.29. COSY  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (56).

Al igual que en el caso anterior la especie  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ , debe presentar una interacción similar de stacking entre los ligandos phen, ya que los valores de los desplazamientos químicos de las señales, de este ligando en los espectros de  $^1\text{HRMN}$  (ver tabla 5.22 y figura 5.30), son del orden de los encontradas en otros complejos que presentan interacciones de stacking semejantes.<sup>21</sup>

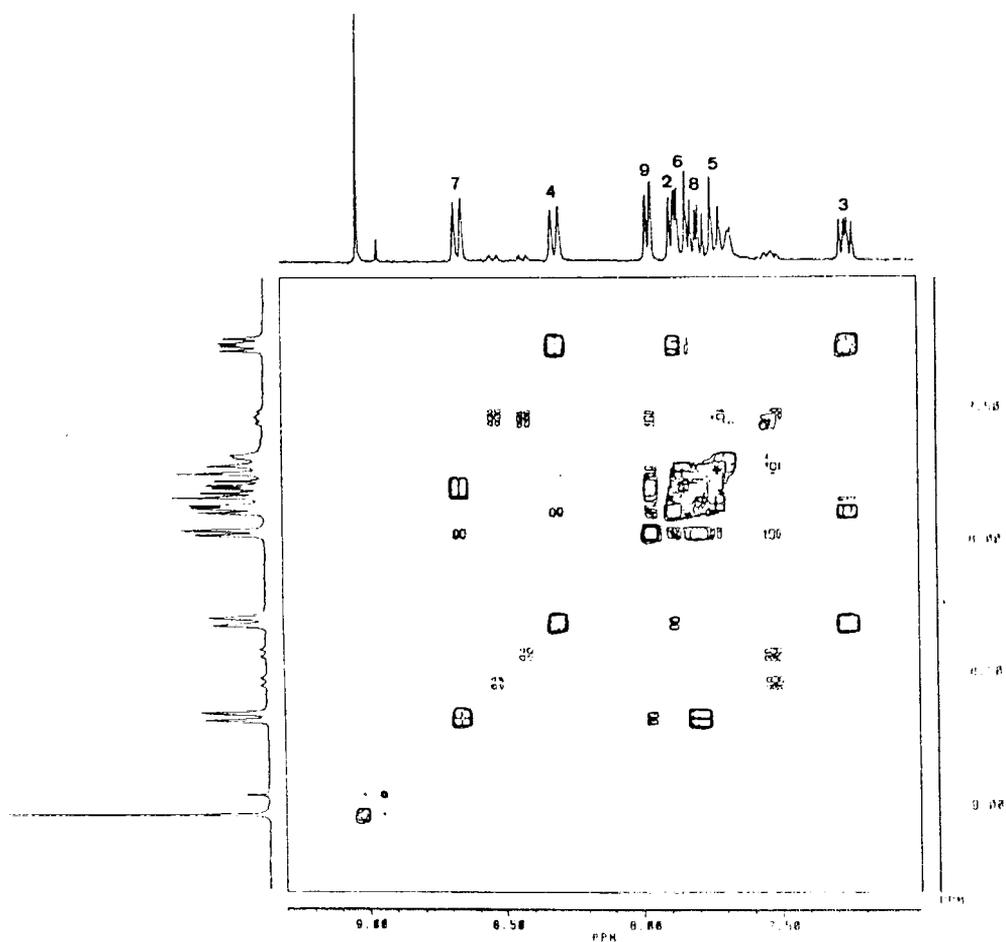


Figura 5.30. COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (57) (pD = 7.70).

## 5.4 ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Como se ha indicado previamente en la introducción de esta memoria, uno de los objetivos de nuestro trabajo era ensayar la actividad biológica de los complejos que se aislasen con objeto de buscar una posible relación estructura actividad biológica. Este planteamiento se esperaba que fuese especialmente fructífero en el estudio de la actividad biológica de los complejos de los iones  $Pt^{2+}$  y  $Pd^{2+}$ , ya que se ha observado que un gran número de estos complejos presentan una marcada actividad biológica.

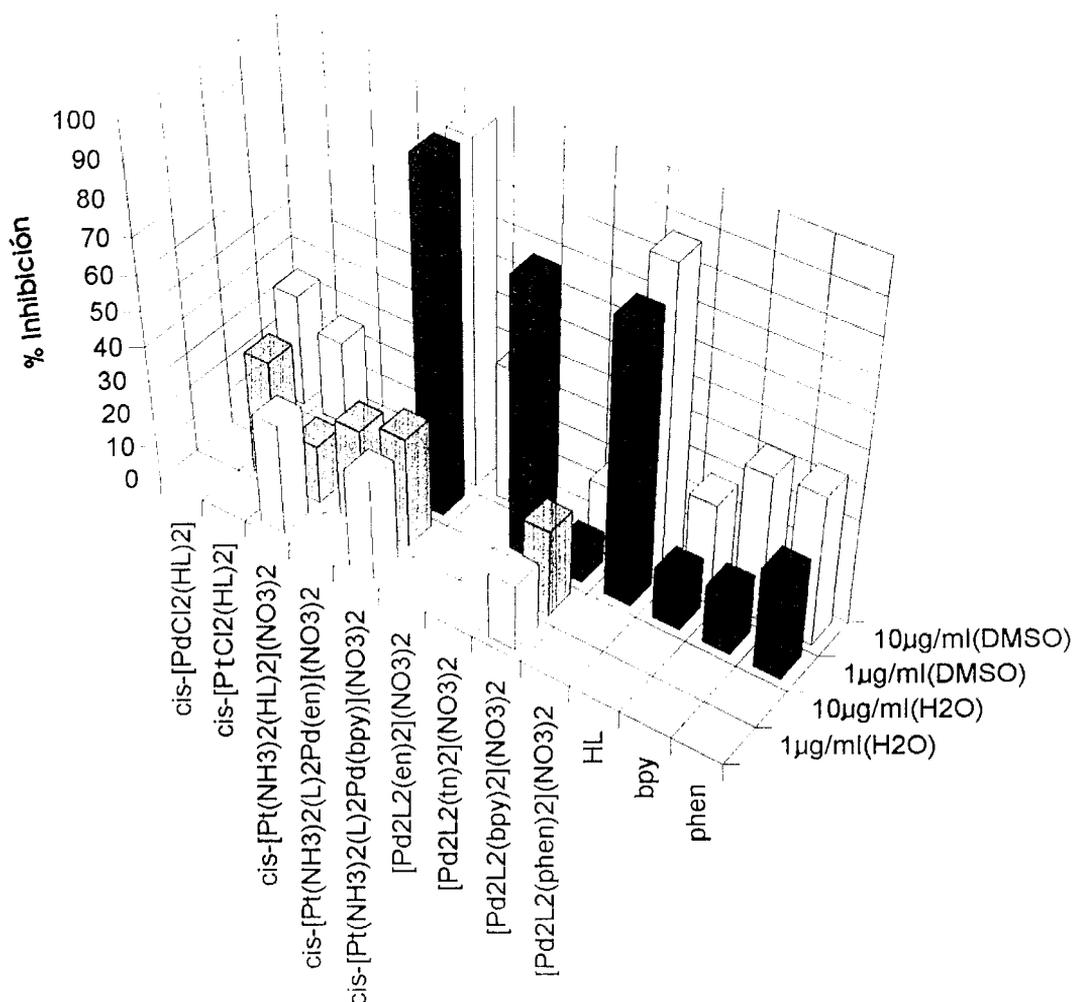
Para llevar a cabo estos estudios es necesario contar con la colaboración de especialistas en el tema (microbiólogos, médicos, etc.). En nuestro caso, estos estudios han podido realizarse gracias a la colaboración del Profesor Dr. Manuel Sánchez del Departamento de Parasitología Molecular de esta Universidad, que se ha ocupado de ensayo de la actividad biológica de los complejos frente al parásito vegetal *phytomonas* y a la de los Profesores Dra. Rosario Vilaplana y Dr. Francisco González Vílchez del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, que han colaborado en los estudios de citotoxicidad de los complejos de Pt(II) y Pd(II) frente a líneas celulares de cáncer humano.

### 5.4.1. Actividad frente al parásito *phytomonas*

Los ensayos de actividad biológica de los complejos de Pt(II) y Pd(II) presentados en esta memoria ha conducido a los siguientes resultados:

Un tanto por ciento significativo de los complejos de este grupo ensayados presentan una apreciable actividad biológica (> 30%), en el medio de cultivo de dmsó al 10%, con porcentajes de inhibición del crecimiento del parásito superiores al 80% (véase figura 5.31) incluso en la concentración más baja de complejo ensayada y que es muy superior a la que presentan los ligandos que los constituyen. Los complejos más activos son: *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**), [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(tn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

(55) y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (57). Por otro lado la actividad de los complejos en medio acuoso es en todos los casos muy baja.



**Figura 5.31.** Actividad biológica de los complejo de Pt(II) y Pd(II), frente al parásito phytomonas. Aparecen recogidos los valores de inhibición del crecimiento celular a las 72 horas, en los medios de cultivo de dmso al 10% y H<sub>2</sub>O.

Con objeto de determinar el efecto del disolvente (dmso al 10%), ya que éste podía competir con el ligando Hmtpo desplazandolo en el complejo, y que por tanto fuera un producto de solvolisis del mismo el que presentara actividad, se ensayaron algunos de los complejos en un medio acuoso. Así, en el caso del complejo dimérico  $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\mu\text{-mtpo})_2\text{Pd}(\text{bpy})](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (67),

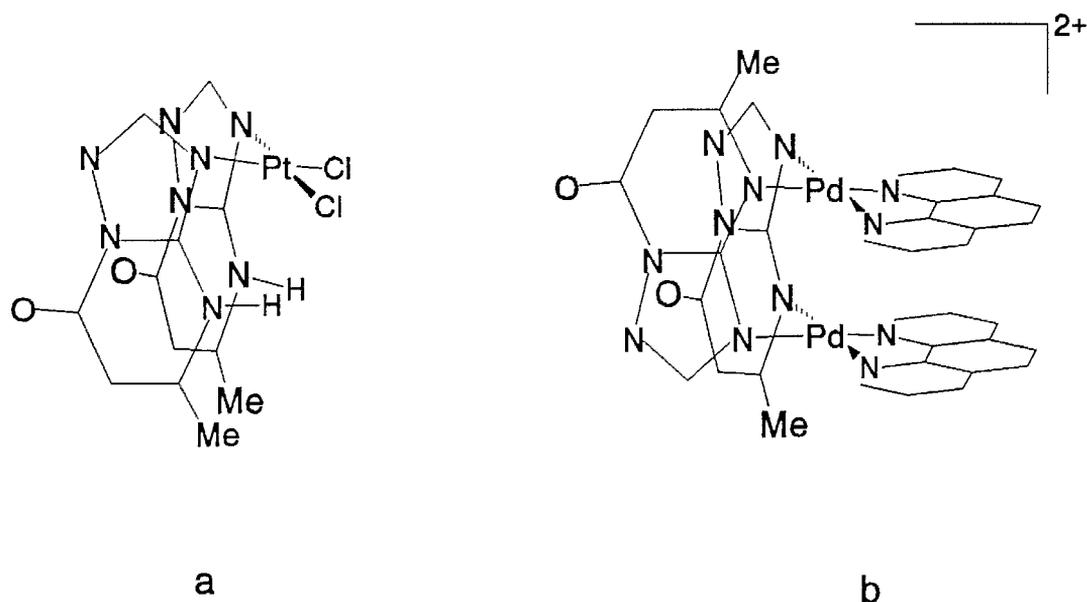
se ha observado que mientras que es extraordinariamente activo en el medio de cultivo de dmso (10%), presenta una actividad muy baja en medio acuoso. Igualmente, se trató de ver si el complejo de estructura similar al **cisplatino** (*cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**60**)) presentaba actividad en H<sub>2</sub>O, observándose en este caso que ésta era ligeramente superior a la que presenta en dmso, pero sin llegar a valores significativos quedando por debajo del 40% de inhibición del crecimiento del parásito.

La característica común en los complejos que han resultado activos, es el presentar el ion Pd(II) en su composición. Este comportamiento se podría explicar si en el caso de los complejos *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**), [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(tn)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (**55**) y [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (**57**) durante el proceso de solvolisis se formaran especies monoméricas más reactivas. Los complejos que presentan en su composición los ligandos bpy y phen podrían comportarse como intercaladores, actuando quizás a nivel de DNA.

Es llamativo el hecho de la gran actividad que presentan los complejos *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (**67**) y [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (**57**) en dmso mientras que el complejo similar [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(bpy)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (**56**), presenta una actividad muy baja. La diferencia entre los dos complejos diméricos de Pd podría deberse a la mayor extensión del ligando phen, lo que lo hace más adecuado para que participe en procesos de intercalación. El distinto comportamiento que podría existir entre los complejos **56** (inactivo) y **67** (activo), podría ser achacable a diferencias en productos de solvolisis y en la labilidad de los mismos. Así, en el complejo heteronuclear sólo los enlaces Pd-N4 son susceptibles de labilizarse, para dar lugar a especies mononucleares del tipo [Pd(bpy)(dmso)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, mientras que en el caso del complejo dimérico de Pd **56** existen dos enlaces con diferente labilidad: Pd-N3 y Pd-N4 que podrían dar lugar a otro tipo de especies tales como [Pd(bpy)(mtpo)(dmso)]<sup>+</sup>, que presentasen menor actividad.

#### 5.4.2. Citotoxicidad frente a líneas celulares humanas cancerígenas

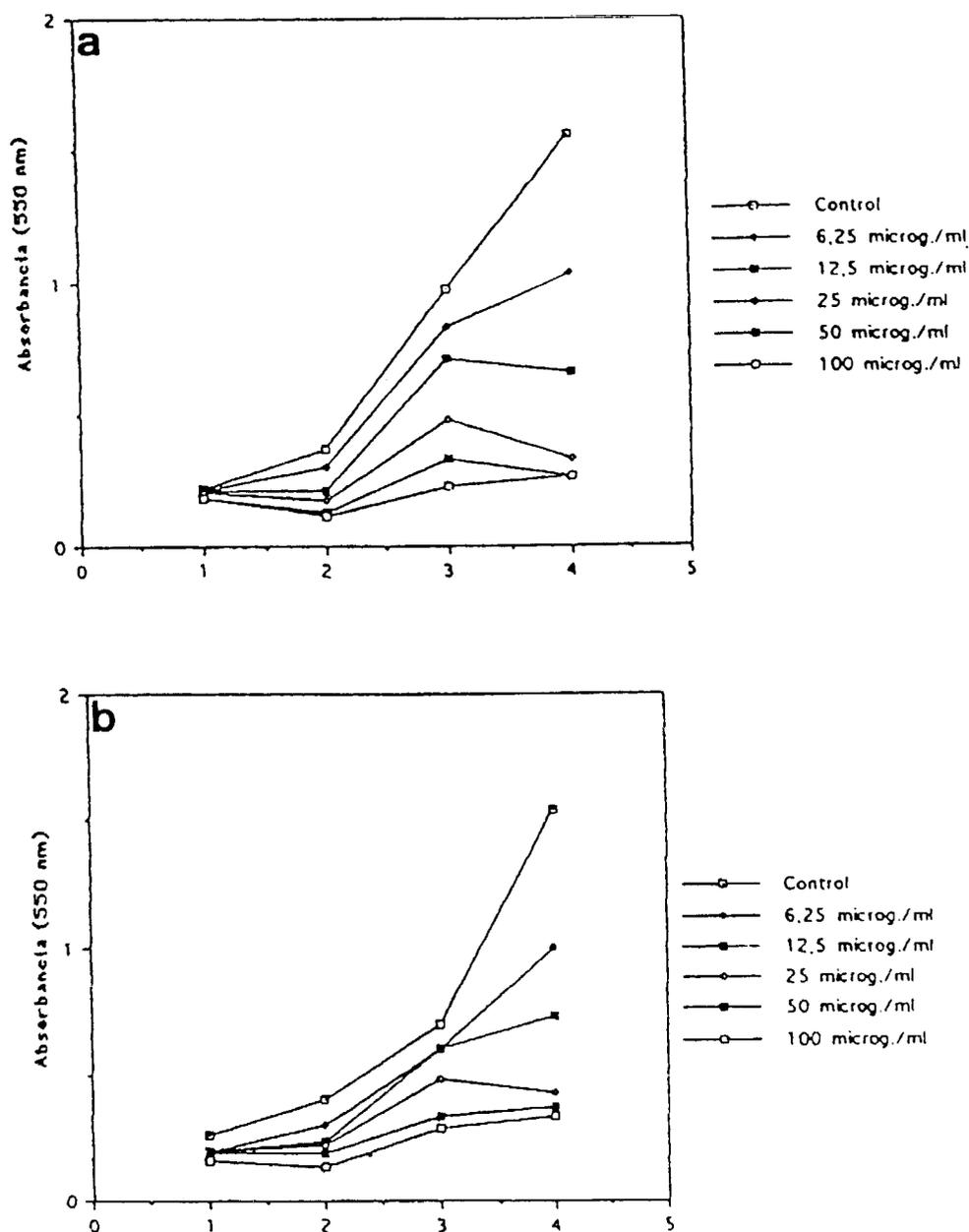
Ha sido posible realizar, el ensayo de citotoxicidad de los complejos *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**60**) y [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**57**) (véase figura 5.32) frente a la líneas celulares humanas de cáncer de mama (MDA/MB-231) y colon (HT-29) ambos agresivos y malignos.



**Figura 5.32** Estructura molecular de los complejos ensayados *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**60**) (a) y [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpo)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**57**) (b).

Como se ha indicado en el capítulo 2, el método empleado se basa en estudiar la acción del fármaco sobre el metabolismo celular por medio de un ensayo colorimétrico.

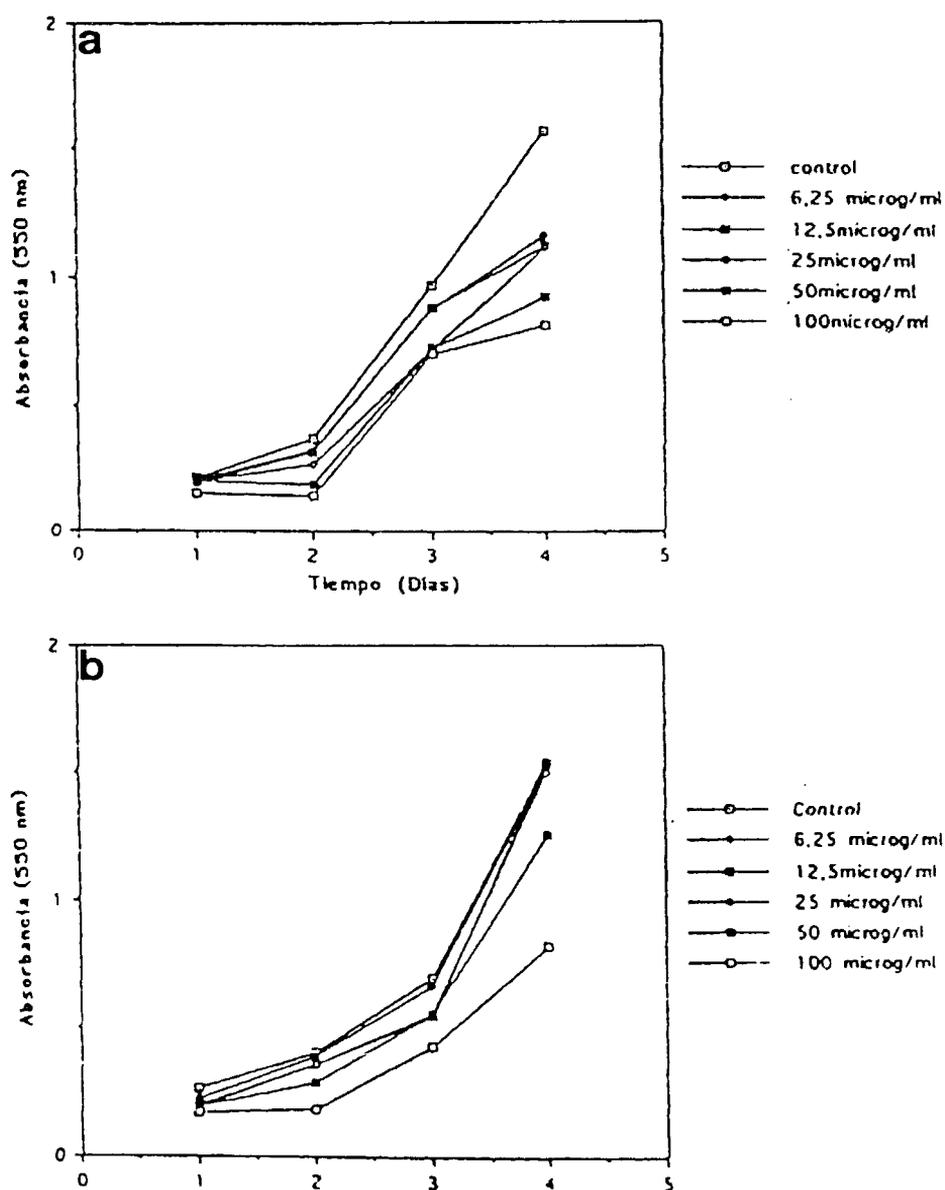
Los resultados muestran que las células control se multiplican de una manera exponencial (véanse figuras 5.33 y 5.34) mientras que, tanto el complejo de platino como el dimérico de Pd presentan un efecto citotóxico muy marcado frente a las dos líneas celulares ensayadas. Así, al aumentar la concentración de los complejos en los cultivos disminuye la pendiente de crecimiento celular (véanse figuras 5.33 y 5.34).



**Figura 5.33.** Influencia del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$  (57) sobre el crecimiento celular de las líneas celulares MDA/MB-231 (a) y HT-29 (b).

La figura 5.33 muestra los efectos que produce la adición del complejo de paladio a los dos cultivos celulares, viéndose que la adición de éste provoca una gran dispersión de las curvas de crecimiento para las concentraciones de complejo ensayadas. Este resultado indica la gran efectividad de este complejo para detener el crecimiento celular.

La figura 5.34 muestra los efectos del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (60) sobre el crecimiento celular. El complejo presenta también una importante acción citotóxica aunque de efectos menos acusados que la del complejo de Pd. Así, con la excepción de la acción ejercida a concentraciones elevadas de complejo, el haz de curvas no difiere apenas del control, especialmente en el caso del tumor de colon HT-29, menos proliferativo que el de mama.



**Figura 5.34.** Influencia del complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (60) sobre el crecimiento celular de las líneas celulares MDA/MB-231 (a) y HT-29 (b).

La obtención de un porcentaje de inhibición del crecimiento similar sólo se obtiene para dosis mayores de complejo de Pt que de Pd (véase tabla 5.23):

**Tabla 5.23.** % de inhibición del crecimiento celular para los complejos de Pt y Pd.

| Tumor      | %Inhib. | Pt ( $\mu\text{g/ml}$ ) | Pd ( $\mu\text{g/ml}$ ) |
|------------|---------|-------------------------|-------------------------|
| MDA-MB-231 | 25      | 25                      | 6.25                    |
|            | 35      | 40                      | 6.25                    |
| HT-29      | 25      | 50                      | 6.25                    |
|            | 35      | 75                      | 6.25                    |

Así, se puede concluir que el complejo de Pd es más citotóxico en ambas líneas celulares y en las condiciones elegidas.

Un resultado de interés procede de la evaluación de la sensibilidad de las dos líneas celulares frente al complejo de Pd. Esta evaluación se realiza mediante el uso del índice  $ID_{50}$  (concentración de droga requerida para producir un 50% de inhibición del crecimiento celular) (véase figura 5.35). Del estudio de las gráficas se observa que el  $ID_{50}$  disminuye con el tiempo, ya que el tiempo de exposición al complejo es mayor, y por tanto se requieren menores concentraciones de complejo capaces de producir un 50% de inhibición celular. También es de destacar que las células resultan más afectadas cuanto mayor es su capacidad proliferativa. Así, la línea celular de crecimiento más rápido MDA resulta más afectada por el complejo de Pd. Este hecho confirma que el complejo de Pd no resulta sólo citotóxico sino que también posee carácter antineoplásico (citotoxicidad mayor en las líneas celulares más proliferativas).

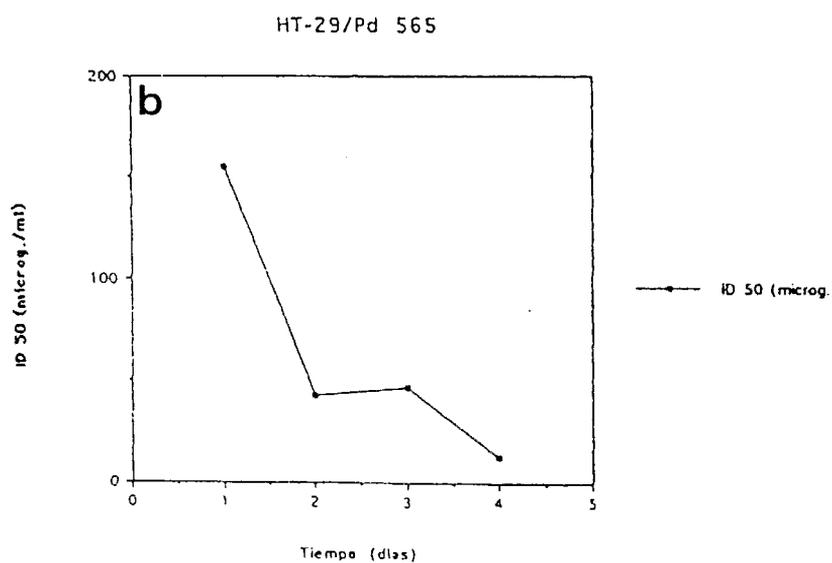
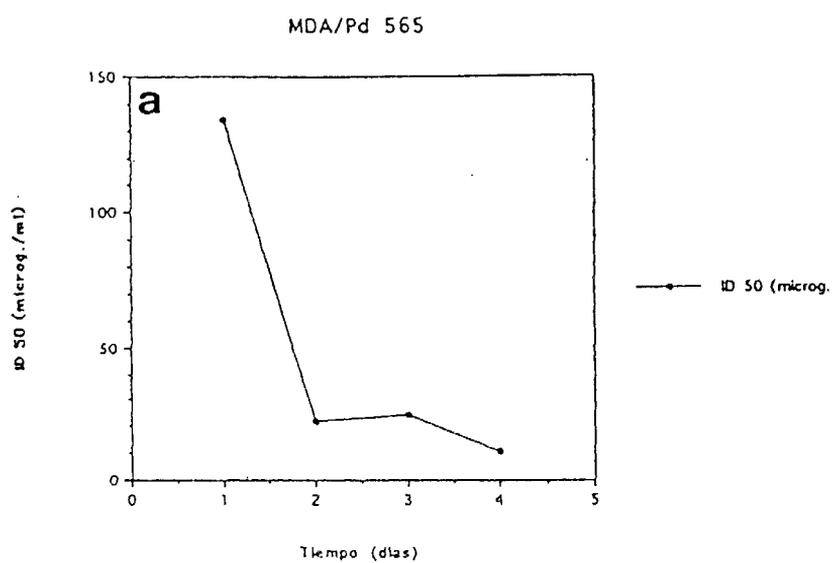


Figura 5.35. ID<sub>50</sub> del complejo en función del tiempo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$  (57) sobre el crecimiento celular de las líneas celulares MDA/MB-231 (a) y HT-29 (b).

Con respecto a los mecanismos de acción de estos complejos, estos son más difíciles de proponer. En el caso del complejo del tipo **cisplatino**, *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>] (**60**) ha sido ensayada su reactividad frente a las nucleobases modelo 1-MeC y 9-EtGH, viéndose que reacciona con la segunda para dar un complejo de entrecruzamiento con el DNA, pudiéndose así justificar su acción. También la no muy acusada actividad de este complejo podría justificarse por la baja reactividad que muestra frente a la 9-EtGH, necesitándose más de 9 días para completar la reacción.

En el caso del complejo de Pd podría ser que éste interaccionase a nivel de DNA, bien intercalándose él o uno de sus productos de solvolisis o interaccionando de forma iónica con la molécula de DNA.

A la vista de los resultados, sería necesario sobre todo en el caso del complejo dimérico de Pd, realizar ensayos "in vivo" para poder confirmar su posible comportamiento como neoplásico. Este objetivo se espera llevar a cabo en un futuro cercano. Asimismo, en estos momentos se están realizando ensayos "in vitro" con el resto de los complejos.



## 5.5. Bibliografía

1. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

2. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

3. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

4. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

5. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

6. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

7. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

8. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

9. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

10. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

11. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

12. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

13. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

14. *El mundo de los animales*. (2000). Editorial Espasa Calpe.

## 5.5. BIBLIOGRAFÍA

**5.5. BIBLIOGRAFÍA**

1. Lippert, B. *Biometals* **1992**, *5*, 195.
2. Cust, R.; Schonenberger, H.; Kritzenberger, J.; Range, K.J.; Klement, U. and Burgemeister, T. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5939.
3. Rosenberg, B.; van Camp, L.; Trosko, J.F. and Mansour, V.H. *Nature*, **1969**, *222*, 385.
4. Giandomenico, C.M.; Abrams, M.J.; Murrer, B.A.; Vollano, J.F.; Rheinheimer, M.I., Wyer, S.B., Bossard, G. E. and Higgings III, J.D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1015.
5. Appleton, T.G.; Hall, J.R. Ralph, S.F. and Thompson, C.S.M. *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1495.
6. Takahara, P.M.; Rosenzweig, A.C.; Frederick, C.A. and Lippard, S.J., *Nature*, **1995**, *377*, 649.
- 7.a) Schreiber, A.; Hillgeris, E.C.; Lippert, B. *Z. Naturforsch* **1993**, *48b*, 1603.  
b) Lippert, B.; Schöllhorn, H. and Thewalt, U. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 723.
8. Kong, P.C. and Rochon, F.D. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 536.
9. Engelter, C. y Thornton, D.A. *Transition Met. Chem.* **1990**, *15*, 212.
10. Lippert, B., *Prog. in Inorg. Chem.*, Vol. 37, 1, Lippard, S.J. Ed., Willey Interscience, New York, **1989**.
11. Kurnakow. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1893**,*25*, 565.
12. Salas, J.M.; Rahmani, A.; Romero, M.A.; Quirós, M. and Tiekink, E.R.T. *J. Chem. Cryst.* **1994**, *24(10)*, 669.
13. Petering, D.H., Antholine, W.E., and Saryan, L.A., in "Drugs and The Pharmaceutical Sciences. *Anticancer and Interferon Agents. Synthesis and Properties.*", Marcel Dekker, Ed. Inc, New York, **1984**.
14. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
15. Huheey, J.E. "Inorganic Chemistry, principles of structure and reactivity". Harper. New York. **1978**.
16. Umakoshi, K; Kinoshita, I.; Ichimura, A. and Shumichiro, O. *Inorg. Chem.* **1987**,*26*, 3551.

17. a) Ratilla, E.M.A.; Scott, B.K.; Moxness, M.S. and Kostic, N.M. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918. b) Yip, H.K.; Che, C.M.; Zhen, Z.Y. and Mak, C.W. *J. Chem. Soc. Chem. Comm* **1992**, 1369. c) Faggiani, R.; Lippert, B.; Lock, C.J.L. and Speranzini, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1111.
18. a) Cotton, F.A.; Matusz, M.; Poli, R. and Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1144. b) Yao, C.L.; He, L.P.; Korp, J.D. and bear, J.L. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4389.
19. Haasnoot, J.G.; Favre, L.F.; Hinrichs, W. Reedijk, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 856.
20. Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P.; Molina, J.; El Bahraoui, J. and Faure, R. *J. Mol. Struct.* **1995**, *254*, 189.
21. Suggs, J.W.; Dube, M.J. and Nichols, M.J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, 307.
22. Engelking, H.; Karentzopoulos, S. Reusmann, G. and Krebs, B. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2355 y referencias citadas.
23. a) Sherman, S.E.; Gibson, D.; Wang, H.J.; Lippard, S.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7368. b) Barnham, K.J.; Bauer, C.J.; Djuran, M.I.; Mazid, M.A.; Rau, T. and Sadler, P.J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2826.
24. Frommer, G.; Mutikainen, I.; Pesch, F.J.; Hillgeris, E.C. Prenz, H. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2429.
25. Miller, R.G.; Stauffer, R.D.; Fahey, D.R.; Parnell, D.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1511
26. a) Albinati, A.; Pregosin, P.S. and Wombacher, F. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1812. b) Frommer, G.; Lianza, F.; Albinati, A. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2434.
27. a) Krumm, M.; Lippert, B.; Randaccio, L. and Zangrando, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5129 b) Krumm, M.; Zangrando, E.; Randaccio, L. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 700.
28. Krumm, M.; Zangrando, E.; Randaccio, L.; Menzer, S.; Danzmann, A.; Holthenrich, D. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2183.
29. Micklitz, W.; Riede, J. Huber, B.; Müller, G. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1979.
30. Lippert, B.; Schöllhorn, H. and Thewalt, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 525.

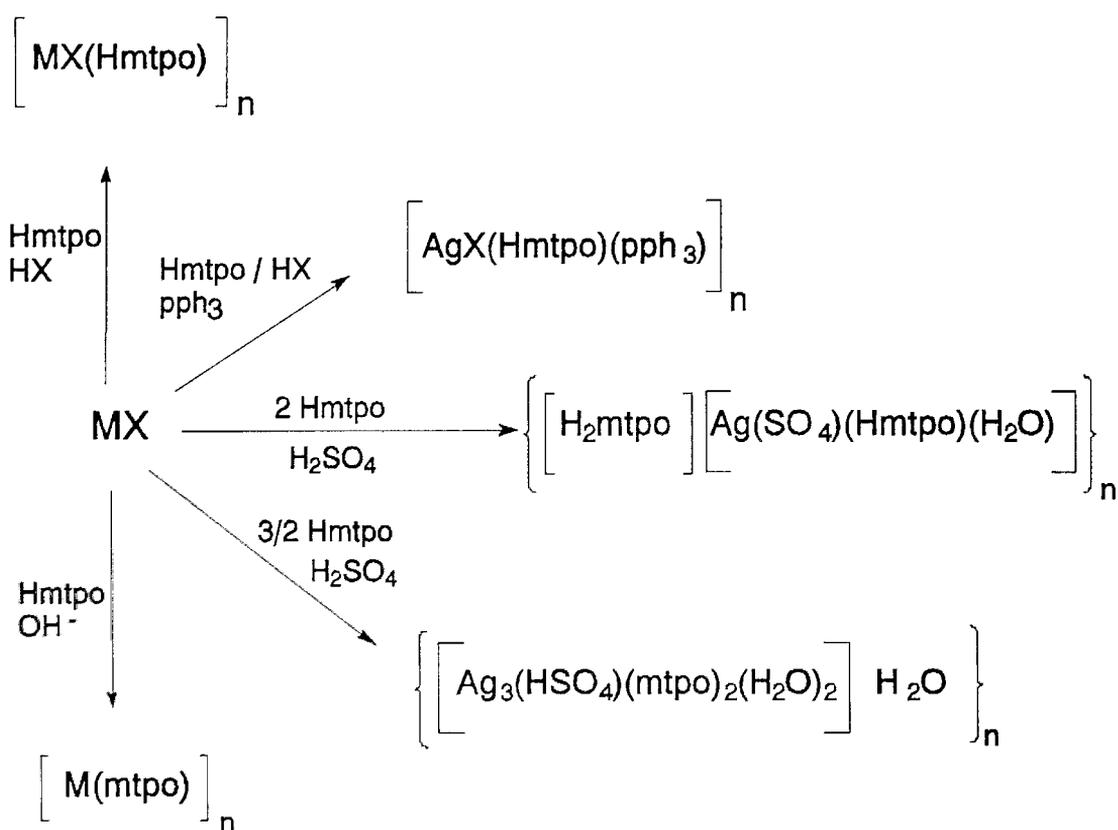
31. Müller, G.; Riede, J.; Beyerle-Pfnür, R. and Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7999.
32. Ambach, E. and Beck, W. *Z. Naturforsch.* **1985**, *48b*, 288.
33. a) Goodgame, D.M.L.; Rollins, R.W.; Skapski, A.C. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, L11. b) Goodgame, D.M.L.; Rollins, R.W.; Slawin, A.M.Z. Williams, D.J. Zard, P.W. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 91.
34. a) Schöllhorn, H.; Thewalt, U. and Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *93*, 19. b) Trötscher, G.; Micklitz, W.; Schöllhorn, H. Thewalt, U. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2541. c) Faggiani, R.; Lippert, B.; Lock, C.J.L. and Speranzini, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1111. d) Hollis, L.S. and Lippard, S.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1230.
35. a) Barton, J.K.; Rabinowitz, H.N.; Szalda, D.J. and Lippard, S.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2827. b) Matsumoto, K. and Fuwa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 897. c) Renn, O.; Albinati, A. Lippert, B. *Angew. Chem.* **1990**, *29*, 84.
36. Lippert, B. Schöllborn, H. and Thewalt, U. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1736.
37. Micklitz, W.; Müller, G.; Huber, B.; Riede, J.; Rashwan, F.; Heinze, J. and Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7084.
38. a) Gellert, R.W.; Fisher, B.E. and Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7812. b) Goodgame, D.M.L.; Rollins, R.W. and Lippert, B. *Polyhedron*, **1985**, *4*, 829. c) Goodgame, D.M.L.; Hitchman, M.A. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2191. d) Duckworth, D.M.; Goodgame, D.M.L.; Hitchman, M.A. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1823.
39. a) Schöllborn, H.; Raudaschl-Sieber, G.; Müller, G.; Thewalt, U. and Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5932-5937. b) Beyerle-Pfnür, R.; Brown, B.; Faggiani, R.; Lippert, B. and Lock, C.J.L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4001-4009. c) Orbell, J.D.; Wilkowski, K.; Castro, B.D.; Marzilli, L.G. and Kistenmacher, T.J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 813-821.
40. Rosenthal, M.R. *J. Chem. Education* **1973**, *50*, 331.
41. a) Faggiani, R.; Lippert, B.; Lock, C.J.L. and Speranzini, R.A. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3216. b) Inagaki, K. and Kidani, Y. *J. Inorg. Biochem.* **1979**, *11*, 39.
42. Reily, M.D. and Marzilli, L.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6785.
43. Micklitz, W., Sheldrick, W.S. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 211.

44. a) Sternglanz, H. and Bugg, C.E. *J. Cryst. and Mol. Struct.*, **1978**, *8*, 263.  
b) Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P. and Beauchamp, A.L. *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1874 y referencias citadas.
45. a) Britten, J.F.; Lippert, B.; Lock, C.J.L. and Pilon, P. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1936. b) Arpalahiti, J.; Sillampä, R.; and Mikola, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1499.
46. a) Rochon, F.D.; Morneau, A. and Melanson, R. *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 10. b) Macquet, J.P.; Cros, S. and Beauchamp, A., *J. Inorg. Biochem.*, **1985**, *25*, 197.
47. O'Halloran, T.V. and Lippard, S.J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1289.
48. a) Schuvachittanont, S. and van Eldick, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 895.  
b) Appleton, T.G.; Bedgood, D.R. and Hall, J.R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3834. c) Uchida, K.; Toyama, A.; Tamura, Y.; Sugimura, M.; Mitsumori, F.; Furukawa, Y.; Takeuchi, H. and Harada, I. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2067.
49. Saenger, W. *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer Verlag. New York. **1984**.
50. Voet, D. y Voet, J.G., "Bioquímica", Ediciones Omega, Barcelona, **1992**.
51. Sitlani, A.; Dupureur, C.M. and Barton, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12589 y referencias citadas.
52. a) Brun, A.M. and Harriman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10383. y referencias citadas. b) Hudson, B. Dupureur, C.M. and Barton, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9379. y referencias citadas.
53. Lempers, E.M.; Ratilla, E.M.A.; Suh, M. and Kostic, N.M. in Book of Abstracts, Division of Inorg. Chem., Am. Chem. Soc. National Meeting, no. 362.
54. Krumm, M.; Mutikainen, I. and Lippert, B. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 884.

**6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS DE Ag(I) y Cu(I) CON EL LIGANDO Hmtpo.**

## **6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPLEJOS DE Ag(I) y Cu(I) CON EL LIGANDO Hmtpo.**

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la capacidad complejante del ligando Hmtpo frente a los iones Cu(I), Ag(I). Con objeto de facilitar el seguimiento de la exposición de resultados a continuación se presenta un esquema que resume la síntesis de éstos complejos.



M = Cu(I), Ag(I)

X = (SO<sub>4</sub>)/2 , NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>, Cl, Br,

**Esquema 6.I.** Procedimiento general de síntesis de los complejos de Cu(I) y Ag(I), con el ligando Hmtpo.

## Introducción

Como se indicó en la introducción de esta memoria el interés por el estudio de los compuestos triazolopirimidínicos y en concreto por el derivado 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina surgió por la gran capacidad estabilizante de emulsiones fotográficas que presenta este compuesto<sup>1</sup>. Una explicación que se ha dado a este comportamiento es la gran insolubilidad que presentan los complejos de Ag(I) formados con el ligando Hmtpo ( $pK_{ps} = 9.7$ , en el caso del complejo  $\{[Ag(\mu_3\text{-mtpo})]_2\}_n$ )<sup>2</sup>, junto a la estabilidad de las especies formadas como resultado de la actuación del ligando mtpo en forma multidentada con la posible participación en la coordinación de los grupos donores N3, N4, N1 y O7.<sup>2,3</sup>

Igualmente, en dicha introducción se hacía notar la analogía que presenta la molécula de Hmtpo con la hipoxantina, pudiendo considerarse la primera mimética de la segunda y en general los compuestos triazolopirimidínicos análogos de las bases púricas. Es por ello, que este tipo de compuestos son utilizados como modelos, en el estudio de las interacciones de los iones metálicos con la macromolécula de DNA y sus constituyentes las nucleobases. Concretamente, la interacción de los iones Ag(I) con el DNA ha recibido una gran atención por diversos autores, debido a la gran estabilidad que presentan los complejos resultantes<sup>4</sup>.

Asimismo, es de destacar el papel que juegan las interacciones por enlaces de hidrógeno en la estabilización de estructuras complejas formadas por las nucleobases, tanto en las macromoléculas de DNA y RNA (formación de pares de bases de tipo Watson-Crick y Hoogsteen), así como, las que

forman éstas en disolución (p.ej. cuartetos de guanina o asociaciones poliméricas de nucleobases), y en procesos de reconocimiento molecular de las mismas<sup>5</sup>. Dada la tendencia del ion Ag(I) a presentar una geometría de coordinación lineal, algunos autores han estudiado el efecto que produce la sustitución de los enlaces de hidrógeno por iones Ag(I) en la macromolécula de DNA, lo que parece dar lugar a la unión selectiva de este ion a las regiones ricas en G-C, formando pares de bases modificados por metalación, bien de tipo Watson-Crick o Hoogsteen, sin que se produzca la rotura de la helicidad ni apertura de la doble cadena de DNA<sup>4</sup>. Posteriormente este tipo de interacción ha sido estudiado por medio de nucleobases modelo inicialmente en sistemas binarios Ag-nucleobase<sup>6</sup> y más recientemente en sistemas ternarios (nucleobase1-Ag-nucleobase2) más cercanos a la realidad.<sup>7</sup>

Por otro lado, nuestro grupo de investigación viene interesándose en la elucidación de la naturaleza de la interacción Metal-Metal en complejos dinucleares de metales con configuración cerrada  $d^{10}$  y que presenten distancias M-M cortas. Así, el estudio teórico por orbitales moleculares de tipo *ab initio*, llevado a cabo sobre el complejo dimérico  $[\text{Ag}(\text{dntp})(\text{NO}_3)]_2$  (donde  $\text{dntp} = 5,7$ -dimetil-[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina) que presenta una distancia Ag-Ag de  $3.058(1) \text{ \AA}$  y sobre el complejo modelo  $[\text{Ag}(\text{NHCHNH})]_2$ , ha puesto de manifiesto la existencia de una interacción atractiva entre ambos centros metálicos<sup>8</sup>, entrando en controversia con la tesis establecida por Cotton y col. que afirmaban la no existencia de una contribución neta de enlace Ag-Ag en este tipo de complejos y que los átomos sólo se sitúan a corta distancia como resultado de las restricciones geométricas impuestas por los ligandos<sup>9</sup>, mientras que otros autores concluyen que en el caso de complejos similares de Cu(I) esta interacción es incluso repulsiva<sup>10</sup>.

En este capítulo de la memoria mostramos los resultados obtenidos en el estudio de la coordinación del ligando Hmtpo frente a los iones con configuración cerrada  $d^{10}$ , Cu(I) y Ag(I) siendo posible en principio, esperar un tipo de coordinación bidentada en el ligando vía N3, N4, de forma similar a la

que presentan los complejos dinucleares de Pt(II) y Pd(II) descritos en el capítulo anterior y por consiguiente la posibilidad de contacto metal-metal, de forma que se pudiera continuar con los estudios de interacción M-M. Este tipo de coordinación ha sido posible establecerlo en el caso del complejo  $\{[Ag_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ , mientras que en el resto de los compuestos descritos se han obtenido complejos poliméricos, como resultado de la coordinación bidentada puente vía N1, N3 de este ligando.

### 6.1. COMPLEJOS POLIMÉRICOS TIPO $[MX(\mu\text{-Hmtpo})]_n$ Y $[AgX(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$

La reacción entre  $\text{CuX}_2$  (donde  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) y el ligando Hmtpo en medio ácido y atmósfera reductora de  $\text{SO}_2$  da lugar a la formación de complejos poliméricos del tipo  $\{[Cu(\mu\text{-X})(\mu\text{-Hmtpo})]_2\}_n$ . De forma similar las sales  $\text{AgX}$  (donde  $X = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) dan lugar en medio ácido por reacción con el ligando Hmtpo a complejos poliméricos del tipo  $[AgX(\mu\text{-Hmtpo})]_n$ . Asimismo, la reacción de  $\text{AgX}$  (donde  $X = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) con el ligando Hmtpo y en presencia de  $\text{pph}_3$ , da lugar a la formación de complejos poliméricos del tipo  $[AgX(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (donde  $X = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ).

#### *Descripción de la estructura del complejo $\{[Cu(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hmtpo})]_2\}_n$ (36)*

En las tablas 6.1 y 6.2 se encuentran recogidos, respectivamente, los datos cristalográficos más relevantes y una selección de ángulos y distancias de enlace para el complejo  $\{[Cu(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hmtpo})]_2\}_n$  (36).

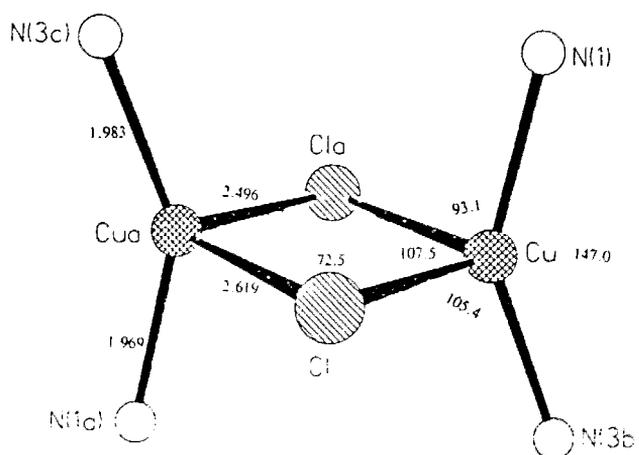
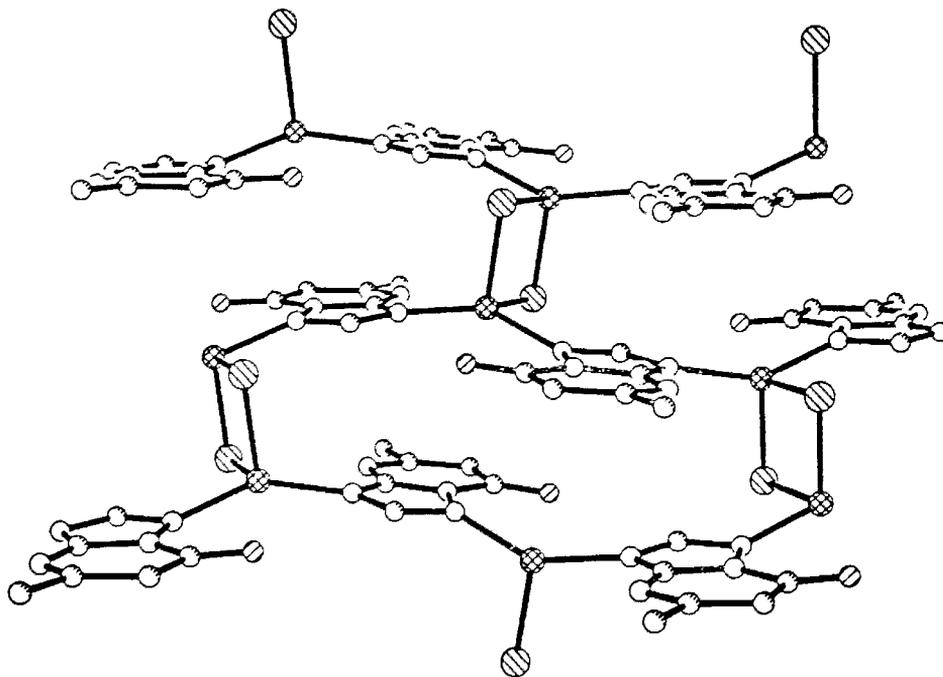


Figura 6.1. Entorno de los átomos de Cu y empaquetamiento cristalino del complejo  $\{[Cu(\mu-Cl)(\mu-Hmtpo)]_2\}_n$  (36).

Como se aprecia en la figura 6.1, este complejo presenta una estructura polimérica bidimensional, como resultado de la actuación del ligando Hmtpo en forma bidentada puente vía N1, N3 y puente de los iones Cl<sup>-</sup>. Este tipo de coordinación da lugar a que el átomo de cobre presente a su alrededor una geometría tetraédrica distorsionada, constituida por dos átomos de nitrógeno procedentes del ligando Hmtpo y dos átomos de Cl. La actuación puente de los ligandos Cl hace que los átomos de Cu formen entidades dimericas del tipo CuN<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub>CuN<sub>2</sub>, haciendo que los dos átomos de Cu se sitúen a 3.026 Å. Las distancias Cu-N y Cu-Cl son del orden de las encontradas en otros complejos que presentan entorno similar<sup>11</sup>.

No es posible obtener conclusiones acerca de la geometría de los ligandos debido a la baja calidad de los datos cristalográficos.

**Tabla 6.1.** Datos cristalográficos para  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hmtpo})_2]_n\}$  (36).

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Fórmula empírica.     | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OCICu |
| Peso fórmula.         | 249.1  |
| Sistema cristalino.   | Monoclínico  |
| Grupo espacial.       | P2 <sub>1</sub> /c                                 |
| a =                   | 8.422(2) Å   |
| b =                   | 11.536(2) Å  |
| c =                   | 8.480(5) Å   |
| β =                   | 97.97(3)°  |
| V =                   | 815.9(5) Å <sup>3</sup>                            |
| Z =                   | 4  |
| D <sub>c</sub> =      | 2.029 g/cm <sup>3</sup>                            |
| Dimens. del cristal.  | 0.05 x 0.20 x 0.25 mm                              |
| λ <sub>MoKα</sub> =   | 0.71073 Å  |
| μ <sub>MoKα</sub> =   | 3.06 mm <sup>-1</sup>                              |
| F(000) =              | 496  |
| R <sub>w</sub> =      | 10.3%  |
| R =                   | 8.9%   |
| Refl. independientes. | 2353   |
| Refl. observadas.     | 625 (F > 4σ(F))                                    |

**Tabla 6.2.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-Hmtpo})]_2\}_n$  (**36**).

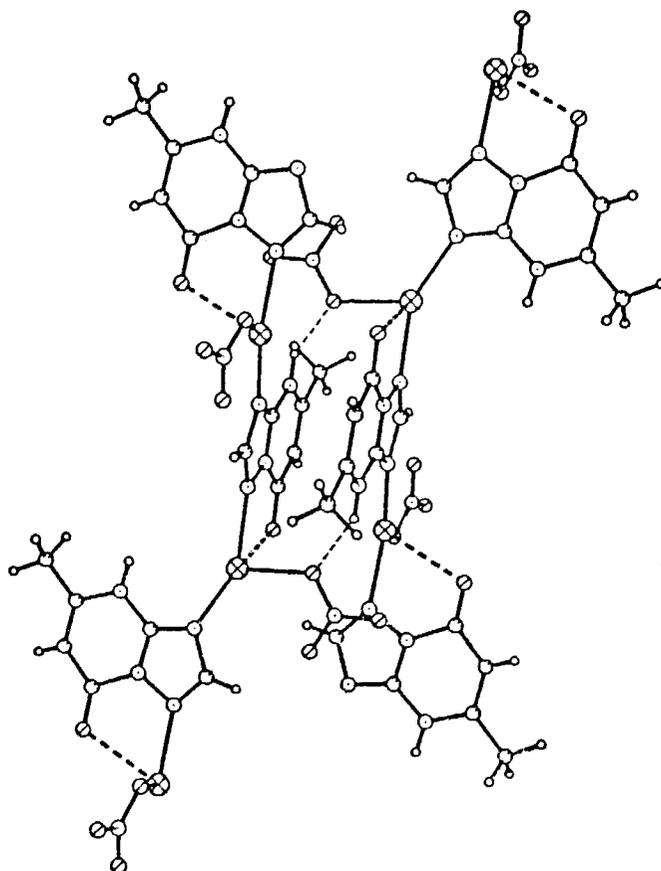
|            |          | Distancias de enlace |          |
|------------|----------|----------------------|----------|
| Cu-Cl      | 2.495(8) | Cu-N1''              | 1.98(2)  |
| Cu-Cl'     | 2.620(8) | Cu-Cu'               | 3.026(5) |
| Cu-N1      | 1.97(2)  |                      |          |
|            |          | Ángulos de enlace    |          |
| Cl-Cu-N1   | 97.8     | N3''-Cu-Cl'          | 101.8(6) |
| N1-Cu-N3'' | 147(1)   | Cl-Cu-Cl'            | 107.5(2) |
| N1-Cu-Cl'  | 93.1(6)  | Cu-Cl-Cu'            | 72.5(2)  |
| N3''-Cu-Cl | 105.3(6) |                      |          |

Relaciones de simetría, ' = -x, -y, -z; '' = -x, 0.5 + y, 0.5 - z.

### *Descripción de la estructura del complejo $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\mu\text{-Hmtpo})]_n$ (**47**)*

En las tablas 6.3 y 6.4 se encuentran recogidos los datos cristalográficos más relevantes y una selección de ángulos y distancias de enlace, respectivamente, para el complejo  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**47**).

En la figura 6.2 se muestra la estructura polimérica que presenta el complejo  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**47**). El modo de actuación del ligando es el mismo que en el caso anterior, bidentado puente vía N1, N3 lo que da lugar en este caso a una estructura polimérica monodimensional. Los átomos de plata presentan un entorno trigonal bastante distorsionado formado por dos átomos de nitrógeno procedentes del ligando Hmtpo y un átomo de oxígeno del grupo nitrato que actúa en forma monodentada. Además, existe un contacto a más larga distancia con el grupo carbonilo del ligando Hmtpo ( $d_{\text{Ag-O}7} = 2.691(9)$  Å). Las distancias Ag-N y Ag-O son normales y del orden a las encontradas en otros complejos de Ag(I) con entorno similar<sup>7, 12</sup>.



**Figura 6.2.** Representación del empaquetamiento cristalino en la estructura del complejo  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (47).

La geometría del ligando apenas si se modifica con respecto a la que presenta el ligando libre Hmtpo en la estructura del complejo  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (53) descrito en esta memoria; la molécula es plana (desviación media fuera del plano de  $0.12\text{\AA}$ ), sólo siendo destacable la apertura del ángulo N8-N1-N3 en  $1.8^\circ$ , tras la coordinación del átomo N1 al ion Ag(I).

El empaquetamiento cristalino en esta estructura se estabiliza por la formación de enlaces de hidrógeno (véase tabla 6.4) e interacciones de stacking entre los ligandos (distancia entre planos de ligandos de  $3.10\text{\AA}$ ).

Este modo de actuación del ligando Hmtpo en forma bidentada puente vía N1, N3 es coherente con los cálculos de OOMM realizados sobre la molécula de Hmtpo (véase capítulo 3). Estos indican que el orbital ocupado de mayor energía con simetría  $\sigma$  ( $\psi_{26}$ ) se encuentra localizado fundamentalmente sobre dichos átomos, con una mayor contribución de N3, aunque también es de destacar la participación del orbital  $\sigma$  ( $\psi_{24}$ ) inmediato predecesor en energía el cual presenta una mayor contribución del átomo N1. Dada la tendencia que presenta el ion Ag(I) por la geometría lineal, y en menor medida del ion Cu(I), se favorece en estos casos la formación de complejos poliméricos, por el modo de coordinación del ligando Hmtpo via N1 y N3.

**Tabla 6.3.** Datos cristalográficos para  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (47).

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Fórmula empírica.              | $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_5\text{O}_4\text{Ag}$ |
| Peso fórmula                   | 320.0   |
| Sistema cristalino             | Monoclínico   |
| Grupo espacial                 | $\text{P2}_1/\text{n}$                              |
| a =                            | 12.205(4) Å   |
| b =                            | 8.269(3) Å  |
| c =                            | 9.858(3) Å  |
| $\beta$ =                      | 109.03(3)°  |
| V =                            | 940.5(9) Å <sup>3</sup>                             |
| Z =                            | 4   |
| $D_o$ =                        | 2.33 g/cm <sup>3</sup>                              |
| $D_c$ =                        | 2.26 g/cm <sup>3</sup>                              |
| Dimens. del cristal            | 0.08 x 0.08 x 0.3 mm                                |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073 Å   |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 2.1 mm <sup>-1</sup>                                |
| F(000) =                       | 624   |
| Rw =                           | 5.4%  |
| R =                            | 5.4%  |
| Refl. independientes           | 3060  |
| Refl. observadas               | 960 ( $F^2 > 2.5\sigma(F^2)$ )                      |

**Tabla 6.4.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**47**).

| Distancias de enlace              |          |                       |          |
|-----------------------------------|----------|-----------------------|----------|
| Ag-N1                             | 2.253(8) | Ag-O7                 | 2.691(9) |
| Ag-N3 <sup>1</sup>                | 2.154(8) | Ag-O1                 | 2.412(9) |
| N-O1                              | 1.28(1)  | N-O2                  | 1.23(1)  |
| N-O3                              | 1.25(1)  |                       |          |
| Ángulos de enlace                 |          |                       |          |
| N3 <sup>i</sup> -Ag-N1            | 150.8(3) | O1-Ag-N1              | 82.3(3)  |
| O7-Ag-N1                          | 70.1(3)  | O1-Ag-N3 <sup>i</sup> | 126.6(3) |
| O7-Ag-N3 <sup>i</sup>             | 105.3(3) | O1-Ag-O7              | 98.9(3)  |
| Posibles enlaces de hidrógeno (Å) |          |                       |          |
| N4-O1 <sup>ii</sup>               | 2.760    |                       |          |

Relaciones de simetría, i =  $x-0.5$ ;  $-y+0.5$ ;  $z-0.5$ ; ii =  $-x+1$ ,  $-y$ ,  $-z+1$

### *Descripción de la estructura del complejo $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$ (**50**)*

En las tablas 6.5 y 6.6 se encuentran recogidos respectivamente, los datos cristalográficos más relevantes y una selección de ángulos y distancias de enlace en la estructura cristalina del complejo  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**50**).

La estructura cristalina de este complejo está constituida por una cadena polimérica como resultado de la actuación del ligando Hmtpo en forma bidentada puente vía N1, N3 (véase figura 6.3). El entorno de coordinación del átomo de Ag se encuentra formado por dos átomos de N procedentes del ligando Hmtpo, un átomo de P y otro de O procedentes de la molécula de  $\text{pph}_3$  y el grupo perclorato, respectivamente.

Es de destacar el efecto que provoca la inserción de un ligando voluminoso como la trifenilfosfina en el complejo, que disminuye la tendencia a la formación de complejos poliméricos del ligando Hmtpo con el ion Ag(I). Así, si comparamos la estructura cristalina de este complejo con la que presenta el complejo  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**47**) descrito previamente, se aprecia

un debilitamiento del enlace Ag-N1, aumentando la longitud de este en 0.35 Å. Por otro lado la distancia Ag-N3 es sólo ligeramente mayor a la que presenta el complejo  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (47). Las distancias Ag-N y Ag-P son normales y dentro del rango de las encontradas en otros complejos con entorno similar<sup>13</sup>.

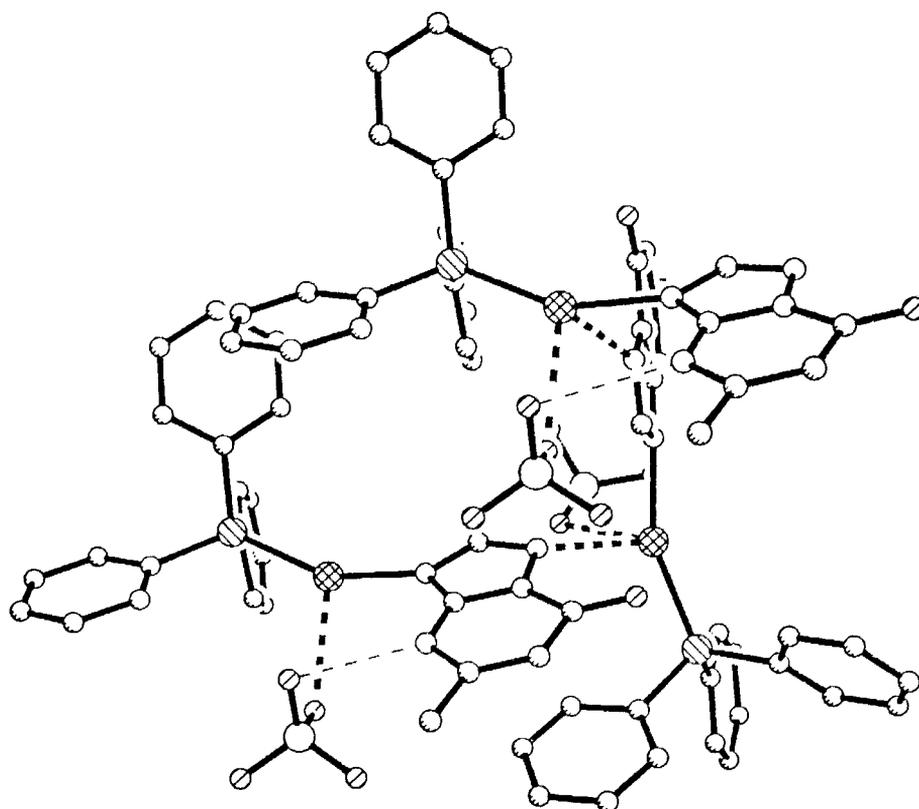


Figura 6.3. Estructura cristalina del complejo  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (50).

La interacción del ion metálico con el oxígeno O4 del grupo  $\text{ClO}_4^-$ , debe ser muy pequeña, ya que esta no tiene ningun efecto sobre la distancia Cl-O4, sin embargo parece afectarse considerablemente la distancia Cl-O1 como resultado del enlace de hidrógeno entre el grupo donador N4 y el grupo O1 del grupo perclorato (véase tabla 6.6).

La geometría del ligando Hmtpo, es normal no existiendo diferencias apreciables con respecto a la que presenta el ligando libre en la estructura del complejo  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**53**) descrito en esta memoria.

Tabla 6.5. Datos cristalográficos para  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**50**).

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Fórmula empírica.              | $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_5\text{PClAg}$ |
| Peso fórmula.                  | 619.7  |
| Sistema cristalino.            | Monoclínico  |
| Grupo espacial.                | $P2_1/c$   |
| a =                            | 16.489(3) Å  |
| b =                            | 8.064(2) Å   |
| c =                            | 25.462(8) Å  |
| $\beta$ =                      | 132.92(2)°   |
| V =                            | 2479(2) Å <sup>3</sup>                                       |
| Z =                            | 4  |
| $D_c$ =                        | 1.661 g/cm <sup>3</sup>                                      |
| Dimens. del cristal.           | 0.35 x 0.50 x 0.50 mm  |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073 Å  |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 1.01 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000) =                       | 1252   |
| Rw =                           | 3.1%   |
| R =                            | 3.1%   |
| Refl. independientes.          | 7222   |
| Refl. observadas.              | 5685 ( $F > 3.0\sigma(F)$ )                                  |

Tabla 6.6. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en  $[\text{AgClO}_4(\text{Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**50**).

| Distancias de enlace          |           |           |          |
|-------------------------------|-----------|-----------|----------|
| Ag-P                          | 2.3603(7) | Ag-N1'    | 2.597(2) |
| Ag-N3                         | 2.217(2)  | Ag-O4     | 2.728(3) |
| Cl-O1                         | 1.451(3)  | Cl-O2     | 1.419(3) |
| Cl-O3                         | 1.395(3)  | Cl-O4     | 1.380(2) |
| Ángulos de enlace             |           |           |          |
| P-Ag-N3                       | 154.81(6) | N3-Ag-N1' | 82.7(1)  |
| P-Ag-N1'                      | 108.22(6) | N3-Ag-O4  | 96.8(1)  |
| P-Ag-O4                       | 107.82(7) | O4-Ag-N1' | 75.9(1)  |
| Posibles enlaces de hidrógeno |           |           |          |
| N4-O1                         | 2.864     |           |          |

Los átomos notados con una prima se encuentran relacionados con la operación de simetría -x, y-0.5, -z+0.5

### *Análisis termogravimétrico*

Del estudio de las curvas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido de este grupo de complejos se deduce que los complejos  $[\text{CuX}(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (donde  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) son estables térmicamente hasta una temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , a la cual comienza la descomposición pirolítica, completándose esta a  $720^\circ\text{C}$ . Se obtiene  $\text{CuO}$  como residuo final.

Los complejos  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**46**),  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**47**) son estables térmicamente hasta una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , respectivamente. Posteriormente, comienza la descomposición pirolítica de forma violenta en ambos casos (típica de los compuestos que presentan estos aniones y materia orgánica en su composición), llegando a perderse casi toda la muestra en el primer caso, mientras en el segundo la descomposición pirolítica continúa hasta la temperatura de  $525^\circ\text{C}$ . En el primer caso el residuo de  $\text{Ag}$  metálica, es siempre mucho menor al esperado debido a la descomposición violenta que presenta. En el nitrato complejo sin embargo, ya que la descomposición es menos violenta el residuo de  $\text{Ag}^\circ$  coincide muy bien con el esperado.

Los complejos  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**50**) y  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**51**) presentan un comportamiento térmico similar a los anteriormente descritos. Así, el perclorato complejo es estable térmicamente hasta una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , comenzando de forma violenta la descomposición pirolítica del mismo, que se completa a  $700^\circ\text{C}$ , obteniéndose por esta razón un residuo de  $\text{Ag}^\circ$  menor al esperado. En el caso del nitrato complejo, la descomposición pirolítica comienza bruscamente a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$  en que se eliminan los grupos nitrato en forma de óxidos de nitrógeno (pérdida experimental,  $-9.6\%$  y calculada para  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $-9.3\%$ ), lo que se traduce en un efecto exotérmico agudo en el diagrama de calorimetría diferencial de barrido. Posteriormente comienza la descomposición pirolítica de los ligandos, completándose ésta a la temperatura de  $800^\circ\text{C}$ .

*Espectroscopía IR*

Los espectros IR de este grupo de complejos son muy similares entre sí en la zona de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Las variaciones observadas son debidas a los modos de vibración de los distintos aniones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ClO}_4^-$ , y al ligando auxiliar  $\text{pph}_3$ . A modo de ejemplo en la figura 6.4 se muestra un montaje de los espectros IR de los complejos  $[\text{CuCl}(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (36),  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (50) y  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (51).

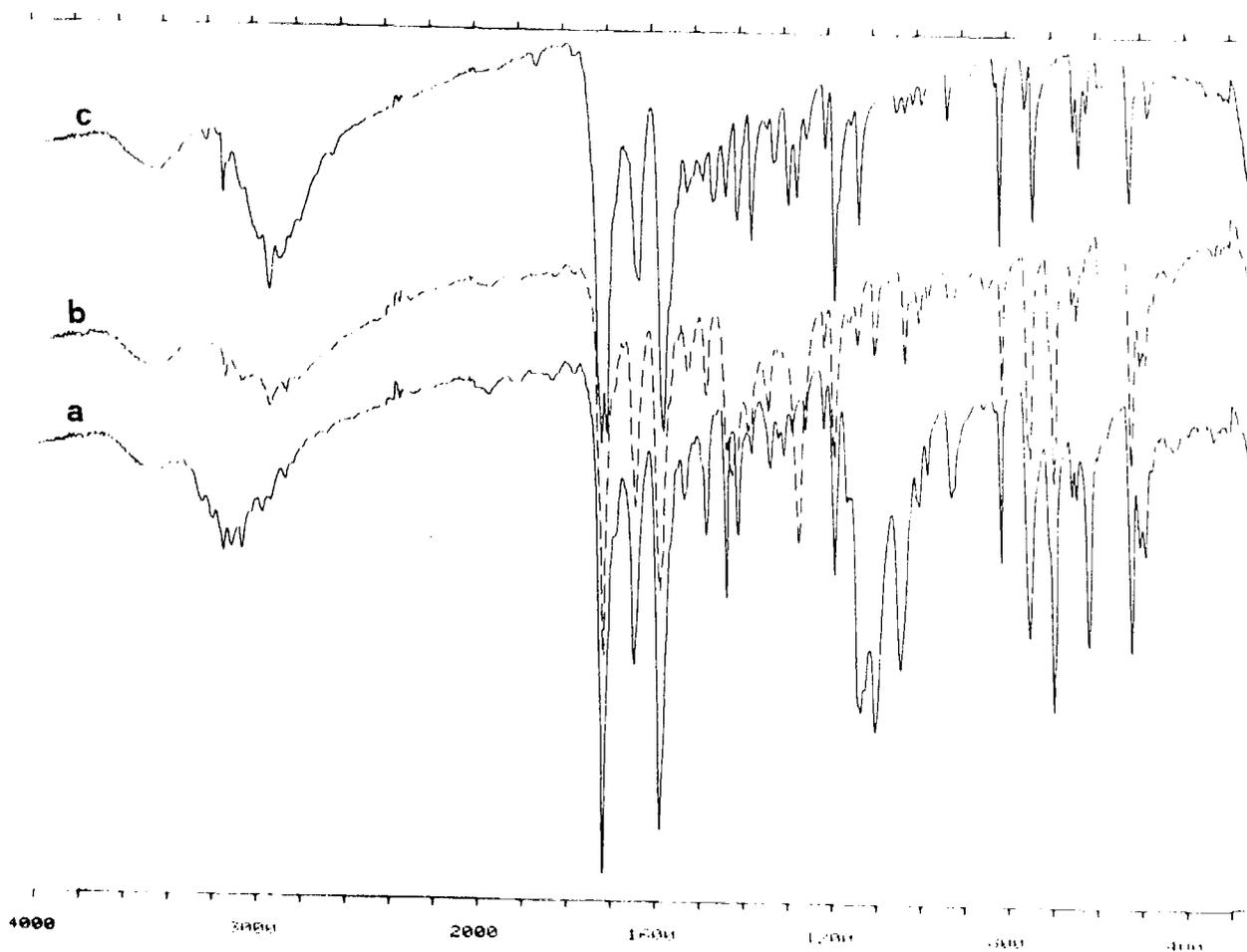


Figura 6.4. Espectros IR de los complejos  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (50) (a),  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (51) (b) y  $[\text{CuCl}(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (36) (c).

Con respecto a las bandas más significativas, correspondientes a los modos de vibración de la molécula de ligando Hmtpo, éstos aparecen como bandas anchas y muy intensas a 1710, 1640 y 1580  $\text{cm}^{-1}$ , asignables a  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , vibraciones de tensión del anillo pirimidínico y triazólico respectivamente. El ligero desplazamiento a mayor frecuencia, con respecto al espectro IR del ligando libre de estas bandas, es consistente con una mayor localización de la carga en la molécula de Hmtpo tras la coordinación. Los valores del mismo orden de número de onda en las bandas de los espectros IR de este grupo de complejos, son coherentes con un mismo modo de actuación para el ligando Hmtpo en todos los casos.

Con respecto a los modos de vibración correspondientes al grupo  $\text{NO}_3^-$  ( $\nu_3$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_4$ ), en los nitrato complejos **47** y **51** asignados para una geometría  $D_{3h}$ , el modo de vibración  $\nu_3$  aparece desdoblado en dos (véase tabla 6.7.). Esto implica la pérdida de la simetría original  $D_{3h}$  de este grupo, como resultado de la coordinación en forma monodentada al ión Ag en el complejo **47**, pudiéndose proponer un modo de actuación similar en el caso del complejo **51**.<sup>14</sup>

**Tabla 6.7.** Modos de vibración de tensión de los grupos  $\text{NO}_3^-$  en los complejos  $[\text{Ag}(\mu\text{-Hmtpo})\text{NO}_3]_n$  (**47**) y  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**51**)

| Complejo  | $\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>47</b> | 1380(m.f.)<br>1250(f.)       | 820(m.)                      | 650(m.)                      |
| <b>51</b> | 1420(f.)<br>1270(f.)         | 830(d.)                      | -                            |

En el caso del grupo  $\text{ClO}_4^-$ , éste parece conservar la simetría  $T_d$  original, en el complejo  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (**46**). En el complejo  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**50**) el modo de vibración  $\nu_3$  aparece claramente desdoblado en tres bandas (véase tabla 6.8 y figura 6.4) lo que está de acuerdo con la pérdida de la simetría  $T_d$  de este grupo<sup>14</sup>, observada tras la resolución de su estructura por difracción de rayos-X. Es de notar que en este caso parece ser mayor la contribución de un enlace de hidrógeno a la pérdida de la geometría original  $T_d$  del grupo  $\text{ClO}_4^-$  que la interacción con el ion metálico.

Tabla 6.8. Modos de vibración de tensión de los grupos  $\text{ClO}_4^-$  en los complejos  $[\text{Ag}(\mu\text{-Hmtpo})\text{ClO}_4]_n$  (**46**) y  $[\text{AgClO}_4(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (**50**)

| Complejo  | $\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | $\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>46</b> | 1110(m.f., a.)               | 920(f.)                      | 625(f.)                      |
| <b>50</b> | 1130(m.f.)                   | 925(f.)                      | 620(f.)                      |
|           | 1100(m.f.)                   |                              |                              |
|           | 1040(m.f.)                   |                              |                              |

## 6.2. REACTIVIDAD DE $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ Y $\text{CuSO}_4$ FRENTE AL LIGANDO HMTPO

El ligando Hmtpo al reaccionar con la sal  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  presenta un comportamiento muy versátil. Así, la reacción de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en medio neutro con el ligando Hmtpo da lugar a la formación del complejo polimérico  $\{[\text{Ag}(\mu_3\text{-mtpo})]_2\}$  descrito por Smith y Luss.<sup>2</sup> Sin embargo, si se lleva a cabo esta reacción en medio ácido, ésta da lugar alternativamente a los complejos  $\{[\text{H}_2\text{mtpo}][\text{AgSO}_4(\mu\text{-Hmtpo})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**48**) y  $\{[\text{Ag}_3(\text{HSO}_4)(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**49**) dependiendo de la relación Ag:Hmtpo (véase el capítulo II). A continuación se va a proceder a describir la estructura cristalina del complejo **49**, que ha sido posible obtenerlo en forma de monocristal. Por otro lado la

reacción de  $\text{CuSO}_4$ , en una atmósfera reductora de  $\text{SO}_2$  da lugar a la formación del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (38).

*Estructura cristalina del complejo  $\{[\text{Ag}_3(\text{HSO}_4)(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (49)*

En la tabla 6.9 y 6.10 se encuentran recogidos respectivamente, los datos cristalográficos más relevantes y una selección de distancias y ángulos de enlace para la estructura cristalina del complejo  $\{[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (49).

En la figura 6.5 se encuentra representada la unidad asimétrica y en la figura 6.6 se muestra una perspectiva del empaquetamiento cristalino del complejo.

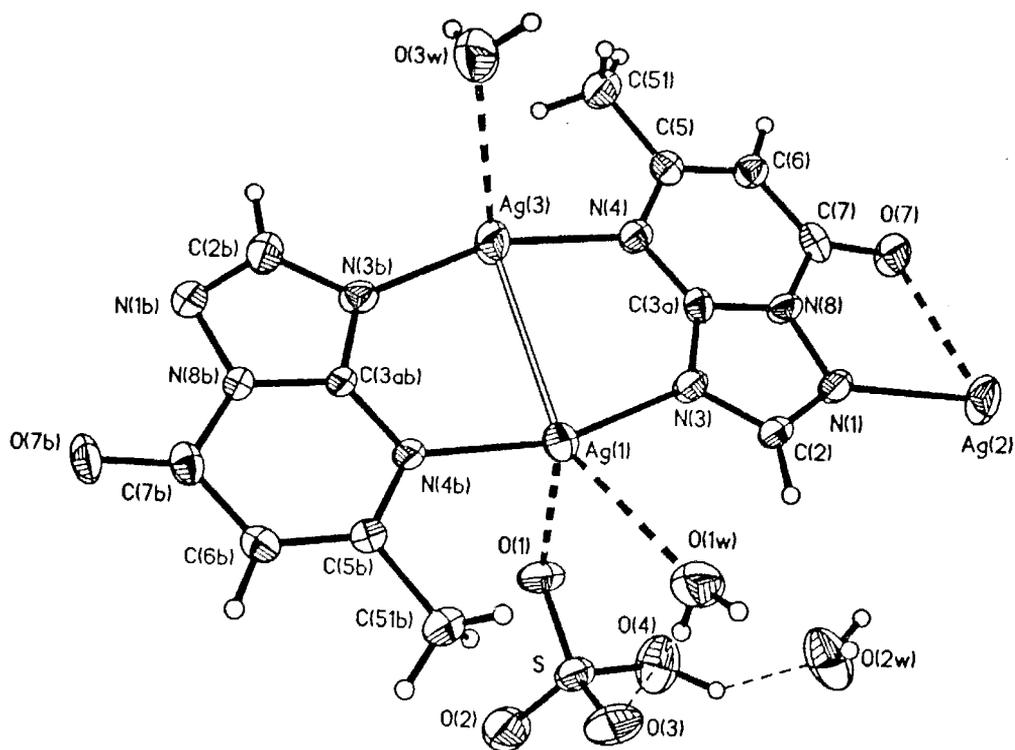


Figura 6.5. Unidad asimétrica del complejo  $\{[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (49).

La estructura de este complejo está constituida por cadenas infinitas catiónicas  $[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2]_n^{n+}$ , aniones bisulfato y moléculas de agua que interaccionan débilmente con los iones  $\text{Ag(I)}$  que forman parte de las cadenas. Los cationes poliméricos  $[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2]_n^{n+}$  están formados a su vez por entidades dimericas del tipo  $[\text{Ag}(\text{mtpo})]_2$  en las que el ligando mtpo hace de puente de unión entre dos centros metálicos debido a la participación de los grupos donores N3 y N4 en la coordinación. Como consecuencia de ello, se obtienen ciclos de ocho miembros  $\text{Ag}_2\text{N}_4\text{C}_2$  con una distancia Ag-Ag de 3.078(1) Å, análoga a la que presentan otros compuestos similares descritos en la bibliografía<sup>8,15,16</sup>, existiendo otros casos en los que la distancia internuclear en este tipo de compuestos se encuentra por debajo del doble valor del radio metálico de la plata (2.889(6) Å)<sup>9,17</sup>, lo que les hace compuestos adecuados para el estudio de las interacciones M-M. La estructura polimérica se genera por la actuación de un tercer átomo de plata que hace de puente de unión entre los dímeros  $[\text{Ag}(\text{mtpo})]_2$  al hallarse coordinado en forma lineal a los grupos donores N1 de la molécula de mtpo (ver figura 6.6). Como resultado del modo de coordinación polidentado que presenta el ligando mtpo, con participación de los grupos donores nitrógeno N1, N3 y N4 y en menor medida del grupo donador O7, se obtiene una cadena polimérica infinita y plana  $[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2]_n^{n+}$ . El modo de actuación polidentado que presenta el ligando en este complejo muestra la accesibilidad de todos los grupos donores de la molécula de ligando Hmtpo, lo cual es coherente con los cálculos de orbitales moleculares realizados sobre la forma aniónica del mismo (véase capítulo 3).

Los iones  $\text{Ag}^+$  presentan a su alrededor una geometría de coordinación lineal distorsionada, formada por dos grupos donores N procedentes de los ligandos mtpo. A más larga distancia éstos interaccionan con los átomos de O procedentes de los grupos bisulfato, moléculas de agua y grupos carbonilo de los ligandos mtpo (véase tabla 6.10). Las distancias Ag-N y Ag-O son normales y dentro del orden a las encontradas en otros complejos con entorno similar<sup>2,8,15</sup>.

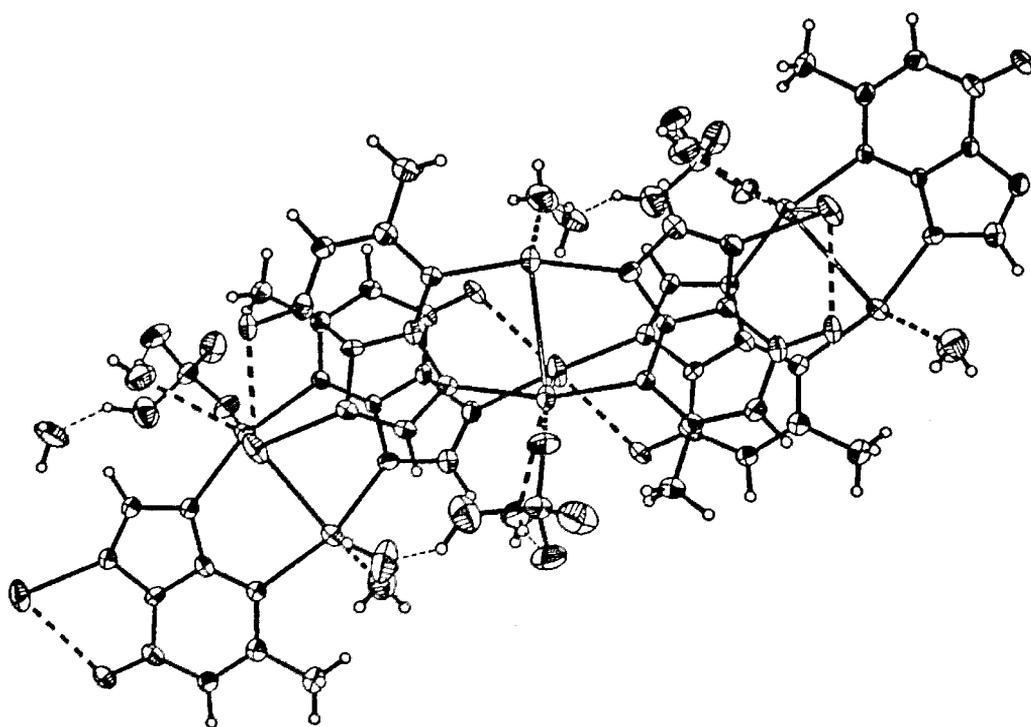
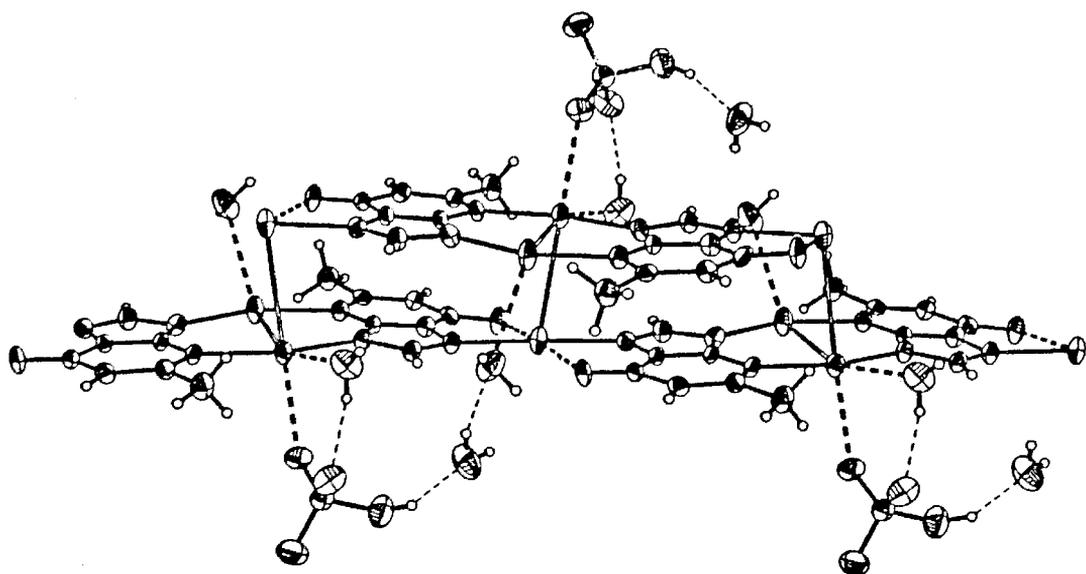
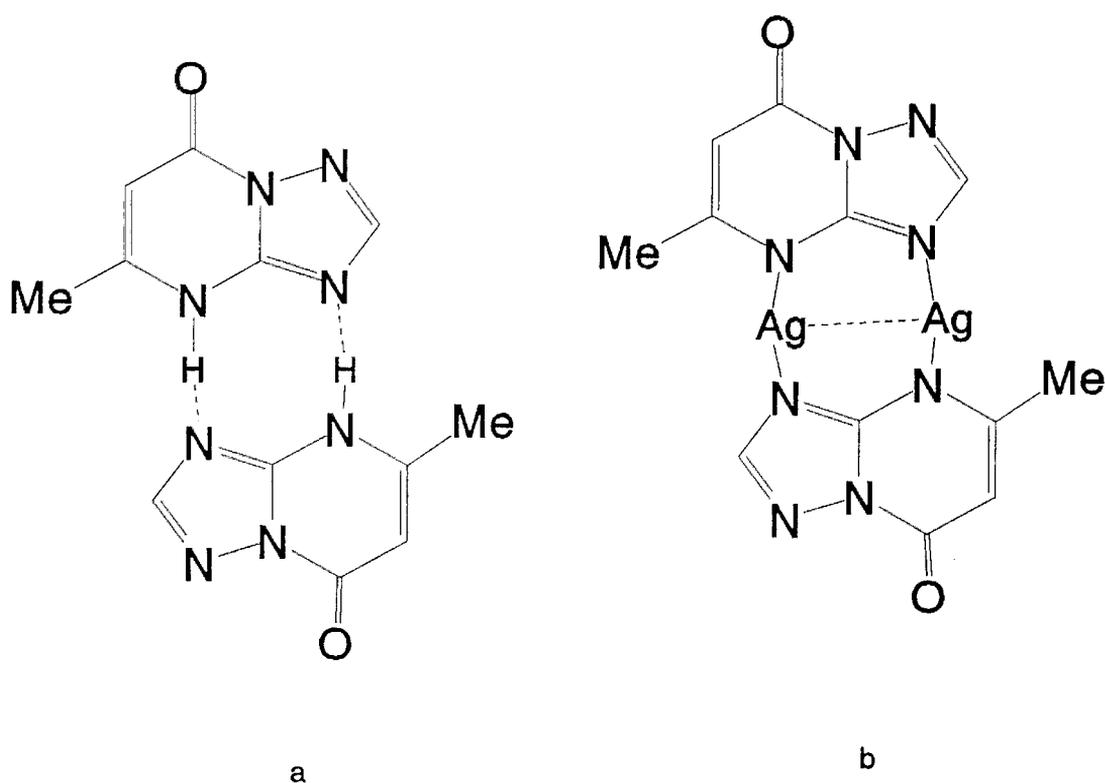


Figura 6.6. Dos vistas de la asociación en parejas de las cadenas  $[Ag_3(\mu_3\text{-mtpo})_2]_n$  en el complejo  $\{[Ag_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (49) (a)

En el cristal las cadenas  $[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2]_n^{n+}$  se encuentran asociadas en parejas como resultado de las interacciones de stacking entre los anillos de los ligandos mtpo (distancia entre planos de 3.22 Å, véase figura 6.6.). Esta disposición de las cadenas provoca que los iones Ag1 y Ag2 se sitúen a una distancia relativamente corta, 3.268(1) Å, sugiriendo algunos autores que esta interacción juega un papel importante en la estabilización del empaquetamiento cristalino<sup>18</sup>. Estas dobles cadenas interaccionan a su vez con otras por interacciones de stacking entre los ligandos, aunque en este caso el solapamiento entre los anillos es menor (distancia entre planos 3.20 Å) y por la actuación del grupo bisulfato en forma de puente entre los átomos Ag1 y Ag3 vía el grupo donador O1.

Es de destacar la estabilidad de las especies diméricas del tipo  $[\text{Ag}(\text{mtpo})]_2$  formadas por el ligando  $\text{mtpo}^2$  y presentes en esta estructura y en complejos con ligandos relacionados como resultado de la actuación de estos en forma bidentada puente (en nuestro caso via N3, N4) lo que les confiere una mayor estabilidad<sup>8,15,16a</sup>. Igualmente, como se indicaba en la introducción de este capítulo los estudios teóricos de orbitales moleculares mediante cálculos *ab initio* realizados por nuestro grupo de investigación sobre el complejo dimérico  $[\text{Ag}(\text{dmtp})(\text{NO}_3)_2]_2$ , similar a las entidades diméricas del tipo  $[\text{Ag}(\text{mtpo})]_2$  que forman parte de esta estructura, ponen de manifiesto la existencia de una interacción atractiva entre los centros metálicos<sup>8</sup>. De ello se podría sugerir que este tipo de interacciones contribuyen también a la estabilización de este tipo de especies. Por otro lado es interesante destacar, que este tipo de estructuras diméricas son estables en el ligando Hmtpo libre, como resultado de la asociación de moléculas de Hmtpo en parejas por formación de enlaces de hidrógeno  $\text{N4H}\cdots\text{N3}$ , para dar lugar a estructuras del tipo  $[\text{Hmtpo}]_2$  (véase figura 6.7) y semejantes a otras descritas en la bibliografía<sup>19</sup>, tal y como se deduce del espectro de masas del ligando Hmtpo (véase capítulo 3), en el que se aprecia la estabilidad de esta especie dimérica, siendo la especie  $[\text{Ag}(\text{mtpo})]_2$  una sustitución formal del proton ácido

localizado sobre N4 por un ion Ag con una geometría de coordinación lineal (véase figura 6.7). Como se indicaba en la introducción de este capítulo otros autores prestan atención al efecto que produce la sustitución de enlaces de hidrógeno por metales con una geometría de coordinación este tipo. Así, la sustitución de los enlaces de hidrógeno en estas asociaciones, por Ag(I)<sup>7</sup> o en entidades como *trans*-a<sub>2</sub>Pt que den lugar a una disposición lineal de las nucleobases<sup>20</sup> produce diversas alteraciones en las asociaciones de las mismas, entre ellas, la fortaleza de la interacción, distancia entre las bases<sup>7</sup> y en la macromolécula de DNA una mayor rigidez.<sup>4</sup>



**Figura 6.7.** Asociación de moléculas de ligando Hmtpo por enlaces de Hidrógeno propuesta a partir del espectro de masas (a) y especies [Ag(mtpo)]<sub>2</sub> en el complejo **49** (b).

Otra característica interesante que presenta este compuesto, es que es una de las pocas estructuras cristalinas descritas en las que aparece caracterizado el anión  $\text{HSO}_4^-$ <sup>21</sup>. Parece ser que la formación de enlaces de hidrógeno juega un papel muy importante en la estabilización de este anión, siendo asimismo destacable la fortaleza del enlace de hidrógeno formado entre el átomo donador O4 que soporta el protón ácido del grupo bisulfato y la molécula de agua O2w, de sólo 2.53(1) Å, lo cual es coherente con la gran acidez de este grupo (la distancia más corta descrita para un enlace de hidrógeno  $\text{OH}\cdots\text{O}$ , es de 2.443(9) Å<sup>22</sup>). Por otro lado, la localización del protón ácido, sobre el átomo de oxígeno O4 provoca un alargamiento considerable del enlace S-O en cerca de 0.1 Å de forma semejante a lo que ocurre en los otros casos descritos<sup>21</sup>, mientras que la débil interacción del grupo donador O1 con los átomos de Ag(1) y Ag(3) no parece traducirse en una modificación apreciable en la geometría del grupo  $\text{HSO}_4^-$  (véase tabla 6.10). Como resultado el anión  $\text{HSO}_4^-$  presenta una geometría  $\text{C}_{3v}$ .

**Tabla 6.9.** Datos cristalográficos para  $\{[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (49).

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Fórmula empírica               | $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_9\text{S}\text{Ag}_3$ |
| Peso fórmula                   | 772.0   |
| Sistema cristalino             | Monoclínico   |
| Grupo espacial                 | P21/c   |
| a =                            | 11.972(2) Å   |
| b =                            | 13.455(3) Å   |
| c =                            | 13.672(3) Å   |
| $\beta$ =                      | 112.30(3)°  |
| V =                            | 2037.6(7) Å <sup>3</sup>  |
| Z =                            | 4   |
| $D_o$ =                        | 2.52 g/cm <sup>3</sup>  |
| $D_c$ =                        | 2.52 g/cm <sup>3</sup>  |
| Dimens. del cristal            | 0.08 x 0.25 x 0.35 mm   |
| $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ = | 0.71073 Å   |
| $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ =     | 3.025 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000) =                       | 1492  |
| R =                            | 5.63 %  |
| Rw =                           | 6.92 %  |
| Refl. independientes           | 6613  |
| Refl. observadas               | 4459 ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )                                       |

**Tabla 6.10.** Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en  $\{[Ag_3(\mu_2\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**49**).

| Distancias de enlace          |          |                       |          |
|-------------------------------|----------|-----------------------|----------|
| Ag2-Ag1 <sup>i</sup>          | 3.268(1) | Ag2-O7B <sup>ii</sup> | 2.628(5) |
| Ag1-Ag3                       | 3.078(1) | Ag2-N1                | 2.178(5) |
| Ag1-N3                        | 2.176(5) | Ag2-N1B <sup>ii</sup> | 2.202(5) |
| Ag1-N4B                       | 2.159(5) | Ag3-N4                | 2.186(6) |
| Ag1-O1                        | 2.689(5) | Ag3-N3B               | 2.154(5) |
| Ag1-O1w                       | 2.718(6) | Ag3-O3w               | 2.882(6) |
| Ag2-O7                        | 2.698(5) | Ag3-O1 <sup>iii</sup> | 2.746(5) |
| S-O1                          | 1.444(6) | S-O3                  | 1.446(5) |
| S-O2                          | 1.455(8) | S-O4                  | 1.555(7) |
| Ángulos de enlace             |          |                       |          |
| Ag1-Ag3-Ag2'                  | 76.8(1)  | Ag1-N4B-C3BA          | 119.0(4) |
| N3-Ag1-N4B                    | 162.8(2) | Ag3-N4-C3A            | 118.5(4) |
| N1-Ag2-N1B''                  | 175.7(2) | Ag3-N3B-C3BA          | 129.8(4) |
| N4-Ag3-N3B                    | 161.6(2) | N4-C3A-N3             | 129.2(6) |
| Ag1-N3-C3A                    | 129.3(4) | N4B-C3BA-N3B          | 128.3(5) |
| Posibles enlaces de hidrógeno |          |                       |          |
| O1w-O3                        | 2.831    | O4-O2w                | 2.528    |
| O1w-O4 <sup>iv</sup>          | 2.976    | O3w-O2 <sup>iii</sup> | 2.858    |
| O2w-O7 <sup>i</sup>           | 2.755    | O3w-O7b <sup>v</sup>  | 2.725    |
| O2w-O3w <sup>v</sup>          | 2.837    |                       |          |

Relaciones de simetría, i = -x, 1-y, -z; ii = x, 1 + y, z;

iii = -x, -y, -z; iv = x, 0.5 - y, 0.5 + z; v = -x, 0.5 + y, 0.5 - z

### *Análisis termogravimétrico*

Del estudio de las curvas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido de estos complejos se concluye que la deshidratación tiene lugar en el complejo  $\{[H_2\text{mtpo}][AgSO_4(\mu\text{-Hmtpo})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**48**) en el rango de temperaturas de 110 a 140°C. A este proceso le sigue una etapa de estabilidad térmica hasta una temperatura de 200°C, a la que sigue la descomposición pirolítica del complejo. Esta se completa a 700°C, quedando como residuo Ag metálica. En el caso del complejo  $\{[Ag_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**49**) la deshidratación tiene lugar en el rango de temperaturas de 45 a 130°C, lo que se traduce en un efecto endotérmico centrado sobre 107°C y que integra por 92Kj/mol, indicando una energía pequeña de

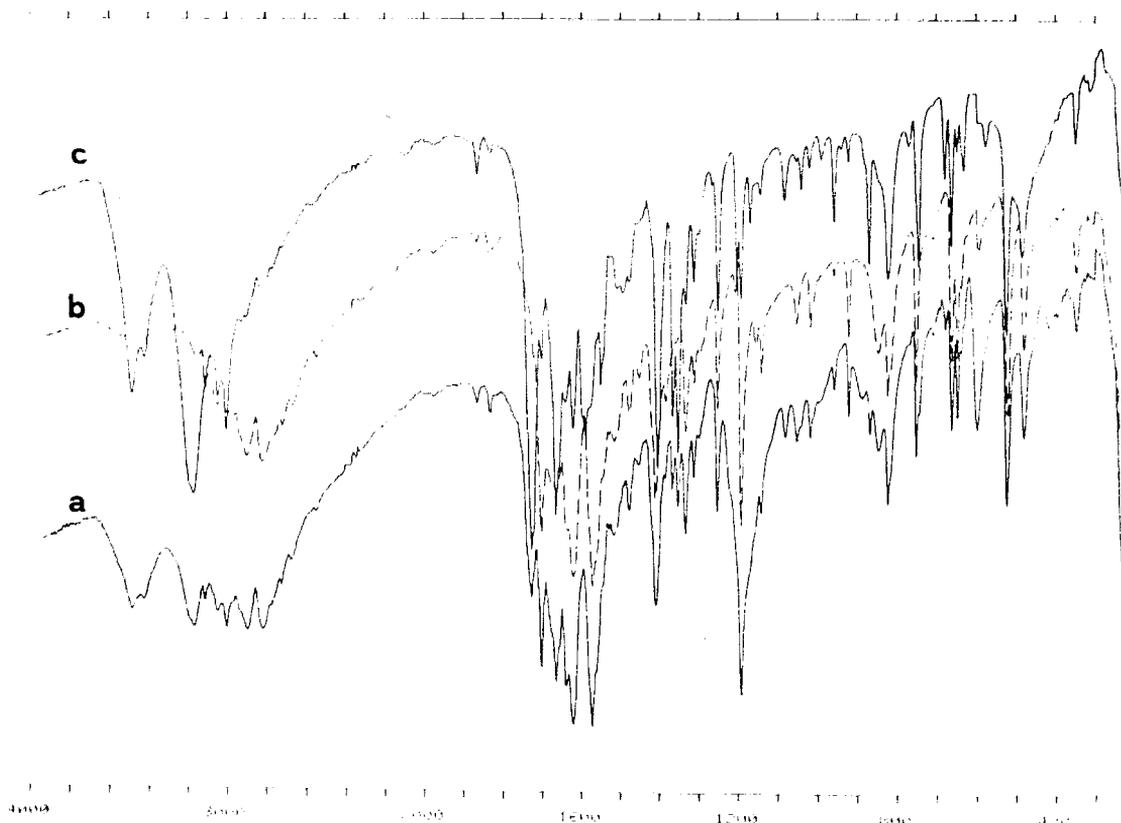
interacción de las moléculas de agua en el complejo. Posteriormente, existe una etapa de estabilidad térmica hasta una temperatura de 300°C, a la cual comienza la descomposición pirolítica del complejo, completándose a una temperatura de 650°C, quedando Ag metálica como residuo final. En el complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (**38**) la deshidratación se produce en el intervalo de 50 a 100°C, lo cual se traduce en un efecto endotérmico centrado sobre 94°C y que integra por 80Kj/mol, lo que está de acuerdo con las 1.5 moléculas de H<sub>2</sub>O de agua en su composición. Posteriormente, existe como en los casos anteriores una etapa de estabilidad térmica, hasta una temperatura de 300°C, a la que comienza la descomposición pirolítica del complejo y termina sobre unos 550°C. Como residuo final se obtiene CuO.

### *Espectroscopía IR*

En lo que respecta a los espectros de IR de este grupo de complejos estos presentan diferencias muy acusadas entre ellos.

Es de destacar que en el complejo  $\{[\text{H}_2\text{mtpo}][\text{AgSO}_4(\mu\text{-Hmtpo})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**48**), es el ligando Hmtpo el que aparece protonado, mientras en el complejo  $\{[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**49**) es el grupo sulfato el que aparece protonado. Con el fin de establecer correctamente la protonación del ligando Hmtpo, se preparó el clorhidrato del mismo, mostrándose en la figura 6.8. un montaje de los espectros IR correspondientes al clorhidrato del ligando, el ligando Hmtpo y el complejo  $\{[\text{H}_2\text{mtpo}][\text{AgSO}_4(\mu\text{-Hmtpo})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  (**48**). Como se puede ver en la figura el espectro IR del complejo, se puede considerar la suma de los espectros del ligando Hmtpo libre y del clorhidrato. Así, del estudio del espectro IR del clorhidrato del ligando, se puede concluir que el desplazamiento a mayor número de onda en los modos de vibración característicos de la molécula de Hmtpo [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1725 cm<sup>-1</sup>, m.f.], [ $\nu$ (anillo pirimidínico), 1665 cm<sup>-1</sup>, m.f.] [ $\nu$ (triazólico), 1590cm<sup>-1</sup>, m.f.] es consecuencia de una mayor localización de la carga en la molécula de Hmtpo tras la protonación,

de forma semejante a lo que ocurre tras la coordinación de ion metálico. Las bandas correspondientes al ligando Hmtpo coordinado a los iones Ag(I) aparecen prácticamente a los mismos valores que el ligando Hmtpo libre. Otras bandas significativas son las bandas anchas correspondientes a los modos de vibración  $\nu(\text{O-H})$  centrado sobre  $3490\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu(\text{N-H})$  a  $3170\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 6.8.** Espectros IR correspondientes al complejo  $\{[\text{H}_2\text{mtpo}][\text{AgSO}_4(\mu\text{-Hmtpo})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (**48**) (a), Hmtpo (b) y Hmtpo·HCl (c).

En lo que respecta a las bandas correspondientes a los modos de vibración del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ , asignados para una simetría  $T_d$  aparecen recogidos en la tabla 6.11. De la activación de los modos de vibración  $\nu_1$  y  $\nu_2$  en el espectro IR, se puede sugerir que el grupo sulfato presenta una geometría

menor a la  $T_d$ . El desdoblamiento de la  $\nu_2$  nos permite proponer una geometría  $C_{2v}^{14}$ , aunque para este tipo de simetría, tanto el modo  $\nu_3$  como el  $\nu_4$  se tendrían que haber desdoblado en tres bandas cada uno. Esto sería coherente con un modo de actuación bidentada al centro metálico, aunque no se podría descartar que la pérdida de la simetría  $T_d$  fuera consecuencia de la formación de enlaces de hidrógeno.

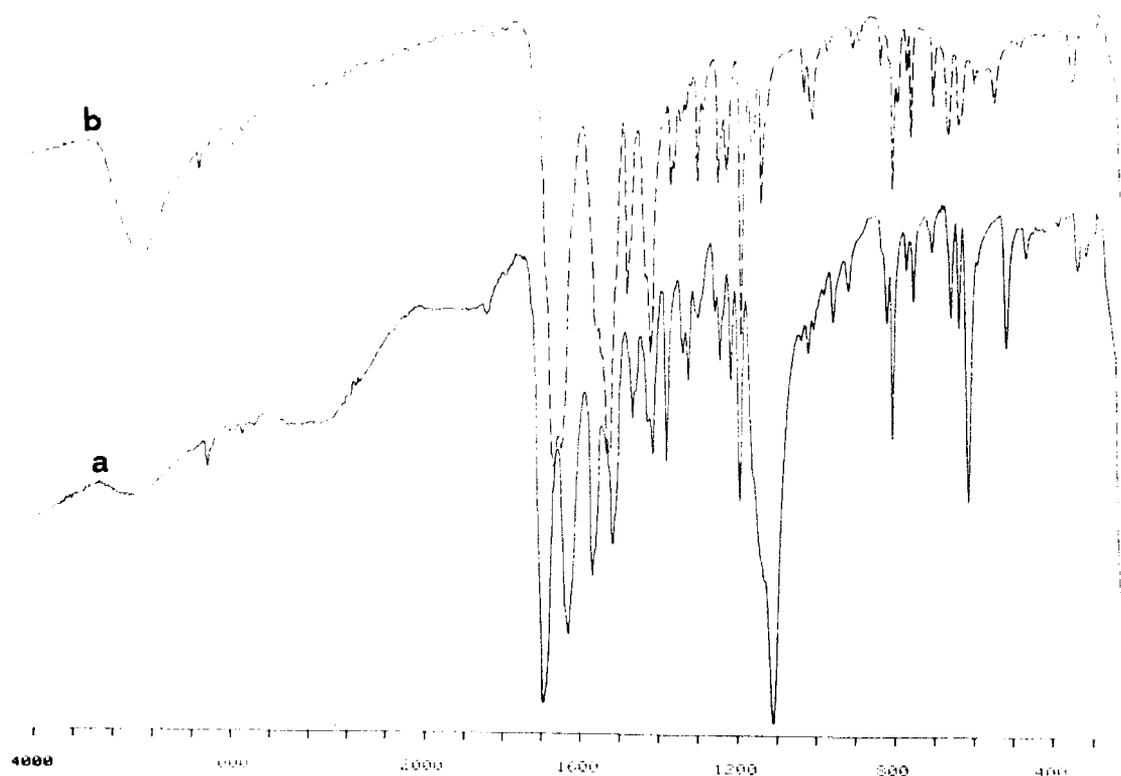
**Tabla 6.11.** Modos de vibración de los grupos sulfato en los complejos  $\{[H_2mtpo][AgSO_4(\mu-Hmtpo)] \cdot H_2O\}_n$  (**48**) y  $\{[Ag_3(\mu_3-mtpo)_2(HSO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  (**49**).

| Complejo                  | $\nu_3$    | $\nu_1$ | $\nu_4$            | $\nu_2$            |
|---------------------------|------------|---------|--------------------|--------------------|
| <b>48</b> ( $SO_4^{2-}$ ) | 1190(m.f.) | 900(m.) | 600(f.)            | 450(d.)<br>420(d.) |
| <b>49</b> ( $HSO_4^-$ )   | 1110(m.f.) | 960(m.) | 620(f.)<br>595(d.) | -                  |

El espectro IR correspondiente al complejo  $\{[Ag_3(\mu_3-mtpo)_2(HSO_4)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$  (**49**), aparece representado en la figura 6.9 junto al del complejo  $[Ag_2(\mu_3-mtpo)_2]_n^{2-}$ . Presenta como características más relevantes, la aparición de una banda muy ancha en la zona de 2900 a 2000  $cm^{-1}$  correspondiente a un proton ácido, lo que es coherente con la presencia del grupo bisulfato y es muy similar al espectro IR en esta zona del compuesto  $KHSO_4$ . En lo que respecta a las bandas características del ligando, estas aparecen virtualmente en las mismas posiciones que el ligando Hmtpo en su forma molecular. Esto indica que el alto grado de metalación que presenta el ligando en este complejo, coordinado fundamentalmente vía N1, N3, N4 provoca una gran localización de carga en la molécula de forma semejante a la que provoca la protonación. Es de destacar que el espectro del complejo  $[Ag_2(\mu_3-mtpo)_2]_n^{2-}$  que presenta un modo de coordinación semejante para el ligando, presenta sin embargo un espectro IR significativamente diferente,

aunque es de notar que en este último caso la interacción via N1 es mucho más debil y la geometría de los iones metálicos es prácticamente lineal en nuestro caso, lo cual permite quizás una mayor interacción M-L.

En lo que respecta al grupo bisulfato la activación del modo de vibración  $\nu_1$  que aparece en el espectro de IR como una banda de intensidad media junto con el desdoblamiento de  $\nu_4$  en dos bandas, es coherente con los datos de difracción de rayos-X que indican que el grupo sulfato presenta una geometría  $C_{3v}$ <sup>14</sup> como resultado de la protonación del grupo donador O4 del grupo sulfato (véase tabla 6.10). En este caso tampoco se observa el desdoblamiento de  $\nu_3$  en dos bandas, hecho característico de un grupo  $SO_4^{2-}$  con simetría  $C_{3v}$ .



**Figura 6.9.** IR de los complejos  $\{[Ag_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (49) (a) y  $[Ag_2(\mu_3\text{-mtpo})_2]_n$ <sup>2</sup> (b).

El espectro IR del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpo})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  es semejante al que presenta el complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**42**) descrito en esta memoria, apareciendo en este caso los modos de vibración característicos del ligando mtpo a  $[\nu(\text{C}=\text{O}), 1675\text{cm}^{-1}, \text{m.f.}]$ ,  $[\nu(\text{anillo pirimidínico}), 1575\text{cm}^{-1}, \text{f.}]$  y  $[\nu(\text{anillo triazólico}), 1535\text{cm}^{-1}, \text{m.f.}]$ , por lo que se podría sugerir un modo de coordinación semejante para el ligando, bidentado puente via N3, N4.

### 6.3 ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Debido a los problemas de solubilidad que presentan los complejos descritos en este capítulo, como resultado de las especies poliméricas que forman, sólo ha sido posible realizar el ensayo de actividad biológica frente al parásito *phythomonas* en el caso del complejo  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  que es soluble en la preparación de dmsó al 10% y que muestra una actividad muy grande a una concentración de  $10\mu\text{g/ml}$  con un 100% de inhibición del crecimiento del parásito. Sin embargo, la sal  $\text{AgNO}_3$ , presenta una actividad similar, y el estudio de  $^1\text{HRMN}$  en  $\text{dmsó-d}^6$  realizado sobre el complejo  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  muestra que este se descompone de forma inmediata tras su disolución, con lo cual la actividad de este complejo debe ser un resultado de la sensibilidad de este parásito a las sales de  $\text{Ag}^+$  y no al complejo en sí.



## 6.4. BIBLIOGRAFÍA

#### 6.4. BIBLIOGRAFÍA

1. Fischer, G., *Adv. Heterocyclic Chem.*, **1995**, *57*, 81.
2. Smith, D.L. and Luss, H.R., *Photogr. Sci. Eng.*, **1976**, *20(4)*, 184.
3. Fischer, G., *J.I.R.M.*, **1992**, *20*, 43.
4. Eichhorn, G.L., "Inorganic Biochemistry", Eichhorn, G.L., Ed., Elsevier, Amsterdam, **1975**.
5. a) Lawrence, D.S.; Jiang, T. and Levett, M., *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229.  
b) Bell, T.W.; Hou, Z.; Zimmerman, S.C. and Thiessen, P.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2163.
6. a) Guay, F. and Beauchamp, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6260. b) Belanger-Gariepy, F. and Beauchamp, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3461. c) Kistenmacher, T.J.; Rossi, M. and Marzilli, L., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 240.
7. Menzer, S.; Sabat, M. and Lippert, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4644.
8. Romero, M.A.; Salas, J.M.; Quirós, M.; Sánchez, M.P.; Molina, J.; El Bahraoui, J. and Faure, R., *J. Mol. Struc.*, **1995**, *354*, 189.
9. Cotton, F.A.; Feng, X.; Matusz, M. and Poli, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 7077.
10. Lee, S.W. and Trogler, W.C., *Inorg. Chem.*, **1990**, *354*, 189.
11. a) Cuesta, R.; Ruiz, J.; Moreno, J.M. and Colacio, E., *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *227*, 43. b) Moreno, J.M.; Suarez-Varela, J.; Colacio, E.; Avila-rosón, J.C.; Hidalgo, M.A. and Martín-Ramos, D., *Can. J. Chem.*, **1995**, *73*, 1591.
12. Salas, J.M.; Sánchez, M.P.; Colacio, E. and Faure, R., *J. Crystallogr. Spectrosc. Res*, **1990**, *20(2)*, 133.
13. Housecroft, C., *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *115*, 141.
14. Nakamoto, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York, **1977**.

15. a) Gagnon, C.; Hubert, J.; Rivest, R. and Beauchamp, A., *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 2469. b) Salas, J.M.; Romero, M.A.; Rahmani, A. and Quirós, M., resultados sin publicar.
16. Baenziger, N.C. and Struss, A.W., *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 1807.
17. a) Munakata, M.; Maekawa, S.; Kitagawa, S.; Aduchi, M. and Masuda, H., *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, *167*, 181. b) Fenske, D.; Baum, G.; Zinn, A. and Dehnicke, K., *Z. Naturforsch.*, **1990**, *B45*, 1273.
18. a) Quiros, M., *Acta Cryst.*, **1994**, *C50*, 1236. b) Zachwieja, U. and Jacobs, H., *Z. Kristallogr.*, **1992**, *201*, 207.
19. a) Mez, H.C. and Donohue, J., *Z. Kristallogr.*, **1969**, *130*, 376. b) Rahmani, A., *Tesis*, Universidad de Granada, **1994**
20. Krizanovic, O.; Sabat, M.; Beyerle-Pfnür, R. and Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5538.
21. a) Rogers, R.D.; Bond, A.H.; Ipple, W.G.; Rollins, A.N. and Henry, R.F., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2671. b) Antipin, M.Y.; Aleksandrov, G.G.; Struckov, Y.T.; Belousov, Y.A.; Babin, V.N. and Kochetkova, N.S., *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *68*, 228. c) Malin, J.M.; Schlemper, E.O. and Murmann, R.K., *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 615.
22. Schreiber, A.; Krizanovic, O.; Fusch, E.C.; Lippert, B.; Lianza, F.; Albinati, A.; Hill, S.; Goodgame, D.M.L.; Stratemeier, H. and Hitchman, M.A., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6101.

## **7. CONCLUSIONES**

## 7. CONCLUSIONES

### Primera:

La utilización de ligandos polidentados permite, en condiciones adecuadas, obtener especies mononucleares de partida capaces de actuar a su vez como ligandos de un nuevo ion metálico, para dar lugar a especies polinucleares con propiedades especialmente interesantes.

El ligando 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina (Hmtpo) fue escogido debido a las múltiples posibilidades coordinativas que ofrece y por su similitud con la hipoxantina.

Los cálculos por orbitales moleculares de tipo semiempírico PM3 realizados sobre el ligando Hmtpo nos han puesto de manifiesto que cuando actúa en forma molecular el orden de preferencia en la participación en la coordinación seguiría la secuencia  $N3 > N1 > O7$ , que es el que se observa experimentalmente. En el caso del ligando en su forma aniónica 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.

## Segunda:

La interacción de los iones Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con el ligando Hmtpo en medios ácidos conduce a la formación de complejos metálicos poco estables, habiendo sido posible aislar solamente en fase sólida, una serie de complejos del ion Cu(II), en los que el ligando actúa siempre en forma monodentada vía N3.

Por otro lado la interacción de estos iones con el ligando Hmtpo en medio básico o a pH cercanos al valor de su  $pK_a = 6.3$ , da lugar a la formación de complejos metálicos en los cuales el ligando se encuentra en forma aniónica y muestra una tendencia acusada por el modo de coordinación monodentado vía N3, excepto en el complejo  $[Cu(mtpo)_2(tn)] \cdot 2H_2O$ , en el cual coexisten dos modos de coordinación distintos en la misma molécula, monodentado vía N3, y bidentado vía O7, N1. Este hecho refleja la naturaleza ambidentada de este ligando y muestra que mínimas variaciones en la geometría de los ligandos auxiliares, así como cambios en el empaquetamiento cristalino se pueden traducir en un cambio en el modo de coordinación del ligando.

Con respecto a las modificaciones que provoca el aumento en el carácter aceptor  $\pi$  de los ligandos auxiliares, se ha observado que se traduce en un aumento en el valor del desdoblamiento del campo cristalino y en el caso del ion Cu(II) además, en una tendencia a aumentar su número de coordinación o acortamiento de las distancias de enlace Cu-ligando(axial), no afectándose sin embargo la tendencia del ligando a presentar un determinado modo de coordinación.

El estudio del comportamiento magnético realizado sobre el complejo  $[Cu(SCN)(\mu-SCN)(Hmtpo)(H_2O)]_2$  ha puesto de manifiesto el caso sin precedente, de que el grupo  $SCN^-$ , es capaz de comportarse como un buen

transmisor de una interacción magnética en complejos dinucleares de Cu(II) ( $J = -74 \text{ cm}^{-1}$ ) llegando a la conclusión de que esta interacción es debida a que los grupos  $\text{SCN}^-$  puente ocupan posiciones ecuatoriales en el poliedro de coordinación del ion Cu(II).

### Tercera:

La interacción de las sales  $\text{K}_2[\text{MX}_4]$  (donde  $\text{M} = \text{Pt(II)}$  o  $\text{Pd(II)}$  y  $\text{X} = \text{Cl, I}$ ) con el ligando Hmtpo conduce a la formación de complejos planocuadrados del tipo *cis*- $[\text{MX}_2(\text{Hmtpo})_2]$  de estructura análoga al agente quimioterapéutico **cisplatino**. Estos compuestos son muy solubles en agua a pH fisiológicos, como resultado de la desprotonación del ligando que da lugar a la formación de especies cargadas del tipo *cis*- $[\text{MX}_2(\text{mtpo})_2]^{2-}$ , y los hacen por tanto aptos para su estudio como agentes quimioterapéuticos. En este sentido se ha ensayado la interacción del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  a pH cercanos a la neutralidad con las nucleobases modelo 9-etilguanina (9-EtGH) y 1-metilcitosina (1-MeC), observándose que sólo reacciona con la primera dando lugar al compuesto típico de entrecruzamiento con la macromolécula de DNA del tipo *cis*- $[\text{Pt}(\text{mtpo})_2(9\text{-EtGH-N7})_2]$ .

Otra prueba más de la reactividad de los complejos tipo *cis*- $[\text{MCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  (donde  $\text{M} = \text{Pt(II), Pd(II)}$ ) ha sido la síntesis de los complejos dinucleares  $[\text{M}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$ . De este tipo de complejos se ha podido resolver la estructura del complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4] \cdot 2\text{dmso}$ ; esta estructura cristalina es única y se caracteriza por presentar 4 puentes N-C-N, siendo a nuestro conocimiento, la primera que se describe en la química del platino y además presenta un contacto extremadamente corto metal-metal ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2.744(2) \text{ \AA}$ ), siendo esta la segunda distancia más corta Pt(II)-Pt(II) encontrada en la bibliografía. El valor de la distancia Pt-Pt hace pensar en la existencia, en este compuesto, de una fuerte interacción metal-metal, lo cual sería coherente

con el gran desapantallamiento que presenta el núcleo de Pt en el espectro de  $^{195}\text{PtRMN}$ , con respecto a un ambiente típico  $\text{PtN}_4$ .

La sorprendente falta de reactividad del complejo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]$  frente a la oxidación, a pesar de la corta distancia Pt-Pt se puede achacar a problemas estéricos causados por los grupos metilo exocíclicos, que impiden el ataque de nucleófilos que faciliten la oxidación a una especie del tipo  $[\text{Pt(III)}]_2$  con un orden de enlace unidad metal-metal.

#### Cuarta:

La posibilidad de participar simultáneamente en la coordinación, de los átomos donores N3 y N4, nos llevó a la síntesis dirigida de un grupo de compuestos dinucleares de platino y paladio y mixtos platino-paladio. Estos presentan distancias cortas metal-metal en el rango de 2.74 a 3.34 Å, que son función, en gran medida, del número de ligandos puente mtpo y de las interacciones entre los ligandos auxiliares.

Los puentes del tipo N-C-N en un ligando bicíclico, son a nuestro conocimiento la primera vez que aparecen descritos en la química del platino.

La técnica de  $^1\text{HRMN}$ , ha demostrado ser de una gran ayuda en la caracterización estructural de los complejos mono y dinucleares de platino y paladio, sobre todo al poder establecer inequívocamente, la participación en la coordinación del átomo N4, como resultado del gran desapantallamiento que sufren los protones de los grupos metilo exocíclicos, al afectarse estos por la anisotropía paramagnética sobre el plano en los iones con configuración  $d^8$ .

Dentro de este grupo de compuestos dinucleares aislados merece destacarse el complejo  $[\text{Pt}_2(\text{mtpo})(\text{OH})(\mu\text{-mtpo})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que es único ya que puede considerarse un potencial intermedio en la síntesis de especies dinucleares del tipo  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-L})_2(\text{a-a})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ . Parece ser que las interacciones de stacking entre el ligando mtpo y la 2,2'-bipiridina, juegan un

papel muy importante en la estabilización de este intermedio de reacción, haciendo que no sea posible la finalización de la reacción de dimerización.

Igualmente, este complejo representa uno de los escasísimos casos de complejos de Pt(II) con un grupo hidroxilo terminal, siendo éstos muy interesantes en la química de los complejos relacionados con el **cisplatino**, ya que pueden considerarse intermedios en la interacción de aquel con el DNA.

#### Quinta:

El estudio de la interacción de este ligando con los iones con configuración cerrada  $d^{10}$  Cu(I) y Ag(I) muestra la facilidad para formar complejos poliméricos del ligando Hmtpo, coordinándose en forma bidentada a través de N1 y N3.

Asimismo, se ha demostrado la existencia y estabilidad en el ligando libre de las especies diméricas  $[Hmtpo]_2$  unidas por enlaces de hidrógeno N4-H $\cdots$ N3, lo que da lugar a la formación de ciclos de ocho miembros H-N-C-N-H-N-C-N y que la sustitución formal de los enlaces de hidrógeno por iones metálicos que presenten una geometría de coordinación lineal da lugar a estructuras similares. Este hecho ha sido posible observarlo en la estructura cristalina del complejo  $\{[Ag_3(HSO_4)(mtpo)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ , en el que se aprecia la existencia de ciclos de ocho miembros del tipo Ag-N-C-N-Ag-N-C-N, lo que resulta en un contacto corto metal-metal ( $d_{Ag-Ag} = 3.078(1) \text{ \AA}$ ) y que por los resultados previamente publicados por nuestro grupo de investigación sobre interacción metal-metal en dímeros de plata de naturaleza análoga, se piensa que esta interacción existe y que contribuye a la estabilización de la estructura. Asimismo, en esta estructura como resultado del empaquetamiento cristalino se observa otro contacto metal-metal ( $d_{Ag-Ag} = 3.268(1) \text{ \AA}$ ) sugiriéndose también en este caso la contribución de esta interacción a la estabilización del empaquetamiento cristalino.

Por otro lado el complejo  $\{[Ag_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  representa uno de los pocos ejemplos en los que ha sido posible caracterizar estructuralmente el grupo bisulfato y el papel que juega la formación de enlaces de hidrógeno en la estabilización de este grupo.

#### **Sexta:**

- El ensayo de la actividad biológica "in vitro" del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  análogo al **cisplatino** y del complejo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2$  frente a las líneas tumorales humanas MBA/MB-231 (cáncer de mama), HT-29 (cáncer de colon) ha mostrado que ambos complejos inhiben el crecimiento exponencial de las células cancerígenas, presentando por tanto un efecto citotóxico muy marcado frente a las dos líneas utilizadas, siendo el complejo de Pd más efectivo que el de Pt.

Un resultado de gran interés procede de la evaluación de la sensibilidad de la sensibilidad de las dos líneas celulares al complejo de Pd. Se ha observado que el  $\text{ID}_{50}$  (concentración de droga requerida para producir el 50% de inhibición celular) disminuye con el tiempo y que las células resultan más afectadas cuanto mayor es su capacidad proliferativa. Por tanto, la línea celular de crecimiento más rápido necesita una concentración de droga menor para que se produzca una inhibición celular del 50%. Este hecho sugiere que el complejo de Pd no sólo es citotóxico sino que también posee un carácter antineoplásico (citotoxicidad mayor en las líneas tumorales más proliferativas).

La menor actividad del complejo *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{Hmtpo})_2]$  se podría relacionar con la baja reactividad que presenta este complejo frente a la nucleobase modelo 9-etilguanina, ya que necesita más de nueve días para completarse la reacción de entrecruzamiento, siendo la reacción de interacción del **cisplatino** con la macromolécula de DNA unas 20 veces más rápida.

- Los ensayos de actividad biológica frente al parásito *phytomonas* han demostrado que los complejos que llevan en su composición el ligando auxiliar phen presentan en general una actividad acusada. En el caso de los complejos de diméricos de Pd parece ser que la actividad que éstos presentan se podría deber más a sus productos de solvolisis en dmso. Ya que los complejos no son activos en medio acuoso. Por otro lado cabe destacar que el complejo dimérico  $[Pd_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{phen})_2](NO_3)_2$  activo frente a las líneas celulares cancerígenas, lo es también frente al parásito *phytomonas*.

### **Conclusión final y perspectivas de futuro:**

Nuestra investigación ha puesto de manifiesto la gran versatilidad como ligando de la 7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina. Esto ha permitido que se hayan podido aislar algunos complejos cuyas características estructurales, especialmente interesantes nos animan a continuar en esta línea de trabajo, buscando ligandos más solubles y con menores impedimentos estéricos, ambos factores son los que, en algunos casos, nos han impedido alcanzar los objetivos que nos habíamos propuesto.

## **APÉNDICE**

## APÉNDICE

Datos cristalográficos para [Ni(mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>] (11).

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Fórmula empírica.     | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Ni |
| Peso fórmula.         | 477.2   |
| Sistema cristalino.   | Monoclínico   |
| Grupo espacial.       | P2 <sub>1</sub> /c  |
| a =                   | 15.976(3) Å   |
| b =                   | 7.860(3) Å  |
| c =                   | 16.303(3) Å   |
| β =                   | 149.70(1)°  |
| Z =                   | 2   |
| D <sub>c</sub> =      | 1.535 g/cm <sup>3</sup>   |
| Dimens. del cristal.  | 0.50 x 0.50 x 0.25 mm   |
| λ <sub>MoKα</sub> =   | 0.71073   |
| μ <sub>MoKα</sub> =   | 0.99 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000) =              | 500   |
| R <sub>w</sub> =      | 3.8%  |
| R =                   | 3.6%  |
| Refl. independientes. | 4172  |
| Refl. observadas.     | 3320(F > 3σ(F))   |

Datos cristalográficos para [Cu(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(phen)] (34)

|                      |   |
|----------------------|---|
| Formula empirica     | C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cu |
| Peso formula         | 578.1   |
| Sistema cristalino   | Monoclínico   |
| Grupo espacial       | C2/c  |
| a =                  | 11.439(2) Å   |
| b =                  | 11.791(2) Å   |
| c =                  | 19.718(3) Å   |
| β =                  | 106.2(2)°   |
| V =                  | 2553.9(7) Å <sup>3</sup>  |
| Z =                  | 4   |
| D <sub>c</sub> =     | 1.503 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Dimens. del cristal  | 0.45 x 0.25 x 0.20 mm   |
| λ <sub>MoKα</sub> =  | 0.71073 Å   |
| μ <sub>MoKα</sub> =  | 0.9 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000) =             | 1188  |
| wR =                 | 4.09 %  |
| R =                  | 4.42 %  |
| Refl. independientes | 2875  |
| Refl. observadas     | 2067 (F > 4.0σ(F))  |

**Datos cristalográficos para [Zn(mtpo)<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>] (40).**

|   |   |
|---|---|
| Fórmula empírica.                         | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Zn |
| Peso fórmula.                             | 483.9   |
| Sistema cristalino.                       | Monoclínico   |
| Grupo espacial.                           | P2 <sub>1</sub> /c  |
| a =                                       | 8.222(1) Å  |
| b =                                       | 7.922(2) Å  |
| c =                                       | 19.776(3) Å   |
| β =                                       | 126.47(1)°  |
| Z =                                       | 2   |
| D <sub>c</sub> =                          | 1.538 g/cm <sup>3</sup>   |
| Dimens. del cristal.                      | 0.60 × 0.50 × 0.4 mm  |
| λ <sub>M<sub>o</sub>K<sub>α</sub></sub> = | 0.71073   |
| μ <sub>M<sub>o</sub>K<sub>α</sub></sub> = | 1.26 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000) =                                  | 504   |
| R <sub>w</sub> =                          | 4.0%  |
| R =                                       | 4.3%  |
| Refl. independientes.                     | 4560  |
| Refl. observadas.                         | 3190(F > 3σ(F))   |

**Datos cristalográficos para [Zn(mtpo)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (44).**

|   |   |
|---|---|
| Fórmula empírica.                         | C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Zn |
| Peso fórmula.                             | 557.9   |
| Sistema cristalino.                       | Monoclínico   |
| Grupo espacial.                           | P2 <sub>1</sub> /c  |
| a =                                       | 8.644(1) Å  |
| b =                                       | 10.895(3) Å   |
| c =                                       | 13.695(2) Å   |
| β =                                       | 101.22(1)°  |
| Z =                                       | 2   |
| D <sub>c</sub> =                          | 1.465 g/cm <sup>3</sup>   |
| Dimens. del cristal.                      | 0.50 × 0.50 × 0.20 mm   |
| λ <sub>M<sub>o</sub>K<sub>α</sub></sub> = | 0.71073   |
| μ <sub>M<sub>o</sub>K<sub>α</sub></sub> = | 1.05 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000) =                                  | 576   |
| R <sub>w</sub> =                          | 4.9%  |
| R =                                       | 4.0%  |
| Refl. independientes.                     | 3809  |
| Refl. observadas.                         | 2780(F > 3σ(F))   |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Ni}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (11).

|     | x         | y         | z         |
|-----|-----------|-----------|-----------|
| Ni  | 10000     | 5000      | 5000      |
| N1  | 9159(1)   | 52810(2)  | 6718.3(3) |
| C2  | 9938(1)   | 3679(3)   | 6805(1)   |
| N3  | 9213.0(9) | 3689(2)   | 5434.9(9) |
| C3A | 7846(1)   | 2731(2)   | 4384(1)   |
| N4  | 6687.8(9) | 2356(2)   | 2851.1(9) |
| C5  | 5416(1)   | 1422(2)   | 2071(1)   |
| C51 | 4064(2)   | 1043(4)   | 324(2)    |
| C6  | 5302(1)   | 847(3)    | 2773(1)   |
| C7  | 6519(1)   | 1215(3)   | 4402(1)   |
| O7  | 6565.7(9) | 798(2)    | 5173.7(9) |
| N8  | 7799.4(9) | 5148.7(9) | 5173.7(9) |
| N11 | 12396(1)  | 4004(2)   | 7189(1)   |
| C11 | 12373(2)  | 2222(3)   | 6915(2)   |
| C12 | 11261(2)  | 1986(3)   | 5257(2)   |
| N12 | 9607(1)   | 2765(2)   | 3994.3(9) |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Cu}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})]$  (34).

|        | x       | y        | z       |
|--------|---------|----------|---------|
| Cu(1)  | 5000    | 3183(1)  | 2500    |
| N(1)   | 6222(2) | 6083(2)  | 1698(1) |
| C(2)   | 6279(3) | 5213(2)  | 2119(2) |
| N(3)   | 5424(2) | 4404(2)  | 1898(1) |
| C(3A)  | 4745(3) | 4792(2)  | 1262(1) |
| N(4)   | 3799(2) | 4291(2)  | 823(1)  |
| C(5)   | 3306(3) | 4884(3)  | 218(1)  |
| C(51)  | 2277(3) | 4301(3)  | -296(2) |
| C(6)   | 3712(3) | 5929(3)  | 79(2)   |
| C(7)   | 4723(3) | 6488(2)  | 540(2)  |
| O(7)   | 5173(3) | 7414(2)  | 481(1)  |
| N(8)   | 5224(2) | 5811(2)  | 1142(1) |
| N(1F)  | 5365(2) | 1890(2)  | 1918(1) |
| C(1AF) | 5193(2) | 857(2)   | 2183(1) |
| C(2F)  | 5711(3) | 1915(3)  | 1330(2) |
| C(3F)  | 5916(3) | 935(3)   | 987(2)  |
| C(4F)  | 5756(3) | -99(3)   | 1251(2) |
| C(4AF) | 5376(3) | -167(2)  | 1876(1) |
| C(5F)  | 5179(3) | -1206(2) | 2203(2) |
| O(1W)  | 7096(2) | 3069(2)  | 3206(1) |

**Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{CuCl}(\text{Hmtpo})]_n$  (36).**

|     | x        | y         | z        |
|-----|----------|-----------|----------|
| Cu  | -12(4)   | 526(2)    | 1633(5)  |
| Cl  | 2437(7)  | 305(4)    | 305(8)   |
| N1  | 230(20)  | 900(10)   | 2920(10) |
| C2  | -370(30) | -2790(10) | 2530(30) |
| N3  | 490(20)  | -1960(20) | 3430(20) |
| C3A | 1630(20) | -2270(10) | 4370(30) |
| N4  | 2770(20) | -2690(10) | 5450(30) |
| C5  | 3880(30) | -1960(20) | 6270(30) |
| C51 | 5180(30) | -2540(20) | 7370(30) |
| C6  | 3670(30) | -750(20)  | 6090(30) |
| C7  | 2480(30) | -260(20)  | 4960(30) |
| O7  | 2230(20) | 780(10)   | 4640(20) |
| N8  | 1460(20) | -1100(10) | 4130(20) |

**Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{en})_2]$  (40).**

|     | x        | y        | z         |
|-----|----------|----------|-----------|
| Zn  | 0        | 0        | 0         |
| N1  | 4331(2)  | 2261(3)  | 2593.2(9) |
| C2  | 3771(3)  | 1418(3)  | 1915(1)   |
| N3  | 1772(2)  | 1419(2)  | 1271.6(8) |
| C3A | 972(2)   | 2367(2)  | 1569.7(9) |
| N4  | -969(2)  | 2751(2)  | 1181.8(9) |
| C5  | -1324(3) | 3666(3)  | 1655(1)   |
| C51 | -3509(3) | 4065(4)  | 1243(2)   |
| C6  | 151(3)   | 4211(3)  | 2456(1)   |
| C7  | 2219(3)  | 3841(3)  | 2881(1)   |
| O7  | 3684(2)  | 4231(3)  | 3598.1(8) |
| N8  | 2505(2)  | 2873(2)  | 2367.2(8) |
| N11 | 1667(3)  | -2220(2) | 593(1)    |
| C11 | 728(5)   | -3011(4) | 962(2)    |
| C12 | -1411(4) | -2761(4) | 489(2)    |
| N12 | -2012(2) | -1038(3) | 235(1)    |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Zn}(\text{mtpo})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_2]$  (44).

|     | x          | y         | z         |
|-----|------------|-----------|-----------|
| Zn  | 10000      | 0         | 0         |
| N1  | 10200(40)  | -3220(30) | 1890(20)  |
| C2  | 9820(40)   | -2100(30) | 1560(20)  |
| N3  | 10260(30)  | -1790(20) | 700(20)   |
| C3A | 11000(40)  | -2810(30) | 450(20)   |
| N4  | 11650(30)  | -2980(20) | 450(20)   |
| C5  | 12270(40)  | -4120(30) | -340(20)  |
| C51 | 12950(50)  | -4360(40) | -1300(30) |
| C6  | 12270(40)  | -5030(30) | 310(30)   |
| C7  | 11620(30)  | -4850(30) | 1170(30)  |
| O7  | -11580(30) | -5550(20) | 1870(20)  |
| N8  | 10960(30)  | -3660(20) | 1170(20)  |
| O1w | 8820(30)   | 690(20)   | 1120(20)  |
| N11 | 7710(30)   | -530(20)  | -880(20)  |
| C12 | 6430(40)   | 170(30)   | -940(30)  |
| C13 | 4970(40)   | -150(40)  | -1460(30) |
| C14 | 6100(50)   | -2000(40) | -1900(30) |
| C16 | 7530(40)   | -1610(30) | -1360(30) |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{AgNO}_3(\mu\text{-Hmtpo})]_n$  (47).

|       | x        | y         | z        |
|-------|----------|-----------|----------|
| Ag    | 18820(6) | 19800(20) | 19073(8) |
| N(1)  | 3735(7)  | 2070(10)  | 3372(8)  |
| C(2)  | 4369(9)  | 2710(20)  | 4590(10) |
| N(3)  | 526(7)   | 2760(10)  | 7(9)     |
| C(3a) | 5537(7)  | 1200(20)  | 3964(9)  |
| N(4)  | 6450(7)  | 290(10)   | 3861(9)  |
| C(5)  | 6261(10) | -780(20)  | 2710(20) |
| C(51) | 7271(10) | -1690(20) | 2650(20) |
| C(6)  | 5185(9)  | -860(20)  | 1710(10) |
| C(7)  | 4190(10) | -20(20)   | 1751(10) |
| O(7)  | 3185(6)  | -80(10)   | 971(8)   |
| N(8)  | 4513(7)  | 1080(10)  | 2996(8)  |
| N     | 685(8)   | -370(10)  | 3564(9)  |
| O(1)  | 1650(6)  | 370(10)   | 3836(8)  |
| O(2)  | 558(9)   | -1450(10) | 4370(10) |
| O(3)  | -118(7)  | 50(20)    | 2470(8)  |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{AgClO}_4(\text{Hmtpo})(\text{pph}_3)]_n$  (50).

|     | x         | y          | z         |
|-----|-----------|------------|-----------|
| Ag  | 380.0(1)  | 10457.2(3) | 1676.2(1) |
| Cl  | 2165.5(4) | 3539.9(9)  | 4627.2(3) |
| O1  | 1864(1)   | 4914(3)    | 4832.5(8) |
| O2  | 3070(1)   | 4001(4)    | 4702(1)   |
| O3  | 2502(2)   | 2188(3)    | 5078(1)   |
| O4  | 1269(2)   | 3185(5)    | 3915(1)   |
| N1  | -608(1)   | 14495(3)   | 2256.0(8) |
| C2  | 3(2)      | 13389(4)   | 2290(1)   |
| N3  | -486(1)   | 12572(3)   | 1668.5(8) |
| C3A | -1489(1)  | 13222(3)   | 1215.1(9) |
| N4  | -2353(1)  | 12882(3)   | 524.1(8)  |
| C5  | -3335(2)  | 13699(4)   | 163(1)    |
| C51 | -4246(2)  | 13215(5)   | -603(2)   |
| C6  | -3431(2)  | 14883(4)   | 493(1)    |
| C7  | -2549(2)  | 15336(3)   | 1229(1)   |
| O7  | -2551(1)  | 16368(3)   | 1229(1)   |
| N8  | -1587(1)  | 14392(3)   | 1549.8(7) |
| P   | 1786.3(4) | 9199.3(8)  | 1790.7(2) |
| C11 | 2632(1)   | 7894(3)    | 2588.4(9) |
| C12 | 2098(2)   | 6699(4)    | 2655(1)   |
| C14 | 3806(2)   | 5963(4)    | 3821(1)   |
| C15 | 4348(2)   | 7127(4)    | 3763(1)   |
| C16 | 3762(2)   | 8089(4)    | 3147(1)   |
| C21 | 2742(1)   | 10715(3)   | 1937.9(9) |
| C22 | 3136(2)   | 10639(4)   | 1602(1)   |
| C23 | 3864(2)   | 11838(4)   | 1739(1)   |
| C24 | 4201(2)   | 13103(4)   | 2210(1)   |
| C25 | 3802(2)   | 13208(4)   | 2537(1)   |
| C26 | 3072(2)   | 12034(4)   | 2401(1)   |
| C31 | 1403(2)   | 7884(3)    | 1073.3(9) |
| C32 | 2142(2)   | 6723(4)    | 1191(1)   |
| C33 | 1851(2)   | 5829(4)    | 621(1)    |
| C34 | 845(2)    | 6083(4)    | -60(1)    |
| C35 | 101(2)    | 7204(4)    | -182(1)   |
| C36 | 379(2)    | 8094(3)    | 390(1)    |

Coordenadas atómicas (sx10<sup>4</sup>) para  $\{[\text{Ag}_3(\mu_3\text{-mtpo})_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  (49).

|        | x        | y        | z       |
|--------|----------|----------|---------|
| Ag(1)  | 1281(1)  | 761(1)   | 2046(1) |
| Ag(2)  | 72(1)    | 5419(1)  | 1307(1) |
| Ag(3)  | -1270(1) | 90(1)    | 596(1)  |
| N(1)   | 104(6)   | 3799(4)  | 1239(4) |
| C(2)   | 831(6)   | 3072(5)  | 1733(5) |
| N(3)   | 348(6)   | 2157(4)  | 1479(4) |
| C(3A)  | -800(7)  | 2317(5)  | 754(5)  |
| N(4)   | -1646(5) | 1665(5)  | 261(4)  |
| C(5)   | -2707(7) | 2073(5)  | -407(5) |
| C(51)  | -3720(8) | 1352(6)  | -924(6) |
| C(6)   | -2876(6) | 3078(5)  | -613(5) |
| C(7)   | -1963(7) | 3768(5)  | -94(5)  |
| O(7)   | -1966(6) | 4705(4)  | -197(4) |
| N(8)   | -931(5)  | 3310(5)  | 613(4)  |
| N(1B)  | -25(5)   | -2946(4) | 1247(4) |
| C(2B)  | -758(8)  | -2226(5) | 797(6)  |
| N(3B)  | -320(6)  | -1290(4) | 1102(4) |
| C(3BA) | 841(6)   | -1460(5) | 1821(5) |
| N(4B)  | 1678(5)  | -799(4)  | 2345(4) |
| C(5B)  | 2733(6)  | -1203(5) | 3015(5) |
| C(51B) | 3711(7)  | -476(6)  | 3618(7) |
| C(6B)  | 2962(6)  | -2210(5) | 3130(5) |
| C(7B)  | 2078(7)  | -2920(5) | 2565(5) |
| O(7B)  | 2144(6)  | -3842(4) | 2586(4) |
| N(8B)  | 1010(5)  | -2457(4) | 1913(4) |
| S      | 3925(2)  | 1550(2)  | 1264(1) |
| O(1A)  | 2765(5)  | 1087(5)  | 1014(4) |
| O(2A)  | 4655(6)  | 1050(5)  | 773(5)  |
| O(3A)  | 4559(5)  | 1709(6)  | 2388(4) |
| O(4A)  | 3674(8)  | 2589(5)  | 734(5)  |
| O(1W)  | 2955(6)  | 1965(6)  | 3454(5) |
| O(2W)  | 3494(8)  | 4103(6)  | 1766(6) |
| O(3W)  | -3116(7) | -531(5)  | 1337(6) |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{Hmtpo} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (53).

|     | x         | y         | z        |
|-----|-----------|-----------|----------|
| Pd  | 10000     | 0         | 0        |
| S1  | 8112(5)   | 1036(4)   | 1798(3)  |
| C10 | 8090(20)  | -410(20)  | 2770(10) |
| N11 | 9160(20)  | -1780(20) | 2540(10) |
| N12 | 6920(20)  | -120(20)  | 3810(10) |
| S2  | 12513(5)  | 245(4)    | 582(4)   |
| C20 | 12500(20) | 2150(20)  | 640(10)  |
| N21 | 11210(20) | 3240(10)  | 430(10)  |
| N22 | 13840(20) | 2540(20)  | 940(10)  |
| Cl  | 2365(5)   | 6341(4)   | 458(4)   |
| N1  | 1140(20)  | 4660(20)  | 6120(10) |
| C2  | 90(30)    | 6020(20)  | 6440(20) |
| N3  | 460(20)   | 7180(20)  | 5730(30) |
| C3A | 1870(20)  | 6480(20)  | 4920(10) |
| N4  | 2840(20)  | 7060(20)  | 3970(10) |
| C5  | 4260(20)  | 6110(20)  | 3230(10) |
| C51 | 5300(30)  | 6840(20)  | 2230(20) |
| C6  | 4700(20)  | 4600(20)  | 3430(20) |
| C7  | 3740(20)  | 3910(20)  | 4410(20) |
| O7  | 4040(20)  | 2570(10)  | 4680(10) |
| N8  | 2310(20)  | 4970(20)  | 5120(10) |
| O1w | 2090(30)  | 40(20)    | 3490(10) |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (54).

|         | x         | y        | z        |
|---------|-----------|----------|----------|
| Pd(1)   | -1661(1)  | -825(1)  | -2895(1) |
| Pd(2)   | -3569(1)  | -444(1)  | -1983(1) |
| N(1A)   | -5484(6)  | 985(5)   | -4310(4) |
| C(2A)   | -5300(7)  | 545(5)   | -3559(6) |
| N(3A)   | -4184(6)  | 220(4)   | -3165(4) |
| C(3AA)  | -3615(7)  | 437(5)   | -3704(5) |
| N(4A)   | -2526(6)  | 234(4)   | -3644(4) |
| C(5A)   | -2178(7)  | 619(5)   | -4278(6) |
| C(51A)  | -909(8)   | 467(8)   | -4164(7) |
| C(6A)   | -2913(7)  | 1126(6)  | -4955(5) |
| C(7A)   | -4114(7)  | 1290(5)  | -5096(5) |
| O(7A)   | -4886(5)  | 1674(4)  | -5689(4) |
| N(8A)   | -4391(6)  | 912(4)   | -4383(4) |
| N(1B)   | 801(6)    | 619(5)   | -817(5)  |
| C(2B)   | 438(7)    | 71(6)    | -1469(6) |
| N(3B)   | -747(6)   | -86(4)   | -1806(5) |
| C(3BA)  | -1174(7)  | 412(5)   | -1318(5) |
| N(4B)   | -2296(6)  | 496(4)   | -1362(4) |
| C(5B)   | -2465(8)  | 1112(6)  | -798(6)  |
| C(51B)  | -3705(9)  | 1265(7)  | -868(7)  |
| C(6B)   | -1537(8)  | 1589(6)  | -198(6)  |
| C(7B)   | -363(8)   | 1470(5)  | -113(5)  |
| O(7B)   | 557(6)    | 1837(4)  | 415(4)   |
| N(8B)   | -246(6)   | 857(4)   | -715(4)  |
| N(11)   | -2498(6)  | -1645(4) | -3935(4) |
| C(11)   | -1986(11) | -2540(6) | -3730(6) |
| N(12)   | -831(6)   | -1932(4) | -2292(4) |
| C(12)   | -1511(10) | -2703(6) | -2730(6) |
| N(21)   | -4857(6)  | -1360(5) | -2467(4) |
| C(21)   | -4500(8)  | -2157(6) | -1896(6) |
| N(22)   | -3082(6)  | -1173(5) | -842(4)  |
| C(22)   | -4020(9)  | -1868(6) | -946(6)  |
| O(1W)   | 1773(9)   | 3496(7)  | 493(7)   |
| O(2W)   | 1947(10)  | 4894(10) | 1587(10) |
| N(1N)   | 1747(10)  | 7158(10) | 2210(10) |
| O(1N)   | 2678(10)  | 7152(10) | 2051(10) |
| O(2N)   | 1536(20)  | 7781(10) | 2630(10) |
| O(3N)   | 1006(10)  | 6551(10) | 1922(10) |
| N(1N')  | 1904(20)  | 7486(20) | 2762(20) |
| O(1N')  | 1084(20)  | 7881(20) | 2167(20) |
| O(2N')  | 1663(20)  | 6870(20) | 3177(20) |
| O(3N')  | 2960(20)  | 7642(20) | 2873(20) |
| N(1N'') | 1464(30)  | 6786(20) | 1788(20) |
| O(1N'') | 657(30)   | 6548(30) | 1074(20) |
| O(2N'') | 2473(30)  | 6957(30) | 1781(30) |
| O(3N'') | 1372(40)  | 6598(30) | 2517(20) |
| N(2N)   | 3515(20)  | 4796(9)  | 3669(10) |
| O(4N)   | 3652(20)  | 4477(10) | 4414(9)  |
| O(5N)   | 3560(20)  | 4309(10) | 3057(10) |
| O(6N)   | 3306(20)  | 5598(8)  | 3525(10) |
| N(2N')  | 3735(30)  | 4695(20) | 3795(10) |
| O(4N')  | 4158(30)  | 5248(20) | 3422(20) |
| O(5N')  | 4033(30)  | 4702(20) | 4625(10) |
| O(6N')  | 3027(30)  | 4127(20) | 3337(20) |
| N(2N'') | 3886(30)  | 5352(30) | 3728(20) |
| O(4N'') | 3288(30)  | 5423(30) | 2909(20) |
| O(5N'') | 3428(40)  | 5007(30) | 4228(30) |
| O(6N'') | 4986(30)  | 5468(30) | 4012(30) |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-mtpo})_2(\text{bpy})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (56).

|       | x        | y        | z        |
|-------|----------|----------|----------|
| Pd    | 724(1)   | 1308(1)  | 1750(1)  |
| N(1)  | 3436(4)  | 2526(1)  | 2754(2)  |
| C(2)  | 3060(4)  | 2124(2)  | 2266(2)  |
| N(3)  | 1889(3)  | 1840(1)  | 2457(2)  |
| C(3A) | 1530(4)  | 2093(1)  | 3120(2)  |
| N(4)  | 476(3)   | 1984(1)  | 3551(2)  |
| C(5)  | 345(4)   | 2335(2)  | 4202(2)  |
| C(51) | -849(5)  | 2220(2)  | 4665(2)  |
| C(6)  | 1233(5)  | 2765(2)  | 4383(2)  |
| C(7)  | 2373(4)  | 2886(1)  | 3947(2)  |
| O(7)  | 3227(3)  | 3262(1)  | 4055(2)  |
| N(8)  | 2453(3)  | 2506(1)  | 3312(2)  |
| N(11) | -415(3)  | 755(1)   | 1080(2)  |
| C(12) | -64(4)   | 194(2)   | 1220(2)  |
| C(13) | -828(5)  | -233(2)  | 849(2)   |
| C(14) | -1925(5) | -100(2)  | 334(3)   |
| C(15) | -2254(5) | 468(2)   | 190(2)   |
| C(16) | -1485(5) | 871(2)   | 579(2)   |
| N(21) | 1719(3)  | 588(1)   | 2057(2)  |
| C(22) | 1132(5)  | 106(2)   | 1737(2)  |
| C(23) | 1684(5)  | -422(2)  | 1920(3)  |
| C(24) | 2796(6)  | -466(2)  | 2443(3)  |
| C(25) | 3376(5)  | 21(2)    | 2772(3)  |
| C(26) | 2819(5)  | 546(2)   | 2560(3)  |
| N     | 5457(5)  | 1157(2)  | 4143(3)  |
| O(1)  | 5456(8)  | 630(2)   | 4093(4)  |
| O(2)  | 6467(7)  | 1402(3)  | 4442(5)  |
| O(3)  | 4499(7)  | 1448(3)  | 3881(4)  |
| O(1') | 6723(9)  | 1212(10) | 4156(11) |
| O(2') | 5032(17) | 991(9)   | 4795(7)  |
| O(3') | 4729(16) | 1293(9)  | 3591(8)  |
| O(1W) | 8500(10) | 3618(3)  | 3826(5)  |
| O(2W) | 10000    | 3126(3)  | 2500     |
| O(3W) | 5742(4)  | 3429(2)  | 3407(3)  |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(Hmtpo)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (60).

|      | x         | y         | z         |
|------|-----------|-----------|-----------|
| Pt   | 1978.2(6) | 2122.9(9) | 3419.6(6) |
| CL1  | 1335(5)   | 3674(6)   | 2241(5)   |
| CL2  | 3165(5)   | 1940(10)  | 2537(5)   |
| N1   | -330(10)  | 1780(20)  | 4870(20)  |
| C2   | 210(10)   | 1440(20)  | 418(20)   |
| N3   | 980(10)   | 2290(20)  | 4250(10)  |
| C3A  | 890(10)   | 3150(20)  | 5020(10)  |
| N4   | 1440(10)  | 4180(20)  | 5390(10)  |
| C5   | 1170(10)  | 4990(20)  | 6200(20)  |
| C51  | 1790(20)  | 6120(30)  | 6540(20)  |
| C6   | 390(10)   | 4740(20)  | 6550(20)  |
| C7   | -180(10)  | 3590(20)  | 6240(20)  |
| O7   | -840(10)  | 3220(10)  | 6550(10)  |
| N8   | 100(10)   | 2830(20)  | 5380(10)  |
| N1'  | 2840(20)  | -1460(30) | 5040(30)  |
| C2'  | 2250(20)  | -670(30)  | 4430(30)  |
| N3'  | 2520(10)  | 740(20)   | 4420(20)  |
| C3A' | 3270(20)  | 790(30)   | 5060(30)  |
| N4'  | 3790(20)  | 1930(30)  | 5270(30)  |
| C5'  | 4560(30)  | 1710(40)  | 6030(40)  |
| C51' | 5080(30)  | 3010(40)  | 6160(50)  |
| C6'  | 4790(20)  | 400(40)   | 6280(40)  |
| C7'  | 4290(40)  | -830(40)  | 6060(60)  |
| O7'  | 4420(3)   | -2050(40) | 6250(40)  |
| N8'  | 3450(20)  | -560(30)  | 5380(20)  |
| O1W  | 3110(20)  | 4680(30)  | 4900(20)  |
| O2W  | 2750(20)  | 5930(40)  | 2980(30)  |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})_4]\cdot 2\text{dmsso}$  (63).

|        | x        | y         | z         |
|--------|----------|-----------|-----------|
| Pt     | 148(1)   | 855(1)    | 227(1)    |
| N(1A)  | 2908(10) | 799(20)   | -666(10)  |
| C(2A)  | 2184(20) | 1183(20)  | -297(10)  |
| N(3A)  | 1406(10) | 664(10)   | -260(10)  |
| C(3AA) | 1645(20) | -122(20)  | -603(10)  |
| N(4A)  | 1169(10) | -849(20)  | -720(10)  |
| C(5A)  | 1589(20) | -1480(20) | -1112(10) |
| C(51A) | 1030(20) | -2272(10) | -1330(10) |
| C(6A)  | 2484(30) | -1407(20) | -1386(20) |
| C(7A)  | 3091(30) | -677(30)  | -1269(20) |
| O(7A)  | 3902(10) | -526(10)  | -1482(10) |
| N(8A)  | 2575(20) | -6(20)    | -861(10)  |
| N(1B)  | 1272(10) | 61(20)    | 2368(10)  |
| C(2B)  | 1001(20) | 652(20)   | 1856(20)  |
| N(3B)  | 655(10)  | 316(10)   | 1179(10)  |
| C(3AB) | 667(10)  | -557(20)  | 1323(10)  |
| N(4B)  | 388(10)  | -1222(10) | 841(10)   |
| C(5B)  | 463(20)  | -2014(20) | 1156(20)  |
| C(51B) | 94(20)   | -2770(10) | 683(10)   |
| C(6B)  | 869(20)  | -2208(20) | 1827(20)  |
| C(7B)  | 1199(20) | -1586(20) | 2385(20)  |
| O(7B)  | 1550(10) | -1615(10) | 3026(10)  |
| N(8B)  | 1063(10) | -700(20)  | 2020(10)  |
| S(1D)  | 1737(10) | 3716(10)  | 1176(10)  |
| O(1D)  | 1671(30) | 2750(20)  | 1029(20)  |
| C(11D) | 1339(60) | 3752(40)  | 2140(20)  |
| C(12D) | 819(40)  | 4201(30)  | 681(40)   |
| S(2D)  | 1507(20) | 4807(10)  | 1182(10)  |
| O(2D)  | 2216(20) | 4144(30)  | 887(20)   |
| C(21D) | 503(30)  | 4476(40)  | 665(40)   |
| C(22D) | 1294(50) | 4352(40)  | 2101(20)  |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para *cis*-[Pt(Hmtpo)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (64).

|        | x         | y         | z        |
|--------|-----------|-----------|----------|
| Pt     | 802(1)    | 1544(1)   | 2018(1)  |
| N(1M)  | -1519(12) | 1941(8)   | 2644(7)  |
| N(2M)  | -35(11)   | 2044(8)   | 513(6)   |
| N(1A)  | 6000(10)  | 1497(7)   | 913(6)   |
| C(2A)  | 4474(12)  | 1977(8)   | 1122(7)  |
| N(3A)  | 3188(10)  | 1220(7)   | 1421(6)  |
| C(3AA) | 3948(12)  | 163(8)    | 1436(6)  |
| N(4A)  | 3304(13)  | -906(7)   | 1702(7)  |
| C(5A)  | 4416(18)  | -1830(9)  | 1651(8)  |
| C(51A) | 3666(21)  | -3014(10) | 1941(12) |
| C(6A)  | 6117(16)  | -1706(9)  | 1358(9)  |
| C(7A)  | 6834(14)  | -627(9)   | 1070(8)  |
| O(7A)  | 8368(11)  | -366(8)   | 774(7)   |
| N(8A)  | 5629(10)  | 329(7)    | 1110(6)  |
| N(1B)  | 2287(11)  | -370(8)   | 5071(6)  |
| C(2B)  | 1532(13)  | -195(9)   | 4162(8)  |
| N(3B)  | 1640(10)  | 941(7)    | 3504(6)  |
| C(3AB) | 2559(12)  | 1484(8)   | 4036(7)  |
| N(4B)  | 3108(12)  | 2581(8)   | 3742(7)  |
| C(5B)  | 4079(15)  | 2899(10)  | 4436(9)  |
| C(51B) | 4704(22)  | 4106(11)  | 4038(12) |
| C(6B)  | 4442(17)  | 2117(12)  | 5402(10) |
| C(7B)  | 3877(13)  | 968(10)   | 5749(8)  |
| O(7B)  | 4169(11)  | 198(9)    | 6554(6)  |
| N(8B)  | 2909(10)  | 720(7)    | 4974(6)  |
| N(1N)  | -2467(16) | 4892(9)   | 784(9)   |
| O(1N)  | -2249(17) | 5906(9)   | 312(11)  |
| O(2N)  | -2619(23) | 4181(13)  | 287(16)  |
| O(3N)  | -2673(33) | 4440(17)  | 1732(13) |
| N(2N)  | 567(35)   | -3480(18) | 4846(19) |
| O(4N)  | 853(31)   | -3091(18) | 5531(18) |
| O(5N)  | 305(32)   | -4527(15) | 5040(19) |
| O(6N)  | -291(33)  | -2833(18) | 4155(17) |
| N(3N)  | 974(38)   | -5203(19) | 6759(18) |
| O(7N)  | 706(31)   | -6064(17) | 7412(16) |
| O(8N)  | 1323(32)  | -4335(17) | 7016(18) |
| O(9N)  | 1654(33)  | -5264(19) | 5871(15) |
| O(1W)  | 2033(19)  | 4333(9)   | 2060(9)  |
| O(2W)  | -129(33)  | -1832(22) | 3138(21) |
| O(3W)  | 256(25)   | -1418(17) | 2326(17) |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-mtpo})(\text{mtpo})(\text{OH})(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (65).

|        | x          | y          | z         |
|--------|------------|------------|-----------|
| Pt(1)  | 1446(1)    | 3133(1)    | 2925(1)   |
| Pt(2)  | 1321(1)    | 1065(1)    | 3557(1)   |
| N(2M)  | 3148(14)   | 4412(9)    | 4107(9)   |
| N(1M)  | 2809(16)   | 3063(11)   | 2056(10)  |
| O(1H)  | 3055(12)   | 1116(9)    | 3047(8)   |
| N(1A)  | -1336(16)  | -1053(10)  | 609(10)   |
| C(2A)  | -536(19)   | -762(12)   | 1491(12)  |
| N(3A)  | 55(14)     | 375(9)     | 2099(9)   |
| C(3AA) | -432(16)   | 809(11)    | 1499(10)  |
| N(4A)  | -164(14)   | 1852(9)    | 1673(8)   |
| C(5A)  | -875(19)   | 2014(13)   | 906(11)   |
| C(51A) | -532(23)   | 3192(13)   | 1078(12)  |
| C(6A)  | -1745(19)  | 1161(13)   | 8(11)     |
| C(7A)  | -2011(19)  | 47(14)     | -231(11)  |
| O(7A)  | -2734(14)  | -794(9)    | -1027(7)  |
| N(8A)  | -1265(14)  | -43(9)     | 609(8)    |
| N(1B)  | -2075(15)  | 3185(10)   | 4138(11)  |
| C(2B)  | -1390(21)  | 3024(13)   | 3435(13)  |
| N(3B)  | 53(15)     | 3281(9)    | 3777(9)   |
| C(3AB) | 304(19)    | 3679(11)   | 4815(10)  |
| N(4B)  | 1543(14)   | 4044(9)    | 5512(9)   |
| C(5B)  | 1453(21)   | 4375(11)   | 6473(12)  |
| C(51B) | 2847(21)   | 4870(14)   | 7272(13)  |
| C(6B)  | 170(22)    | 4271(12)   | 6735(12)  |
| C(7B)  | -1167(23)  | 3924(12)   | 6039(12)  |
| O(7B)  | -2386(16)  | 3782(10)   | 6115(10)  |
| N(8B)  | -989(16)   | 3595(10)   | 5007(10)  |
| N(1Q)  | 2495(16)   | 1626(9)    | 4996(9)   |
| C(2Q)  | 1674(21)   | 1702(12)   | 5688(11)  |
| C(3Q)  | 2414(23)   | 2079(13)   | 6719(13)  |
| C(4Q)  | 3856(25)   | 2330(17)   | 7021(14)  |
| C(5Q)  | 4644(22)   | 2253(14)   | 6306(12)  |
| C(6Q)  | 3894(20)   | 1869(14)   | 5297(12)  |
| N(1P)  | -261(15)   | 1053(9)    | 4251(9)   |
| C(2P)  | 156(20)    | 1389(11)   | 5263(11)  |
| C(3P)  | -839(24)   | 1408(14)   | 5816(14)  |
| C(4P)  | -2233(24)  | 1072(15)   | 5354(14)  |
| C(5P)  | -2662(22)  | 737(13)    | 4331(15)  |
| C(6P)  | -1695(22)  | 708(13)    | 3785(13)  |
| O(1W)  | 5081(13)   | 3221(10)   | 3730(10)  |
| O(2W)  | -5270(45)  | -2542(31)  | 127(30)   |
| O(2W') | -7111(67)  | -4222(45)  | 444(43)   |
| O(3W)  | 3271(26)   | 5234(15)   | 2073(18)  |
| O(4W)  | -5877(22)  | -1807(23)  | -1388(16) |
| O(5W)  | -4032(22)  | -267(21)   | 1531(15)  |
| O(6W)  | 3947(20)   | -600(15)   | 2767(14)  |
| N(1N)  | 116(40)    | -3406(31)  | 1220(34)  |
| O(1N)  | -957(29)   | -3191(21)  | 1387(20)  |
| O(2N)  | -72(51)    | -4432(31)  | 788(34)   |
| O(3N)  | 1400(35)   | -2684(42)  | 1693(63)  |
| N(1N') | 374(60)    | -2860(47)  | 1635(43)  |
| O(1N') | -1055(117) | -4076(124) | 1000(111) |
| O(2N') | 125(116)   | -2003(73)  | 1883(106) |
| O(3N') | 1618(65)   | -2840(64)  | 1673(66)  |

Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) para *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -mtpo)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (67).

|        | x         | y         | z         |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| Pt     | 651.4(2)  | 1882.1(2) | 1596.9(1) |
| N(1M)  | 806(5)    | 912(4)    | 2491(3)   |
| N(2M)  | -222(5)   | 2966(4)   | 1861(4)   |
| Pd     | 2814.9(3) | 3147.2(3) | 2172.6(2) |
| N(1P)  | 2556(4)   | 4520(4)   | 2599(3)   |
| C(2P)  | 2957(5)   | 4529(5)   | 3391(4)   |
| C(3P)  | 2938(6)   | 5448(6)   | 3770(4)   |
| C(4P)  | 2507(7)   | 6352(7)   | 3349(5)   |
| C(5P)  | 2059(6)   | 6332(6)   | 2542(5)   |
| C(6P)  | 2104(5)   | 5397(5)   | 2183(4)   |
| N(1Q)  | 3424(4)   | 2737(4)   | 3315(3)   |
| C(2Q)  | 3414(5)   | 3528(5)   | 3788(4)   |
| C(3Q)  | 3801(7)   | 3361(7)   | 4586(4)   |
| C(4Q)  | 4153(7)   | 2381(7)   | 4897(5)   |
| C(5Q)  | 4128(8)   | 1575(7)   | 4402(4)   |
| C(6Q)  | 3776(6)   | 1769(5)   | 3616(4)   |
| N(1A)  | 1988(4)   | -591(4)   | 830(3)    |
| C(2A)  | 1241(5)   | -100(5)   | 953(4)    |
| N(3A)  | 1548(4)   | 848(3)    | 1329(3)   |
| C(3AA) | 2600(5)   | 982(4)    | 1474(3)   |
| N(4A)  | 3302(4)   | 1760(3)   | 1851(3)   |
| C(5A)  | 4366(5)   | 1615(5)   | 1976(3)   |
| C(51A) | 5202(5)   | 2404(6)   | 2474(4)   |
| C(6A)  | 4633(5)   | 763(6)    | 1650(4)   |
| C(7A)  | 3896(5)   | -52(5)    | 1207(4)   |
| O(7A)  | 4077(4)   | -819(4)   | 891(3)    |
| N(8A)  | 2852(4)   | 107(4)    | 1170(3)   |
| N(1B)  | -551(4)   | 3443(4)   | -564(3)   |
| C(2B)  | -561(5)   | 2814(5)   | -31(4)    |
| N(3B)  | 401(4)    | 2778(4)   | 663(3)    |
| C(3AB) | 1082(4)   | 3421(4)   | 542(3)    |
| N(4B)  | 2124(4)   | 3679(4)   | 1028(3)   |
| C(5B)  | 2597(5)   | 4388(5)   | 723(3)    |
| C(51B) | 3760(5)   | 4725(6)   | 1261(4)   |
| C(6B)  | 2040(5)   | 4801(5)   | -21(3)    |
| C(7B)  | 920(5)    | 4562(4)   | -536(3)   |
| O(7B)  | 323(4)    | 4920(3)   | -1196(2)  |
| N(8B)  | 504(4)    | 3834(4)   | -196(3)   |
| N(1N)  | 3143(5)   | -920(5)   | 3349(4)   |
| O(1N)  | 3374(7)   | -509(6)   | 2865(4)   |
| O(2N)  | 2206(6)   | -977(6)   | 3211(7)   |
| O(3N)  | 3857(7)   | -1275(8)  | 3947(5)   |
| N(2N)  | 1053(6)   | 3369(5)   | 3937(4)   |
| O(4N)  | 1331(6)   | 3530(6)   | 4629(4)   |
| O(5N)  | 1194(7)   | 2514(5)   | 3703(4)   |
| O(6N)  | 662(8)    | 4087(7)   | 3457(5)   |
| O(1W)  | 2990(7)   | -2664(6)  | -1(5)     |