

T 7 138

F. Prov. 24/117

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

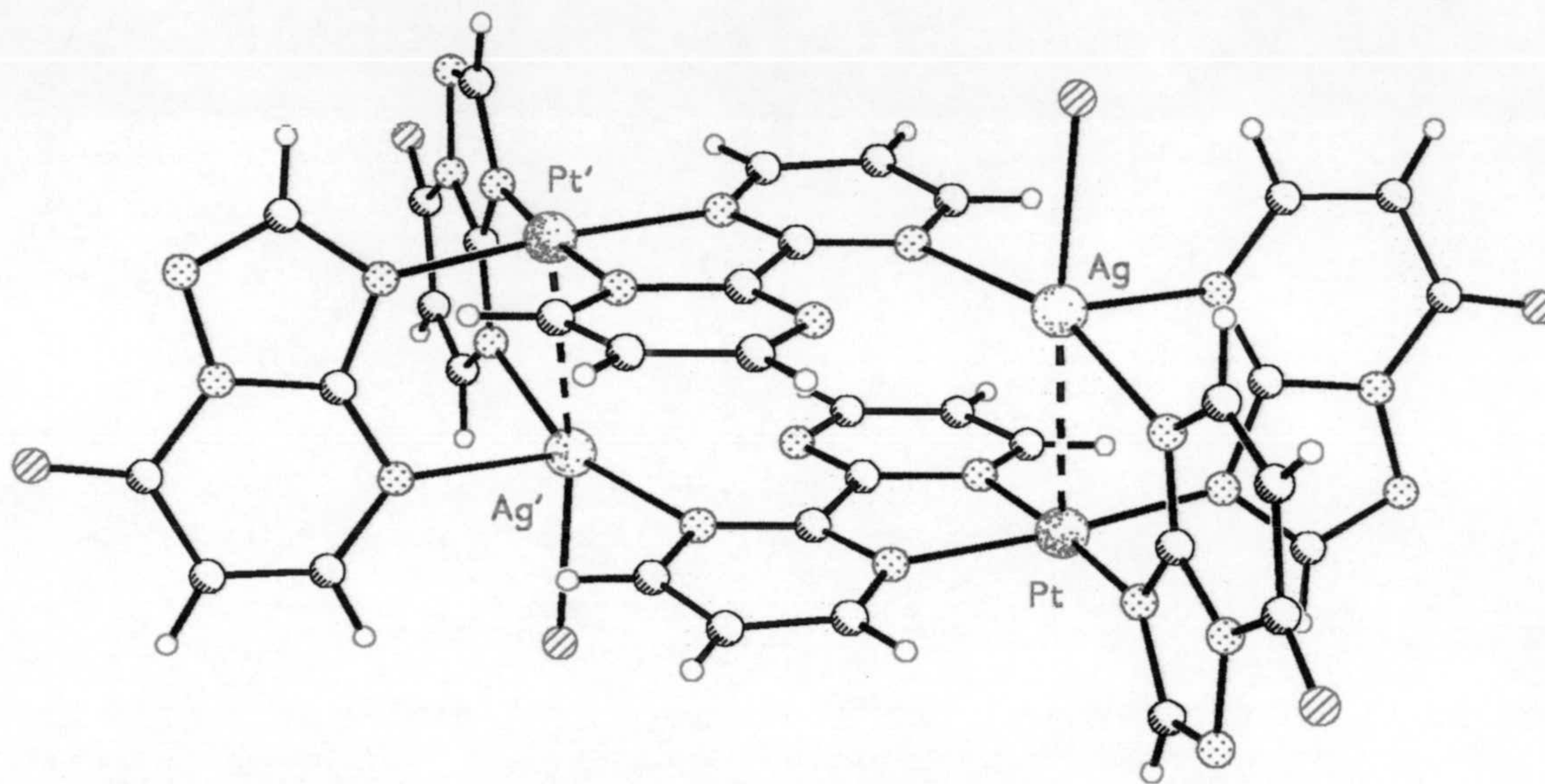
UNIVERSIDAD DE GRANADA  
Facultad de Ciencias  
Fecha ...10/8/00...  
ENTRADA NUM. ...2472...

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
N.º Documento 613374448  
N.º Copia 215871757



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
27 JUL. 2000  
COMISION DE DOCTORADO

## COMPLEJOS METÁLICOS DE LOS DERIVADOS 5-OXO Y 7-OXO DE LA [1,2,4] TRIAZOLO[1,5-a] PIRIMIDINA



TESIS DOCTORAL  
MOHAMMAD AKRAM ABUL-HAJ  
GRANADA 2000.



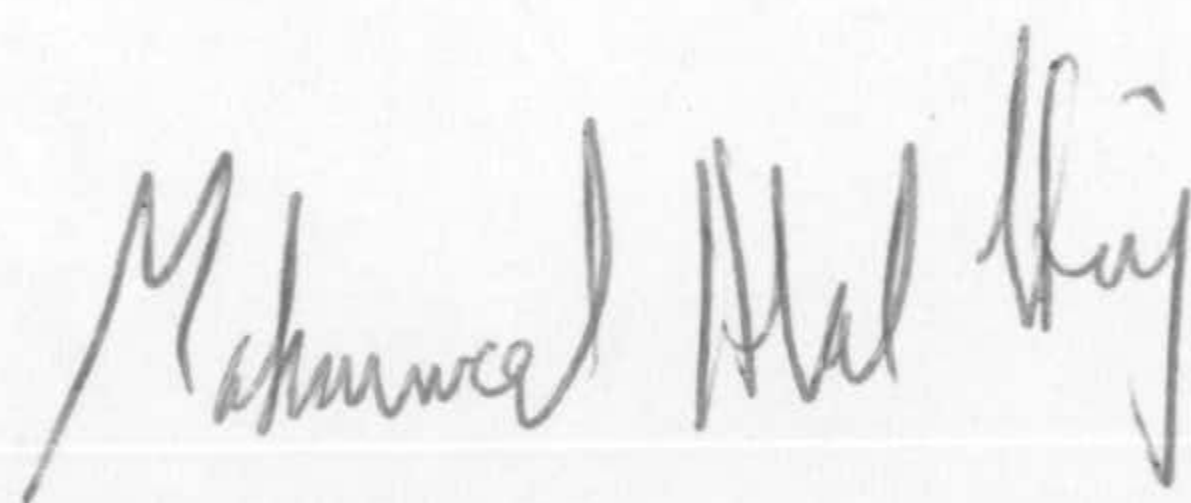




COMPLEJOS METÁLICOS DE LOS DERIVADOS 5-OXO Y  
7-OXO DE LA [1,2,4] TRIAZOLO[1,5-a] PIRIMIDINA

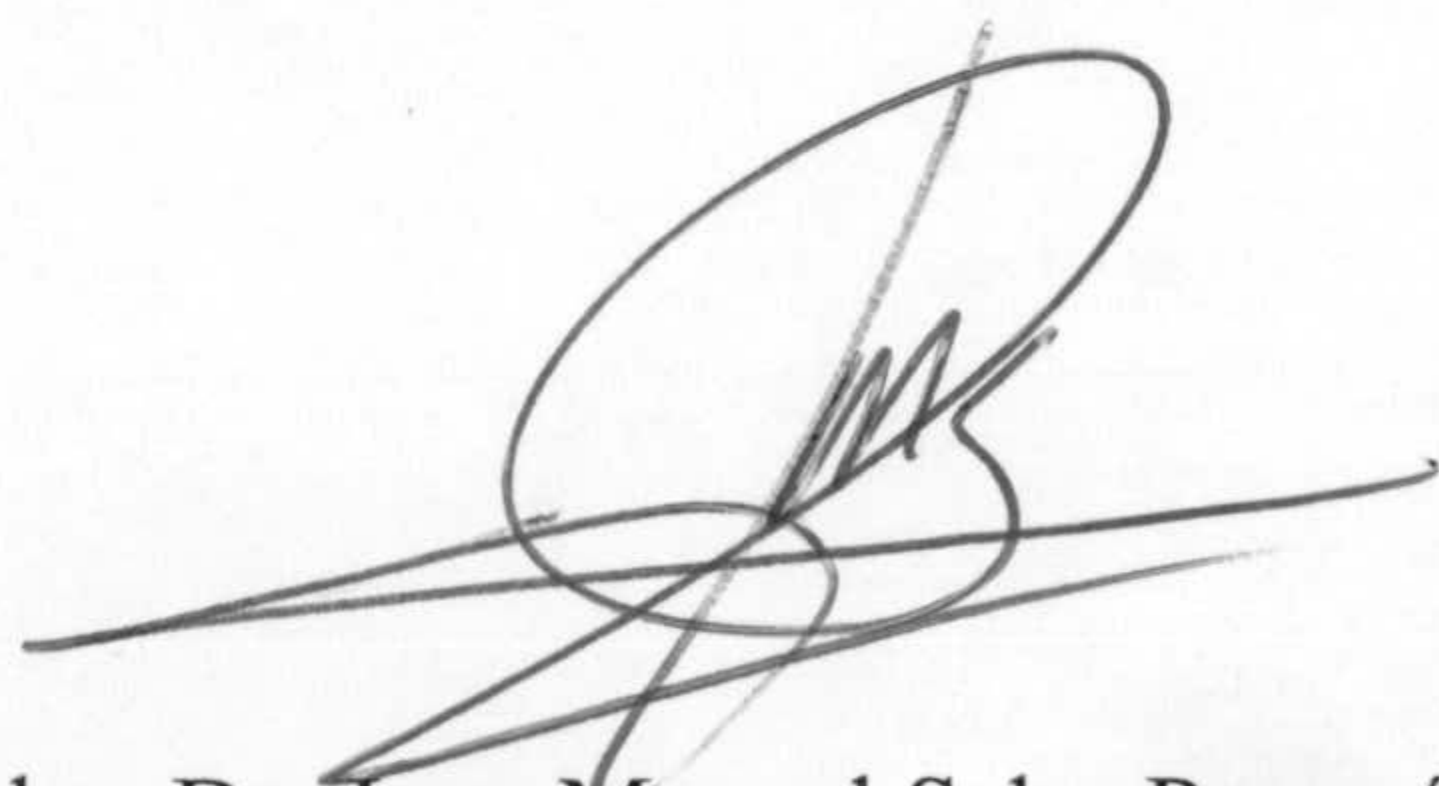
Memoria presentada por Mohammad Akram Abul-Haj para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas.

Granada, 27 de Julio de 2000



Fdo.: Mohammad Akram Abul-Haj

Los directores de la Tesis

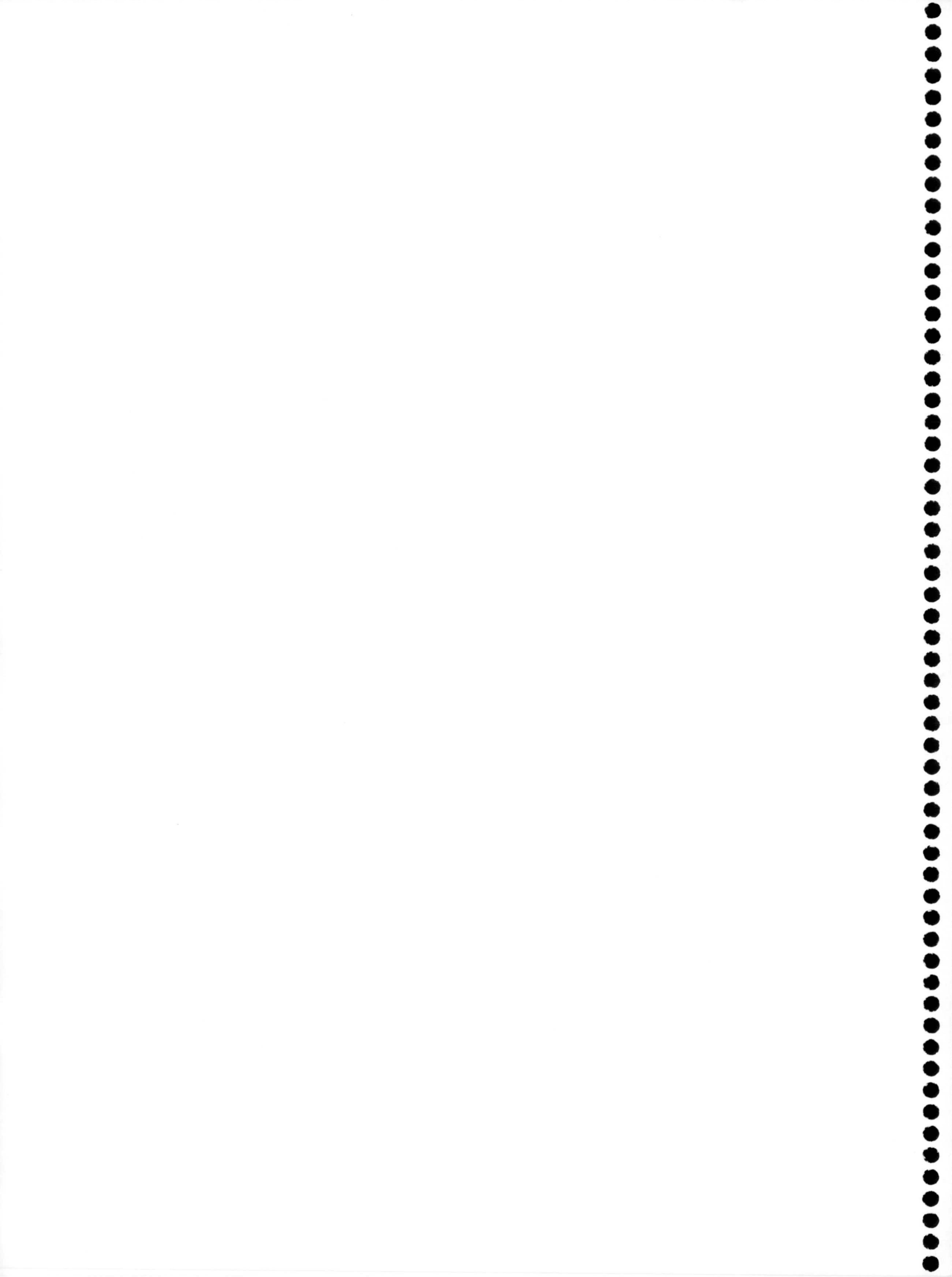


Fdo.: Dr. Juan Manuel Salas Peregrín,  
Catedrático de Química Inorgánica de la  
Universidad de Granada.



Fdo.: Dr. Miguel Quirós Olozabal,  
Profesor Titular de Química Inorgánica  
de la Universidad de Granada

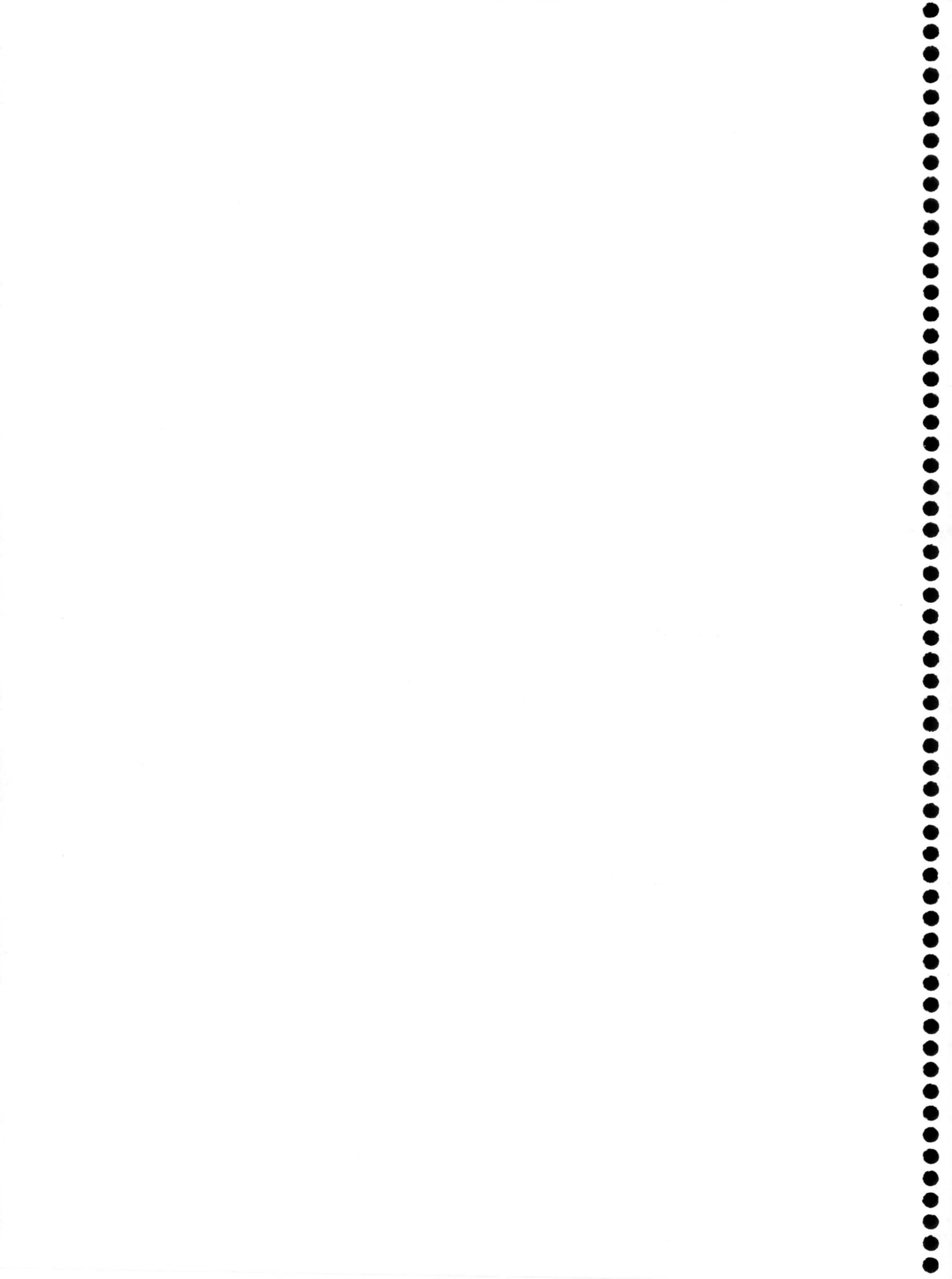






*Dedico este trabajo a mi esposa, a mis hijos Dania y Akram, y a mis padres, que han confiado en mí en todo aquello que me he propuesto a lo largo de mi vida.*







Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A D. Miguel Quirós y a D. Juan Manuel Salas, directores de esta Memoria, cuyas continuas enseñanzas y dedicación constante han hecho posible la realización de este trabajo.

A las profesoras Dña. M<sup>a</sup> Angustias Romero y Dña. Purificación Sánchez, y al Dr. Jorge Andrés Rodríguez, por su trato humano y la inestimable ayuda que me han brindado en la interpretación de algunos de los resultados presentados en esta memoria.

Quisiera hacer mención especial a D. José Molina del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Granada, el cual por desgracia ha fallecido recientemente. Durante sus años como profesor demostró una gran calidad humana y su amor a la investigación. A él y al profesor D. José Dobado les agradezco la realización de los cálculos de orbitales moleculares.

Al profesor René Faure de la Universidad Claude Bernard de Lyon por su colaboración en la determinación de estructuras cristalinas.

Al profesor D. Francisco González de la Facultad de Químicas de la Universidad de Sevilla por su estudio de la actividad anticancerígena de los complejos de Pd(II).

Al profesor D. Manuel Sánchez del Departamento de Parasitología Molecular de la Universidad de Granada por los estudios antiparasitarios de algunos complejos de Pt(II).

Al profesor D. Manuel García Basallote de la Universidad de Cádiz por la realización de los estudios cinéticos y electroquímicos de algunos complejos de Cu(II).

Al Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y, en especial, a D. Alfredo Molina y a D. Miguel Ángel Salas, por haber sido tan amables conmigo.

A todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

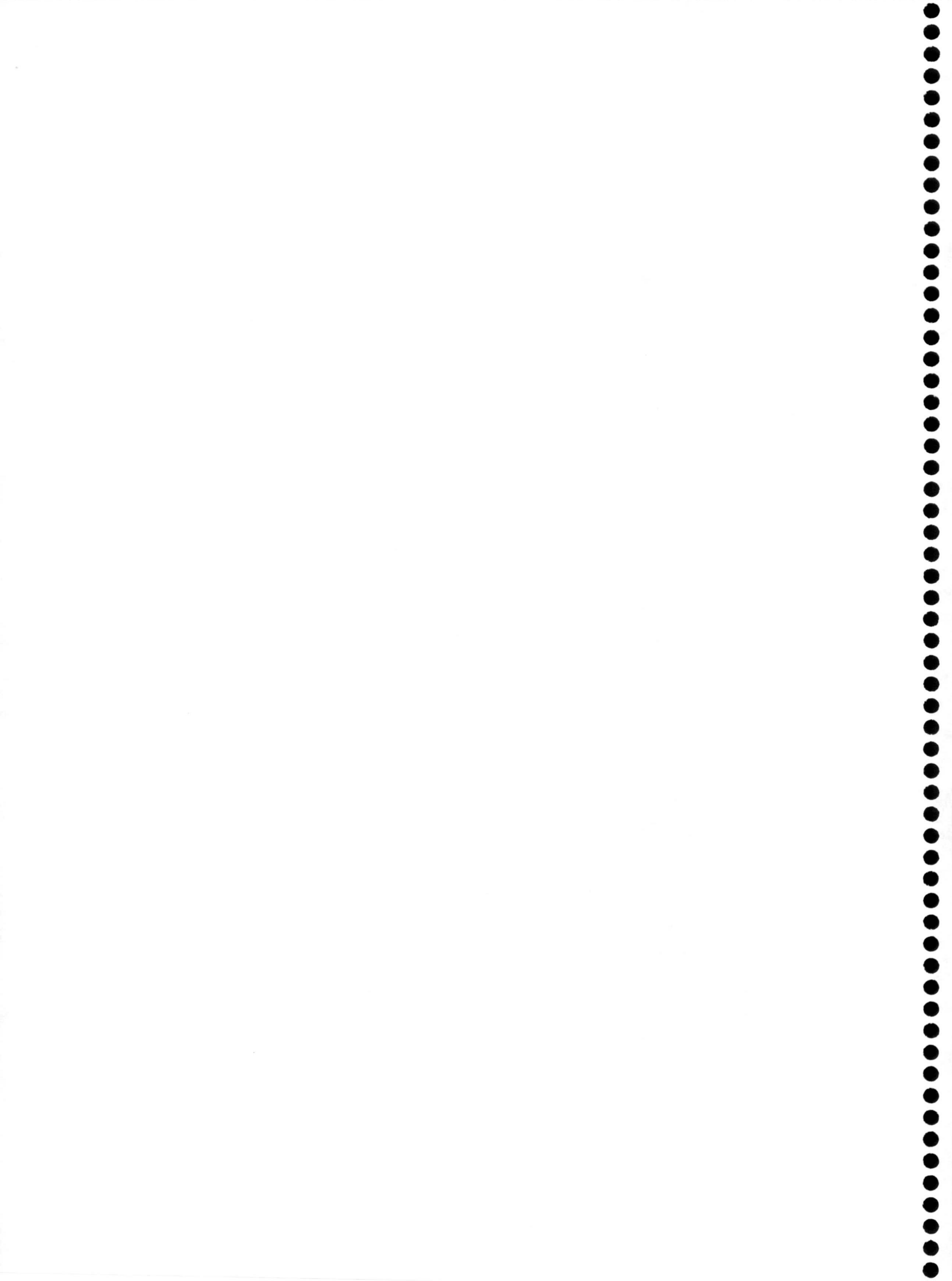
A Cristina, Hernán, Alfonso, Lourdes y Leandro por haberme hecho sentir como en casa durante mi estancia en el Departamento.

A Diego y Beatriz por haber ofrecido su amistad a mi familia y por ser como son.

Además me gustaría dar las gracias a la Universidad de Granada, a la Universidad de Al-Quds y a la UNESCO (programa PEACE) por el apoyo económico proporcionado durante la realización de este trabajo.

Al Ministerio de Educación y Cultura (proyecto PB97-0786-CO3) y a la Junta de Andalucía (grupo de investigación FQM-195) por el soporte económico al equipo investigador en el que me he integrado para realizar este trabajo.

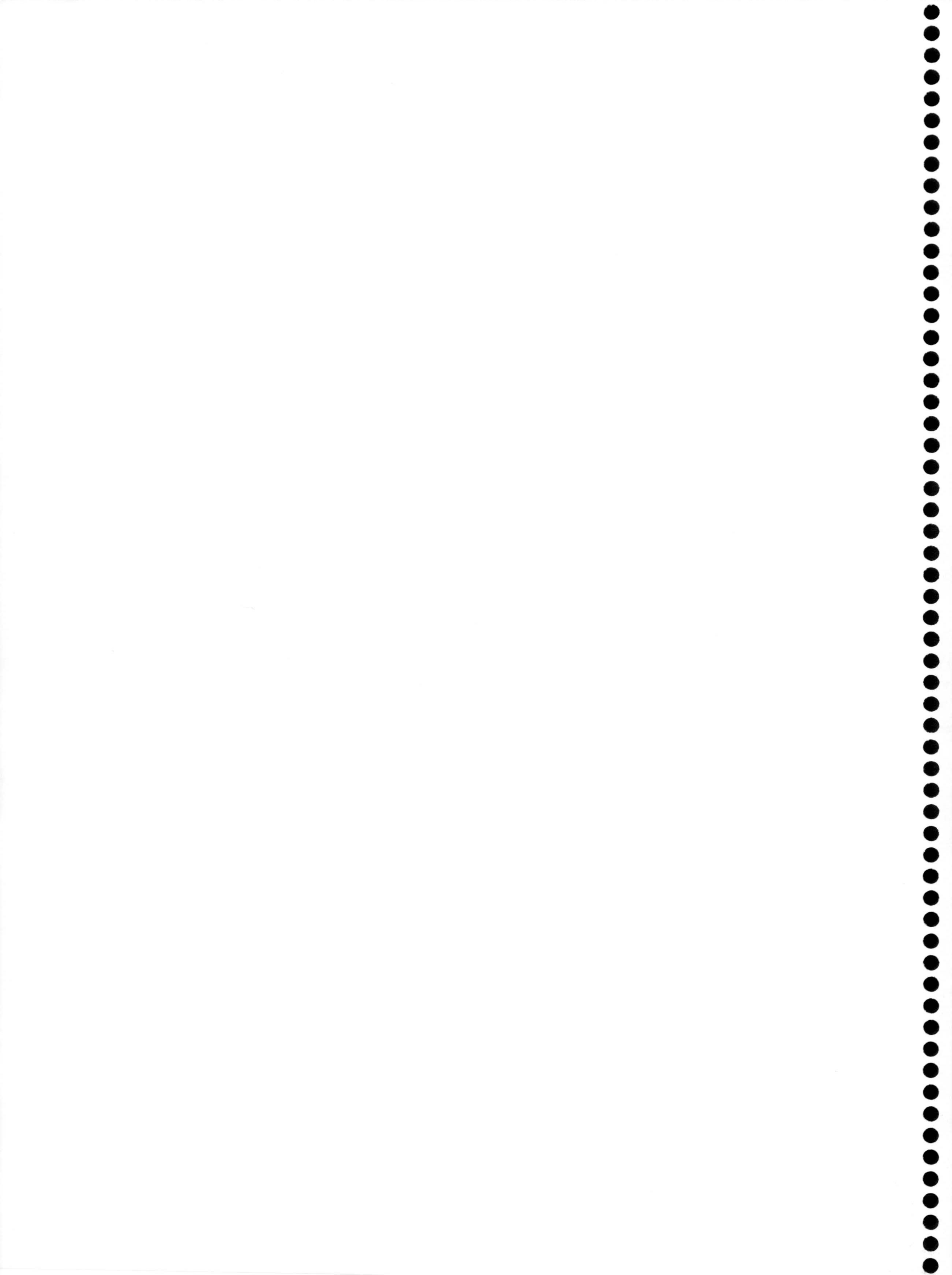




## Abreviaturas

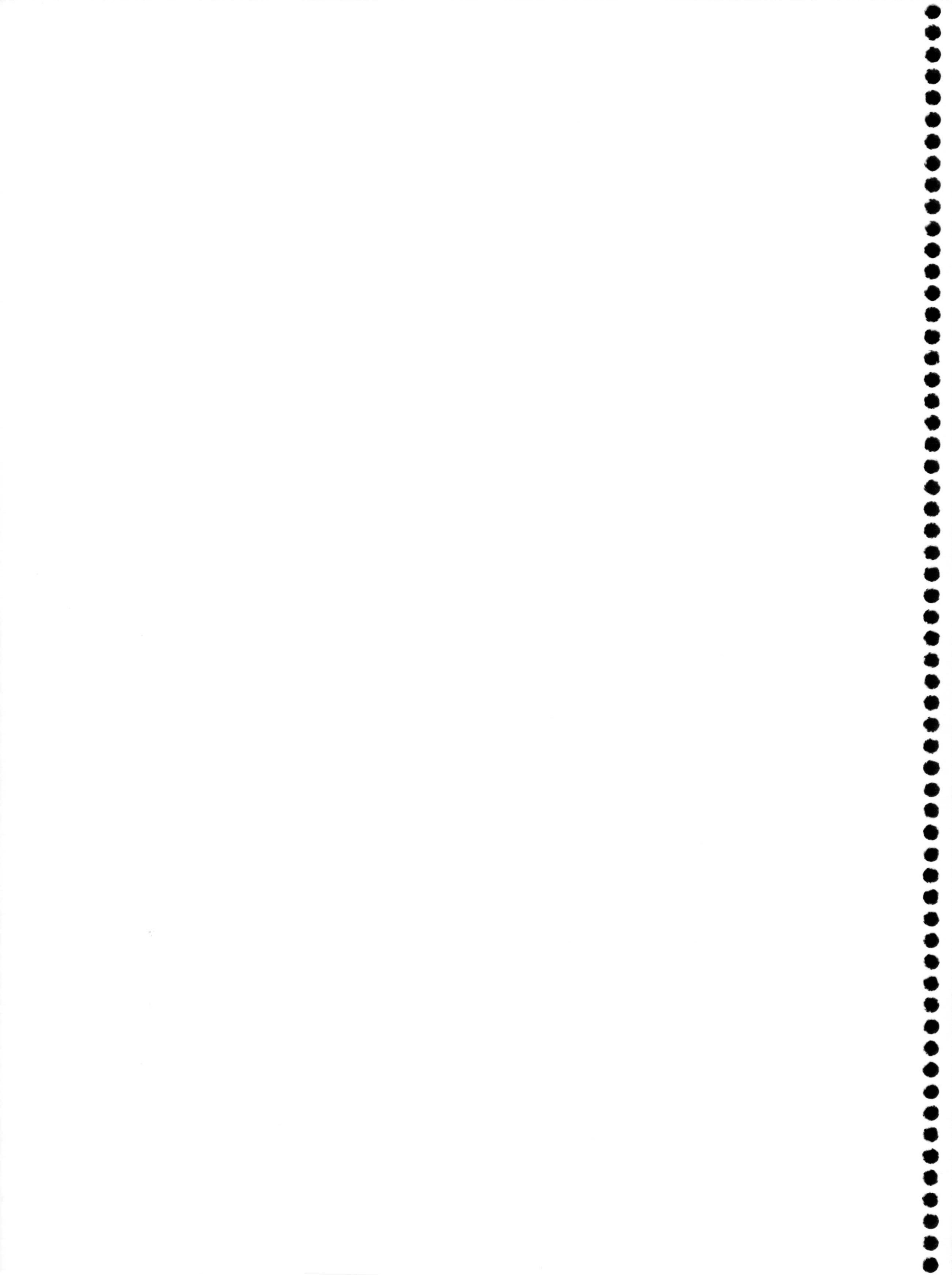
5HtpO	: 4,5 dihidro-5-oxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
7HtpO	: 4,7 dihidro-7-oxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
HmtpO	: 4,7 dihidro-5-metil-7-oxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
tp	: 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina
dmtp	: 5,7-dimetil-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
H <sub>2</sub> tpO <sub>2</sub>	: 4,5,6,7 tetrahidro-5,7-dioxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
6mtpO	: 6-metil-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
dptp	: 5,7-difenil-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
5mtpO	: 5 metil-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
admtp	: 2-amino-5,7 dimetil-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a] pirimidina
PPh <sub>3</sub>	: trifenilfosfina
en	: etilendiamina
tu	: tiourea
tn	: 1,3 propanodiamina
t-dach	: (+/-)- <i>trans</i> -1,2-ciclohexanodiamina
bpy	: 2,2'-bipiridina
phen	: 1,10-fenantrolina
bisp	: 2,2'-bipirimidina
BiIm	: 2,2'-bi-1 <i>H</i> -imidazol





**ÍNDICE**





<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS SOBRE LOS DERIVADOS TRIAZOLOPIRIMIDÍNICOS</b>	<b>5</b>
1.1.1 Síntesis	5
1.1.2 Formas tautoméricas	6
1.1.3 Estudios de rayos X	7
<b>1.2 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN EN LOS QUE INTERVIENEN LOS DERIVADOS [1,2,4]-TRIAZOLO-[1,5-a] PIRIMIDÍNICOS.</b>	<b>8</b>
1.2.1 Compuestos sin enlace directo entre el metal y la triazolopirimidina	8
1.2.2 Complejos de cobre(II).	8
1.2.3 Complejos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc, cadmio y mercurio	13
1.2.4 Compuestos heterometálicos conteniendo mercurio	16
1.2.5 Complejos de plata(I) y cobre(I)	18
1.2.6 Complejos con metales del grupo del platino	21
<b>1.3 ACTIVIDAD BIOLÓGICA</b>	<b>24</b>
<b>1.4 OBJETIVO DE ESTE TRABAJO</b>	<b>25</b>
<b>2. MATERIALES Y INSTRUMENTACIÓN</b>	<b>29</b>
2.1 MATERIALES:	31
2.2 INSTRUMENTACIÓN	31
2.2.1 Análisis elemental.	31
2.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	32



2.2.3 Espectroscopía infrarroja.	32
2.2.4 Espectroscopía electrónica de reflectancia difusa.	32
2.2.5 Espectroscopía ultravioleta en disolución.	33
2.2.6 Medidas de susceptibilidad magnética.	33
2.2.7 Análisis térmico.	33
2.2.8 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica	34
2.2.9 Estudios electroquímicos	34
<b>2.3 CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES.</b>	<b>34</b>
<b>2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.</b>	<b>35</b>
<b>2.5 ACTIVIDAD ANTICANCERÍGENA</b>	<b>45</b>
<b>3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4] TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4] TRIAZOLO -[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO).</b>	<b>47</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4] TRIAZOLO -[1,5-a] PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a] PIRIMIDINA (7HtpO).</b>	<b>50</b>
<b>3.1.1 Síntesis de la 4,5-dihidro-5-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HtpO)</b>	<b>50</b>
<b>3.1.2 Síntesis de la 4,7- dihidro-7-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (7HtpO).</b>	<b>53</b>
<b>3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4] TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4] TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO).</b>	<b>56</b>
<b>3.2.1 Análisis Térmico</b>	<b>56</b>
<b>3.2.2 Análisis Elemental</b>	<b>59</b>



3.2.3 Espectroscopía Infrarroja	59
3.2.4 Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear.	60
3.2.5 Determinaciones potenciométricas	63
3.2.6 Espectroscopía ultravioleta.	64
3.3 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO).	66
3.4 CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES	69
4. COMPLEJOS DE Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) Y Cd(II).	77
4.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS	80
4.1.1 (5Mn)	80
4.1.2 (5Co y 5Ni)	81
4.1.3 (5Zn y 5Cd)	81
4.1.4 (7Mn)	82
4.1.5 (7Fe)	82
4.1.6 (7Ni y 7Co)	82
4.1.7 (7Zn y 7Cd)	83
4.1.8 (5NiSCN)	83
4.1.9 (5NiNH <sub>3</sub> )	84
4.1.10 (7Nien y 7Nitn)	84
4.1.11 (7Nit-dach)	84
4.2 COMPLEJOS BINARIOS CON FÓRMULA GENERAL M(XtpO) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O (XtpO = 5tpO <sup>-</sup> Ó 7tpO <sup>-</sup> ).	85
4.2.1 Análisis Térmico.	85
4.2.2 Espectroscopía infrarroja	91
4.2.3 Espectros electrónicos	95



4.2.4	Medidas de susceptibilidad magnética	98
4.2.5	Descripción de la estructura de 5Mn	99
4.2.6	Descripción de la estructura de 5Co	101
4.2.7	Descripción de la estructura de 7Zn.	103
<b>4.3 COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON PRESENCIA DE LIGANDOS AUXILIARES.</b>		106
4.3.1	Análisis térmico	106
4.3.2	Espectroscopía infrarroja	110
4.3.3	Espectros electrónicos	113
4.3.4	Medidas de susceptibilidad magnética	114
4.3.5	Descripción de la estructura 5NiSCN	115
4.3.6	Descripción estructural de 7Nit-dach	118
<b>5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DEL ION COBRE CON LOS LIGANDOS 5HtpO Y 7HtpO.</b>		121
<b>5.1 SÍNTESIS</b>		124
5.1.1	(7CuSCN)	124
5.1.2	(7CuBiIm)	125
5.1.3	(7CuCl)	125
5.1.4	(7CuNO <sub>3</sub> )	125
5.1.5	(7Cu)	126
5.1.6	(7Cuen, 7Cutn, 7Cut-dach)	126
5.1.7	(5CuCl)	126
5.1.8	(5Cuphen)	127
5.1.9	(5CuD)	127
5.1.10	(5CuDphen, 5CuDBiIm)	127
5.1.11	(5CuDAcO)	127
5.1.12	(5CuOH)	128
		128



5.2 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE Cu(II) CON EL LIGANDO 7HtpO EN FORMA MOLECULAR.	129
5.2.1 Análisis térmico	129
5.2.2 Espectroscopía infrarroja.	132
5.2.3 Espectroscopía electrónica	134
5.2.4 Descripción de la estructura $7\text{CuNO}_3$	137
5.2.5 Descripción de la estructura $7\text{CuBiIm}$	138
5.2.6 Espectroscopía RSE	140
5.2.7 Propiedades magnéticas	142
5.3 COMPLEJOS DE Cu(II) CON EL LIGANDO 7HtpO EN FORMA ANIÓNICA	143
5.3.1 Análisis térmico	143
5.3.2 Espectroscopía infrarroja.	146
5.3.3 Espectroscopía electrónica	148
5.3.4 Espectroscopía de RSF.	148
5.3.5 Propiedades magnéticas	152
5.4 COMPLEJOS DE COBRE CON EL LIGANDO 5HtpO EN SU FORMA MOLECULAR	153
5.4.1 Análisis térmico	153
5.4.2 Espectroscopía infrarroja.	155
5.4.3 Espectroscopía electrónica	156
5.4.4 Espectroscopía de resonancia de spin electrónico	157
5.4.5 Propiedades magnéticas	158
5.5 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE COBRE CON EL LIGANDO 5HtpO EN SU FORMA ANIÓNICA.	158
5.5.1 Análisis térmico	158
5.5.2 Espectroscopía infrarroja.	162
5.5.3 Espectroscopía electrónica	164



5.5.4 Descripción estructural de 5CuD	165
5.5.5 Descripción estructural de 5CuDBiIm	168
5.5.6 Descripción estructural de 5CuDphen	172
5.5.7 Espectroscopía de resonancia de espín electrónico	175
5.5.8 Propiedades magnéticas	181
5.5.9 Estudio teórico del compuesto 5CuD	185
5.5.10 Estudio cinético del complejo 5CuDphen	186
5.5.11 Medidas electroquímicas del complejo 5CuDphen	186
<b>6. COMPLEJOS DE Ag(I)</b>	<b>189</b>
<b>6.1 SÍNTESIS</b>	<b>191</b>
6.1.1 (5AgNO <sub>3</sub> ) y (5AgClO <sub>4</sub> )	191
6.1.2 (7AgClO <sub>4</sub> )	191
6.1.3 (5Ag)	192
<b>6.2 ANÁLISIS TÉRMICO</b>	<b>192</b>
<b>6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA</b>	<b>194</b>
<b>6.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO 7AgClO<sub>4</sub></b>	<b>197</b>
<b>6.5 DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE 5AgNO<sub>3</sub> Y 5AgClO<sub>4</sub></b>	<b>199</b>
<b>7. COMPLEJOS DE Pd(II) Y Pt(II)</b>	<b>205</b>
<b>7.1 SÍNTESIS :</b>	<b>208</b>
7.1.1 Síntesis de los complejos [MCl <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ]	209
7.1.2 Síntesis del complejo 7PtNH <sub>3</sub>	209



7.1.3 Síntesis de los complejos 5PdD, 7PdD y 7PtD	210
7.1.4 Síntesis de los complejos $[\text{Pd}_2(5\text{tpO})_2(\text{a-a})_2](\text{NO}_3)_2$ y $[\text{Pd}_2(7\text{tpO})_2(\text{a-a})_2]\text{X}_2$ ( $\text{X} = \text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , a-a = fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridilo (bpy), 1,2 <i>trans</i> -diaminociclohexano ( <i>t</i> -dach)).	210
7.1.5 Síntesis de los compuestos $[\text{Pd}_2(7\text{tpO})_2(\text{bisp})_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{X} = \text{NO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ ).	211
7.1.6 Síntesis del compuesto 7PdbispClO <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	212
7.1.7 Síntesis de los compuestos 7PtbspNO <sub>3</sub> y 7PtAg	212
7.1.8 Síntesis de 7PtPd	213
7.2 COMPLEJOS DEL TIPO MA <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	213
7.2.1 Análisis térmico.	213
7.2.2 Espectroscopía IR	216
7.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	220
7.2.4 Descripción de la estructura molecular de 7PtCl	225
7.3 COMPLEJOS DEL TIPO M <sub>2</sub> L <sub>4</sub>	226
7.3.1 Análisis térmico	227
7.3.2 Espectroscopía infrarroja	228
7.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	230
7.3.4 Descripción de la estructura cristalina de 5PdD	232
7.4 COMPUESTOS DEL TIPO $[\text{M}_2\text{L}_2(\text{a-a})_2]^{2+}$	234
7.4.1 Análisis térmico	234
7.4.2 Espectroscopía infrarroja	239
7.4.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	243
7.4.4 Descripción de la estructura cristalina de los compuestos 5PdphenNO <sub>3</sub> , 5Pdt-dachNO <sub>3</sub> , 7PdphenClO <sub>4</sub> , 7PdbispClO <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> y 7PtbspNO <sub>3</sub> .	252
7.5 COMPUESTOS HETEROMETÁLICOS	256



7.5.1 Espectroscopia infrarroja	257
7.5.2 Descripción de la estructura 7PtPd	258
7.5.3 Descripción de la estructura 7PtAg	260
<b>8. ACTIVIDAD BIOLÓGICA</b>	263
8.1 ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTICANCERÍGENA	265
8.2 ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTIPARASITARIA	268
<b>9. CONCLUSIONES</b>	271
<b>10. BIBLIOGRAFÍA</b>	281
<b>11. APÉNDICE</b>	291

## 1. INTRODUCCIÓN

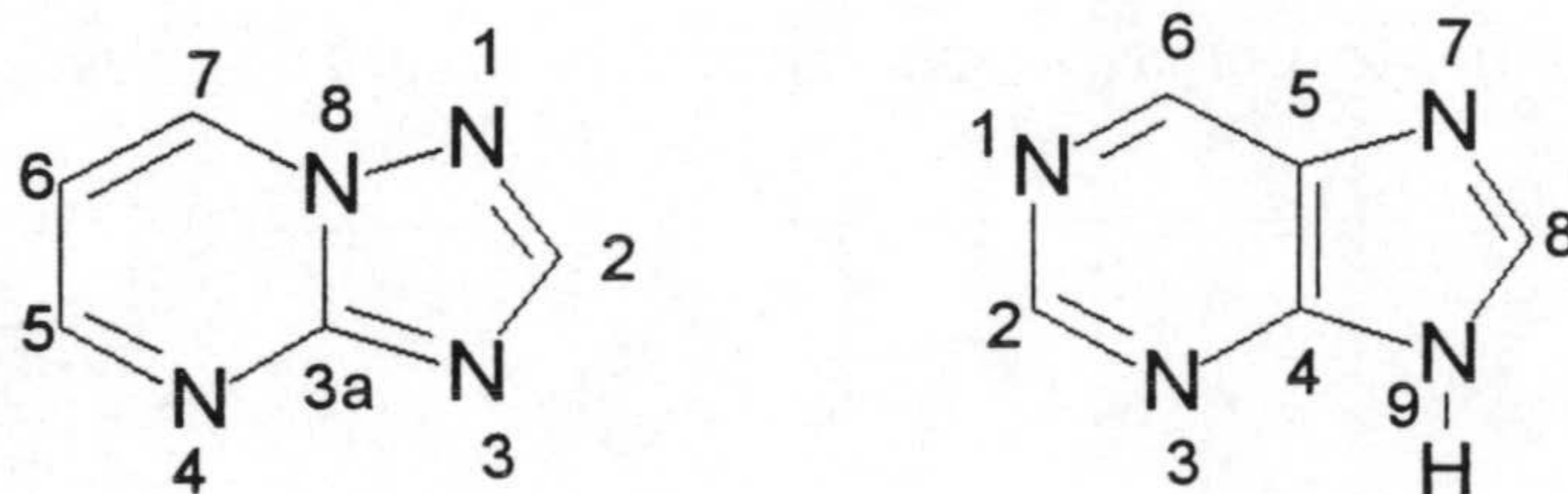






La química de los derivados 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidínicos se conoce desde principios de siglo, cuando Bulow y Haas (1) sintetizaron varios de estos compuestos. Posteriormente, en 1935, Birr (2) descubrió la acción estabilizante de la 4,7-dihidro-5-metil-7-oxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina (HmtpO) sobre emulsiones fotográficas y sus extensos estudios fisico-químicos condujeron a una teoría plausible sobre estas emulsiones (3,4). Otros derivados de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina se utilizan en medicina y agricultura. Por ejemplo, la 7-(N,N-dietilamina)-5-metil-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina se utiliza en medicina como dilatador coronario (5) y algunas 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina-2-sulfonamidas se utilizan como herbicidas en el cultivo de cereales (6,7).

Por otra parte, los derivados triazolopirimidínicos pueden considerarse como compuestos miméticos de las purinas diferenciándose de éstas en la posición de uno de los átomos de nitrógeno. En el siguiente esquema se comparan los dos sistemas bicíclicos, considerando la numeración IUPAC para la triazolopirimidina y la numeración bioquímica para la purina:



Debido a su similitud con la purina, los derivados triazolopirimidínicos han sido usados como compuestos modelo en el estudio de la interacción de los iones metálicos con los ácidos nucleicos y sus constituyentes las nucleobases. Por ejemplo, la coordinación de dos iones metálicos, iguales o diferentes, a los dos nitrógenos N3 y N4, es análoga a la que tiene lugar con la adenina. Asimismo, el anillo triazol tiene una geometría y estructura parecidas al imidazol y, cuando se coordina por los átomos de



nitrógeno N1 y N3, la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina puede considerarse como compuesto mimético del puente imidazolato en metaloproteínas (8).

Los derivados 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidínicos son potencialmente ligandos muy versátiles dado que sus posiciones de coordinación son muy variables y estas van a depender de los efectos estéricos y electrónicos de sus propios sustituyentes, así como de la presencia de otros ligandos auxiliares o contraiones. En algunos casos estos ligandos auxiliares pueden contribuir a la creación de interesantes interacciones metal-metal (9).

Hasta el momento, los estudios de las interacciones de los derivados de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina con iones metálicos han sido concentrados en los únicos tres ligandos, que están disponibles comercialmente (Aldrich Chemie): 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina (tp), 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina (dmtp) y 4,7-dihidro-5-metil-7-oxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina (HmtpO) existiendo pocas referencias a otros derivados (10-13).

La investigación sobre estas interacciones ha sido llevada a cabo fundamentalmente por el grupo de investigación de los profesores Haasnoot y Reedjik de la Universidad de Leiden (Holanda) y por nuestro grupo de investigación, el cual ha publicado recientemente una revisión sobre los complejos metálicos de los derivados triazolopirimidínicos (14).



## 1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS SOBRE LOS DERIVADOS TRIAZOLOPIRIMIDÍNICOS

### 1.1.1 Síntesis

Según la bibliografía (15-22), los métodos principales para la obtención de estos derivados utilizan como productos de partida derivados del 1,2,4-triazol, como el 5-amino-1,2,4-triazol (Fig. 1.1) o derivados pirimidínicos, fundamentalmente la 2-hidrazinopirimidina (Fig. 1.2) y la 1-(acilamino)pirimidina (Fig. 1.3). Mediante reacciones de ciclocondensación, cicloadición o ciclación oxidativa, se cierra el segundo anillo que completa el heterociclo. En algunos casos, el producto inicialmente formado es el isómero [4,3-a], favorable desde el punto de vista cinético, que posteriormente se transforma en el termodinámicamente más estable [1,5-a] (23).

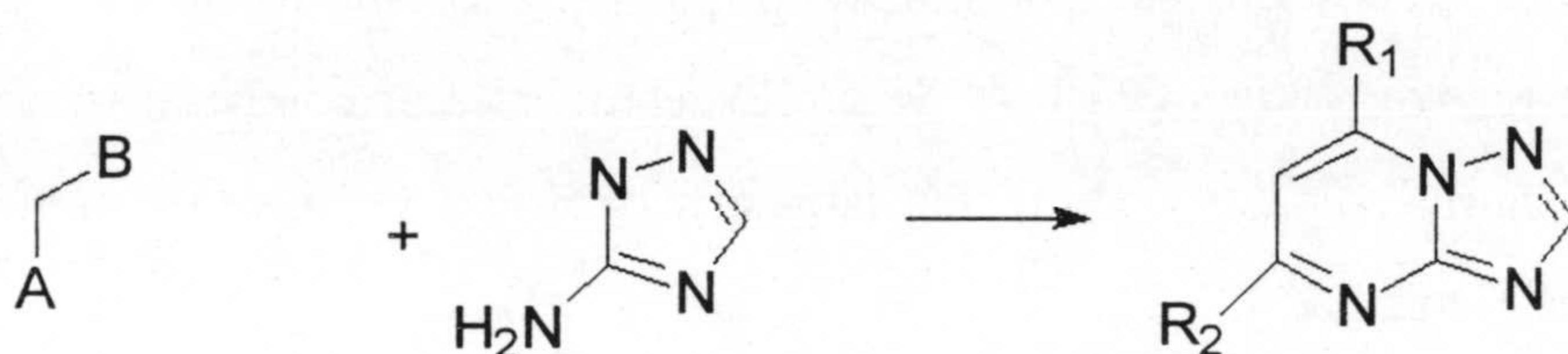


Fig. 1.1 Síntesis de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina mediante la reacción del 5-amino-1,2,4-triazolo con compuestos 1,3-bifuncionales.

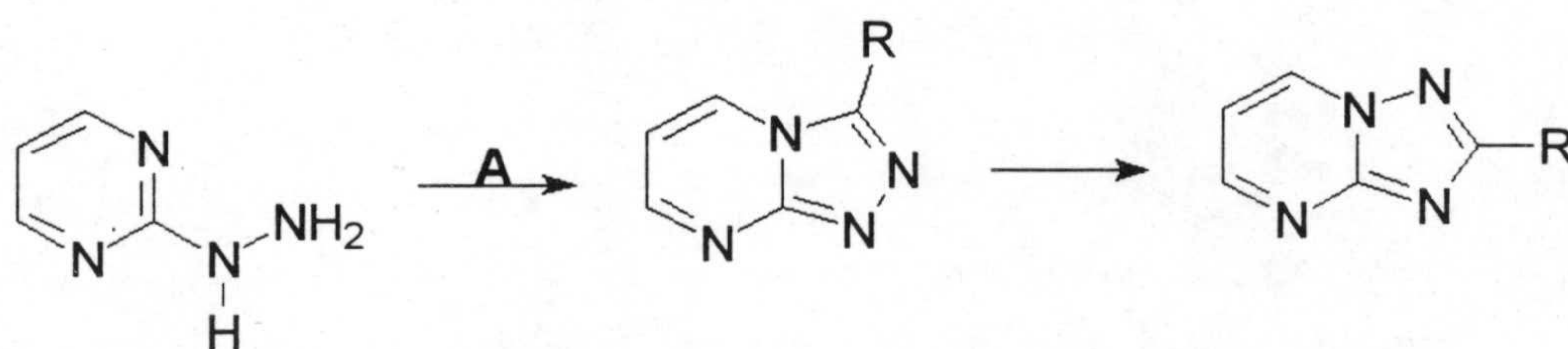


Fig. 1.2 Síntesis de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina mediante la reacción de la 2-hidrazinopirimidina con un compuesto que aporte el átomo que cierra el anillo de triazol.



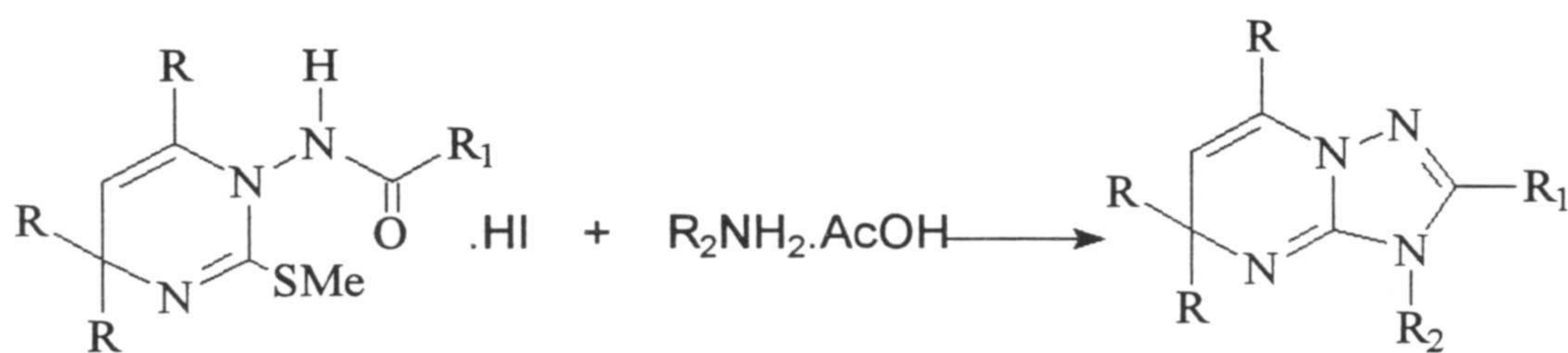


Fig. 1.3 Síntesis de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina mediante la reacción de la 1-(acilamino)pirimidina con acetato de alquilamonio.

### 1.1.2 Formas tautoméricas

Los derivados de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina que tienen como sustituyentes átomos de oxígeno exocíclicos pueden existir en más de una forma tautomérica dependiente de la posición del protón ácido; así, por ejemplo, la 4,7-dihidro-5-metil-7oxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina (HmtpO) puede existir como forma lactima o como tres formas lactamas diferentes (Fig1.4). Según los estudios teóricos realizados y los resultados de RMN, la más estable es la forma tautomérica imino-cetónica (lactama) con el protón ácido en el N4 (24-26).

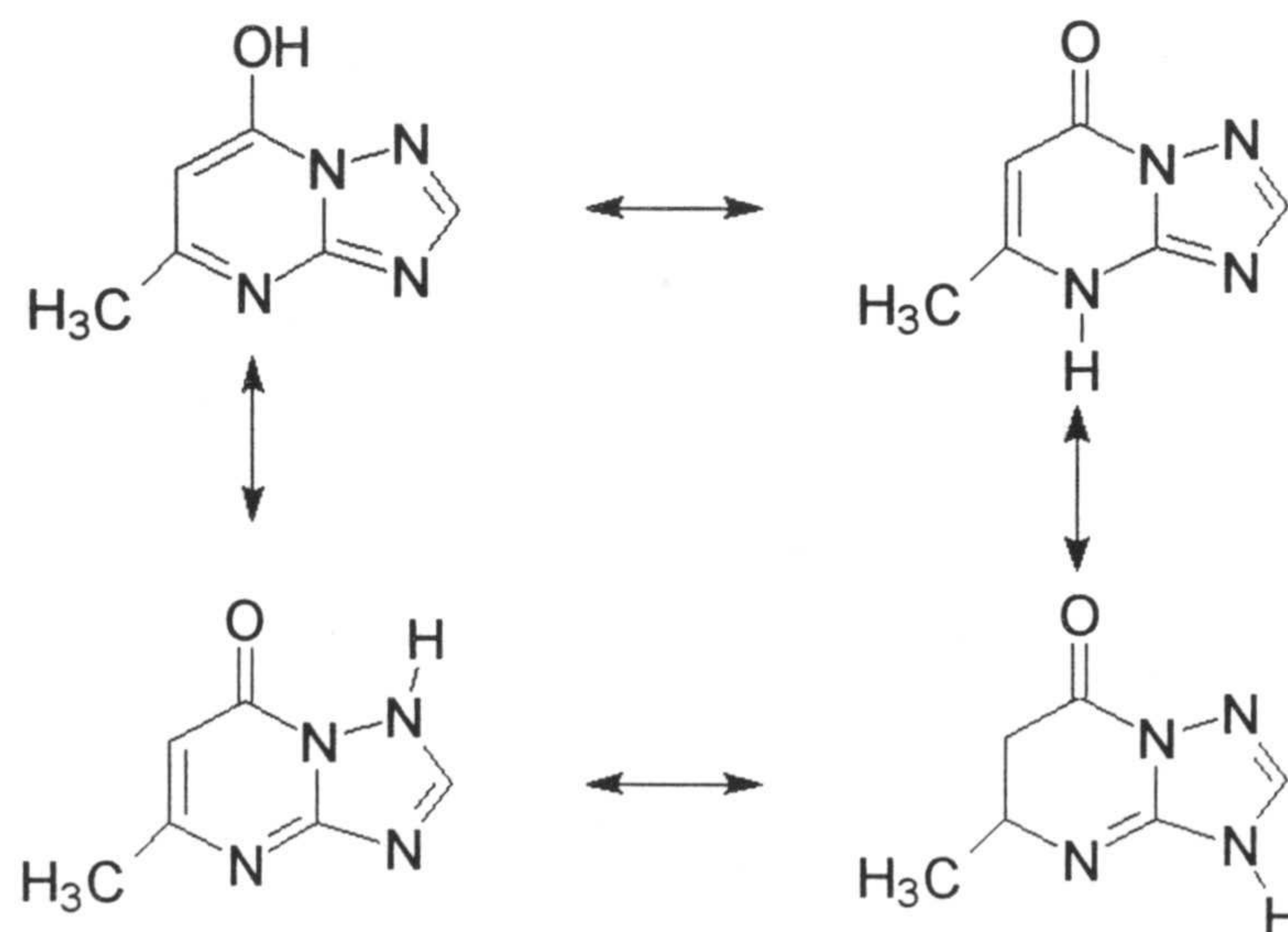


Fig.1.4 Formas tautoméricas posibles para el ligando (HmtpO)



Otro ejemplo es la 4,5,6,7-tetrahidro-5,7-dioxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina, en la que, según los datos bibliográficos, el protón más ácido está localizado en C6 (27).

### 1.1.3 Estudios de rayos X

La primera estructura de un derivado de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina resuelta por rayos X corresponde a la (4,7-dihidro-6-etilcarbonil-4-etil-7-oxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina) y fue determinada en 1980 (28). La estructura del HmtpO se resolvió en 1997, observándose una interacción muy fuerte N4-H...O7 (29). La 5-metil-6-nitro-7-oxo-3,7-dihidro-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina, por su parte, muestra en estado sólido la forma tautómera que contiene el hidrógeno en N3 (30). La resolución de la estructura cristalina de la sal monosódica de la 4,5,6,7-tetrahidro-5,7-dioxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina ( $\text{H}_2\text{tpO}_2$ ) (27) ha demostrado que la desprotonación de este compuesto se produce en C6 y no en N4, estando formada la esfera de coordinación del metal por cinco átomos de oxígeno y uno de nitrógeno, (N1 y O7 de un anión  $\text{HtpO}_2^-$ , O7 de otro, O5 de un tercero y dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua) dando lugar a un octaedro muy distorsionado (Fig. 1.5). Coincidiendo con la redacción de esta memoria han aparecido publicadas las determinaciones estructurales por rayos X de los compuestos 5,7-difenil[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina a la temperatura de 122 K (31), y 4,5-dihidro-5oxo-7-amino-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina (32).

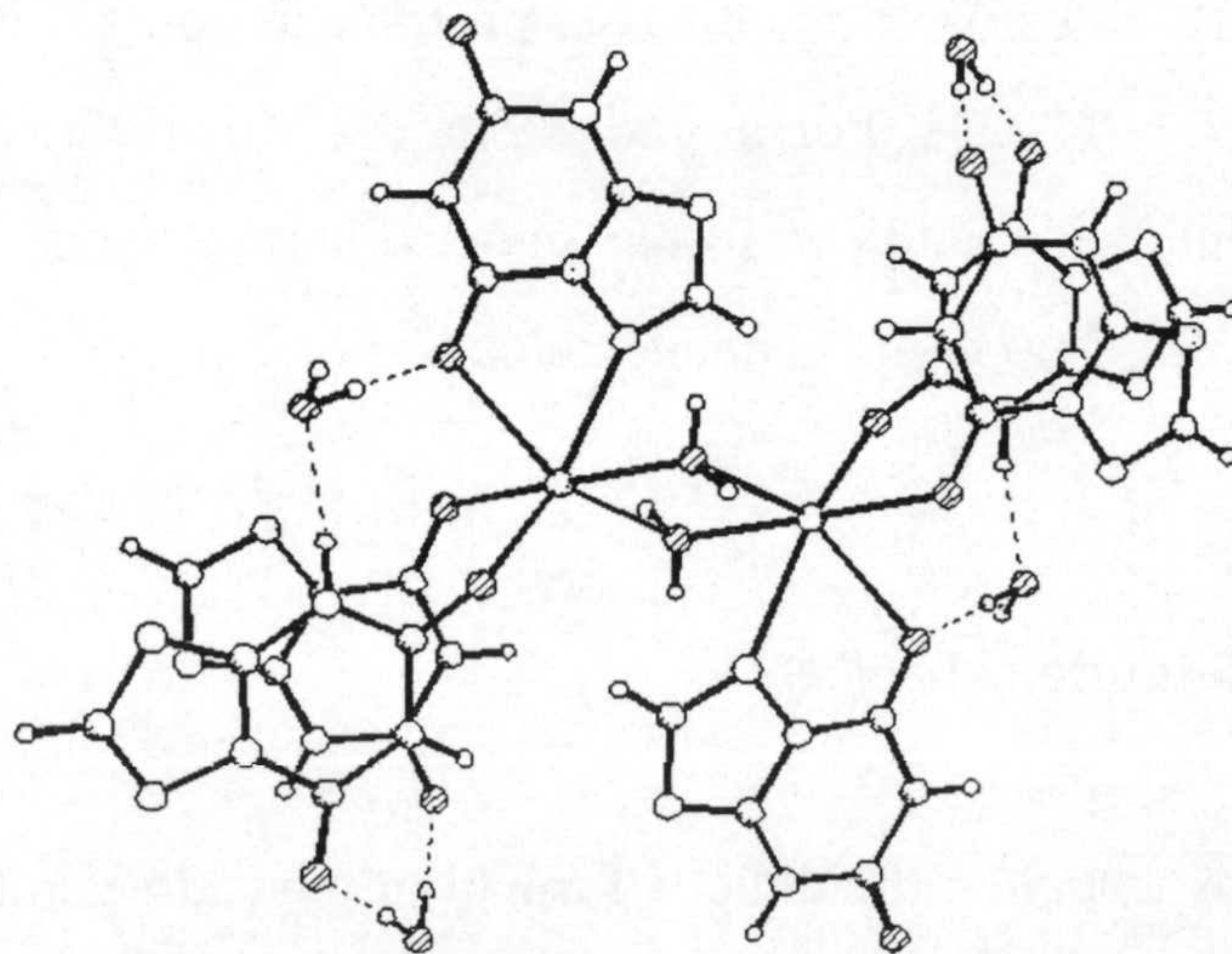


Figura 1.5 Entorno de los átomos de sodio en la estructura cristalina de  $\text{Na}(\text{HtpO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



## 1.2 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN EN LOS QUE INTERVIENEN LOS DERIVADOS [1,2,4]-TRIAZOLO-[1,5-a] PIRIMIDÍNICOS.

### 1.2.1 Compuestos sin enlace directo entre el metal y la triazolopirimidina

En relación a los compuestos de los derivados 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidínicos en los que no existe enlace directo entre el heterociclo y el metal, podemos distinguir tres casos, según que el derivado heterocíclico se encuentre en forma neutra, catiónica (protonada) o aniónica.

Con el ligando en forma neutra se han descrito las estructuras de los compuestos  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{dntp} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pd}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HntpO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Pt}(\text{tu})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HntpO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (33,34) (tu = tiourea) además de los compuestos  $[\text{Ni}(\text{dntp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{I}_3)_2 \cdot (\text{dntp})_2$  (35) y  $[\text{HgCl}_2(\text{HntpO})]_2(\text{HntpO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (36), en los que coexisten moléculas del derivado triazolopirimidínico unidas y no unidas al metal que interaccionan entre sí mediante stacking y enlaces de hidrógeno. La forma protonada del derivado dntp se ha encontrado, como contraión, en los compuestos  $[\text{Hdntp}]_2[\text{CdBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (37) y  $[\text{Hdntp}]_2[\text{SnCl}_6]$  (38), en estos compuestos la protonación en N3 del dntp origina una apertura del ángulo C2-N3-C3a. Por último, se ha descrito un compuesto en el que el derivado triazolopirimidínico actúa en forma aniónica neutralizando la carga positiva del catión complejo,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cis-1,2-diaminociclohexano})_2]^{2+}$  (39).

### 1.2.2 Complejos de cobre(II).

Los derivados triazolopirimidínicos forman un elevado número de complejos de Cu(II). La mayor parte presentan geometría octaédrica con la esperada distorsión Jahn-Teller o geometría de pirámide cuadrada; en ambos casos tenemos cuatro átomos fuertemente coordinados en el plano ecuatorial y, uno (pirámide) o dos átomos



(octaedro), interaccionando más débilmente en posición apical. Sin embargo, se han descrito tres excepciones a estas geometrías. El complejo  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(6\text{mtp})_2]$  (10) que tiene una geometría tetraédrica muy distorsionada, y los complejos  $[\text{CuBr}_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (40), y  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4(\text{dmtp})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (41) que presentan geometría de bipiramide trigonal. En la tabla 1.1 se especifican los parámetros moleculares de los complejos de cobre con derivados triazolopirimidínicos cuyas estructuras han sido resueltas por difracción de rayos X.

De los estudios de difracción se observa que, frente al ion cobre, los ligandos triazolopirimidínicos actúan normalmente en forma monodentada a través del átomo donador N3 ocupando posiciones ecuatoriales en el poliedro de coordinación del ion cobre. La distancia media cobre-N3 es aproximadamente de 2,0 Å, siendo las únicas excepciones el complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{tn})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (26) donde el ligando  $\text{mtpO}^-$  se coordina en forma bidentada a través de N1 y O7 (Fig. 1.6) y el compuesto  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{en})]$  (39) en el que el ligando  $\text{mtpO}^-$  ocupa posición axial.

De los complejos caracterizados son compuestos mononucleares:  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(6\text{mtp})_2]$  (10),  $[\text{CuBr}_2(\text{tp})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (40),  $[\text{Cu}(\text{dmtp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PF}_6)_2$  (42),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (43),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (43),  $[\text{Cu}(\text{dmtp})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (44),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{en})_2]$  (39),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (26),  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{HmtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (26),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{tn})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (26),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (26),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{EtOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (26),  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (26). A título de ejemplo en la Fig. 1.7 se muestra la estructura de uno de los compuestos de este tipo.

A veces, el derivado triazolopirimidínico no sólo se une a través de N3, sino que también lo hace a través de N1, ocupando este último una posición axial en la esfera de coordinación de un segundo átomo de cobre, generándose así un polímero monodimensional (Fig. 1.8). Este es el caso de los compuestos;  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(5\text{mtp})_2]$  (10),  $[\text{CuCl}_2(\text{tp})_2]$  (45), y  $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{tp})_2]$  (45), existiendo éste último en dos formas aunque sólo una de ellas ha sido caracterizada por difracción de rayos X.



Tabla 1.1

Parámetros geométricos de los complejos de Cu(II)

Compuesto	átomos <sup>a</sup> ecuatoriales	átomos <sup>a</sup> axiales	Cu-N3/Å	Cu-N1/ Å	ref.
[Cu(NCS) <sub>2</sub> (6mtp) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>	N3,N3,Nt,Nt	-	1,975(2)	-	(10)
[CuBr <sub>2</sub> (tp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>c</sup>	Br,Br,Ow	N3,N3 <sup>c</sup>	1,969(3)	-	(40)
[Cu(dmtp) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	N3,N3,N3,N3	Ow,Ow	2,019(3) 2,050(3)	-	(42)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	N3,N3,Na,Na	Ow,Ow	2,016(3)	-	(43)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	N3,N3,Ow,O w	Ow,Ow	1,962(2)	-	(43)
[Cu(dmtp) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	N3,N3,N3,Ow	Ow	1,985(5) 1,993(4) 2,024(4)	-	(44)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (en) <sub>2</sub> ]	Na,Na,Na,Na	N3,N3	2,639(3)	-	(39)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (en)(H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O	N3,N3,Na,Na	Ow	1,998(3) 2,010(3)	-	(26)
[Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HmtpO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]. 2H <sub>2</sub> O	N3,N3,Ow,O w	On,On	1,988(3)	-	(26)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (tn)].2H <sub>2</sub> O	N3,O7,Na,Na	N1	1,987(3)	2,264(2) <sup>d</sup>	(26)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	N3,N3,Na,Na	Ow,Ow	2,027(4)	-	(26)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (bpy)(H <sub>2</sub> O)].EtOH. H <sub>2</sub> O	N3,N3,Na,Na	Ow	1,950(8) 2,004(6)	-	(26)
[Cu(mtpO) <sub>2</sub> (phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	N3,N3,Na,Na	Ow,Ow	2,011(3)	-	(26)
[Cu(NCS) <sub>2</sub> (5mtp) <sub>2</sub> ]	N3,N3,Nt,Nt	N1,N1	2,020(4)	2,677(5)	(10)
[CuCl <sub>2</sub> (tp) <sub>2</sub> ]	N3,N3,Cl,Cl	N1,N1	2,021(4)	2,692(4)	(45)
[Cu(NCS) <sub>2</sub> (tp) <sub>2</sub> ]	N3,N3,Nt,Nt	N1,N1	2,035(5)	2,633(6)	(45)
[Cu <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> (dmtp) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	Br,Br,Br	N3,N3 <sup>c</sup>	2,006(8) 2,012(7)	-	(41)
α-[Cu <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> (dmtp) <sub>4</sub> ]	N3,N3,Nt,Nt	St	2,000(7) 2,019(8)	-	(46)
β-[Cu <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> (dmtp) <sub>4</sub> ]	N3,N3,Nt,Nt	Nt	1,995(2) 2,058(2)	-	(47)
[Cu <sub>2</sub> (NCS) <sub>4</sub> (HmtpO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	N3,Nt,Nt,St	Ow,St	2,074(2)	-	(9)

<sup>a</sup>Nt,St = N y S del anión tiocianato. Na = N de amoníaco o amina. Ow = O de agua. On = O de nitrato. <sup>b</sup>Geometría tetraédrica distorsionada.

<sup>c</sup>Geometría bipiramidal triangular con enlaces axiales fuertes.

<sup>d</sup> distancia Cu-O7 = 2,109(2) Å.



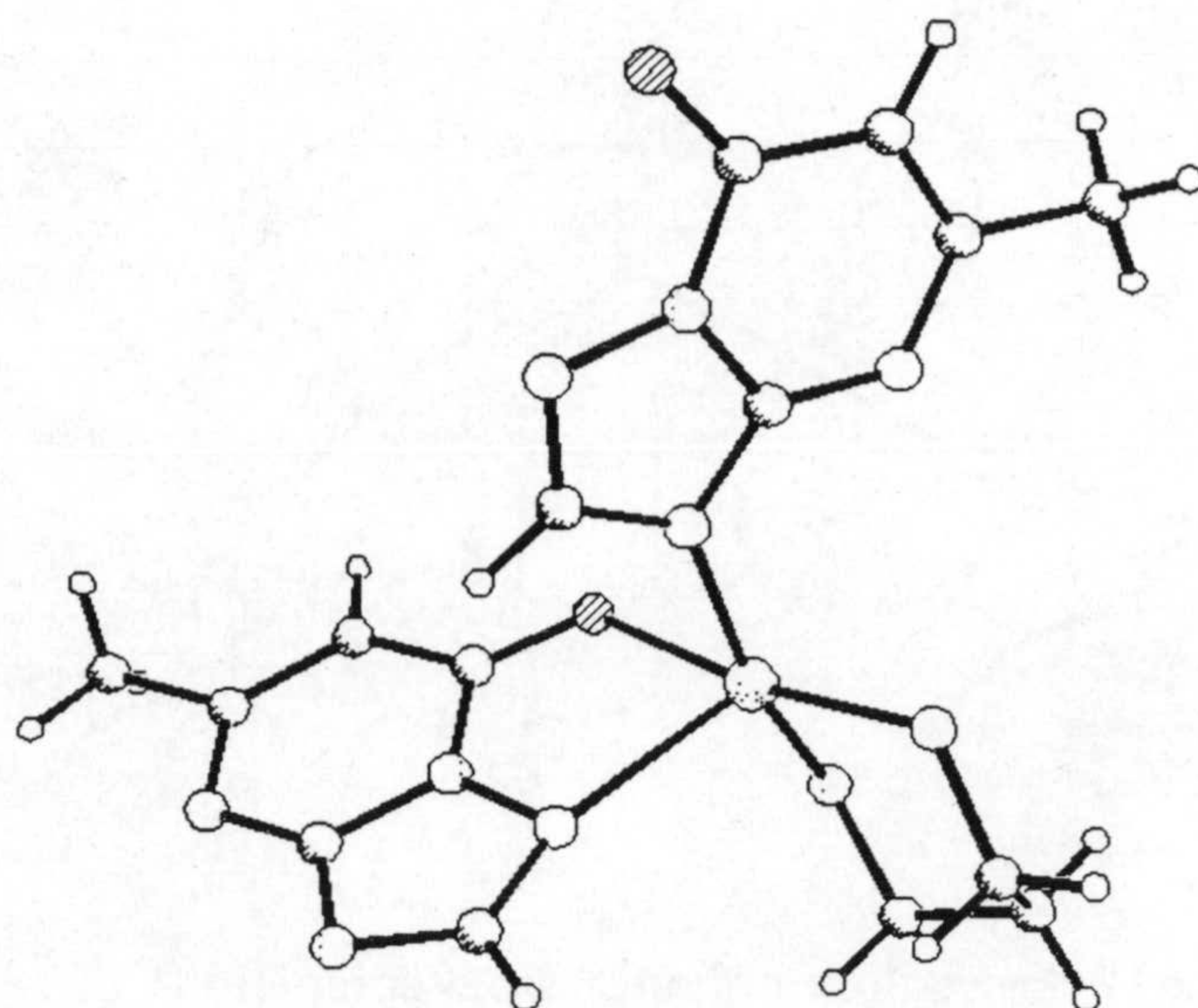


Figura 1.6 Estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{mtpO})_2(\text{tn})] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ .

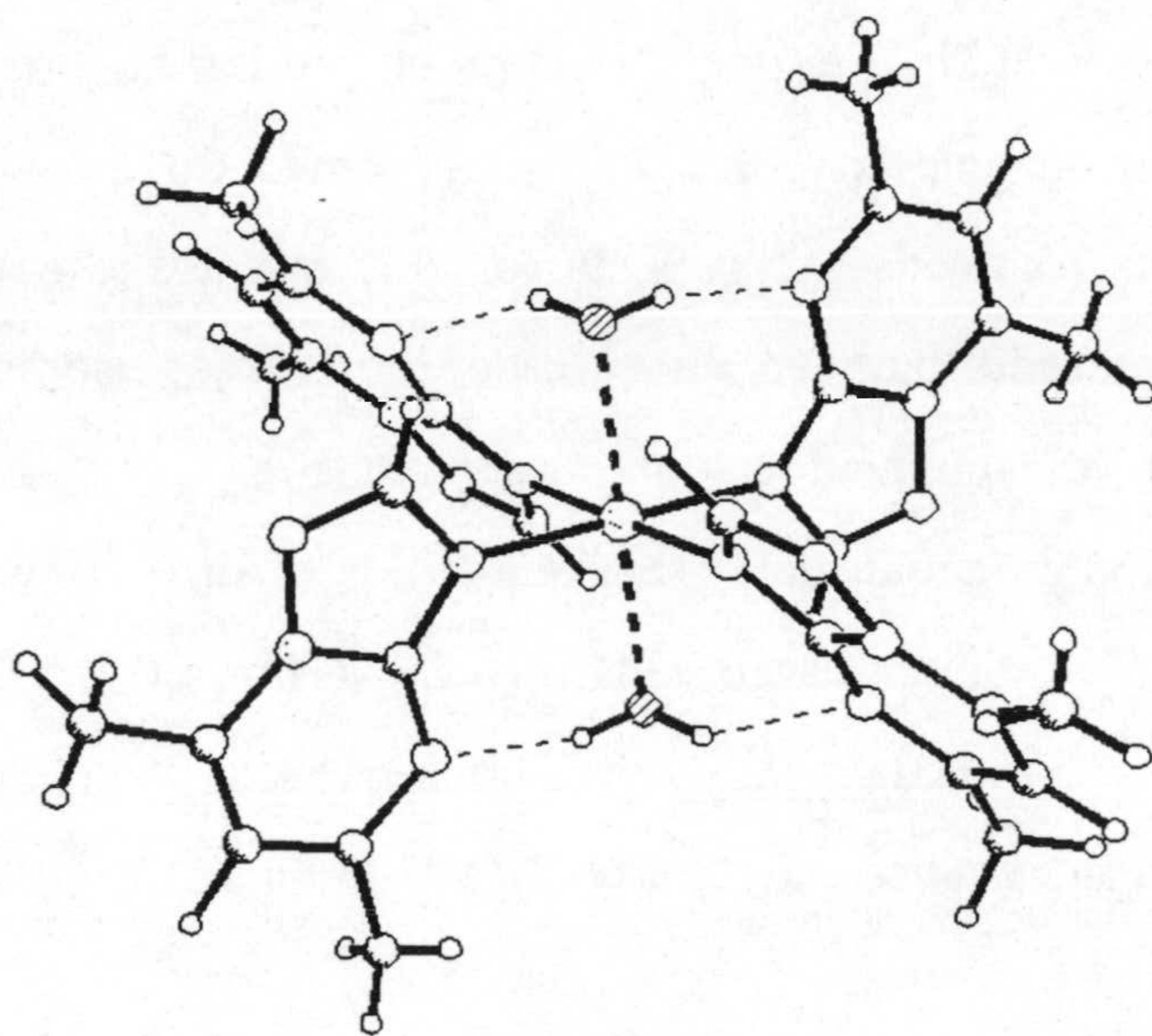


Figura 1.7 Estructura del cation  $[\text{Cu}(\text{dmtp})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .



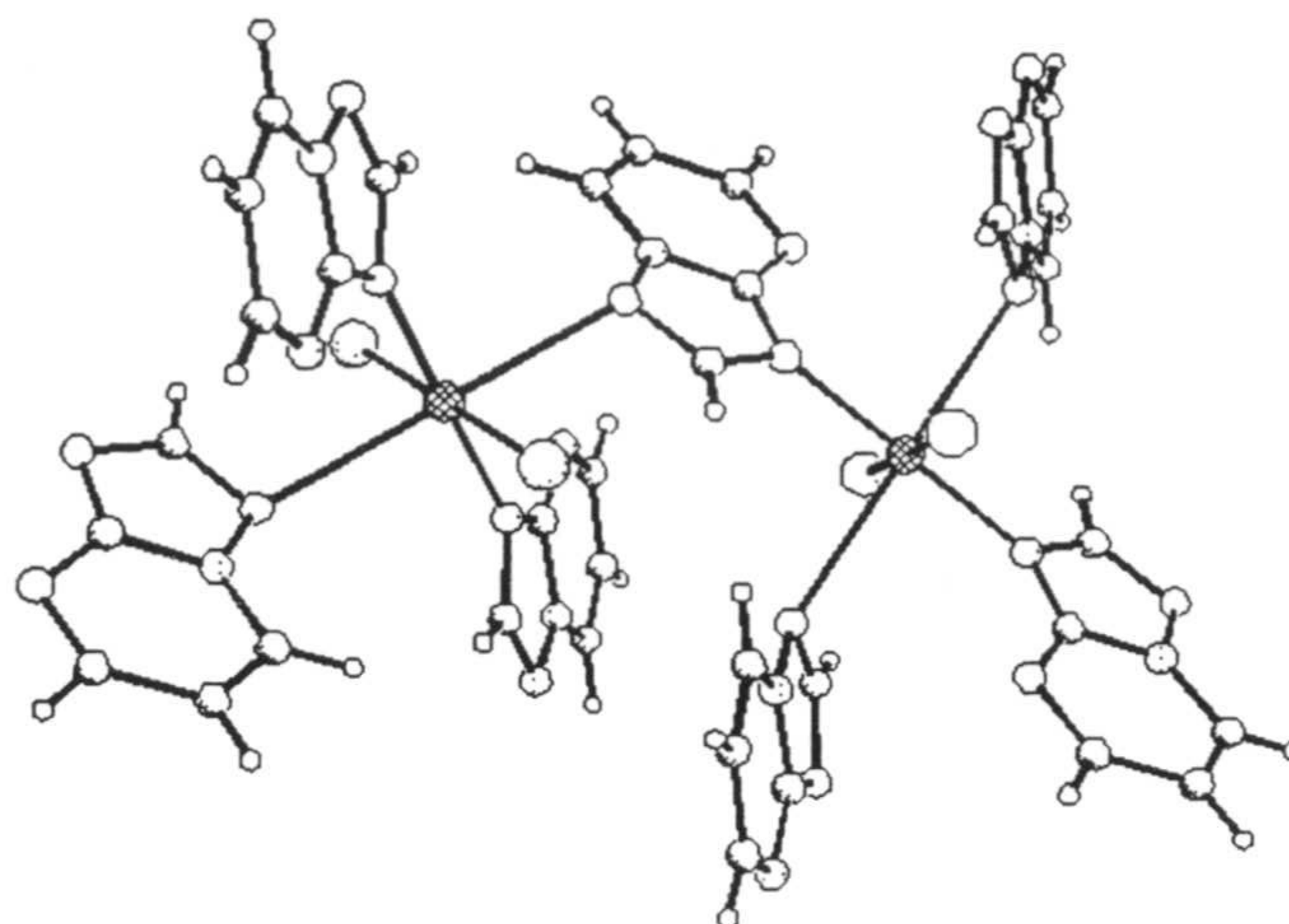


Figura 1.8 Estructura polimérica del complejo  $[\text{CuCl}_2(\text{tp})_2]$ .

Finalmente, hemos de indicar que han sido caracterizados complejos diméricos en los que el anión auxiliar actúa de ligando puente entre dos átomos metálicos. Un ejemplo claro es el compuesto  $[\text{Cu}_2\text{Br}_4(\text{dntp})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en el que los átomos de cobre presentan acoplamiento antiferromagnético con  $2J = -21,1 \text{ cm}^{-1}$ . En este caso, la interacción antiferromagnética se establece a través de los dos puentes Cu-Br-Cu. Interacciones débiles se han encontrado también en el caso de los dos isómeros del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_4(\text{dntp})_4]$ , caracterizados por rayos X (Fig. 1.9), uno tiene el puente tiocianato en posición N-ecuatorial y S-axial(46) y el otro lo tiene en posición S-ecuatorial y N-axial (47). Sin embargo, el  $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_4(\text{HntpO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (9) tiene los dos átomos, N y S en posición ecuatorial y como consecuencia de esta disposición presenta acoplamiento antiferromagnético muy fuerte ( $2J = -148,2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Además de los complejos ya reseñados, se han descrito también complejos de cobre con el ligando dntp cuya estructura no se ha determinado por difracción de rayos X, pero de sus datos espectroscópicos parece deducirse que el ligando se coordina a través de N3 (42).



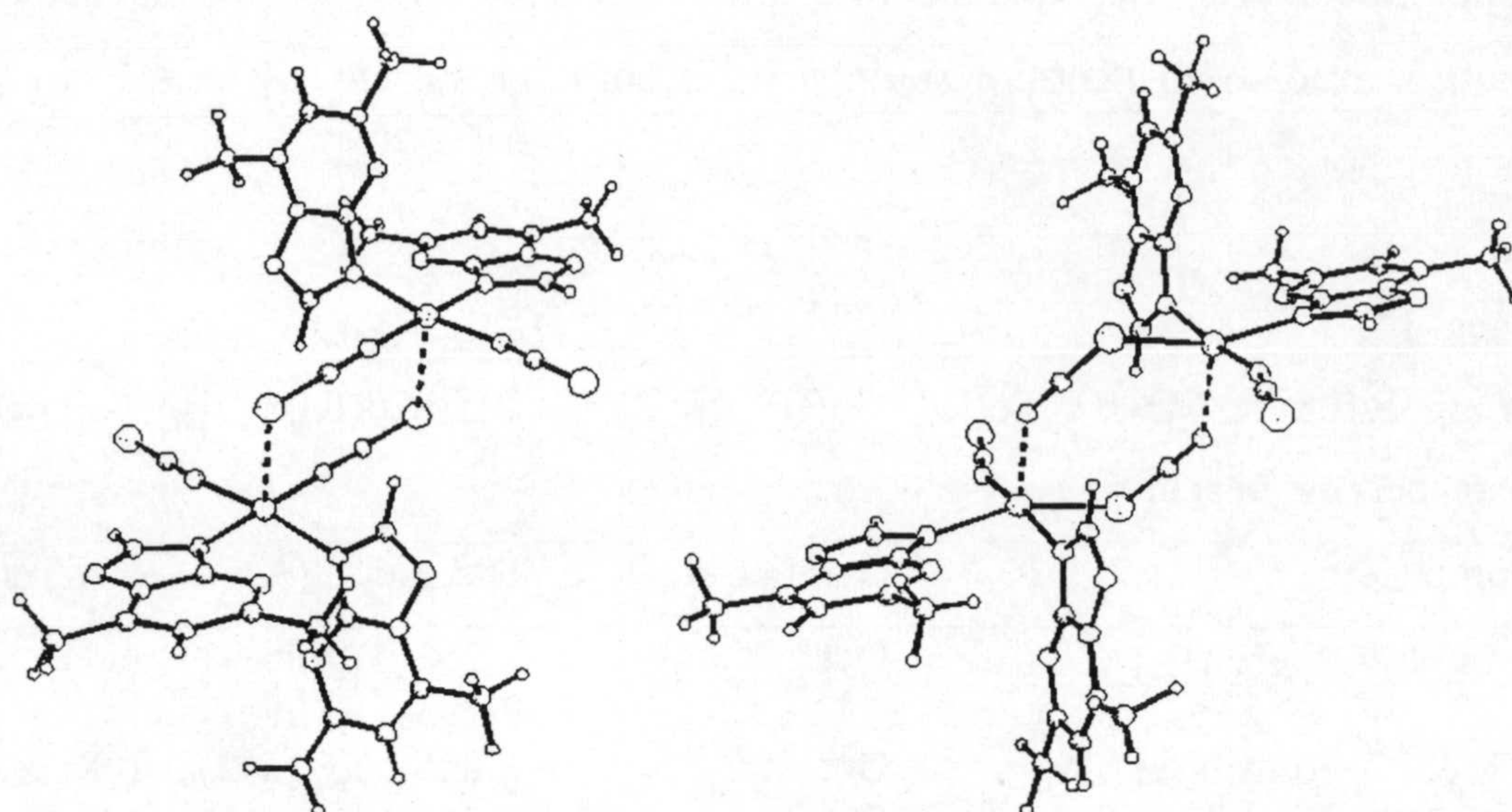


Figura 1.9 Isómeros del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_4(\text{dntp})_4]$ ; el ligando tiocianato puente puede tener en posición axial bien el átomo de azufre (izquierda) o el de nitrógeno (derecha).

### 1.2.3 Complejos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cinc, cadmio y mercurio

Se han sintetizado varios compuestos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con diferentes derivados de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina, algunos de los cuales tienen su estructura cristalina determinada por rayos X (véase tabla 1.2).

Como se puede observar de la tabla 1.2 la estructura más frecuente en estos compuestos es la octaédrica, donde dos o cuatro derivados 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidínicos actúan como ligandos monodentados mediante N3 y, el agua, una amina o el  $\text{NCS}^-$  pueden completar la esfera de coordinación. Los compuestos con esta geometría son:  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{mtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (48),  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(5\text{mtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (49),  $[\text{Co}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{NO}_3)_2$  (50),  $[\text{Co}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (51),  $[\text{Ni}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (35),  $[\text{Ni}(\text{dntp})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{I}_3)_2 \cdot (\text{dntp})_2$  (35),  $[\text{Zn}(\text{mtpO})_2(\text{en})_2]$  (52),  $[\text{Zn}(\text{mtpO})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  (52),  $[\text{Cd}(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{NO}_3)_2$  (50) y  $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (53). En todos ellos los ligandos se encuentran en configuración *trans* menos los que atienden a la fórmula  $[\text{M}(\text{NCS})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{L} = 5\text{mtp}, \text{dntp}$ ) (48,49,53), en los que los ligandos triazolopirimidínicos se disponen en *trans* mientras que los ligandos  $\text{NCS}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  están en



configuración *cis*. Las triazolopirimidinas actúan en estos complejos como ligandos neutros excepto en  $[\text{Zn}(\text{mtpO})_2(\text{en})_2]$  y  $[\text{Zn}(\text{mtpO})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  en los que actúan en forma aniónica.

Tabla 1.2

Compuestos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), y Hg(II): geometría y distancias de enlace.

Compuesto	Geometría	Distancias (Å)	Referencia
$[\text{Mn}(\text{HtpO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oct.	2,251(1)(Mn-N1) 2,193(1)(Mn-O7)	(11)
$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{mtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oct.	2,225(5)(Fe-N3)	(48)
$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tp})_2]$	Oct.	2,23(2)(Fe-N1) 2,25(2)(Fe-N3)	(54)
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(5\text{mtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oct.	2,173(3)(Co-N3)	(49)
$[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$	Oct.	2,170(6)(Co-N3)	(50)
$[\text{Co}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Oct.	2,116(6)(Co-N3)	(51)
$[\text{CoCl}_2(\text{dptp})]$	Tetr.	2,020(3)(Co-N3)	(56)
$[\text{Ni}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Oct.	2,086(6)(Ni-N3)	(35)
$[\text{Ni}(\text{dmtp})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{I}_3)_2 \cdot (\text{dmtp})_2$	Oct.	2,07(2)(Ni-N3) 2,09(2)(Ni-N3)	(35)
$[\text{ZnCl}_2(\text{dptp})_2]$	Tetr.	2,022(2)(Zn-N3)	(56)
$[\text{ZnBr}_2(\text{tp})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Tetr.	2,023(4)(Zn-N3) 2,034(4)(Zn-N3) 2,038(4)(Zn-N3) 2,041(4)(Zn-N3)	(58)
$[\text{ZnCl}_2(\text{dmtp})_2]$	Tetr.	2,058(2)(Zn-N3) 2,020(2)(Zn-N3)	(57)
$[\text{ZnBr}_2(\text{dmtp})_2]$	Tetr.	2,064(5)(Zn-N3) 2,015(4)(Zn-N3)	(37)
$[\text{Zn}(\text{mtpO})_2(\text{en})_2]$	Oct.	2,319(1)(Zn-N3)	(52)
$[\text{Zn}(\text{mtpO})_2(\text{py})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oct.	2,164(3)(Zn-N3)	(52)
$[\text{Cd}(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$	Oct.	2,317(3)(Cd-N3)	(50)
$[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{dmtp})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oct.	2,359(3)(Cd-N3)	(55)
$[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{dmtp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oct.	2,366(2)(Cd-N3)	(53)
$[\text{HgCl}_2(\text{dmtp})_2]$	Tetr.	2,290(6)(Hg-N3) 2,395(5)(Hg-N3)	(37)
$[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{dmtp})_2]$	Tetr.	2,38(1)(Hg-N3) 2,418(8)(Hg-N3)	(53)
$[\text{HgCl}_2(\text{HmtpO})]_2 \cdot \text{HmtpO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Trig.	2,63(1)(Hg-N1) 2,46(2)(Hg-N1)	(36)



El compuesto  $[\text{Mn}(\text{HtpO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (11) es monomérico y tiene una estructura octaédrica en la que el ligando se coordina en forma bidentada al metal a través N1 y O7. Los compuestos  $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{tp})_2]$  (54) y  $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{dntp})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (55) son dos polímeros bidimensionales con una geometría octaédrica muy distorsionada. En el primero de estos compuestos el ligando triazolopirimidínico actúa de puente entre dos átomos de hierro a través de N1 y N3, mientras que en el segundo el ligando es monodentado y la polimerización se debe a la presencia del triple puente ( $\mu_3\text{-SO}_4^{2-}$ ) del anión sulfato. En este compuesto cada cadmio está unido a átomos de oxígeno de tres grupos sulfato diferentes, a dos moléculas de agua y al átomo N3 del derivado triazolopirimidínico (Fig. 1.10).

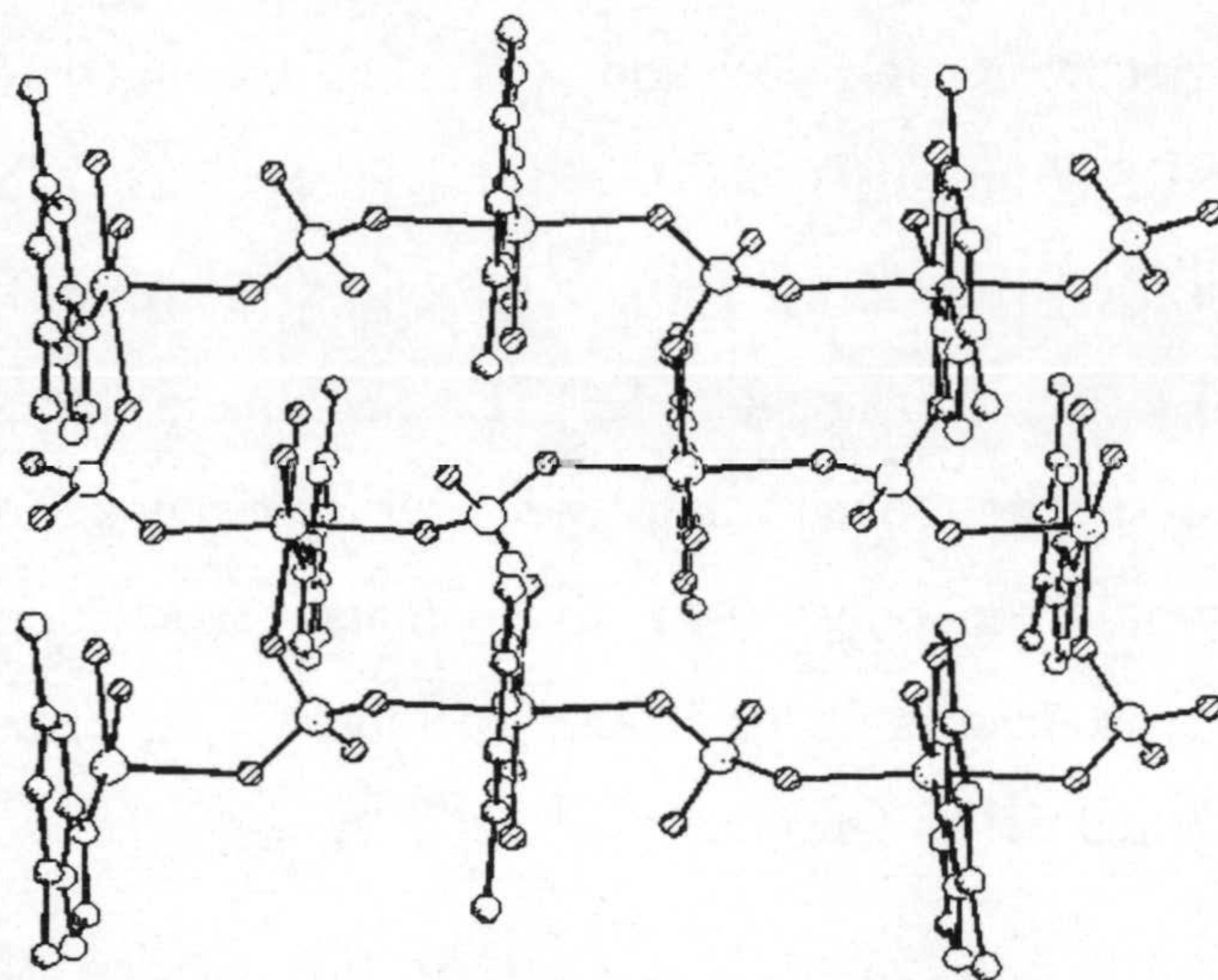


Figura 1.10 Estructura polimérica del complejo  $[\text{Cd}(\text{SO}_4)(\text{dntp})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Los compuestos que tienen geometría tetraédrica distorsionada son:  $[\text{CoCl}_2(\text{dntp})]$  (56),  $[\text{ZnCl}_2(\text{dntp})_2]$  (56),  $[\text{ZnCl}_2(\text{dntp})_2]$  (57),  $[\text{ZnBr}_2(\text{dntp})_2]$  (37),  $[\text{ZnBr}_2(\text{tp})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (58),  $[\text{HgCl}_2(\text{dntp})_2]$  (37) y  $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{dntp})_2]$  (53). Todos son monoméricos y en ellos el ligando triazolopirimidínico actúa como monodentado a través de N3.



El único compuesto en el que el ligando triazolopirimidínico coordina solamente a través de N1 es  $[\text{HgCl}_2(\text{HmtpO})]_2 \cdot \text{HmtpO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (36), donde el poliedro de coordinación presenta una geometría trigonal distorsionada.

Además de lo ya reseñado, existen casi cuarenta complejos de estos metales con derivados triazolopirimidínicos cuyas estructuras no han sido determinadas por difracción de rayos X (11,12,35-37,51,53-55,59), pero que se han propuesto a partir de los datos obtenidos de sus espectros, datos magnéticos y rayos X en polvo .

#### 1.2.4 Compuestos heterometálicos conteniendo mercurio

Se han descrito y caracterizado por difracción de rayos X los siguientes compuestos heterometálicos del derivado triazolopirimidínico (dntp) conteniendo mercurio:  $[\text{FeHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]$  (60),  $[\text{FeHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (60),  $[\text{FeHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})(\text{H}_2\text{O})](\text{MeCO})$  (60),  $[\text{CoHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$  (61) y  $[\text{CuHg}(\text{NCS})_3(\text{dntp})_2]$  (62) (véase tabla 1.3). Los complejos de manganeso y níquel análogos del compuesto de cobalto han sido caracterizados por espectroscopía y difractograma de rayos X en polvo (61). En la tabla 1.3 se indican los átomos que forman la esfera de coordinación de los átomos metálicos y las distancias de los mismos al nitrógeno en posición 3 del ligando dntp.

En todos estos compuestos el ligando dntp actúa como monodentado a través de N3, y la formación del dímero de cobalto, o de polímeros, en el caso de los otros metales, se debe al puente Hg-SCN-M. (Fig. 1.11).



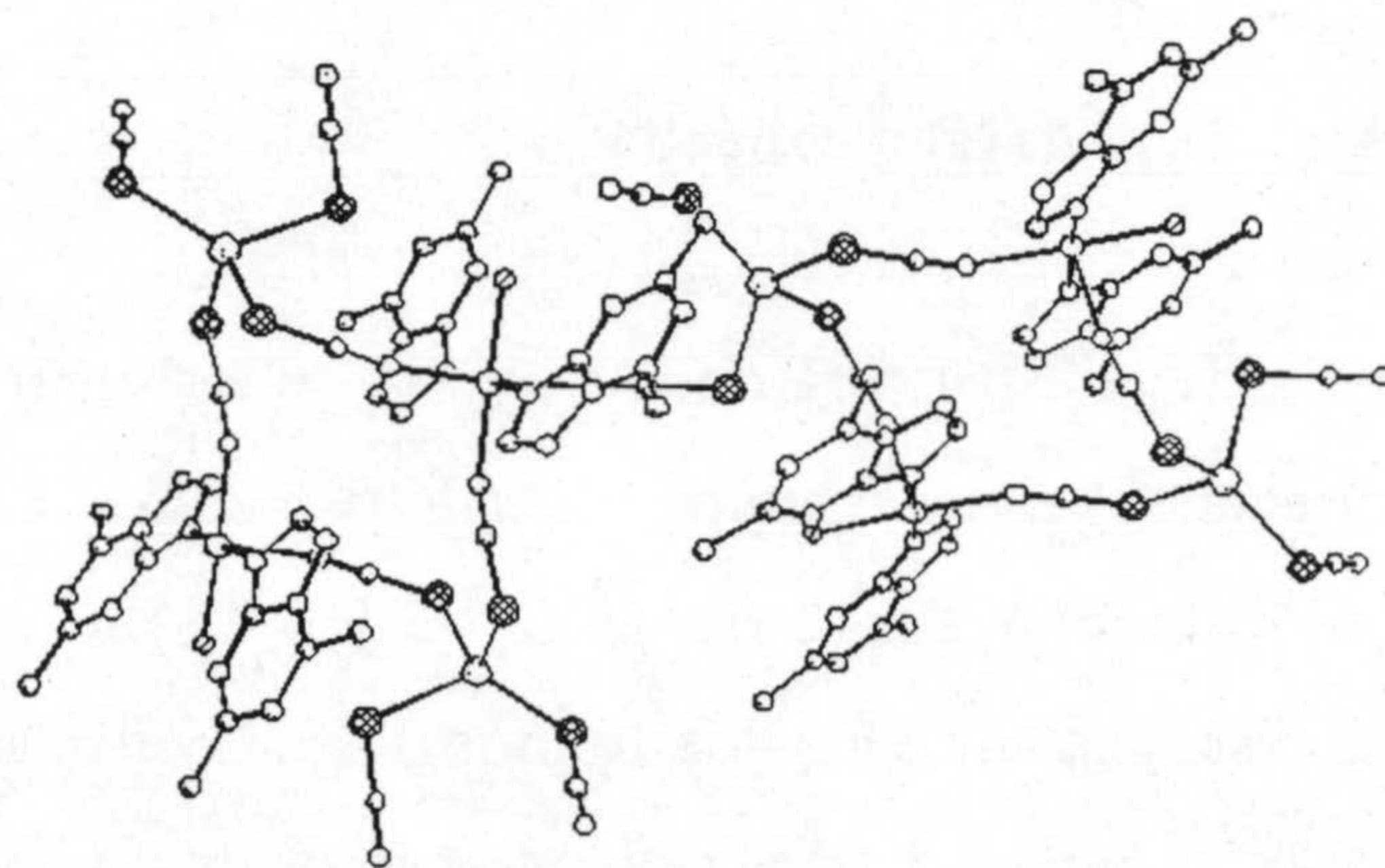


Figura 1.11 Estructura polimérica del complejo  $[\text{FeHg}(\text{SCN})_4(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})]$

Tabla 1.3

Esferas de coordinación y distancias M-N3 en complejos heterometálicos con dntp

Compuesto	átomos en la esfera de coordinación	M-N3/ Å	Ref.
$[\text{FeHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]$	Fe: N3,N3,Nt,Nt,Nt,Ow	2,211(14)	(60)
		2,215(13)	
	Fe: N3,N3,Nt,Nt,Ow,Ow	2,186(1)	
$[\text{FeHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})]$	Hg: St,St,St,St	-	(60)
	Fe: N3,N3,Nt,Nt,Nt,Ow	2,169(12)	
		2,165(11)	
$[\text{FeHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{Me}_2\text{CO})$	Hg: St,St,St,St	-	(60)
	Fe: N3,Nt,Nt,Nt,Ow,Ow	2,246(17)	
	Hg: St,St,St,St	-	
$[\text{CoHg}(\text{NCS})_4(\text{dntp})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$	Co: N3,N3,N3,Nt,Nt,Ow	2,140(10)	(61)
		2,177(10)	
		2,108(9)	
$[\text{CuHg}(\text{NCS})_3(\text{dntp})_2]$	Hg: St,St,St,St	-	(62)
	Cu: N3,Nt,Nt,Nt	2,06(2)	
		2,00(2)	
	Hg: N3,St,St,St	2,372(19)	
		2,557(5)	

Nt, St= N y S de tiocianato. Ow = O de agua.



### 1.2.5 Complejos de plata(I) y cobre(I)

La unidad básica de la estructura de la mayoría de los compuestos de plata con derivados triazolopirimidínicos es un octógono -Ag-N-C-N-Ag-N-C-N- generado por la coordinación de dos triazolopirimidinas a través de N3 y N4 a dos átomos de plata (Fig. 1.12). Debido a que la distancia entre los dos átomos de plata es relativamente corta (3,0 - 3,2 Å, véase tabla 1.4), se han realizado cálculos teóricos de orbitales moleculares (64) y se ha encontrado que existe una interacción significativa Ag-Ag. En esos dímeros la esfera de coordinación de la plata está formada por dos átomos de nitrógeno unidos fuertemente en forma lineal, y se completa con moléculas de agua o contraiones coordinados más débilmente. En la tabla 1.4 se dan algunos datos cristalográficos de interés para estos compuestos diméricos.

Tabla 1.4 Distancias dentro el octógono -Ag-N-C-N-Ag-N-C-N-

Compuesto	Ag-Ag/ Å	Ag-N3/ Å	Ag-N4/ Å	Referencia
[Ag <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (dntp) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	2,988(1)	2,164(4)	2,187(3)	(65)
[Ag <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (tp) <sub>2</sub> ]	3,117(1)	2,165(2)	2,220(2)	(66)
[Ag <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dntp) <sub>2</sub> ]	3,058(1)	2,210(2)	2,250(2)	(64)
[Ag <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(tp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].H <sub>2</sub> O	3,1266(6)	2,140(6)	2,261(6)	(66)
		2,142(6)	2,242(6)	
[Ag <sub>2</sub> (mtpO) <sub>2</sub> ]	3,187	2,168	2,188	(63)
[Ag <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> )(mtpO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O)	3,078(1)	2,176(5)	2,159(5)	(29)
		2,154(5)	2,186(6)	
[Ag <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(dntp) <sub>2</sub> ].[Ag <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (dntp) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O) dímeroA	3,100(2)	2,177(9)	2,220(9)	(65)
[Ag <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(dntp) <sub>2</sub> ].[Ag <sub>2</sub> (HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (dntp) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O) dímeroB	3,013(2)	2,115(9)	2,366(9)	(65)
[Ag <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(tp) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)].3H <sub>2</sub> O	3,089(1)	2,188(8)	2,351(6)	(66)
		2,272(7)	2,274(8)	



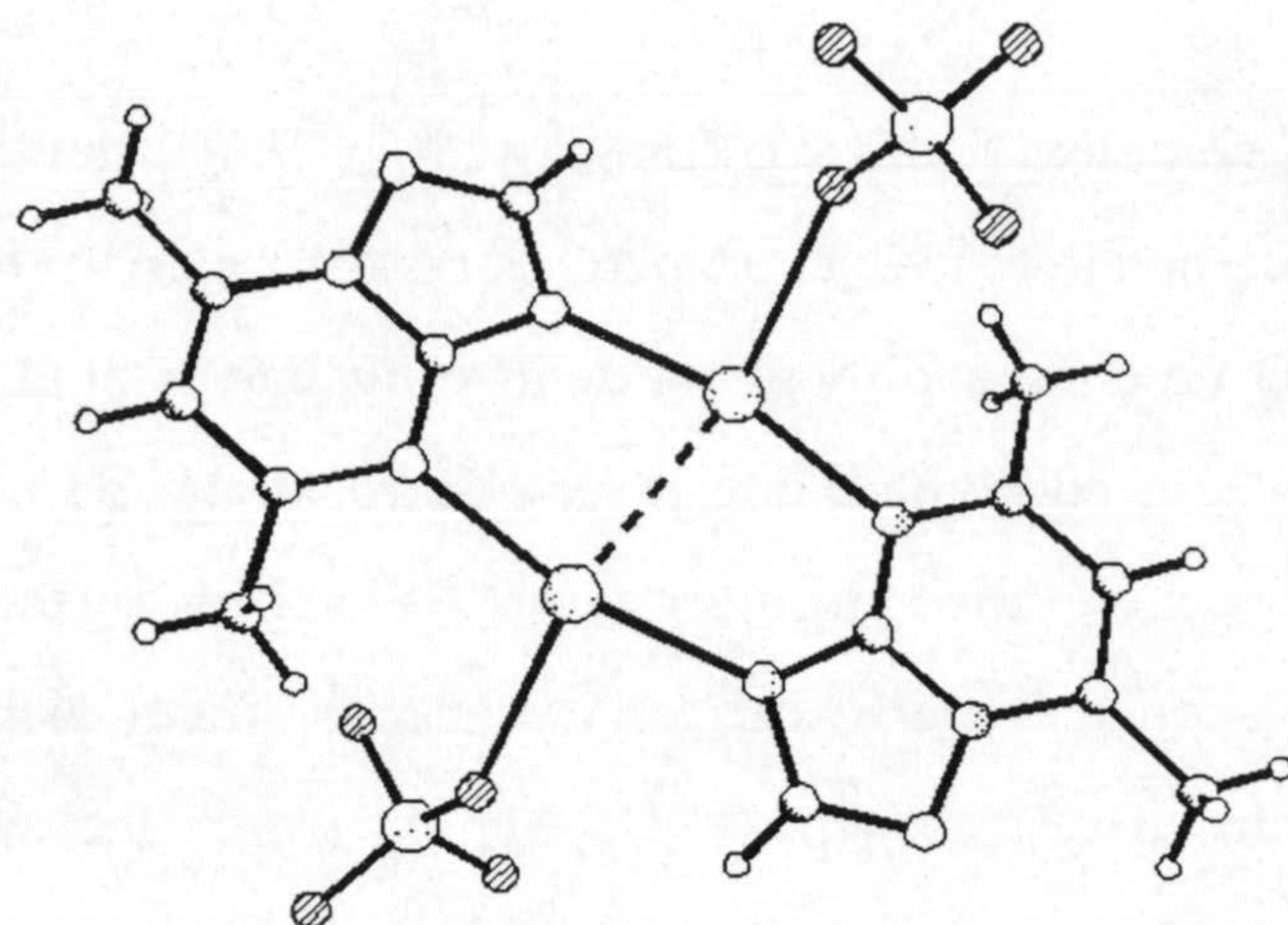


Figura 1.12 Estructura molecular del dímero del complejo  $[Ag_2(HSO_4)_2(dntp)_2]$

Estos dímeros pueden aparecer en forma de unidades aisladas, como en el caso de  $[Ag_2(HSO_4)_2(dntp)_2] \cdot 4H_2O$  (65) y  $[Ag_2(NO_3)_2(tp)_2]$  (66), o interaccionando a través de aniones puente como en  $[Ag_2(NO_3)_2(dntp)_2]$  (64) y  $[Ag_2(SO_4)(tp)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  (66). En el compuesto  $[Ag_2(mtpO)_2]$  (63), un átomo de plata de un dímero interacciona débilmente con los átomos N1 y O7 de la triazolopirimidina de la unidad más próxima, mientras que en el compuesto  $[Ag_2(HSO_4)(mtpO)_2(H_2O)_2] \cdot (H_2O)$  (29), un átomo de plata se une simultáneamente a N1 y O7 de dos unidades diméricas diferentes formando así un polímero lineal (Fig. 1.13).

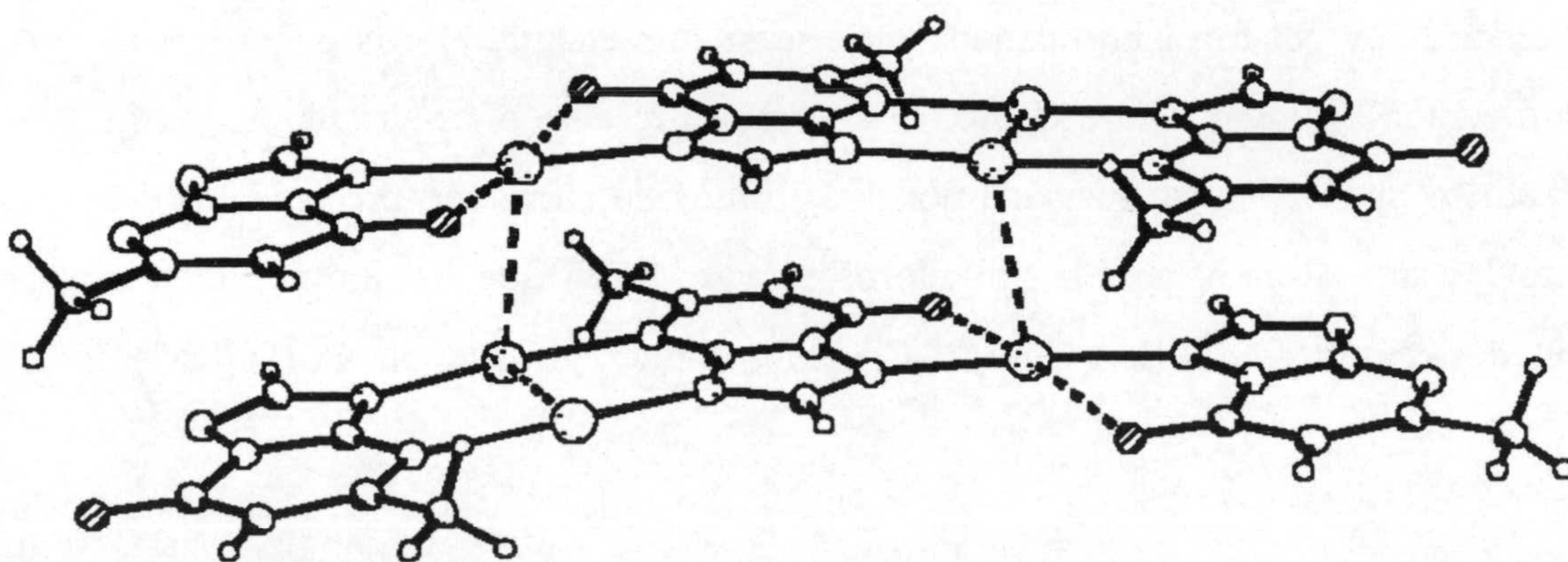


Figura 1.13 Cadenas poliméricas en el complejo  $[Ag_3(mtpO)_2(HSO_4)(H_2O)] \cdot (H_2O)$ .



El cristal del complejo  $[\text{Ag}_2(\text{SO}_4)(\text{dntp})_2] \cdot [\text{Ag}_2(\text{HSO}_4)_2(\text{dntp})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (65) está formado por dos dímeros diferentes: el primero es centrosimétrico (dos átomos de plata, cada uno unido al N3 de un ligando y al N4 de otro ligando) y el segundo tiene simetría  $C_2$  (un átomo de plata se coordina a dos N3 y el otro átomo de plata a dos N4). Los dímeros centrosimétricos se unen, formando una cadena en zigzag, mediante sulfatos puente, y los dímeros con simetría  $C_2$  ocupan los huecos que quedan en la misma. En el caso del compuesto  $[\text{Ag}_2(\text{SO}_4)(\text{tp})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (66), las tres moléculas de triazolopirimidina hacen de puente para los dos átomos de plata.

Los complejos  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{HntpO})]_n$  y  $[\text{Ag}(\text{ClO}_4)(\text{HntpO})(\text{Pph}_3)]_n$  (29) son polímeros lineales, en los cuales un átomo de plata se coordina con N1 y N3 de dos ligandos HntpO diferentes. La presencia de la fosfina en el segundo compuesto debilita el enlace Ag-N1 haciendo que la distancia de enlace sea de 2,597(2) Å, mientras que en el primer complejo esta distancia es 2,253(8) Å.

Los compuestos de Cu(I),  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{dntp})_4][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$  (67) y  $\{[\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-HntpO})]_2\}_n$  (52) tienen estructuras diferentes. El primero presenta dos unidades diméricas análogas a los compuestos de plata(I) unidas a su vez por dos cloros puente (Fig. 1.14) con una distancia Cu-Cu de 2,909 Å. El segundo compuesto es un polímero bidimensional, donde el ligando HntpO actúa de puente entre dos átomos de cobre a través de N1 y N3 formando cadenas que se unen mediante cloros puente. Este tipo de coordinación da lugar a que el átomo de cobre presente a su alrededor una geometría tetraédrica distorsionada, formada por dos átomos de nitrógeno procedentes del ligando HntpO y dos átomos de Cl. Los cloros puente hacen que los átomos de Cu formen entidades diméricas del tipo  $\text{CuN}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{CuN}_2$ , donde la distancia Cu(I)-Cu(I) es 3,026 Å.



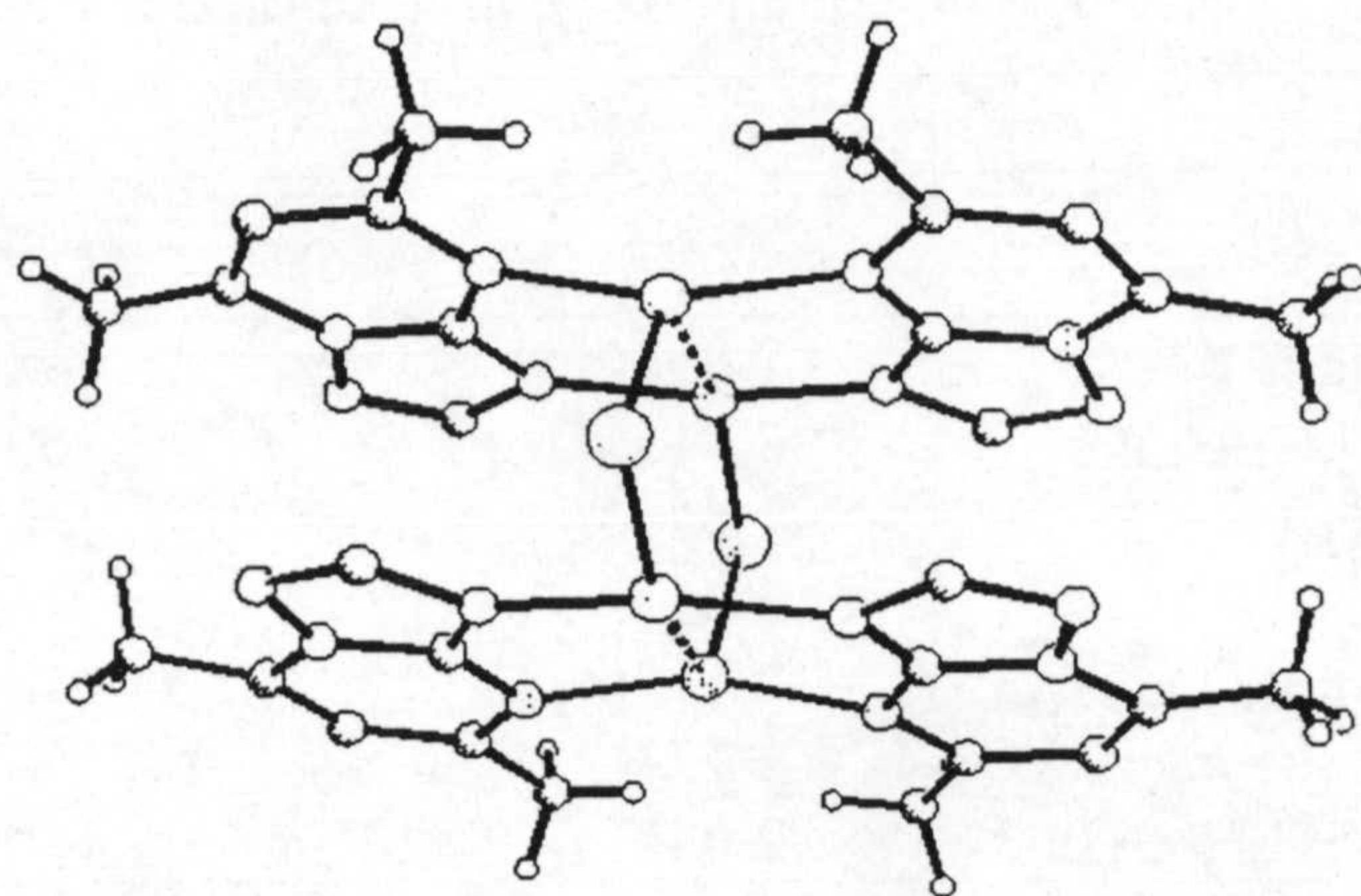


Figura 1.14 Estructura del cation  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{dntp})_4]^{2+}$ .

### 1.2.6 Complejos con metales del grupo del platino

Los estudios acerca de la interacción de los derivados de triazolopirimidina con los metales del grupo del platino se han centrado fundamentalmente en los metales Pt(II), Pd(II) y Ru(III).

Con los ligando dntp, admtp y dbtp (donde admtp = 2-amino-5,7-dimetil[1,2,4] triazolo[1,5-a]pirimidina y dbtp = 5,7-di-*tert*-butil-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina), los cuales no tienen protones ionizables, se han determinado las estructuras siguientes: *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})]$  (68), *trans*- $[\text{PdBr}_2(\text{dntp})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  (69), *cis*- $[\text{Pd}(\text{dbtp})_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (70),  $[\text{Pt}(\text{dntp})_4]\cdot[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  (46), y *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{admtp})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (13). En todos ellos los ligandos se coordinan a través de N3, observándose que en los compuestos de Ru la distancia de enlace entre el metal y N3 es significativamente más larga que en los compuestos de Pt y Pd (véase tabla 1.5). La orientación relativa de los ligandos en los compuestos de paladio *trans*- $[\text{PdBr}_2(\text{dntp})_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  y *cis*- $[\text{Pd}(\text{dbtp})_2\text{Cl}_2]\cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  es cabeza-cola, los dos compuestos de rutenio presentan la forma atropoisomérica cabeza-cabeza, y en el compuesto  $[\text{Pt}(\text{dntp})_4][\text{Pt}(\text{SCN})_6]$  los ligandos orgánicos están dispuestos cabeza-cola-cabeza-cola.



Tabla 1.5 Distancias M-N3 en complejos del grupo del platino con ligandos triazolopirimidínicos

Compuesto	M-N3/ Å	Referencia
<i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (dntp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	2,092(4)	(68)
<i>trans</i> -[PdBr <sub>2</sub> (dntp) <sub>2</sub> ].CH <sub>3</sub> OH	2,015(4)	(69)
[Pt(dntp) <sub>4</sub> ].[Pt(SCN) <sub>6</sub> ]	1,97 2,02	(46)
<i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)(adntp) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	2,117(4) 2,131(5)	(13)
<i>cis</i> -[Pd(dbtp) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].0.5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,042(3)	(70)

La presencia de un protón ionizable en N4 hace que la forma aniónica del ligando HntpO sea útil para la síntesis de complejos polinucleares, ya que ofrece cuatro sitios posibles de coordinación, siendo N3 y N4 los más adecuados para átomos blandos como Pt(II) y Pd(II). En medio ácido, este ligando actúa como monodentado a través de N3, formando complejos mononucleares como el *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HntpO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (71), donde la orientación de los ligandos es cabeza-cabeza y se estabiliza mediante enlaces de hidrógeno y el *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HntpO)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (72) en el que la disposición de los ligandos HntpO es cabeza-cola. La reactividad del *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HntpO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O frente a la nucleobase modelo 9-etilguanina (9-EtGH) ha sido estudiada por espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN a 45°C en medio acuoso, detectándose el producto *cis*-[Pt(mtpO-N<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(9-EtGH-N<sup>7</sup>)<sub>2</sub>] (71).

Por desprotonación del HntpO en N4 (adición de NaOH hasta pH 7), una molécula de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HntpO)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O ataca nucleofílicamente a otro núcleo de Pt dando lugar al dímero de fórmula [Pt<sub>2</sub>(mtpO)<sub>4</sub>], cuya estructura se ha determinado a partir del producto recristalizado en DMSO (73) (Fig. 1.15). El dímero está formado por dos átomos de Pt unidos a cuatro ligandos mtpO<sup>-</sup> puente y separados por una distancia de 2,744(2) Å en disposición cabeza-cabeza-cola-cola. Este compuesto es inerte frente a la oxidación y su espectro de <sup>195</sup>Pt-RMN presenta una única señal (δ = 2005ppm) cuyo desapantallamiento puede estar relacionado con una posible interacción Pt-Pt. Para fundamentar estos resultados experimentales se ha realizado un estudio teórico del modelo análogo Pt<sub>2</sub>[NHCHN(C(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>))] (73).



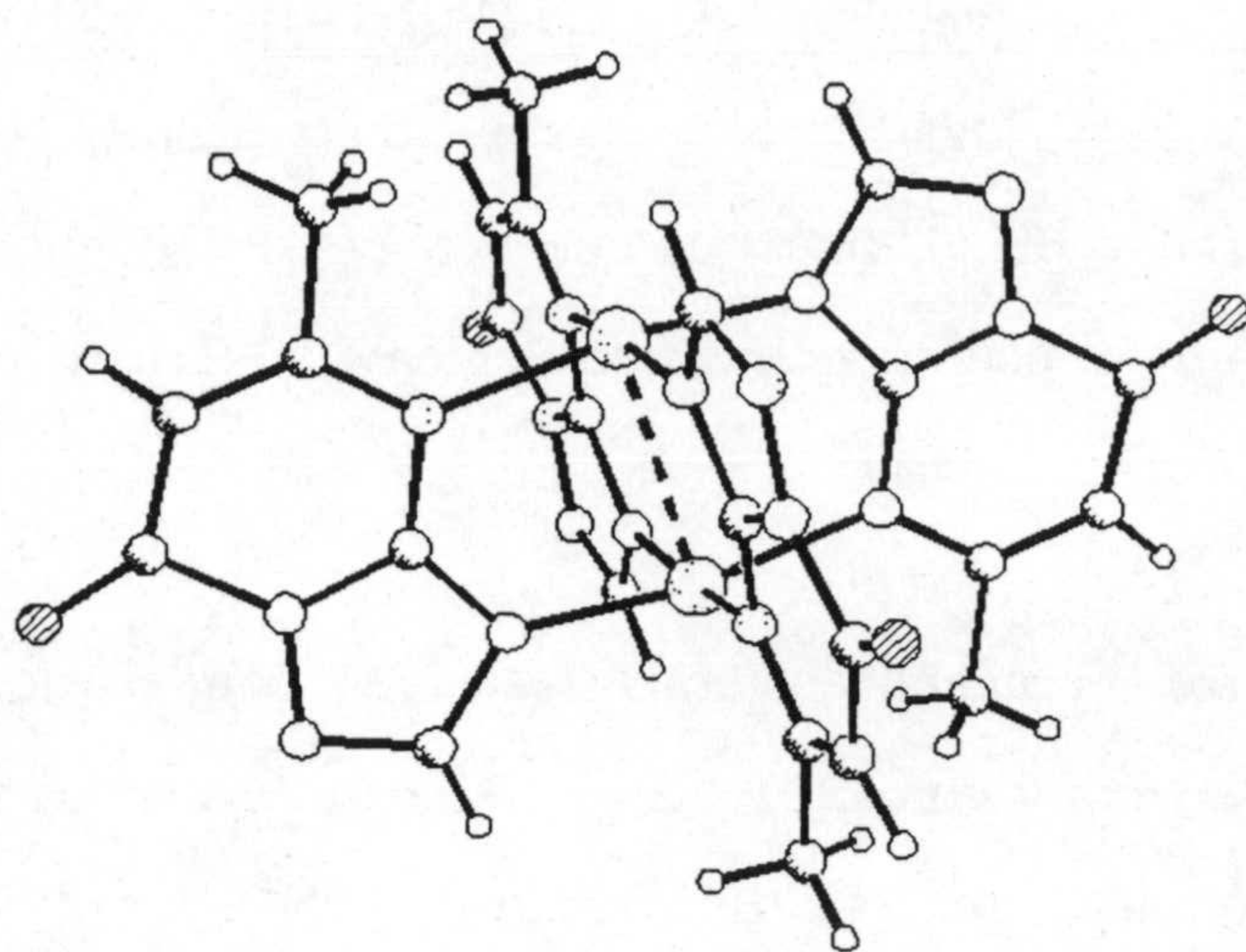


Figura 1 .15 Estructura molecular del dímero  $[\text{Pt}_2(\text{mtpO})_4]$ .

La reacción del complejo *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{HmtpO})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con electrófilos de paladio del tipo  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{a-a})]^{2+}$  (a-a = diamina bidentada) da lugar a complejos heteronucleares de fórmula  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{mtpO})_2\text{Pd}(\text{a-a})](\text{NO}_3)_2$  (72). Los compuestos han sido caracterizados por  $^1\text{H}$ -RMN pero sólo se ha resuelto por rayos X la estructura del complejo con a-a=bipiridina (Fig. 1.16). En esta estructura los ligandos coordinan a través de N3 con platino y a través de N4 con paladio, quedando los dos átomos metálicos a una distancia de 3,083(1) Å.

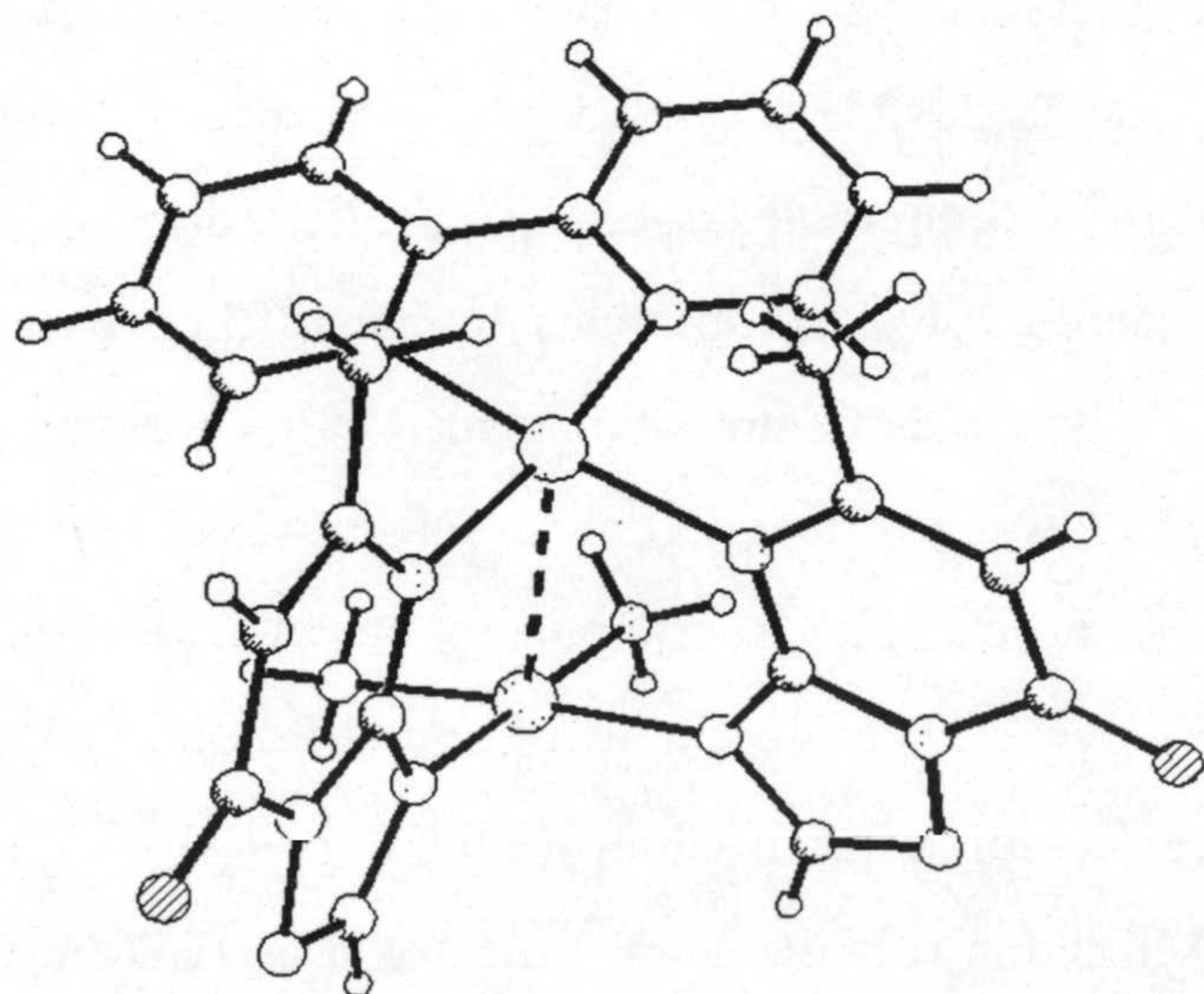


Figura 1 16 Estructura dimerica del catión  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{mtpO})_2\text{Pd}(\text{bpy})]^{2+}$ .



Sin embargo, la reacción de *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 con [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(bpy)]<sup>2+</sup> da lugar al complejo [(mtpO-N<sup>3</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(μ-mtpO-N<sup>3</sup>,N<sup>4</sup>)Pt(bpy)(OH)](NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O, mientras que con *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> el espectro del <sup>1</sup>H-RMN indica que el platino se une posiblemente a N1 pero no a N4 formándose posiblemente una especie polimérica.

Por otra parte, el ligando HmtpO reacciona con el electrófilo de fórmula [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(a-a)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en proporción 1:1 a pH 7-8 para formar compuestos binucleares de paladio de fórmula general [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpO-N<sup>3</sup>,N<sup>4</sup>)<sub>2</sub>(a-a)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (74). Estos compuestos han sido caracterizados por espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN mono y bidimensional, y los compuestos con a-a = etilendiamina y bipyridina han sido caracterizados por rayos X, observándose que en ambos la orientación de los ligandos mtpO<sup>-</sup> es cabeza-cola, y que la separación Pd-Pd varía dependiendo de los ligandos auxiliares a-a (3,225(1) y 3,034(1) Å respectivamente).

### 1.3 ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Como ya ha sido indicado en el inicio de esta memoria, algunos derivados triazolopirimidínicos presentan actividad biológica, lo que ha llevado a algunos investigadores a estudiar la posible actividad biológica de sus complejos metálicos. En este sentido se han ensayado diferentes complejos frente a diversos cultivos de bacterias y hongos así como frente a líneas tumorales humanas. Los ensayos antimicrobianos frente a varios tipos de bacterias Gram(+) y Gram(-) y los ensayos antifúngicos frente al hongo *Candida albicans* muestran en general una actividad muy débil. Los resultados más relevantes son los de algunos compuestos de Co(II) frente a *Micrococcus*, *Staphylococcus* y *Proteus* (51), la de algunos compuestos de Cu(II) frente a *E. coli* y *Salmonella* (41), la del compuesto [Ni(dmtp)(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)].4H<sub>2</sub>O frente a *Streptococcus faecalis* (con una CMI de tan sólo 20μgcm<sup>-1</sup>) (55), y la de [Cd(dmtp)X<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (X = Cl, Br) frente a *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus faecalis* y *Bacillus megaterium*(37).



El estudio del efecto de algunos complejos de HmtpO frente a *Phytomonas Staheli* en su forma promastigota (75) muestra que aquéllos actúan como inhibidores del crecimiento (90%) de este parásito, ejerciendo también un gran efecto sobre otros parásitos parecidos como *Trypanosoma cruzi* y *Leishmania donovani*. Mediante estudios de microscopía electrónica se han evaluado los cambios morfológicos que estos compuestos causan en los diferentes microorganismos y se han comparado las estructuras de las células *Phytomonas Staheli* tratadas y no tratadas con derivados triazolopirimidínicos (75).

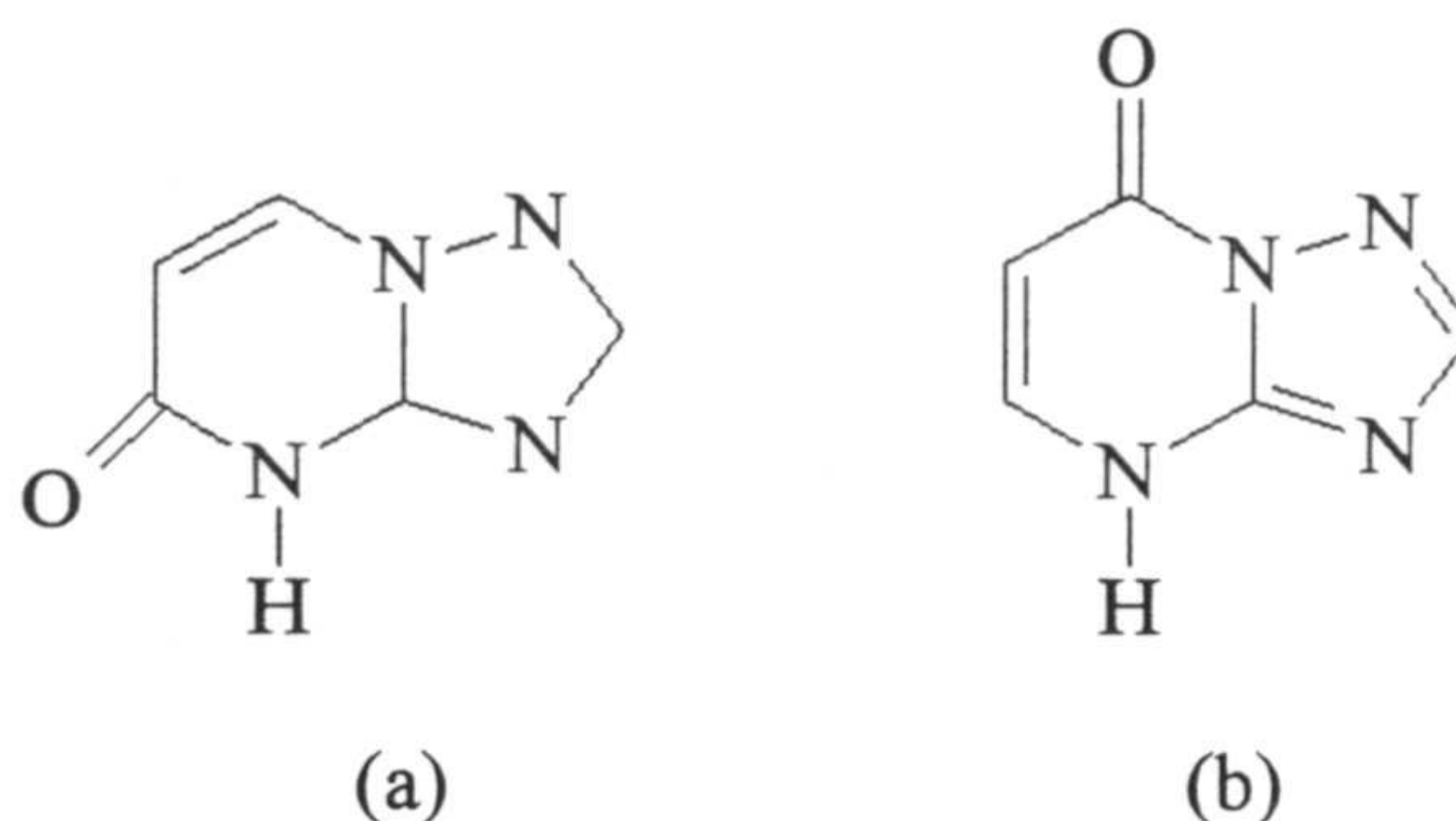
Finalmente, hemos de indicar que se ha ensayado la actividad antitumoral del compuesto *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(HmtpO)<sub>2</sub>] frente al carcinoma de mama MCF-7 y de ovario A121 (71). Los resultados indican que la actividad antitumoral frente al segundo es mayor que la del cisplatino y menor que la del carboplatino. También el compuesto [Pd<sub>2</sub>(μ-mtpO)<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> es activo frente al cáncer de mama MBA/MB-231 y al de colon H7-29, observándose una inhibición considerable del crecimiento celular, y que las células resultan más afectadas cuanto mayor es su capacidad proliferativa (76). Actualmente se está estudiando la actividad antitumoral de algunos compuestos de Ru(III) (13,68).

#### 1.4 OBJETIVO DE ESTE TRABAJO

Como ya se ha indicado, nuestro grupo de investigación viene trabajando desde hace unos ocho años en esta línea. En este período, se han presentado las tesis doctorales de Abderrahman Rahmani (77) y de Jorge Rodríguez Navarro (52) y las tesinas de licenciatura de Rafael Sirera Bejarano (78) y Sonia Orihuela (79). Muchos de los artículos citados en esta introducción han surgido a partir de estas tesis y tesinas.

El presente trabajo continúa con esta línea, extendiéndola a los dos isómeros 4,5-dihidro-5oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HtpO) (a) y 4,7-dihidro-7oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (7HtpO) (b):





Estos dos compuestos no están disponibles de forma comercial, por lo que la primera parte del trabajo fue su síntesis y caracterización. La presencia de un átomo de oxígeno exocíclico y, como consecuencia, de un protón ionizable, aumenta las posibles posiciones de coordinación. La comparación de los resultados obtenidos con ambos derivados puede aportar una información importante sobre la influencia del sustituyente y su posición. Los objetivos de este trabajo se puede resumir en los siguientes puntos:

1. Síntesis de los ligandos 4,5-dihidro-5oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HtpO) y 4,7-dihidro-7oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (7HtpO) y su caracterización por las técnicas habituales de análisis elemental, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13, espectroscopía ultravioleta, determinaciones potenciométricas, análisis térmico (TG,DSC) y difracción de rayos X.
2. Estudio teórico mediante cálculo de orbitales moleculares de los ligandos obtenidos, considerando los posibles tautómeros de las formas neutras y aniónicas, con objeto de determinar su estabilidad, la densidad de carga sobre cada átomo y la disposición de los orbitales que pueden actuar en el enlace con un metal.
3. Síntesis y caracterización de compuestos con iones metálicos de la primera serie de transición (incluyendo Cd(II)) binarios y ternarios usando tiocianato o aminas como 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 de los ligandos 5HtpO y 7HtpO.

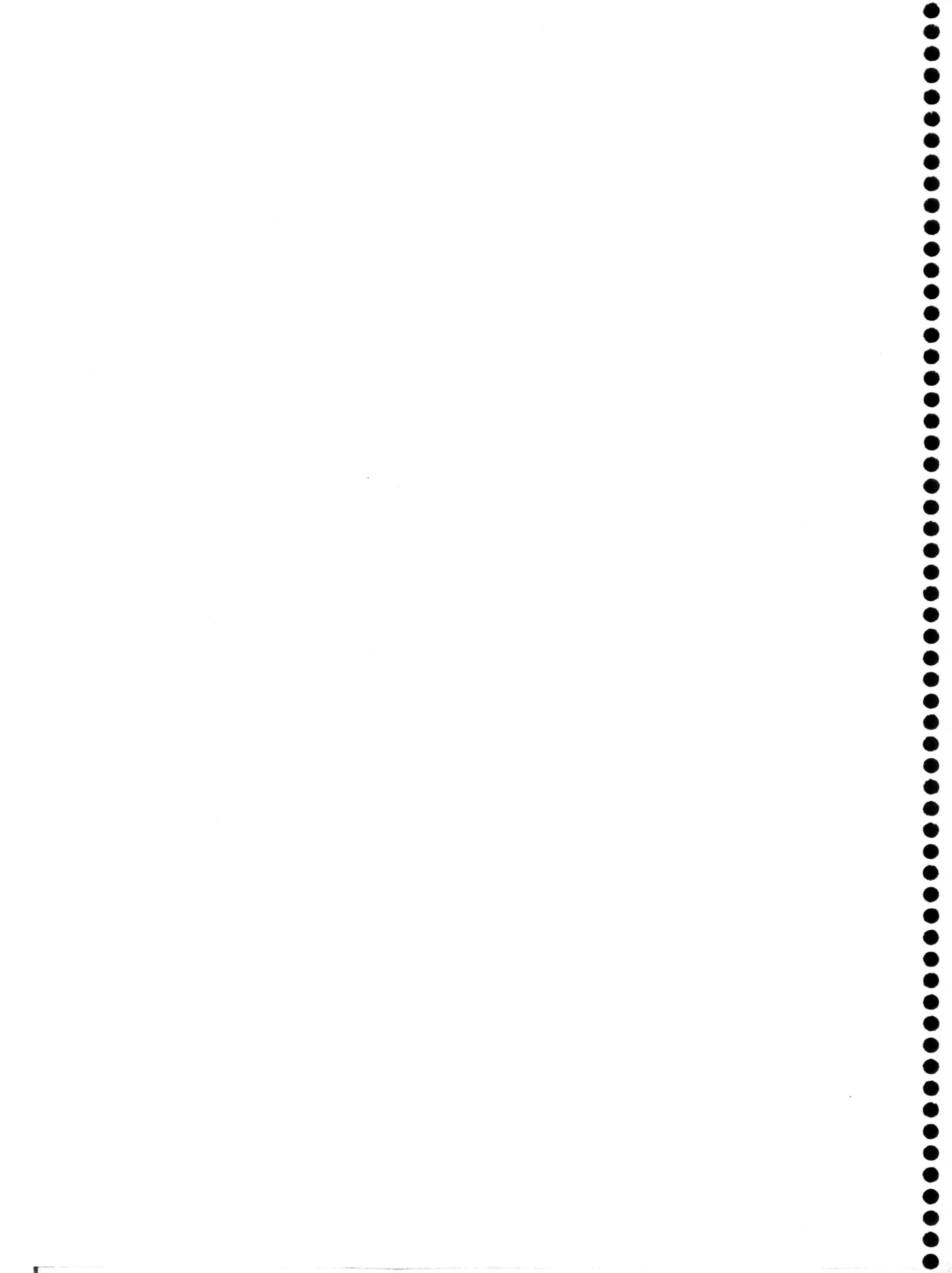
4. En el caso particular del Cu(II), síntesis asimismo de compuestos binucleares con objeto de estudiar la interacción Cu-Cu por medidas magnéticas y cálculos teóricos.

5. Estudio de la interacción con el ion Ag(I) y la posible formación de especies bi y polinucleares.

6. Síntesis de complejos mononucleares de metales del grupo del platino y estudio de la formación de especies binucleares homometálicas y heterometálicas, caracterizando la interacción metal-metal mediante cálculos teóricos.

7. Ensayar la actividad biológica de los complejos obtenidos con los ligandos 5HtpO y 7HtpO con objeto de buscar, si existe, una correlación entre la estructura del complejo y su actividad biológica.

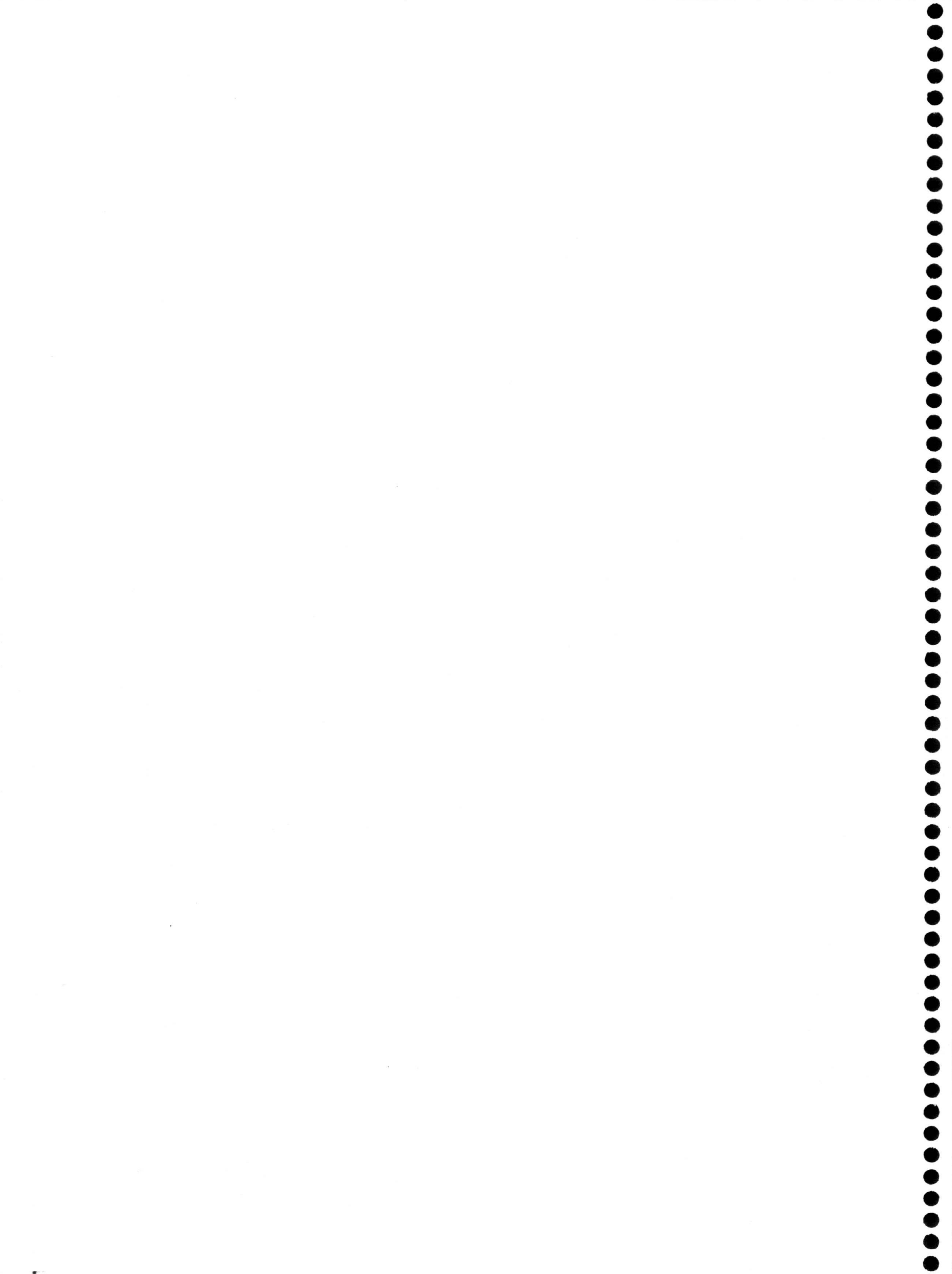






## **2. MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN**







## 2.1 MATERIALES

Los reactivos empleados para las síntesis de los ligandos **7HtpO** y **5HtpO** fueron: 3-amino-[1,2,4]-triazol, 3,3-dietoxipropionato de etilo, propiolato de etilo, 2-tiouracilo, todos de la casa Aldrich e hidracina y ácido málico de la casa Sigma. Los ligandos auxiliares empleados para la preparación de los complejos fueron: 1,3-diaminopropano, 1,2 *trans*-diaminociclohexano, 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, etilendiamina (Aldrich), y 2,2'-bipirimidina (Johnson Matthey). El 2,2'-biimidazol se sintetizó a partir de glioxal (Sigma). Todos fueron usados sin someterlos a mayor purificación.

$K_2[PtCl_4]$ ,  $K_2[PdCl_4]$  y  $AgNO_3$  fueron adquiridos de la casa Merck, el  $AgClO_4$  de la casa Aldrich y el  $Cu(ClO_4)_2$  y  $Ni(ClO_4)_2$  de la casa Sigma. El resto de las sales metálicas fueron suministradas por Panreac.

Además de estos productos, se han utilizado ácidos, bases y disolventes habituales en un laboratorio de investigación.

## 2.2 INSTRUMENTACIÓN

### 2.2.1 Análisis elemental

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno ha sido realizada en un equipo Fisons Instruments modelo EA-1008 en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.



### **2.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear**

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón, así como los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y las correlaciones COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  y NOSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  han sido registrados en un equipo Bruker AM300 en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, usando como disolvente dimetilsulfóxido hexadeuterado. El espectro de  $^{195}\text{Pt}$  correspondiente al compuesto **7PtDBis** fue registrado en un equipo Bruker AC-200, en la Facultad de Química de la Universidad de Dortmund (Alemania).

### **2.2.3 Espectroscopía infrarroja**

Los espectros infrarrojos de los diferentes compuestos sólidos se han registrado en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Midac mod. Prospect 1 (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) y en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 983G (4000-250 $\text{cm}^{-1}$ ). Las muestras se prepararon en forma de pastillas usando KBr como medio dispersante. Los espectros de infrarrojo lejano de los compuestos de platino y paladio fueron registrados en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Bruker Vector 22 (600-220  $\text{cm}^{-1}$ ) en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Jaén.

### **2.2.4 Espectroscopía electrónica de reflectancia difusa**

Los espectros electrónicos de reflectancia difusa se registraron en un equipo Cary 5 provisto de un dispositivo praying mantis en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.



### **2.2.5 Espectroscopía ultravioleta en disolución**

Los espectros ultravioleta de disoluciones acuosas de los ligandos fueron registrados en un espectrofotómetro Hitachi U-2000.

### **2.2.6 Medidas de susceptibilidad magnética**

La mayoría de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se hicieron en un equipo Manics DSM-8 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada usando nitrógeno o helio líquido como refrigerante. Las medidas de susceptibilidad de los complejos diméricos de Cu(II) fueron realizadas en un equipo SQUID MPMS-XL Quantum Design en la Universidad Complutense en Madrid.

Los valores experimentales de  $\chi$  fueron corregidos teniendo en cuenta el diamagnetismo (Pascal).

### **2.2.7 Análisis térmico**

El estudio termogravimétrico de los diferentes compuestos sintetizados ha sido llevado a cabo en un equipo Shimadzu TGA-50, conectado a un espectrofotómetro infrarrojo y a un detector de masas, en el 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 una velocidad de barrido de 20°C/min. Para los diagramas de calorimetría diferencial de barrido se utilizó un equipo Shimadzu DSC-50 y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.



### **2.2.8 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica**

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica de los compuestos de cobre fueron registrados en un equipo Bruker ESP-300 de banda X, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. El espectro del dímero  $5\text{CuD}$  fue registrado también en un equipo Bruker ESP-300 de banda Q en la Universidad del País Vasco.

### **2.2.9 Estudios electroquímicos**

Las medidas electroquímicas de algunos compuestos de cobre se han realizado en un potencióstato EG&G PARC modelo 163A provisto de un electrodo circular de platino y un filamento de platino como electrodo auxiliar. Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl para las medidas en agua y otro Ag/AgNO<sub>3</sub> para las medidas en acetonitrilo, en este último se utilizó además como estándar interno el par  $\text{Fe}(\text{cp})_2^+/\text{Fe}(\text{cp})_2$  (80,81). Las disoluciones se purgaron con nitrógeno y se termostataron a 25°C antes de realizar las medidas. Los voltamogramas cíclicos se registraron a una velocidad de 50mv/s y los de onda cuadrada con una frecuencia de 5Hz.

## **2.3 CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES**

Los cálculos de orbitales moleculares, fueron realizados en el laboratorio de Modelización Molecular de la Universidad de Granada, en colaboración con el Prof. Dr. José Molina y el Dr. José Antonio Dobado del Departamento de Química Orgánica de esta Universidad.



Los cálculos correspondientes a los ligandos (**7HtpO** y **5HtpO**) tanto en sus formas moleculares como aniónicas, considerándose diversos tautómeros, fueron del tipo RHF/AM1(82) y se realizaron usando el programa SPARTAN (83). La geometría fue optimizada de modo estándar mediante el mismo programa autoconsistentemente con los cálculos de orbitales moleculares. Las cargas netas sobre los átomos se calcularon para ajustar el potencial molecular según se implementa en el programa SPARTAN.

Para el complejo **5CuD** se realizaron cálculos de la teoría de funcional de densidad (B3LYP) usando el paquete de programas Gaussian-98 (84). El estado singlete de la estructura se optimizó completamente al nivel B3LYP/G-311G\* construyendo la simetría a  $C_{2h}$  y se contrastó con cálculos de frecuencia (sin frecuencias imaginarias). Se realizó el análisis de Bader usando la serie de programas AIMPAC (85) utilizando como entrada la densidad DFT como se describe en la teoría "Atoms in Molecules"(86). Los mapas de nivel de  $\rho(r)$  y  $\nabla^2\rho(r)$  se generaron mediante el programa MORPHY98(87).

## 2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los datos de difracción de las estructuras cristalinas que se recogen en esta memoria fueron obtenidos en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y en el Laboratorio de Chimie Analytique II de la Université Claude Bernard de Lyon, estos últimos en colaboración con el profesor René Faure.

Los equipos utilizados han sido Stoe Stadi 4, Siemens P4 (situados en la Universidad de Granada), Enraf-Nonius CAD 4 y NoniusKappaCCD con detector de área (situados en la Universidad Claude Bernard). A continuación se indican las muestras que se han registrado en cada uno de estos difractómetros.



<u>Stoe Stadi4</u>	<u>Siemens P4</u>	<u>Enraf-Nonius CAD4</u>	<u>Nonius KappaCCD</u>
5Mn	5CuDBiIm	5HtpO	7Nit-dach
5NiSCN	5AgNO <sub>3</sub>	7HtpO	5Co
7Zn	7AgClO <sub>4</sub>		5AgClO <sub>4</sub>
7CuNO <sub>3</sub>	7PtBispNO <sub>3</sub>		7PtAg
7CuBiIm	5Pdt-dachNO <sub>3</sub>		7PtCl
5CuD	5PdphenNO <sub>3</sub>		
5CuDphen	5PdD		
7PdphenClO <sub>4</sub>			
7PdBispClO <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>			
7PtPd			

En todos los casos se usó radiación de MoK $\alpha$  excepto en el 5HtpO que se utilizó radiación CuK $\alpha$ . Los datos se tomaron a temperatura ambiente excepto la muestra 7Nit-dach cuyas datos se obtuvieron a temperatura ambiente y a 253K y el 7PtCl que se registró a 123K. Los cristales se montaron al aire excepto las muestras; 5PdD, 7PdphenClO<sub>4</sub>, 7PdDBispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, 5PdphenNO<sub>3</sub>, 5Pdt-dachNO<sub>3</sub>, 7PtBispNO<sub>3</sub> y 5AgNO<sub>3</sub> sobre las que se depositó una gota de aceite de parafina, y la muestra 7PtPd, que fue introducida en un capilar sellado junto con sus aguas madres.

La celdilla unidad se determinó en todos los casos a partir de un número de reflexiones comprendido entre 20 y 50 y orientadas al azar. Las reflexiones se registraron utilizando el modo de barrido  $2\theta/\omega$  excepto en los compuestos registrados en el difractómetro Nonius KappaCCD (detector de área). Los datos se corrigieron teniendo en cuenta los efectos de polarización y Lorentz y se corrigieron también por absorción en los casos que se indican en la tabla 2.1.

Las estructuras se resolvieron en la mayor parte de los casos por el método del átomo pesado, usándose métodos directos solamente en los casos de 5HtpO y 7HtpO. El refinamiento de las estructuras se hizo mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F<sup>2</sup> excepto los casos 7HtpO y 5HtpO que fueron refinados en F. Los programas utilizados fueron el MULTAN para métodos directos (88), el SHELXS-86



para el método del átomo pesado (89), el paquete SDP Nonius (90) para los refinamientos en F y los programas SHELXL-93 (91) y SHELXL-97 (92) para los refinamientos en F<sup>2</sup>. En general, los átomos distintos al hidrógeno se refinaron anisotrópicamente, los átomos de hidrógeno sin libertad de movimiento (C-H y N-H) se situaron en sus posiciones ideales, y los átomos de hidrógeno con libertad de movimiento (O-H) se localizaron en los mapas de diferencias y se refinaron fijando la distancia O-H a 0,86Å. El factor térmico isotrópico para los átomos de hidrógeno se fijó a 1,2 veces el del átomo al que está unido. Para los compuestos que cristalizan en un grupo no centrosimétrico, se comprobó la configuración absoluta refinando el parámetro de Flack. Los valores correspondientes son 0,02(2) (7Nit-dach a253K), 0,06(4) (7Nit-dach a 295K), 0,04(8) (5Co), 0,010(7) (7AgClO<sub>4</sub>) y 0,12(10) para 5PdD.

En los casos que se indican a continuación, se efectuaron las siguientes variantes sobre este método general de refinamiento:

**5HtpO y 7HtpO:** Todos los átomos de hidrógeno se han refinado libremente.

**5Mn:** Los datos de difracción no son muy buenos. No se incluyen los átomos de hidrógeno.

**7Nit-dach (295 y 253 K):** El átomo de azufre de la molécula de DMSO está desordenado en dos posiciones. No se han incluido los átomos de hidrógeno del DMSO.

**5Co:** No se incluyen los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

**7CuBiIm:** El ion ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> está desordenado entre dos posiciones que comparten el átomo de cloro, su geometría se ha restringido a que sea próxima a un tetraedro ideal y los átomos de oxígeno se han refinado isotrópicamente con parámetros térmicos iguales para las dos posiciones.

**5CuDphen:** Uno de los iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> está desordenado entre dos posiciones con ocupaciones 2/3 y 1/3 que comparten el átomo de nitrógeno. Su geometría se ha



restringido a que sea próxima a trigonal plana ideal y todos los átomos de oxígeno se han refinado isotrópicamente con un parámetro térmico común. Dos de las moléculas de agua también están desordenadas entre dos posiciones cada una con ocupaciones  $2/3$  y  $1/3$ . Los átomos de hidrógeno de todas las moléculas de agua no han sido incluidos.

**5CuDBiIm:** Dos moléculas de agua están desordenadas entre dos posiciones (ocupaciones  $3/4-1/4$  y  $2/3-1/3$  respectivamente) y otra sólo presenta ocupación  $1/2$ . Todas estas moléculas de agua se han refinado isotrópicamente y no se han introducido los átomos de hidrógeno correspondientes.

**7PtBispNO<sub>3</sub>:** Los dos ligandos  $7tpO^-$  están desordenados entre dos posiciones con ocupación  $1/2$  relacionadas por el plano de simetría a  $z=1/2$  que relaciona las dos mitades del dímero, este ligando ha sido refinado isotrópicamente fijando todas las distancias de enlace. Varias moléculas de agua tienen ocupación parcial (ver tabla de coordenadas en el apéndice). No se incluyen los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

**7PtAg:** No se incluyen los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua

**7PdphenClO<sub>4</sub><sup>-</sup>:** Los átomos de oxígeno de los aniones  $ClO_4^-$  se han refinado isotrópicamente. Las dos moléculas de agua están desordenadas entre dos posiciones con ocupación  $1/2$ , se han refinado isotrópicamente y no se han incluido los átomos de hidrógeno correspondientes a las mismas.

**7PdBisClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>:** El ligando  $7tpO^-$  se encuentra desordenado entre dos posiciones con ocupación  $1/2$  relacionadas por el plano de simetría a  $x=1/4$  que relaciona las dos mitades del dímero. Este ligando ha sido refinado isotrópicamente fijando todas las distancias de enlace. Existe un ion  $ClO_4^-$  sobre un plano de simetría y otro en una posición de simetría  $mm$  ( $C_{2v}$ ). En la estructura además existe un catión  $H_5O_2^+$  desordenado entre dos posiciones relacionadas por un plano de simetría y una molécula de agua con ocupación  $1/2$ . Los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua y del catión  $H_5O_2^+$  no se han incluido.



**5Pdt-dachNO<sub>3</sub>**: Las moléculas de t-dach se encuentran desordenadas entre dos posiciones (ocupación 1/2) que se corresponden con los dos enantiómeros de esta amina, los átomos afectados por este desorden se han refinado isotrópicamente. No se incluyen los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

**5PdphenNO<sub>3</sub>**: Están desordenados entre dos posiciones con ocupación 1/2 el ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y una molécula de agua, todo ello refinado isotrópicamente. La geometría del anión se ha restringido a ser próxima a trigonal plana. No se incluyen los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

**5PdD**: Varias moléculas de agua tienen ocupación parcial (ver tabla de coordenadas en el apéndice). No se incluyen los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

**7PtPd**: Los datos de difracción no son demasiado buenos. Hay desorden en la posición de uno de los aniones que se ha interpretado como compartida entre un ion nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ocupación parcial 1/3) y un ion nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (ocupación 2/3). Las moléculas de agua presentan ocupación parcial (3/4 y 1/2). El anión desordenado y las moléculas de agua se han refinado isotrópicamente. No se han incluido los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

En tabla 2.1 se recogen los datos cristalográficos de todas las estructuras. Los dibujos que se incluyen en la memoria se han realizado usando el programa XP incluido en el paquete SHELX-TL-Plus (93). En el apéndice de esta memoria se incluyen las tablas de coordenadas y tablas completas de distancias y ángulos correspondientes a todas las estructuras.



Tabla 2.1 Datos cristalográficos de las estructuras de esta tesis.

Compuesto	<b>7HtpO</b>	<b>5HtpO</b>	<b>5Mn</b>	<b>7Nit-dach 295</b>	<b>7Nit-dach 253</b>
Fórmula empírica	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>1.5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> MnN <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> N <sub>14</sub> NiO <sub>3</sub> S	C <sub>30</sub> H <sub>54</sub> N <sub>14</sub> NiO <sub>3</sub> S
Sistema cristalino	monoclínico	ortorrómbico	monoclínico	ortorrómbico	ortorrómbico
Grupo espacial	C2/c	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>
dimensiones a	28,836(3)	24,483(3)	11,8698(12)	15,370(3)	15,349(3)
de la b	3,6902(2)	4,0272(3)	5,6782(10)	18,304(4)	18,253(4)
celdilla c	12,116(1)	5,7096(4)	12,9832(13)	13,372(3)	13,274(3)
unidad α	—	—	—	—	—
(Å, °) β	109,763(3)	—	107,681(11)	—	—
γ	—	—	—	—	—
V(Å <sup>3</sup> )	1213,3(5)	562,95(9)	833,72(19)	3761,8(13)	3718,9(13)
Z	8	4	2	1	1
ρ <sub>c</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1,59	1,607	1,734	1,324	1,339
Tamaño del cristal(mm)	0,01x0,10x0,10	0,01x0,36x0,88	0,20x0,14x0,03	0,25x0,10x0,10	0,20x0,10x0,10
Coeficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1,3	1,04	0,855	0,622	0,629
θ max.(°)	27,00	73,00	33,06	26,44	28,27
Corrección de absorción	—	—	ψ-scan	—	—
T max	—	—	0,9130	—	—
Tmin	—	—	0,6114	—	—
Reflexiones independientes	1279	607	2418	3906	4708
wR2	—	—	0,5625	0,1673	0,1057
R (F>4σ(F))	0,036	0,055	0,2095	0,0636	0,0643
ΔF <sub>max</sub>	0,16	0,30	1,250	0,235	0,238
ΔF <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0,18	-0,35	-2,142	-0,263	-0.189



Compuesto	5Co	5NiSCN	7Zn	7CuNO <sub>3</sub>	7CuBiIm
Fórmula empírica	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> CoN <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>10</sub> NiO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Zn	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> CuN <sub>10</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>16</sub> O <sub>10</sub>
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	ortorrómbico	ortorrómbico	monoclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>	P $\bar{1}$	Pbca	Pbca	C 2/c
dimensiones de la celdilla	a b c	a b c	a b c	a b c	a b c
unidad (Å, °)	α β γ	α β γ	α β γ	α β γ	α β γ
V(Å <sup>3</sup> )	881,5(3)	471,17(3)	1710,5(3)	1718,63(10)	3028,8(5)
Z	2	1	4	4	4
ρ <sub>c</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1,65	1,703	1,723	1,916	1,761
Tamaño del cristal(mm)	0,20x0,10x0,02	0,50x0,35x0,18	0,20x0,24x0,32	0,55x0,38x0,25	0,40x0,30x0,15
Coeficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1,033	1,296	1,497	1,355	0,983
θ max.(°)	28,26	30,00	29,97	32,45	29,98
Corrección de absorción	—	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
T max	—	0,6855	0,7119	0,6391	0,7873
Tmin	—	0,5624	0,6309	0,5692	0,5556
Reflexiones independientes	2020	2746	2487	3096	4407
wR2	—	0,1057	0,2939	0,1658	0,2456
R (F>4σ(F))	0,063	0,0376	0,0873	0,0570	0,0806
ΔF <sub>max</sub>	0,68	0,690	1,494	0,938	0,934
ΔF <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0,461	-0,371	-1,312	-0,651	-1,016



Compuesto	<b>5CuD</b>	<b>5CuDphen</b>	<b>5CuDBilm</b>	<b>5AgNO<sub>3</sub></b>	<b>5AgClO<sub>4</sub></b>
Fórmula empírica	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>14</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>15,5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Ag <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
Sistema cristalino	ortorrómbico	monoclínico	triclínico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	Pbca	P 2 <sub>1</sub> /c	P-1	P 2 <sub>1</sub> /c	P-1
dimensiones de la celdilla	a 10,2473(5) b 16,1318(8) c 16,2087(12)	11,957(2) 14,422(3) 23,888(4)	11,6132(9) 12,2274(8) 14,7856(12)	5,3881(7) 18,245(2) 8,7100(8)	5,6419(11) 8,6644(17) 11,136(2)
unidad (Å, °)	α — β — γ —	— 104,132(10) —	97,278(7) 108,381(6) 110,615(6)	— 97,946(9) —	74,07(3) 81,49(3) 76,53(3)
V(Å <sup>3</sup> )	2679,4(3)	3994,5(12)	1796,8(2)	848,04(17)	507,02(17)
Z	4	4	2	2	1
ρ <sub>c</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1,833	1,646	1,781	2,397	2,368
Tamaño del cristal(mm)	0,60x0,32x0,10	0,45x0,28x0,15	0,50x0,40x0,30	0,15x0,15x0,10	0,25x0,15x0,05
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1,668	1,152	1,425	2,381	2,277
θ max.(°)	30,00	24,97	22,49	29,99	30,04
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan	—	—
T max	0,6927	0,7601	0,7750	—	—
Tmin	0,5888	0,6456	0,6471	—	—
Reflexiones independientes	3908	7333	4640	2227	2580
wR2	0,2631	0,1879	0,1062	0,1759	0,1335
R (F>4σ(F))	0,1138	0,0718	0,0391	0,0617	0,0499
ΔF <sub>max</sub>	1,910	0,543	0,676	2,116	1,214
ΔF <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0,927	-0,432	-0,527	-3,128	-1,046



Compuesto	7AgClO <sub>4</sub>	7PtBispNO <sub>3</sub>	7PtAg	7PdphenClO <sub>4</sub>	7PdBisClO <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Fórmula empírica	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> AgClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>18</sub> O <sub>14</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>32</sub> Ag <sub>2</sub> N <sub>26</sub> O <sub>14</sub> Pt <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>16</sub> O <sub>19</sub> Pd <sub>2</sub>
Sistema cristalino	monoclínico	hexagonal	monoclínico	ortorrómbico	ortorrómbico
Grupo espacial	Cc	P 6/m	C 2/c	Pbca	Pmmn
dimensiones a	6,6046(10)	26,509(2)	25,778(5)	15,468(6)	11,1799(14)
de la b	14,487(2)	26,509(2)	13,521(3)	20,652(10)	18,9400(18)
celdilla c	9,9594(12)	10,1184(13)	13,315(3)	25,162(5)	9,6374(8)
unidad α	—	—	—	—	—
(Å, °) β	93,379(10)	—	98,06(3)	—	—
γ	—	—	—	—	—
V(Å <sup>3</sup> )	951,3(2)	6158,0(11)	4595,0(16)	8038(5)	2040,7(4)
Z	4	6	4	8	2
ρ <sub>c</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	2,398	1,956	2,398	1,782	1,935
Tamaño del cristal(mm)	0,70x0,40x0,04	0,25x0,10x0,10	0,15x0,02x0,01	0,35x0,320x0,30	0,60x0,50x0,40
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	2,413	6,891	7,009	1,106	1,176
θ max.(°)	29,99	22,51	30,05	24,97	30,00
Corrección de absorción	integración	ψ-scan	—	ψ-scan	—
T max	0,9079	0,3788	—	0,7230	—
Tmin	0,4279	0,3313	—	0,6390	—
Reflexiones independientes	1716	2876	6619	7060	3193
wR2	0,1388	0,1703	0,1421	0,2882	0,2107
R (F>4σ(F))	0,0450	0,0494	0,0814	0,1483	0,0821
ΔF <sub>max</sub>	0,901	1,385	1,536	1,491	0,858
ΔF <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-1,430	-1,012	-2,351	-0,963	-0,669



Compuesto	<b>5Pdt-dachNO<sub>3</sub></b>	<b>5PdphenNO<sub>3</sub></b>	<b>5PdD</b>	<b>7PtCl</b>	<b>7PtPd</b>
Fórmula empírica	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> N <sub>14</sub> O <sub>11</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>14</sub> O <sub>12</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Pt	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>14</sub> O <sub>9.75</sub> PdPt
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c	C 2/c	C222 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> /n	C 2/m
dimensiones de la celdilla	a 10,2842(15) b 18,920(3) c 18,450(3)	a 19,688(12) b 14,219(12) c 14,448(6)	a 12,864(2) b 14,634(2) c 30,703(3)	a 10,046(2) b 13,354(3) c 13,128(3)	a 26,130(3) b 16,618(2) c 9,5517(10)
unidad (Å, °)	α — β 104,117(10) γ —	α — β 110,02(4) γ —	α — β — γ —	α — β 112,08(3) γ —	α — β 102,083(9) γ —
V(Å <sup>3</sup> )	3481,5(9)	3800(4)	5779,7(14)	1631,9(6)	4055,6(8)
Z	4	4	8	4	4
ρ <sub>c</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1,697	1,817	1,897	2,337	1,544
Tamaño del cristal(mm)	0,40x0,20x0,10	0,40x0,20x0,10	0,40x0,40x0,10	0,30x0,05x0,030	—
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1,106	1,031	1,320	8,962	3,947
θ max.(°)	22,50	30,07	30,01	27,48	30,02
Corrección de absorción	—	—	ψ-scan	—	ψ-scan
T max	—	—	0,6778	—	0,5400
Tmin	—	—	0,4251	—	0,3039
Reflexiones independientes	4542	5547	5222	3734	6107
wR2	0,1238	0,2325	0,1972	0,1316	0,3005
R (F>4σ(F))	0,0487	0,0793	0,0765	0,0475	0,1103
ΔF <sub>max</sub>	1,089	1,733	1,688	6,850	2,107
ΔF <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0,611	-1,256	-1,642	-3,663	-2,356



## 2.5 ACTIVIDAD ANTICANCERÍGENA

Se ha estudiado la actividad anticancerígena de algunos de los compuestos de paladio frente a cultivos celulares humanos neoplásicos de neuroblastoma SH-AY.5Y, melanoma maligno CLON ADLD, carcinoma de cuello uterino HELA, adenocarcinoma de colon HT-29 y fibroblastos humanos de células normales FA, como referencia.

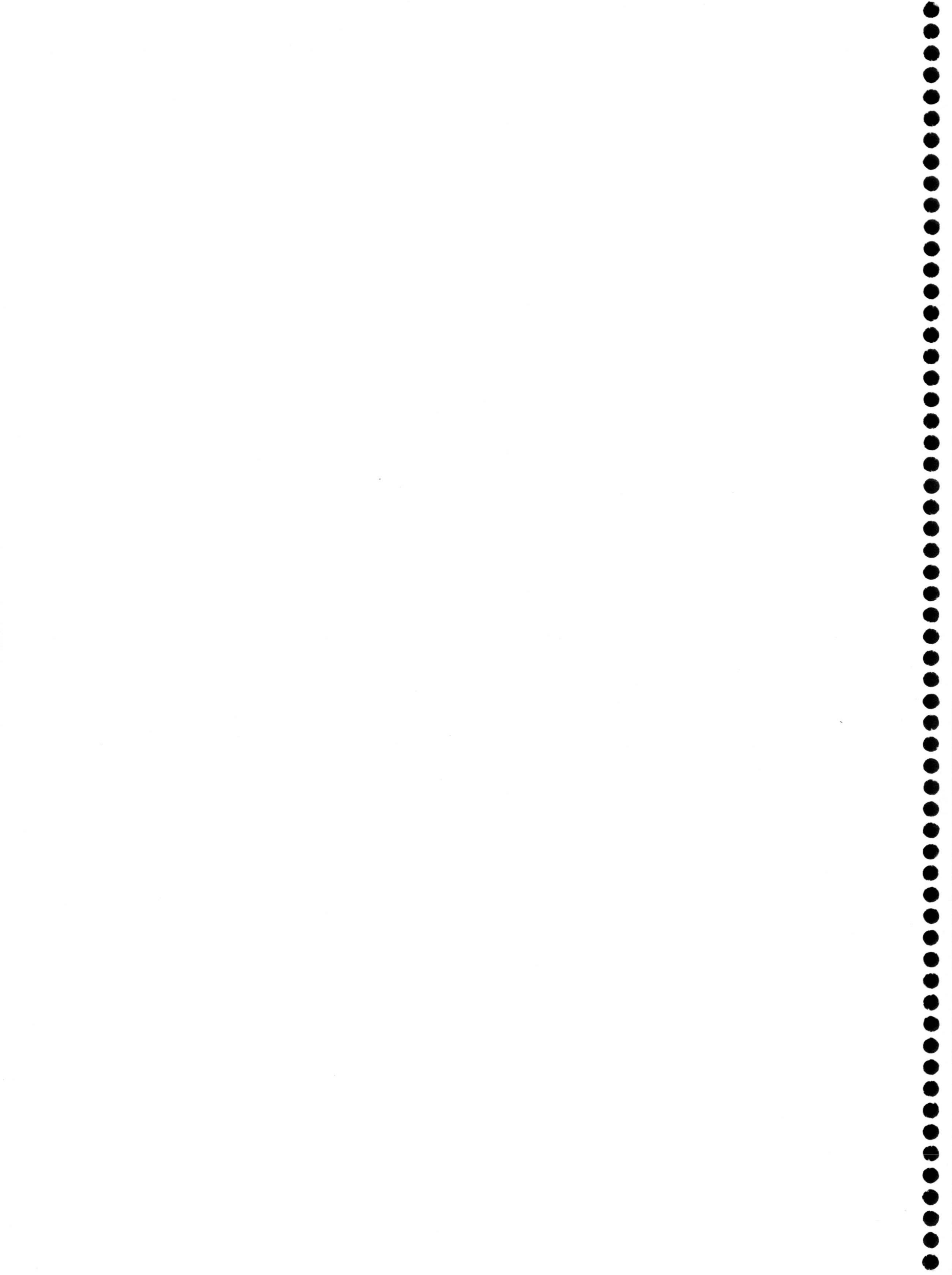
Se utilizaron como stock disoluciones concentradas de los complejos en DMSO, que se diluyeron en los medios de cultivo de crecimiento apropiados para cada uno de los tipos celulares tumorales empleados.

Para la determinación de las condiciones de eficiencia de planqueo se dispusieron placas múltiples de 24 pocillos; para las determinaciones de lectura colorimétrica se utilizaron placas múltiples de 96 pocillos. Los pocillos se sembraron con 1000 o con 200 células por pocillo, respectivamente. A las 14 horas de la siembra se añadieron las diferentes concentraciones de los complejos a ensayar.

A las 120 h se lavaron las células y se cambió el medio de cultivo (renovación). De este modo se mantuvieron los cultivos otras 168 h a 37 °C en atmósfera de CO<sub>2</sub> saturada de humedad. Tras este tiempo se procedió a la fijación, tinción y lectura de las placas.

En todos los casos se determinó el número inicial y final de células y la pendiente de crecimiento de los cultivos no tratados.

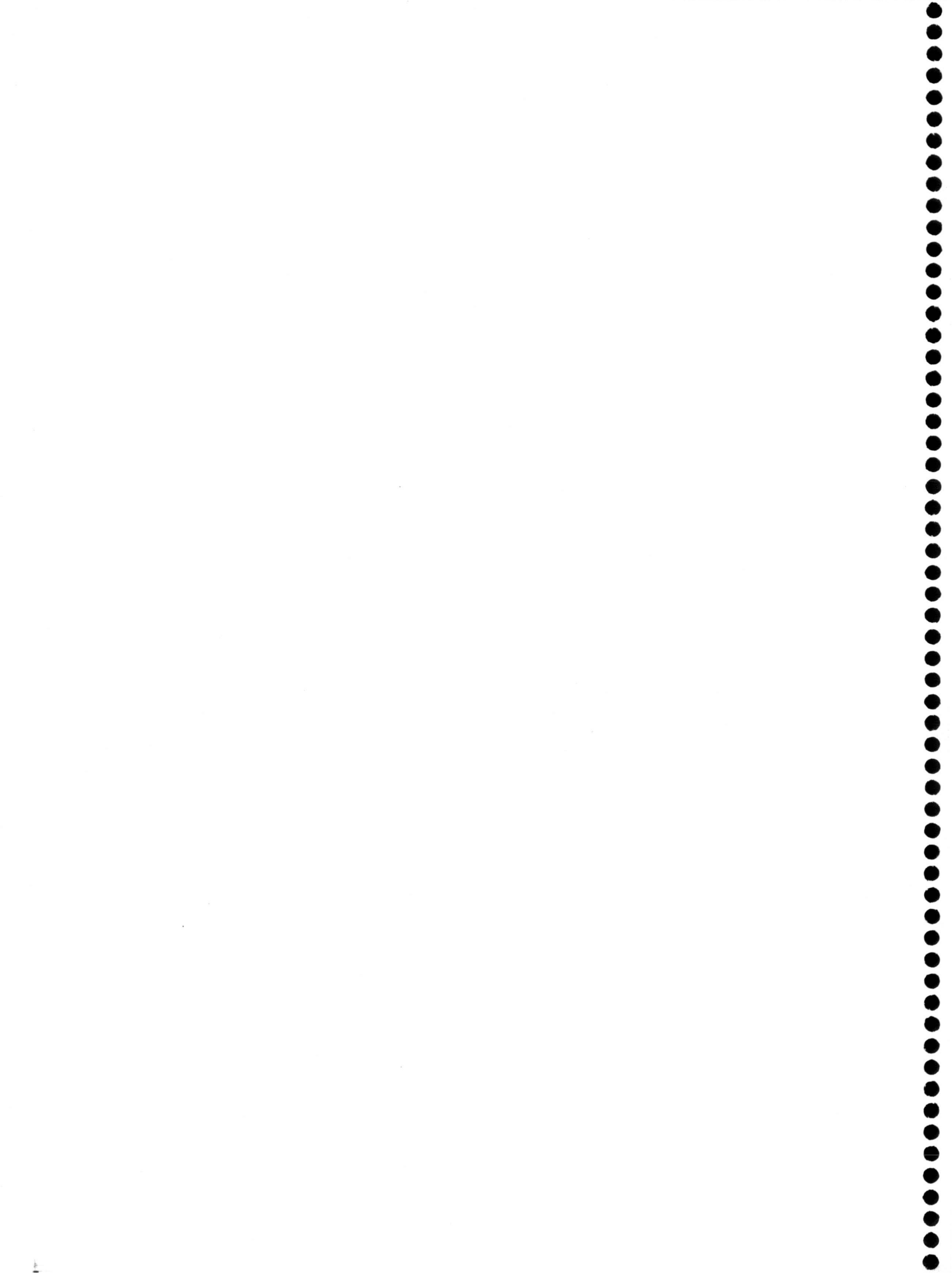






**3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4]  
TRIAZOLO -[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-  
OXO-[1,2,4]TRIAZOLO -[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO)**



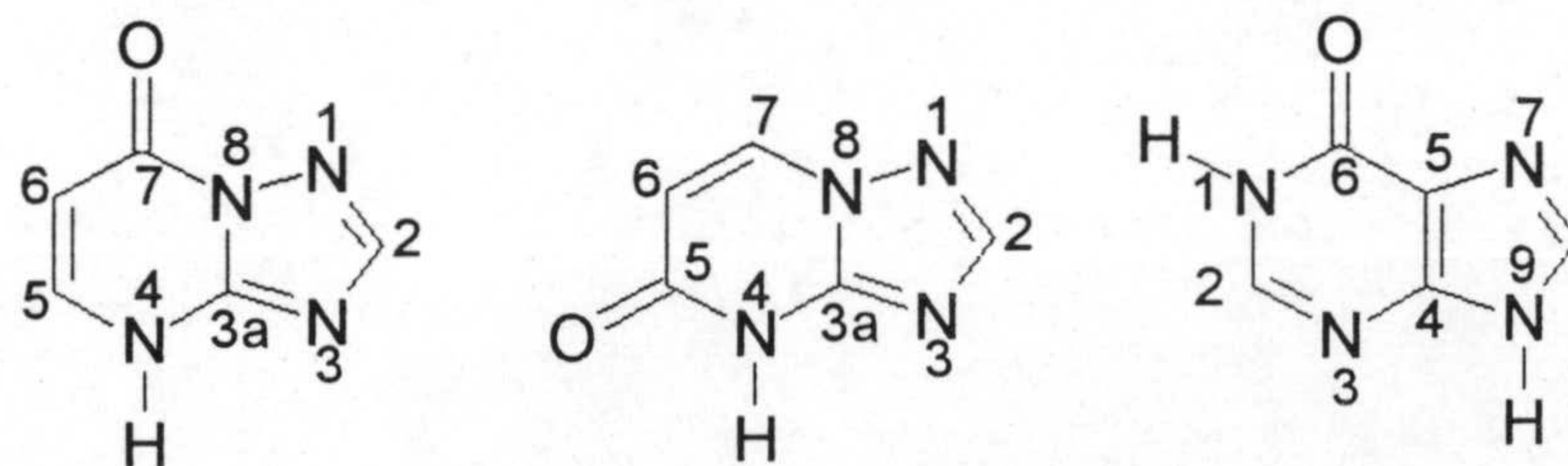




Hasta la fecha, el estudio de las interacciones de los derivados de la 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina con iones metálicos se ha concentrado fundamentalmente en tres ligandos, los que están disponibles comercialmente en Aldrich Chemie: 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina (tp), 5,7-dimetil-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina (dmtp) y 4,7-dihidro-5-metil-7-oxo-1,2,4-triazolo-[1,5-a]pirimidina (HmtpO). Existen pocos trabajos sobre otros derivados (10-13), pudiéndose citar entre ellos los referidos a la síntesis y caracterización de la 4,5,6,7-tetrahidro-5,7-dioxo-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pirimidina y su interacción con diversos iones de la primera serie de transición (27,79).

Como ya se indicó en el apartado 1.4, la presente tesis doctoral está dedicada a la síntesis y la caracterización de dos nuevos derivados triazolopirimidínicos: La 4,5-dihidro-5-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HtpO) y la 4,7-dihidro-7-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (7HtpO) y a la síntesis y caracterización de los productos obtenidos al hacer reaccionar estos derivados con cationes metálicos de transición.

Los dos ligandos son isómeros entre sí y el 7HtpO puede considerarse un mimético de la también isómera base púrica hipoxantina. En el siguiente esquema se indica la numeración que se sigue para identificar las posiciones de los átomos en ambos derivados según las normas de la IUPAC y que es la que se ha seguido en esta memoria. Con fines comparativos se indica sobre el anillo de hipoxantina la numeración que se usa habitualmente en bioquímica:





La presencia de un protón ionizable en ambos heterociclos posibilita su actuación en forma aniónica además de en forma neutra y proporciona una posición más de coordinación. En principio, estos derivados podrían unirse a un metal a través de los átomos de nitrógeno endocíclicos o del átomo de oxígeno exocíclico. El estudio comparativo de ambos ligandos puede proporcionar información sobre la influencia de la posición del sustituyente en su química de coordinación.

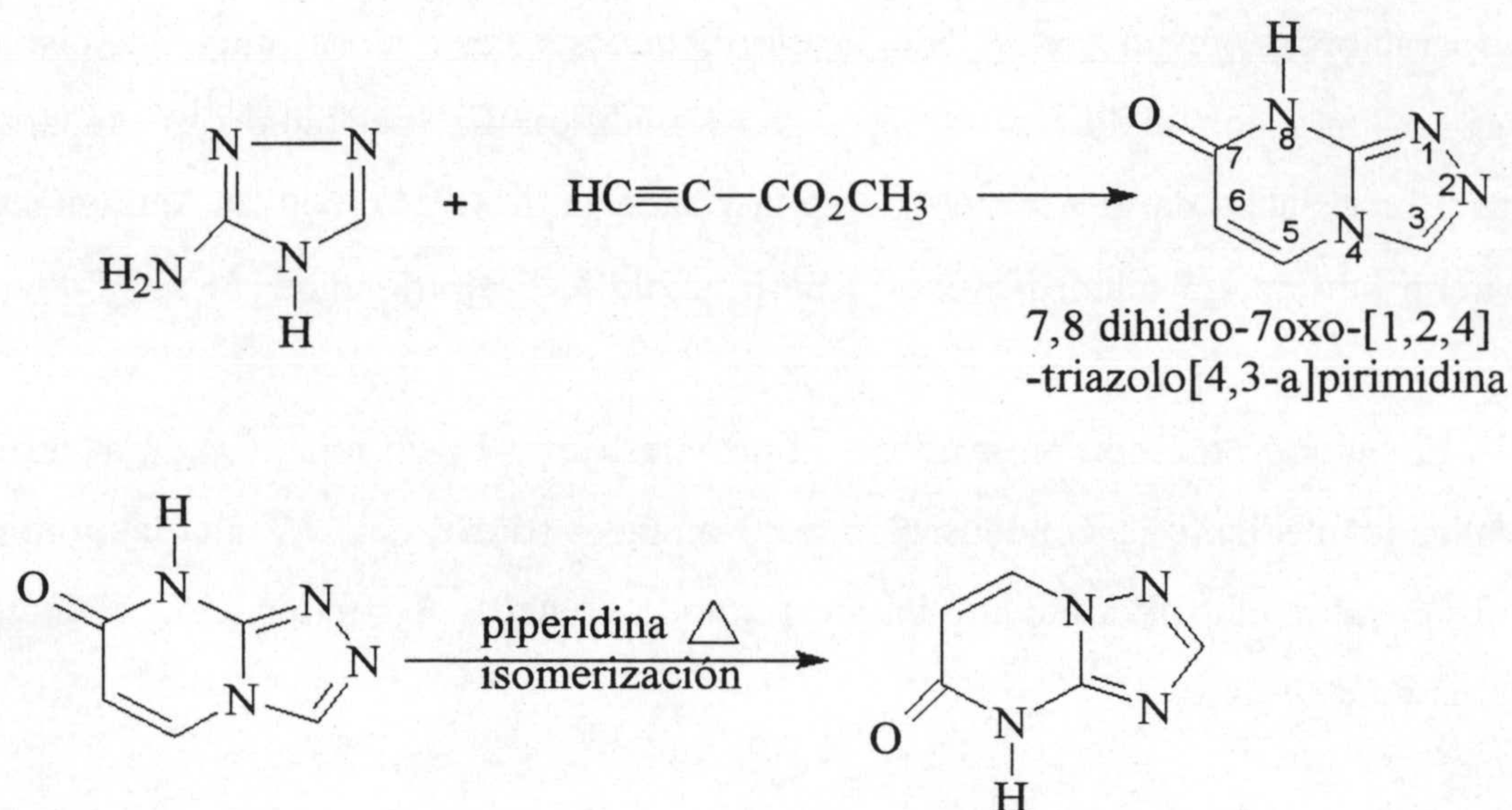
Como ya se ha indicado, los dos compuestos no están disponibles en fuentes comerciales y apenas existen referencias bibliográficas sobre los mismos. Por ello, la primera parte del trabajo ha sido la de buscar y optimizar los métodos de síntesis y caracterizar los ligandos una vez obtenidos. El presente capítulo se dedica precisamente a exponer los resultados logrados.

### **3.1 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO)**

#### **3.1.1 Síntesis de la 4,5-dihidro-5-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HtpO)**

La síntesis del 5HtpO se ha llevado a cabo siguiendo dos métodos distintos. El primero de ellos es el descrito por Reimlinger et al. (18), y se resume en el siguiente esquema:





La primera reacción consiste en una adición del N-H triazólico al triple enlace seguido de la formación de una amida cíclica por reacción del éster metílico con el grupo amino. La isomerización implica la rotura del anillo de seis miembros, que se regenera sobre otro átomo de nitrógeno del anillo de triazol, convirtiéndose así en el anillo de [1,2,4]-triazolo-[4,3-a]pirimidina, cuya formación está favorecida cinéticamente en el de [1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina, termodinámicamente más estable

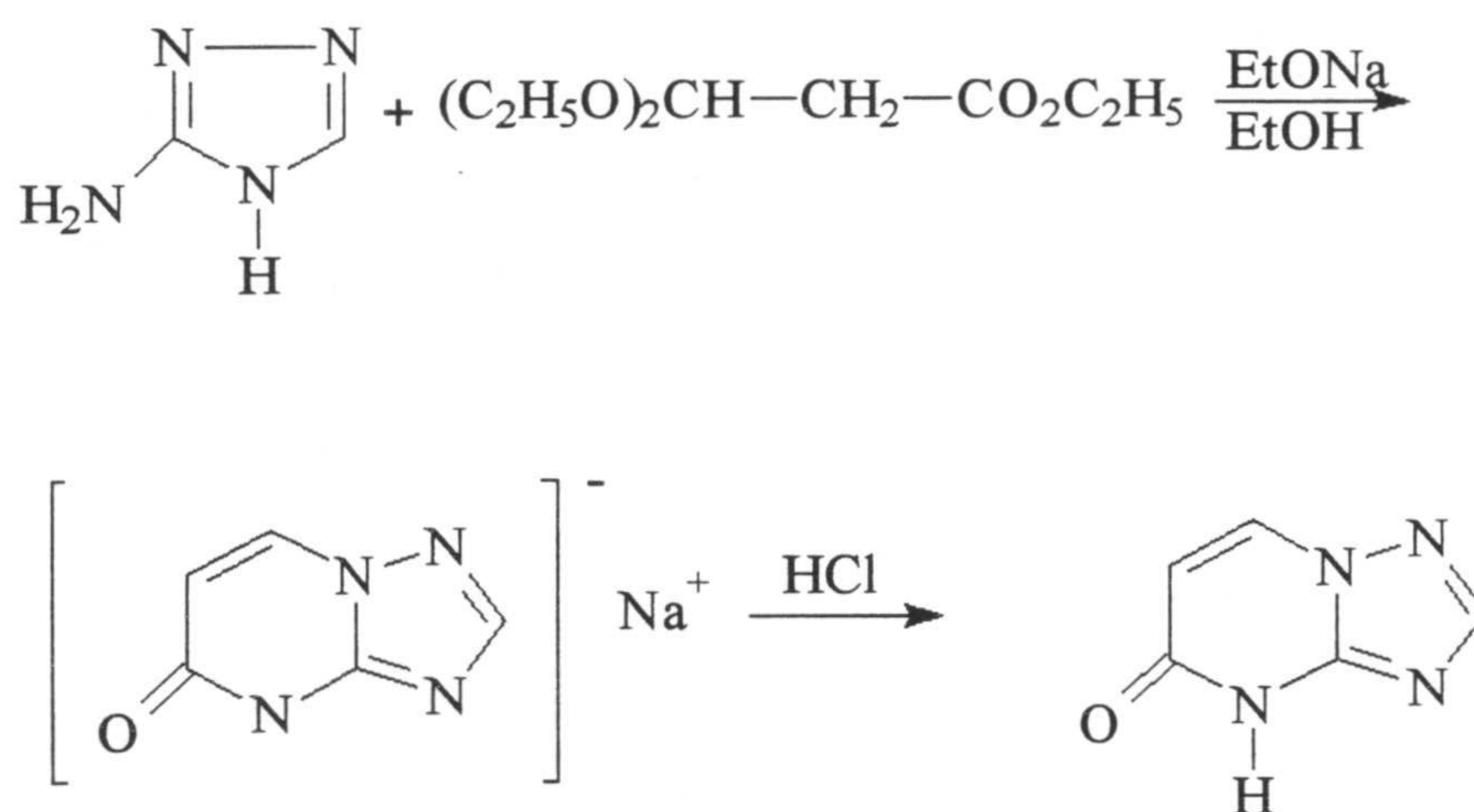
El procedimiento experimental tiene lugar como sigue: Se disuelven 4,2g (0,05mol) de 3-amino-triazol en 40 ml de etanol absoluto a 78°C. Posteriormente se agrega una pequeña cantidad de hidroquinona (catalizador) y 5g (0,06mol) de propiolato de metilo y se calienta durante 24h a reflujo. Al cabo de 30 min, aparecen cristales incoloros, los cuales, pasadas 24 horas, se filtran en caliente, y se recristalizan en agua, obteniéndose 2,7g de 7,8-dihidro-7oxo-[1,2,4]-triazolo[4,3-a]pirimidina. Análisis elemental (C<sub>5</sub>N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O) (valores teóricos entre paréntesis): C = 44,08 (44,10), N = 41,01 (41,00) H = 2,88 (2,94%). El producto ha sido caracterizado por espectroscopía IR, de RMN y estudios termogravimétricos.

A continuación, se agitan 4g del producto 7oxo-7,8-dihidro-s-triazolo[4,3-a]pirimidina en 80 ml de piperidina durante dos horas a reflujo. Después se lleva a sequedad, y el residuo se disuelve en agua y se neutraliza con HCl concentrado. Durante



esta operacion surge un precipitado incoloro, que se disuelve en agua. La disolución acuosa se junta con el filtrado anterior y se acidifica. El precipitado que aparece se separa y recristaliza en una mezcla de agua y acetonitrilo (2:1), con un rendimiento del 35% del producto 4,5-dihidro-5-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HtpO).

El segundo método ensayado es el propuesto por Levin et al. (94). La síntesis se ha realizado mediante la condensación de 3-amino-s-triazol con 3,3-dietoxypropionato de etilo en un medio fuertemente básico (etóxido sódico). A continuación se indica un esquema de esta síntesis:



El mecanismo de la reacción podría ser:

- Desprotonación del grupo amino seguido de un ataque nucleofílico de este al grupo éster del propionato de metilo, formándose la amida.
- Desprotonación del nitrógeno triazólico (N3) con ataque nucleofílico de N1 sobre el grupo acetal, con ciclación y eliminación de un grupo EtO<sup>-</sup>.
- Desprotonación del grupo metileno seguida de la eliminación del último grupo EtO<sup>-</sup>.

Procedimiento: En un matraz se disuelven 3,7g de sodio en 150 ml de etanol absoluto y, cuando el sodio está completamente disuelto, se añaden 13,3g de 3-amino-[1,2,4]-triazol y 30,0g de 3,3-dietoxypropionato de etilo. La mezcla se pone a reflujo durante 20 horas. Pasado este tiempo se deja enfriar el matraz y el producto resultante se filtra y se disuelve en agua. Tratando esta disolución con HCl precipita el producto final,

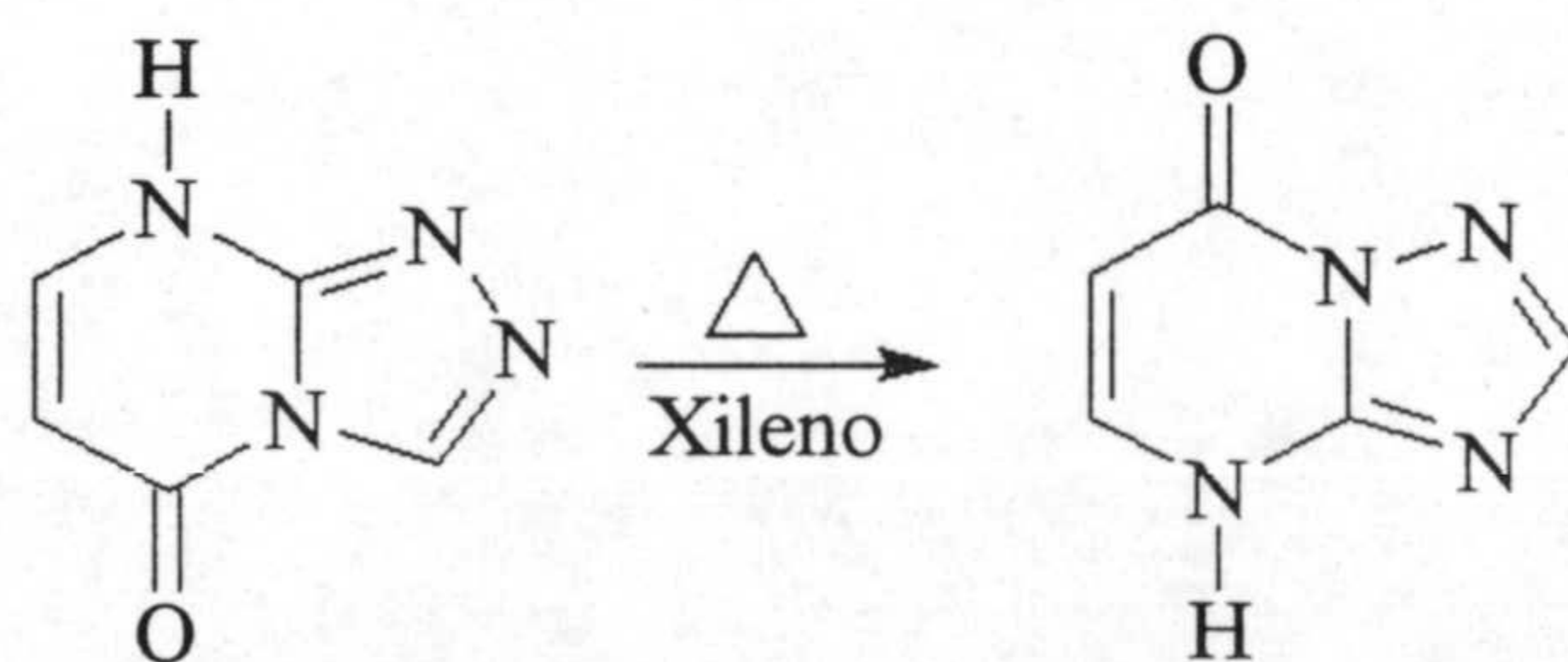
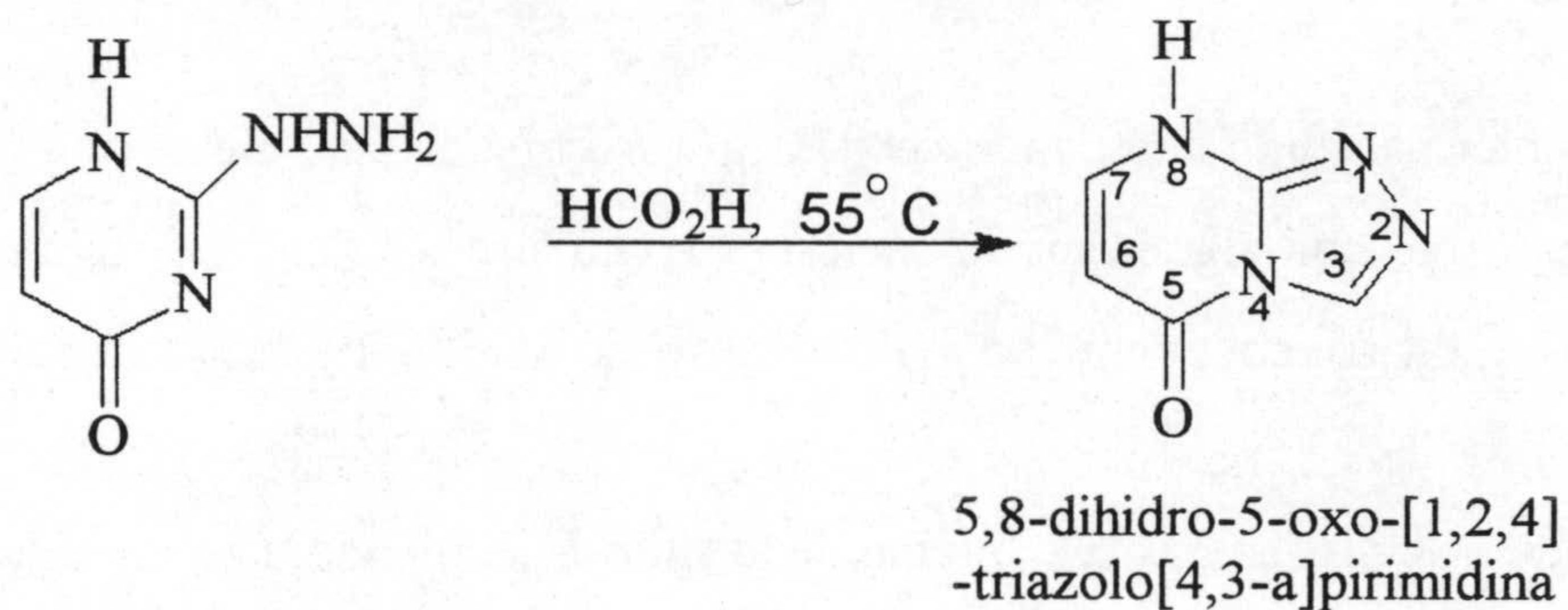


que se filtra, se lava con agua, etanol y se seca con éter. La recristalización se hace en una mezcla de agua: acetonitrilo (2:1), con un rendimiento global del 37%.

La síntesis del derivado triazolopirimidínico 5HtpO ha sido satisfactoria con un rendimiento de los dos métodos casi igual. Sin embargo, el segundo método ha sido elegido para la síntesis de las cantidades de este ligando que han ido siendo necesarias para la realización de esta tesis, ya que resulta ser más rápido y requiere menos manipulaciones experimentales que el primero.

### 3.1.2 Síntesis de la 4,7- dihidro-7-oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (7HtpO)

Igual que en el caso anterior, la síntesis del 7HtpO se ha intentado mediante dos procedimientos diferentes. El primero de ellos es el desarrollado por Reimlinger et al. (18), el cual se resume en el siguiente esquema:





El mecanismo de la reacción podría ser:

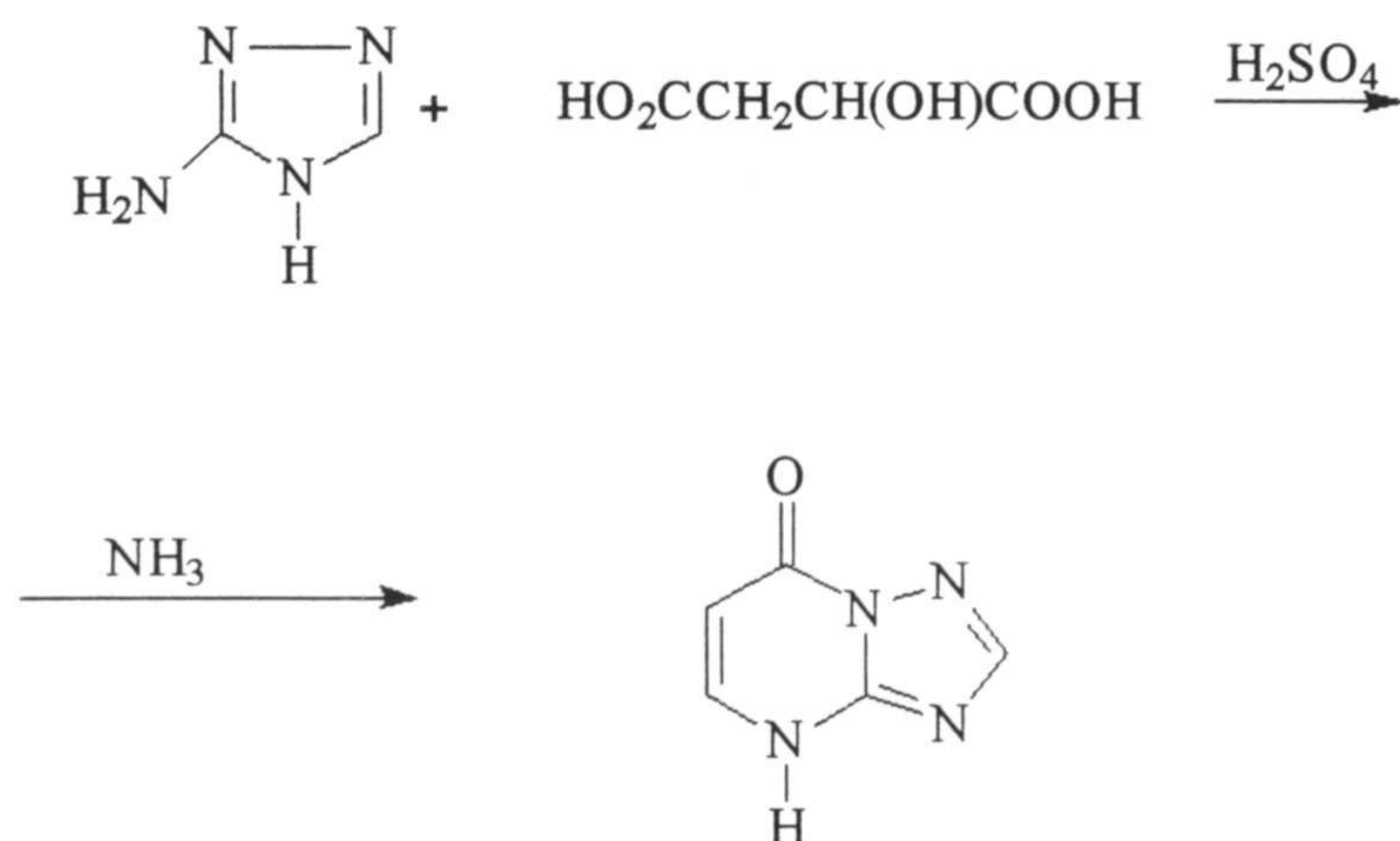
- Formación de la hidracida (2-formil hidrazino-4-hidroxipirimidina ) por reacción del ácido fórmico con la hidracina.
- Protonación del aldehído y ataque nucleofílico del nitrógeno pirimidínico (N3) con formación del anillo de triazol.
- Deshidratación para formar el anillo de triazolo-[4,3-a]-pirimidina.

La isomerización de la forma [4,3-a] a la [1,5-a] requiere la rotura y regeneración del anillo de pirimidina igual que ocurría en el primer método de síntesis descrito para el 5HtpO.

Procedimiento: Se calientan 2,0g de 4-hidroxo-2-hidrazino pirimidina (95) en 3ml de ácido fórmico durante una hora a 55°C y se lleva a sequedad en vacío. El residuo se recristaliza dos veces en agua, obteniéndose 0,35g de 5-oxo-5,8-dihidro-s-triazolo[4,3-a]pirimidina. Se suspenden 0,15g de este producto en 25ml de o-xileno, se agita 72 horas a reflujo, después se filtra y recristaliza en EtOH. El rendimiento del producto es del 15%.

También se ha sintetizado el 7HtpO siguiendo el método propuesto por Makisumi y Kano, con alguna modificación (96). La síntesis consiste en la condensación de 3-amino-[1,2,4]triazol con ácido malico en medio ácido muy fuerte (ácido sulfúrico).

A continuación se presenta una esquema de la síntesis siguiendo este método.





El mecanismo de la reacción podría ser:

- Protonación del COOH junto al CHOH.
- Ataque oxidativo del SO<sub>3</sub> con eliminación de CO<sub>2</sub> y formación de COOH-CH<sub>2</sub>-CHO.
- Protonación del aldehído y ataque nucleofílico del grupo amino del 3-amino-s-triazol y posterior deshidratación.
- Protonación del grupo carboxílico, formación del anillo de seis miembros y eliminación del protón del nitrógeno del anillo de triazol.
- Tautomerización de la forma enólica a la forma cetoimínica.

Procedimiento: A 80 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado enfriados en un baño de hielo se añaden 25,3 g de 3-amino-s-triazol manteniendo una agitación constante y una temperatura de 0 °C hasta conseguir una disolución perfecta. Después, en las mismas condiciones, se añaden 45 g de ácido málico y, una vez disuelto, la mezcla se deja agitando toda la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, se calienta la mezcla al baño maría, agitándola muy fuertemente durante una hora, y luego se enfría hasta temperatura ambiente y se vierte sobre hielo. El pH de la disolución resultante se ajusta a un valor de 6 con amoníaco concentrado. Al día siguiente se recoge el producto. Su recristalización, en forma de agujas, se hace en agua, con un rendimiento del 22%

El método difiere del originalmente publicado por Makisumi y Kano en que emplea H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado en vez de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumante, cambiando además el orden de adición de los dos reactivos.

Comparando los dos métodos utilizados, el primero presenta desventajas, tales como tener muchas etapas, derivar un reactivo de otro hasta obtener el resultado final, ser un método de escaso rendimiento (necesita mucho tiempo para llevar a cabo), y su alto coste. Por eso hemos elegido el segundo método para la síntesis de las cantidades de este ligando necesarias para la realización de esta tesis.



## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO)

### 3.2.1 Análisis Térmico

Los diagramas TG/DTG y DSC del ligando 5HtpO (Fig. 3.1) confirman que el compuesto es anhidro. La curva TG muestra un fuerte efecto de pérdida de peso entre 240 y 340 °C en el que se elimina la mayor parte (92%) de la muestra, el cual se corresponde con un ancho efecto endotérmico, centrado a 266,7°C. Esto podría explicarse por el solapamiento de un proceso de sublimación de ese 92% de la muestra con el comienzo de la pirolisis del 8% restante, proceso este último que transcurre lentamente para acabar con la eliminación total de la muestra a 600°C.

La deshidratación del compuesto 7HtpO.1/2H<sub>2</sub>O (véase Fig. 3.2) da lugar a dos efectos endotérmicos muy separados. En el primero, centrado a 83,0 °C, se elimina 1/3 de mol de agua (4.0%,  $\Delta H = 31,4$  kJ /mol de agua), formándose una fase de composición 7HtpO.1/6H<sub>2</sub>O en la que el agua restante se encuentra muy fuertemente retenida, eliminándose con lentitud en el rango 180-280°C ( lo que se confirma mediante el análisis de los gases desprendidos). El correspondiente efecto endotérmico ancho solapa con el endotérmico agudo claramente asignable a la fusión de la muestra (pico a 300,6°C). La descomposición pirolítica comienza inmediatamente tras la fusión y finaliza a 700°C.



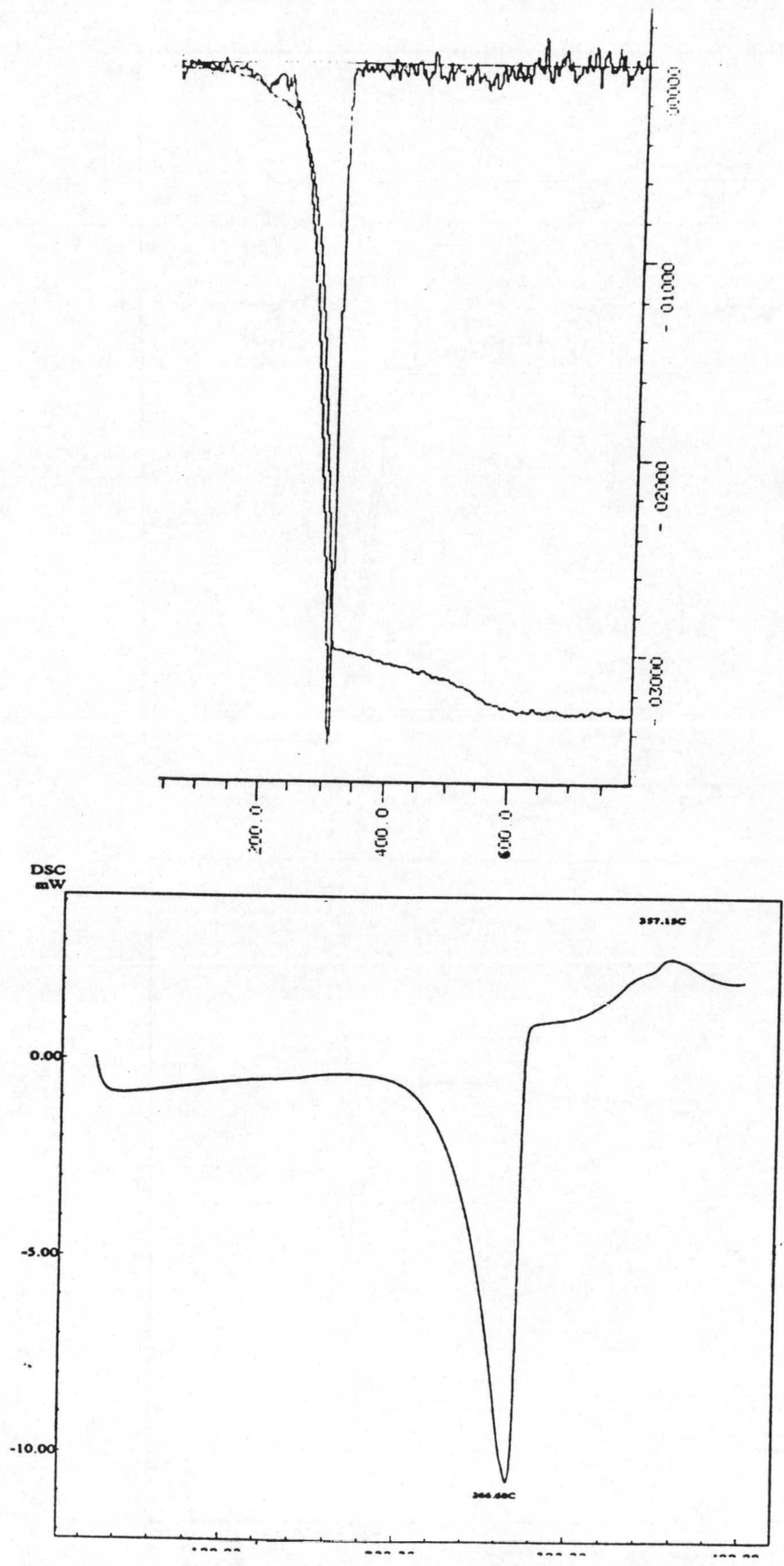


Fig 3.1 Diagramas TG/DTG (arriba) y DSC (abajo) del 5HtpO



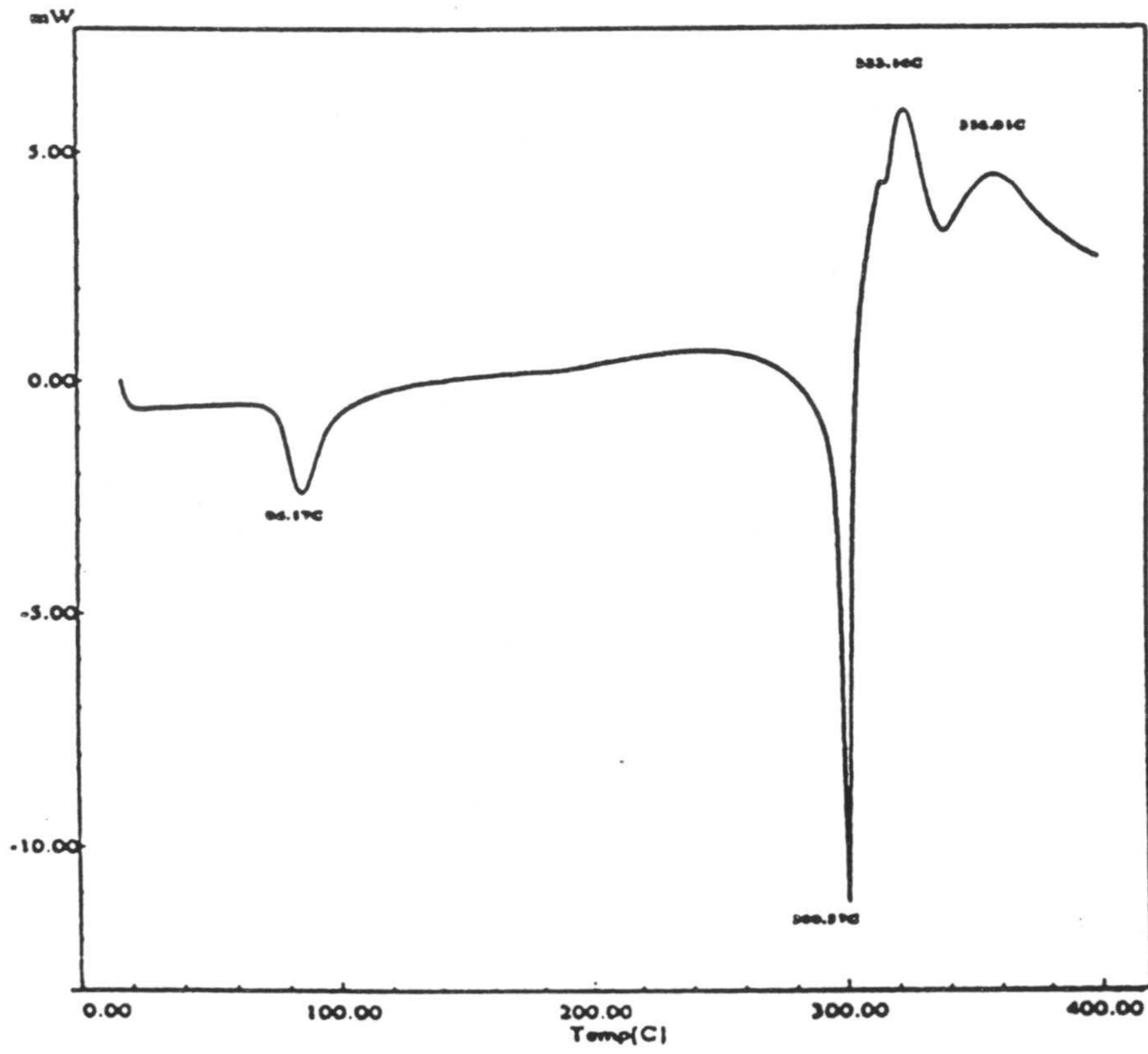
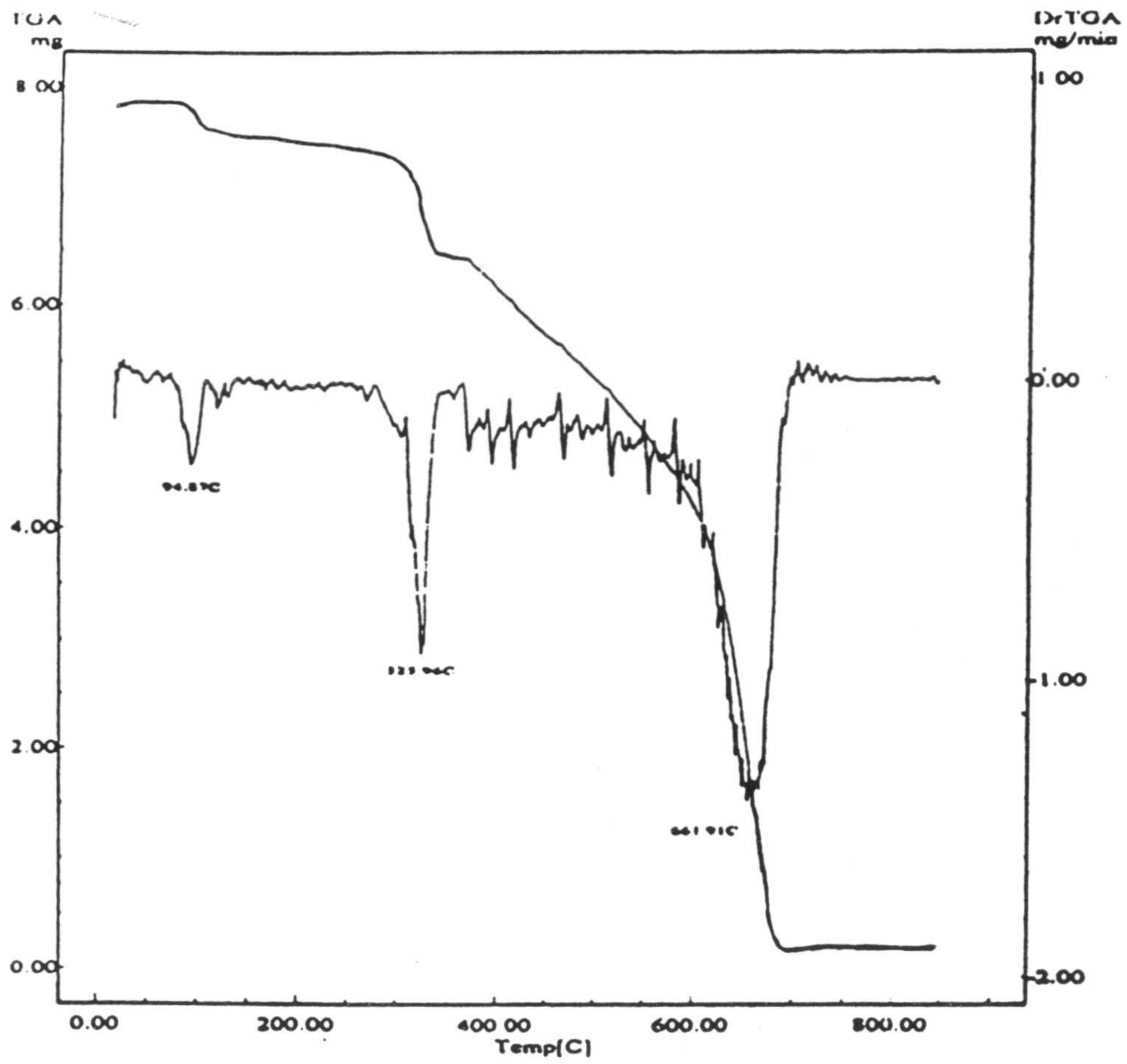


Fig.3.2 Diagramas TG/DTG (arriba) y DSC (abajo) del 7HtpO.



### 3.2.2 Análisis elemental

Los datos de análisis elemental del compuesto 5HtpO: C, 44,0%; H, 2,8%; N,40,9%, están de acuerdo con la fórmula  $C_5H_4N_4O$  (valores teóricos; C, 44,12%; H, 2,94%; N, 41,18%).

Los datos del análisis elemental del compuesto 7HtpO: C, 41,5%; H, 3,5%; N,38,6% están de acuerdo con la fórmula  $C_5H_4N_4O \cdot 1/2 H_2O$  (valores teóricos: C, 41,38%; H, 3,45%; N, 38,62%).

### 3.2.3 Espectroscopía infrarroja

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran los espectros IR del 5HtpO y del 7HtpO respectivamente. En ambos, la región donde aparecen las vibraciones  $\nu(N-H)$  y  $\nu(C-H)$  es muy amplia,  $2700-3100\text{ cm}^{-1}$  para el 5HtpO y  $2700-3150\text{ cm}^{-1}$  para el 7HtpO, lo que se debe a la existencia del grupo  $N_4-H$  ácido que interviene en enlaces de hidrógeno.

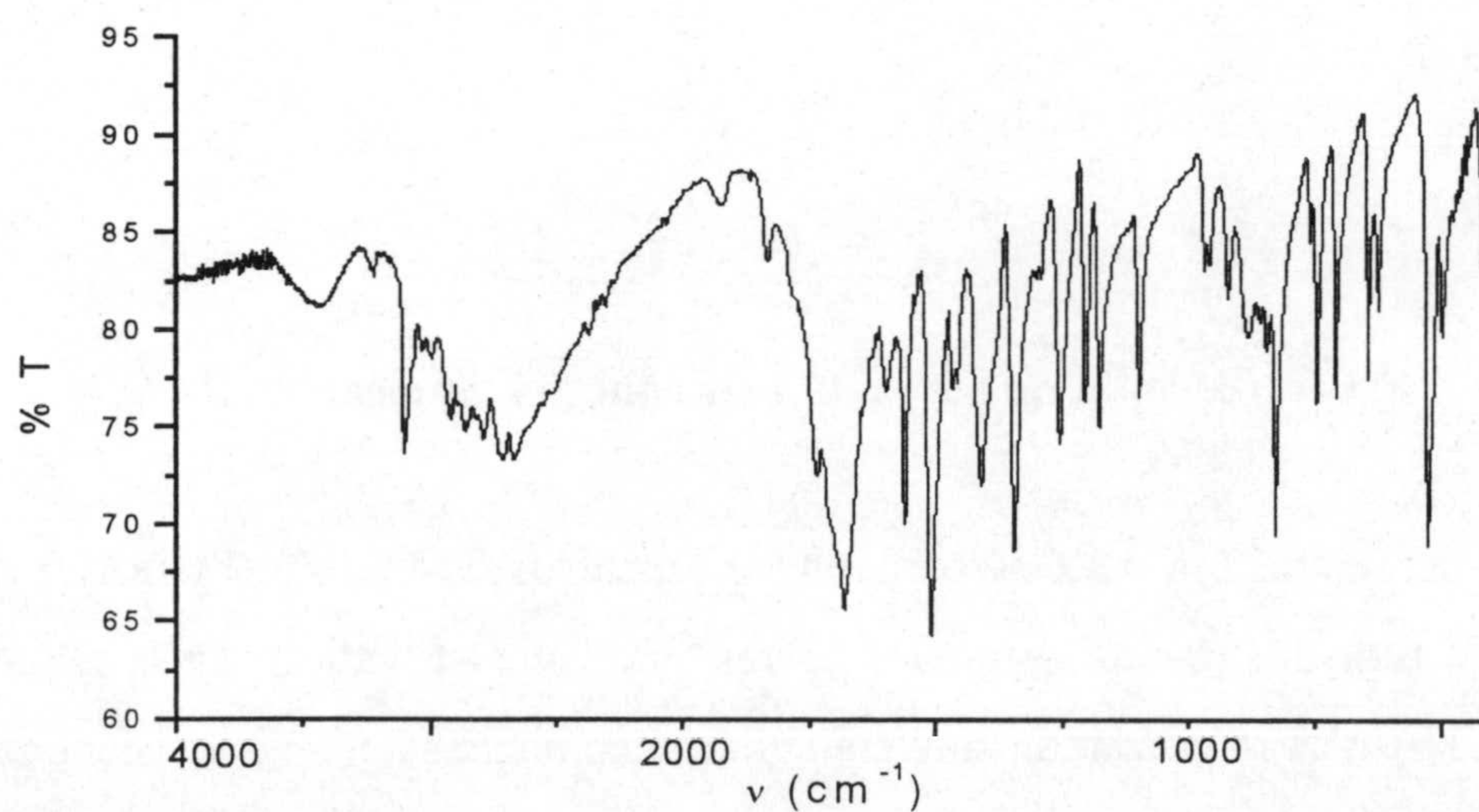


Fig 3.3 Espectro IR del ligando 5HtpO



La región 1750-1500  $\text{cm}^{-1}$  presenta un grupo de bandas características, muy intensas correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo C=O, tensión del anillo pirimidínico y tensión del anillo triazólico: 1736, 1715, 1683 y 1508  $\text{cm}^{-1}$  para el 5HtpO y 1702, 1635 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  para el 7HtpO. Otras bandas características muy intensas en el espectro infrarrojo aparecen a 1348, 1179, 831 y 526  $\text{cm}^{-1}$  para 5HtpO y a 1315, 1170, 815, 749, 642 y 626  $\text{cm}^{-1}$  para el 7HtpO.

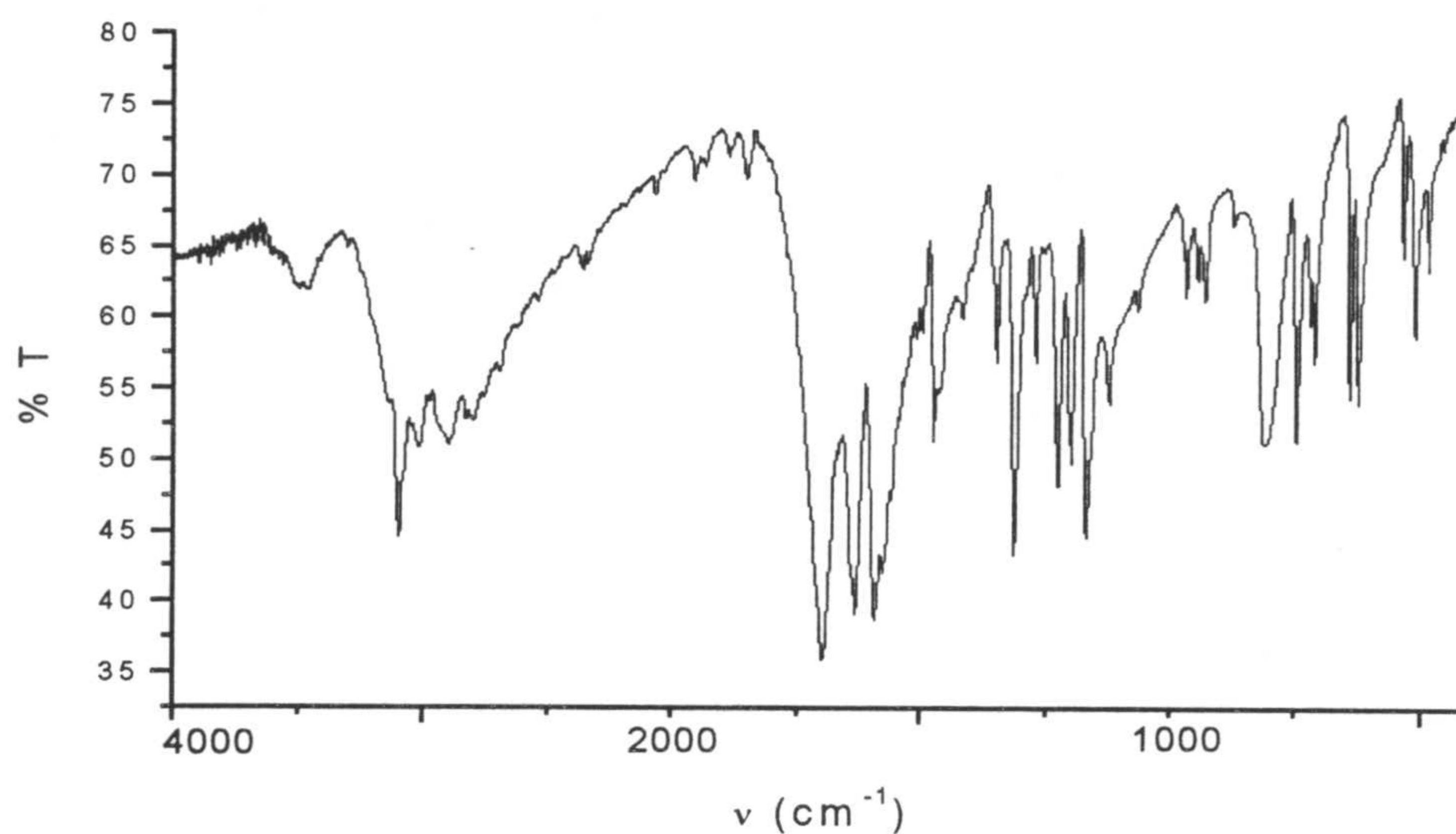


Fig 3.4 Espectro IR del ligando 7HtpO

### 3.2.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

En las figuras 3.5 y 3.6 se recogen los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de los dos derivados estudiados; las asignaciones correspondientes se indican en la tabla 3.1. Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN muestran un singlete agudo fácilmente assignable a H2 y dos dobletes acoplados entre sí debidos a los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono del anillo de pirimidina (H6 y H7 para 5HtpO y H5 y H6 para 7HtpO); las correspondientes



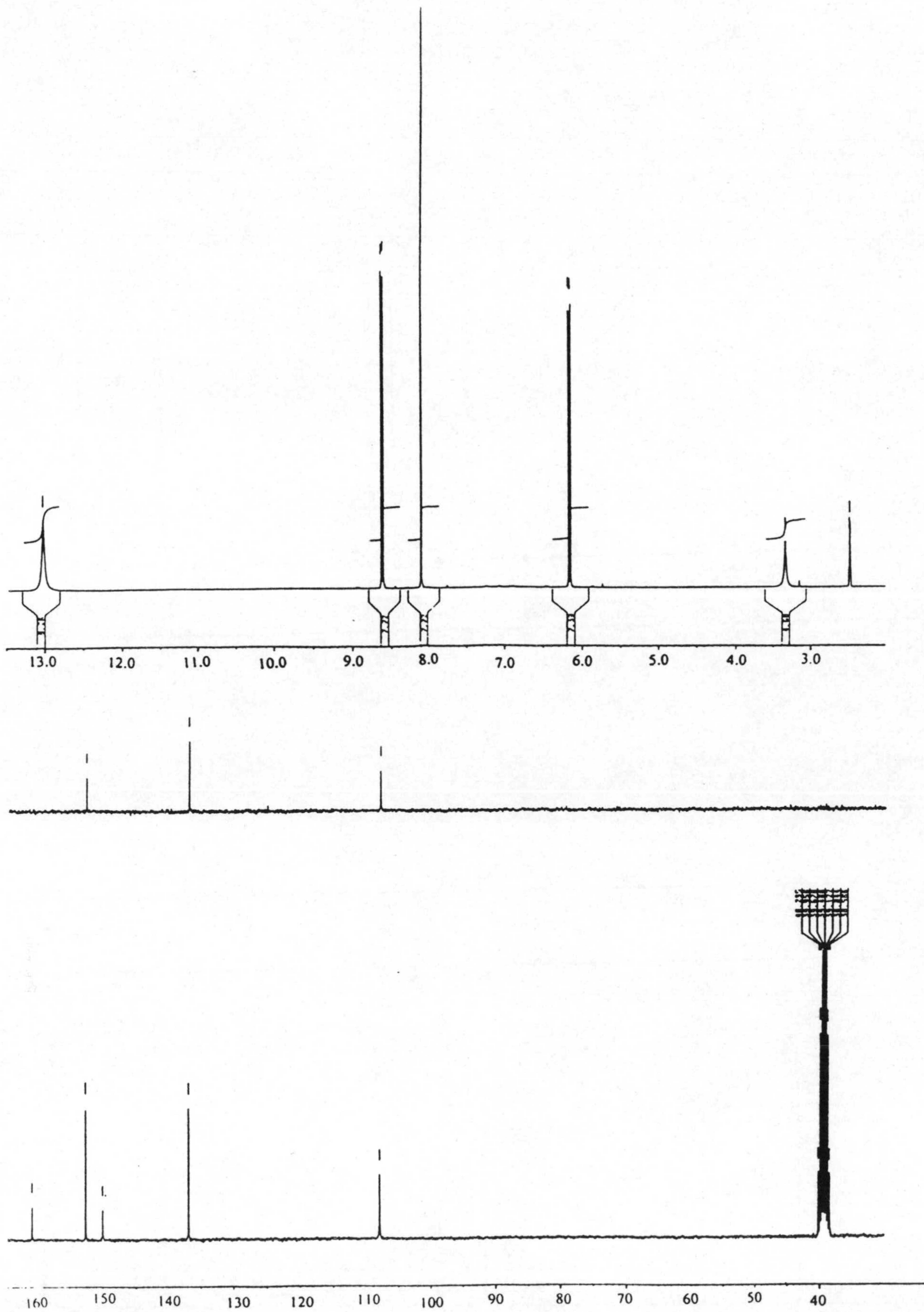


Fig 3.5 Espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del ligando 5HtpO



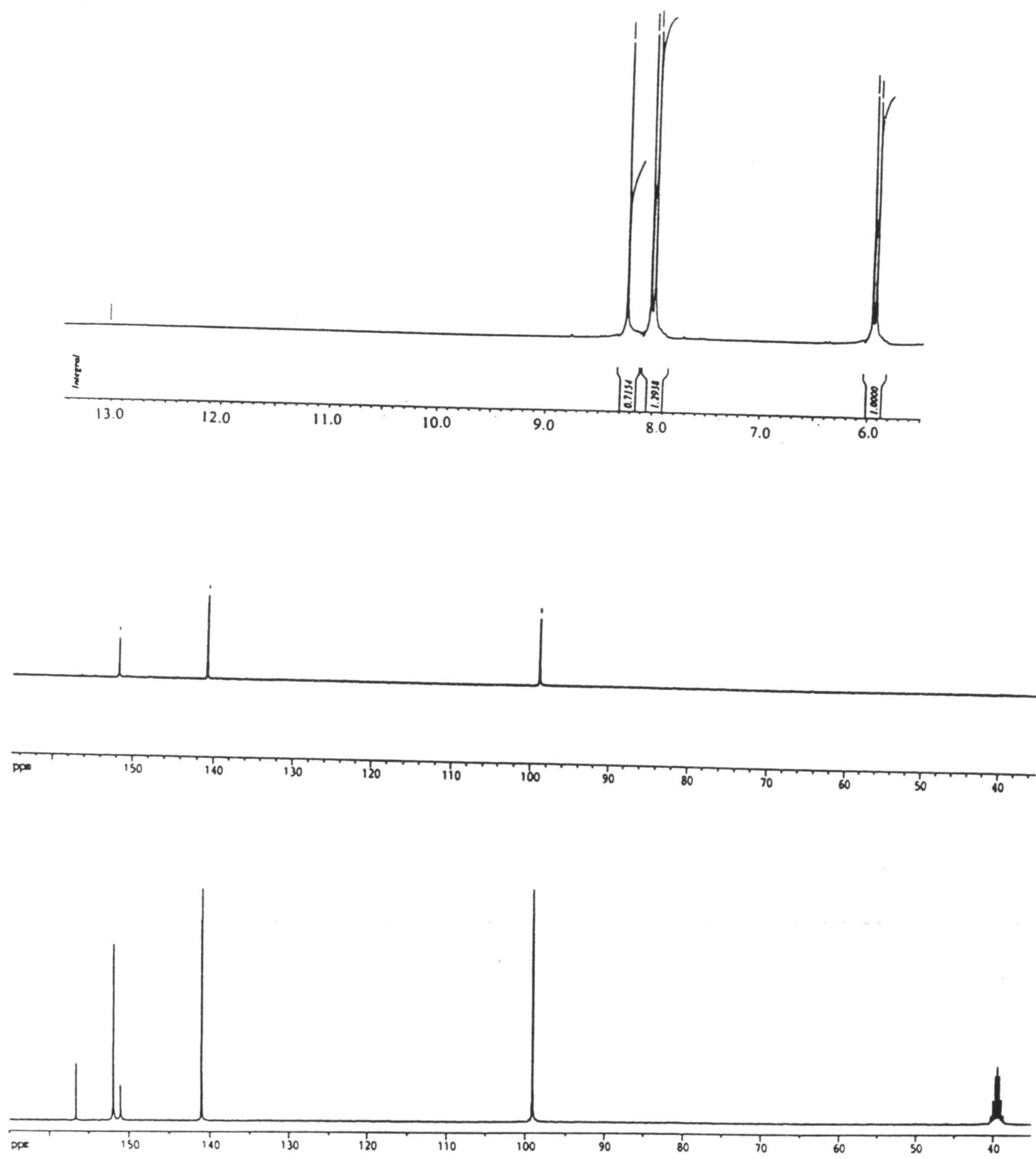


Fig 3.6 Espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del ligando 7HtpO



constantes de acoplamiento son 7,9 y 7,5Hz respectivamente. El protón ácido (N4-H) aparece como una señal ancha muy desapantallada en el espectro del 5HtpO mientras que este protón no se observa en el espectro del 7HtpO, posiblemente debido a que la señal está muy ensanchada, contribuyendo a ese ensanchamiento la presencia de los dos isómeros N3-H y N4-H (ver apartado 3.4). Por lo que respecta a los espectros de  $^{13}\text{C}$ , éstos muestran las cinco señales esperadas; la asignación de estas señales resulta sencilla con la ayuda del espectro DEPT y teniendo en cuenta la mayor o menor proximidad de los átomos de oxígeno y nitrógeno. Los resultados se indican en la tabla 3.1.

Tabla 3.1

Asignaciones de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del 5HtpO y 7HtpO.

	5HtpO $\delta(\text{ppm})$	7HtpO $\delta(\text{ppm})$
H2	8,11(s)	8,25(s)
H4	13,03(s)	—
H5	—	8,02(d)
H6	6,16(d)	5,96(d)
H7	8,62(d)	—
C2	152,6(+)	151,8(+)
C3A	150,0	151,0
C5	161,0	141,0(+)
C6	108,0(+)	99,1(+)
C7	136,9(+)	156,6

d = doblete, s= singlete, (+) = señal positiva en el espectro DEPT

### 3.2.5 Determinaciones potenciométricas

Para la determinación del valor de  $K_a$  de los compuestos 7HtpO y 5HtpO, se disolvieron  $2,5 \cdot 10^{-3}$  moles de cada compuesto en NaOH 0,25 M en proporción estequiométrica con objeto de obtener la sal sódica de cada ligando y se añadió agua



hasta que conseguir una disolución 0,1 M y un volumen de 25 ml. La determinación volumétrica se realizó con una disolución 0,1 N HCl, a 18°C.

En estas condiciones la relación entre la concentración de protones y el volumen de agente valoante añadido vendría dado por:

$$\frac{C_1}{1 + [H^+] / K_a} + \frac{K_w}{[H^+]} + C_2 = C_1 + [H^+]$$

Donde  $C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones estequiométricas en cada momento del ligando y del ácido clorhídrico:

$$C_1 = \frac{C_0 V_0}{V_0 + V_{HCl}} \quad C_2 = \frac{C_{HCl} V_{HCl}}{V_0 + V_{HCl}}$$

( $C_0 = C_{HCl} = 0,1N$ ;  $V_0 = 25ml$ ).

Mediante ajuste por mínimos cuadrados se puede obtener el valor de  $K_a$  que resultó ser de  $1,3 \times 10^{-6}$  ( $pK_a = 5,9$ ) para el 5HtpO y  $2,1 \times 10^{-6}$  ( $pK_a = 5,7$ ) para el 7HtpO. Ambos valores son muy similares, siendo estos compuestos más ácidos que los análogos de purina (97), por ejemplo  $pK_a = 8,9$  para la hipoxantina. Esto puede deberse a que la carga negativa del anión resultante se puede deslocalizar mejor en el caso de los derivados triazolopirimidínicos.

### 3.2.6 Espectroscopía ultravioleta

En las figuras 3.7 y 3.8 se recogen los espectros ultravioleta de disoluciones acuosas que contienen 5HtpO o 7HtpO respectivamente en concentraciones  $2 \times 10^{-5} M$  y una pequeña cantidad de HCl o NaOH de forma que el pH de la disolución sea el indicado en las figuras. Las curvas a  $pH = 5,3$  se corresponden a las disoluciones a las que no se ha añadido ni HCl ni NaOH.



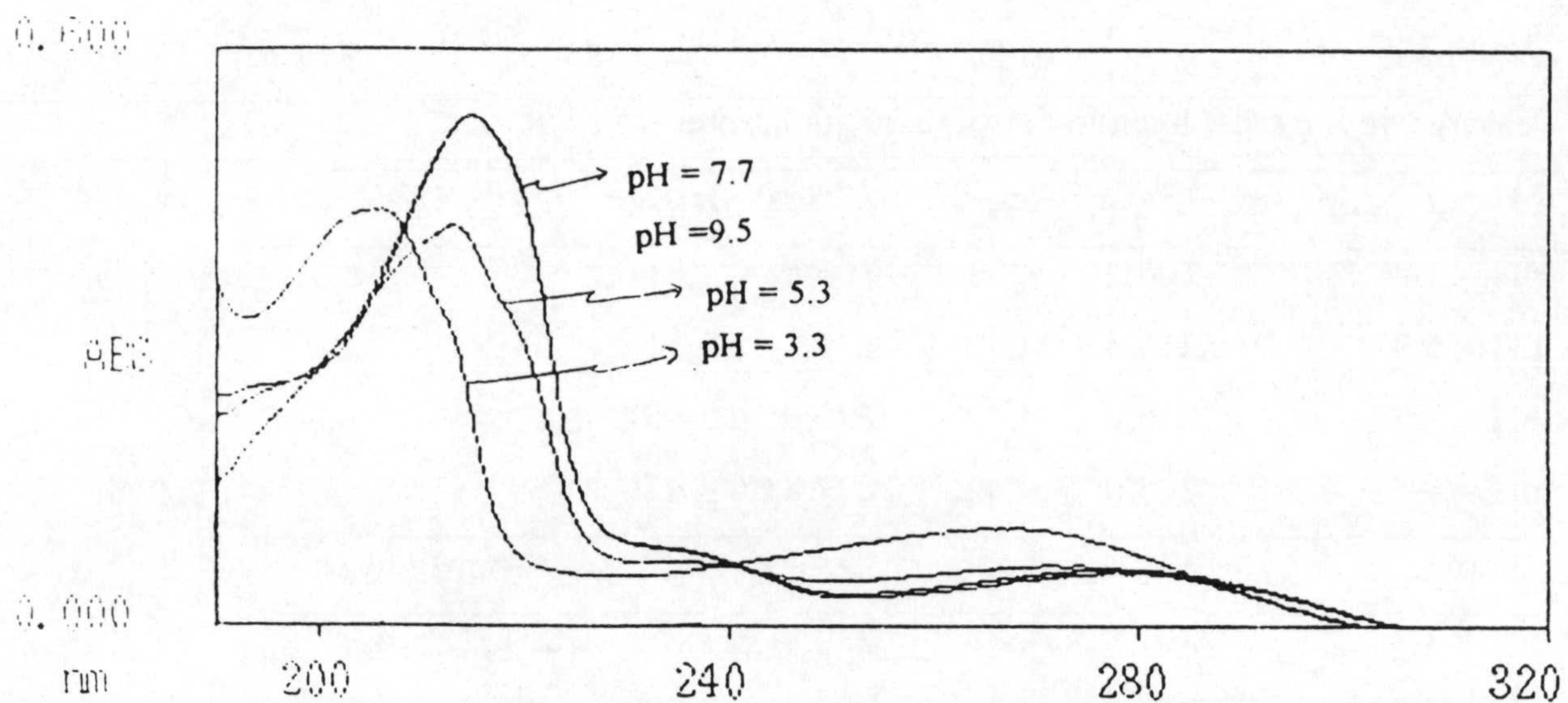


Fig 3.7 Espectros ultravioleta del ligando 5HtpO a diferentes pH.

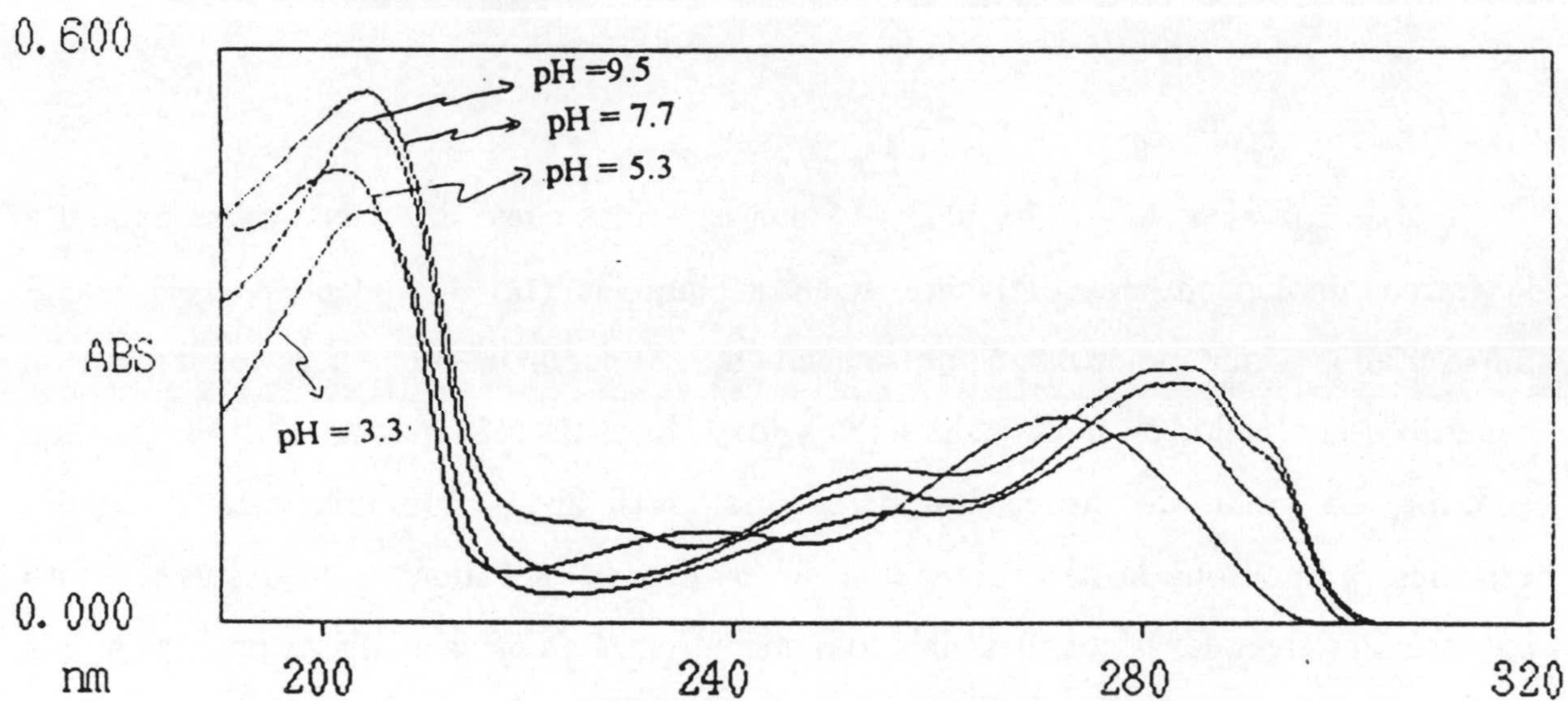


Fig 3.8 Espectros ultravioleta del ligando 7HtpO a diferentes pH.

Las curvas correspondientes al 5HtpO muestran una banda intensa en la región próxima a 210 nm junto con otra banda muy ancha y mal definida en la región 250-300nm. En el caso del 7HtpO aparece asimismo una banda intensa próxima a 205nm, mientras que en la región de mayores valores de  $\lambda$  encontramos dos bandas mejor definidas que en el caso anterior. En la tabla 3.2 se recogen los valores de  $\lambda$  y los coeficientes de extinción molar para los máximos de absorción.



Tabla 3.2

Valores de  $\log \epsilon$  del ligando 5HtpO a pH diferentes

5HtpO	$\lambda_1(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda_2(\text{nm})$	$\log \epsilon$		
pH = 3,3	206,2	4,33	266,8	3,71		
pH = 5,3	213,4	4,32	271	3,51		
pH = 7,7	015,0	4,42	278,0	3,48		
pH = 9,5	215,0	4,42	277,8	3,47		
7HtpO	$\lambda_1(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda_2(\text{nm})$	$\log \epsilon$	$\lambda_3(\text{nm})$	$\log \epsilon$
pH = 3,3	201,8	4,38	239,8	3,68	272,2	4,04
pH = 5,3	204,4	4,33	255,4	3,77	280,0	4,01
pH = 7,7	204,4	4,42	254,6	3,85	282,0	4,10
pH = 9,5	204,6	4,44	255,2	3,91	283,6	4,13

Las curvas a pH = 7,7 y pH = 9,5 son parecidas entre sí y deben corresponder a la forma aniónica de los derivados mientras que las correspondientes a pH = 3,3 mostrarían la forma molecular. Si no se añade ni HCl ni NaOH (pH = 5,3) tendremos, de acuerdo con el valor de la concentración y los valores de pKa indicados en el apartado anterior, un grado de disociación parcial de los ligandos con presencia de ambas especies. Vemos que la desprotonación de los ligandos da lugar a un desplazamiento batocrómico de todas las bandas, debido a que la forma aniónica es más aromática que la molecular.

### **3.3 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS LIGANDOS 4,5-DIHIDRO-5-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (5HtpO) Y 4,7- DIHIDRO-7-OXO-[1,2,4]TRIAZOLO-[1,5-a]PIRIMIDINA (7HtpO)**

En la figura 3.9 aparecen las estructuras moleculares de los ligandos 5HtpO y 7HtpO determinadas a partir de rayos X. Ambos ligandos presentan en estado sólido el tautómero esperado N4-H, en ambos casos el correspondiente átomo de hidrógeno ha sido localizado en el mapa de diferencias y se ha podido refinar. Su presencia se confirma



por la formación de enlaces de hidrógeno (distancia: N4...O5(-x+1/2, y-1/2, z+1/2) en 5HtpO, 2,718(4) Å y distancia N4..N1(x, -y, z-1/2) en 7HtpO, 2,883(2) Å).

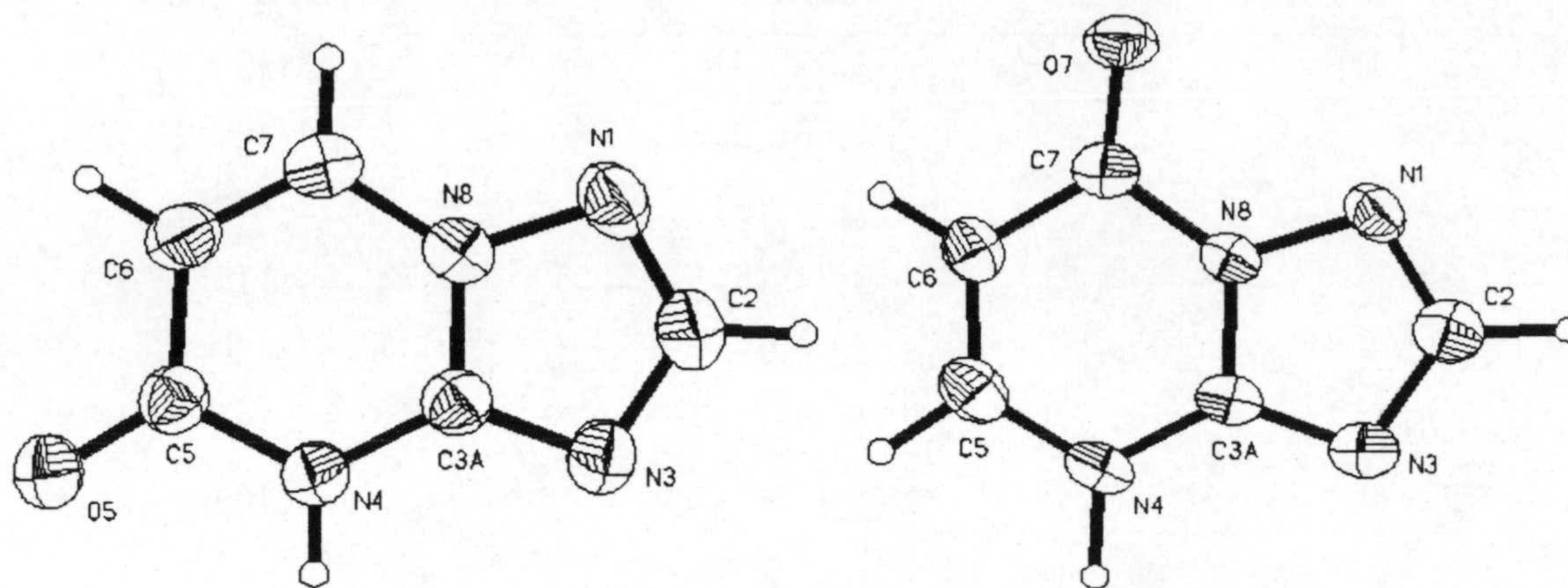


Fig 3.9 Estructura molecular de los ligandos 5HtpO y 7HtpO.

En la tabla 3.3 se recogen los valores de las distancias y ángulos de enlace. El cambio del grupo carbonilo de la posición 5 a la 7 provoca un cambio en la posición del doble enlace de C6-C7 a C5-C6, lo que se refleja en las correspondientes distancias de enlace. En ambos casos, la introducción del carbonilo provoca una disminución del ángulo endocíclico, en C5 ó C7, de 7°. El enlace C7-O7 está inclinado hacia N1 (véase Fig.3.9 y tabla 3.3). Los átomos que forman el ciclo son coplanares con desviaciones menores de 0,015 Å, con el oxígeno carbonílico en el mismo plano para el 5HtpO y desviado 0,035 Å con respecto al plano en el 7HtpO.

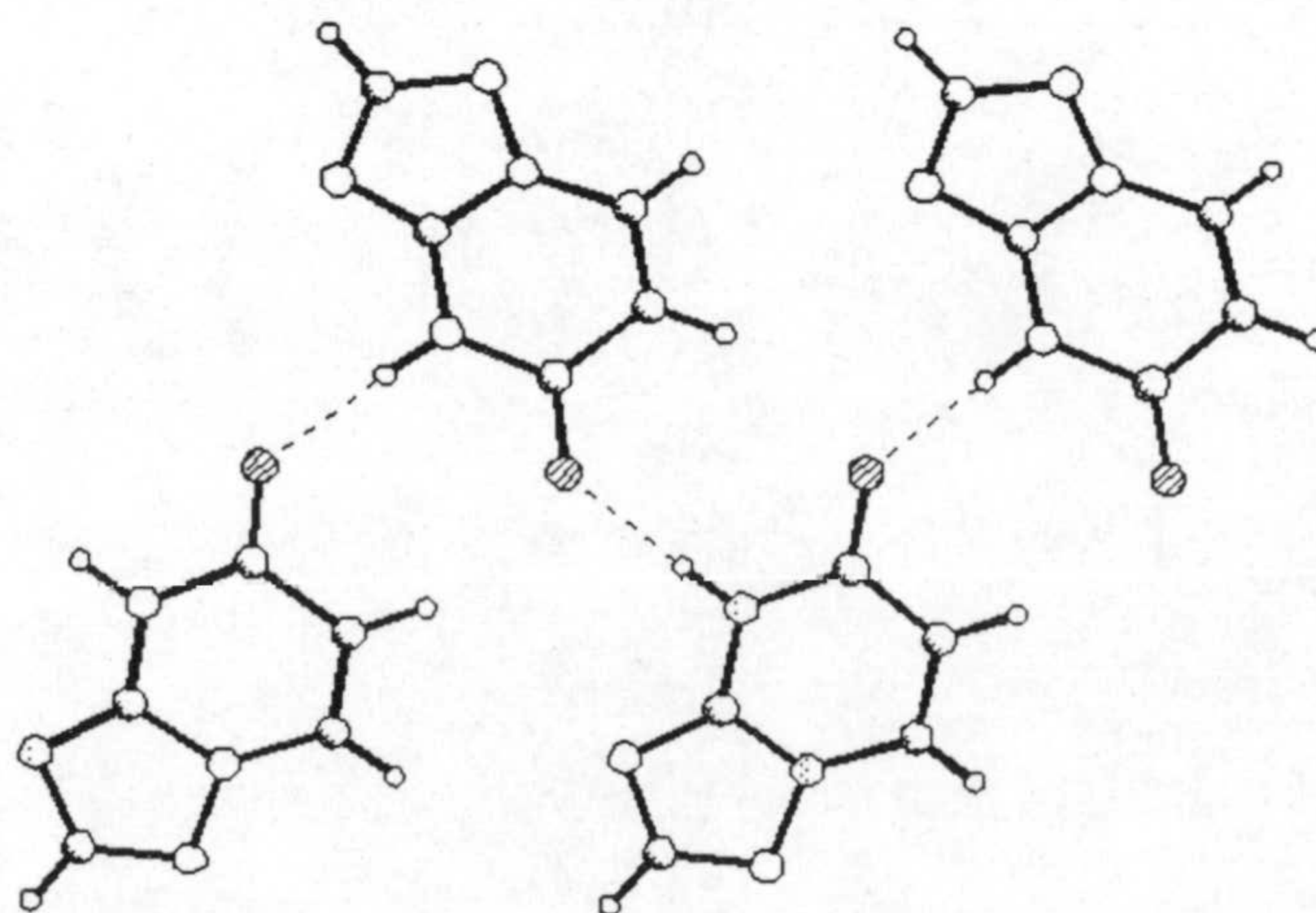


Fig 3.10 Enlaces de hidrógeno en la dirección <011>(5HtpO).



Tabla 3.3

Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para el 5HtpO y 7HtpO.

	5HtpO	7HtpO.1/2H <sub>2</sub> O
N1 — C2	1,320(4)	1,320(3)
N1 — N8	1,380(2)	1,382(2)
C2 — N3	1,359(3)	1,372(3)
N3 — C3A	1,317(3)	1,319(3)
C3A — N4	1,352(3)	1,350(3)
C3A — N8	1,356(3)	1,358(3)
N4 — C5	1,370(3)	1,363(3)
C5 — O5	1,236(3)	--
C5 — C6	1,454(4)	1,349(3)
C6 — C7	1,338(3)	1,429(3)
C7 — O7	--	1,223(3)
C7 — N8	1,372(3)	1,412(3)
Ángulos		
C2 — N1 — N8	100,8(2)	102,2(2)
N1 — C2 — N3	117,1(2)	115,7(2)
C2 — N3 — C3A	101,8(2)	102,2(2)
N3 — C3A — N4	130,2(2)	129,9(2)
N3 — C3A — N8	111,0(2)	111,3(2)
N4 — C3A — N8	118,8(2)	118,9(2)
C3A — N4 — C5	122,6(2)	118,6(2)
N4 — C5 — O5	119,2(2)	--
N4 — C5 — C6	116,3(2)	123,2(3)
O5 — C5 — C6	124,5(2)	--
C5 — C6 — C7	121,1(2)	121,7(3)
C6 — C7 — O7	--	128,7(2)
C6 — C7 — N8	118,4(2)	111,3(2)
O7 — C7 — N8	--	119,9(2)
N1 — N8 — C3A	109,3(2)	108,6(2)
N1 — N8 — C7	127,8(2)	125,1(2)
C3A — N8 — C7	122,9(2)	126,3(2)



Los enlaces de hidrógeno antes citados conducen a la formación de cadenas en la dirección  $\langle 011 \rangle$  (5HtpO) y  $\langle 001 \rangle$  (7HtpO) (véase Fig 3.10 y 3.11). Además en el caso del 7HtpO, hay una molécula de agua situada en un eje binario por cada dos ligandos formando enlaces de hidrógeno con N3 (distancia O1W...N3, 3,000(2)Å) con lo cual las cadenas son dobles.

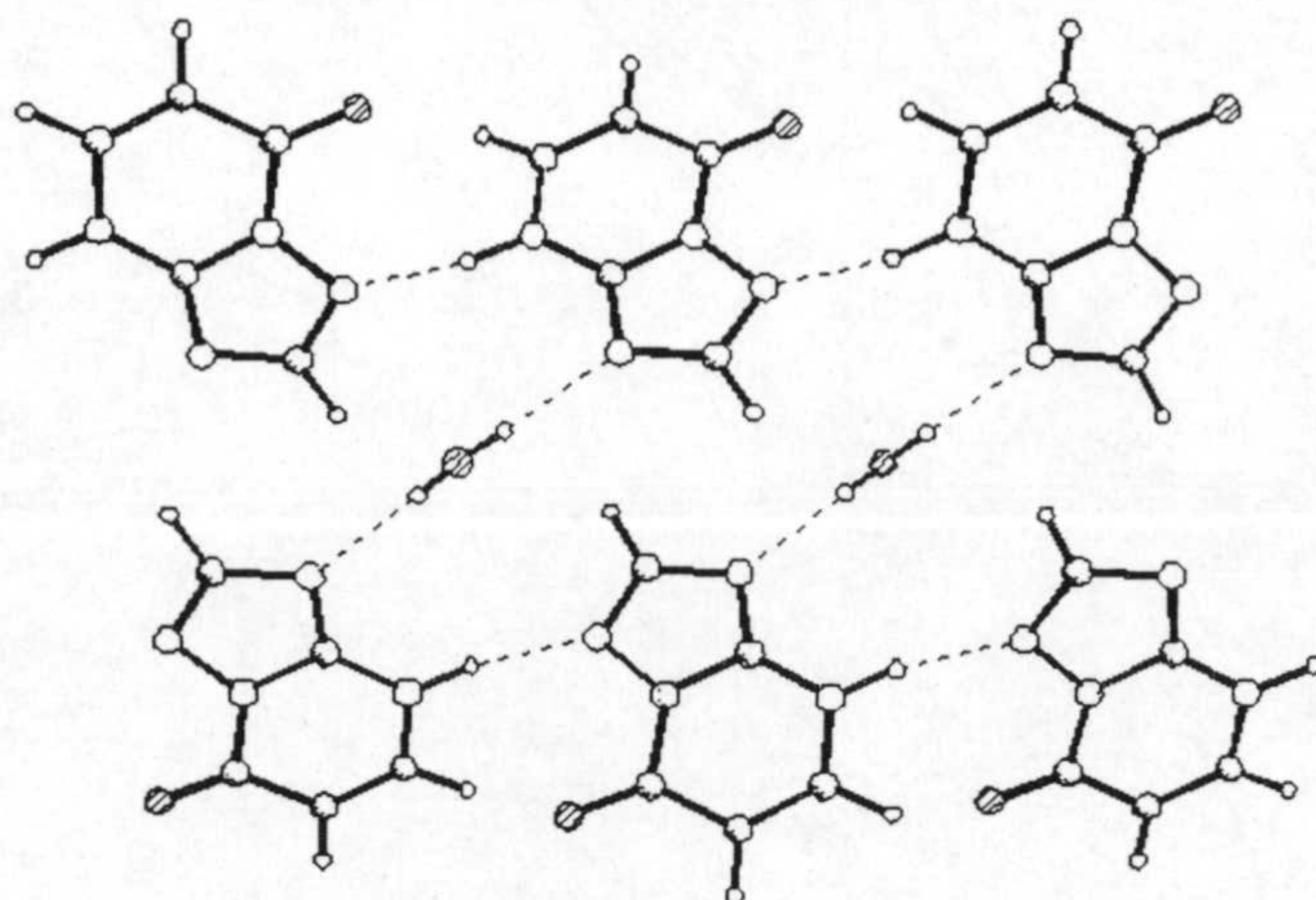


Fig 3.11 Enlaces de hidrógeno en la dirección  $\langle 001 \rangle$ (7HtpO).

En la estructura del 5HtpO se observa stacking parcial. El átomo de nitrógeno en la posición 3 de una molécula se superpone según la dirección b con el centro del anillo hexagonal de una molécula vecina (distancia de stacking 3,28 Å). La superposición (también en la dirección b) es mejor en el caso del 7HtpO, con el enlace C3A-N8 de una molécula sobre el centro del anillo hexagonal de su vecina (distancia de stacking 3,34 Å).

### 3.4 CÁLCULOS DE ORBITALES MOLECULARES

Con objeto de determinar teóricamente cuáles pueden ser las formas tautómeras más estables, tanto de los ligandos 5HtpO y 7HtpO en sus formas moleculares, como de los aniones 5tpO<sup>-</sup> y 7tpO<sup>-</sup>, así como para investigar cuáles son las formas mas probables de actuación como ligandos, se han realizado, en colaboración con el profesor Dr. José



Molina del laboratorio de Modelización Molecular de la Universidad de Granada, cálculos teóricos de O.M. sobre las distintas especies involucradas siguiendo el método descrito en el segundo capítulo.

Los dos compuestos en sus formas moleculares pueden existir en mas de una forma tautomérica según la posición del protón ácido: N1-H, N3-H, N4-H y O-H (véase Fig 3.12 y 3.13).

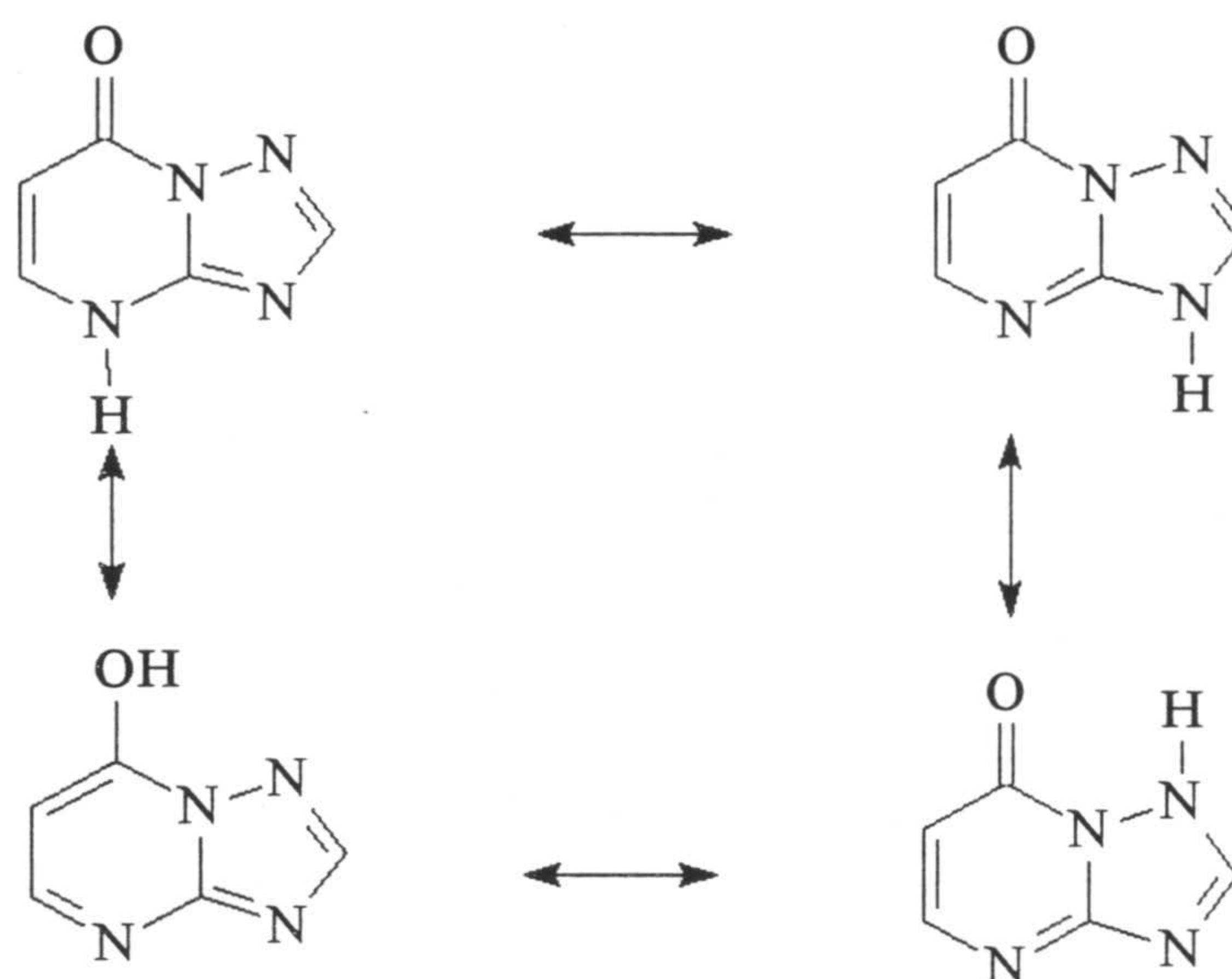


Figura 3.12 Posibles formas tautoméricas del 7HtpO.

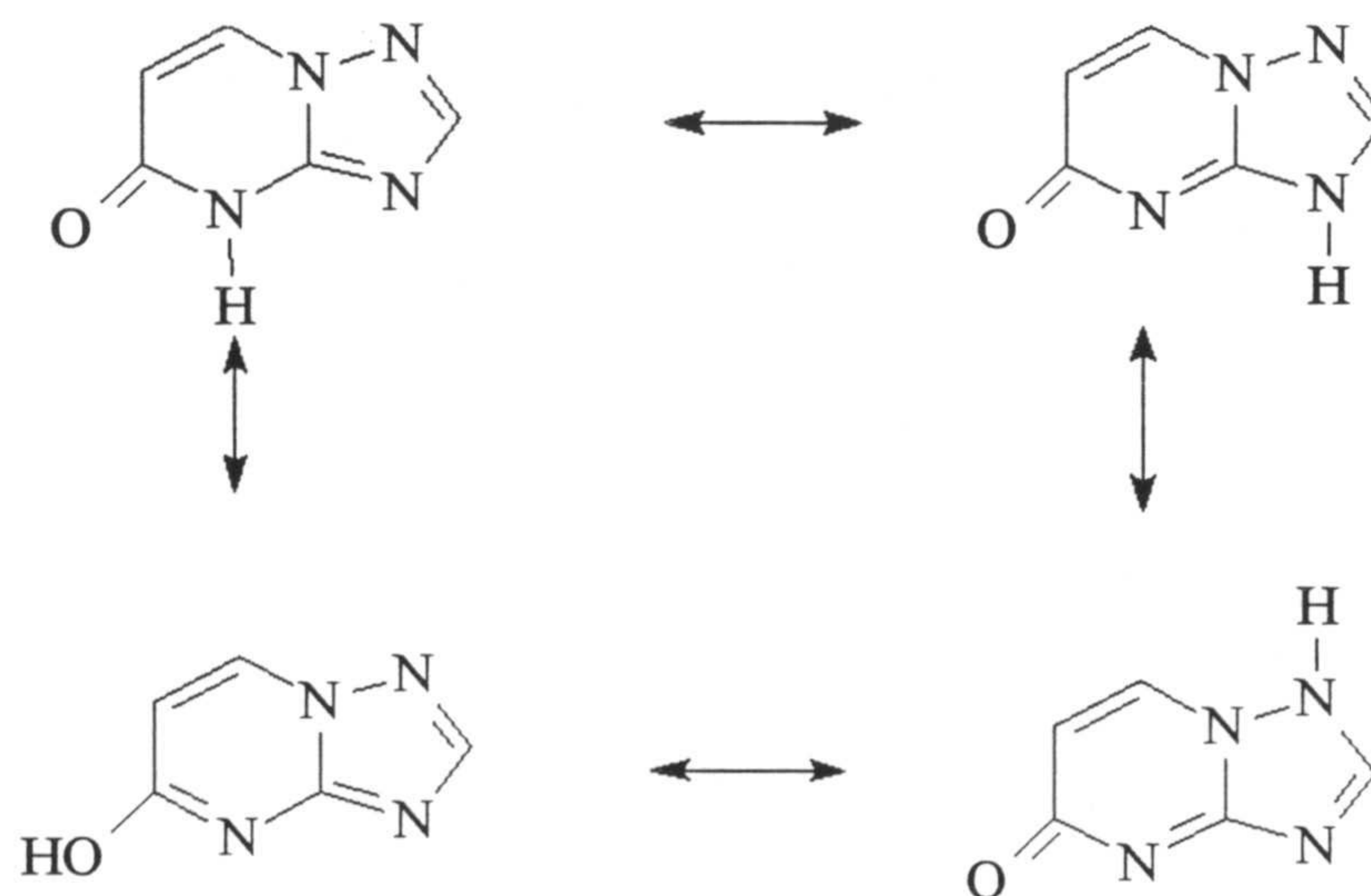


Figura 3.13 Posibles formas tautoméricas del 5HtpO



El calor de formación de todas estas formas tautomeras, cuya geometría ha sido optimizada, se indica en la tabla 3.4 . Según estos valores el tautómero más estable es en ambos casos el N4-H, que es el observado en fase sólida (ver apartado anterior), al igual que ocurre en el derivado 5-metil-7-oxo[1,2,4] triazolo-[1,5-a] pirimidina (HmtpO) (24). Los valores de  $\Delta H_f$  para los tautómeros N3-H y N4-H del ligando 7HtpO son muy parecidos, lo que nos hace pensar en una posible contribución del tautómero N3-H en la química del 7HtpO. De los cálculos teóricos se puede deducir que el porcentaje del tautómero N3-H en equilibrio con el tautómero N4-H es aproximadamente del 25%. Un equilibrio de este tipo se ha observado para el ligando análogo HmtpO y alguno de sus derivados mediante espectroscopía  $^{15}\text{N}$ -RMN (24). La existencia de este equilibrio justifica la no aparición de la señal de H4 en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN del 7HtpO (ver apartado 3.2.4).

Tabla 3.4

Calor de formación ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) calculado para los tautómeros de los ligandos 5HtpO y 7HtpO.

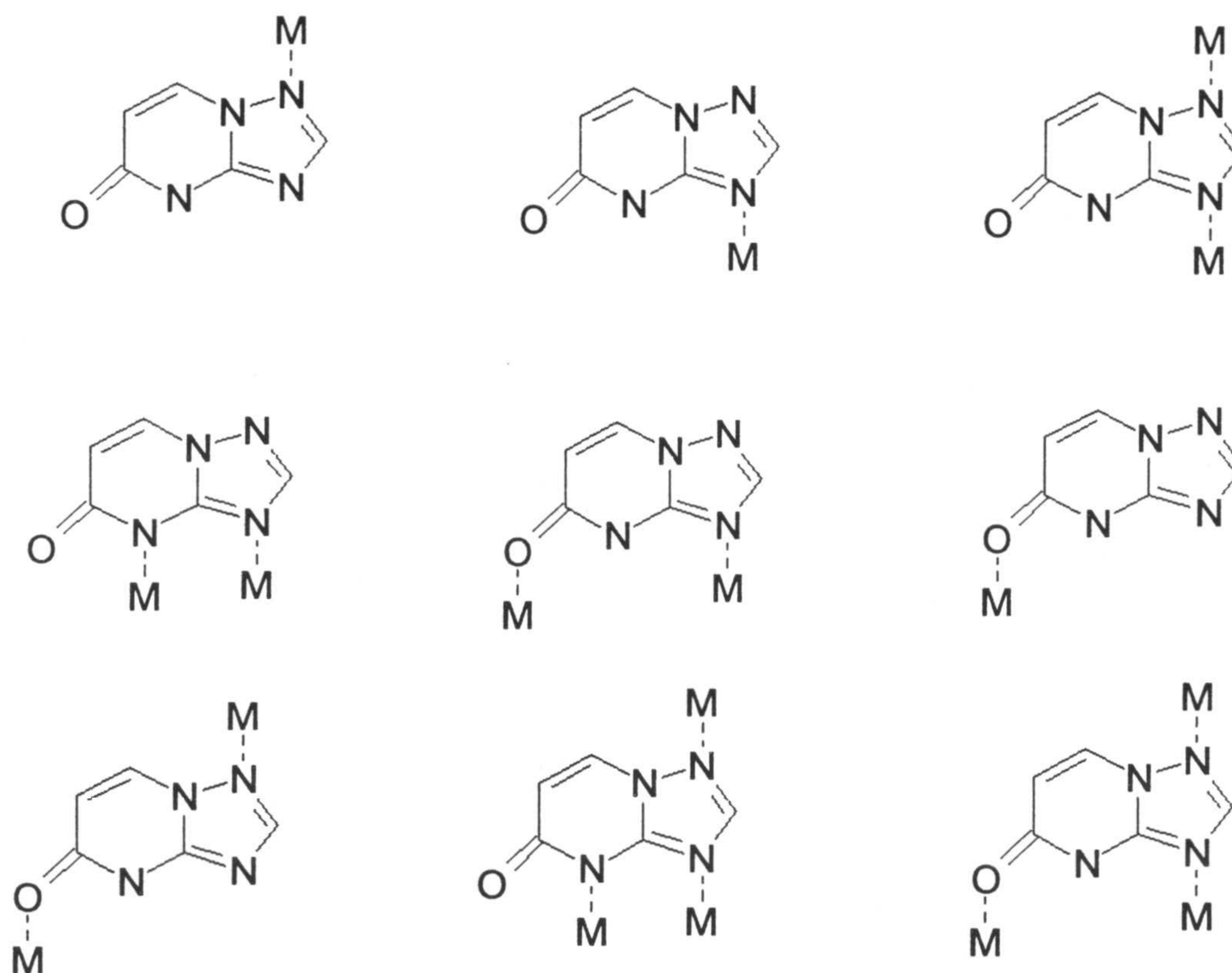
	5HtpO	7HtpO
N1-H	433,5(*)	380,2
N3-H	377,0	332,5
N4-H	320,5	329,8
O-H	370,4	348,8
Anion	177,3	126,8

(\*) geometría no planar

La geometría optimizada muestra que el heterociclo es plano en todos los casos menos en el tautómero N1-H del ligando 5HtpO, en el que los átomos de nitrógeno en posición 1 y 8 tienen una hidridación  $\text{sp}^3$ , siendo la correspondiente geometría plana muy inestable (calor de formación,  $859,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Sin embargo esto no ocurre en el tautómero N1-H del ligando 7HtpO, porque el N8 mantiene una hibridación  $\text{sp}^2$  por la influencia del grupo carbonilo más cercano.



Las posiciones potenciales de coordinación de los ligandos 5HtpO y 7HtpO son N1, N3, N4 y O5 u O7, por lo que estos ligandos pueden mostrar un comportamiento muy versátil, pudiendo dar lugar a compuestos mono o polinucleares (homo o heteropolinucleares). En el siguiente esquema se representan diferentes posibles modos de coordinación de la forma aniónica del ligando 5HtpO (los del 7HtpO serían análogos).



Con objeto de prever cuáles, de estas posibilidades, son las más probables podemos analizar los datos obtenidos mediante los cálculos teóricos desde dos puntos de vista:

- estudiando la distribución de la densidad de carga sobre distintos átomos.
- estudiando la distribución espacial de los orbitales moleculares adecuados para formar enlaces con los iones metálicos.

La figura 3.14 muestra los valores calculados de densidad de carga sobre cada uno de los átomos para los tautómeros teóricamente más estables de ambos ligandos, en



sus formas aniónica y molecular. Estos resultados son comparables a los obtenidos para el derivado 4,5,6,7-tetrahidro-5,7-dioxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pirimidina ( $H_2tpO_2$ ) (27), pero con una polaridad mucho menos acusada de los enlaces C5-C6 y C6-C7. Según estos datos, los sitios más básicos son N3 y N4 para los compuestos en sus formas moleculares y aniónicas, respectivamente.

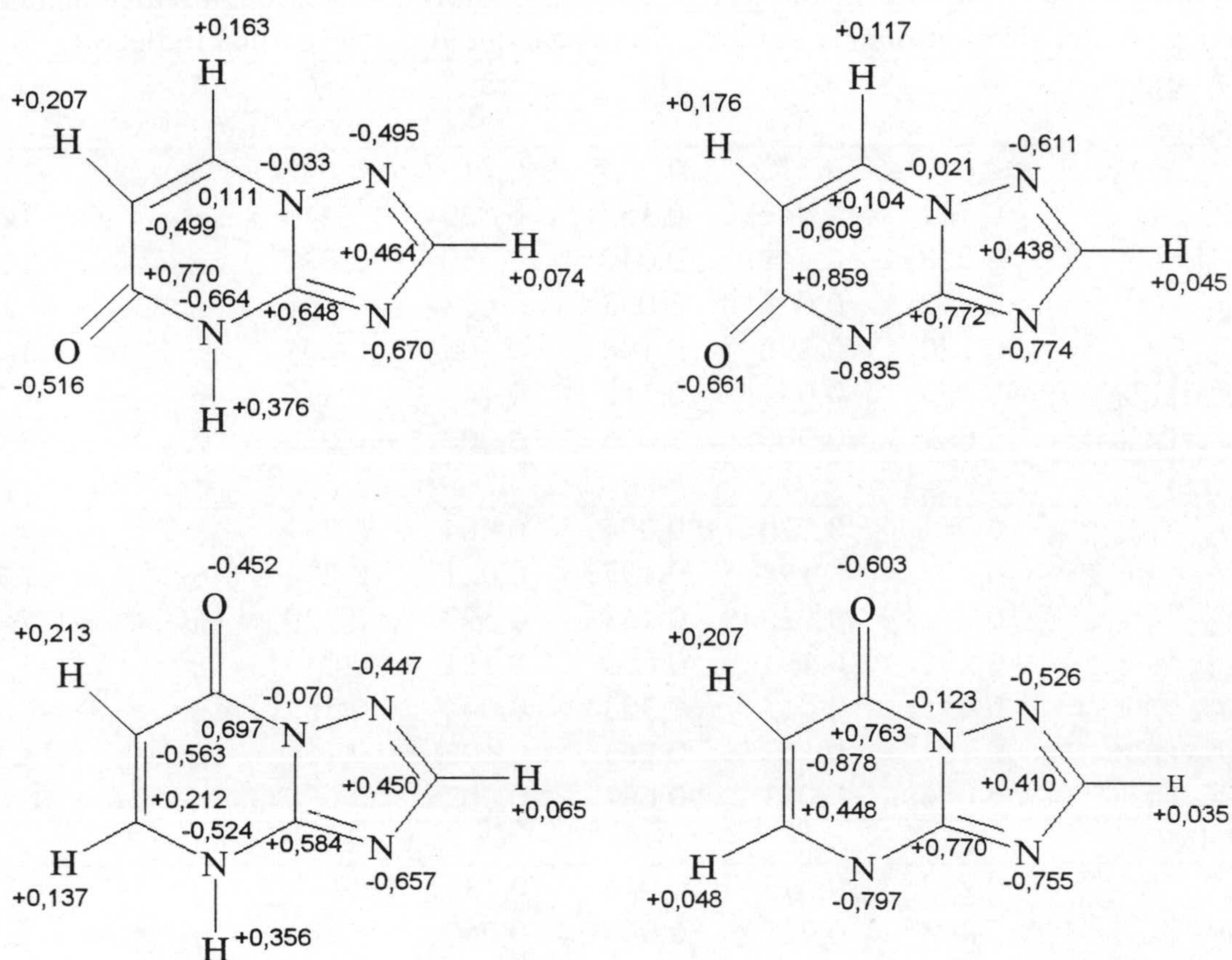


Fig. 3.14 Densidad de carga sobre cada átomo en los tautómeros más estables de las especies 5HtpO, 5tpO<sup>-</sup>, 7HtpO y 7tpO<sup>-</sup>.

En la tabla 3.5 se indican las contribuciones de los orbitales atómicos de los átomos de nitrógeno y oxígeno a cada uno de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía incluyendo además el LUMO para los dos ligandos 7HtpO y 5HtpO en sus formas moleculares y aniónicas. Para predecir el comportamiento del compuesto como ligando necesitamos considerar los orbitales que tengan más posibilidades de formar enlace con los orbitales apropiados del metal, que serán aquellos con mayor energía y simetría  $\sigma$ . En todos los casos, se observa que el oxígeno es el átomo que más contribuye a estos orbitales aunque N1, N3 y N4 también tienen una contribución apreciable.



**Tabla 3.5**

Contribuciones de los orbitales de los átomos de N y O a los orbitales moleculares en 5HtpO, 5tpO<sup>-</sup>, 7HtpO y 7tpO<sup>-</sup>, calculados como la suma cuadrática de los coeficientes de los orbitales del átomo en la combinación lineal que define el orbital molecular.

Orbital	N1	N3	N4	N8	O5/O7	*	E(eV)
<b>5HtpO</b>							
$\Psi_{20}$	0,017	0,172	0,204	0,116	0,042	$\pi$	-13,327
$\Psi_{21}$	0,161	0,048	0,157	0,029	0,213	$\pi$	-12,310
$\Psi_{22}$	0,258	0,441	0,010	0,040	0,077	$\sigma$	-12,177
$\Psi_{23}$	0,012	0,078	0,093	0,013	0,600	$\sigma$	-11,676
$\Psi_{24}$	0,170	0,298	0,108	0,105	0,003	$\pi$	-10,514
$\Psi_{25}$ (HOMO)	0,167	0,043	0,152	0,146	0,116	$\pi$	-9,735
$\Psi_{26}$ (LUMO)	0,067	0,006	0,065	0,000	0,034	$\pi$	-8,632
<b>5tpO<sup>-</sup></b>							
$\Psi_{20}$	0,051	0,370	0,094	0,084	0,237	$\sigma$	-7,433
$\Psi_{21}$	0,205	0,196	0,197	0,021	0,231	$\sigma$	-7,212
$\Psi_{22}$	0,248	0,013	0,163	0,397	0,220	$\pi$	-7,130
$\Psi_{23}$	0,276	0,191	0,059	0,161	0,015	$\pi$	-5,635
$\Psi_{24}$	0,015	0,013	0,323	0,044	0,352	$\sigma$	-5,498
$\Psi_{25}$ (HOMO)	0,181	0,163	0,263	0,102	0,160	$\pi$	-4,160
$\Psi_{26}$ (LUMO)	0,054	0,011	0,092	0,007	0,008	$\pi$	4,020
<b>7HtpO</b>							
$\Psi_{20}$	0,278	0,272	0,016	0,131	0,048	$\sigma$	-13,258
$\Psi_{21}$	0,308	0,222	0,004	0,050	0,204	$\sigma$	-12,126
$\Psi_{22}$	0,084	0,208	0,002	0,104	0,444	$\sigma$	-11,438
$\Psi_{23}$	0,095	0,318	0,001	0,184	0,163	$\pi$	-11,436
$\Psi_{24}$	0,076	0,053	0,045	0,178	0,000	$\pi$	-10,722
$\Psi_{25}$ (HOMO)	0,181	0,102	0,238	0,046	0,086	$\pi$	-9,491
$\Psi_{26}$ (LUMO)	0,001	0,014	0,072	0,026	0,095	$\pi$	-5,394
<b>7tpO<sup>-</sup></b>							
$\Psi_{20}$	0,209	0,386	0,015	0,044	0,150	$\sigma$	-7,558
$\Psi_{21}$	0,053	0,361	0,002	0,256	0,165	$\pi$	-6,787
$\Psi_{22}$	0,139	0,186	0,402	0,048	0,096	$\sigma$	-6,763
$\Psi_{23}$	0,004	0,106	0,116	0,130	0,482	$\sigma$	-6,626
$\Psi_{24}$	0,157	0,003	0,004	0,142	0,001	$\pi$	-5,768
$\Psi_{25}$ (HOMO)	0,111	0,128	0,253	0,023	0,121	$\pi$	-4,092
$\Psi_{26}$ (LUMO)	0,078	0,072	0,018	0,14	0,005	$\pi$	4,380

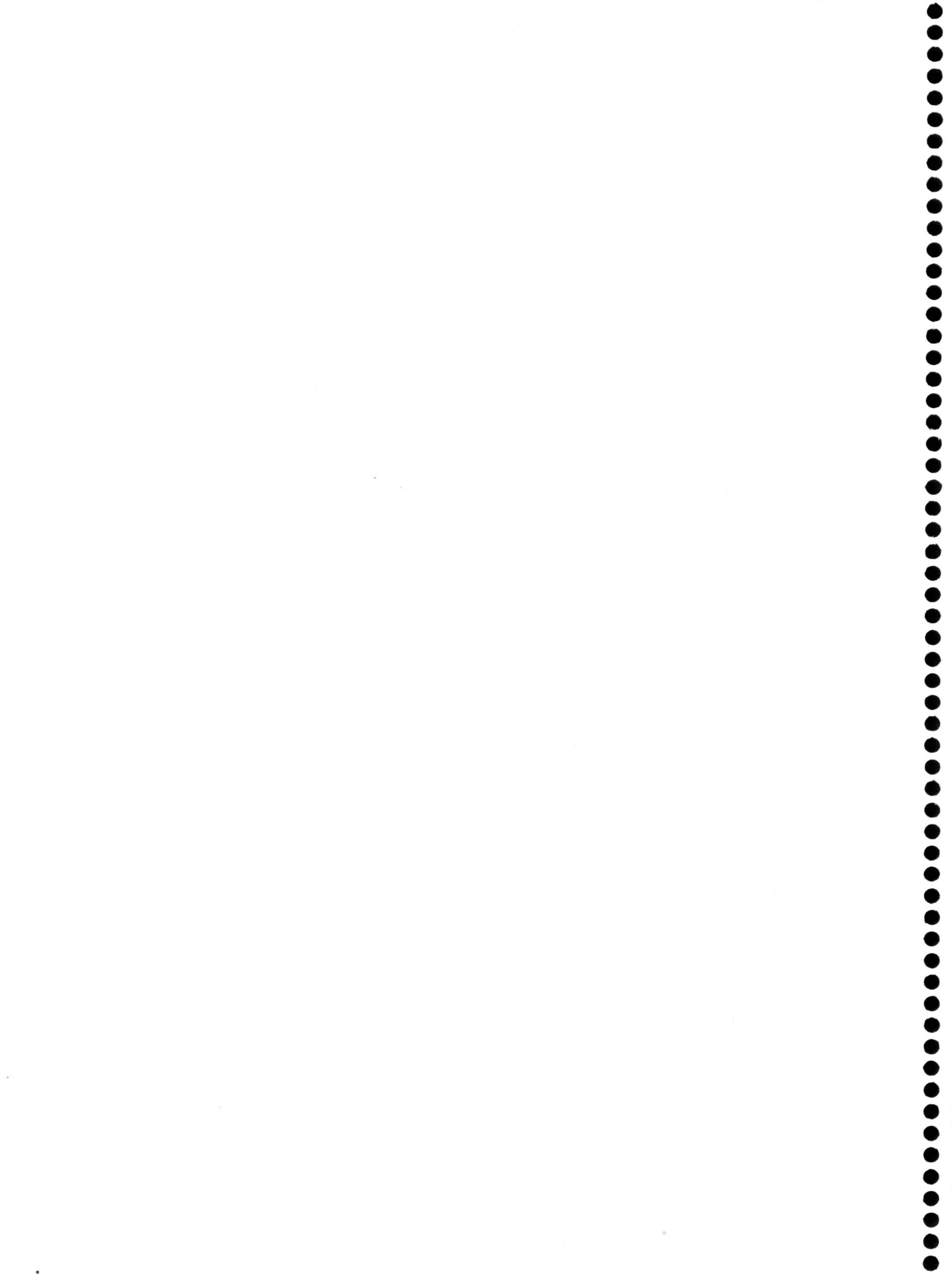
(\*)  $\sigma$  = Plano molecular actúa como un plano de simetría de OM  
 $\pi$  = Plano molecular actúa como un plano nodal de OM



Sin embargo en nuestro caso se ha trabajado con ácidos blandos ( $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) e intermedios ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) los cuales presentan una mayor afinidad por los nitrógenos del anillo aromático que por el oxígeno. Entre los átomos de nitrógeno, podemos observar que es N3 el que contribuye algo más a los orbitales  $\sigma$  de mayor energía en las formas moleculares mientras que N4 lo hace en las formas aniónicas

De acuerdo con esto se concluye la preferencia en la participación en la coordinación del átomo N3 al O7 ó O5, que es la que se observa experimentalmente. Por estas mismas razones, en el caso de los ligandos 7HtpO y 5HtpO en sus formas aniónicas, la preferencia es  $\text{N3,N4} > \text{O7}$ .

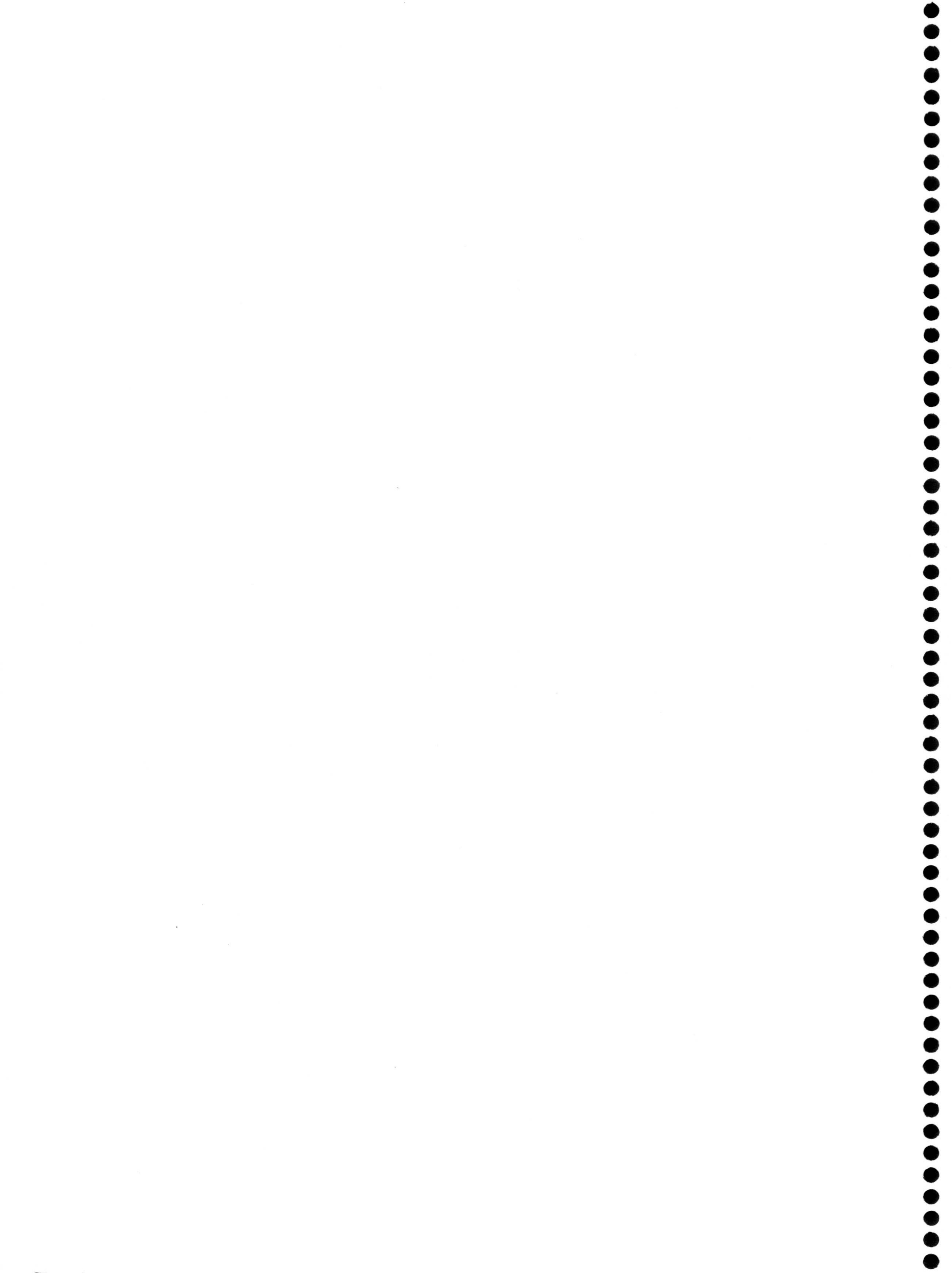






**4. COMPLEJOS DE Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) Y Cd(II)**







En el presente capítulo, se exponen los resultados obtenidos en la caracterización estructural de los complejos de los ligandos 5HtpO y 7HtpO con los iones: Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II); y Cd(II), habiéndose aislado y caracterizado diferentes complejos que podemos clasificar en los siguientes grupos:-

- Complejos binarios con fórmula general  $M(XtpO)_2 \cdot nH_2O$  (X = 5 ó 7).

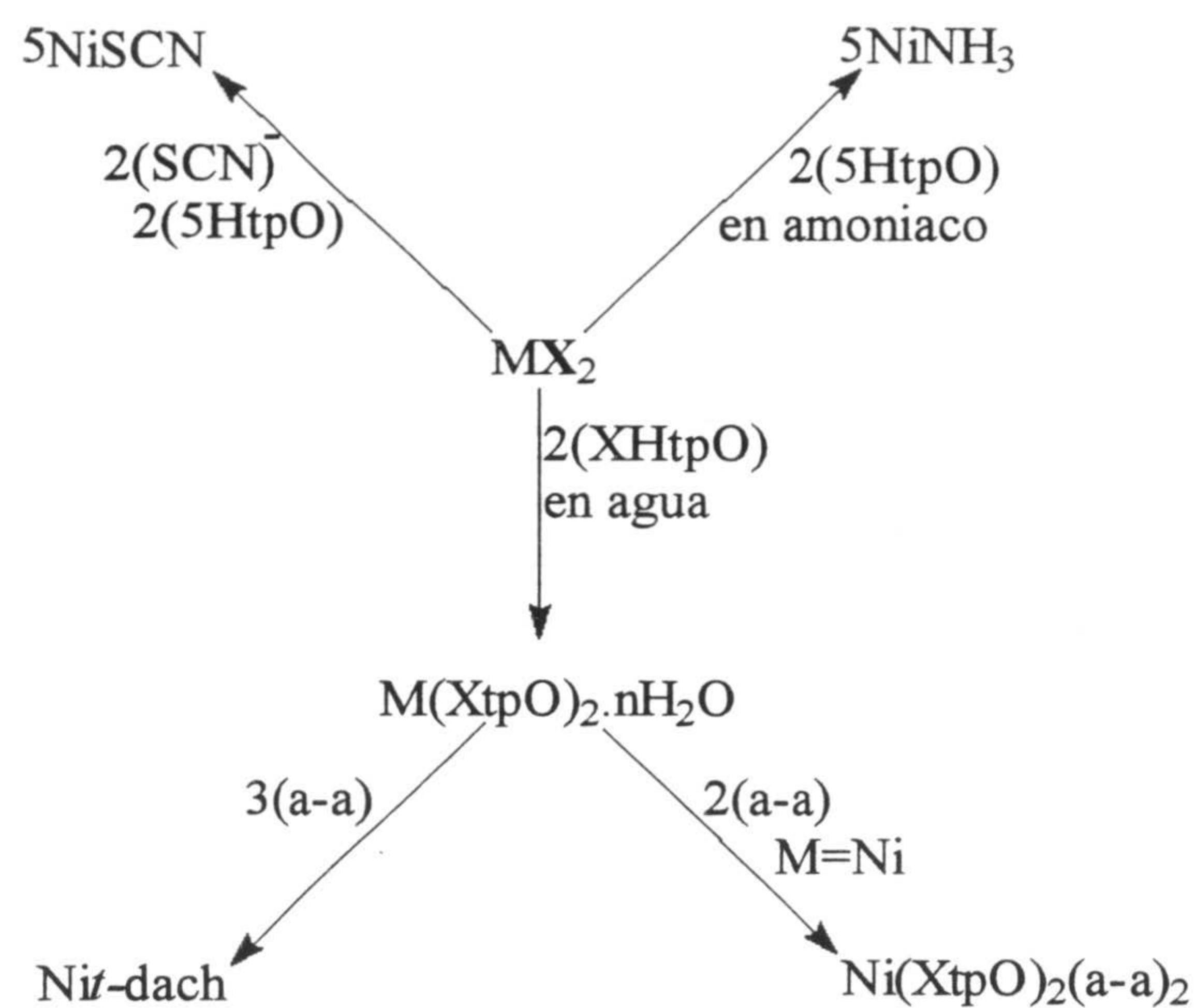
$[Mn(H_2O)_6](5tpO)_2$	(5Mn)
$[Co(5tpO)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	(5Co)
$Ni(5tpO)_2 \cdot 6H_2O$	(5Ni)
$Zn(5tpO)_2 \cdot 6H_2O$	(5Zn)
$Cd(5tpO)_2$	(5Cd)
$Mn(7tpO)_2 \cdot 6H_2O$	(7Mn)
$Fe(7tpO)_2 \cdot 6H_2O$	(7Fe)
$Co(7tpO)_2 \cdot 6H_2O$	(7Co)
$Ni(7tpO)_2 \cdot 6H_2O$	(7Ni)
$[Zn(5tpO)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$	(7Zn)
$Cd(7tpO)_2 \cdot 4H_2O$	(7Cd)

- Complejos ternarios de níquel con un ligando auxiliar.

$[Ni(NCS)_2(H_2O)_2(5HtpO)_2]$	(5NiSCN)
$Ni(5tpO)_2(NH_3)_{2.5} \cdot 4.5H_2O$	(5Ni-NH <sub>3</sub> )
$Ni(7tpO)_2(en)_2$	(7Nien)
$Ni(7tpO)_2(tn)_2$	(7Nitn)
$[Ni(t-dach)_3](7tpO)_2 \cdot DMSO$	(7Nit-dach)

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.





a-a = en, tn, t-dach

X = Cl, ClO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>

X = 5, 7

M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd.

## 4.1 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

### 4.1.1 (5Mn)

Se mezclan con agitación, volúmenes iguales (10 ml) de dos disoluciones acuosas, conteniendo 0,10g de acetato de manganeso, una; y 0,10g del ligando 5HtpO la otra. Pasada una hora se separa de la disolución un precipitado blanco, que se filtra, lava con agua y etanol y se recristaliza en una mezcla de acetonitrilo: agua (1:1).

Análisis elemental (MnC<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)(valores teóricos entre paréntesis): C = 27,72 (27,77), N = 25,70 (25,86), H = 4,36 (4,16) %.



#### 4.1.2 (5Co y 5Ni)

Se mezclan dos disoluciones, una conteniendo 0,11g del correspondiente nitrato metálico en 10 ml de agua y otra 0,10g del ligando 5HtpO disuelto en 1 ml de amoniaco (1M). En ambos casos se produce la precipitación instantánea de un sólido de color naranja (complejo de cobalto) o verde (complejo de níquel) que se filtra, y se lava con agua y etanol. Al día siguiente, de las aguas madres se obtienen cristales adecuados para su estudio por rayos X.

Análisis elemental ( $\text{CoC}_{10}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{18}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,29 (27,47), N = 24,91 (25,63), H = 4,16 (4,12) %.

Análisis elemental ( $\text{NiC}_{10}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{18}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,11 (27,48), N = 25,13 (25,65), H = 4,18 (4,12) %.

#### 4.1.3 (5Zn y 5Cd)

Se mezclan con agitación dos disoluciones, una que contiene 0,08g de acetato de cinc o 0,10g de acetato de cadmio en 10 ml de agua y otra 0,10g del ligando 5HtpO en 10 ml de una mezcla de agua y acetonitrilo (2:1). En el caso del complejo de cinc la disolución resultante se deja y al día siguiente se separan de ella cristales incoloros, mientras que en el caso del complejo de cadmio se produce la precipitación inmediata de un sólido de color blanco que se filtra, y se lava con agua, etanol y éter.

Análisis elemental ( $\text{ZnC}_{10}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{18}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,32 (27,06), N = 25,71 (25,26), H = 4,26 (4,06) %.

Análisis elemental ( $\text{CdC}_{10}\text{N}_8\text{O}_2\text{H}_6$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 31,38 (31,38), N = 28,68 (29,20), H = 1,59 (1,57) %.



#### 4.1.4 (7Mn)

Se mezclan dos disoluciones acuosas, una que contiene 0,10g de sulfato de manganeso, en 10 ml de agua ; y otra 0,10g del ligando 7HtpO en 10 ml de H<sub>2</sub>O más 5 gotas de NaOH 1N. Pasada una hora, se separa de la disolución un precipitado blanco, que se lava con etanol y éter. De las aguas madres, al día siguiente, se recogen cristales del complejo aptos para estudiar por difracción de rayos X.

Análisis elemental (MnC<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,42 (27,72), N = 25,41 (25,87), H = 4,21 (4,16) %.

#### 4.1.5 (7Fe)

Se disuelven 0,10g de sulfato de hierro(II) en 10 ml de agua y se adicionan a la misma disolución 0,05g de NH<sub>4</sub>SCN. Se mezcla esta disolución con otra que contiene 0,10g del ligando 7HtpO en 10 ml de agua. Se deja reposar y al día siguiente se recogen cristales del complejo.

Análisis elemental (FeC<sub>10</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,52 (27,66), N = 25,35 (25,81), H = 4,05 (4,15) %.

#### 4.1.6 (7Ni y 7Co)

Se disuelven 0,10g de acetato de níquel en 10 ml de agua y se añade una gota de ácido acético concentrado. Se mezcla esta disolución con otra que contiene 0,10g del ligando 7HtpO en 10 ml de H<sub>2</sub>O. Se deja reposar y a las 24 horas se recoge un precipitado azul claro, que se lava con etanol y éter. El mismo proceso se utiliza para la síntesis del complejo de cobalto, pero en este caso se omite la adición de ácido acético. El precipitado color naranja, se filtra y lava con etanol y éter.



- Análisis elemental **7Ni** ( $\text{NiC}_{10}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{18}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,70 (27,48), N = 26,06 (25,65), H = 4,52 (4,12) %.
- Análisis elemental **7Co** ( $\text{CoC}_{10}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{18}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,68 (27,47), N = 25,47 (25,63), H = 4,12 (4,12) %.

#### 4.1.7 (7Zn y 7Cd)

Se mezclan dos disoluciones acuosas, que contienen 0,10g de acetato de cinc ó 0,11g de nitrato de cadmio, una; y otra 0,10g del ligando 7HtpO en 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . En el caso del complejo de cinc la disolución resultante se deja y al día siguiente se separan de ella cristales incoloros aptos para difracción por rayos X, mientras que en el caso del complejo de cadmio se produce la precipitación inmediata de un sólido de color blanco que se filtra, y se lava con agua, etanol y éter.

- Análisis elemental **7Zn** ( $\text{ZnC}_{10}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{18}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 26,98 (27,06), N = 24,86 (25,26), H = 4,12 (4,06) %.
- Análisis elemental **7Cd** ( $\text{CdC}_{10}\text{N}_8\text{O}_6\text{H}_{14}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 26,41 (26,41), N = 24,06 (24,65), H = 3,07 (3,08) %.

#### 4.1.8 (5NiSCN)

Se mezclan dos disoluciones, una que contiene 0,11g de nitrato de níquel en 10 ml de agua y otra 0,075 g de KSCN en 10 ml de agua. A continuación se adicionan a esta mezcla 0,10 g del ligando 5HtpO disueltos en 10 ml de una mezcla de agua y acetonitrilo (2:1). Después de 5 días se recogen cristales aptos para difracción por rayos X.

Análisis elemental ( $\text{NiC}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{S}_2\text{H}_{10}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 29,57 (29,83), N = 28,74 (29,06), H = 2,54 (2,50), S = 12,90 (13,25) %.



#### 4.1.9 (5NiNH<sub>3</sub>)

El método de síntesis es análogo al indicado en el apartado anterior con la única variación de que en este caso el ligando se disuelve en 10 ml de amoníaco(1M). La precipitación es instantánea obteniéndose un sólido de color azul claro que se filtra y se lava con agua y etanol.

Análisis elemental (NiC<sub>10</sub>N<sub>10.5</sub>O<sub>6.5</sub>H<sub>22.5</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,29 (27,50), N = 24,91 (25,60), H = 4,16 (4,12) %.

#### 4.1.10 (7Nien y 7Nitn)

Se mezclan 1mmol de etilendiamina (0,055g) o 1,3 diaminopropano (0,069g) en 20 ml de metanol. A esta disolución se adicionan 0,20g de Ni(7HtpO)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, y se agita hasta obtener una disolución completa. Al día siguiente se obtiene un precipitado de color rosa (7Nien) o azul claro (7Nitn), que se filtra y se lava con etanol y éter.

Análisis elemental (NiC<sub>14</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>H<sub>22</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 36,71 (37,44), N = 36,97 (37,43), H = 5,32 (4,94) %.

Análisis elemental (NiC<sub>16</sub>N<sub>12</sub>O<sub>2</sub>H<sub>30</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 40,49 (40,25), N = 34,99 (35,22), H = 5,97 (5,45) %.

#### 4.1.11 (7Nit-dach)

Se mezclan 0,116 ml (0,11g) de *trans*-diaminociclohexano (*t*-dach) mezcla de enantiómeros en 20 ml de metanol. A esta disolución se adicionan 0,20g de Ni(7HtpO)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, y se agita hasta conseguir una disolución completa. Al día siguiente se obtiene un precipitado de color rosa, que se filtra y se lava con etanol y éter. El precipitado se recrystaliza en DMSO obteniéndose cristales aptos para difracción por rayos X.

Análisis elemental (NiC<sub>30</sub>N<sub>14</sub>O<sub>3</sub>SH<sub>54</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 48,22 (48,09), N = 25,80 (26,18), H = 7,81 (7,20), S = 4,91 (4,27) %.



## 4.2 COMPLEJOS BINARIOS CON FÓRMULA GENERAL $M(XtpO)_2 \cdot nH_2O$ ( $XtpO = 5tpO^-$ Ó $7tpO^-$ )

Siguiendo el método operativo indicado en el apartado 4.1 se han aislado distintos complejos de fórmula general  $M(XtpO)_2 \cdot nH_2O$  donde  $XtpO = 5tpO^-$  ó  $7tpO^-$  y  $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)$  y  $Cd(II)$ . De estos complejos, **7Zn**, **5Co** y **5Mn** han sido aislados en forma de monocristal, y sus estructuras cristalinas han sido resueltas por difracción de rayos X.

### 4.2.1 Análisis térmico

En las figuras 4.1 a 4.11 se recogen los diagramas TG y DSC de los compuestos incluidos en este grupo.

Todos los compuestos excepto el **5Cd** son hidratados y por tanto la deshidratación es el primer paso de su descomposición térmica. El rango de temperatura al que tiene lugar este proceso se indica en la tabla 4.1 junto con los porcentajes experimental y teórico de pérdida de peso, el pico de temperatura y la integración del correspondiente efecto endotérmico.

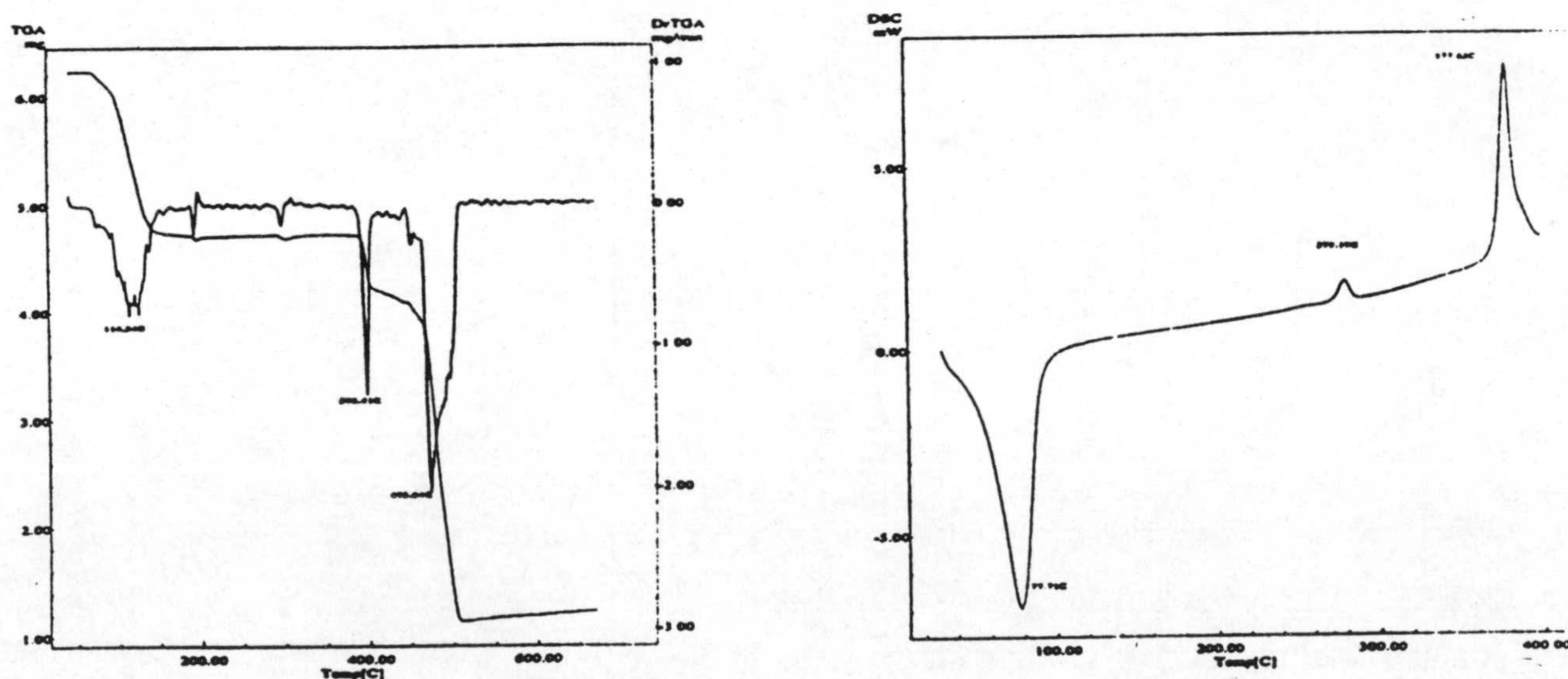


Fig.4.1 Diagramas TG/DTG y DSC de **5Mn**



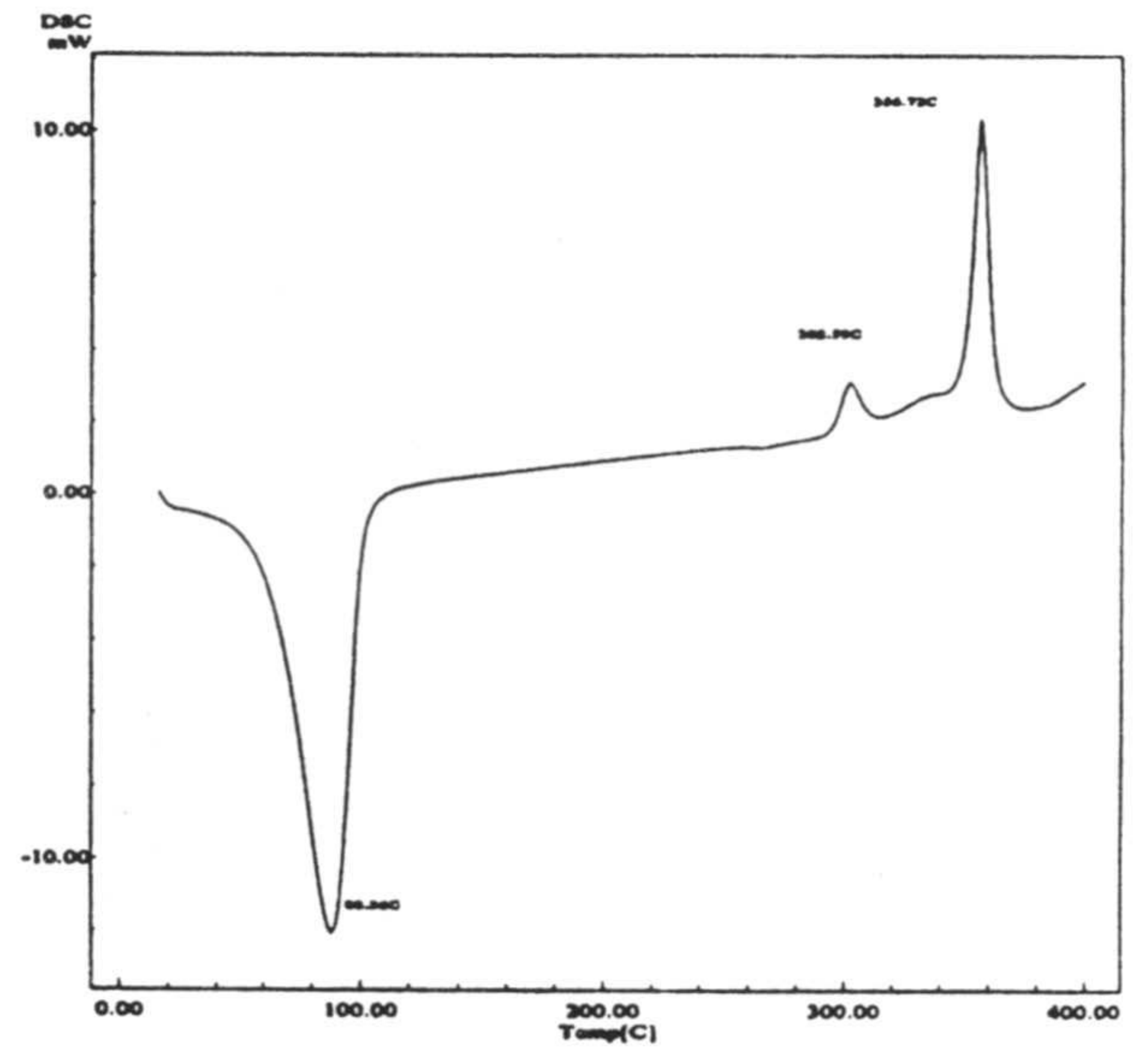
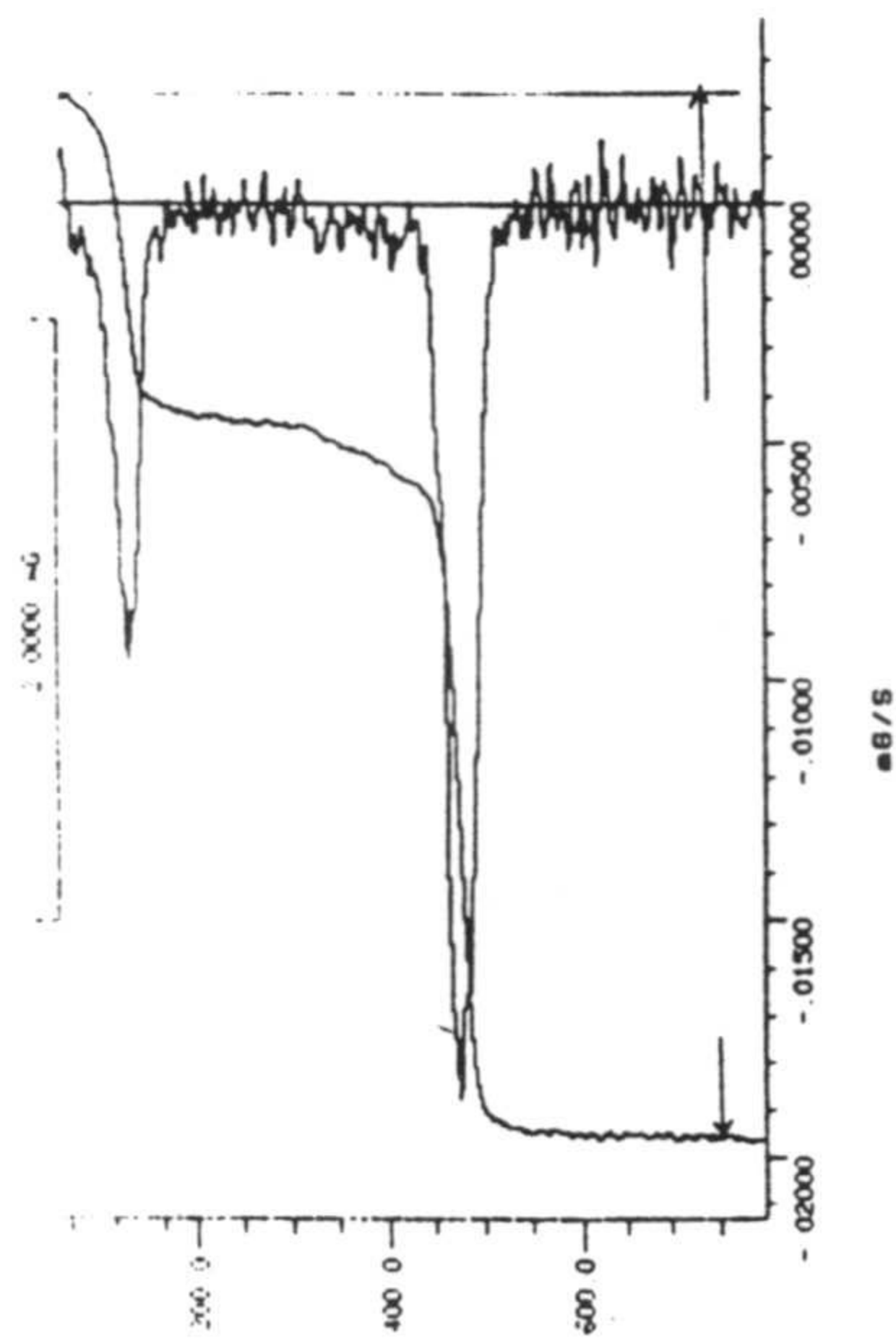


Fig 4.2 Diagramas TG/DTG y DSC de 5Co

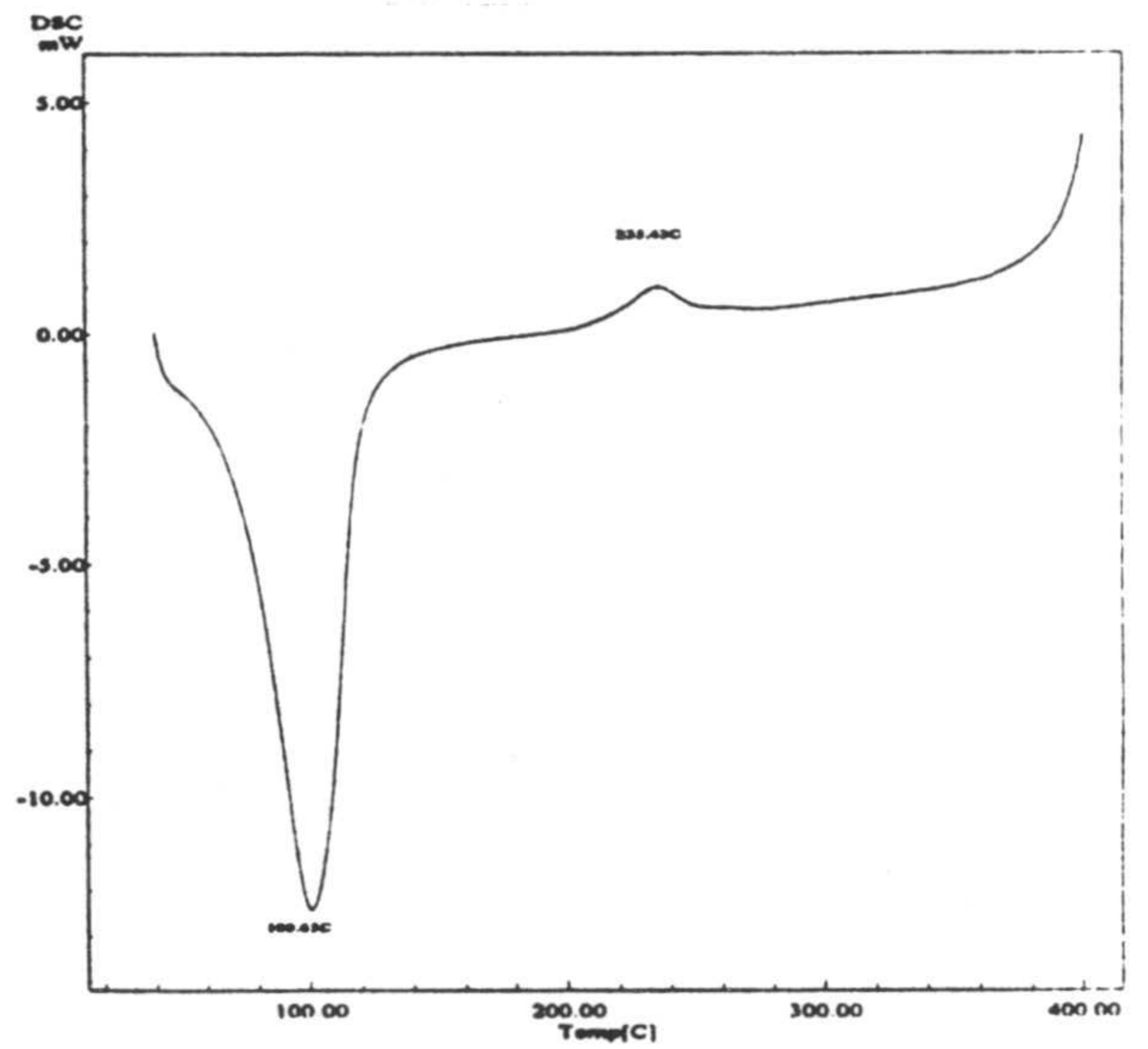
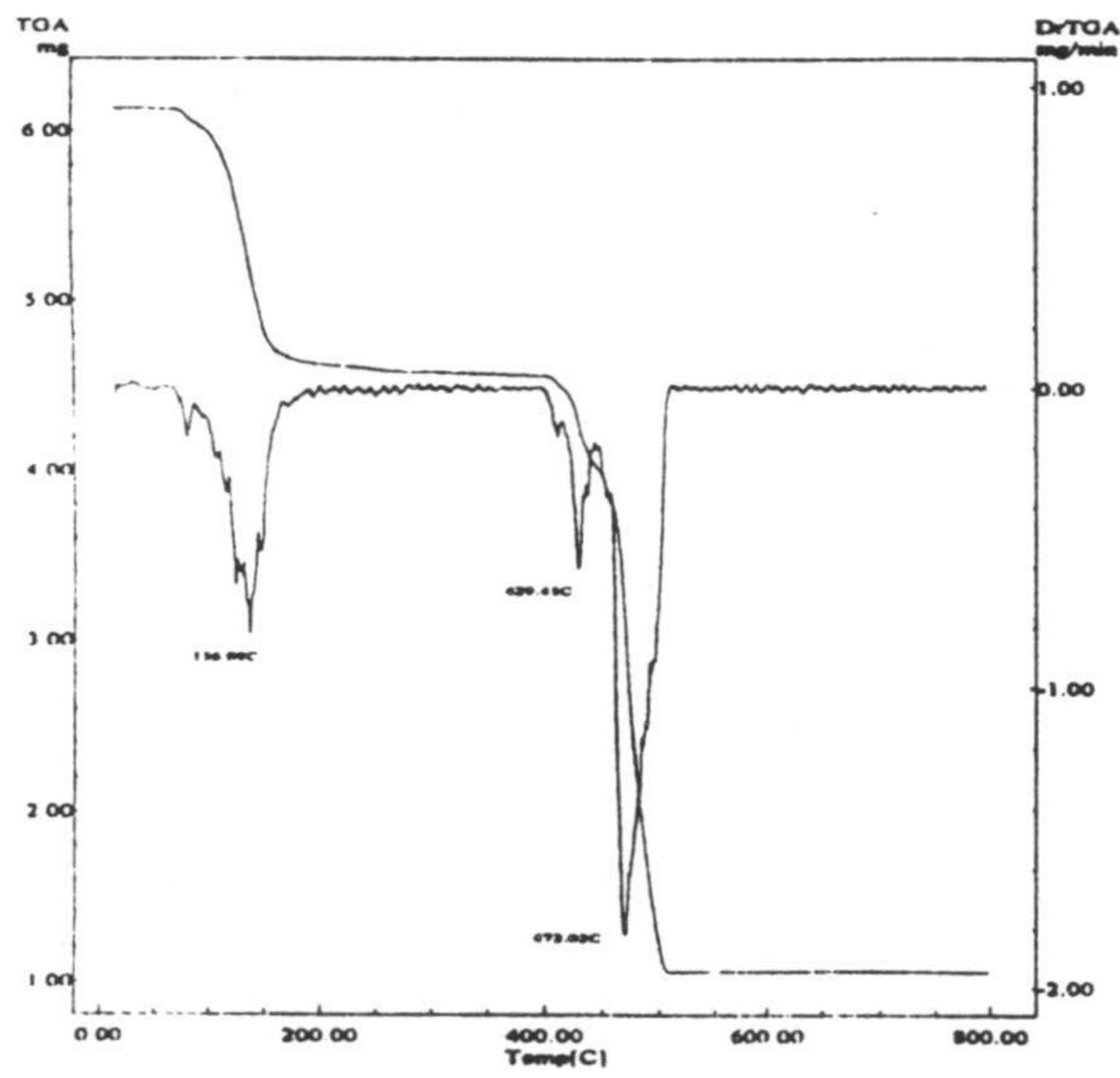


Fig 4.3 Diagramas TG/DTG y DSC de 5Ni

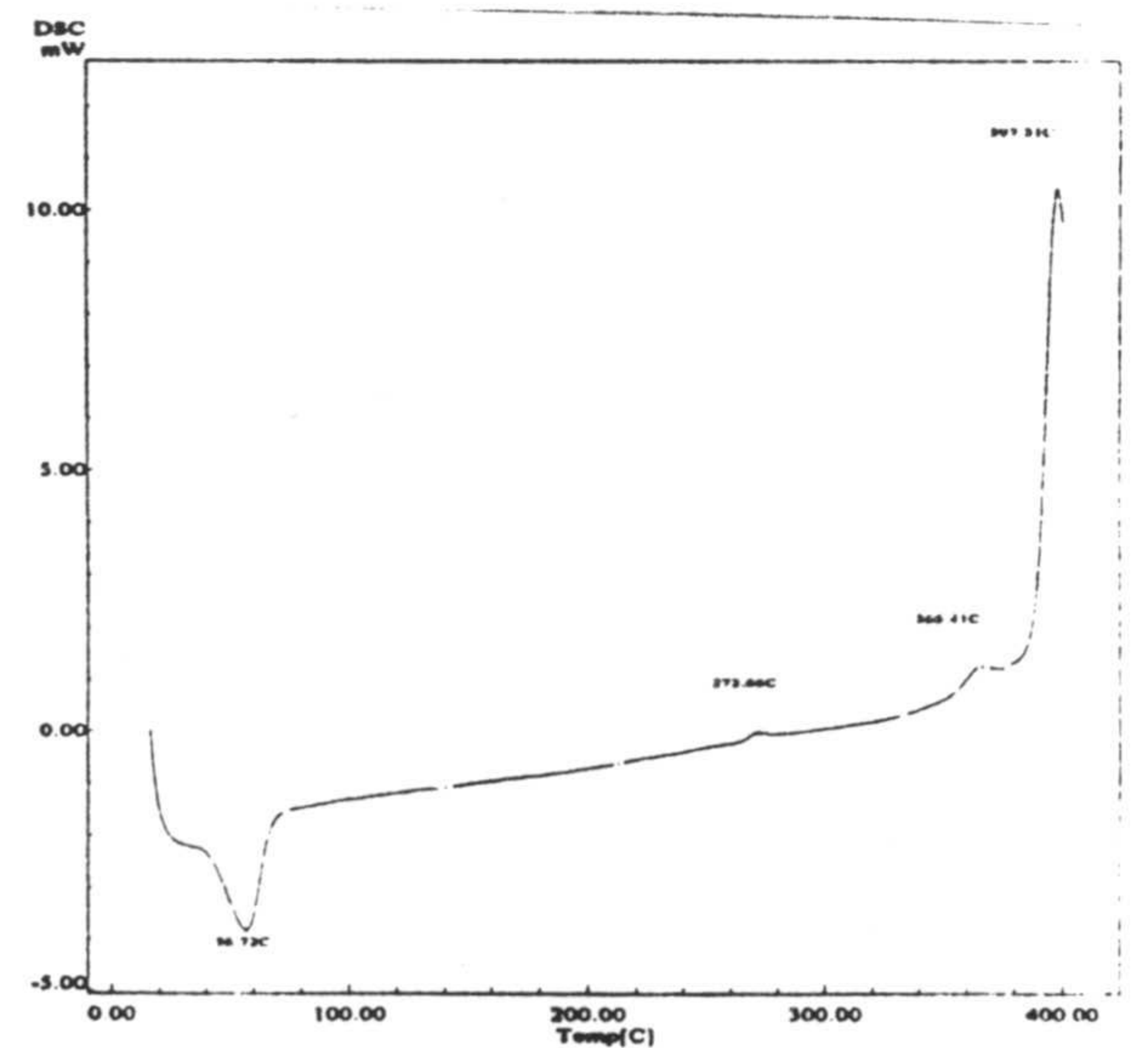
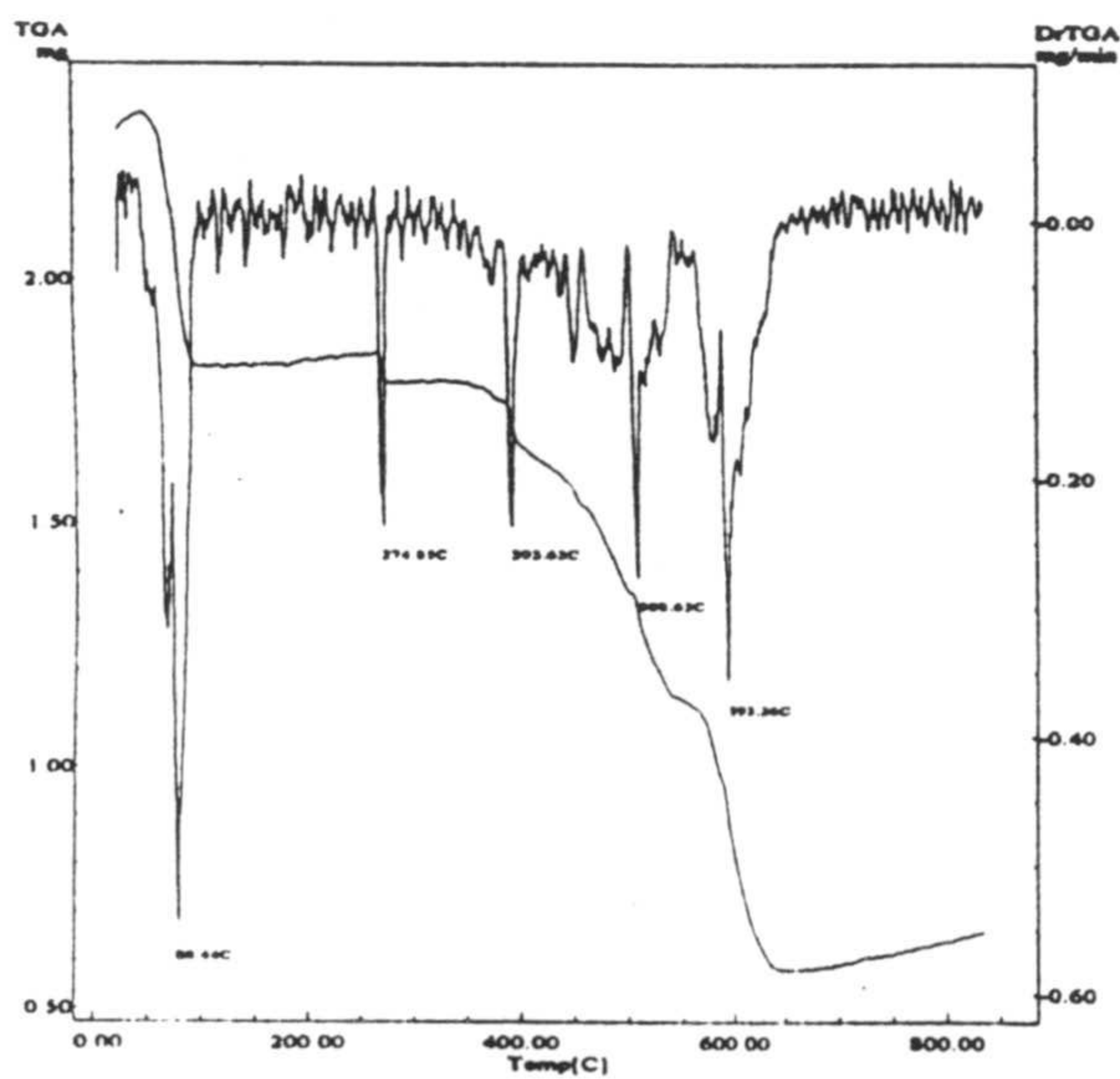


Fig.4.4 Diagramas TG/DTG y DSC de 5Zn



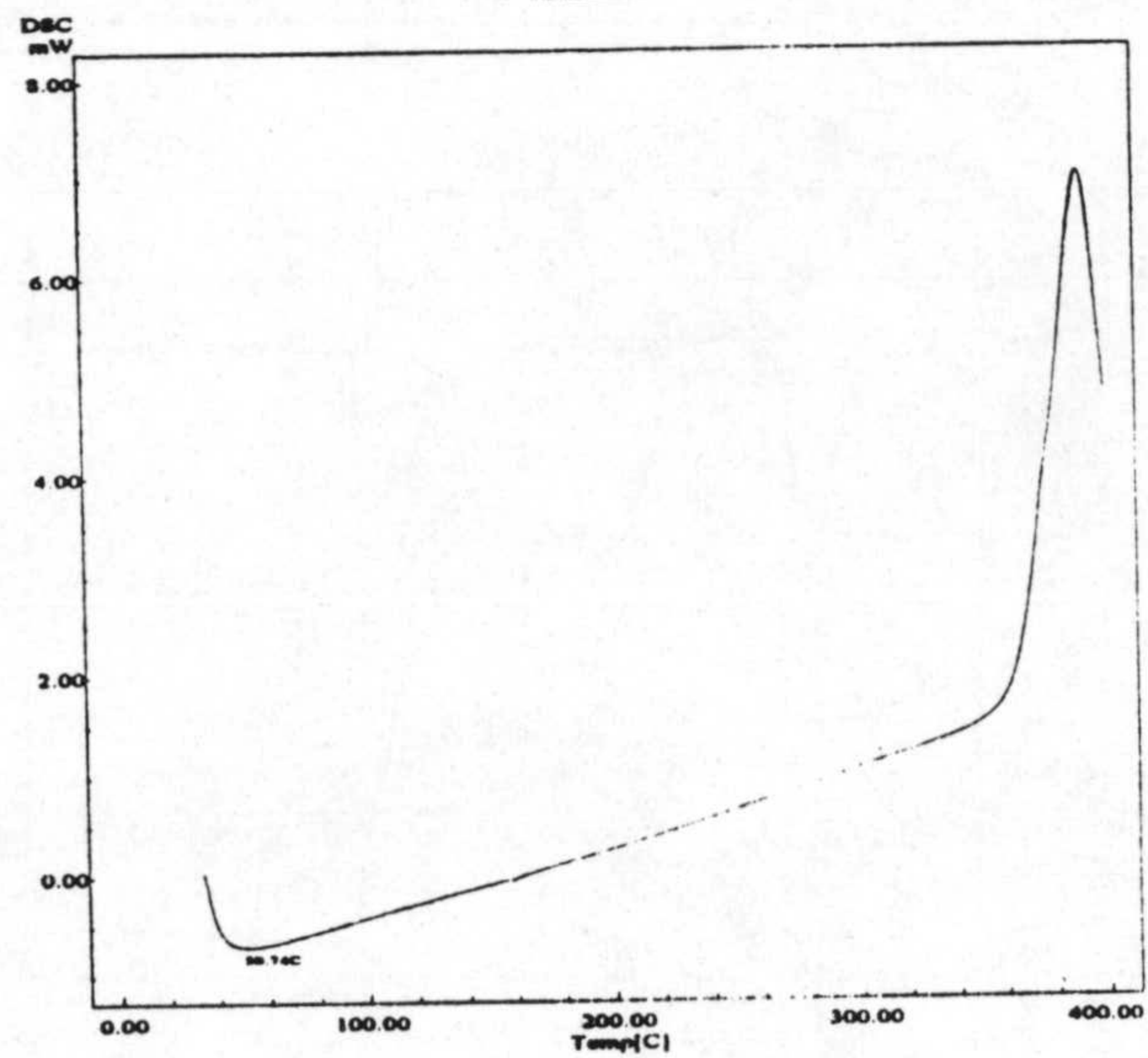
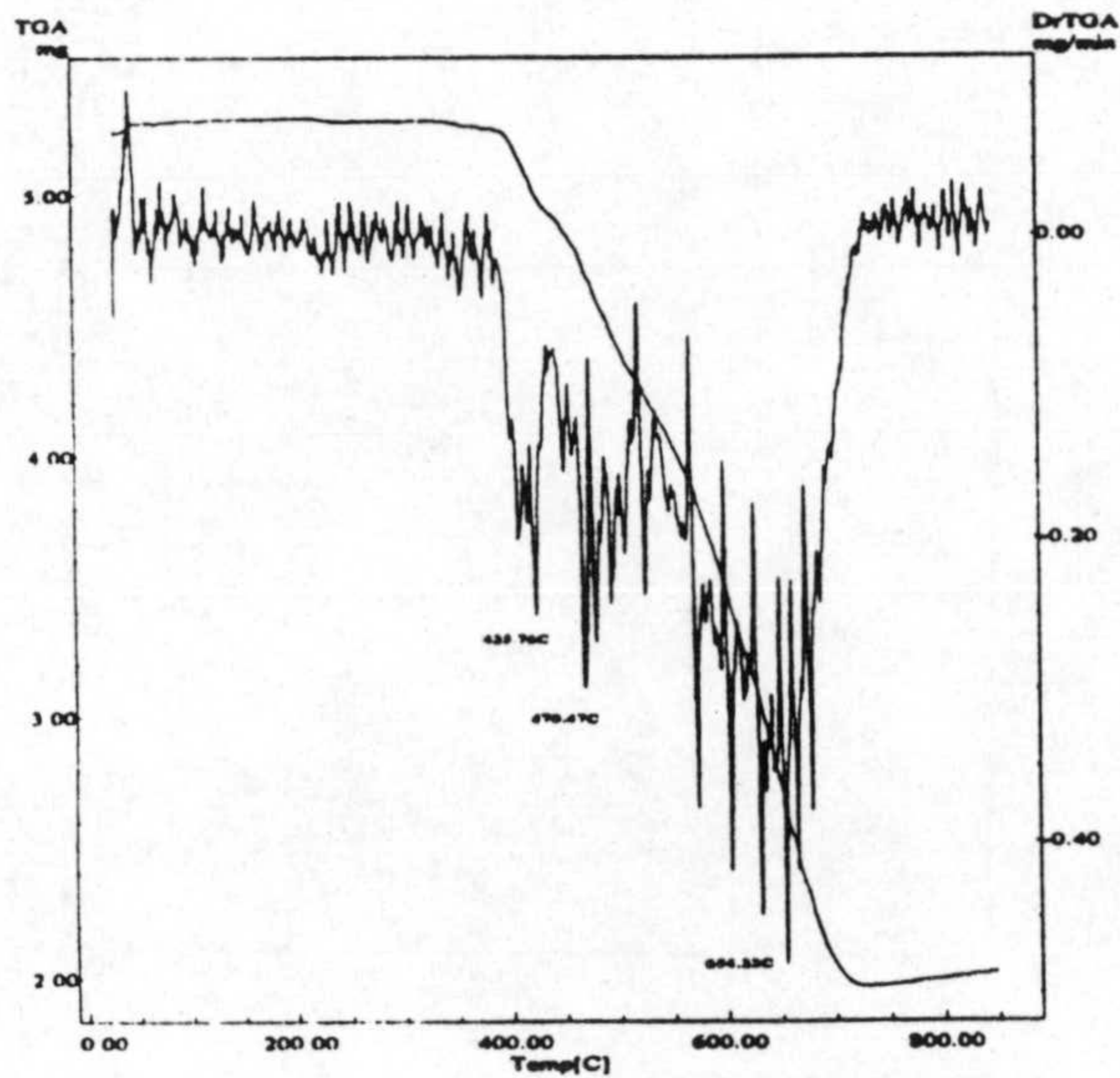


Fig 4.5 Diagramas TG/DTG y DSC de 5Cd

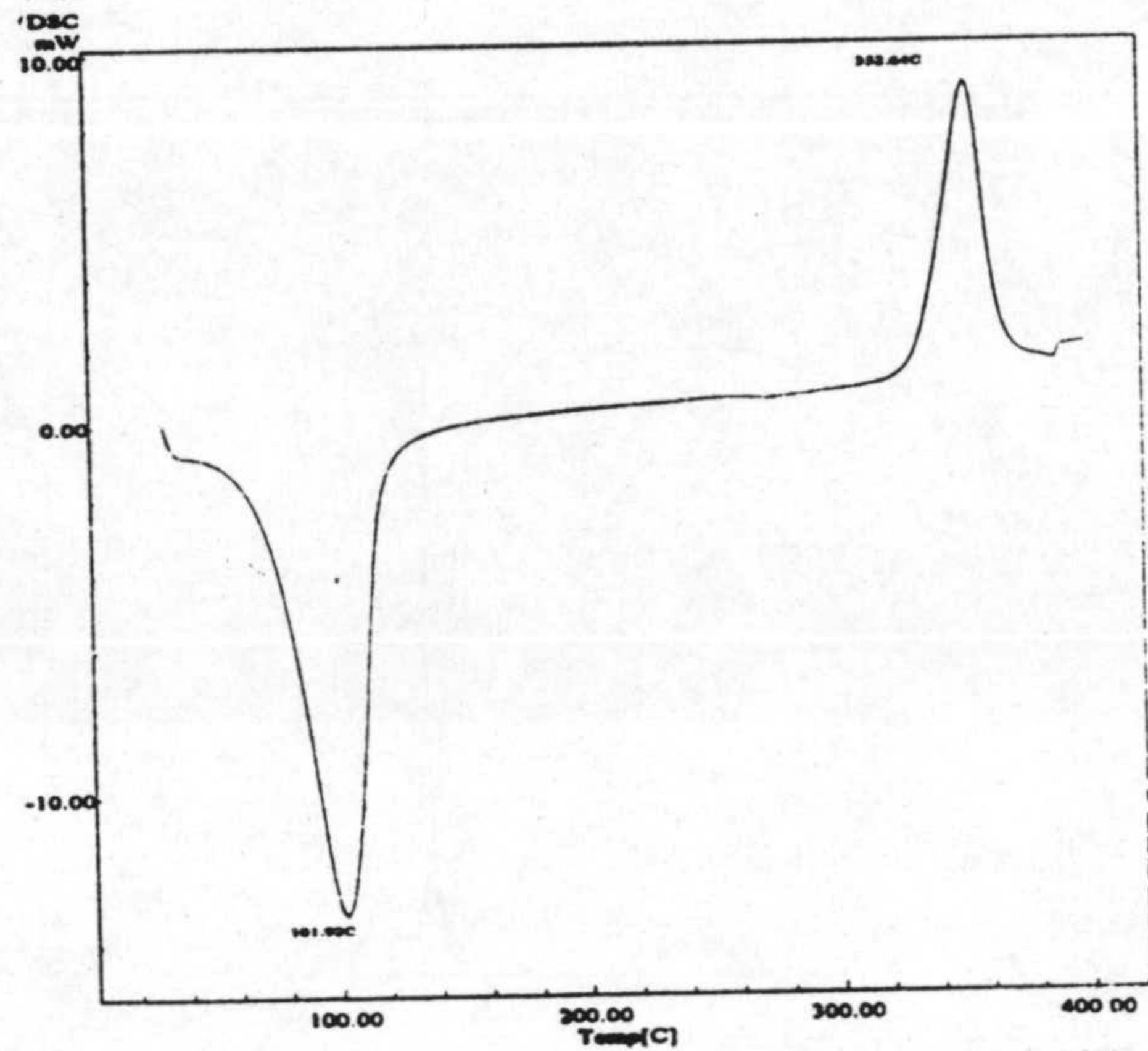
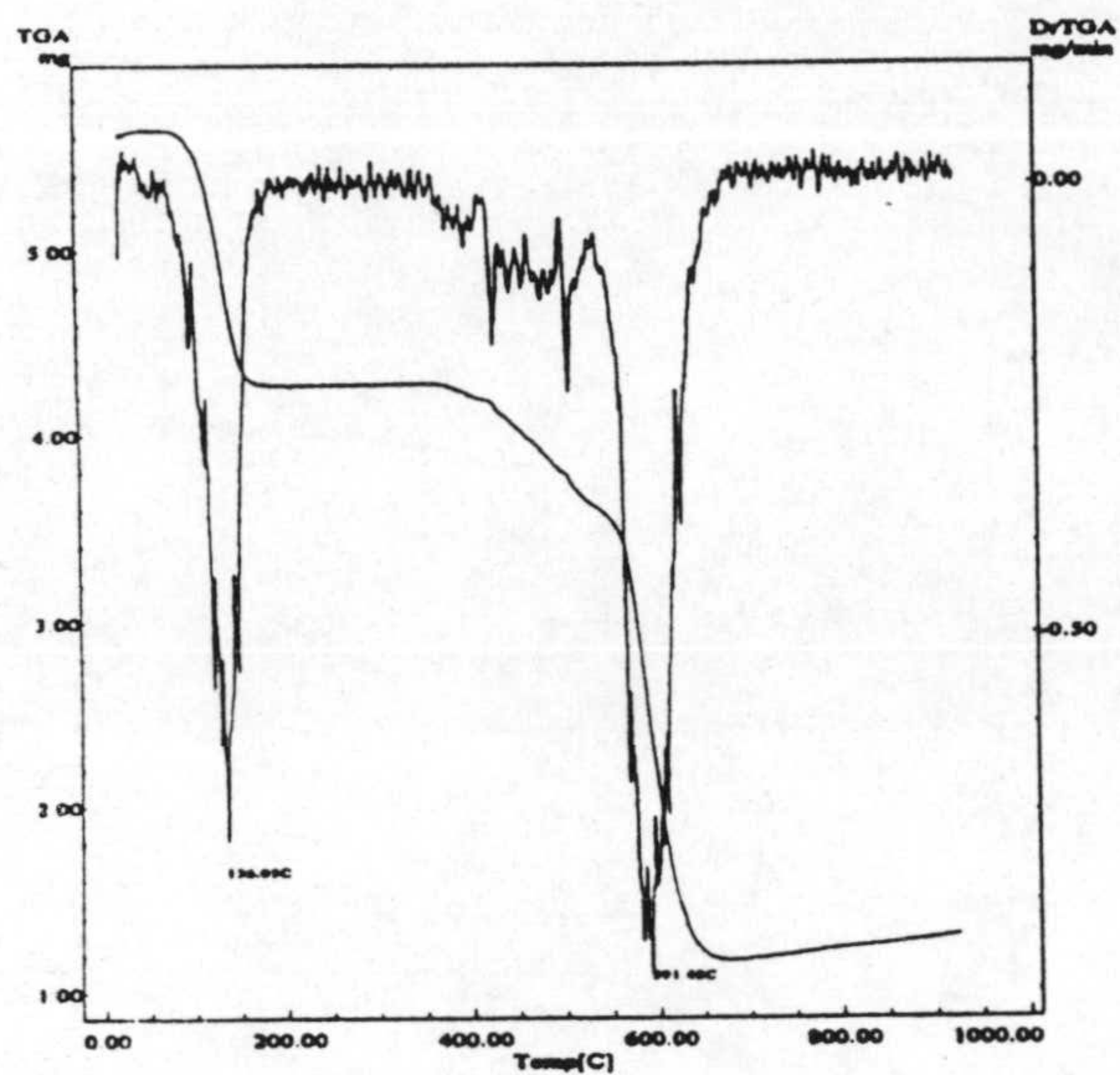


Fig 4.6 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Mn

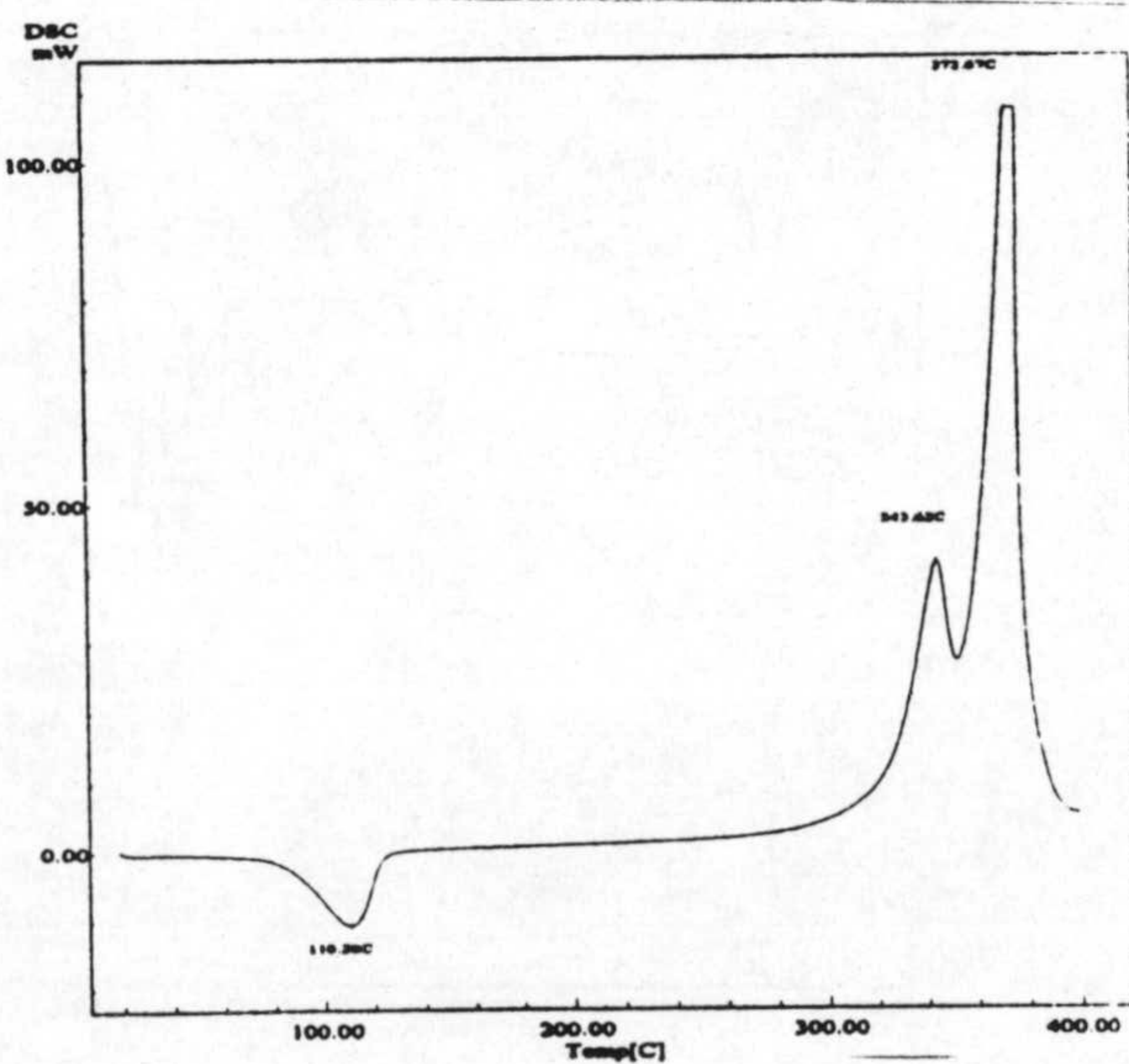
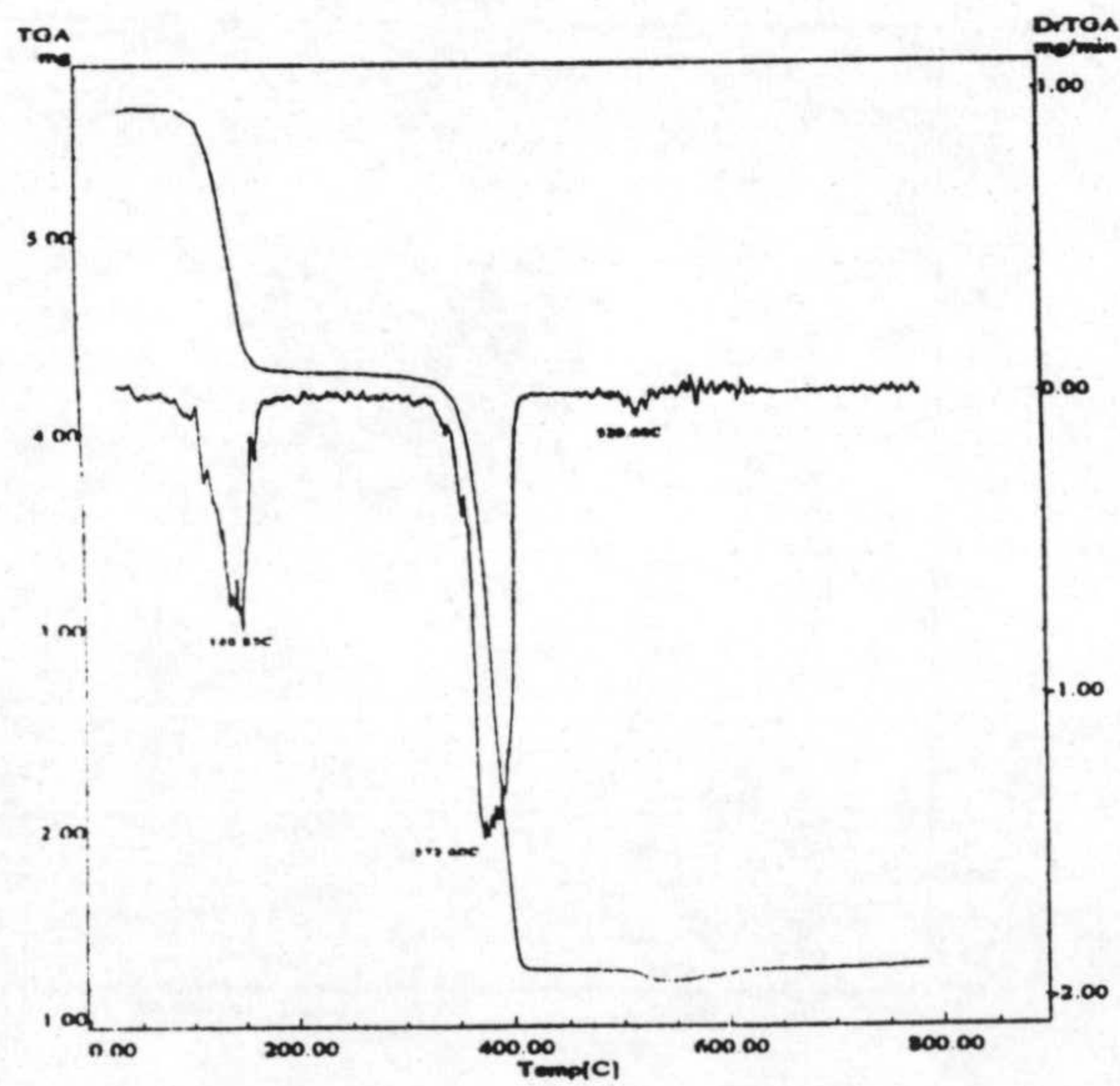


Fig.4.7 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Fe



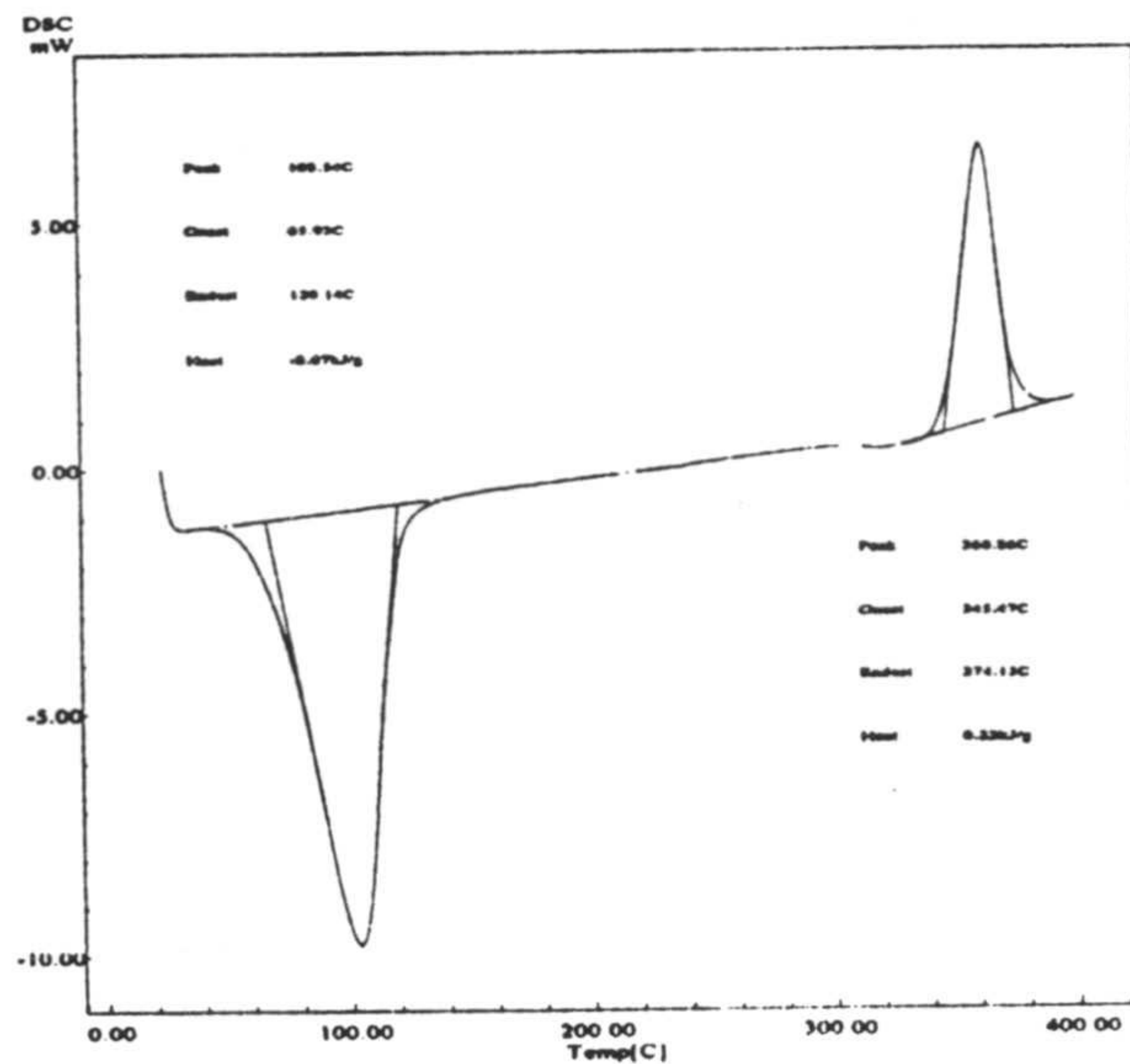
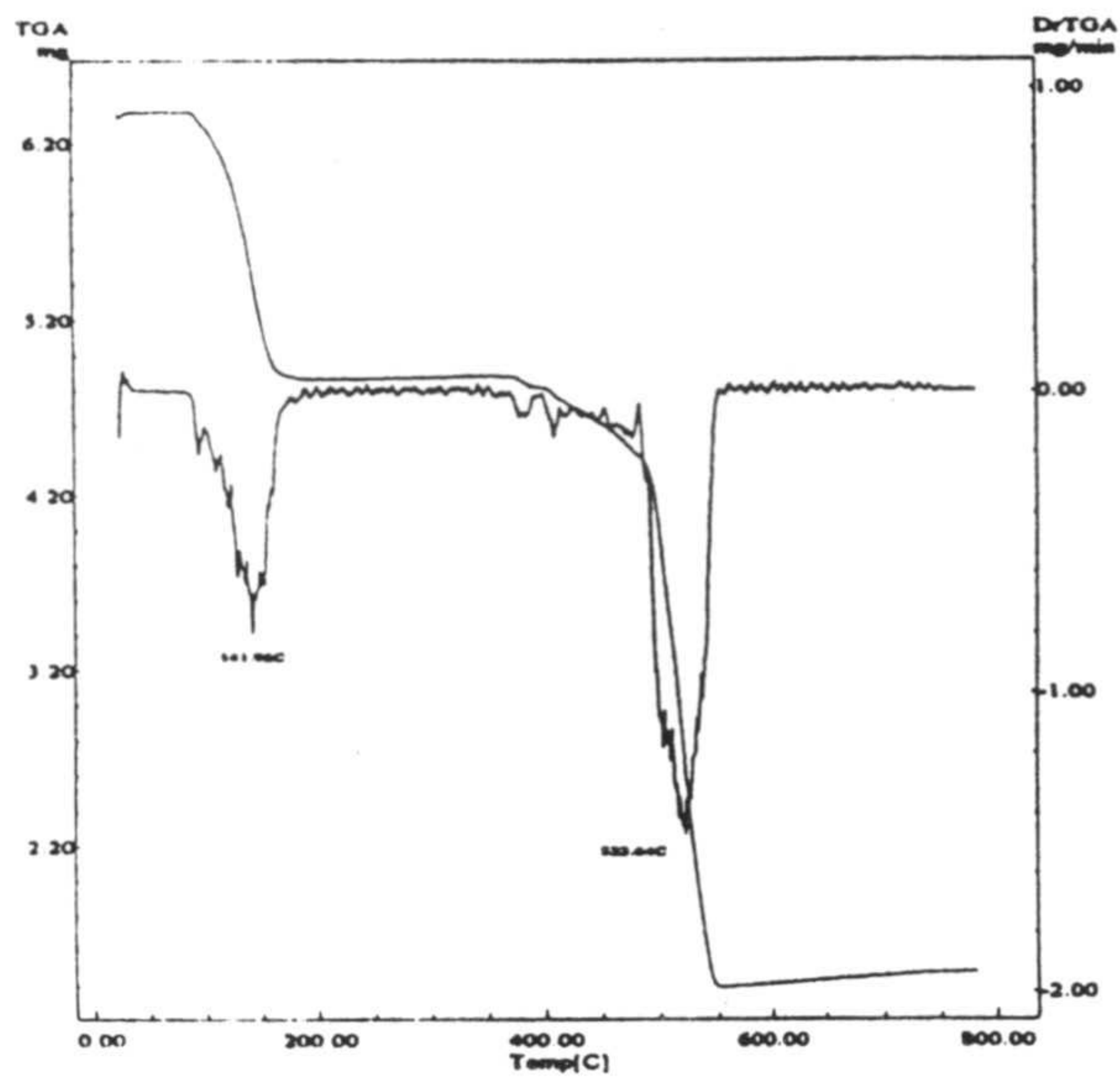


Fig 4.8 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Co

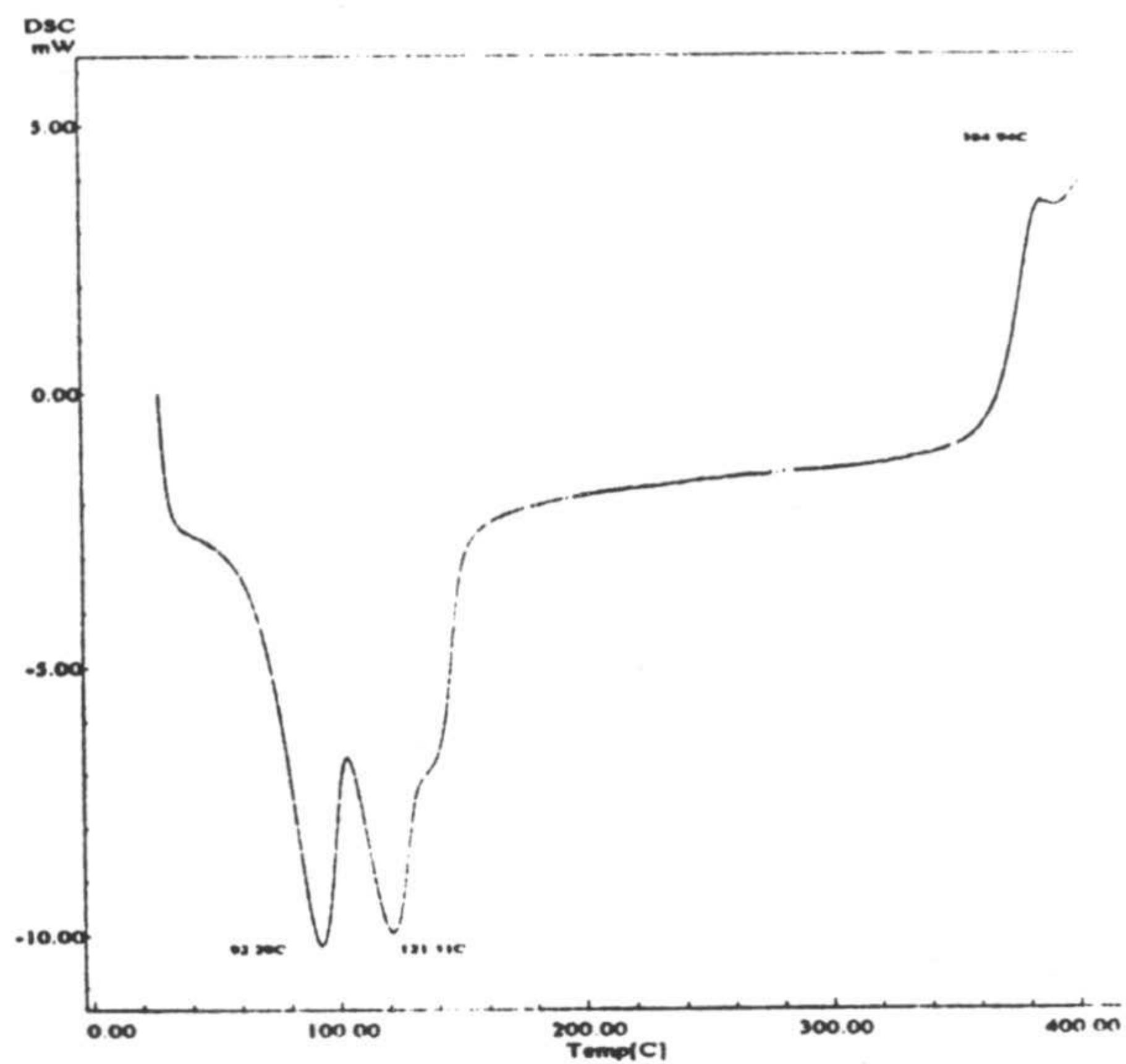
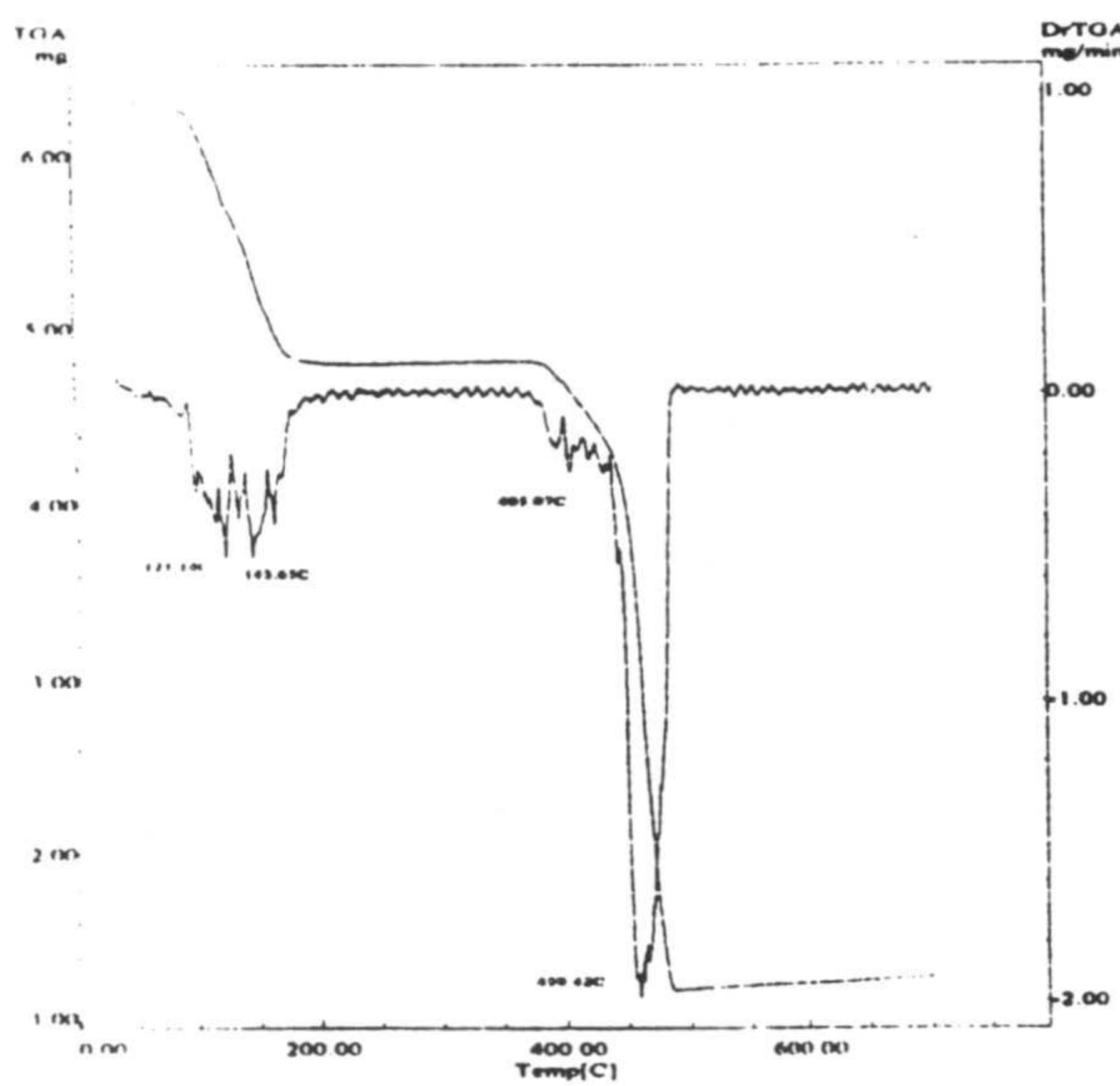


Fig 4.9 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Ni

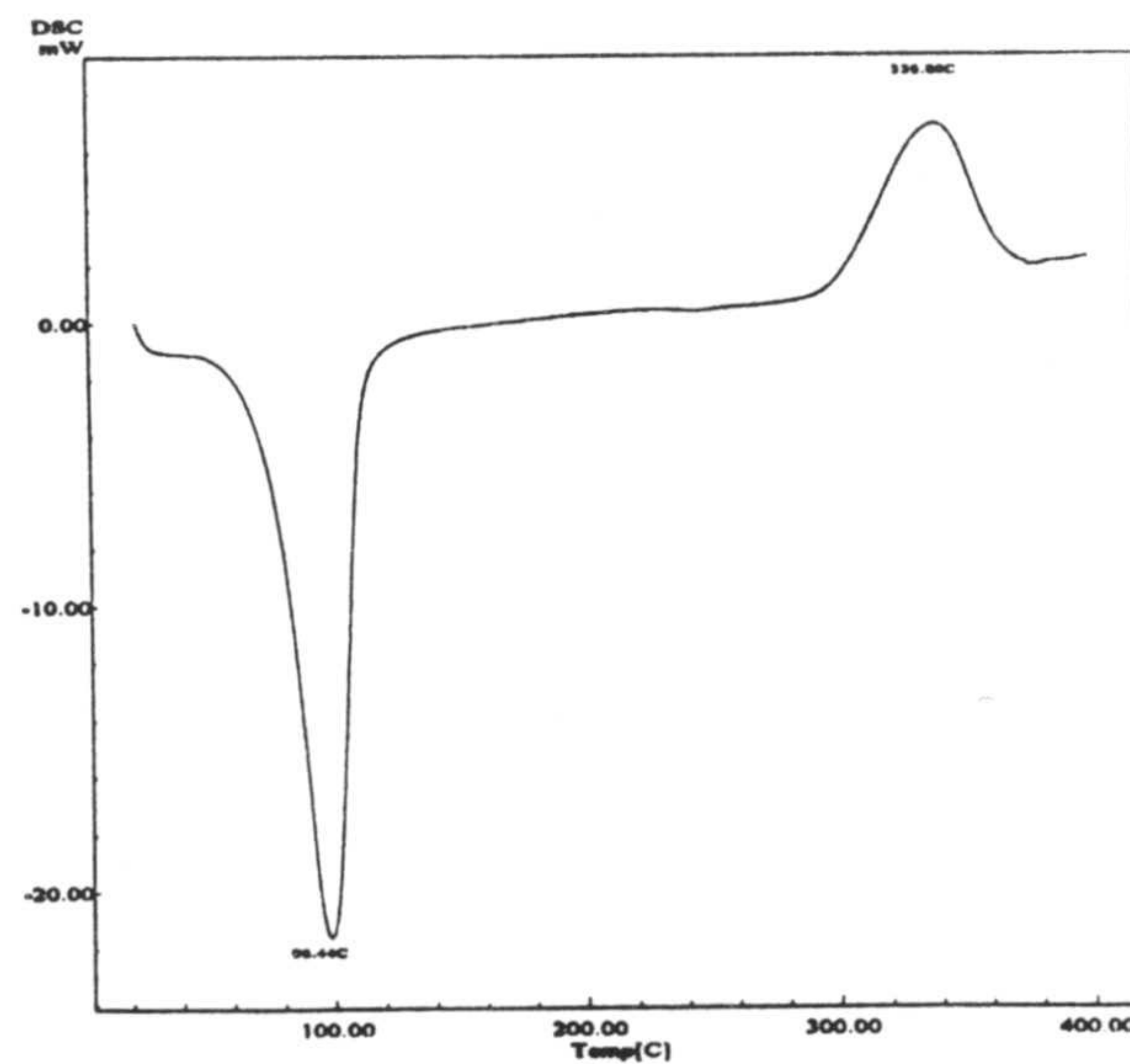
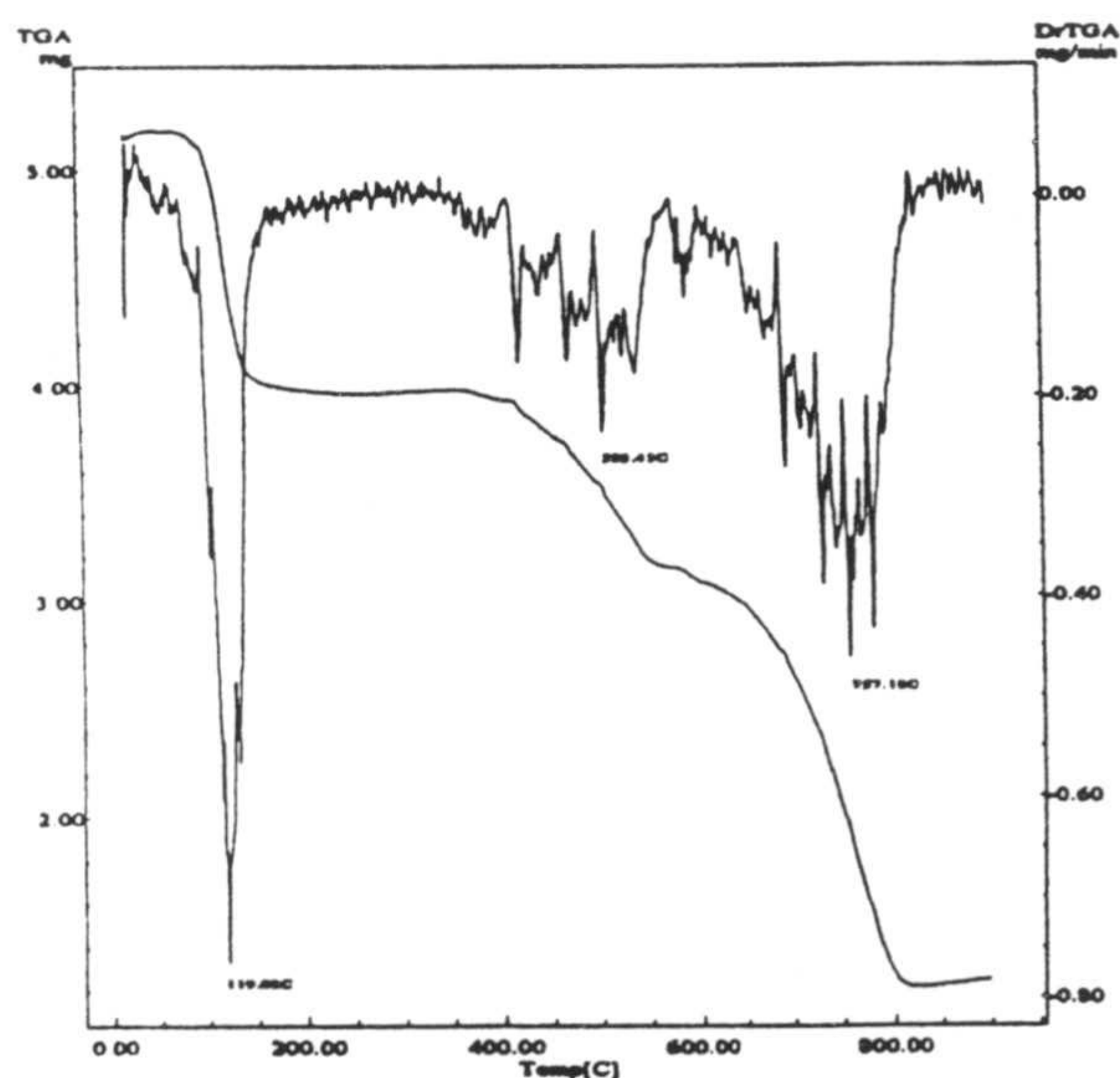


Fig.4.10 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Zn



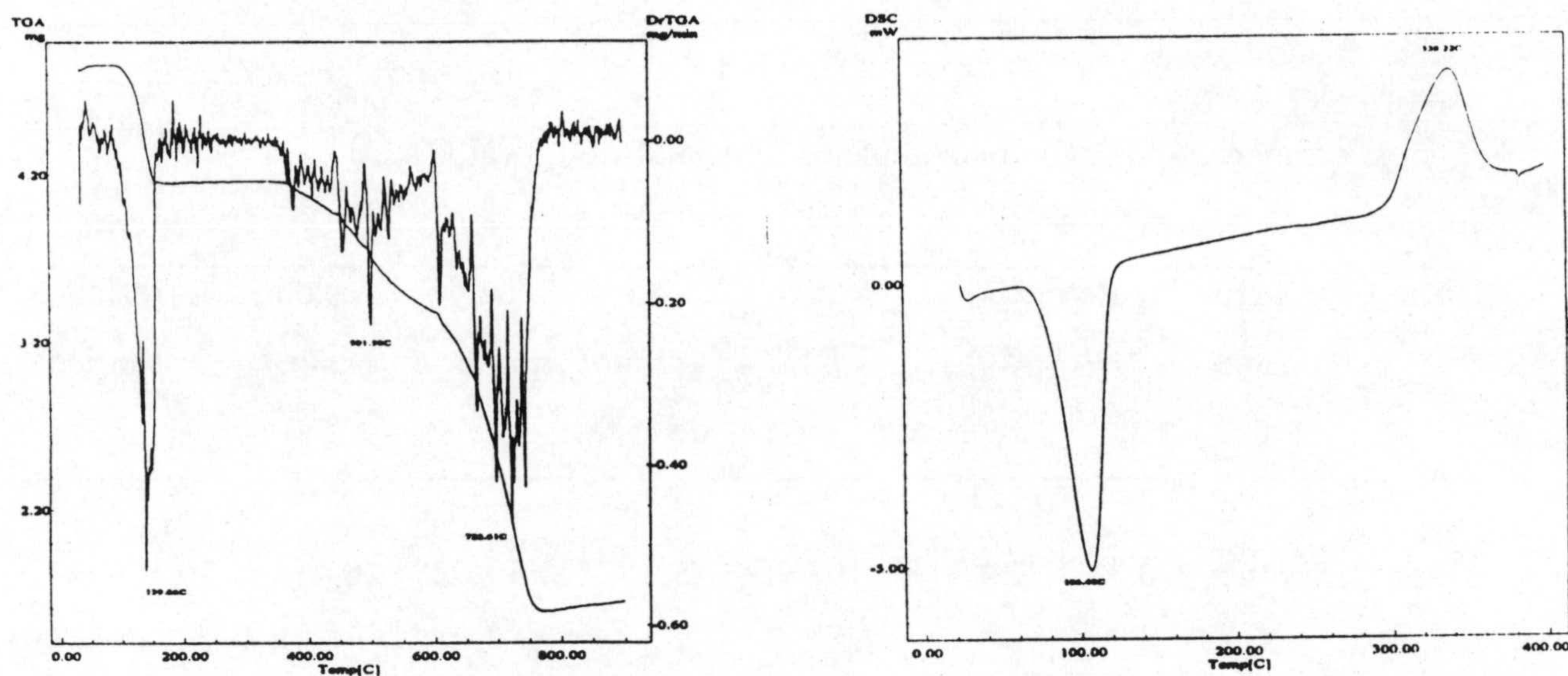


Fig 4.11 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Cd

El proceso tiene lugar en una sólo etapa bien definida excepto para el 7Ni en el cual se aprecia claramente la existencia de dos etapas en el diagrama DSC. En el caso del 5Zn, el agua está retenida muy débilmente, lo que se manifiesta en su rápida pérdida de cristalinidad, que ha impedido la toma de datos de difracción de rayos X. La integración del pico DSC de este diagrama da un valor muy bajo para la entalpía de deshidratación (42 kJ por mol de compuesto) probablemente debido a que, en el momento de realizar la experiencia, el compuesto ya estaba parcialmente deshidratado.

Los compuestos anhidros sufren la esperada descomposición pirolítica en el rango indicado en la tabla 4.1, en la que asimismo, se indican los valores del porcentaje de residuo obtenido y el teórico que cabría esperar según la naturaleza del residuo.



Tabla 4.1

Datos termoanalíticos para los complejos tipo  $M(XtpO)_2 \cdot 6(H_2O)$

donde  $XtpO^- = 7tpO^-$  ó  $5tpO^-$ .

Comp.	Rango deshid (°C)	Perdida de Peso(%) exp.	Perdida de teórica	Pico DSC (°C)	$\Delta H$ (kJ/mol de $H_2O$ )	Rango pirólisis (°C)	residuo exp. (%)	residuo teórico (%)
<b>7Mn</b>	80-165	24,3	24,9	101,9	45,5	350-625	20,4	20,5(MnO <sub>2</sub> ) 18,9(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>7Fe</b>	60-160	23,5	24,9	110,3	46,3	325-425	21,3	18,4 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>7Co</b>	80-170	23,6	24,7	103,5	48,8	350-575	21,9	19,0(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
<b>7Ni</b>	65-180	23,8	24,8	92,2 121,4	46,5	370-500	19,2	17,0(NiO)
<b>7Zn</b>	50-150	23,3	24,4	98,4	47,2	350-825	23,4	18,0(ZnO) 28,2(ZnCO <sub>3</sub> )
<b>7Cd</b>	80-180	14,3	15,8	106,5	47,7	350-800	32,34	28,2(CdO) 38,0(CdCO <sub>3</sub> )
<b>5Mn</b>	65-150	24,5	24,9	77,7	45,5	375-575	18,4	20,5(MnO <sub>2</sub> ) 18,9(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>5Co</b>	50-150	24,1	24,1	92,2	45,1	300-575	16,9	18,1(Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
<b>5Ni</b>	60-160	25,2	24,7	100,6	45,1	400-575	17,6	17,1(NiO)
<b>5Zn</b>	70-100	22,5	24,4	56,7	(*)	275-650	24,0	18,4(ZnO) 28,7(ZnCO <sub>3</sub> )
<b>5Cd</b>	—	—	—	—	—	350-725	36,6	33,6(CdO)

(\*) ver texto



## 4.2.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos que tienen como ligando el  $5tpO^-$  son muy parecidos entre sí (figuras 4.12 a 4.16), mostrando (excepto el **5Cd**) una banda muy ancha centrada sobre  $3400\text{ cm}^{-1}$  debida a  $\nu(O-H)$  del agua, estando la banda asignable a  $\nu(C=O)$  (situada a  $1629\text{ cm}^{-1}$ ), desplazada a menores valores del número de onda respecto al ligando libre (apartado 3.23), que es lo que cabe esperar de la actuación del ligando en forma aniónica.

Es un hecho reseñable que los espectros de los complejos **5Mn** y **5Co** sean tan parecidos a pesar de que los datos de difracción de rayos X (ver apartado 4.2.5 y 4.2.6) muestran que el anión  $5tpO^-$  se encuentra coordinado al metal en el caso del compuesto **5Co** y no lo está en el caso del **5Mn**.

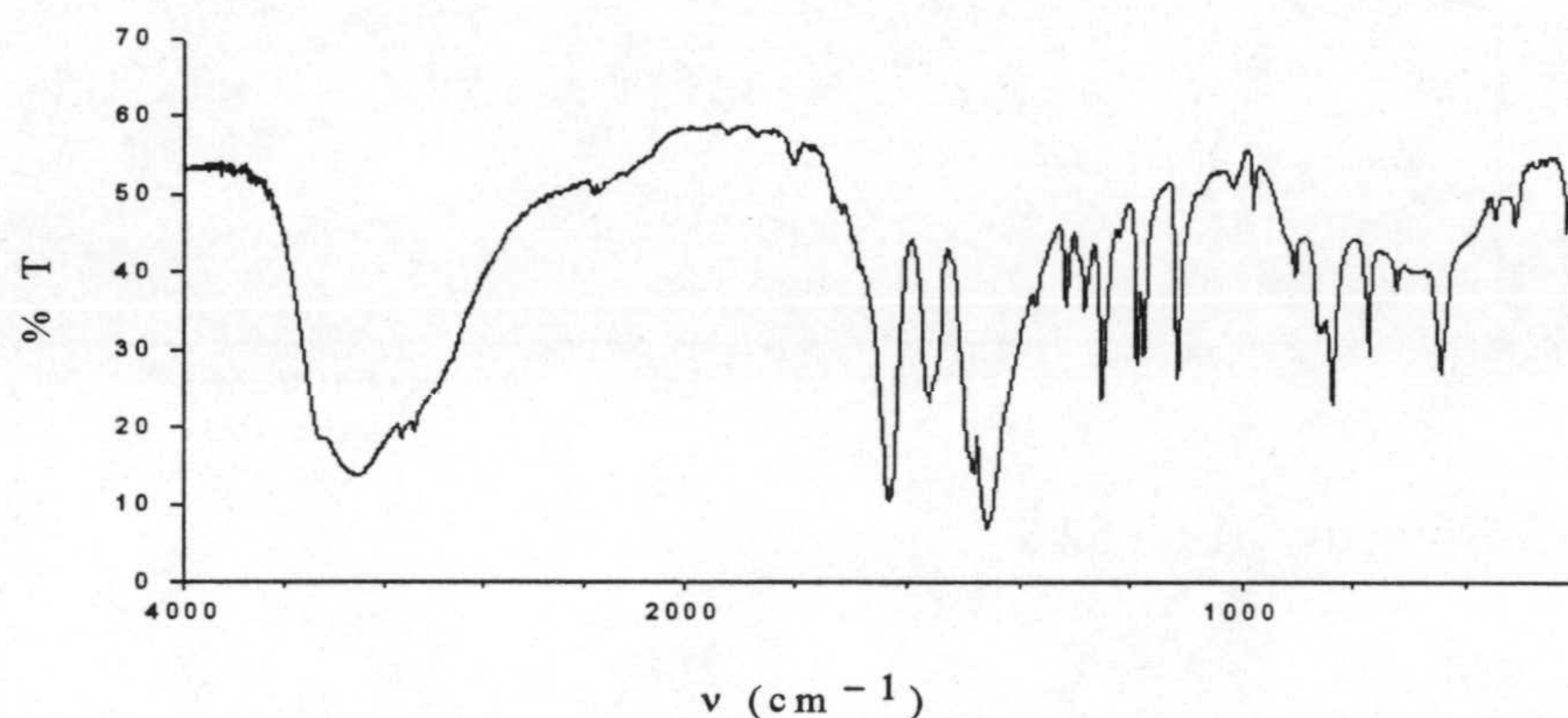


Fig. 4.12 Espectro IR de **5Mn**

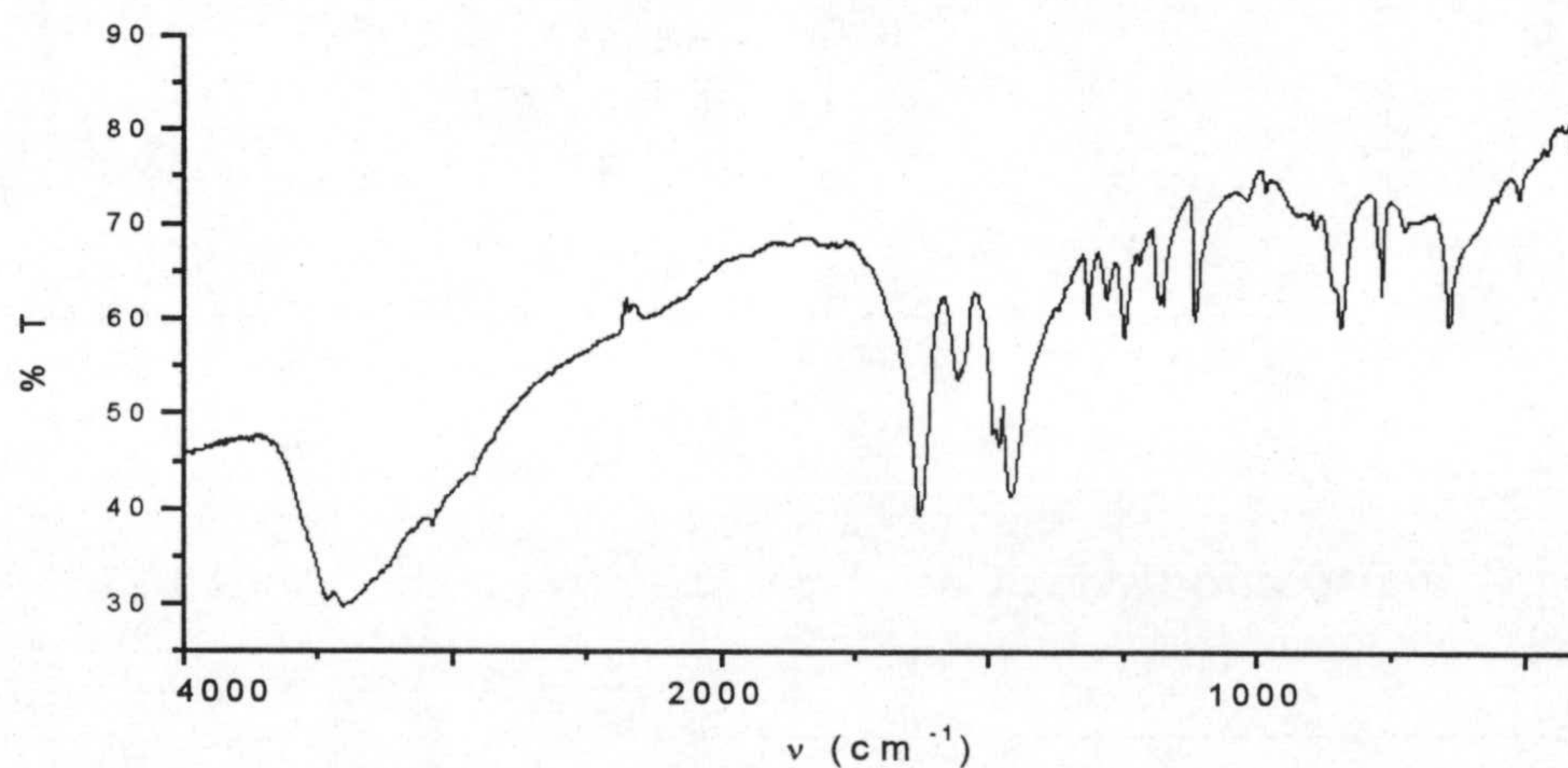


Fig. 4.13 Espectro IR de **5Co**



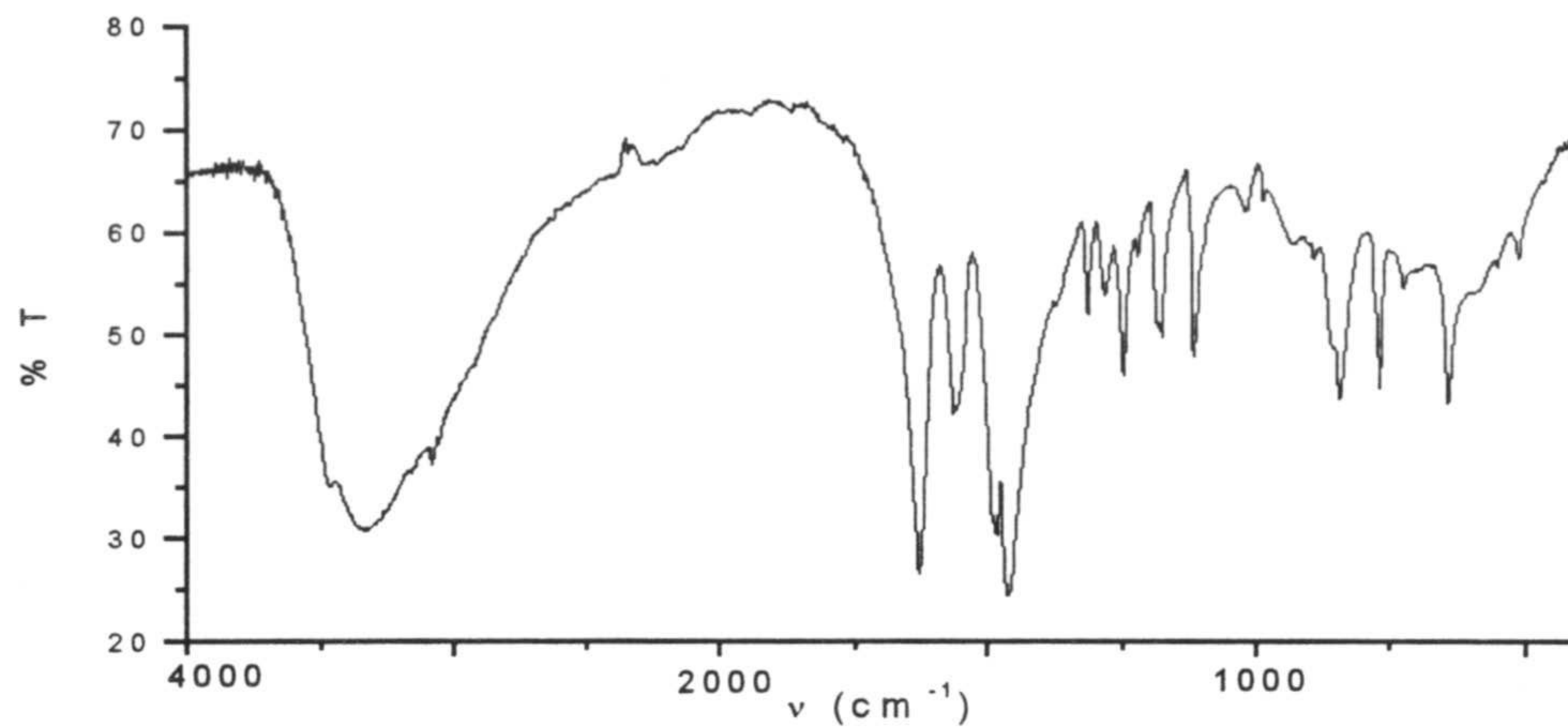


Fig. 4.14 Espectro IR de 5Ni

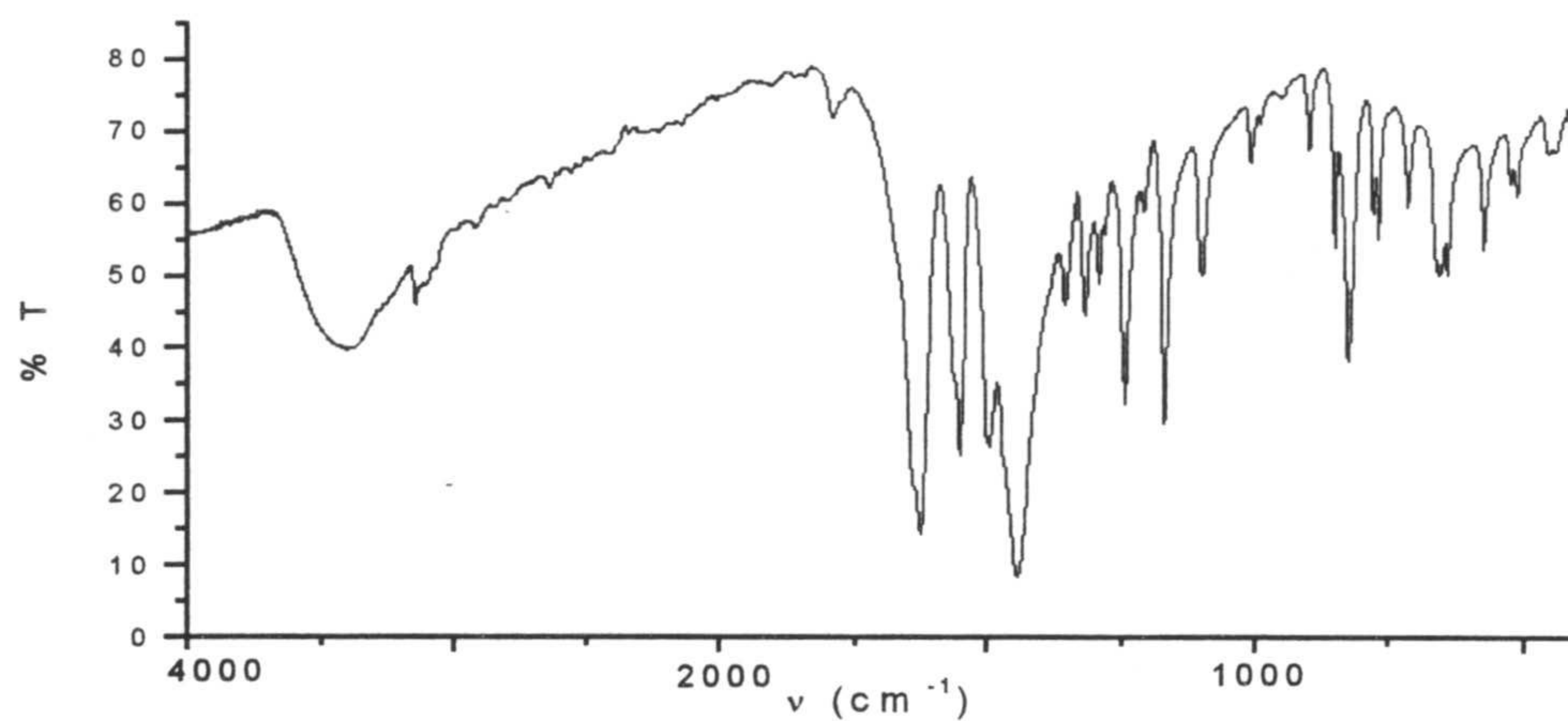


Fig. 5.15 Espectro IR de 5Zn

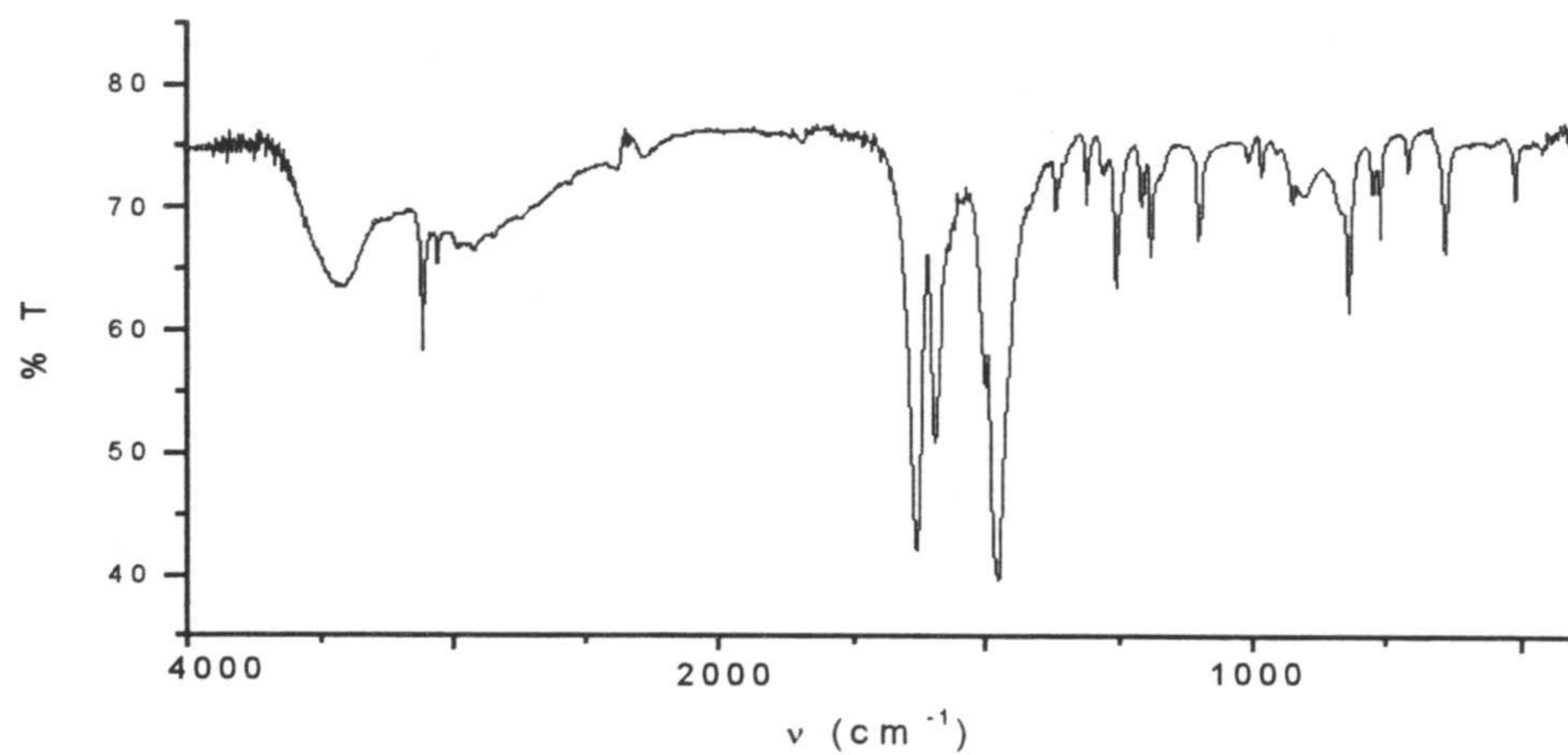


Fig. 4.16 Espectro IR de 5Cd



La situación es muy parecida en los compuestos que contienen  $7tpO^-$  (figuras 4.17 a 4.22); todos los espectros son muy similares entre sí, con el esperado desplazamiento batocrómico de la banda asignada a  $\nu(C=O)$  que aparece a 1625-1630  $cm^{-1}$  y la desaparición de las bandas debidas a  $\nu(N-H)$ . Las bandas debidas a  $\nu(H_2O)$  aparecen en el espectro de  $7Cd$  algo mejor definidas que en el resto de los compuestos.

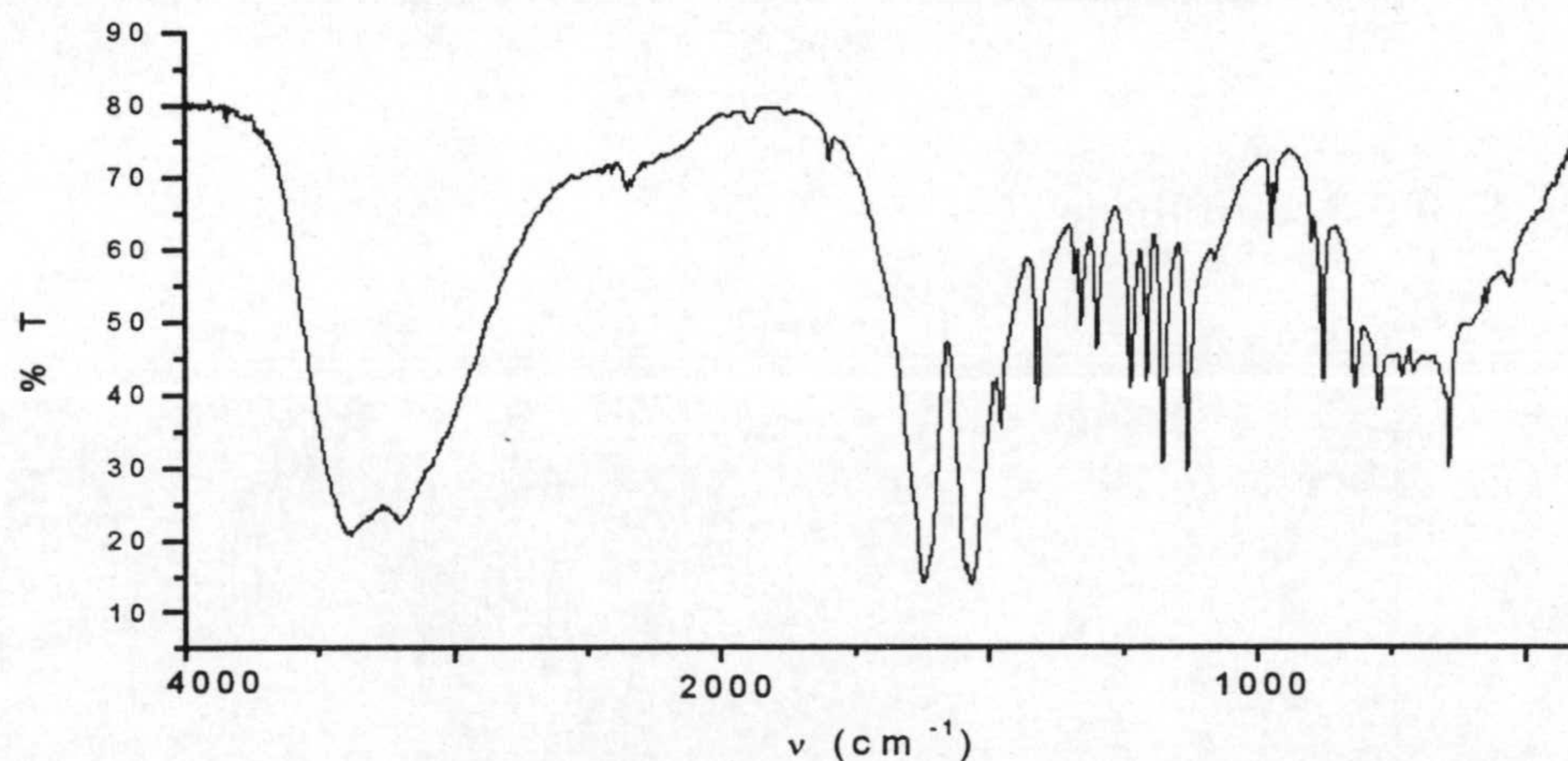
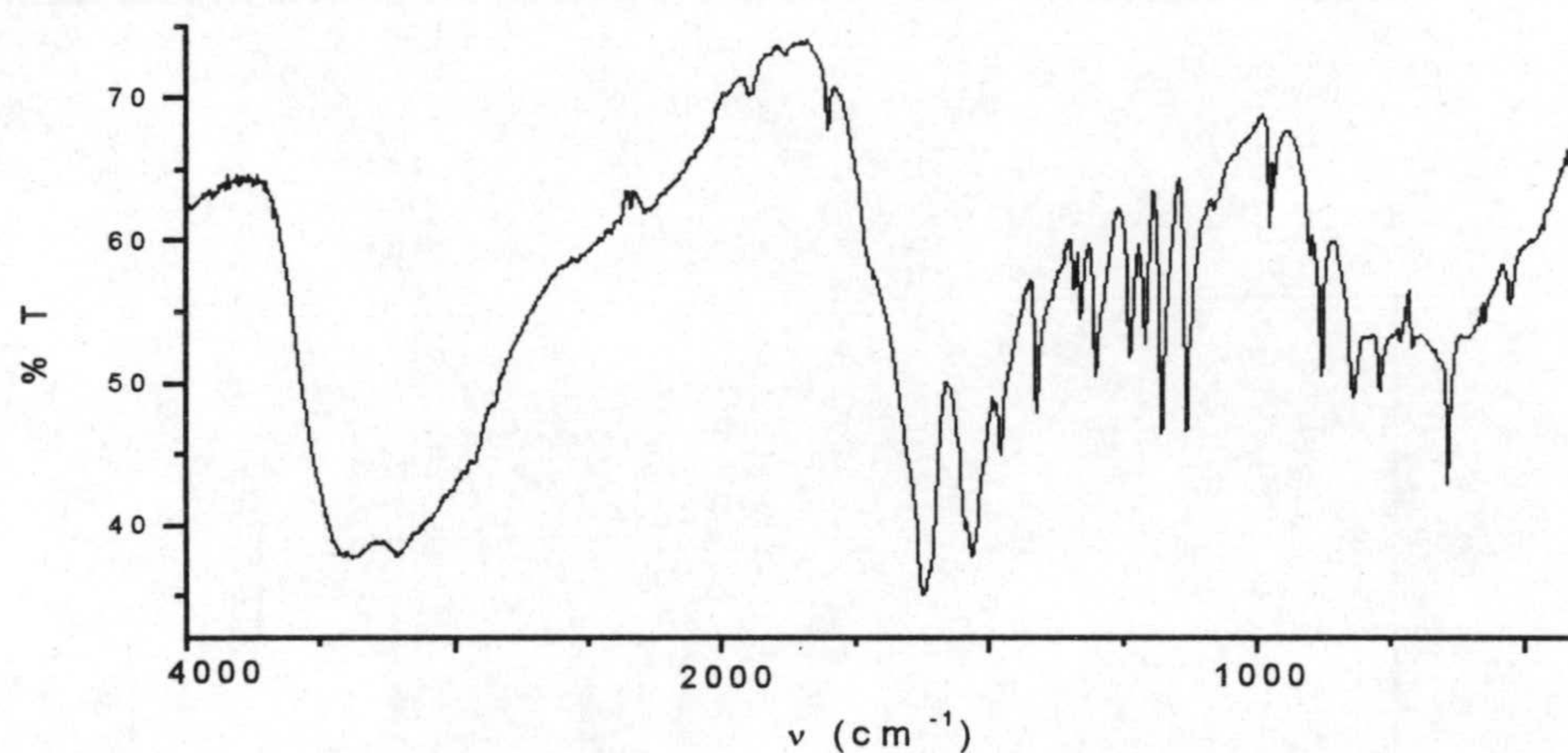


Fig. 4.17 Espectro IR de  $7Mn$



4.18 Espectro IR de  $7Fe$



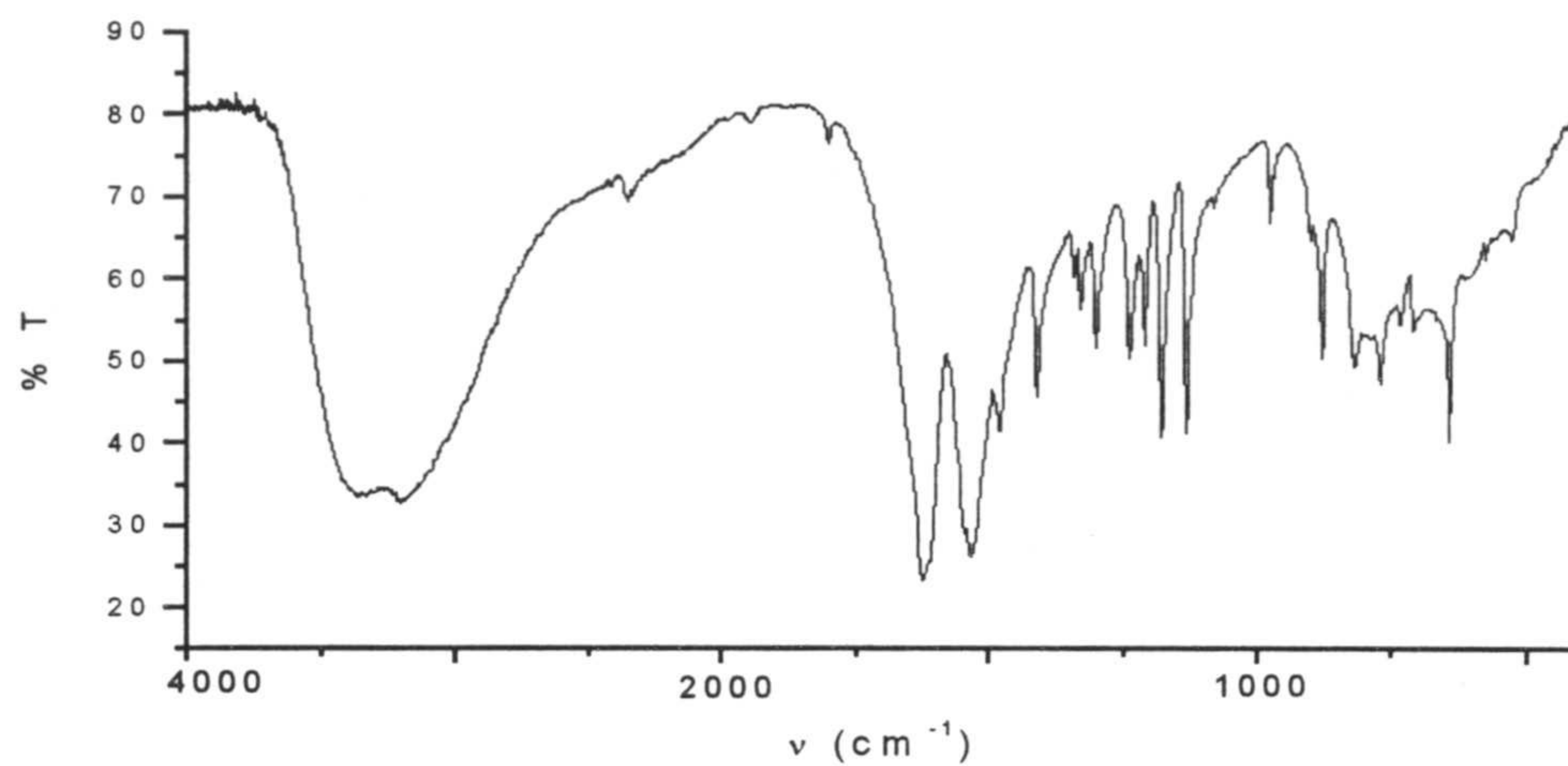


Fig. 4.19 Espectro IR de  $7\text{Co}$

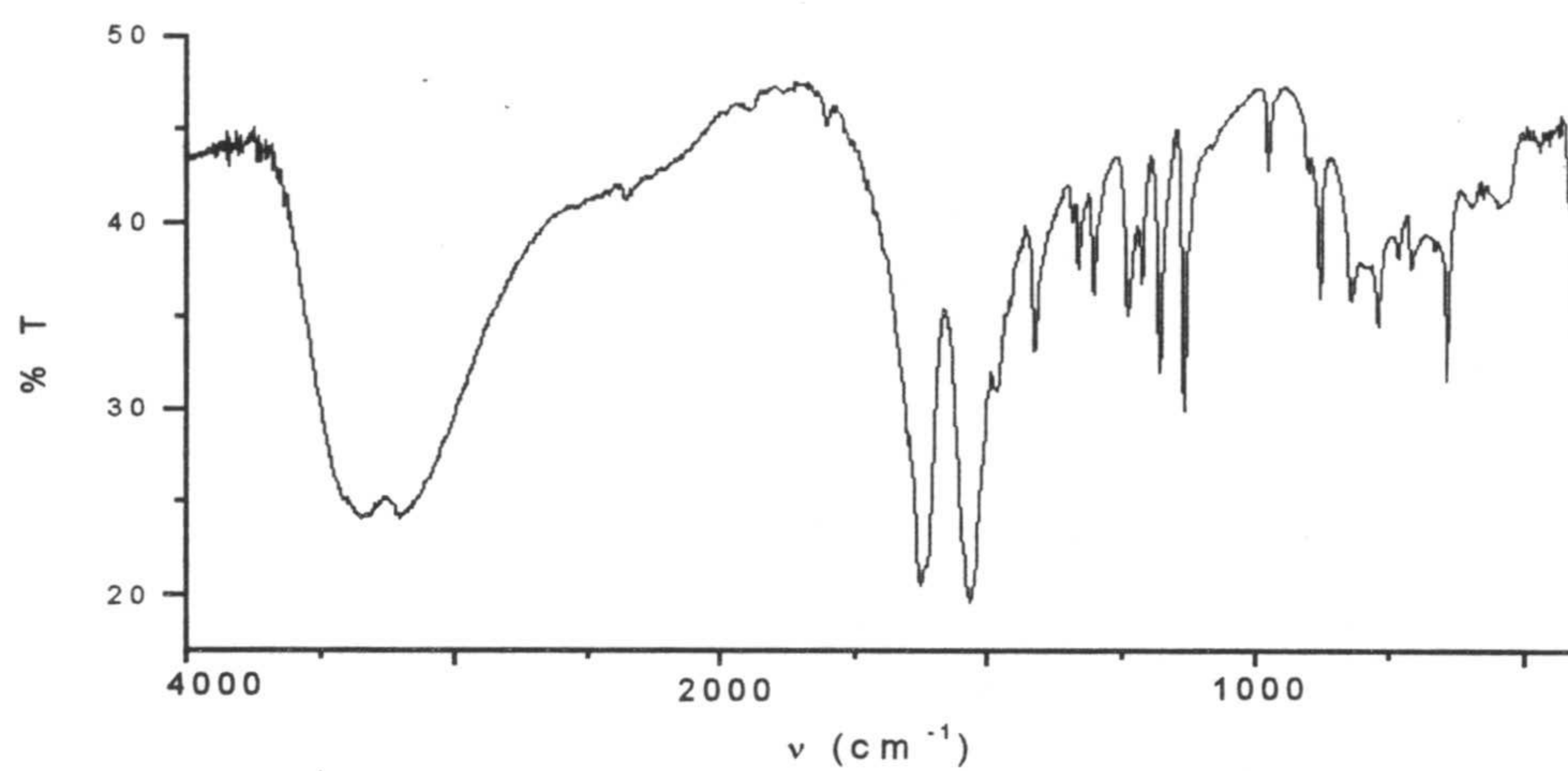


Fig. 4.20 Espectro IR de  $7\text{Ni}$

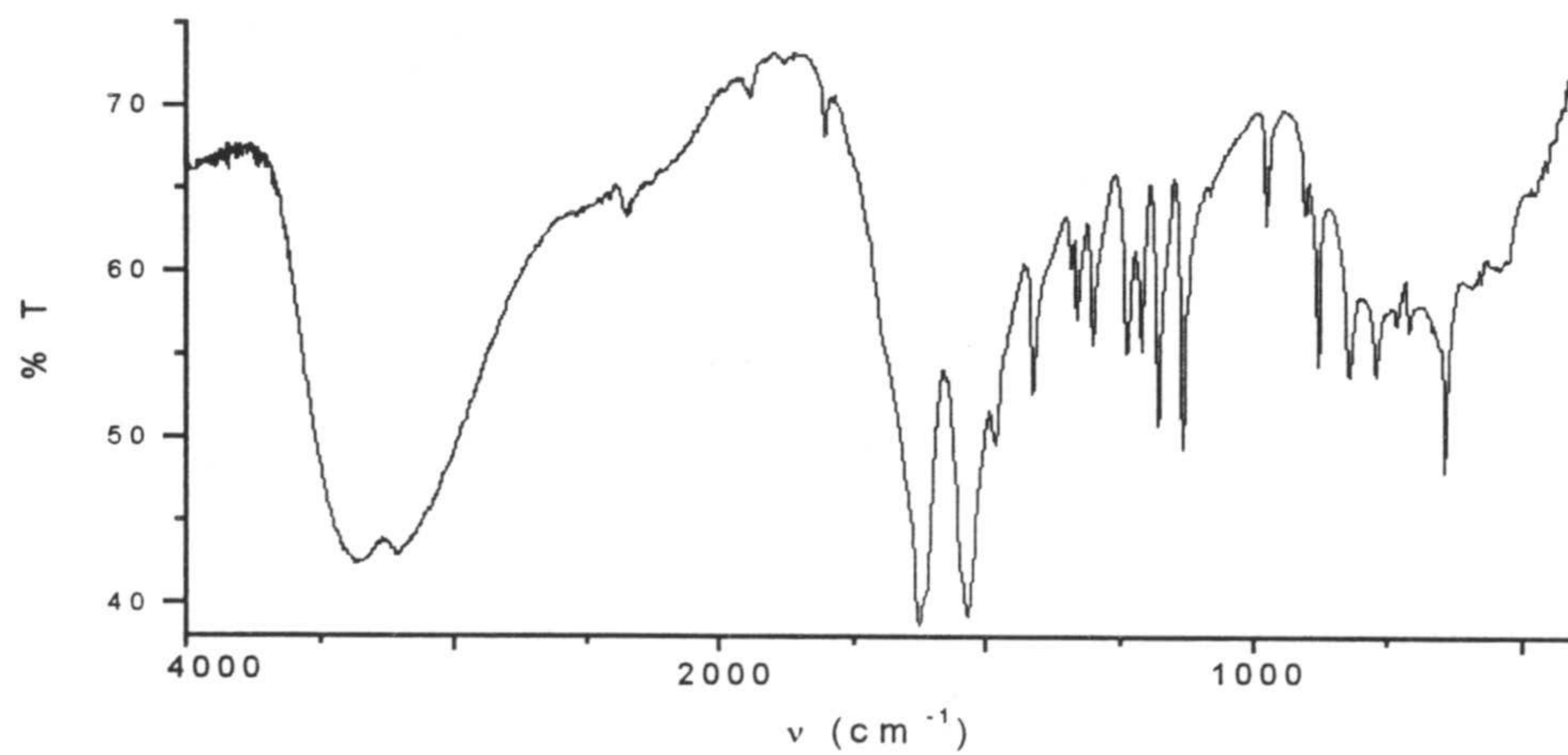


Fig. 4.21 Espectro IR de  $7\text{Zn}$



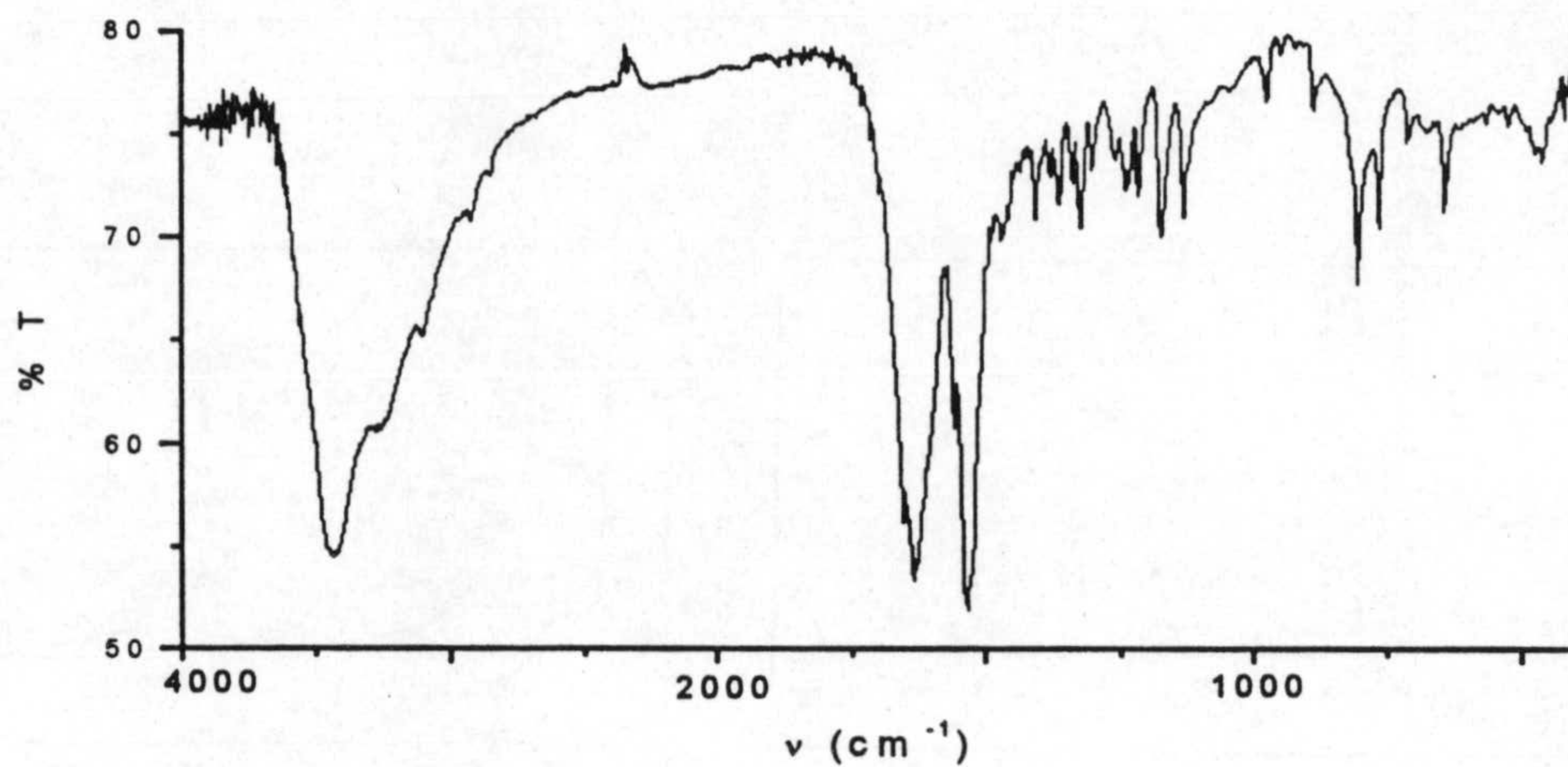


Fig. 4.22 Espectro IR de 7Cd

### 4.2.3 Espectros electrónicos

En las figuras 4.23 y 4.24 se han recogido los espectros de reflectancia difusa de los complejos, los cuales son típicos de especies octaédricas. En la tabla 4.2 se indican los datos extraídos a partir de los mismos.

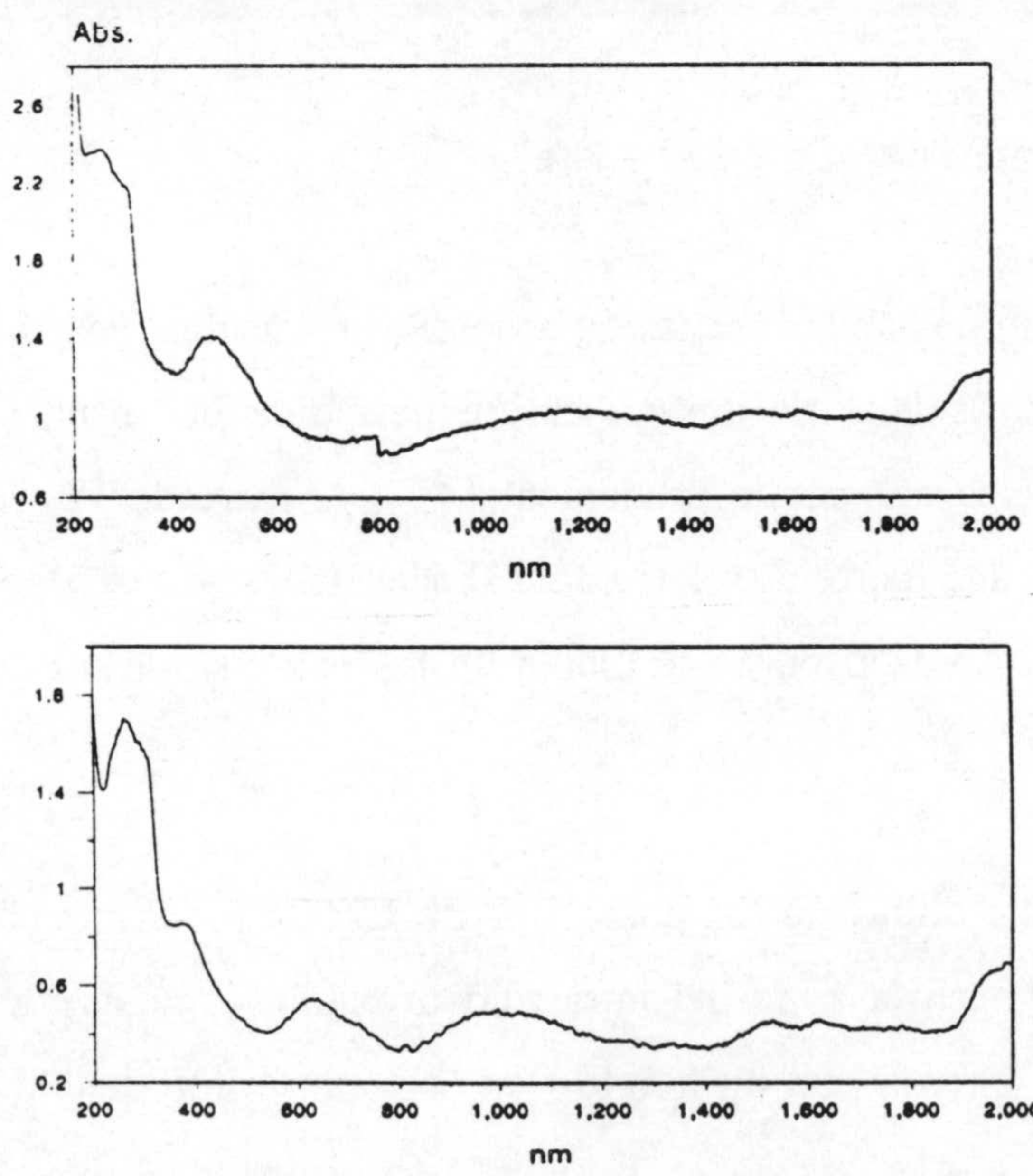


Fig. 4.23 Espectros electrónicos de 5Co y 5Ni



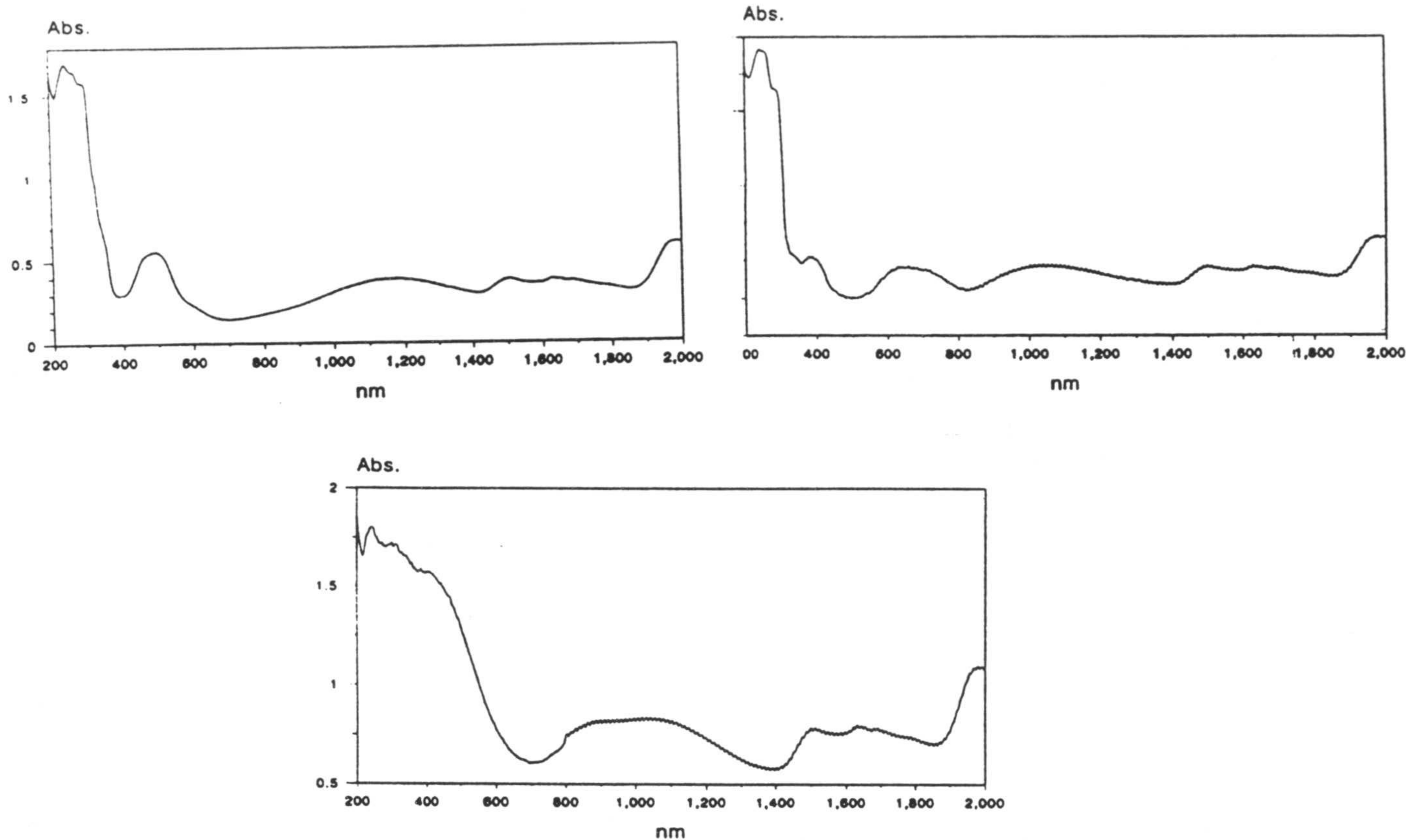


Fig. 4.24 Espectros electrónicos de  $7\text{Co}$  y  $7\text{Ni}$  y  $7\text{Fe}$

El espectro del  $7\text{Fe}$  muestra dos bandas anchas de absorción solapadas. Para una configuración  $d^6$  de alto espín, hay solamente una transición permitida por espín: la originada por la transición electrónica del estado fundamental  ${}^5T_{2g}$  al excitado  ${}^5E_g$ . La aparición de dos bandas se atribuye a la fuerte distorsión Jahn-Teller del estado excitado. En este caso el valor de  $\Delta_o$  se ha tomado como la media de las energías de las dos transiciones.

Los espectros de reflectancia difusa de los complejos de  $\text{Co(II)}$  (configuración  $d^7$ ) muestran una banda muy ancha en la zona del infrarrojo próximo, asignable a la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  y una banda intensa con un hombro en la zona visible debido al solapamiento de las transiciones  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  y  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Se ha asignado el máximo de absorción a esta última transición (la asignación contraria no nos lleva a resultados



coherentes), calculándose a partir de ahí los valores de  $\Delta_o$  y B que aparecen en la tabla 4.2 y con estos valores se ha recalculado la posición de la transición  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$  (hombro).

Los espectros de los compuestos de níquel muestran las tres transiciones esperadas que se asignan fácilmente a las transiciones del estado fundamental ( ${}^3A_{2g}$ ) a los estados  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$  y  ${}^3T_{1g}(P)$ . A partir de estas asignaciones y usando la ecuación de Dou (98) se obtuvieron los valores de  $\Delta_o$  y B que aparecen en la tabla 4.2.

Los valores obtenidos en todos los casos para  $\Delta_o$  son algo mayores que los de los correspondientes cationes  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  (99), lo que sugiere un débil carácter aceptor  $\pi$  de los ligandos .

Tabla 4.2

Propiedades espectroscópicas de los complejos del tipo  $[ML_2(H_2O)_4].2H_2O$  (las energías de las transiciones electrónicas se dan en  $cm^{-1}$ , al igual que los parámetros  $\Delta_o$  y B)

Complejo	Trans. elect.	Asignación	$\Delta_o$	B
7Fe	9110	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$	10160	
	10570	${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$		
7Co	8420	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	9580	872
	18000	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$		
	20325	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$		
7Ni	9530	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	9530	892
	15600	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$		
	26385	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$		
5Co	8290	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	9490	942
	17780	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$		
	21230	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$		
5Ni	10050	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	10050	853
	15875	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$		
	27100	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$		



#### 4.2.4 Medidas de susceptibilidad magnética

Se ha medido la susceptibilidad magnética de los compuestos paramagnéticos incluidos en este apartado en el rango 80-290 K. Además de la corrección por diamagnetismo, los valores para los complejos de níquel se corrigieron teniendo en cuenta el PIT que fue calculado como  $8N\beta^2(\Delta_o)^{-1}$ . Los datos se indican en las figuras 4.25 y 4.26 en la forma  $\chi T$  frente a T y se han ajustado a la ley de Curie-Weiss, obteniéndose de este ajuste los valores de  $\theta$  y  $\mu_{\text{eff}}$  recogidos en la tabla 4.3, así como los valores de  $\mu_{\text{eff}}$  a las temperaturas de 100 y 290 K.

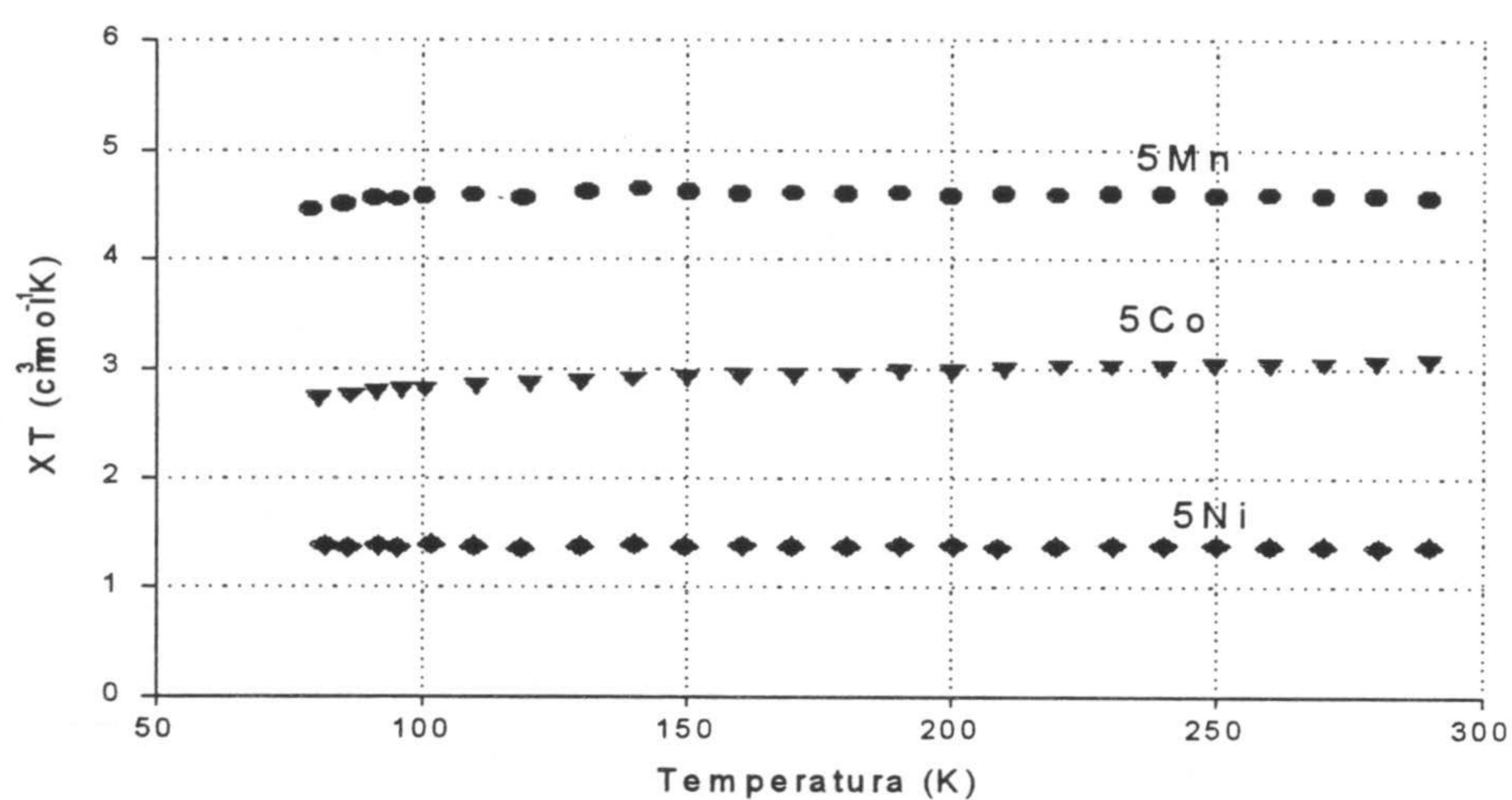


Fig. 5.25 Variación de  $\chi T$  frente a la temperatura para 5Mn, 5Co y 5Ni

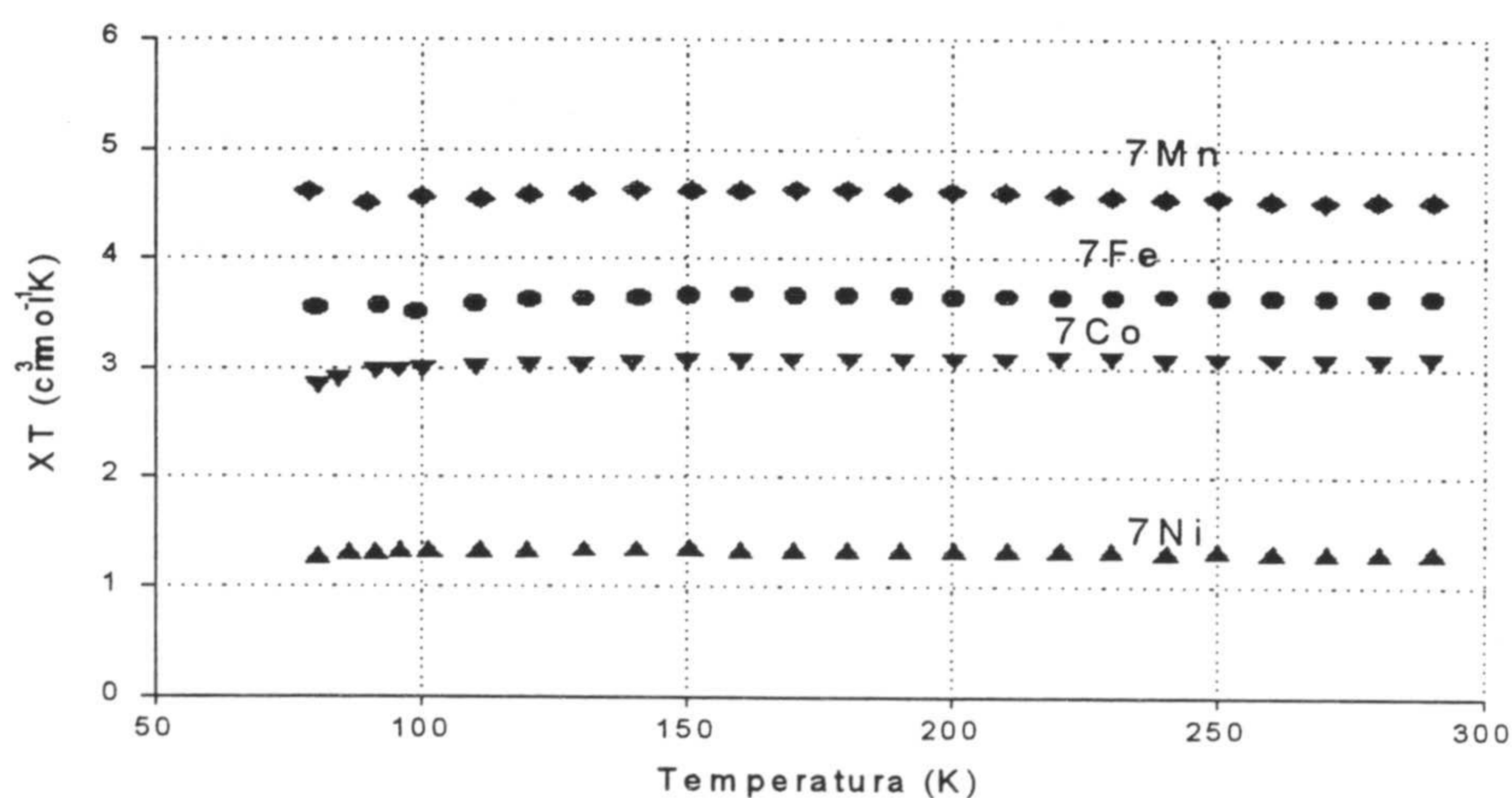


Fig. 5.25 Variación de  $\chi T$  frente a la temperatura para 7Mn, 7Fe, 7Co y 7Ni



Tabla 4.3

Datos magnéticos de los complejos tipo  $M(XtpO)_2 \cdot 6H_2O$

Complejo	$\mu_{eff}^*$ (MB)	$\mu_{eff}$ (100K) (MB)	$\mu_{eff}$ (290K) (MB)	$\theta$ (K)
7Mn	6,00	6,08	6,03	+2,6
7Fe	5,42	5,37	5,42	-1,9
7Co	5,03	4,90	4,98	-5,1
7Ni	3,24	3,24	3,24	+1,2
5Mn	6,06	6,05	6,06	-0,4
5Co	5,07	4,74	4,96	-14,2
5Ni	3,32	3,32	3,32	+0,1

\* obtenidos a partir del ajuste de la ley de Curie-Weiss

Los valores de  $\mu_{eff}$  de los complejos de **Fe(II)** y **Co(II)** sugieren claramente la presencia de una apreciable contribución orbital, siendo su variación con la temperatura típica del término T, que en el caso del cobalto queda reflejada en los valores negativos y relativamente grandes de  $\theta$ , que no son achacables por tanto a interacciones antiferromagnéticas. Para los complejos de níquel los valores de  $\mu_{eff}$  son apreciablemente mayores que los corresponderían a espín solo ( $\sqrt{8} = 2,83$  M.B) debido al acoplamiento spin-órbita.

#### 4.2.5 Descripción de la estructura de 5Mn

Los datos de difracción tomados para este compuesto no son demasiado buenos probablemente debido a que los cristales son láminas muy finas. A pesar de ello, es posible determinar que el compuesto consiste en una sal iónica en la cual el anión  $5tpO^-$  no está coordinado al metal (ver Fig.4.27).



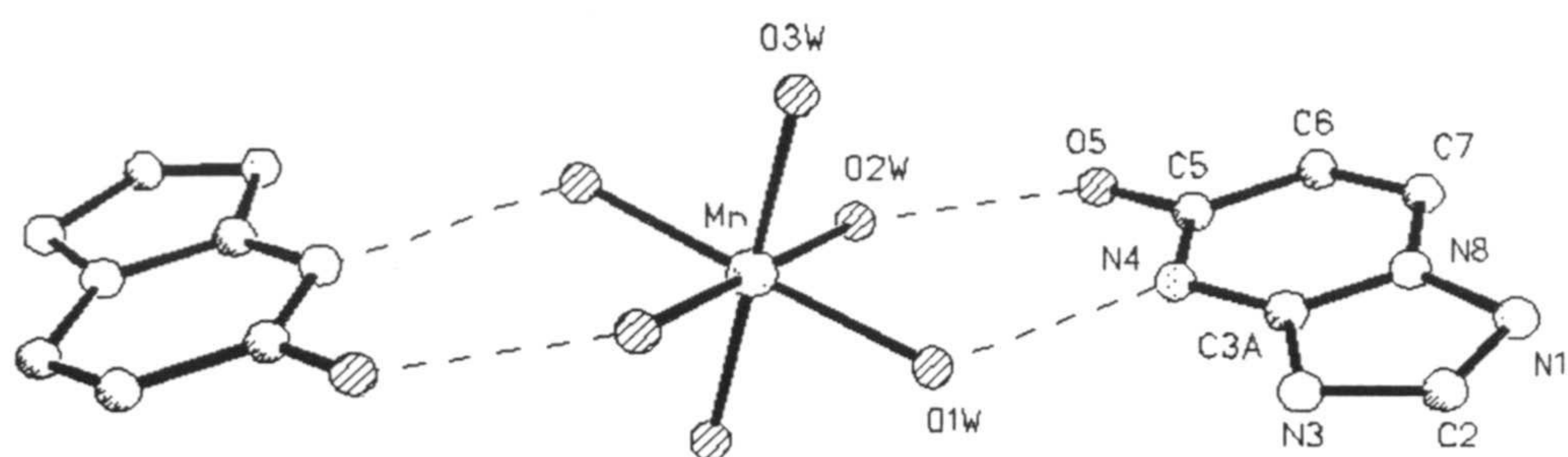


Fig 4.27 Estructura molecular de **5Mn**

El catión situado en un centro de inversión cristalográfico, es simplemente el hexaacuomanganeso(II), que presenta una apreciable distorsión tetragonal (ver tabla 4.4) que no puede atribuirse al efecto Jahn-Teller. La distancia anómala Mn-O2W puede ser simplemente un artefacto originado por la baja calidad de los datos de difracción.

El anión 5tpO<sup>-</sup> se enlaza al catión mediante enlaces de hidrógeno en los que las moléculas de agua actúan como dadores y los átomos básicos del anión actúan como aceptores (ver tabla 4.4) de nuevo la distancia corta O2W....O5 puede ser consecuencia de la baja calidad de los datos de difracción.

Tabla 4.4

Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en 5Mn

Distancias (Å)	
Mn-O(1W)	2,016(9)
Mn-O(3W)	2,018(8)
Mn-O(2W)	2,241(9)
Ángulos (°)	
O(1W)-Mn-O(3W)	95,3(4)
O(1W)-Mn-O(2W)	88,5(4)
O(3W)-Mn-O(2W)	95,2(4)



#### 4.2.6 Descripción de la estructura de 5Co

En la figura 4.28 se muestra la estructura molecular del compuesto **5Co**, constituida por el complejo neutro  $[\text{Co}(\text{5tpO})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  y dos moléculas de agua intersticiales. Resulta llamativo el hecho poco frecuente de que el compuesto cristalice en un grupo quiral ( $P2_1$ ).

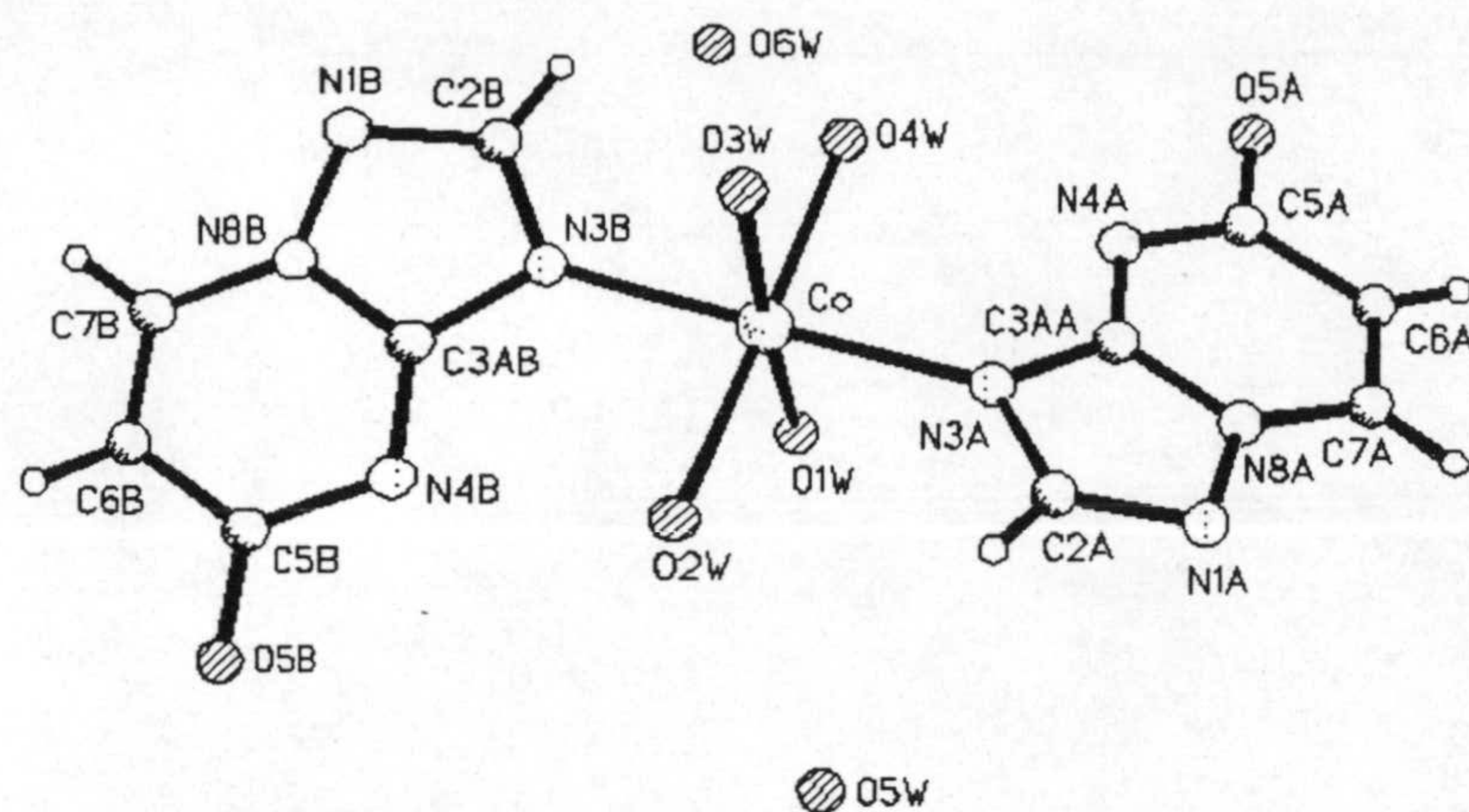


Fig 4.28 Estructura molecular de **5Co**

El ligando se coordina al metal a través del átomo de nitrógeno en posición 3, llamando poderosamente la atención el diferente comportamiento del ligando 5tpO- frente a los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  (ver apartado 4.2.5) y  $\text{Co}^{2+}$ .

La esfera de coordinación se completa con cuatro moléculas de agua en una disposición octaédrica con una apreciable distorsión (ver tabla 4.5), con una de las moléculas de agua (O4W) situada más lejos del átomo metálico que el resto de los ligandos. La molécula del complejo no presenta ningún tipo de simetría y los dos ligandos 5tpO- no son coplanares, formando los planos respectivos un ángulo de  $(30,9^\circ)$ . Las desviaciones estándar estimadas en las distancias y ángulos de enlace en el ligando son bastantes grandes y no nos permiten hacer ningún tipo de comparación con compuestos análogos.



Las moléculas de agua, tanto las coordinadas como las intersticiales intervienen en numerosos enlaces de hidrógeno ( ver tabla 4.5) entre ellas y con átomos básicos de los aniones  $5\text{tpO}^-$ .

Tabla 4.5

Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) en  $5\text{Co}$

Distancias		
Co-N(3A)		2,120(9)
Co-N(3B)		2,120(9)
Co-O(1W)		2,113(8)
Co-O(2W)		2,133(8)
Co-O(3W)		2,078(6)
Co-O(4W)		2,216(7)
Enlaces de hidrógeno		
O(1W)-O(5B)#1		2,672(10)
O(1W)-O(5A)#2		2,698(10)
O(2W)-N(4B)		2,696(11)
O(2W)-O(4W)#3		2,854(12)
O(3W)-O(5A)#3		2,682(9)
O(3W)-O(5B)#4		2,683(10)
O(4W)-N(4A)		2,729(12)
O(4W)-O(6W)		2,930(12)
O(5W)-O(5A)#5		2,742(11)
O(5W)-O(2W)		2,747(12)
O(6W)-O(5B)#6		2,769(11)
Ángulos		
N(3A)-Co-O(1W)		87,3(0)
N(3A)-Co-O(2W)		91,1(3)
N(3A)-Co-O(3W)		91,5(3)
N(3A)-Co-O(4W)		91,3(3)
N(3B)-Co-O(1W)		92,0(3)
N(3B)-Co-O(2W)		90,4(3)
N(3B)-Co-O(3W)		88,9(3)
N(3B)-Co-O(4W)		87,4(3)
N(3B)-Co-N(3A)		178,4(4)
O(1W)-Co-O(2W)		91,2(3)
O(1W)-Co-O(4W)		86,9(3)
O(2W)-Co-O(3W)		93,7(3)
O(1W)-Co-O(3W)		175,0(4)
O(2W)-Co-O(4W)		177,0(3)
O(3W)-Co-O(4W)		88,2(4)
#1 -X+1, Y+1/2, -Z+1	#2 -X+1, Y-1/2, -Z+1	#3 -X, Y-1/2, -Z+1
#4 -X, Y+1/2, -Z+1	#5 X, Y-1, Z	#6 X, Y+1, Z



#### 4.2.7 Descripción de la estructura de 7Zn.

La estructura molecular de este compuesto (Fig. 4.29) es análoga a la del 5Co, con la diferencia de que el átomo de cinc se encuentra situado en un centro de inversión. Los datos de distancias, ángulos, etc. son más precisos ya que hay una mejor relación datos/parámetros. El metal está coordinado por dos aniones 7tpO<sup>-</sup> unidos a través de N3; situados en posición trans y cuatro moléculas de agua. El octaedro está muy poco distorsionado (ver tabla 4.6)

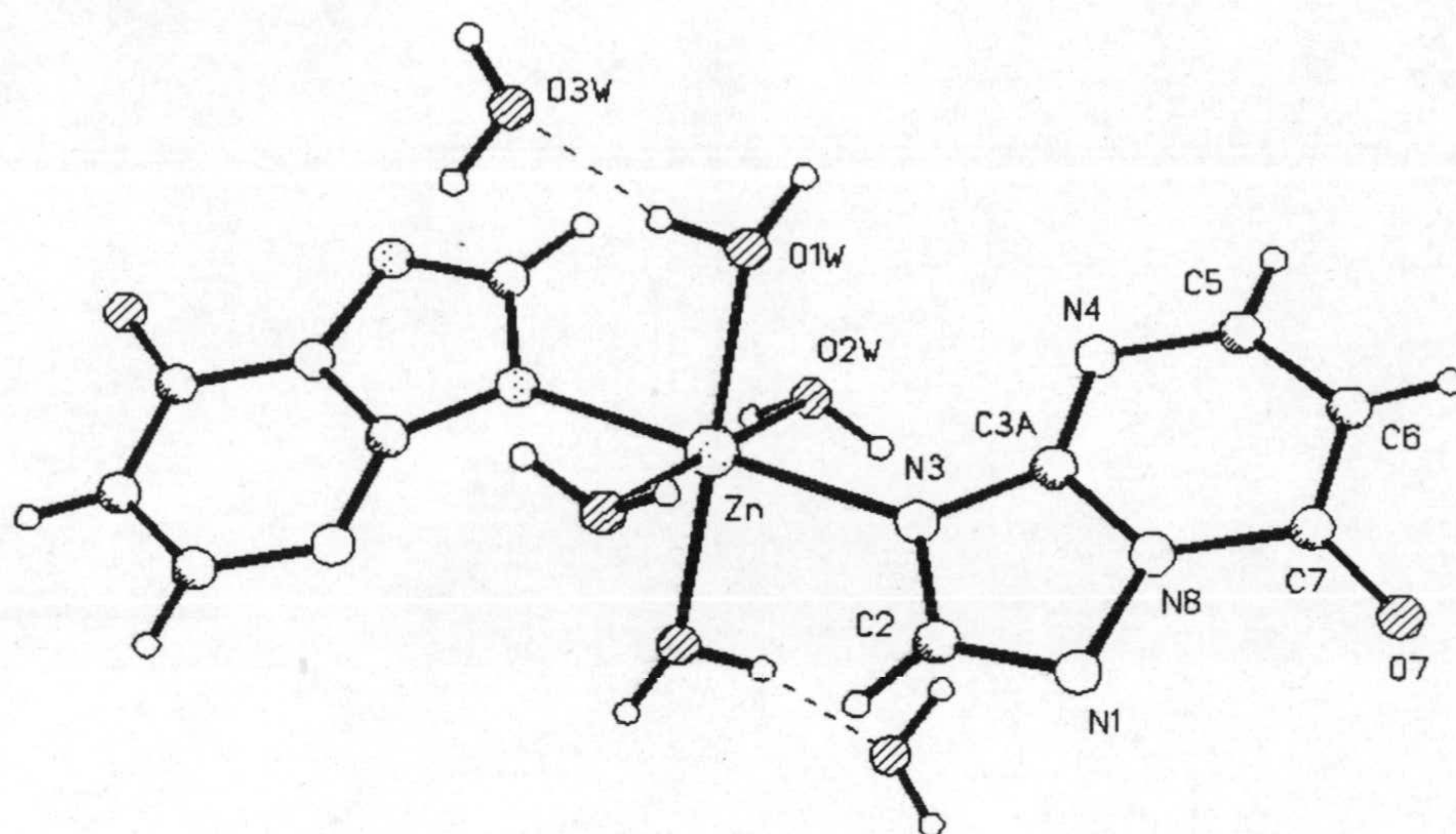


Fig 4.29 Estructura molecular de 7Zn

Sí comparamos las distancias y ángulos dentro del anión 7tpO<sup>-</sup> en este compuesto con las que presenta el ligando libre (apartado 3.3) vemos que existen cambios importantes. Hay cambios próximos a 4° en algunos de los ángulos de enlace en los que interviene el átomo C3A y por lo que respecta a distancias, los cambios mayores son el alargamiento del enlace C7-O7 y el acortamiento del C6-C7.

Al igual que en el caso anterior, las moléculas de agua intervienen como dadores en numerosos enlaces de hidrógeno, los cuales se sumarizan en tablas 4.6 y 4.7.



Tabla 4.6

Distancias (Å) de enlace y enlaces de hidrógeno en 7Zn

Distancias	
Zn-N(3)	2,124(5)
Zn-O(1W)	2,114(4)
Zn-O(2W)	2,144(5)
N(1)-C(2)	1,326(7)
N(1)-N(8)	1,377(7)
C(2)-N(3)	1,348(8)
N(3)C(3A)	1,346(8)
C(3A)-N(4)	1,317(8)
C(3A)-N(8)	1,379(7)
N(4)-C(5)	1,356(8)
C(5)-C(6)	1,370(9)
C(6)-C(7)	1,387(10)
C(7)-O(7)	1,263(8)
C(7)-N(8)	1,411(8)
Enlaces de hidrógeno	
O(1W)-O(3W)	2,697(7)
O(1W)-O(3W) (-1/2+X, 1/2-Y, 1-Z)	2,765(7)
O(2W)-O(7) (1/2-X, 1-Y, -1/2+Z)	2,740(6)
O(2W)-O(7) (-1/2+X, Y, 3/2-Z)	2,892(6)
O(3W)-N(4) (1/2+X, 1/2-Y, 1-Z)	2,791(7)
O(3W)-O(7) (3/2+X, 1-Y, -1/2+Z)	2,771(7)



Tabla 4.7

Ángulos (°) de enlace en **7Zn**

Ángulos	
N(3)-Zn-O(1W)	92,0(2)
N(3)-Zn-O(2W)	89,4(2)
O(1W)-Zn-O(2W)	89,3(2)
C(2)-N(1)-N(8)	100,7(5)
N(1)-C(2)-N(3)	117,0(6)
C(3A)-N(3)-C(2)	103,7(5)
C(3A)-N(3)-Zn	133,3(4)
C(2)-N(3)-Zn	122,8(4)
N(4)-C(3A)-N(3)	129,7(5)
N(4)-C(3A)-N(8)	122,7(5)
N(3)-C(3A)-N(3)	107,6(5)
C(3A)-N(4)-C(5)	115,1(5)
N(4)-C(5)-C(6)	125,2(6)
C(5)-C(6)-C(7)	120,9(6)
O(7)-C(7)-C(6)	128,8(6)
O(7)-C(7)-N(8)	118,5(6)
C(6)-C(7)-N(8)	112,7(5)
N(1)-N(8)-C(3A)	111,0(5)
N(1)-N(8)-C(7)	125,7(5)
C(3A)-N(8)-C(7)	123,3(5)

Las estructuras de **7Zn** y **5Co** están constituidas por moléculas monoméricas y presentan a su alrededor una geometría octaédrica distorsionada. En el complejo **7Zn** el ion Zn se sitúa en un centro de simetría y el poliedro de coordinación, en ambos casos, se halla formado por dos ligandos  $7tpO^-$  ó  $5tpO^-$  coordinados *via* N3 en posición axial y cuatro moléculas de agua en posiciones ecuatoriales.



La geometría del ligando no parece alterarse significativamente tras la coordinación en el complejo **7Zn**, observándose un aumento de  $\approx 4^\circ$  en el ángulo N4-C3A-N8 y una disminución de  $\approx 4^\circ$  en el ángulo N3-C3A-N8, con respecto la estructura del ligando libre descrita en capítulo 3 de esta memoria. La máxima diferencia en las distancias de enlace se presenta en el enlace C6-C7 y es de  $\approx 0,05 \text{ \AA}$ .

### **4.3 COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON PRESENCIA DE LIGANDOS AUXILIARES**

En este apartado se describen cinco complejos de níquel en los que están presentes uno de los ligandos triazolopirimidínicos y un ligando auxiliar ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , etilendiamina, 1,3 diaminopropano, o 1,2 *trans* diaminociclohexano). La fórmula de los mismos ya se indicó al comienzo de este capítulo 4.

#### **4.3.1 Análisis térmico**

El comportamiento térmico de los compuestos incluidos en este apartado es muy diverso, por lo cual vamos a estudiar por separado cada uno de ellos.

La descomposición del compuesto **5NiNCS** comienza con su deshidratación. El agua esta fuertemente retenida y no empieza a eliminarse hasta  $180^\circ\text{C}$ , coincidiendo el final de la deshidratación con el principio de la pirólisis, por lo que resulta difícil dar un valor definido para la pérdida de peso experimental, que en cualquier caso no es muy diferente del valor teórico (7,5%). El efecto endotérmico correspondiente está muy bien definido en el diagrama DSC, centrado a  $207^\circ\text{C}$  y su integral nos da una entalpía de deshidratación de 55 kJ por mol de agua. La pirólisis transcurre en tres etapas finalizando a  $800^\circ\text{C}$  y dejando un residuo del 19,2%, más alto que el esperado para NiO puro (15,4%) (véase Fig. 4.30).



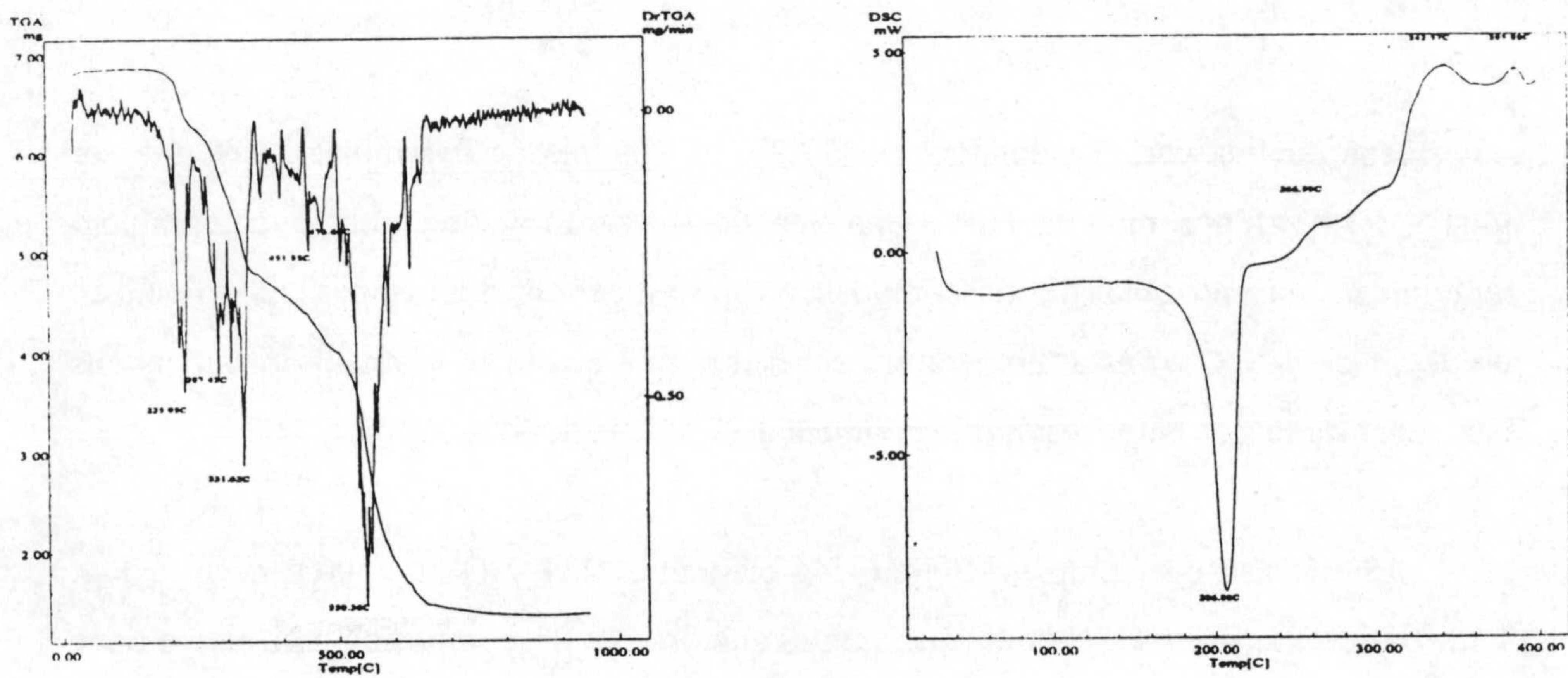


Fig. 4.30 Diagramas TG/DTG y DSC de 5NiSCN

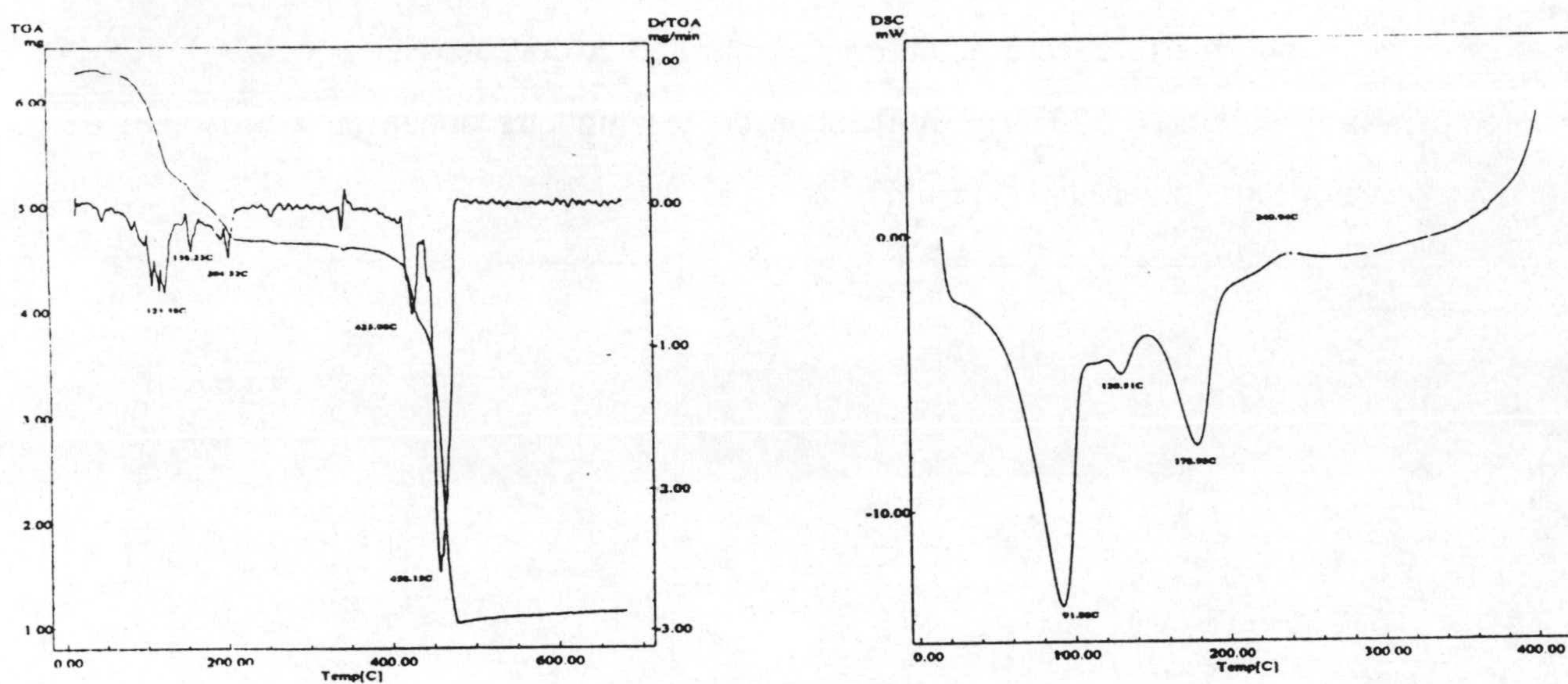


Fig. 4.31 Diagramas TG/DTG y DSC de 5NiNH<sub>3</sub>

En la figura 4.31 se ha recogido los diagramas de TG y DSC del complejo 5NiNH<sub>3</sub>. La curva TG presenta en el intervalo de temperatura comprendido entre 50°C y 220°C, tres efectos de pérdida de peso, que se corresponden con los tres efectos endotérmicos centrados a 92, 131 y 179°C, respectivamente. Los dos primeros efectos endotérmicos se han asignado a la deshidratación del complejo e integran en promedio por 33 kJ mol (H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>. La pérdida de peso experimental (16,7%) correspondiente a estos dos efectos es próxima al valor teórico (17,9%) calculado para la eliminación de 4.5 moléculas de agua por mol de complejo. La desaminación del complejo es responsable del efecto endotérmico centrado a 179°C y del tercer efecto de pérdida de peso. La pérdida acumulada de peso experimental en este caso es del 26,4% que concuerda en



muy buena medida con el valor teórico (27,3). La entalpia de desaminación resulta ser igual a 33,8 kJ por mol de  $\text{NH}_3$ . Una vez deshidratado y desaminado el complejo experimenta un proceso de descomposición pirolítica en dos etapas que finalizan alrededor de 485°C. A esta temperatura el residuo que queda en el crisol portamuestras esta constituido por NiO (residuo experimental 17,5%, residuo teórico 16,5%).

En el caso del complejo **7Nien**, los diagramas TG y DSC aparecen en la Fig. 4.32. Las curvas TG y DSC confirman que es anhidro. La descomposición pirolítica tiene lugar en dos etapas en el intervalo de temperatura comprendido entre 310 y 530°C, presentando por tanto una alta estabilidad térmica. La descomposición pirolítica es responsable del fuerte efecto exotérmico centrado a 330°C en la curva DSC. A temperatura superior a 530°C el porcentaje de residuo que queda en el crisol es del 17,6% (valor teórico para NiO, 16,6%).

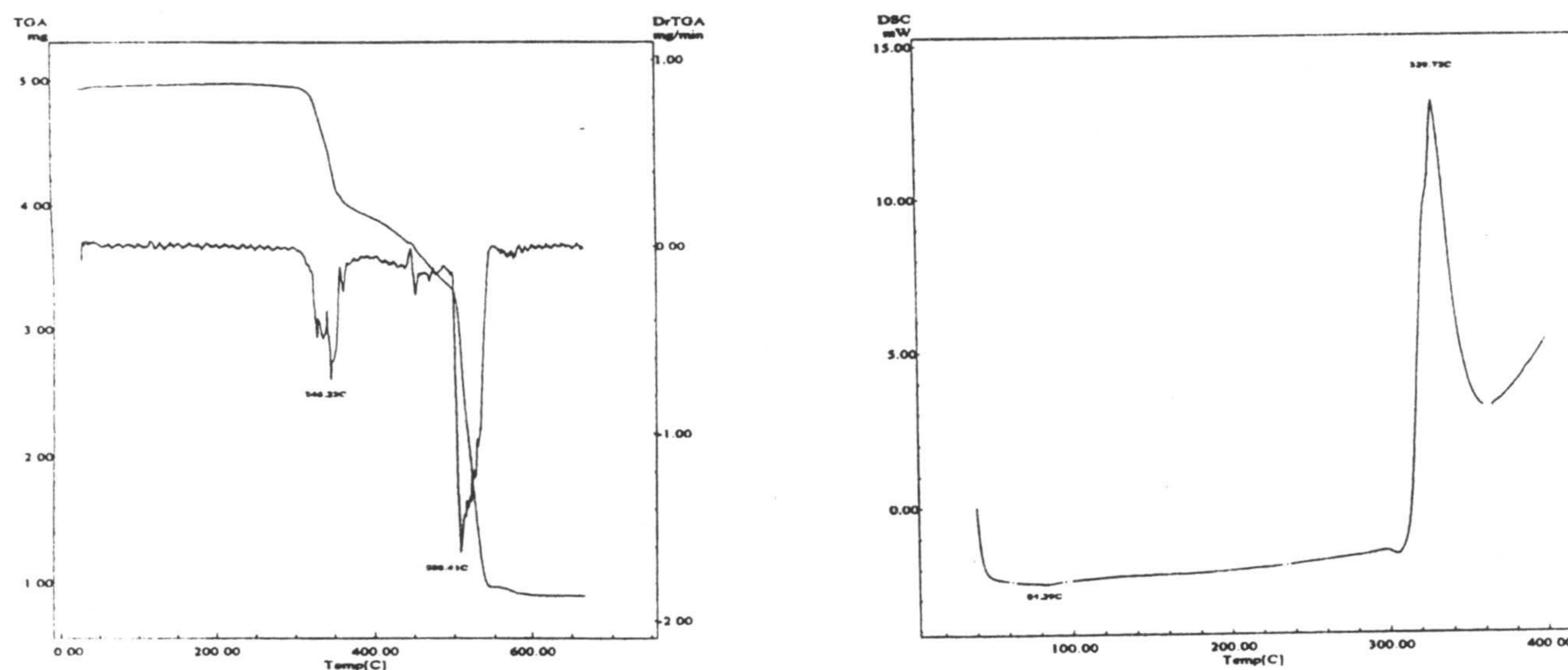


Fig 4.32 Diagramas TG/DTG y DSC de **7Nien**

En la Fig. 4.33 se han recogido los diagramas de TG y DSC del complejo **7Nitdach**. En este caso el proceso de descomposición térmica se inicia alrededor de 225°C y transcurre en cuatro etapas, la última de las cuales finaliza alrededor de 800°C. En la primera de esas etapas se elimina el 22,7% de la muestra y se corresponde en el diagrama de DSC con un efecto endotérmico ancho centrado a 231°C que integra por 97 kJ por mol de compuesto, pudiendose ser debido a la eliminación de la molécula de dimetilsulfóxido junto con el inicio de la descomposición pirolítica del ligando y no da



lugar a especies intermedias estables (el porcentaje teórico para la eliminación del DMSO sería sólo del 10,4%). La pirólisis continúa hasta que se alcanzan la 800°C y a esta temperatura el porcentaje del residuo que queda en el crisol es del 12,9%, que difiere notablemente del valor teórico (9,9%) suponiendo que el residuo estuviera formado por NiO. La diferencia entre ambos valores puede ser debida a la presencia en dicho residuo de alguna otra sal metálica de níquel o bien a la presencia de carbon.

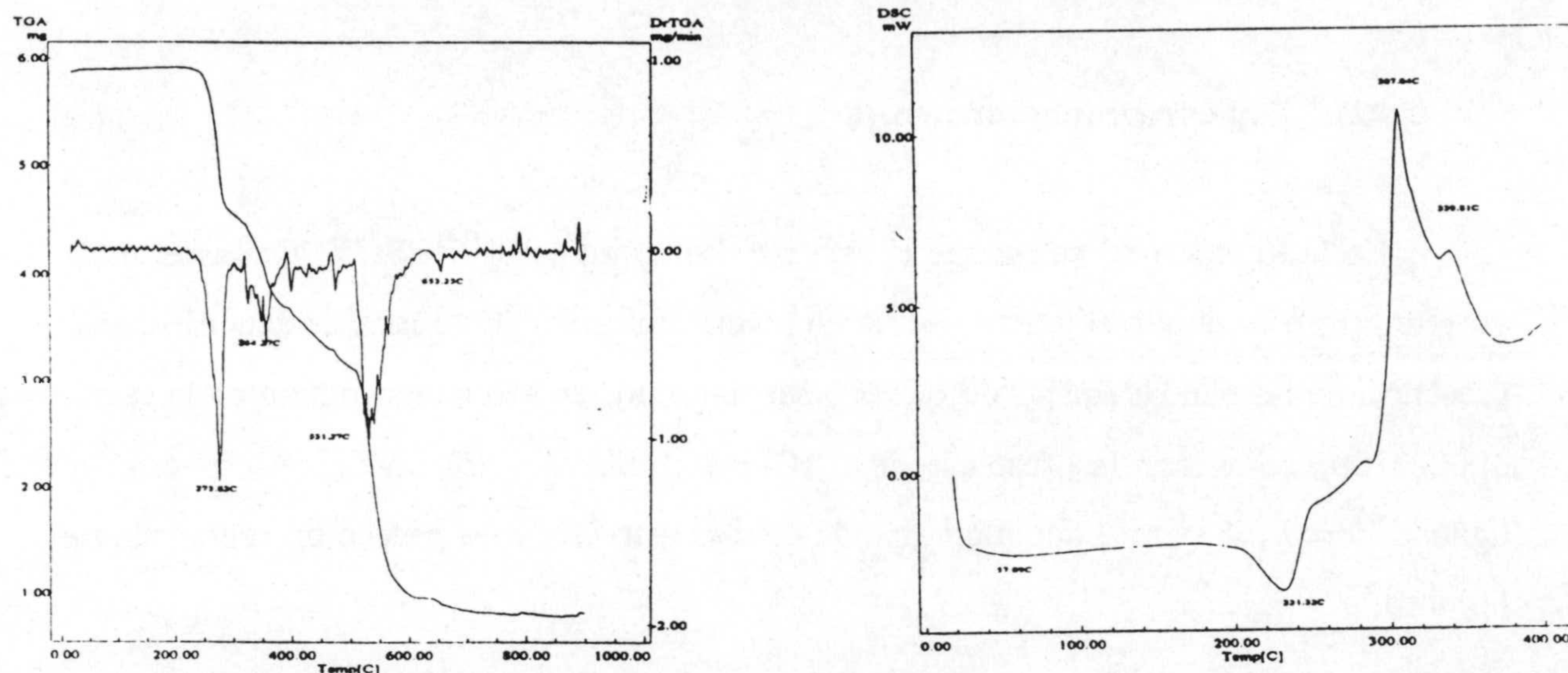


Fig 4.33 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Nit-dach

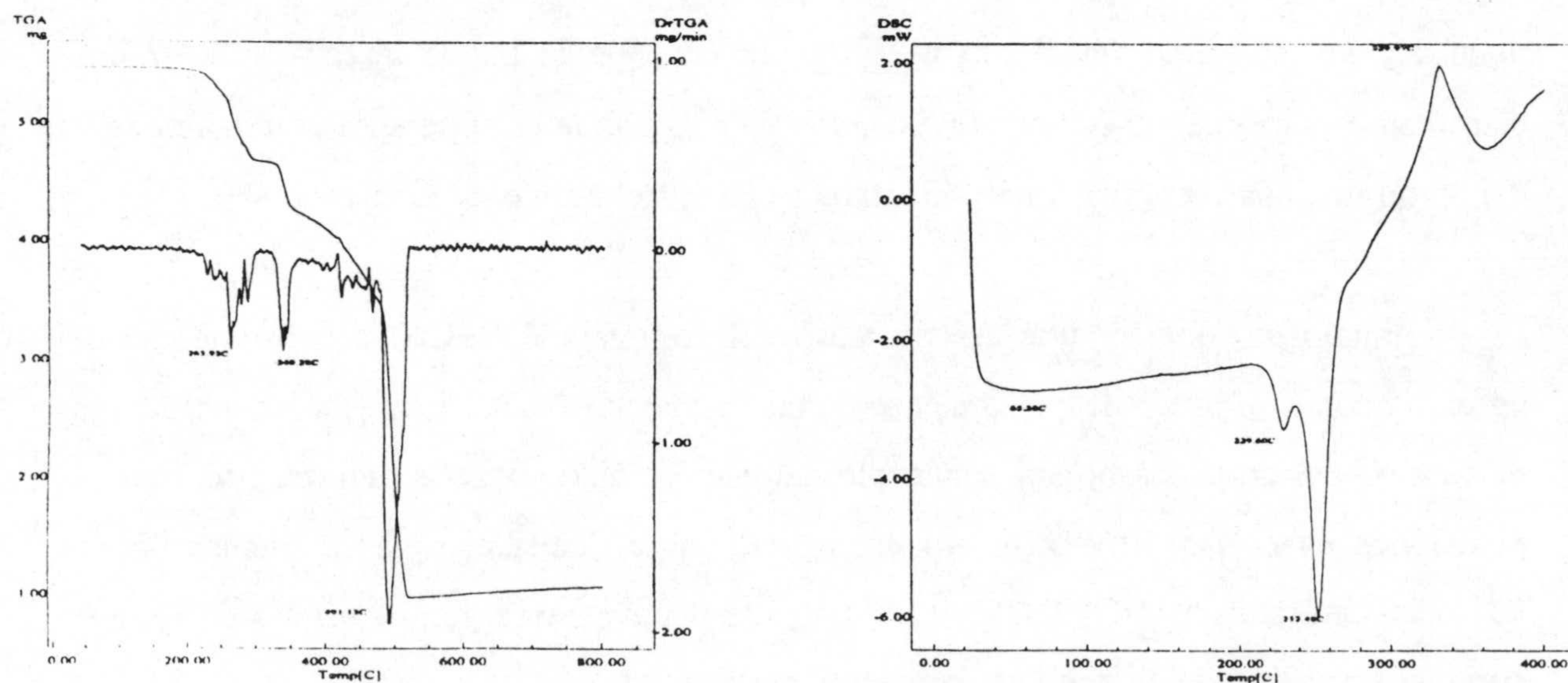


Fig. 4.34 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Nitn

Finalmente en el caso del complejo 7Nitn sus curvas de TG y DSC se recogen en la Fig.4.34. Las curvas TG y DSC confirman que es anhidro. La descomposición pirolítica tiene lugar en tres etapas en el intervalo de temperatura comprendido entre 220



y 550°C, presentando por tanto una alta estabilidad térmica. El DSC muestra dos efectos endotérmicos centrados a 229,6 y 252,5°C que integran por 85 kJ por mol de complejo. La descomposición pirolítica es responsable del fuerte efecto exotérmico centrado a 330°C en la curva DSC. A temperatura superior a 530°C el porcentaje de residuo que queda en el crisol es del 17,8% (valor teórico para NiO, 15,7%).

### 4.3.2 Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.35 se recoge el espectro del compuesto **5NiSCN**, que es el único de este grupo en el que el ligando actúa en forma molecular. Esto está de acuerdo con la presencia de las bandas típicas de  $\nu(\text{N-H})$  asociado por enlace de hidrógeno en la región 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$  y con la presencia de  $\nu(\text{C=O})$  al mismo valor que en el espectro del ligando libre (1683  $\text{cm}^{-1}$ ) aunque la banda es más estrecha y no parece presentar ningún hombro.

La presencia de agua se manifiesta por la banda intensa de  $\nu(\text{O-H})$  a 3367  $\text{cm}^{-1}$  mientras que el grupo tiocianato es el responsable de la banda intensa a 2097  $\text{cm}^{-1}$  claramente asignable a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ . La posición de esta banda es coherente con la actuación del anión tiocianato en forma monodentada a través del átomo de nitrógeno (100).

Finalmente indicar que en este caso del complejo **5NiSCN** la coordinación del ligando apenas produce desplazamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo carbonilo, anillo pirimidínico y anillo triazolico en relación con sus posiciones en el espectro infrarrojo del ligando libre. En nuestro caso, dichas bandas aparecen centradas a 1683, 1575 y 1525  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, lo que estaría de acuerdo con una actuación del ligando en forma molecular.

Por lo que respecta al compuesto **5NiNH<sub>3</sub>**, en este el ligando actúa en forma aniónica, lo que viene corroborado por su espectro infrarrojo (Fig. 4.36), en el cual la banda  $\nu(\text{C=O})$  está considerablemente desplazada hacia menor valor del número de onda (1642  $\text{cm}^{-1}$ ) respecto al ligando libre. Las bandas debidas a  $\nu(\text{N-H})$  asociado han



desaparecido. Las bandas asignadas a las vibraciones del anillo sufren asimismo un desplazamiento batocrómico. Una banda ancha entre 3050 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  engloba las vibraciones de tensión  $\nu$  (N-H) y  $\nu$  (O-H) del amoniaco y del agua.

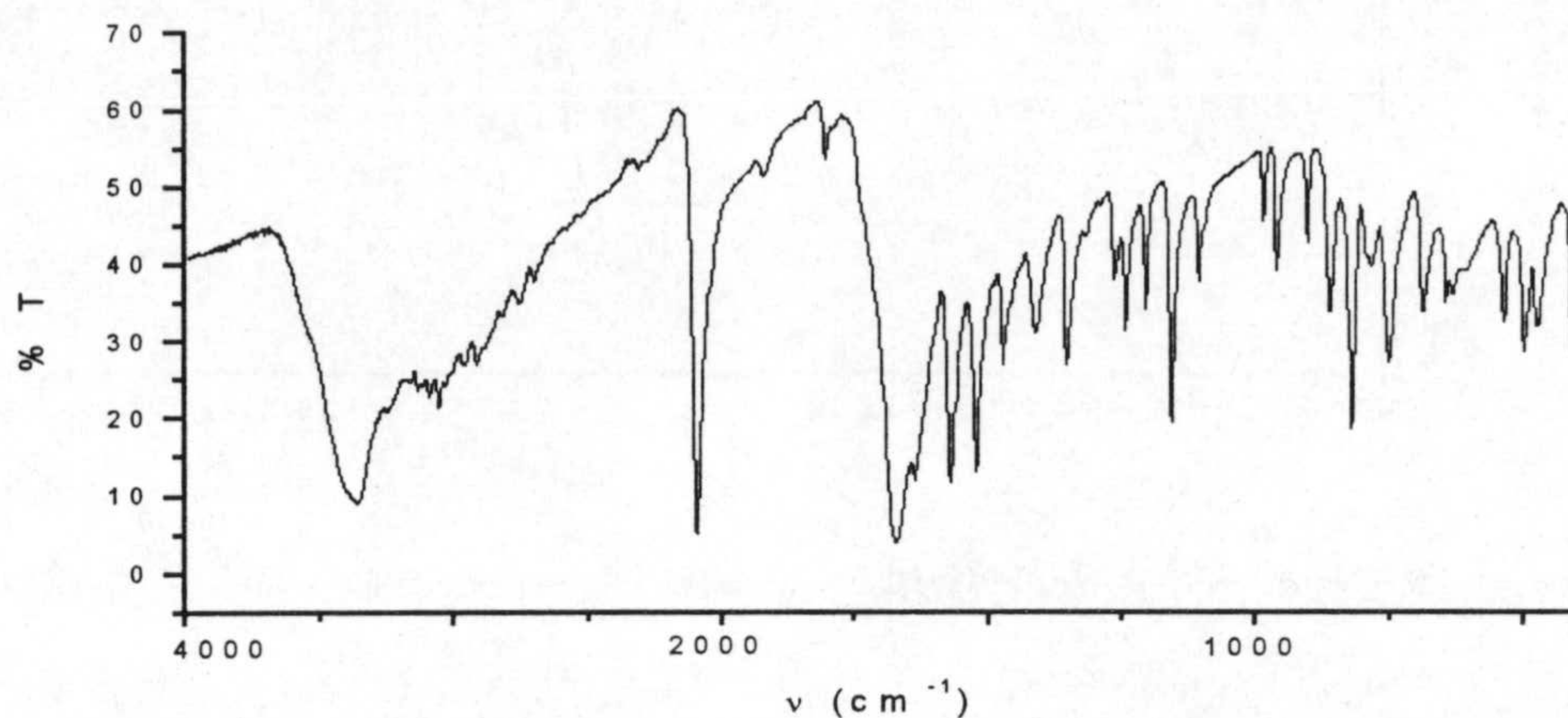


Fig. 4.35 Espectro IR de 5NiSCN

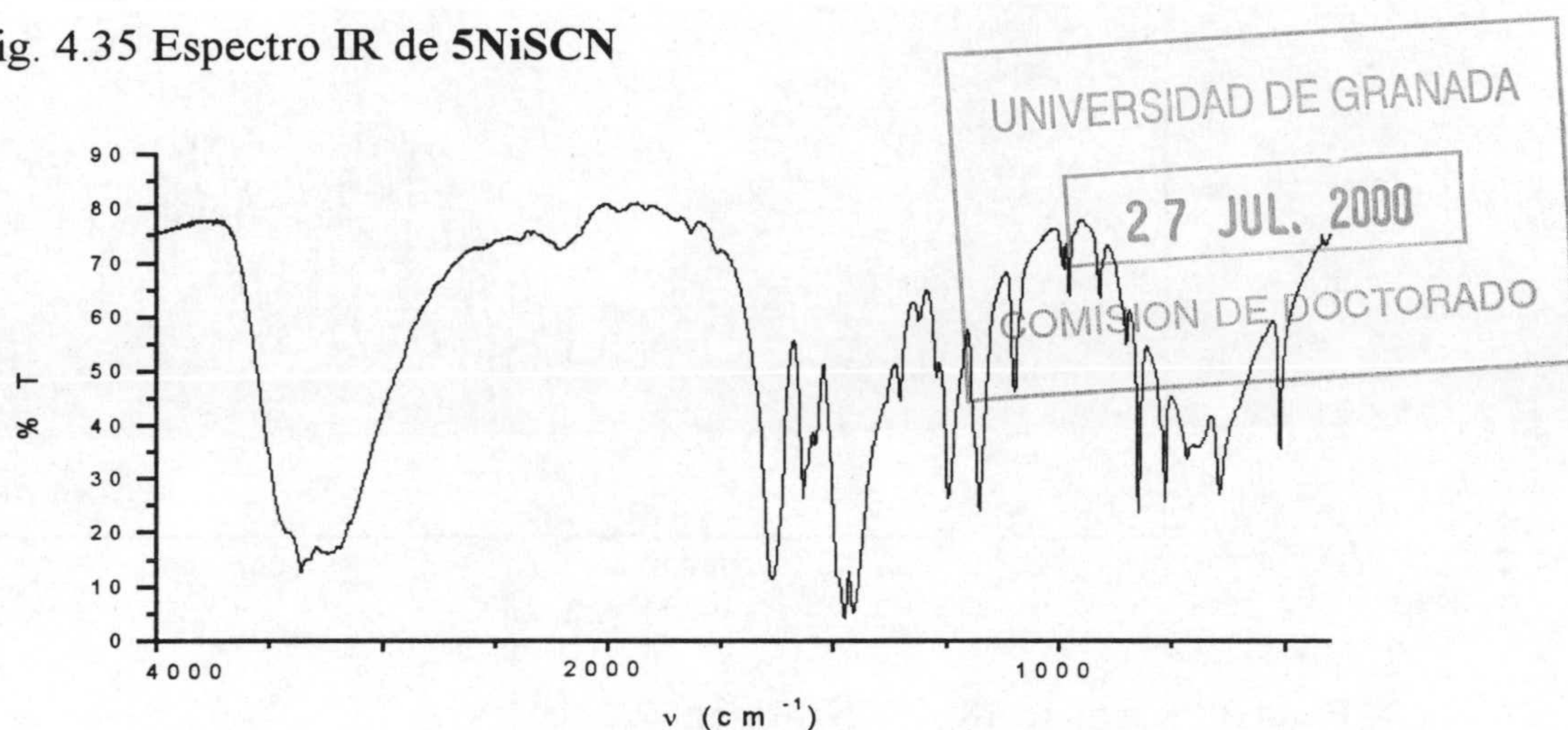


Fig. 4.36 Espectro IR de 5NiNH<sub>3</sub>

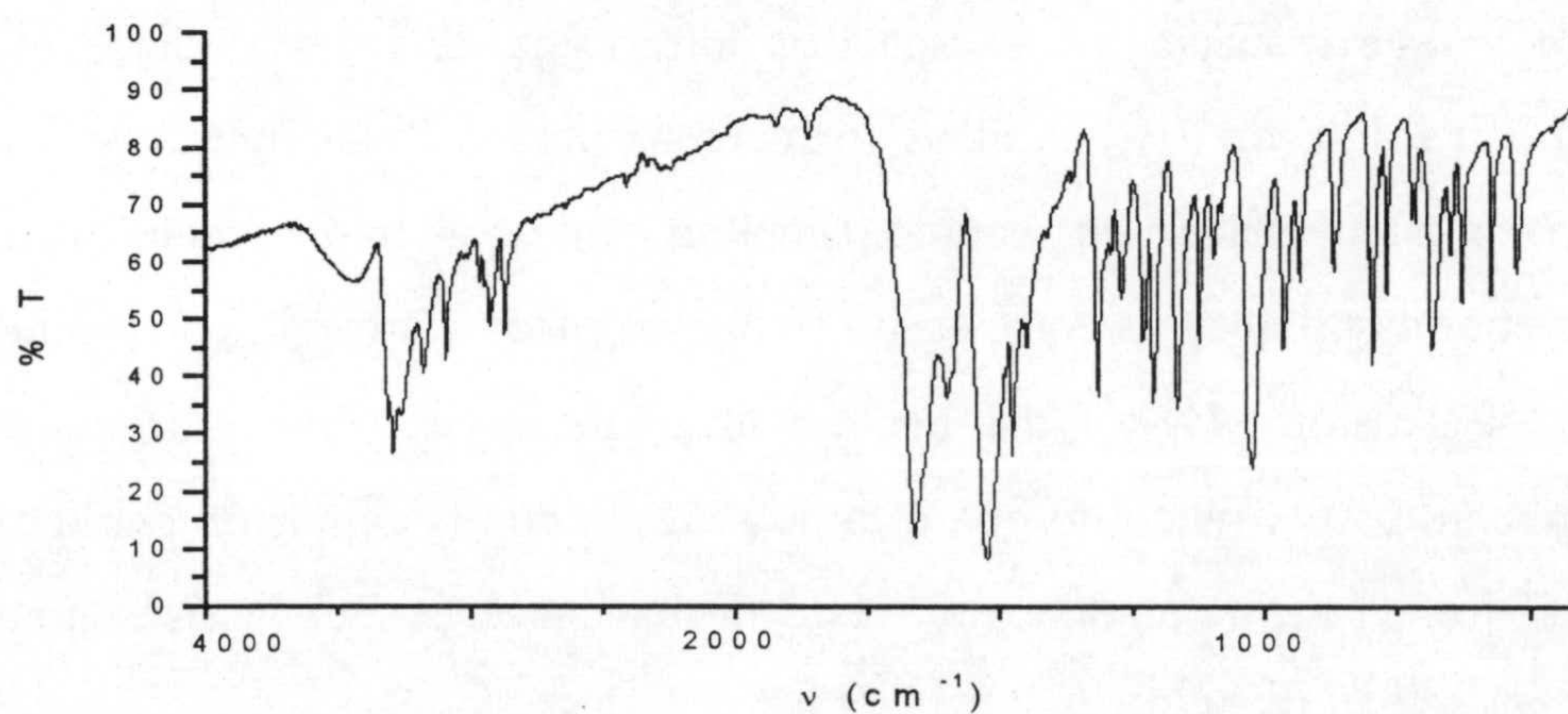


Fig. 4.37 Espectro IR de 7Nien



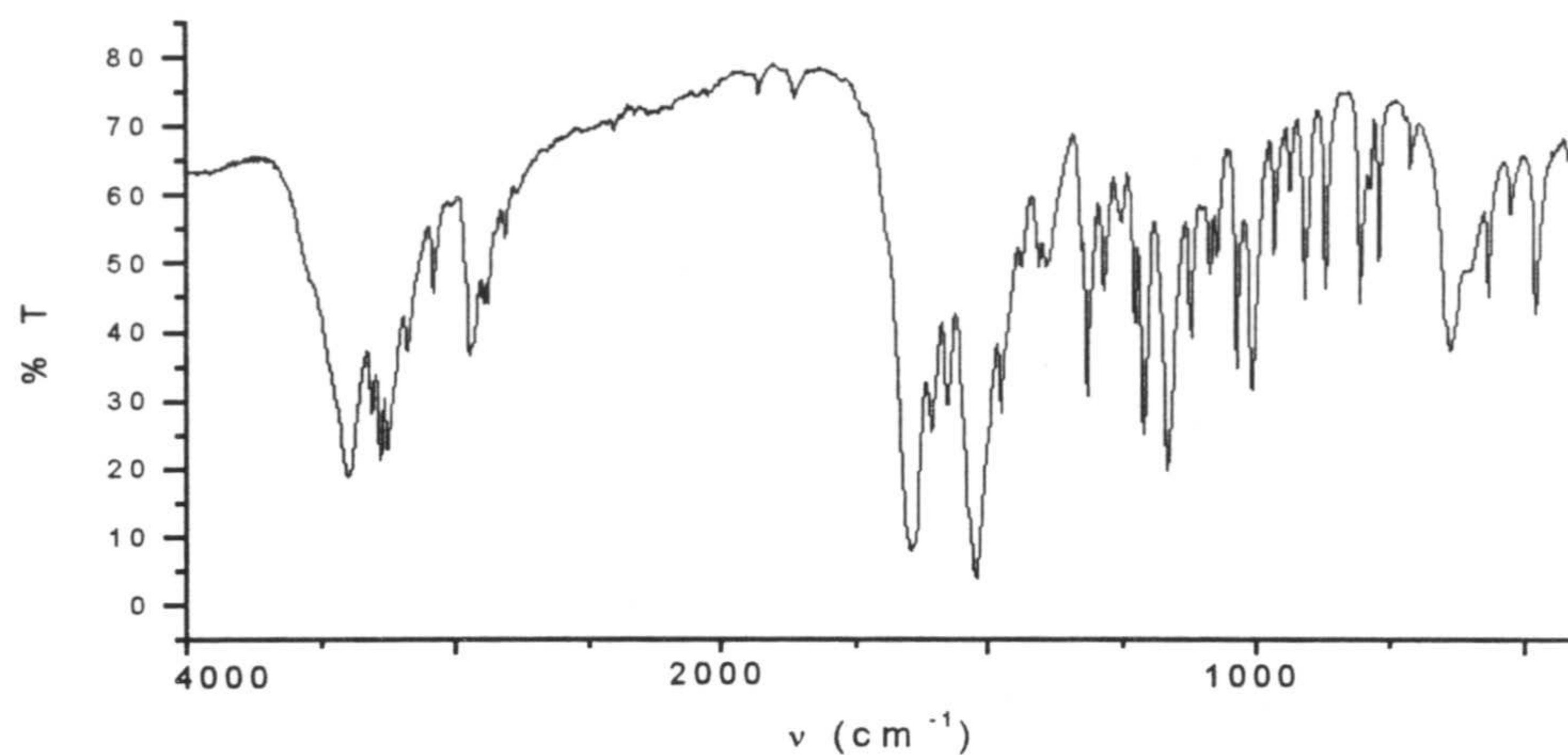


Fig. 4.38 Espectro IR de 7Nitn

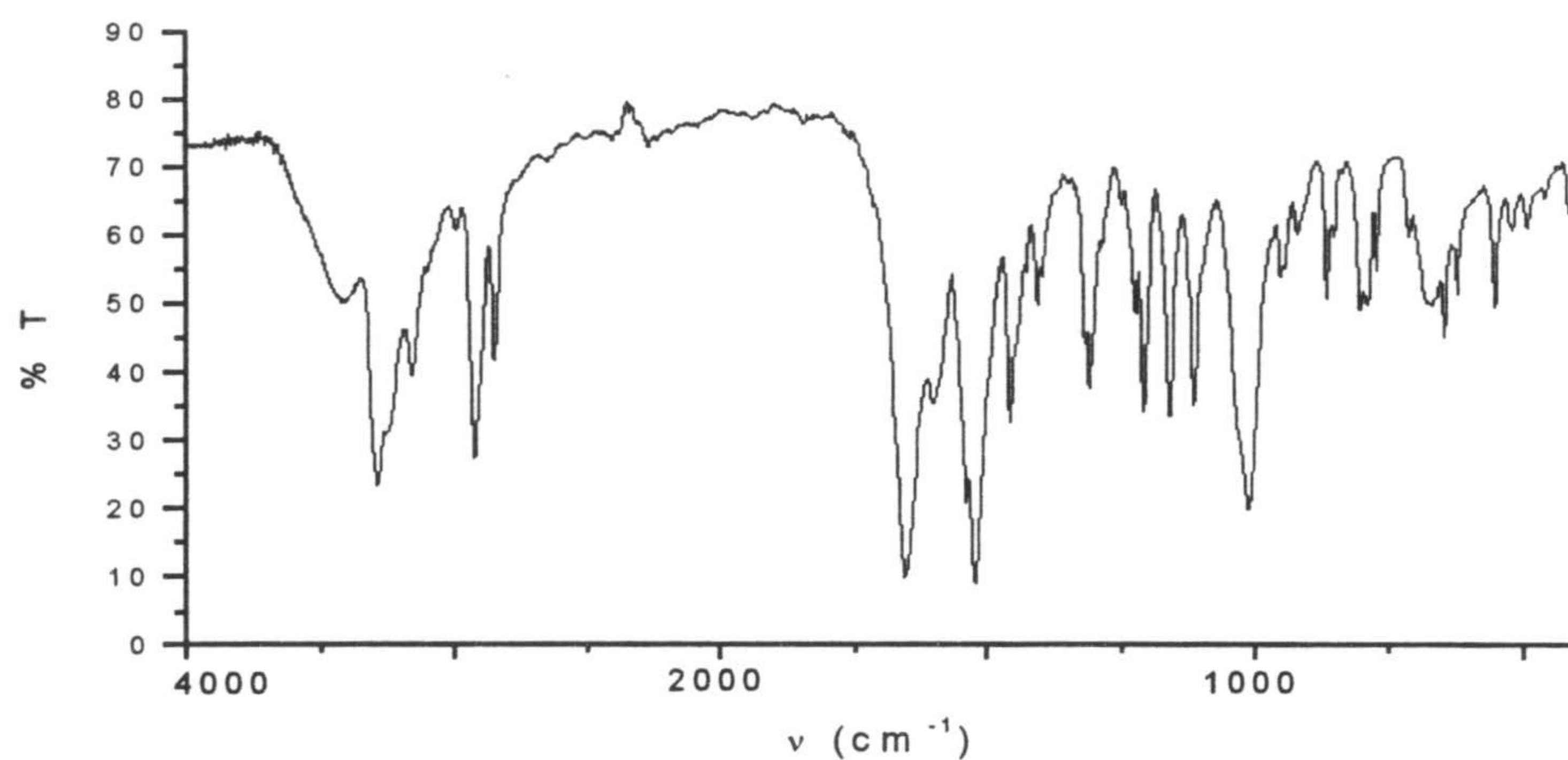


Fig 4.39 Espectro IR de 7Nit-dach

En lo que respecta a los espectros infrarrojos de los complejos ternarios de níquel(II) con el ligando 7HtpO, estos aparecen recogidos en las figuras 4.37 a 4.39. En este caso se puede hacer un estudio simultáneo de los tres complejos ya que sus espectros son muy parecidos entre si. En todos los casos, la banda correspondiente a la vibración de tensión  $\nu(\text{N-H})$  del ligando libre, desaparece y el carbonilo sufre un desplazamiento batocrómico, lo que esta de acuerdo con la actuación del ligando en los tres complejos en forma aniónica. El resto de bandas más significativas junto con sus asignaciones se han recogido en la tabla 4.8.



Tabla 4.8

Datos de espectroscopia infrarroja de los complejos del Ni(II) con el ligando 7HtpO.

Compuesto	$\nu(\text{N-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-H}_2)^*$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{anillo pirimidinico})$ + $\nu(\text{anillo triazolico})$ $\text{cm}^{-1}$
7HtpO	3098			1701	1636, 1595, 1577
7Nien		3297	2933, 2876	1662	1602, 1526
7Nitn		3293	2949, 2899	1649	1608, 1524
7Nit-dach		3298	2926, 2857	1659	1605, 1524

\* se ha indicado la más intensa de las tres bandas que aparecen en el espectro

### 4.3.3 Espectros electrónicos

Los espectros de reflectancia difusa de los complejos ternarios de Ni(II) se han recogido en la Fig. 4.40. Los espectros de reflectancia son típicos de complejos octaédricos de Ni(II), mostrando las tres bandas correspondientes a las transiciones desde el estado fundamental  $^3A_{2g}$  al estado excitado  $^3T_{2g}$ ,  $^3T_{1g}$  y  $^3T_{1g}(\text{P})$ . En la tabla 4.9 se han recogido la posición de los máximos de absorción de las tres bandas, su asignación y los parámetros  $\Delta_o$  y B calculados apartir de las ecuaciones de Dou (98).

Tabla 4.9

Datos de reflectancia difusa de los complejos ternarios de Ni(II) con presencia de ligando auxiliar.

Compuesto	Transiciones( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	$\Delta_o$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	B( $\text{cm}^{-1}$ )
5NiNH <sub>3</sub>	10070	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	10070	987
	17010	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$		
	28010	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$		
5NiSCN	9800	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	9800	855
	15910	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$		
	26320	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$		
7Nien	11900	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	11900	786
	18416	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$		
	29006	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$		
7Nitn	9120	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	9120	1018
	16130	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$		
	26525	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$		
7Nit-dach	11500	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	11500	990
	18622	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$		
	30490	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(\text{P})$		



La forma de los espectros y la posición de las bandas parece descartar la posibilidad de geometrías con índice de coordinación cuatro(101). En el caso de los compuestos **7Nien** y **7Nitn**, que son anhidros, esto implicaría que el anión  $7tpO^-$  está coordinado al metal, a diferencia del **7Nit-dach** (ver apartado Ravos X).

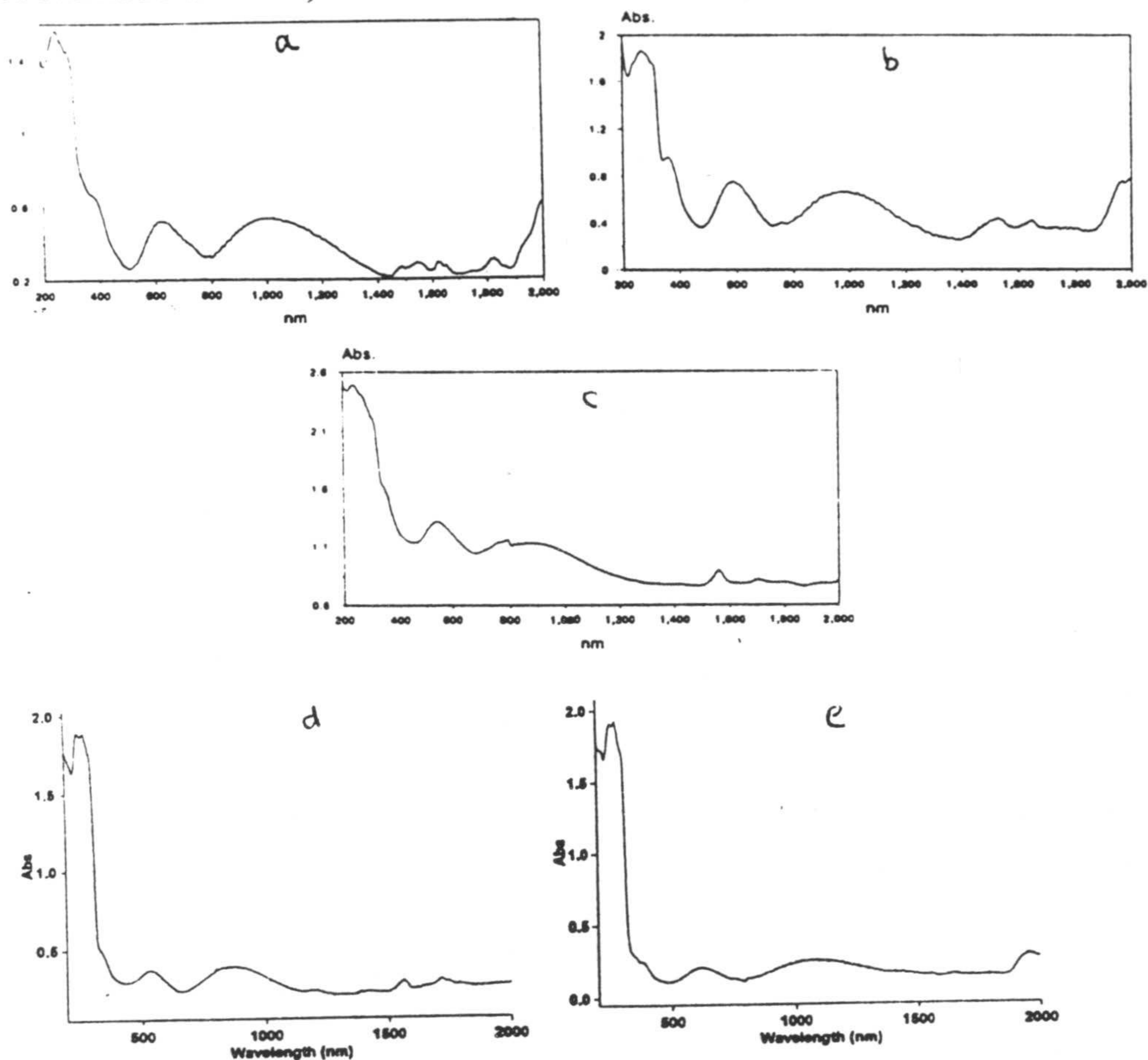


Fig 4.40 Espectros electrónicos de (a) **5NiSCN** (b) **5NiNH<sub>3</sub>** (c) **7Nien** (d) **7Nit-dach** (e) **7Nitn**

#### 4.3.4 Medidas de susceptibilidad magnética

Se ha medido la susceptibilidad magnética de los compuestos incluidos en este apartado en el rango 80-290 K. Además de la corrección por diamagnetismo, los valores se corrigieron teniendo en cuenta el PIT que fue calculado como  $8N\beta^2(\Delta_0)^{-1}$ . Los valores de  $\mu_{eff}$  son prácticamente constantes (Fig. 4.41) en este intervalo de temperatura y típicos



para complejos octaédricos de Ni(II) (101). Los valores que se indican en la tabla 4.10 son los obtenidos al ajustar la ley de Curie-Weiss.

Tabla 4.10

Datos magnéticos de los complejos ternarios de Ni(II) con ligandos auxiliares

Complejo	$\mu_{\text{eff}}(T \rightarrow \infty)$	$\theta(\text{K})$
<b>5NiNH<sub>3</sub></b>	3.15	1.8
<b>5NiSCN</b>	3.27	1.2
<b>7Nien</b>	3.20	1.2
<b>7Nitn</b>	3.28	1.3
<b>7Nit-dach</b>	3.26	1.3

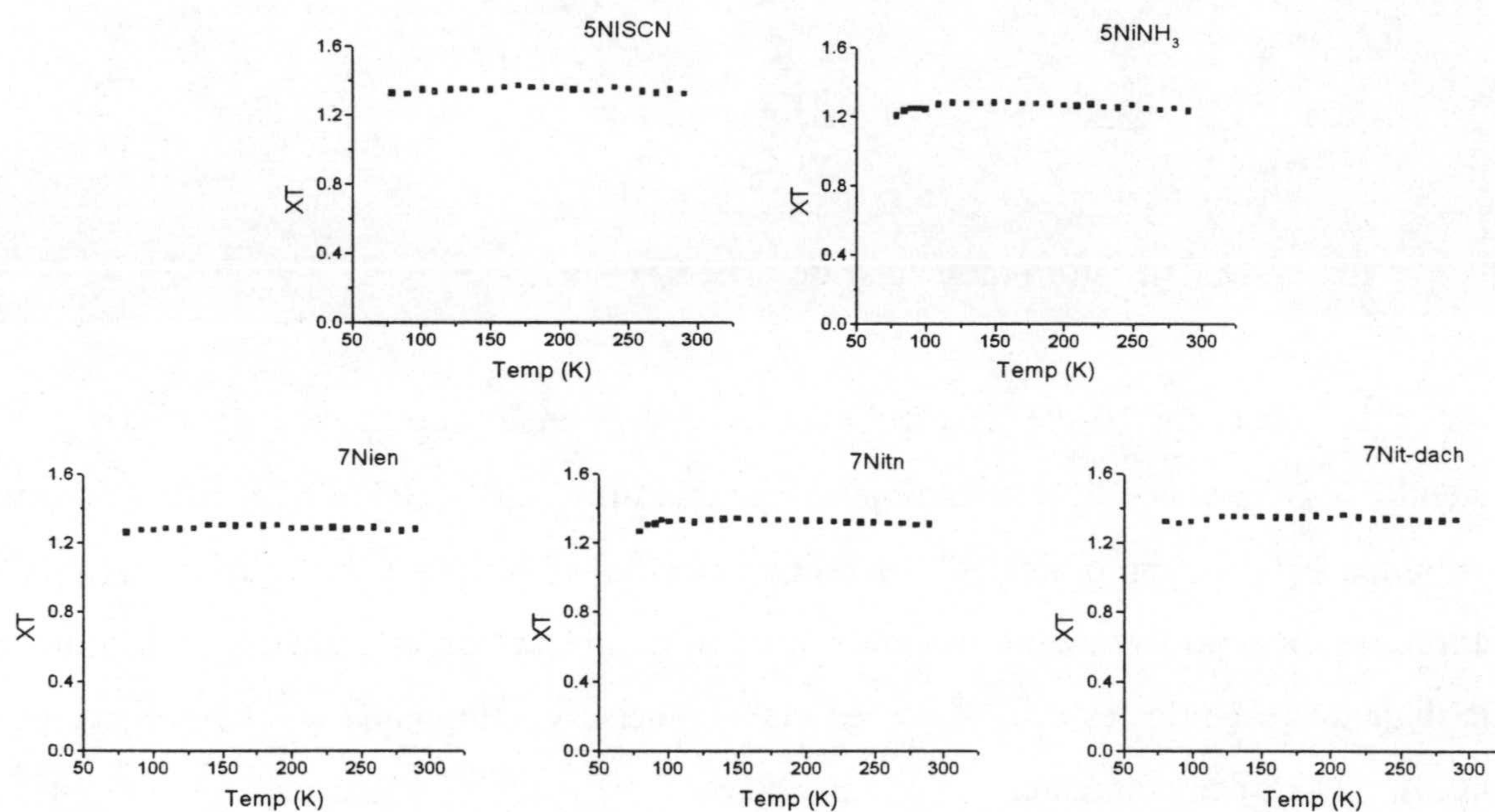


Fig.4.41 Variación de  $\chi T$  frente T en los complejos ternarios de Ni(II) con ligandos auxiliares.

#### 4.3.5 Descripción de la estructura 5NiSCN

La estructura molecular del complejo 5NiSCN según se ha determinado por difracción de rayos X y se ha representado en la Fig. 4.42. En la tabla 4.11 se recogen las







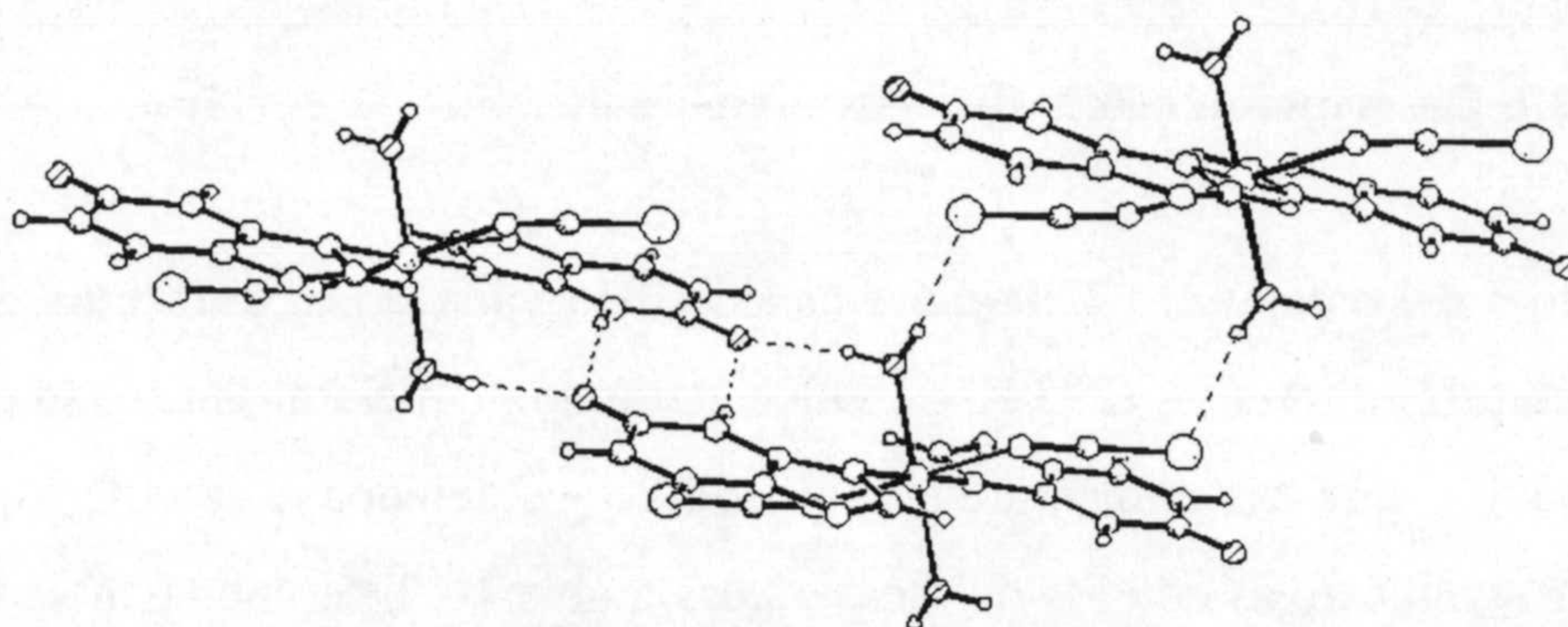


Fig. 4.43 Empaquetamiento de las moléculas de **5NiSCN**

El ángulo Ni-N1T-C1T se desvía apreciablemente de la linealidad, lo cual no es inusual en complejos níquel-isotiocianato (102, 103). Se pueden encontrar en bibliografía desde valores por debajo de  $140^\circ$  (104) hasta la practica linealidad (105), lo que muestra la gran flexibilidad de este enlace. El valor del ángulo Ni-N-C probablemente depende más de la interacción con las especies vecinas en el cristal que de la estructura electrónica del propio complejo.

Tabla 4.11

Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) en el **5NiSCN**.

Distancias (Å)	
Ni-N(1T)	2,040(2)
Ni-O(1W)	2,085(2)
Ni-N(3)	2,132(2)
Ángulos ( $^\circ$ )	
N(1T)-Ni-O(1W)	90,01(8)
N(1T)-Ni-N(3)	90,80(8)
O(1W)-Ni-N(3)	85,85(8)
Ni-N(1T)-C(1T)	163,2(2)
N(1T)-C(1T)-S(1T)	176,3(2)
Enlaces de Hidrógeno	
N(4)-O(5) (-x,-y,-z)	2,834(3)
O(1W)-O(5) (x+1,y+1,z+1)	2,728(2)
O(1W)-S (-x,-y+1,-z+1)	3,231(2)



### 4.3.6 Descripción estructural de 7Nit-dach

La estructura del compuesto **7Nit-dach** ha sido determinada por difracción de rayos X a dos temperaturas diferentes (295 K y 253 K), tratando de mejorar la calidad de los datos. Los resultados que se comentaran aquí son los obtenidos a 253K, sin que haya diferencias significativas con los de temperatura ambiente. El compuesto se trata de una sal iónica en la que el anión es el 7tpO<sup>-</sup> y el catión es el complejo [Ni(*t*-dach)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. La estructura se completa con una molécula intersticial de dimetilsulfóxido.

El catión está formado por un átomo de níquel coordinado por tres moléculas bidentadas de trans-diaminociclohexano siendo el poliedro de coordinación un octaedro. En la tabla 4.12 se recogen las distancias y ángulos en la esfera de coordinación. La geometría es análoga a la de las otras dos referencias encontradas en el Cambridge Structural Database de los compuestos que contienen al catión [Ni(*t*-dach)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

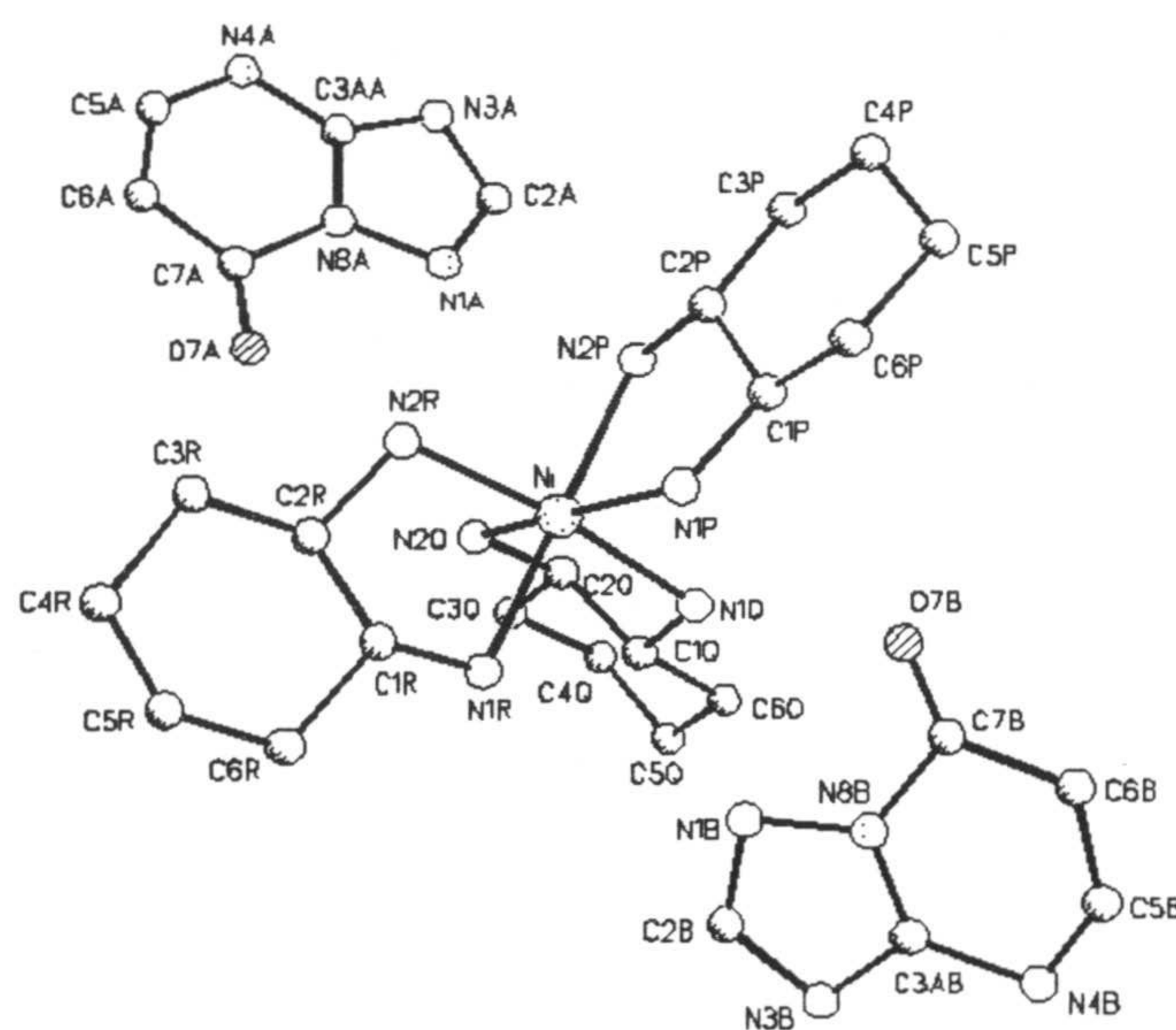


Fig 4.44 Estructura molecular de 7Nit-dach

Los cationes individuales son quirales, la Fig. 4.44 corresponde al enantiómero  $\Delta$ , perteneciendo las tres moléculas de *t*-dach presentes al enantiómero R,R. En el cristal existirá también (relacionado por los planos de deslizamiento del grupo Pna2<sub>1</sub>) el enantiómero  $\Lambda$  en el cual las aminas pertenecerán al enantiómero S,S. Vemos que la



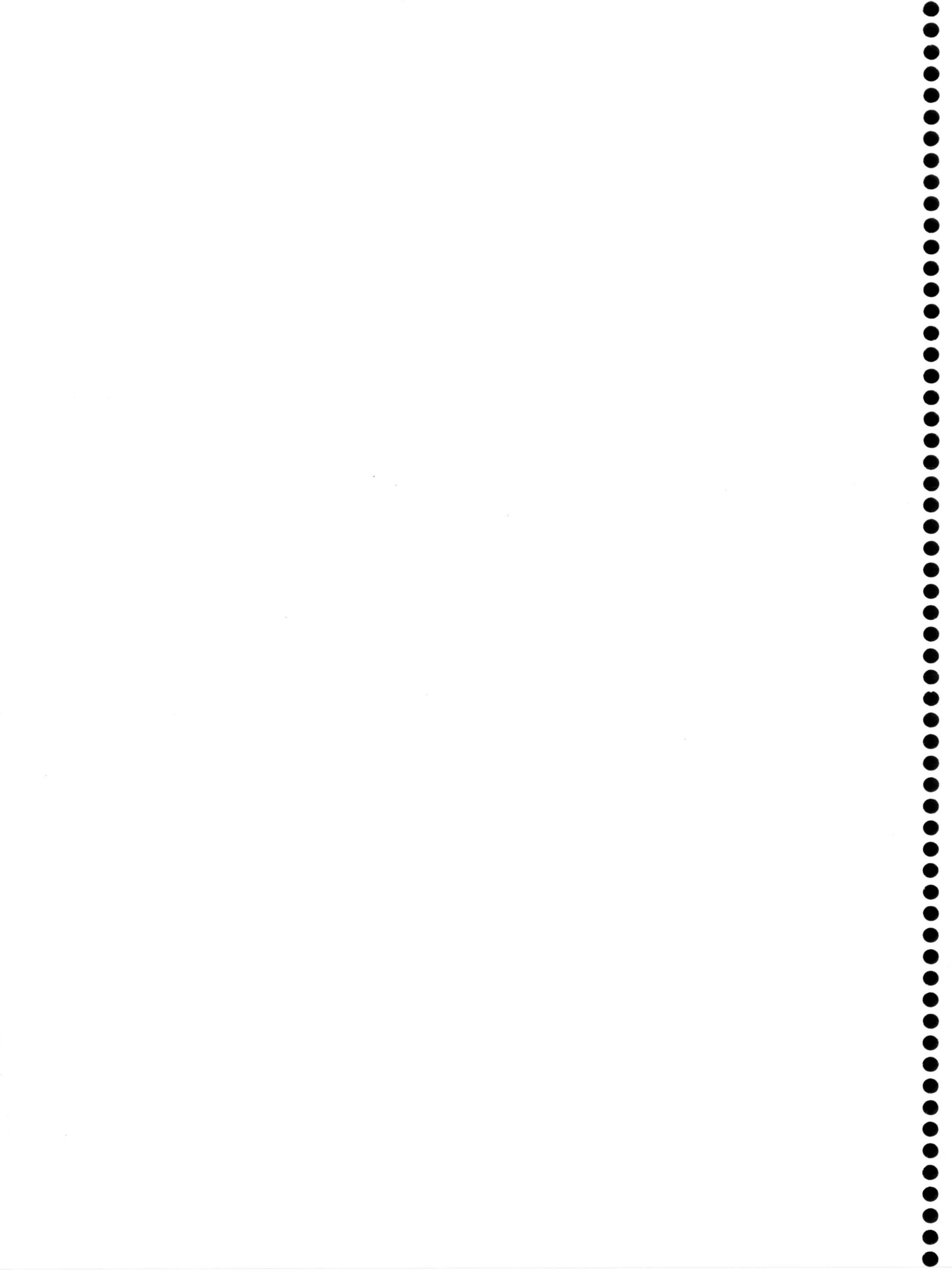
quiralidad de la amina condiciona la quiralidad del centro metálico. Por supuesto, en la síntesis de este compuesto se usó una mezcla racémica de los dos enantiómeros del t-dach. Los datos cristalográficos no son lo suficientemente buenos para hacer ningún tipo de discusión sobre las distancias y ángulos de enlace dentro de los aniones  $7tpO^-$ .

Tabla 4.12

Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) en  $7Nit-dach$  a temperaturas 253°K.

Distancias	253°K
Ni-N(1Q)	2,122(8)
Ni-N(1P)	2,152(8)
Ni-N(1R)	2,123(4)
Ni-N(2R)	2,084(7)
Ni-N(2P)	2,115(5)
Ni-N(2Q)	2,114(8)
Ángulos	
N1Q-Ni-N1P	91,7(3)
N1Q-Ni-N1R	92,2(3)
N1P-Ni-N1R	93,0(3)
N1Q-Ni-N2R	171,8(3)
N1P-Ni-N2R	94,1(2)
N1R-Ni-N2R	81,8(3)
N1Q-Ni-N2P	91,2(3)
N1P-Ni-N2P	80,6(3)
N1R-Ni-N2P	172,8(2)
N2R-Ni-N2P	95,5(3)
N1Q-Ni-N2Q	81,3(2)
N1P-Ni-N2Q	170,5(3)
N1R-Ni-N2Q	93,7(2)
N2R-Ni-N2Q	93,5(3)
N2P-Ni-N2Q	93,1(3)

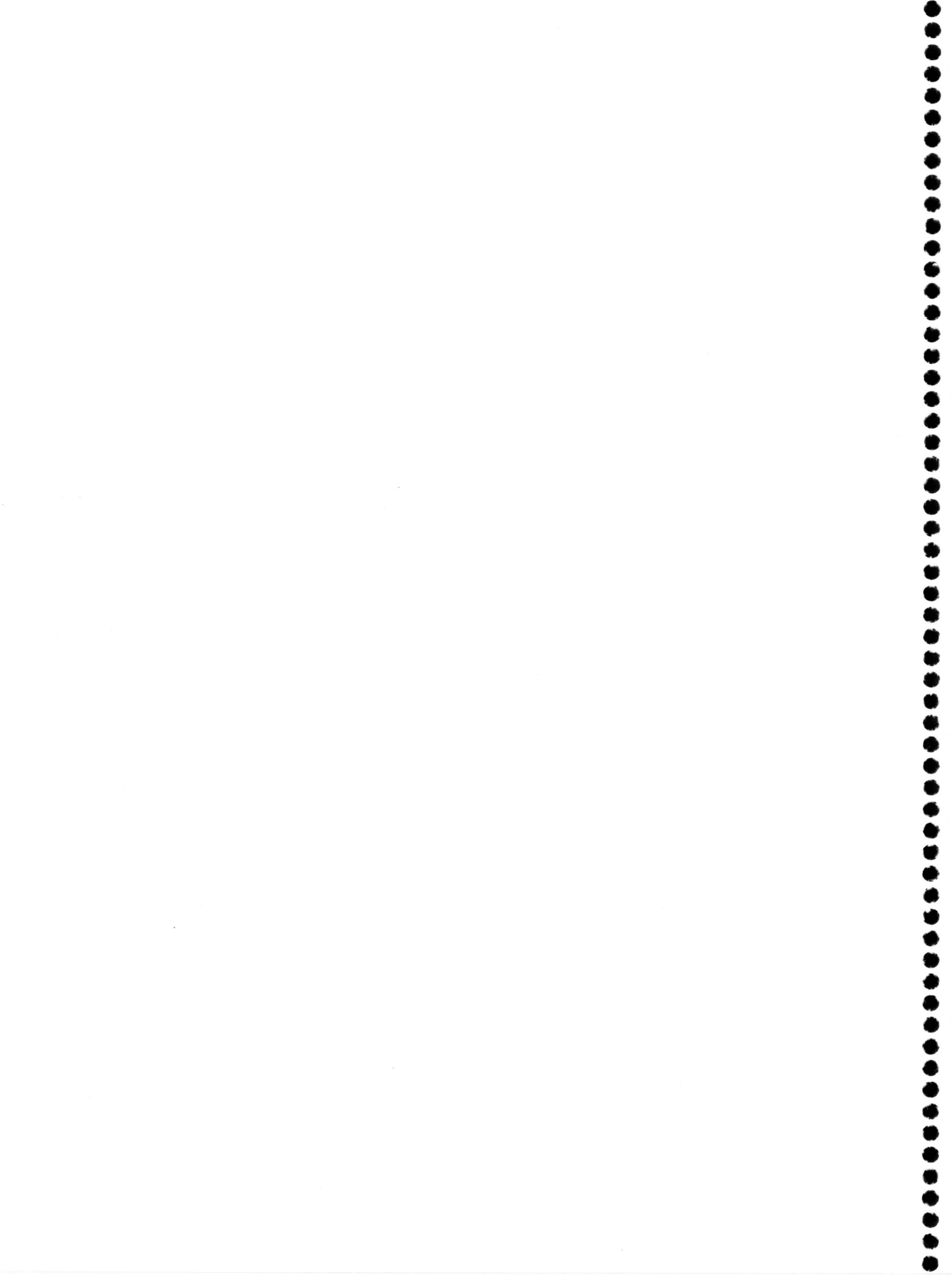






**5.SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS  
COMPLEJOS DEL ION COBRE CON LOS  
LIGANDOS 5HtpO Y 7HtpO.**



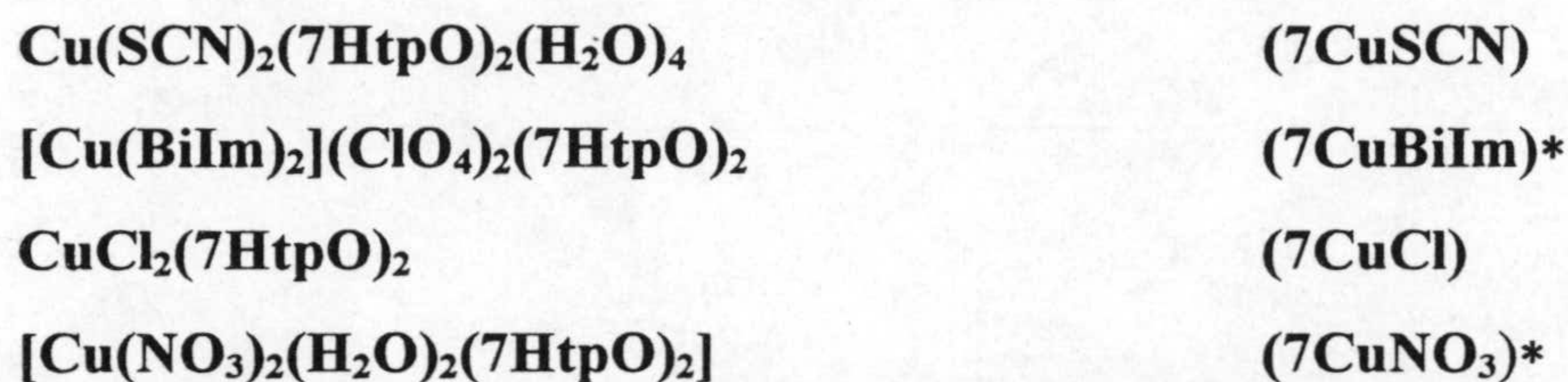




Los complejos de cobre con derivados triazolopirimidínicos caracterizados en bibliografía son generalmente compuestos mononucleares con el ligando monodentado unido a través de N3, aunque también han sido descritos complejos diméricos en los que el anión auxiliar actúa de ligando puente entre dos átomos metálicos, apareciendo interacciones entre los mismos que se han puesto de manifiesto por medidas magnéticas.

En el presente capítulo, se exponen los resultados obtenidos en el estudio de la coordinación de los ligandos 5HtpO y 7HtpO al ion cobre(II), habiéndose aislado y caracterizado 15 complejos diferentes que podemos clasificar en los siguientes grupos:

- Complejos de Cu(II) con el ligando 7HtpO en forma neutra:



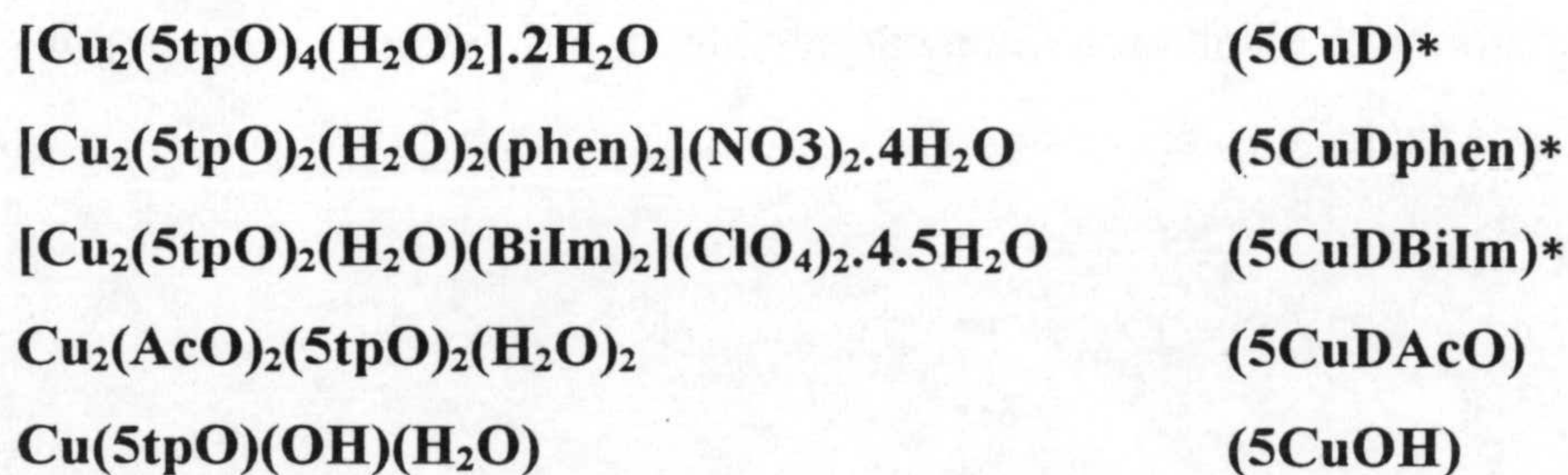
- Complejos de Cu(II) con el ligando 7HtpO en forma anionica:



- Complejos de Cu(II) con el ligando 5HtpO en forma neutra:



- Complejos de Cu(II) con el ligando 5HtpO en forma anionica:

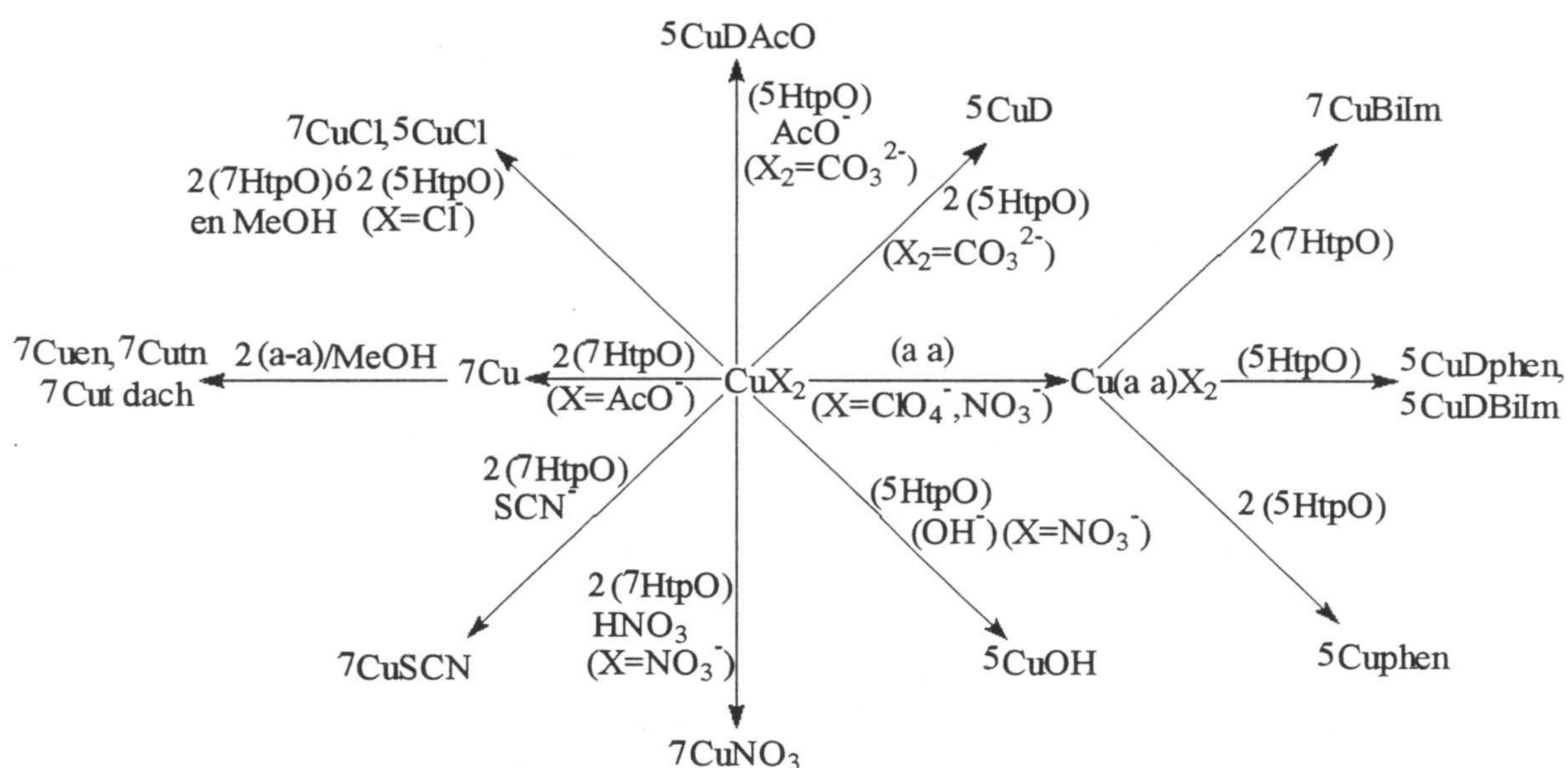


\* Estructuras resueltas por difracción de rayos X



## 5.1 SÍNTESIS

En el siguiente esquema se resumen los métodos empleados en la síntesis de los compuestos incluidos en este capítulo. Esta síntesis se describe más detalladamente en las páginas siguientes.



### 5.1.1 — 7CuSCN

Se mezcla 1mmol (240mg) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en agua, con 2mmol (194mg) de KSCN. La disolución resultante se calienta hasta  $50^\circ\text{C}$  y posteriormente se le añaden 2mmol (290mg) del ligando 7HtpO disuelto en la menor cantidad de agua. Se agita hasta obtener una disolución transparente de color verde. A los pocos días, se recoge un producto microcristalino de color verde. Análisis elemental ( $\text{CuC}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{H}_{16}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,67 (27,61), N = 26,61, (26,85), H = 2,61, (3,07), S = 12,77 (12,27) %.



### 5.1.2 — 7CuBiIm

Se mezclan 2mmol (268mg) de 2,2'-biimidazol, disueltos en metanol, con 1mmol (370mg) de  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y se agita durante 10 minutos hasta obtener una disolución transparente de color verde. Se añaden a esta disolución 2mmol (270mg) del ligando 7HtpO disuelto en 10 ml de metanol-agua (1:1). Al día siguiente, se recogen unos cristales de color verde aptos para difracción por rayos X. Análisis elemental ( $\text{CuC}_{22}\text{N}_{16}\text{O}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 32,91 (32,65), N = 27,91 (27,94), H = 2,51 (2,58) %.

### 5.1.3 — 7CuCl

Se mezclan con agitación y durante 20 minutos 1mmol (170mg) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en metanol, con 2mmol (290mg) del ligando 7HtpO. Mientras se agita, el ligando se disuelve y posteriormente precipita un producto de color verde claro que se lava con éter. Análisis elemental ( $\text{CuC}_{10}\text{N}_8\text{O}_2\text{H}_8\text{Cl}_2$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 29,19 (29,52), N = 26,93 (27,5), H = 2,07 (1,97) %.

### 5.1.4 — 7CuNO<sub>3</sub>

Se mezcla 1mmol (240mg) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  disuelto en ácido nítrico 1N, con 2mmol (290mg) del ligando 7HtpO, disuelto también en ácido nítrico 1N, obteniéndose una disolución de color azul. Al día siguiente, se recogen unos cristales aptos para difracción por rayos X. Análisis elemental ( $\text{CuC}_{10}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{H}_{12}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 23,09 (23,37), N = 27,15 (27,26), H = 2,47 (2,73) %.



### 5.1.5 — 7Cu

Se mezcla 1mmol (200mg) de acetato de cobre, disuelto en 10 ml de acetonitrilo, con 2mmol (290mg) del ligando 7HtpO, disuelto en 10ml de agua, obteniéndose una disolución de color verde. Al día siguiente, precipita un producto de color verde oscuro que se filtra y se lava con etanol y éter.

Análisis elemental ( $\text{Cu}(7\text{tpO})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CuC}_{10}\text{N}_8\text{O}_7\text{H}_{16}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 28,77 (28,34), N = 26,23 (26,44), H = 3,79 (3.81) %.

### 5.1.6 — 7Cuen, 7Cutn, 7Cut-dach

Se mezcla 1mmol de la correspondiente diamina (etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1,2-*trans* diamino ciclohexano) disuelta en metanol, con el producto 7Cu y se agita durante 10 minutos hasta obtener una disolución transparente. Al día siguiente, se recoge el producto microcristalino que se filtra y lava con etanol y éter.

Análisis elemental

- 7Cuen ( $\text{CuC}_{14}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{H}_{24}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 35,70 (35,63), N = 35,55 (35,63), H = 4,82 (4,67) %.
- 7Cutn ( $\text{CuC}_{16}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{H}_{26}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 39,82 (39,87), N = 34,73 (34,87), H = 5,59 (5,44) %.
- 7Cut-dach( $\text{CuC}_{22}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{H}_{34}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 46,64 (47,01), N = 29,45 (29,90), H = 6,48 (6,10) %.

### 5.1.7 — 5CuCl

Se mezclan a temperatura ambiente 1mmol (170mg) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en metanol, con 2mmol (272mg) del ligando 5HtpO agitando durante 20 minutos. Mientras



se agita, el ligando se disuelve y de la disolución precipita un producto de color verde claro que se lava con etanol y éter. Análisis elemental ( $\text{CuC}_{10}\text{N}_8\text{O}_2\text{H}_8\text{Cl}_2$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 29,39 (29,52), N = 26,96 (27,55), H = 2,00 (1,97) %.

#### 5.1.8 — 5Cuphen

Se mezcla 1mmol (240mg) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en acetonitrilo, con 1mmol (180mg) de 1,10-fenantrolina, también disuelta en acetonitrilo. A continuación se añaden 2mmol (272mg) del ligando 5HtpO y la mezcla se mantiene durante 30 minutos a reflujo. El ligando se disuelve y de la disolución precipita un producto azul que se lava con etanol y éter. Análisis elemental ( $\text{CuC}_{22}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{H}_{16}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 41,34 (41,31), N = 26,54 (26,29), H = 2,44 (2,52) %.

#### 5.1.9 — 5CuD

Se mezclan, con agitación en 20 ml de agua, y a temperatura ambiente 80mg de carbonato de cobre con 200mg del ligando 5HtpO durante 30 minutos, obteniéndose un precipitado azul muy oscuro. Al añadir 10 ml de acetonitrilo este precipitado se disuelve. Al día siguiente, se recogen cristales azules aptos para difracción por rayos X. Análisis elemental ( $\text{Cu}_2\text{C}_{20}\text{N}_{16}\text{O}_8\text{H}_{20}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 32,68(32,48), N = 30,82 (30,31), H = 2,79 (2,71) %.

#### 5.1.10 — 5CuDphen, 5CuDBilm

Se mezcla 1mmol (240mg) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , disuelto en 10ml de metanol, con 1 mmol (180mg) de 1,10-fenantrolina ó 1mmol (134mg) de 2,2'-biimidazol en 10ml de metanol. Por otra parte, se disuelve 1mmol (136mg) del ligando 5HtpO en 20 ml de una mezcla acetonitrilo y agua (2:1). Se mezclan ambas disoluciones obteniéndose otra de



color azul. Unos días mas tarde, se recogen unos cristales de color azul del complejo 5CuDphen o verde del complejo 5CuDBilm aptos para difracción por rayos X.

#### Análisis elemental

- 5CuDphen ( $\text{Cu}_2\text{C}_{34}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{H}_{34}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 41,45 (41,25), N = 19,96 (19,82), H = 3,23 (3,43) %.
- 5CuDBilm ( $\text{Cu}_2\text{C}_{22}\text{N}_{16}\text{O}_{15,5}\text{H}_{29}\text{Cl}_2$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 27,66 (27,22), N = 23,50 (23,10), H = 3,09 (3,10) %.

#### 5.1.11 —5CuDAcO

Se mezcla 1mmol (344mg) de carbonato básico de cobre con 2mmol (272mg) del ligando 5HtpO en 20ml de agua y se agita hasta que precipita un producto de color azul. A continuación se añaden 20 ml de una mezcla de ácido acético y etanol (1:10), con lo que el producto se disuelve dando lugar a una disolución de color azul. Al día siguiente, se recoge un producto microcristalino de color azul oscuro. Análisis elemental ( $\text{Cu}_2\text{C}_{14}\text{N}_8\text{O}_8\text{H}_{14}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 30,58 (30,49), N = 19,20 (20,32), H = 3,14 (2,92) %.

#### 5.1.12 — 5CuOH

Se mezcla 1mmol (200mg) de acetato de cobre, disuelto en agua, con 2mmol (272mg) del ligando 5HtpO, disueltos en 1ml de amoníaco 1M. Inmediatamente precipita un producto de color azul verdoso que se lava con agua, etanol y éter. Análisis elemental ( $\text{CuC}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_6$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 25,73 (25,70), N = 24,35 (24,00), H = 2,53 (2,56) %.



## 5.2 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE Cu(II) CON EL LIGANDO 7HtpO EN FORMA MOLECULAR

Se han aislado los siguientes complejos de Cu(II), que contienen el ligando 7HtpO:

$\text{Cu}(\text{SCN})_2(7\text{HtpO})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	(7CuSCN)
$[\text{Cu}(\text{BiIm})_2](\text{ClO}_4)_2(7\text{HtpO})_2$	(7CuBiIm)
$\text{CuCl}_2(7\text{HtpO})_2$	(7CuCl)
$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(7\text{HtpO})_2]$	(7CuNO <sub>3</sub> )

### 5.2.1 Análisis térmico

Dos de los compuestos de este grupo presentan agua en su composición: 7CuSCN y 7CuNO<sub>3</sub>. La deshidratación del primero se manifiesta en los diagramas TG/DTG y DSC (Fig 5.1) como los esperados efectos de pérdida de peso y endotérmico respectivamente. Este proceso ocurre entre 50 y 140°C, eliminándose el 12,6% de peso (valor teórico 13,8%) con una energía asociada de 28,7kJ/mol de agua.

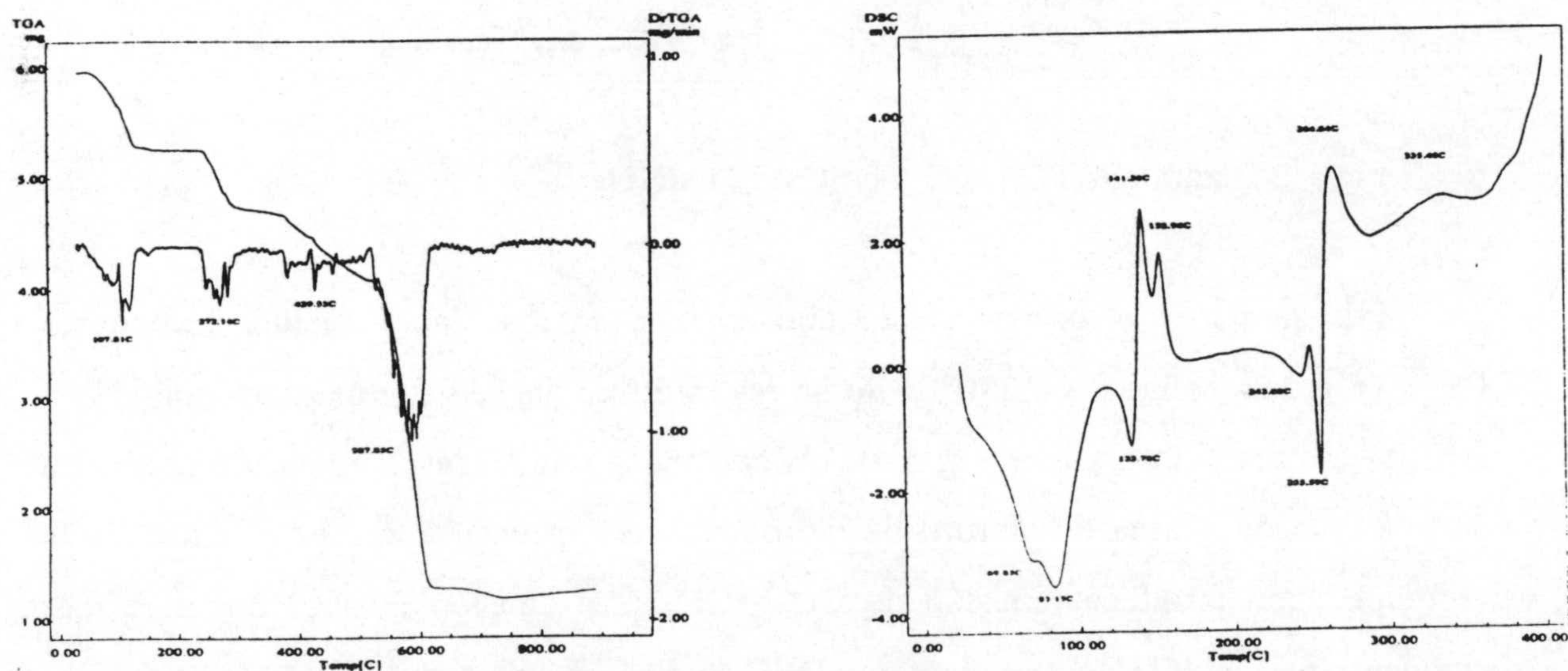


Fig. 5.1 Diagramas TG/DTG y DSC de 7CuSCN.



La descomposición térmica del  $7\text{CuNO}_3$  es más complicada (Fig 5.2). En este caso el agua se encuentra mucho más retenida y empieza a eliminarse a  $140^\circ\text{C}$ , con la particularidad de que, además de la deshidratación, comienza otro proceso que hasta ahora no se ha podido identificar. A la vista de la forma de las curvas TG y DSC podemos inferir que la deshidratación tiene lugar aproximadamente entre  $140$  y  $190^\circ\text{C}$  mientras que el otro proceso también empieza a  $140^\circ\text{C}$  y continúa hasta que comienza la pirólisis ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ). La pérdida total de peso entre  $140$  y  $300^\circ\text{C}$  es del  $28,3\%$  (sólo deshidratación sería  $7,3\%$ ). El efecto endotérmico que aparece en esta región integra por  $134\text{kJ}$  por mol de compuesto inicial.

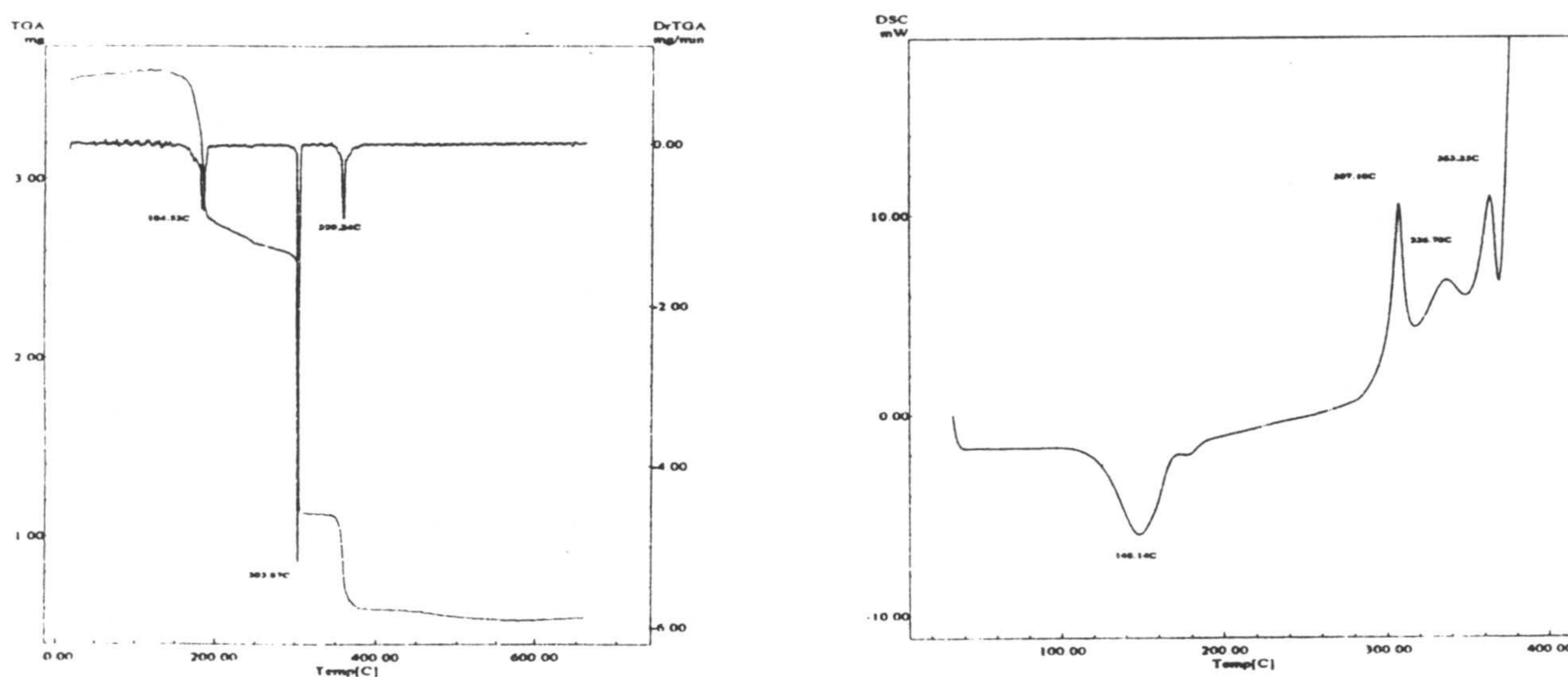


Fig 5.2 Diagramas TG/DTG y DSC de  $7\text{CuNO}_3$

Por su parte, el primer efecto que aparece en los diagramas del compuesto  $7\text{CuCl}$  (Fig 5.3) comienza a  $280^\circ\text{C}$ . Se ha realizado un análisis de los gases emitidos a partir de esa temperatura (ver Fig 5.4), observándose que la descomposición comienza con una emisión brusca de cloruro de hidrógeno que provoca a su vez el inicio de la descomposición pirolítica (emisión de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ). La emisión de  $\text{HCl}$  continúa más lentamente hasta  $440^\circ\text{C}$ . En el diagrama DSC se observa un efecto endotérmico (pico a  $290^\circ\text{C}$ ) atribuible a esta eliminación de  $\text{HCl}$ .



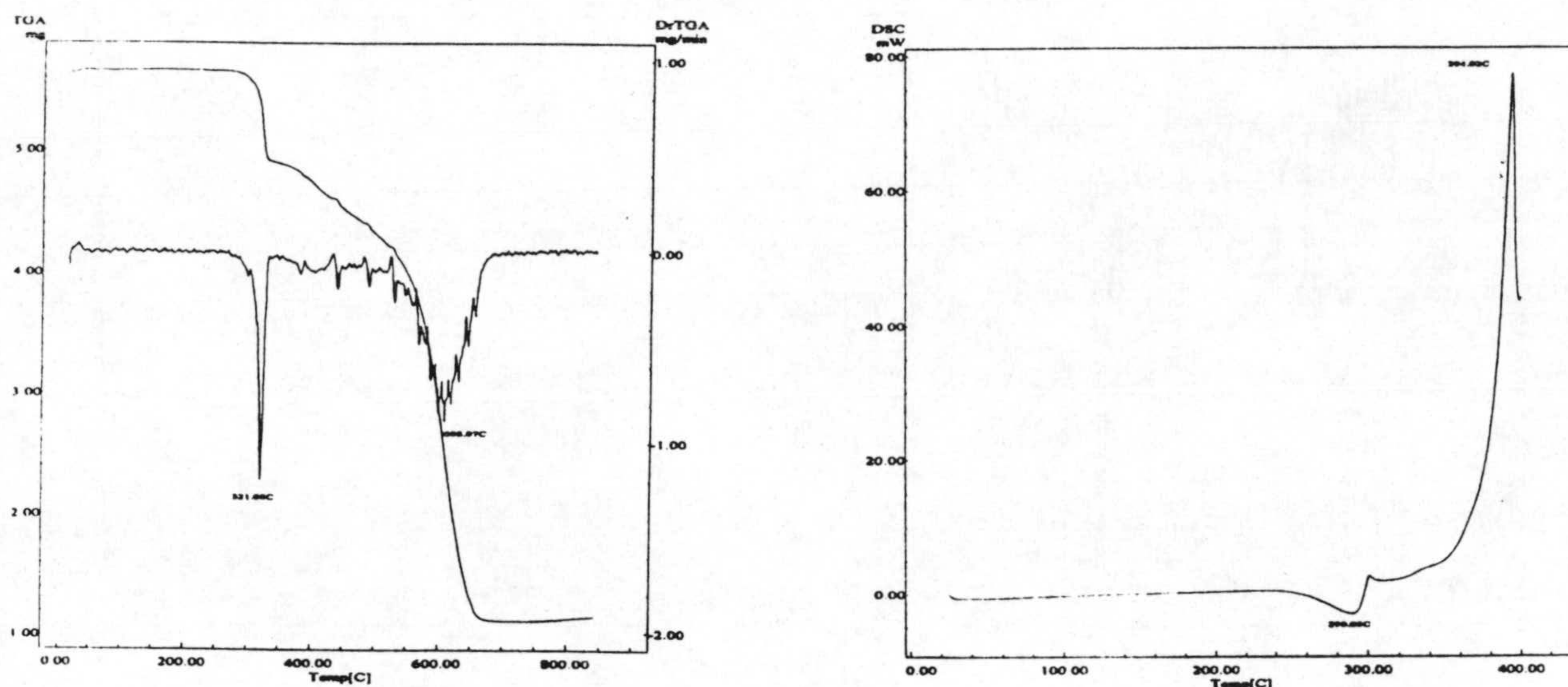


Fig 5.3 Diagramas TG/DTG y DSC de  $7\text{CuCl}$

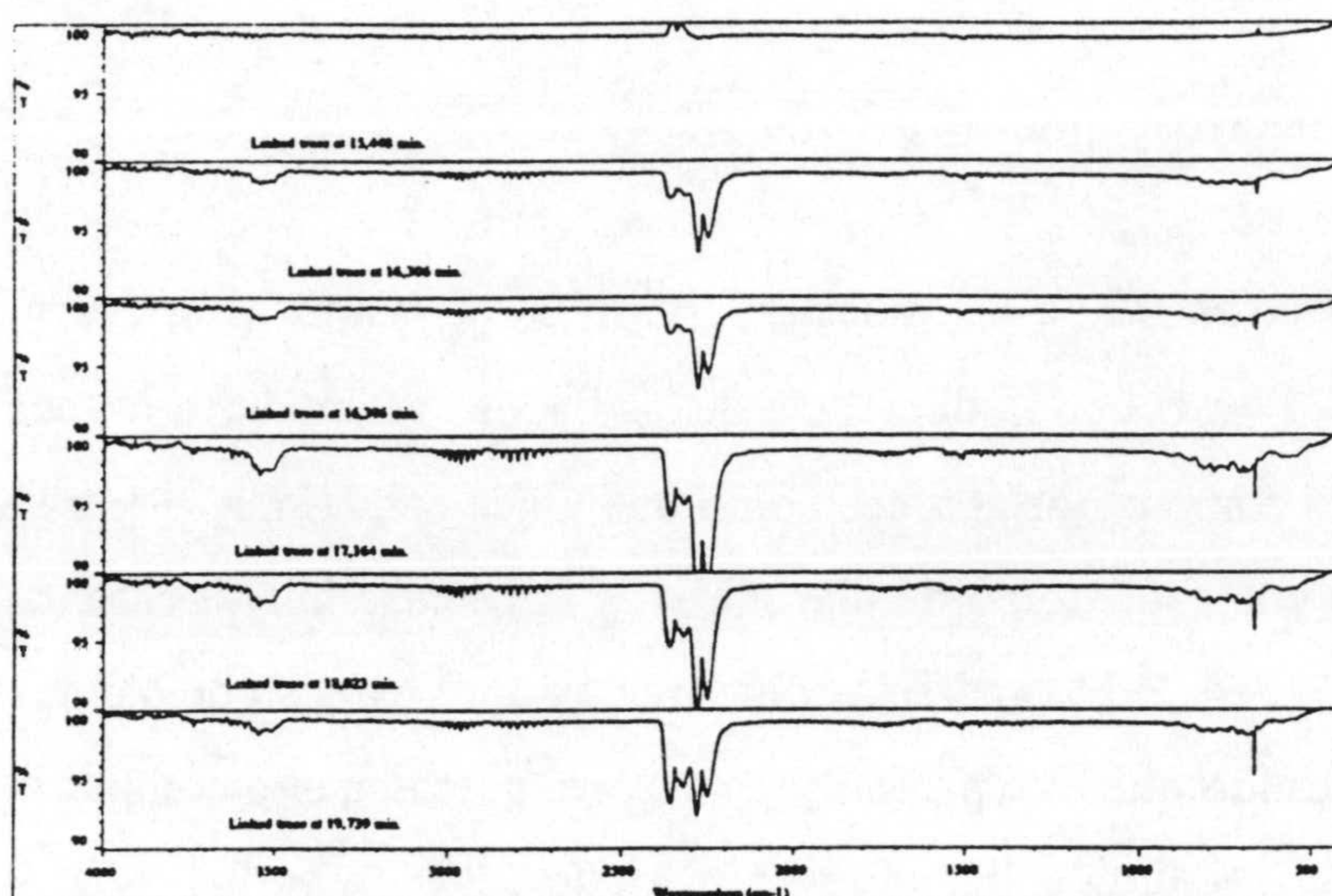


Fig 5.4 IR de los gases emitidos de  $7\text{CuCl}$

Los cuatro compuestos estudiados sufren a temperaturas más altas los esperados procesos pirolíticos. La presencia de nitratos en  $7\text{CuNO}_3$  y de percloratos en  $7\text{CuBiIm}$  (Fig 5.5) hace que este proceso se inicie de forma muy brusca, casi explosiva (picos intensos en los diagramas TG a 300 y 295°C respectivamente). La pirólisis finaliza a 750 ( $7\text{CuSCN}$ ), 400 ( $7\text{CuNO}_3$ ) o 600°C ( $7\text{CuCl}$  y  $7\text{CuBiIm}$ ). Los porcentajes finales de residuo son, respectivamente, del 20,4, 15,5, 19,8 y 12,7%. Los valores para  $7\text{CuNO}_3$  y  $7\text{CuCl}$  coinciden bien con los teóricos suponiendo que el residuo es  $\text{CuO}$  (16,0 y 19,6%) mientras que son algo más altos de lo esperado en los casos del  $7\text{CuSCN}$  y  $7\text{CuBiIm}$  (15,2 y 9,9%).



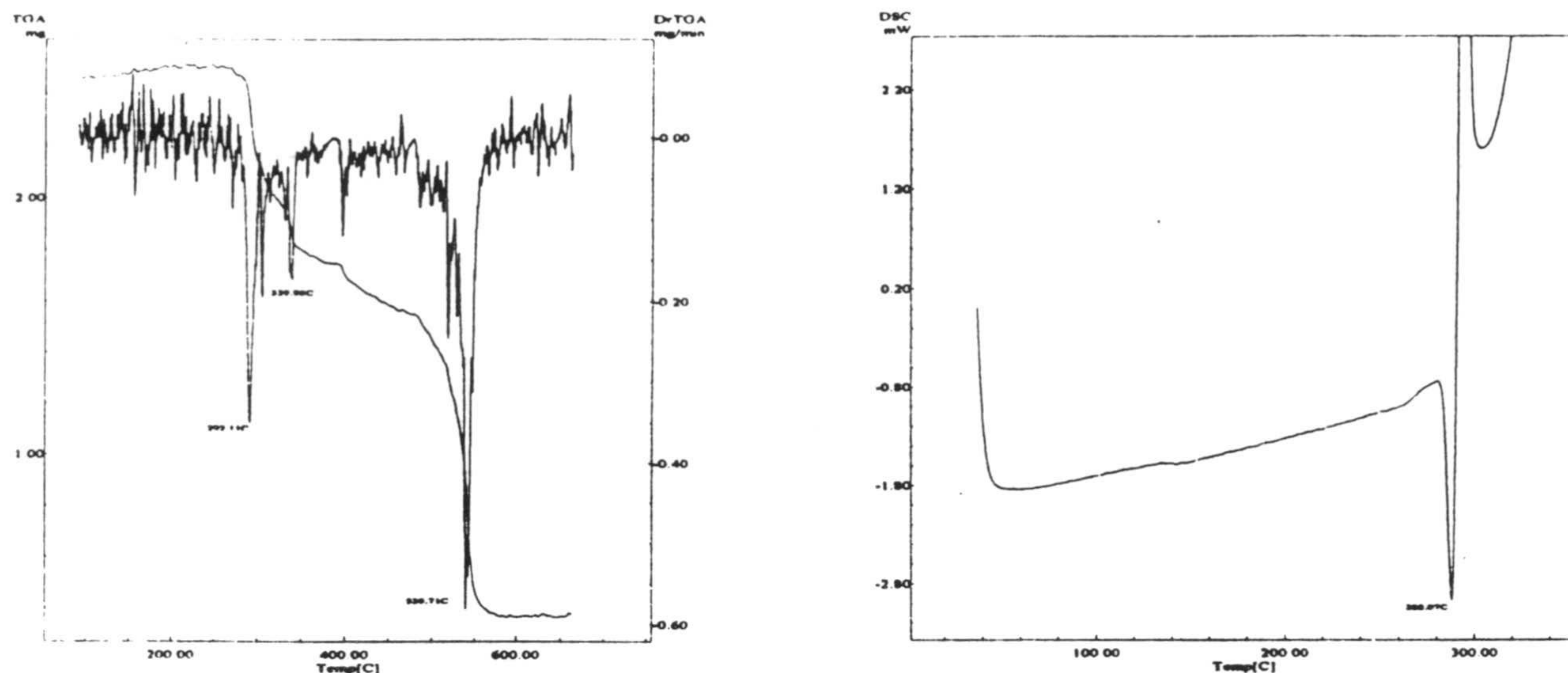


Fig 5.5 Diagramas TG/DTG y DSC de 7CuBiIm

### 5.2.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR de las muestras 7CuNO<sub>3</sub> y 7CuCl (Fig 5.6 y 5.7) son muy parecidos al del 7HtpO con la diferencia de las bandas atribuidas a la tensión  $\nu$  (N4-H), que en estos dos compuestos aparece como una única banda muy intensa a 3310 ó 3318 cm<sup>-1</sup> sugiriendo que este átomo de hidrógeno se encuentra muy localizado mientras que en el espectro IR del 7HtpO aparecía como un conjunto extenso de bandas (región 2900-2000 cm<sup>-1</sup>) indicando que este protón se encuentra parcialmente compartido (con N1, de acuerdo con la estructura del ligando, ver apartado 3.3).

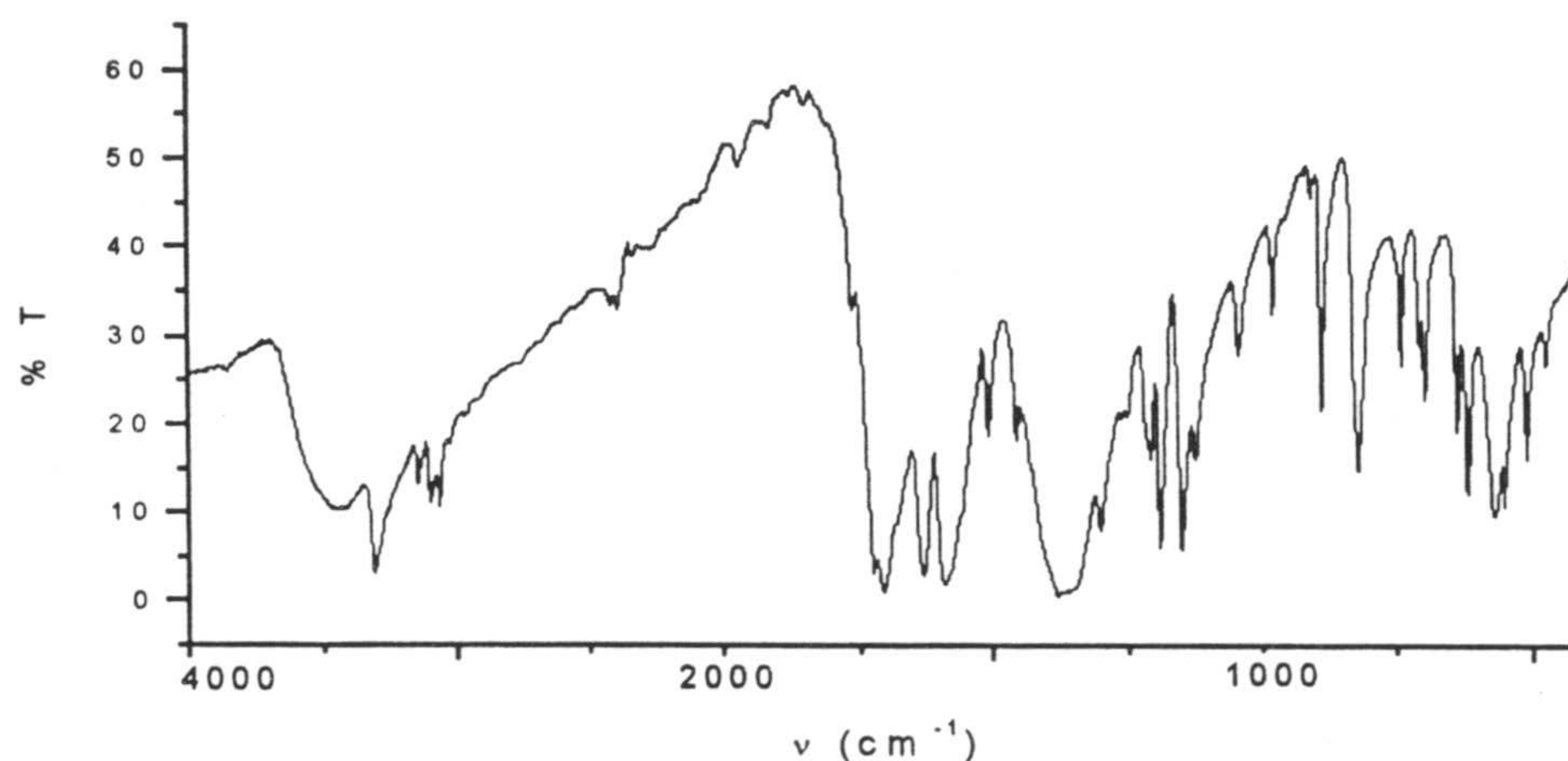


Fig. 5.6 Espectro IR de 7CuNO<sub>3</sub>



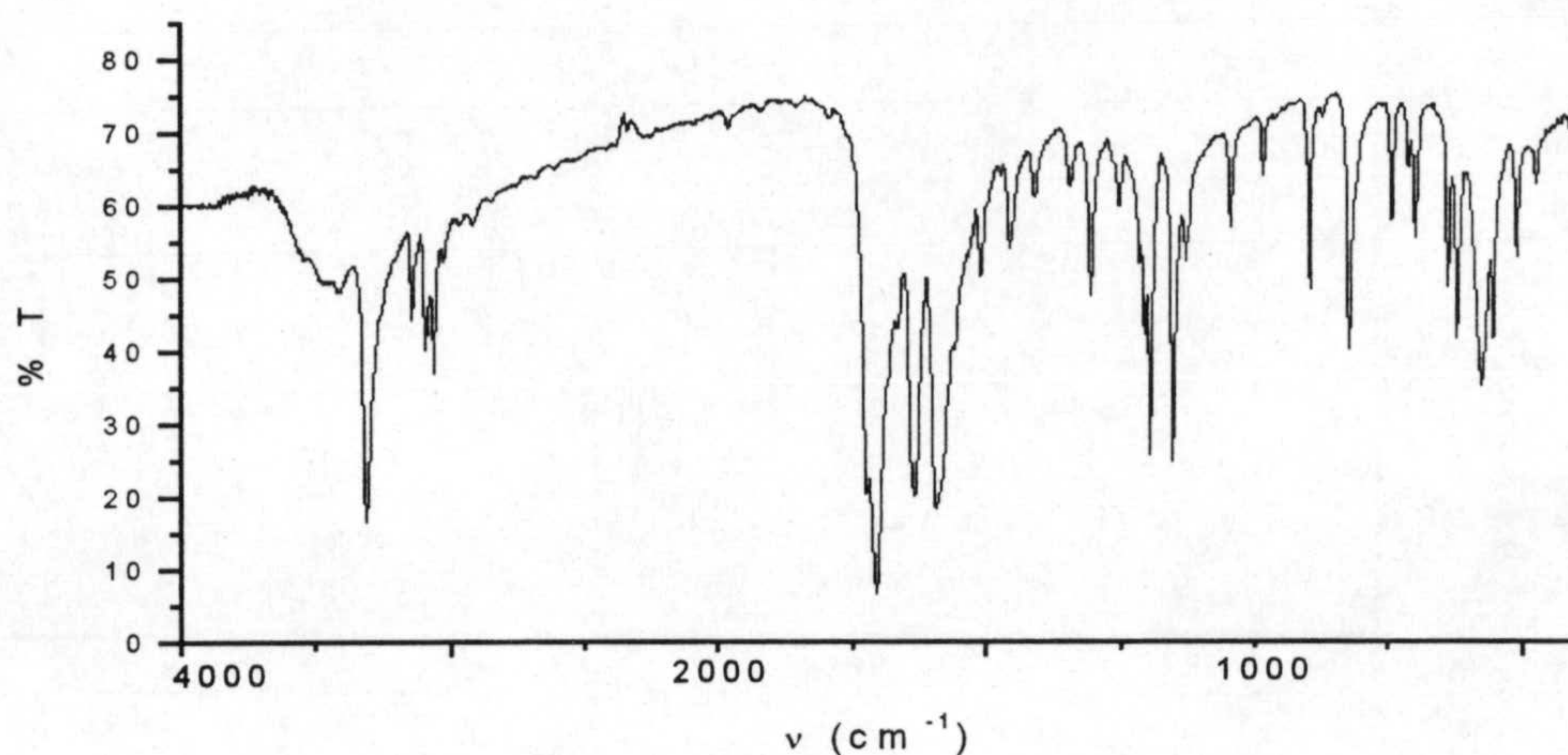


Fig. 5.7 Espectro IR de **7CuCl**

Por lo que respecta a las muestras **7CuSCN** y **7CuBiIm** (Fig 5.8 y 5.9), su espectro infrarrojo muestra variaciones pequeñas pero significativas con respecto al **7HtpO**, siendo la más notoria el desplazamiento batocrómico de la banda atribuida a  $\nu(\text{C=O})$  desde 1704 hasta 1685  $\text{cm}^{-1}$  posiblemente debido a que el átomo O7 no está involucrado en enlaces de hidrógeno en el **7HtpO** libre (ver apartado 3.3) y sí lo está en estos dos compuestos (para el **7CuBiIm** esto se ha comprobado por difracción de rayos X, ver apartado 5.3.5).

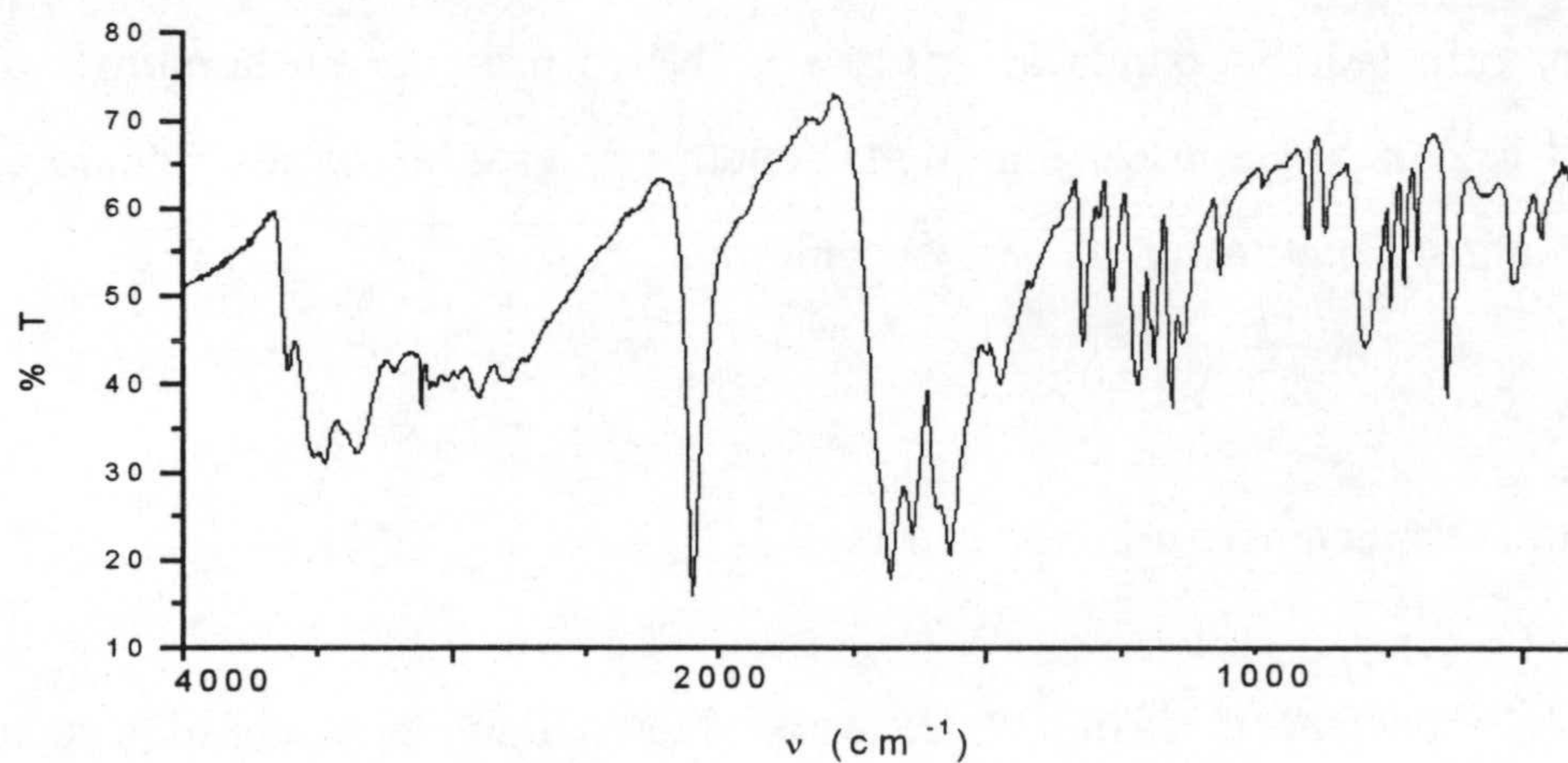


Fig. 5.8 Espectro IR de **7CuSCN**



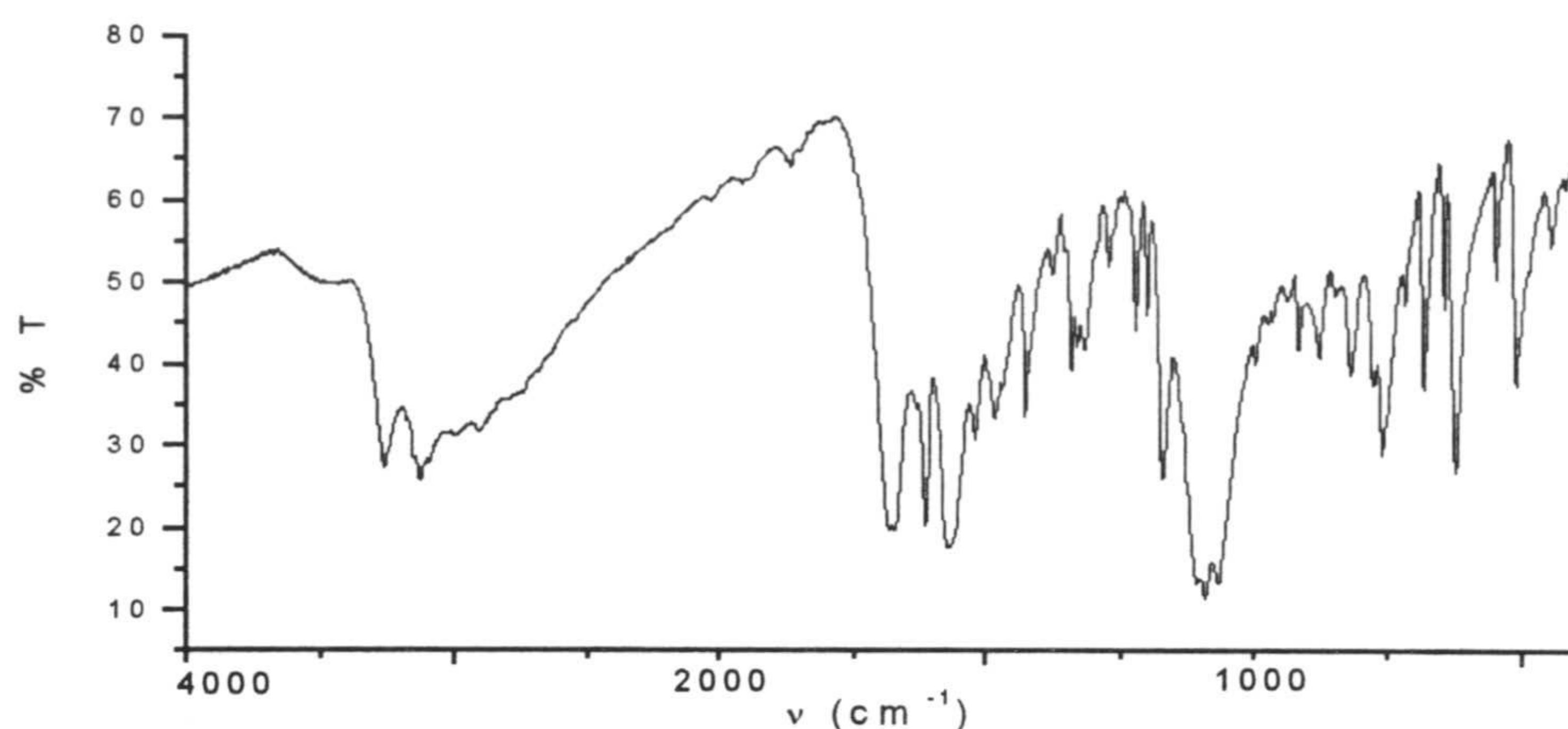


Fig. 5.9 Espectro IR de **7CuBiIm**

La vibración de tensión O-H del agua aparece como una banda muy ancha sobre  $3500\text{cm}^{-1}$  en el espectro del **7CuNO<sub>3</sub>** y como una serie de bandas mas definidas (a  $3617$ ,  $3520$  y  $3478\text{cm}^{-1}$ ) en el del **7CuSCN**. La presencia de los aniones se manifiesta en bandas muy intensas a  $2104\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ C}\equiv\text{N}$  de  $\text{SCN}^-$  en **7CuSCN**),  $1107$  y  $1092\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ Cl-O}$  de  $\text{ClO}_4^-$  en **7CuBiIm**) y  $1383\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{ N-O}$  de  $\text{NO}_3^-$  en **7CuNO<sub>3</sub>**). La posición de la banda  $\nu\text{ (C}\equiv\text{N)}$  junto a la aparición de una banda a  $789\text{cm}^{-1}$  asignable a  $\nu\text{(C-S)}$  parece sugerir que el ion tiocianato se encuentra coordinado a través del átomo de nitrógeno (100). Por otro lado, la banda asignada a  $\nu\text{ (NO}_3^-)$  presenta un hombro intenso sobre  $1360\text{cm}^{-1}$  lo que puede deberse a que la simetría de este ion ha disminuido desde  $D_{3h}$  a  $C_{2v}$ , activándose la vibración de tensión simétrica.

### 5.2.3 Espectroscopía electrónica

Los espectros electrónicos de estos cuatro complejos aislados se encuentran recogidos en la Fig 5.10 La banda intensa que aparece en los espectros **7CuBiIm** y **7CuNO<sub>3</sub>** a  $38200\text{cm}^{-1}$  es asignable a una transición  $\pi\rightarrow\pi^*$  del ligando **7HtpO**. Esta banda no se ha resuelto para los otros dos complejos de Cu.



La banda que aparece en los espectros de los complejos **7CuSCN** y **7CuBiIm**, entre el ultravioleta y el visible, es asignable a una transferencia de carga de tiocianato-metal (99), y 2,2'-biimidazol-metal (104). Además de estas bandas, los espectros muestran la esperada transición d-d como una banda ancha. En el caso de los complejos **7CuCl**, **7CuNO<sub>3</sub>** y **7CuSCN**, la forma de la banda es la esperada para una geometría octaédrica con distorsión Jahn-Teller. En el caso del complejo **7CuBiIM**, la transición d-d aparece a mayor número de onda y no se aprecia la presencia de un hombro, lo que se puede justificar teniendo en cuenta que es un complejo planocuadrado (véase apartado 5.2.5). En la tabla 5.1 se recopilan todos los datos obtenidos de los espectros electrónicos.

Tabla 5.1

Datos de los espectros electrónicos de los complejos de Cu(II) con el ligando 7HtpO en su forma molecular.

Complejo	Transición $\pi \rightarrow \pi^*$	Transición d-d( $\text{cm}^{-1}$ )	Transferencia de carga ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>7CuCl</b>		14000 12580,h	
<b>7CuNO<sub>3</sub></b>	38200	14500 12000,h	
<b>7CuSCN</b>		15780 14100	25200
<b>7CuBiIm</b>	38200	17120	22500



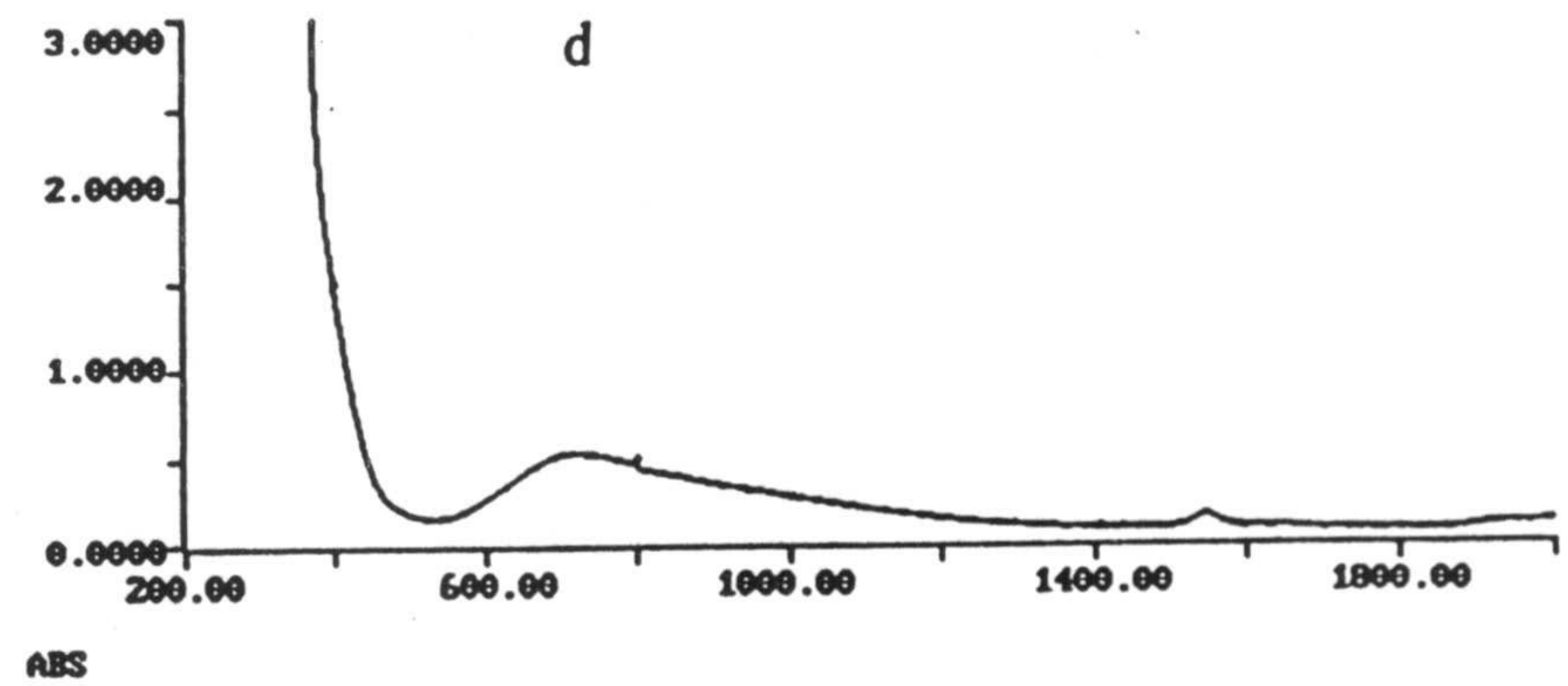
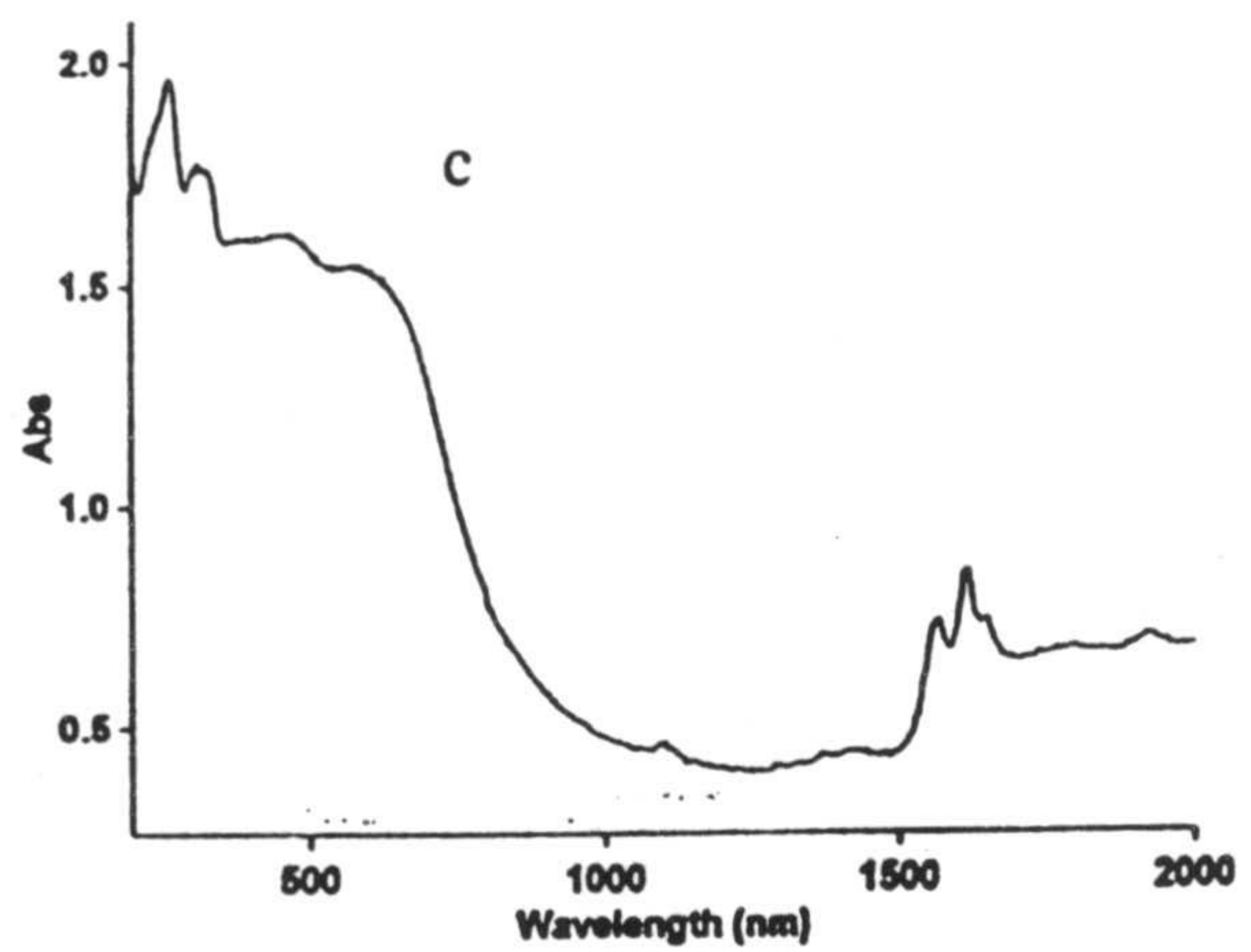
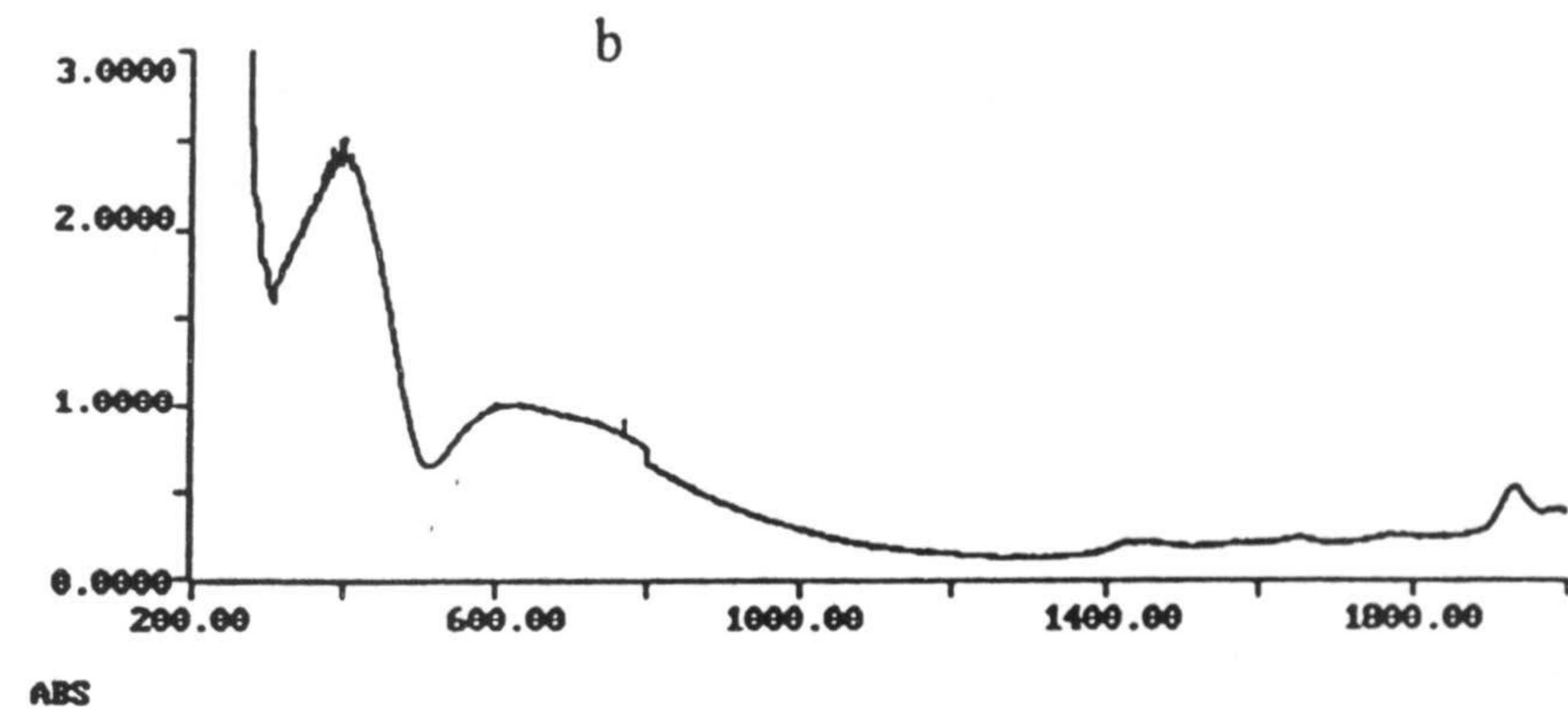
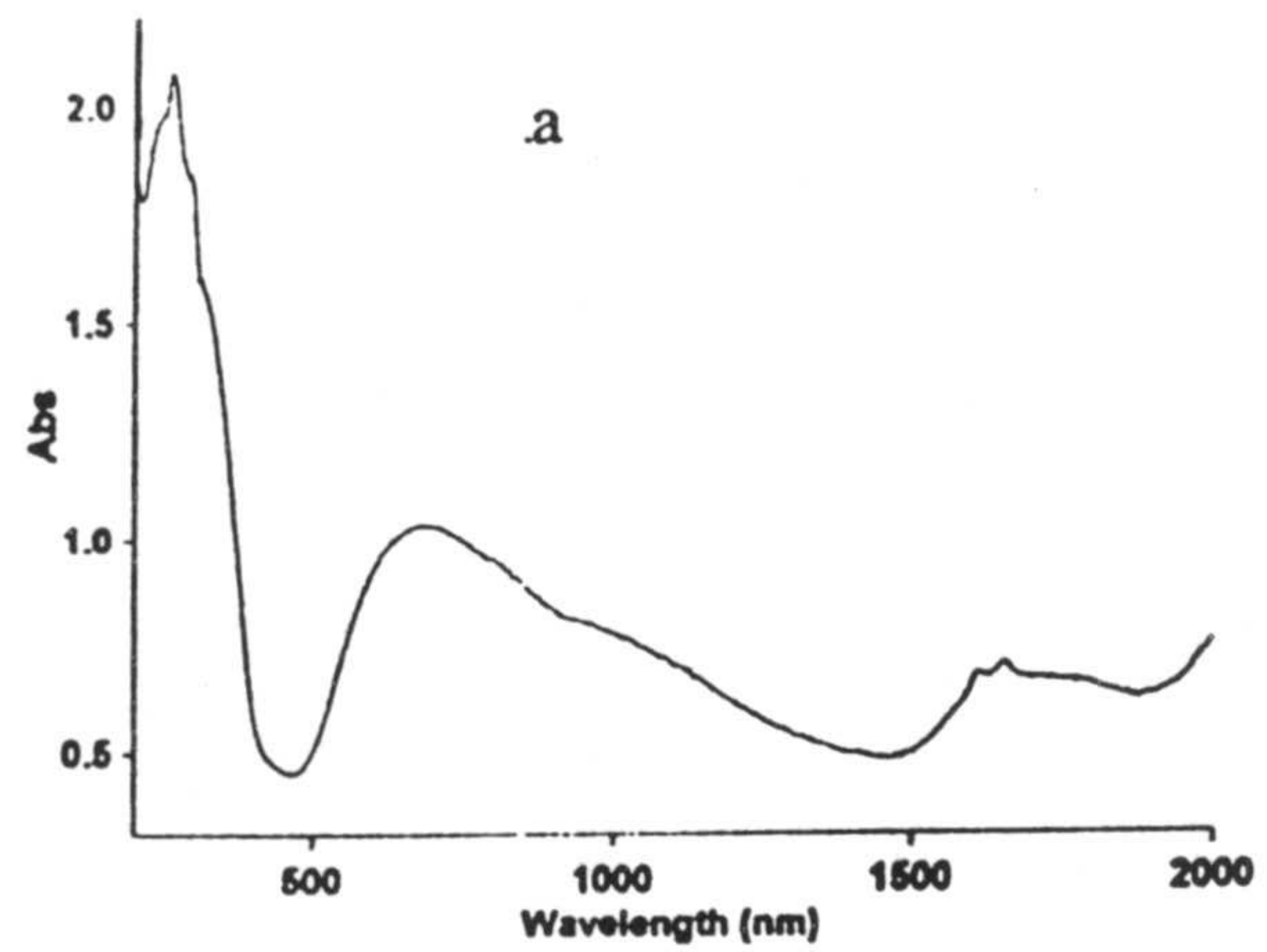


Fig 5.10 Espectros electrónicos de (a)  $7\text{CuNO}_3$  (b)  $7\text{CuSCN}$  (c)  $7\text{CuBiIm}$  (d)  $7\text{CuCl}$



#### 5.2.4 Descripción de la estructura $7\text{CuNO}_3$

La estructura de este complejo (véase Fig 5.11) está formada por moléculas discretas  $[\text{Cu}(7\text{HtpO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . La geometría alrededor del ion  $\text{Cu}(\text{II})$  es octaédrica distorsionada, con los iones cobre situados en un centro de inversión por lo cual la disposición de los ligandos es "todo trans". En la coordinación intervienen dos ligandos  $7\text{HtpO}$ , que actúan en forma monodentada uniéndose al  $\text{Cu}(\text{II})$  a través de  $\text{N}3$ , dos iones nitrato monodentados y dos moléculas de agua. En la tabla 5.2 se recogen las distancias y ángulos de enlace en la esfera de coordinación. Se observa la esperada distorsión Jahn-Teller con los iones nitrato en las posiciones apicales.

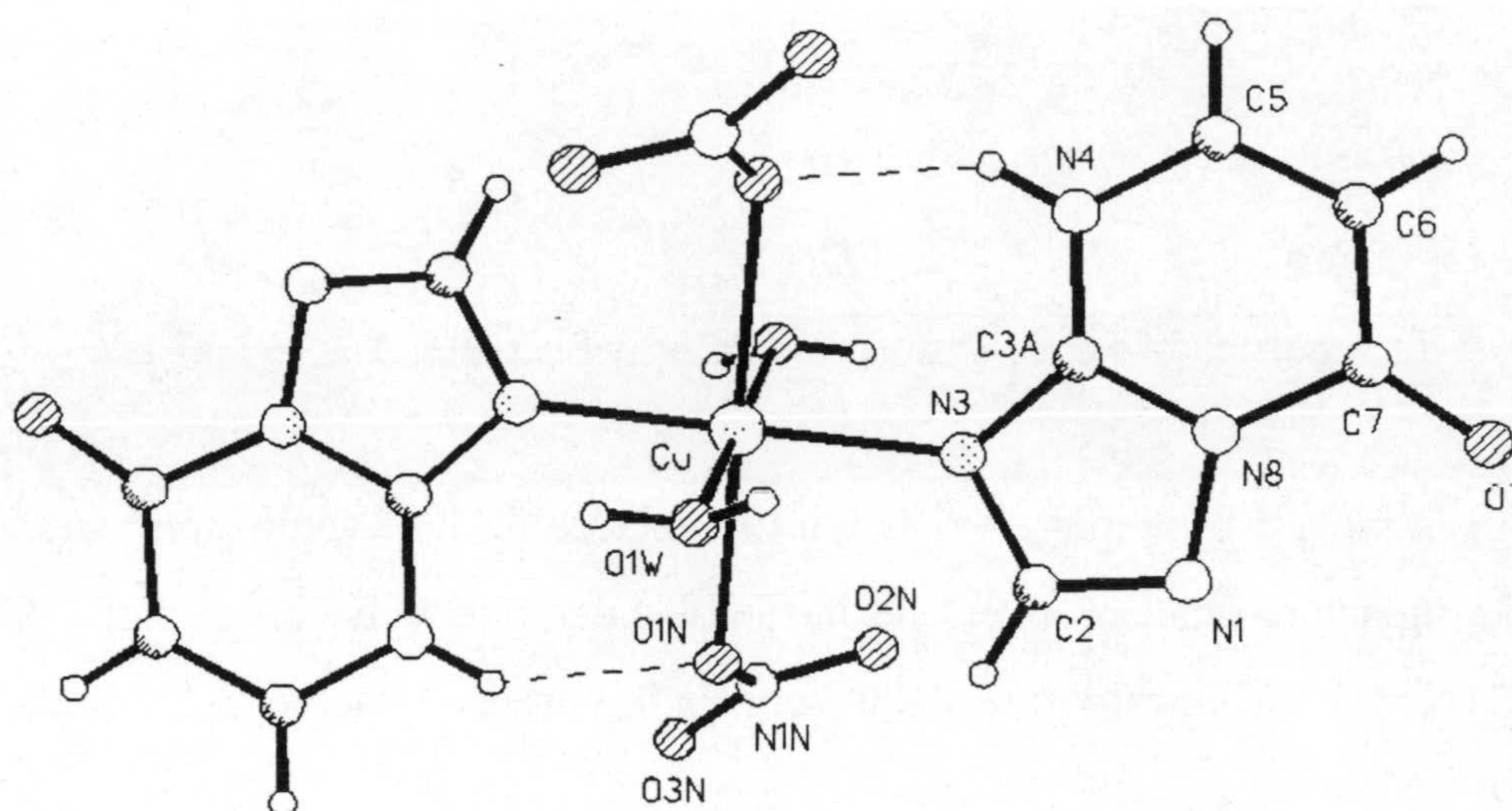


Fig 5.11 Estructura de  $7\text{CuNO}_3$

La distancia  $\text{Cu-N}$  es parecida a las encontradas en otros complejos con ligandos similares (40,43,44,105), siendo la estructura molecular de este compuesto muy similar a la del complejo análogo con el ligando  $\text{HmtpO}$  (7-hidroxi-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina) (26). La geometría del ligando no parece alterarse significativamente tras la coordinación.



Tabla 5.2

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace alrededor del ion Cu(II) y enlaces de hidrógeno, en el complejo  $7\text{CuNO}_3$

Distancias de enlace	
Cu—O(1W)	1,977(2)
Cu—N(3)	2,003(2)
Cu—O(1N)	2,410(2)
Ángulos de enlace	
O(1W)—Cu—N(3)	87,75(9)
O(1W)—Cu—O(1N)	85,44(9)
N(3)—Cu—O(1N)	91,59(9)
Enlace de hidrógeno	
N(4)—O(1N)#1	2,769(4)
O(1W)—O(7)#2	2,727(3)
O(1W)—O(3N)#3	2,797(4)
Relaciones de simetría: #1 $-x+1, -y+1, -z+1$ #2 $x, -y+1/2, z+1/2$ #3 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$	

En la tabla 5.2 se indican también los enlaces de hidrógeno presentes. Hay que hacer una mención especial al enlace intramolecular que tiene lugar entre N4-H y el átomo O1N del ion nitrato que debe contribuir apreciablemente a la estabilidad del complejo.

### 5.2.5 Descripción de la estructura $7\text{CuBiIm}$

Los datos de difracción de rayos X del compuesto  $7\text{CuBiIm}$  muestran que este compuesto no es propiamente un complejo del  $7\text{HtpO}$  ya que no hay interacción directa entre esta molécula y el átomo de cobre.

La estructura del compuesto está formada por cationes  $[\text{Cu}(\text{BiIm})_2]^{2+}$  (véase Fig 5.12), aniones perclorato que neutralizan la carga y dos moléculas del ligando  $7\text{HtpO}$  no coordinadas. La geometría alrededor del ion Cu(II) es planocuadrada distorsionada,



interviniendo en la coordinación dos ligandos 2,2'-biimidazol que actúan en forma bidentada a través de N1 y N10, y que se hallan relacionados por un eje binario cristalográfico que pasa por el átomo de cobre. En tabla 5.3 se recogen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

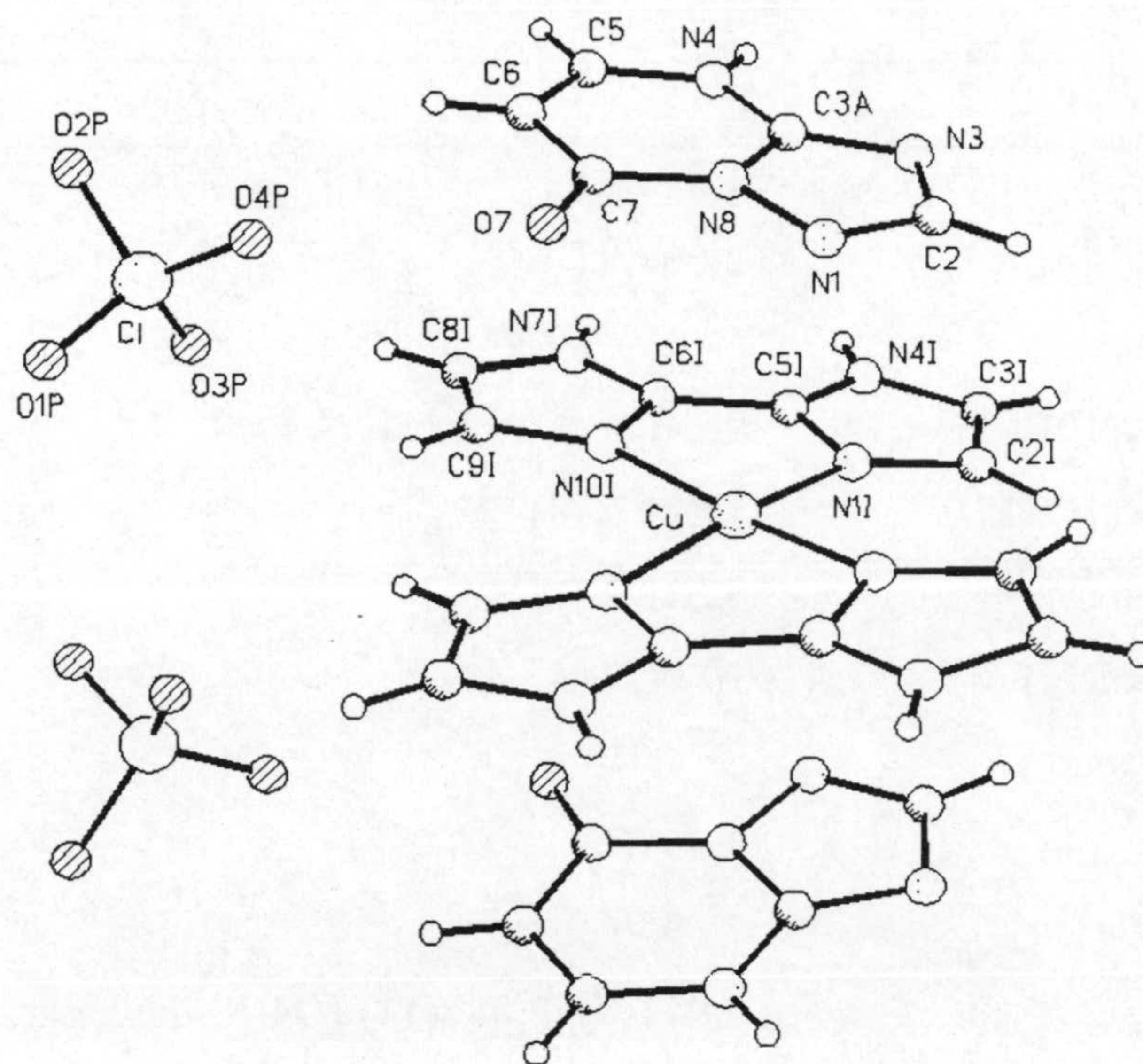


Fig 5.12 Estructura de **7CuBilm**

Las distancias Cu—N son muy parecidas a las encontradas en otros compuestos con ligandos similares (104), y la geometría del ligando 7HtpO varía poco con respecto al ligando libre, observándose tan sólo un ligero aumento de algo más de un grado en el valor del ángulo N1—N8—C7.

En la tabla 5.3 también aparecen recogidas las distancias de los posibles enlaces de hidrógeno en los que intervienen como dadores los átomos de nitrógeno no coordinados del biimidazol y el N4-H de la molécula de 7HtpO y como aceptores el átomo N3, el carbonilo exocíclico y el anión perclorato.



Tabla 5.3

Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de mayor interés en el complejo **7CuBiIm**

Distancias de enlace	
Cu—N(10I)	1,993(4)
Cu—N(1I)	2,004(4)
Ángulos de enlace	
N(10I)—Cu—N(10I)#1	96,4(2)
N(10I)—Cu—N(1I)#1	172,47(18)
N(10I)—Cu—N(1I)	82,30(17)
N(1I)#1—Cu—N(1I)	99,9(2)
Enlace de hidrógeno	
N(4)—N(3)#2	2,957(6)
N(4I)—O(7)#3	2,995(6)
N(4I)—O(4P)#3	2,911(8), 2,887(11) (O4(P) desordenado)
N(7I)—O(7)#3	2,752(6)
Relaciones de simetría: #1 $-x+1, -y, -z+1/2$ #2 $x+1/2, -y+3/2, -z$ #3 $x, -y+1, z-1/2$	

Los ligandos orgánicos 7tpO<sup>-</sup> y 2,2'biimidazol en este complejo interaccionan *vía* stacking con una distancia de 3,4Å y el ángulo entre las dos moléculas es 6,7°.

### 5.2.6 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

En la Fig 5.13 se recogen los espectros R.S.E. de los cuatro compuestos estudiados.



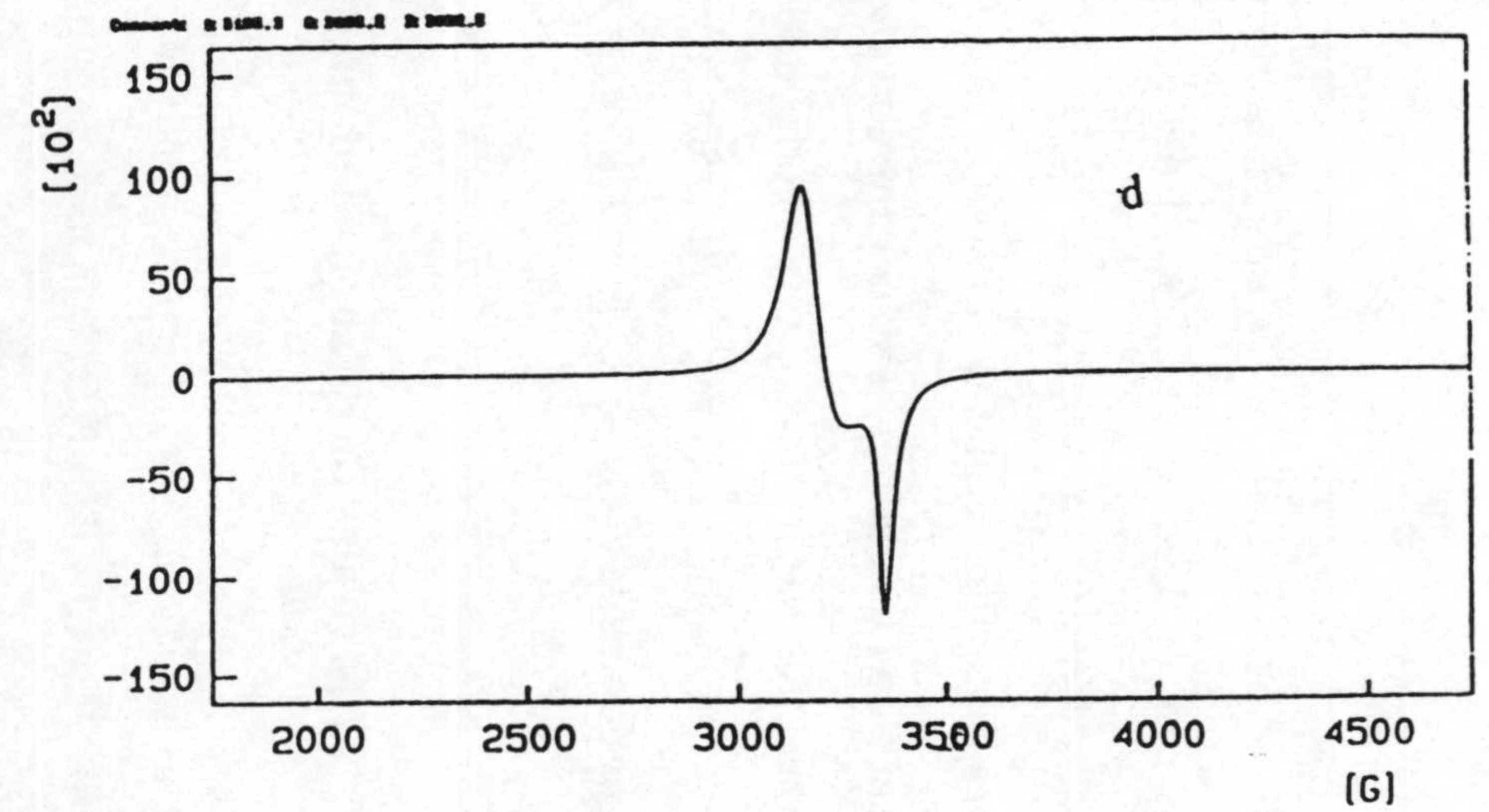
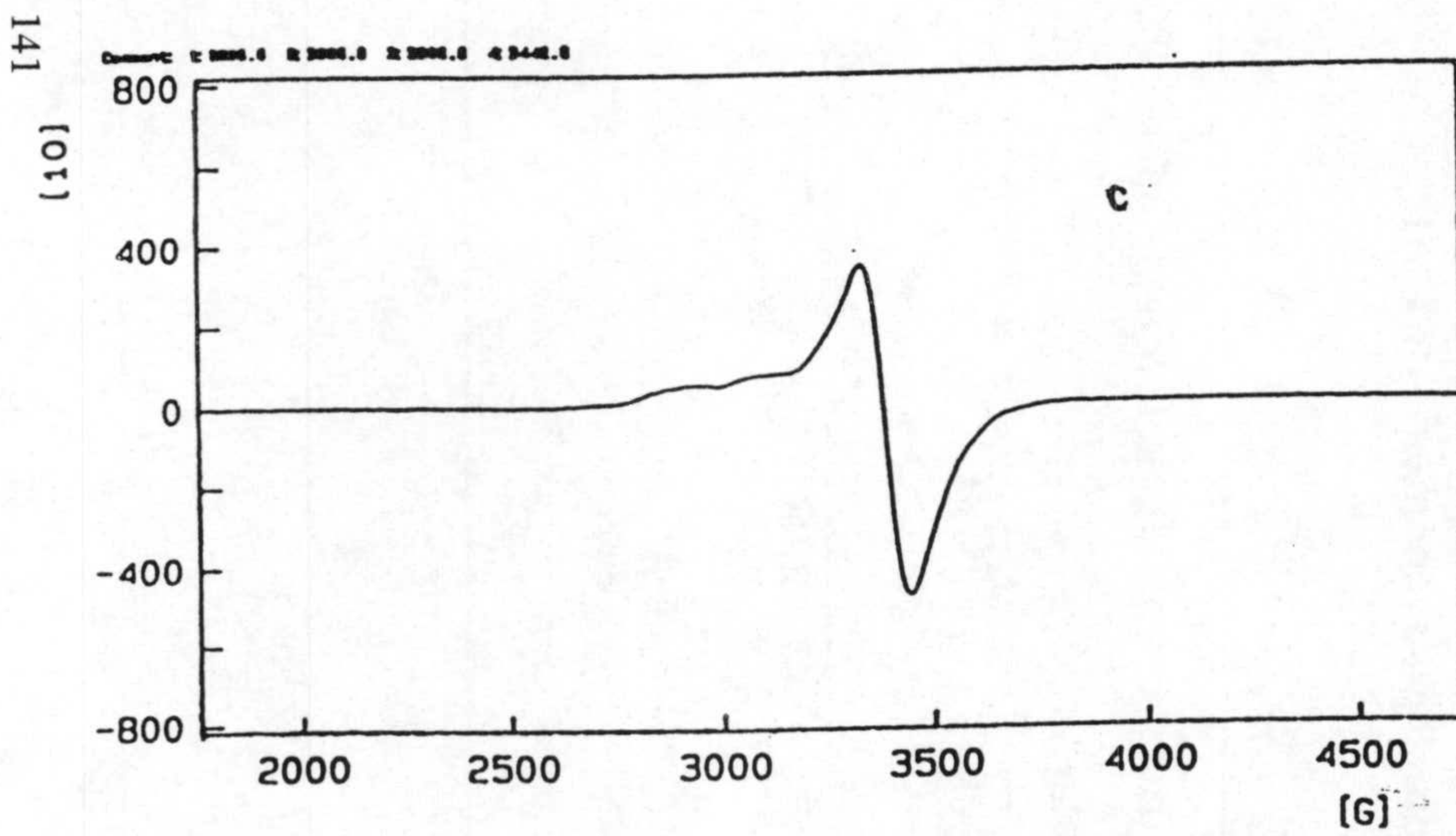
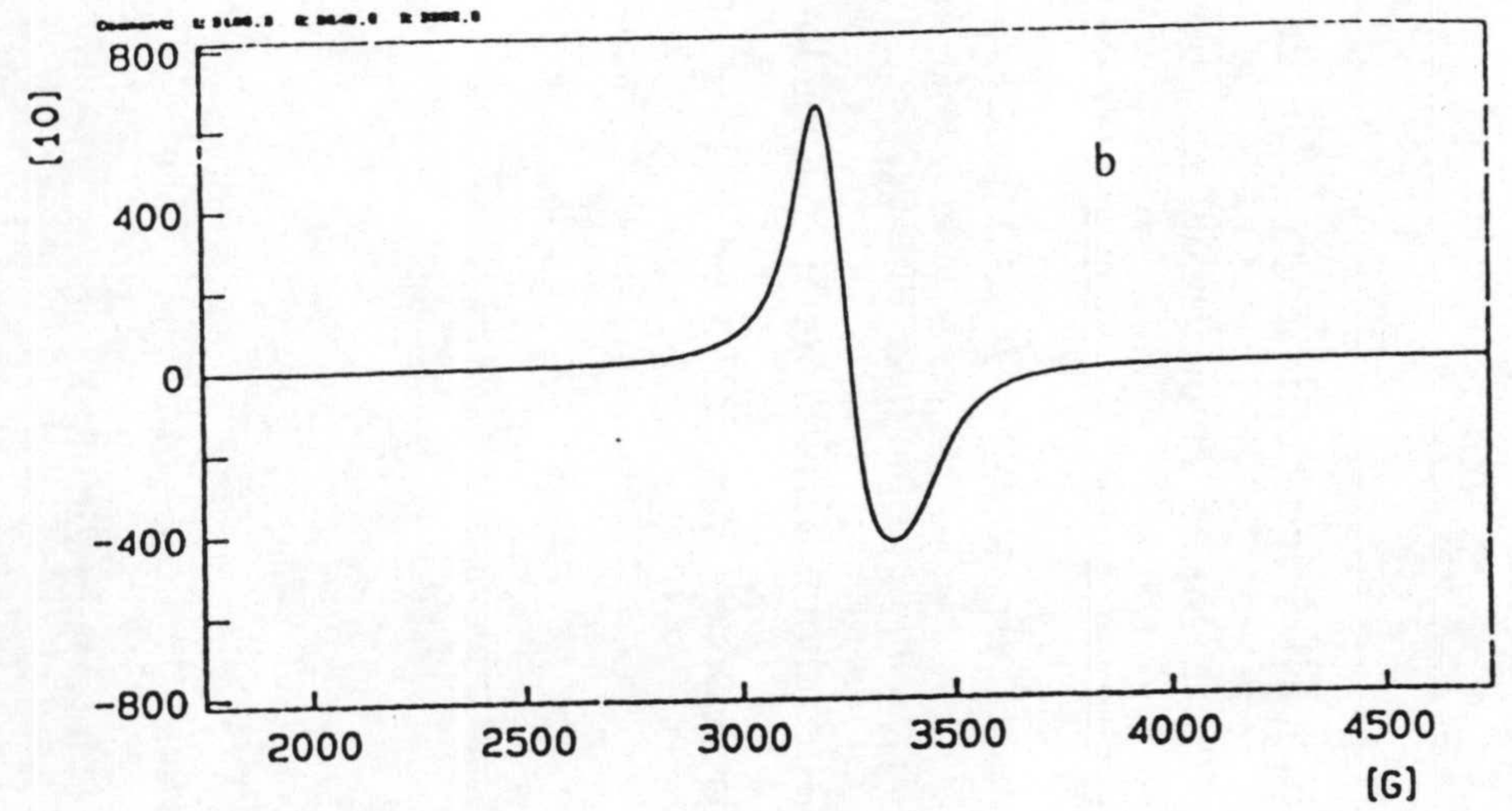
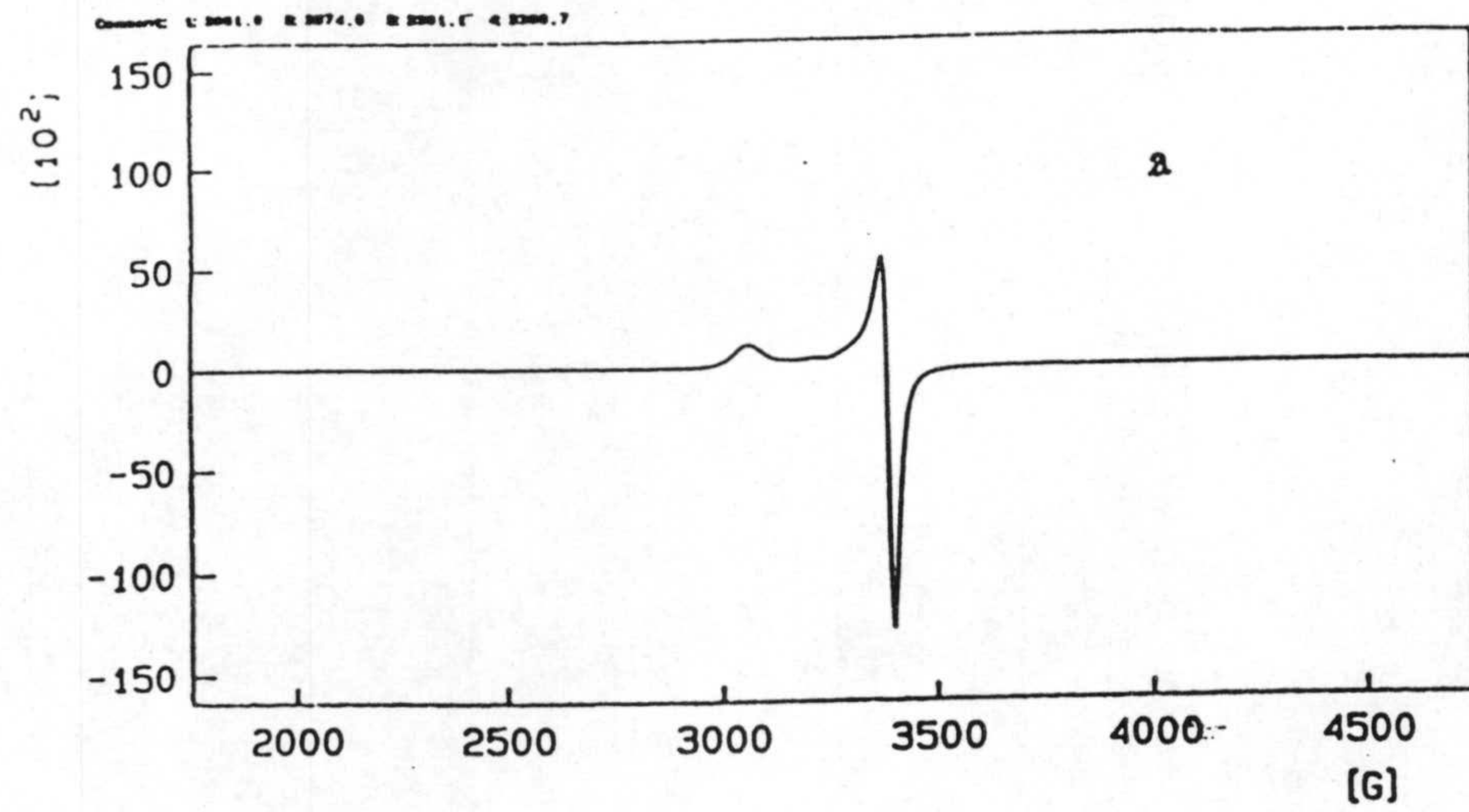


Fig 5.13 Espectros RSE de (a)  $7\text{CuSCN}$  (b)  $7\text{CuCl}$  (c)  $7\text{CuBiIm}$  (d)  $7\text{CuNO}_3$



El espectro RSE de  ${}^7\text{CuSCN}$  es un espectro axial típico de un compuesto de Cu(II) con  $g_{\perp} = 2,06$ ,  $g_{\parallel} = 2,29$ . El del compuesto  ${}^7\text{CuBiIm}$  es también axial aunque algo peor resuelto con un valor de  $g_{\perp} = 2,07$  y  $g_{\parallel}$  alrededor de 2,2, insinuándose la estructura hiperfina con  $A_{\parallel} \sim 300\text{G}$ . Por su parte el espectro de  ${}^7\text{CuCl}$  muestra únicamente una banda muy ancha centrada a  $g = 2,15$  con anisotropía invertida ( $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ) pero sin resolver. Por último, el espectro de  ${}^7\text{CuNO}_3$  es difícil de interpretar, pudiendo quizás tratarse de un espectro rómbico, cuyos valores principales del tensor giromagnético serían  $g_z = 2,22$   $g_y = 2,15$   $g_x = 2,09$ .

### 5.2.7 Medidas de susceptibilidad magnética

La variación de la susceptibilidad magnética de los complejos  ${}^7\text{CuSCN}$ ,  ${}^7\text{CuBiIm}$ ,  ${}^7\text{CuCl}$  y  ${}^7\text{CuNO}_3$  con la temperatura en el intervalo 290-80K, sigue la ley de Curie-Weiss. Del ajuste correspondiente resultan los valores que se indican en la tabla 5.4, donde se observa que el valor de  $\mu_{\text{ef}}$  para el  ${}^7\text{CuCl}$  es algo más alto que el habitual para complejos monómeros de Cu(II).

Tabla 5.4

Datos magnéticos de los complejos de Cu(II) con el ligando 7HtpO en su forma molecular.

Complejo	${}^7\text{CuCl}$	${}^7\text{CuNO}_3$	${}^7\text{CuSCN}$	${}^7\text{CuBiIm}$
$\mu_{\text{ef}}$ (M.B)	2,07	1,94	1,95	1,97
$\theta$ (K)	-1,7	1,5	3,4	1,7



### 5.3 COMPLEJOS DE Cu(II) CON EL LIGANDO 7HtpO EN FORMA ANIÓNICA

Se han aislado cuatro complejo que contienen el ligando 7tpO<sup>-</sup>:

$\text{Cu}_2(7\text{tpO})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(7Cu)
$\text{Cu}(7\text{tpO})_2(\text{en})_2$	(7Cuen)
$\text{Cu}(7\text{tpO})_2(\text{tn})_2$	(7Cutn)
$\text{Cu}(7\text{tpO})_2(t\text{-dach})_2$	(7Cut-dach)

cuyos métodos de síntesis se han indicado en los apartados (5.1.5 y 5.1.6).

#### 5.3.1 Análisis térmico

Las curvas de TG/DTG y DSC de los complejos se indican en las Fig 5.14 a 5.17. El único de los complejos que presenta agua en su composición es el 7Cu. La deshidratación de este complejo tiene lugar entre temperatura ambiente y 120°C, eliminándose el 12,7% de la muestra (pérdida teórica de tres moléculas de agua). No obstante, y como se indica en el apartado 5.1.5, el análisis elemental de este compuesto parece indicar una composición  $\text{Cu}(7\text{tpO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . El hecho de que no se hayan detectado nada más que tres moléculas en lugar de las cinco se debe a que este producto pierde agua muy fácilmente (agua que está muy débilmente retenida según puede observarse en la curva de DSC de la Fig. 5.14).

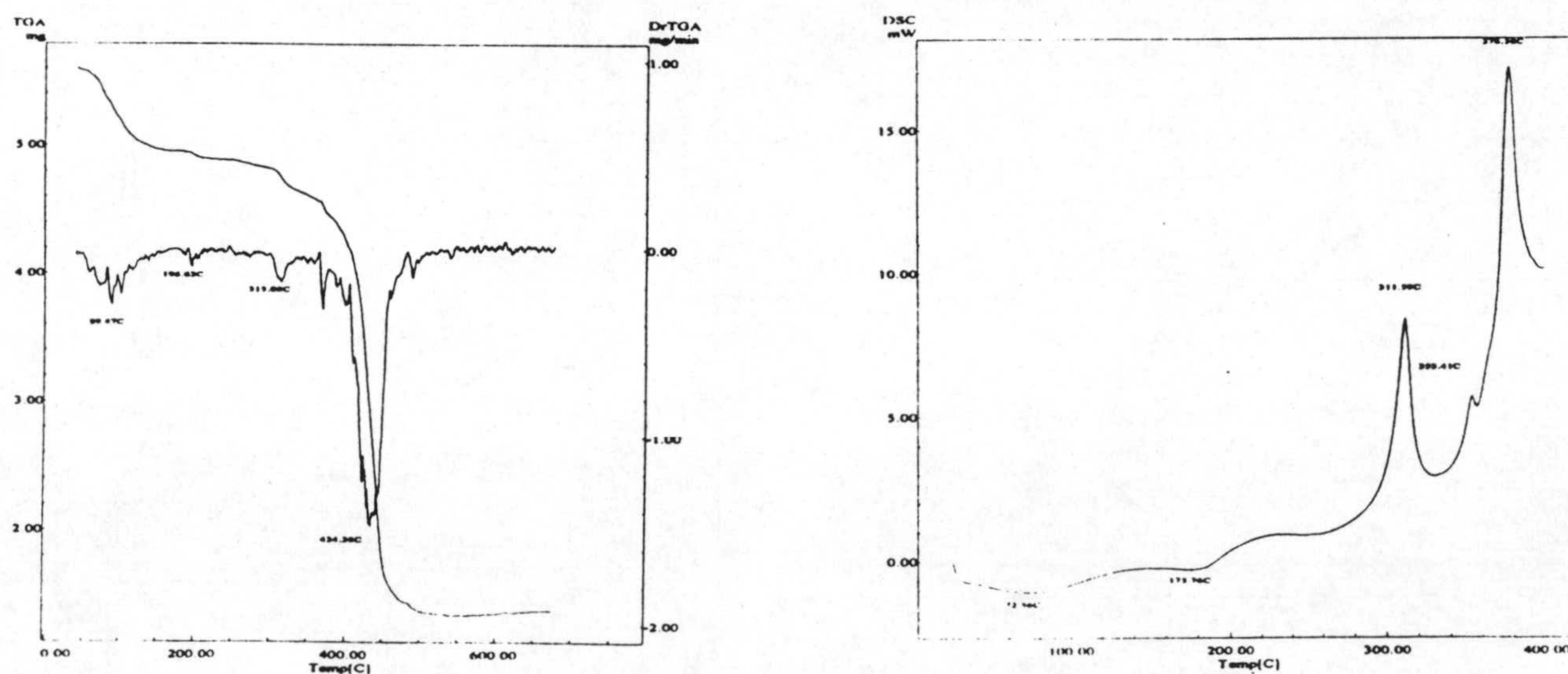


Fig. 5.14 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Cu



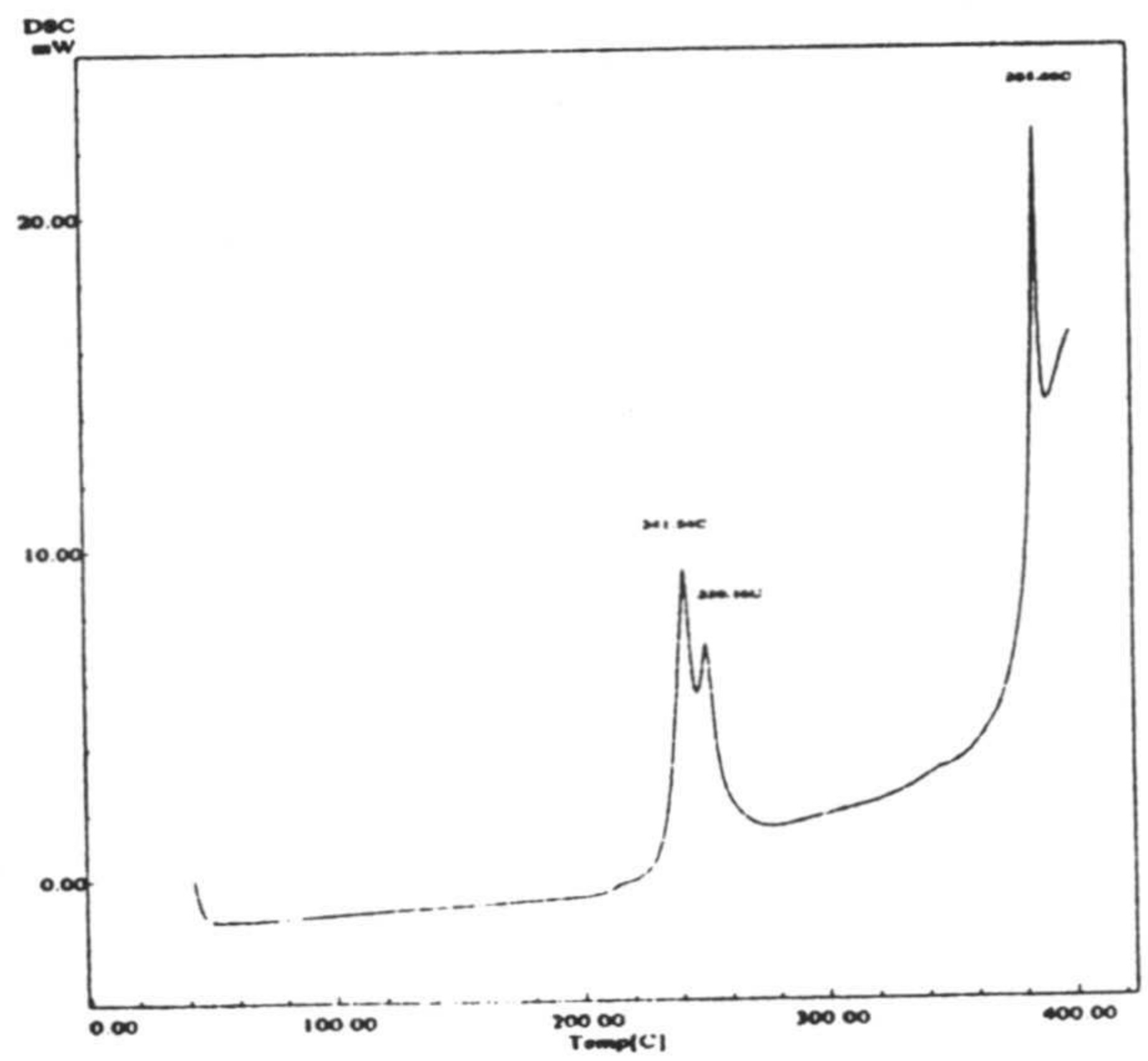
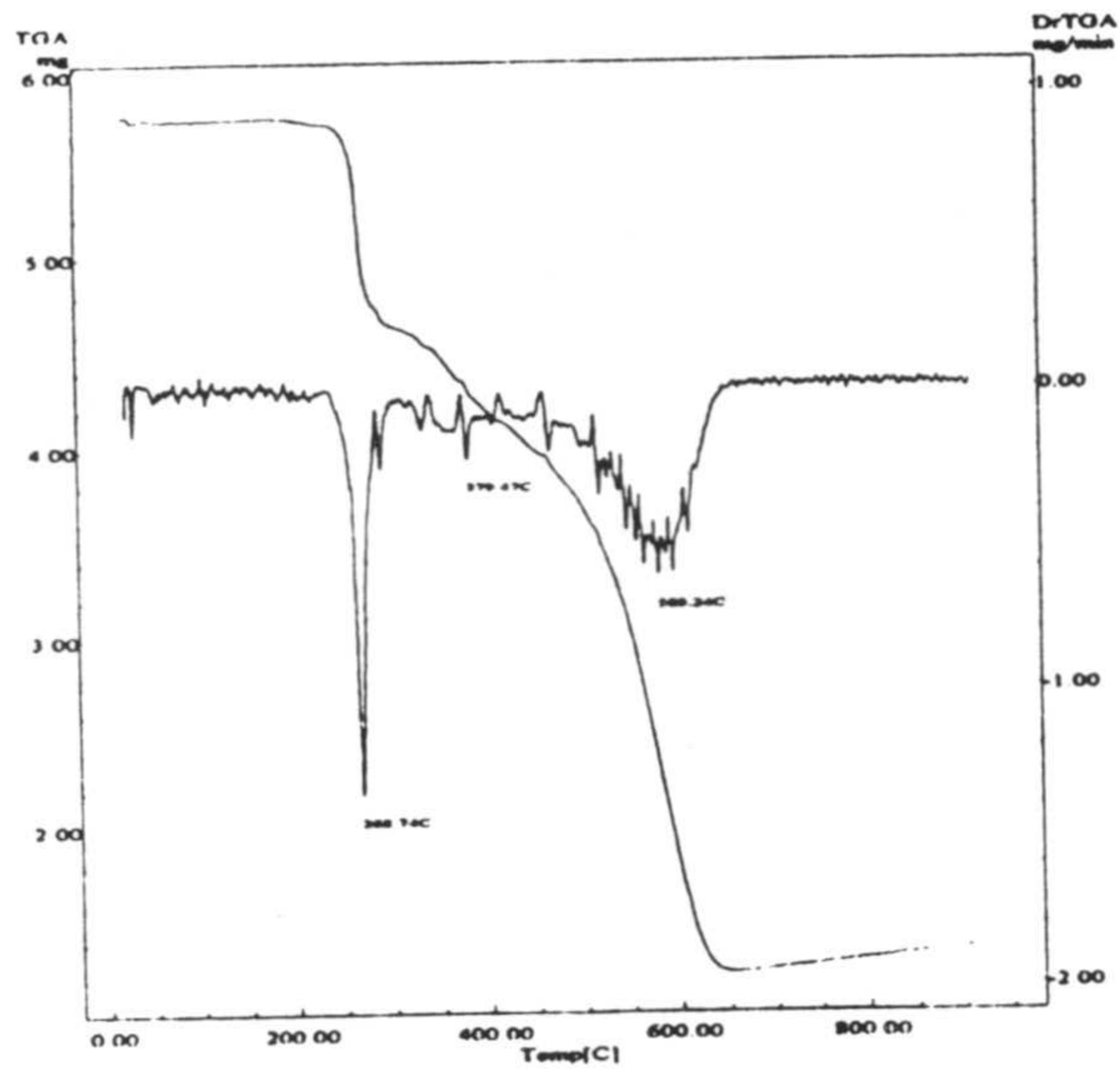


Fig. 5.15 Diagramas TG /DTG y DSC de 7Cuen

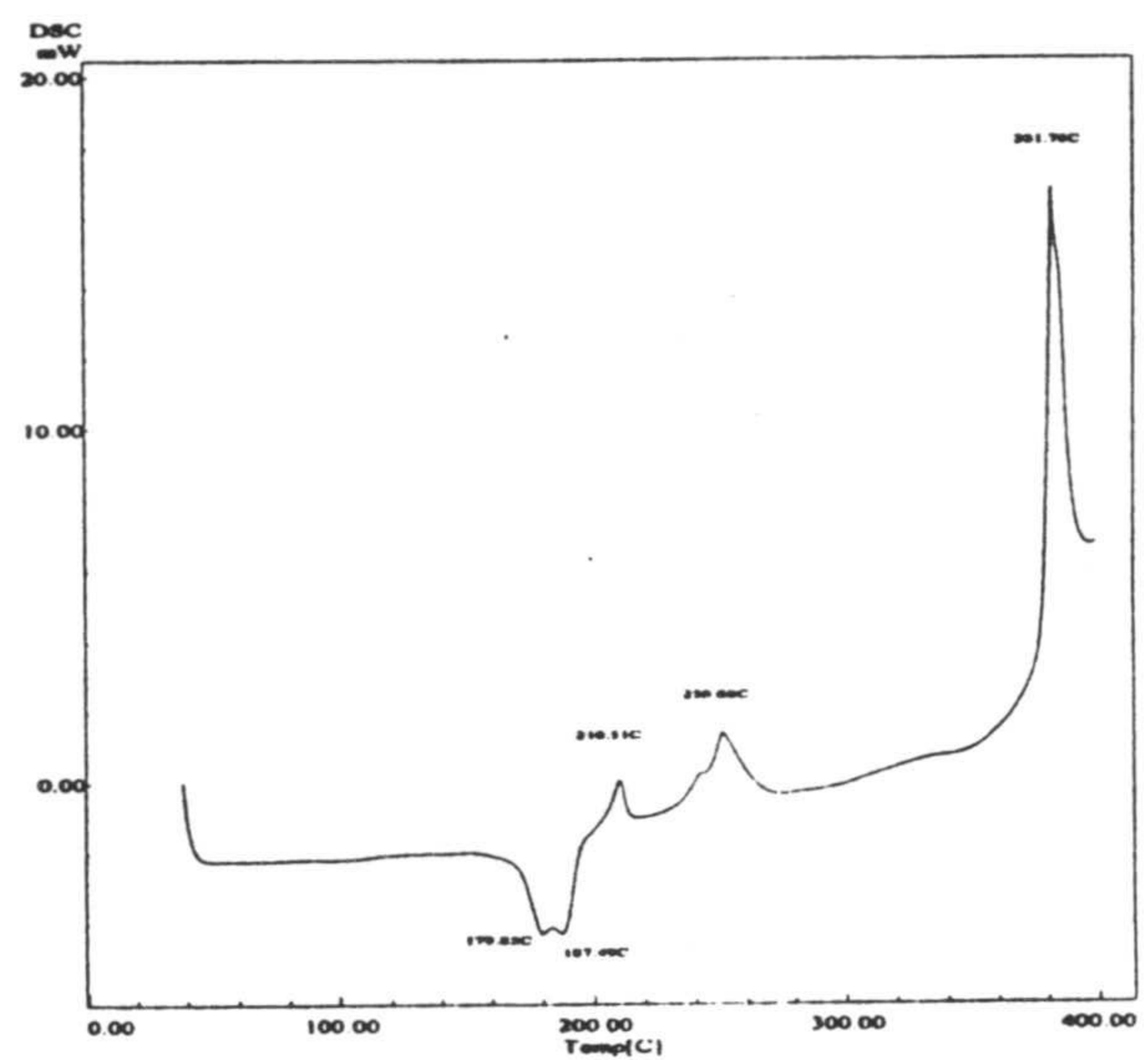
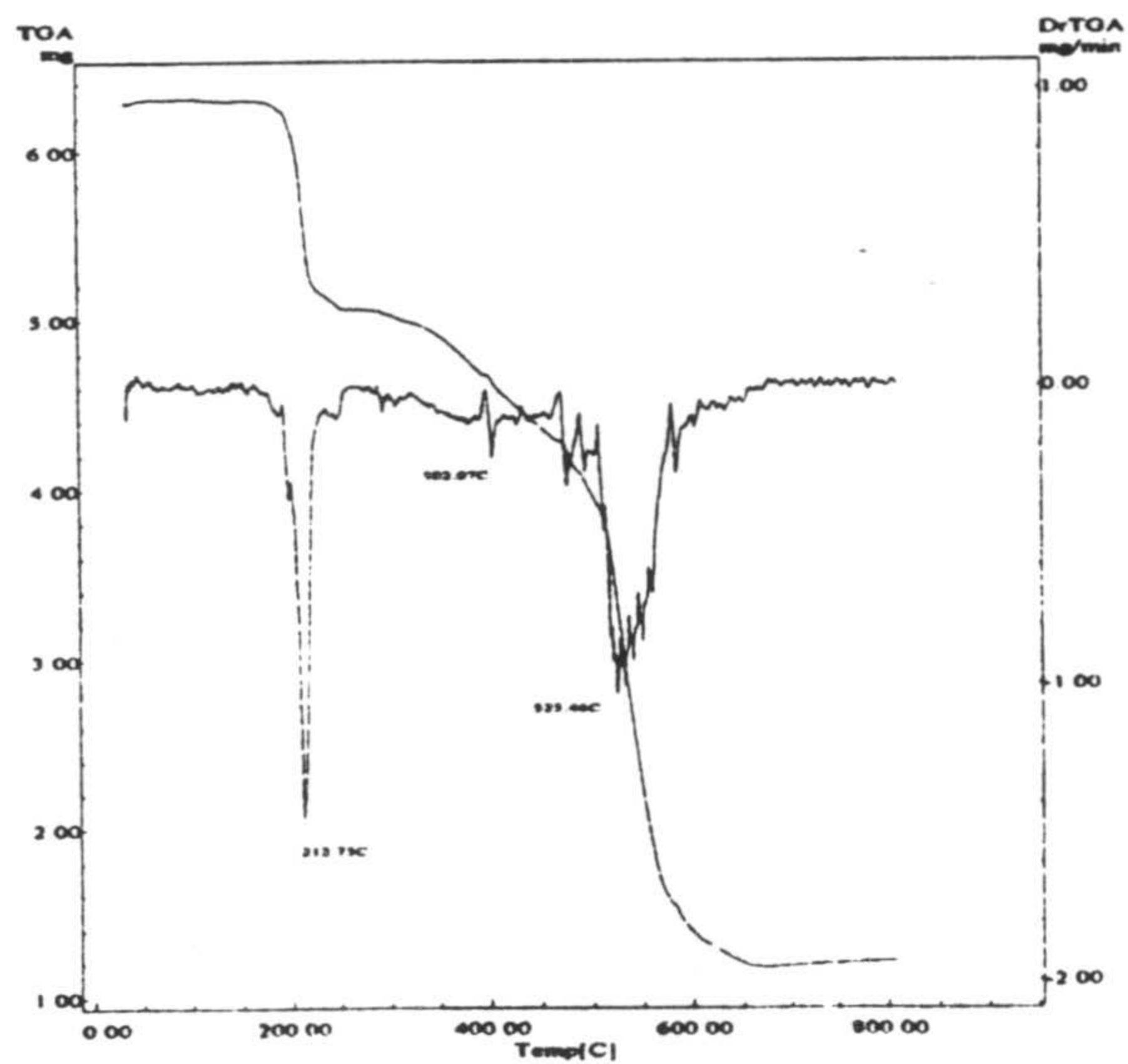


Fig. 5.16 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Cutn

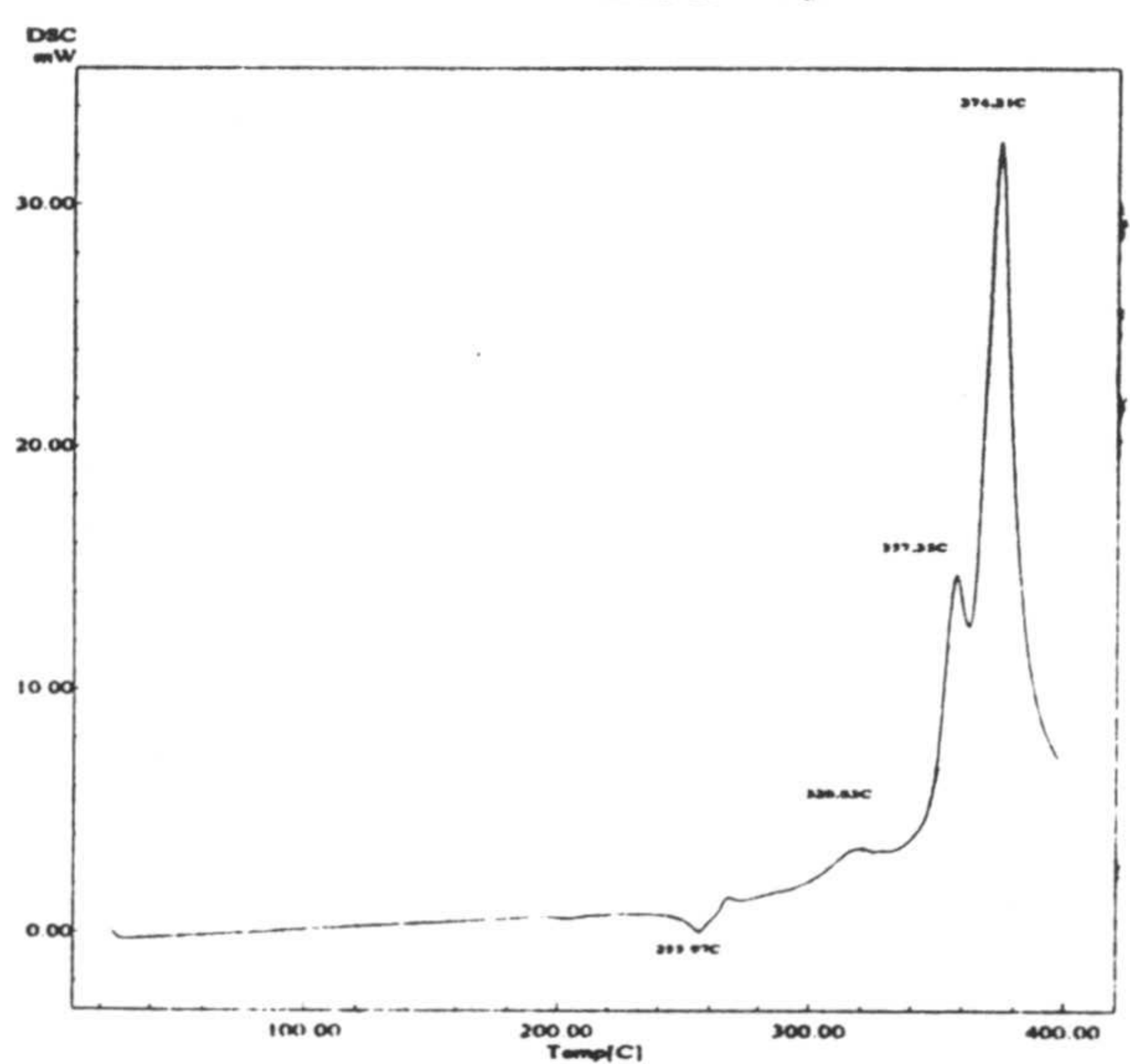
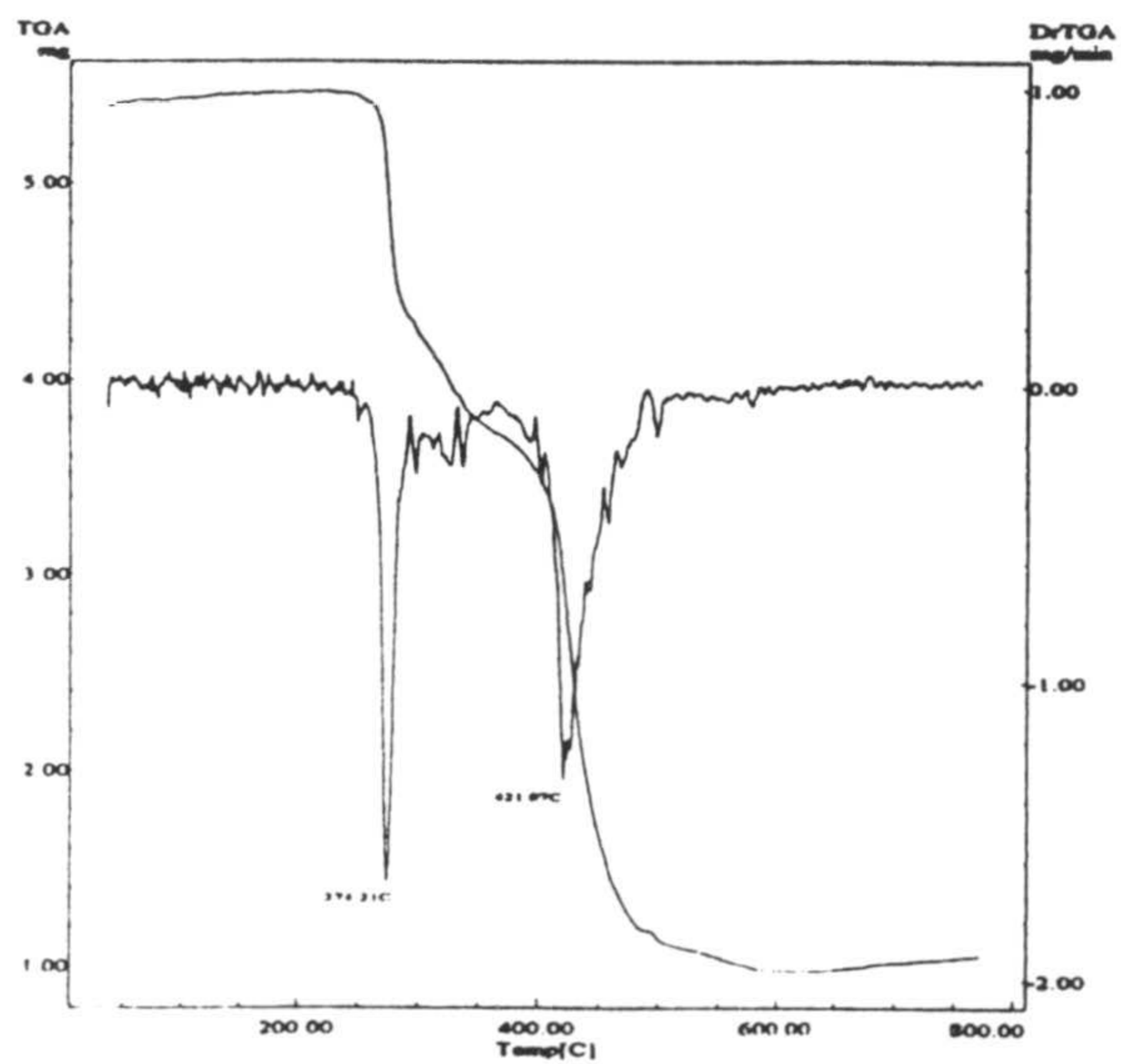


Fig. 5.17 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Cut-dach



Por otra parte, el primer efecto de pérdida de peso en los diagramas TG de **7Cuen**, **7Cutn** y **7Cut-dach**, aparece en la curva TG como un pico agudo a 269, 213 y 274°C, respectivamente. Este efecto está asociado, en los correspondientes diagramas de DSC, con dos efectos exotérmicos bien definidos (**7Cuen**), un efecto endotérmico asimétrico seguido de débiles efectos exotérmicos (**7Cutn**) y un efecto endotérmico débil (**7Cut-dach**).

Para el complejo **7Cutn** se ha realizado un estudio de los gases emitidos en el proceso de descomposición térmica, observándose, que se libera amoníaco en primer lugar, seguido de agua y dióxido de carbono (Fig 5.18). A la vista de este hecho podemos sugerir que este primer proceso de pérdida de peso está relacionado con la descomposición del ligando auxiliar en la que pueden aparecer procesos endotérmicos (eliminación de  $\text{NH}_3$ ) o exotérmicos (pirólisis).

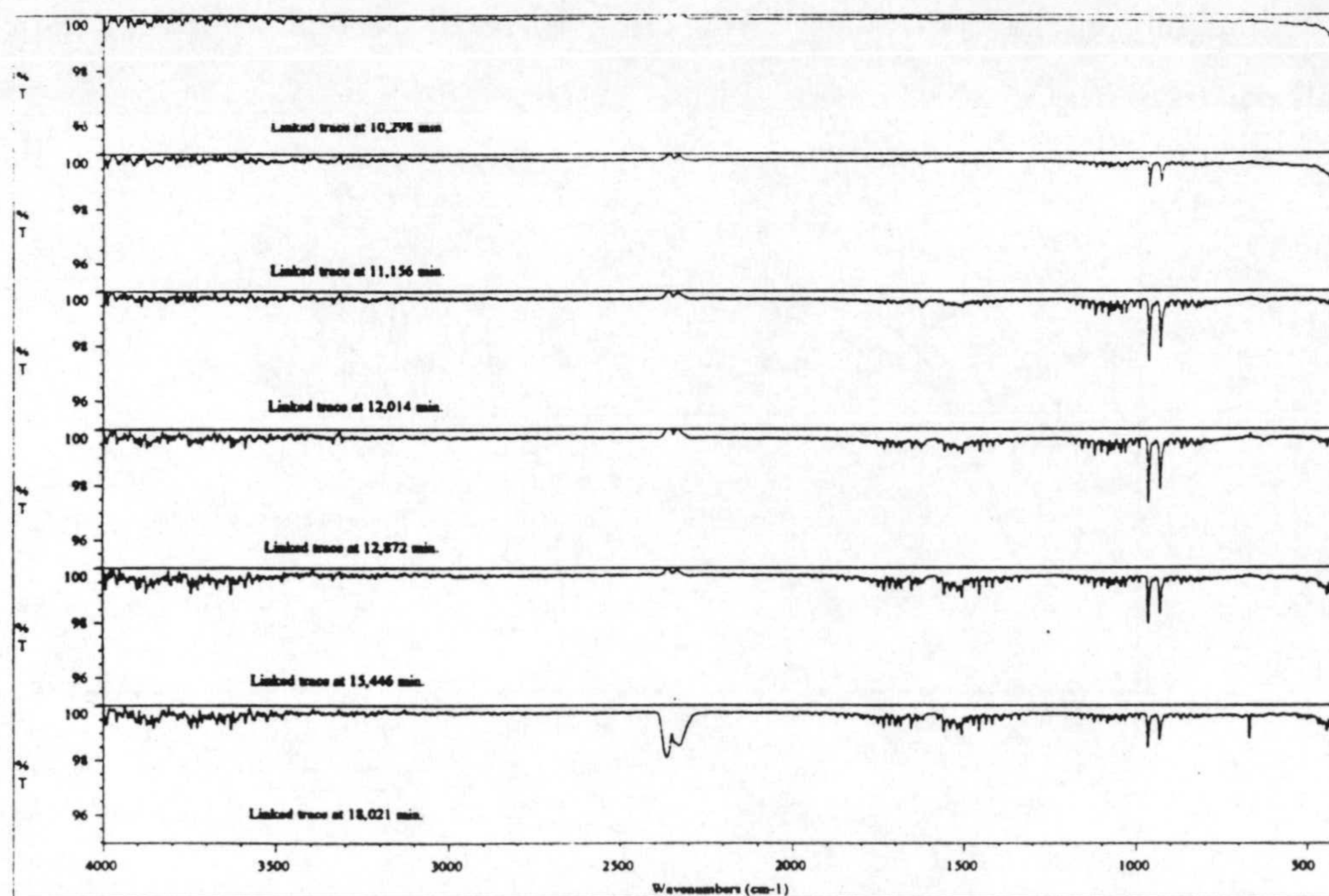


Fig 5.18 IR de los gases emitidos de **7Cutn**



El último efecto de pérdida de peso en los cuatro complejos puede asignarse a la pirólisis del ligando  $7tpO^-$  que finaliza a 520 (**7Cu**), 650 (**7Cuen**), 670 (**7Cutn**) y 600°C (**7Cut-dach**). En todos, el residuo encontrado es apreciablemente más alto al esperado, suponiendo que fuese CuO, lo que podría quizás deberse a la presencia de  $CuCO_3$  o de carbon.

### 5.3.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojo de los complejos **7Cu**, **7Cuen**, **7Cutn** y **7Cut-dach** se recogen en las figuras 5.19 a 5.22. La característica más notable de estos espectros, si se comparan con el espectro IR del ligando libre, es el desplazamiento batocrómico de la banda  $\nu(C=O)$  que aparece a 1674 (**7Cu**), 1663 (**7Cuen**), 1655 (**7Cutn**) y 1638  $cm^{-1}$  (**7Cut-dach**), lo cual es lógico si se tiene en cuenta que el ligando se encuentra en forma aniónica. La presencia de agua poco retenida en el complejo **7Cu** se pone de manifiesto por la banda muy ancha centrada a 3400  $cm^{-1}$ . El resto de bandas de los espectros es poco informativo.

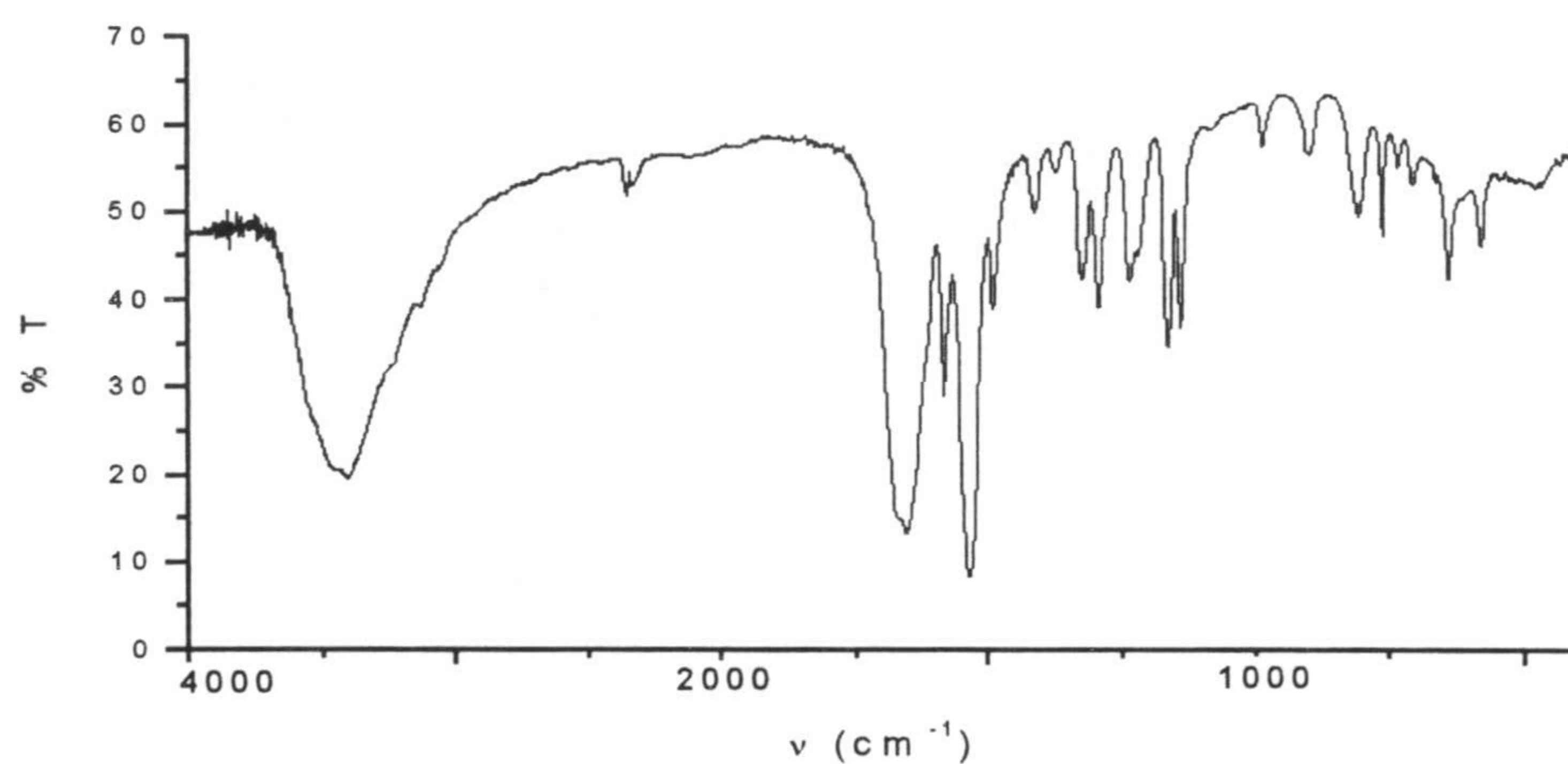


Fig. 5.19 Espectro IR de **7Cu**



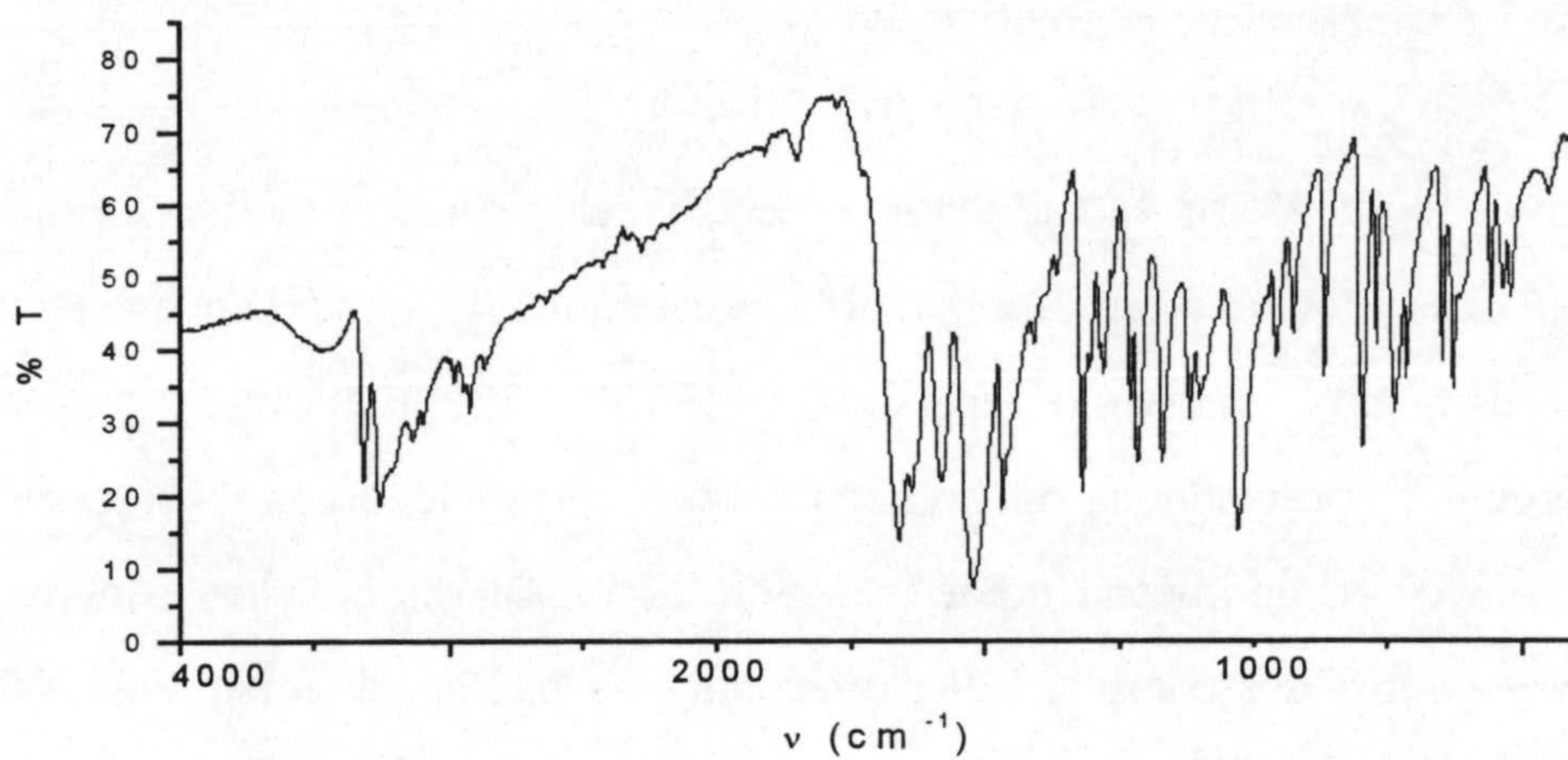


Fig. 5.20 Espectro IR de 7Cuen

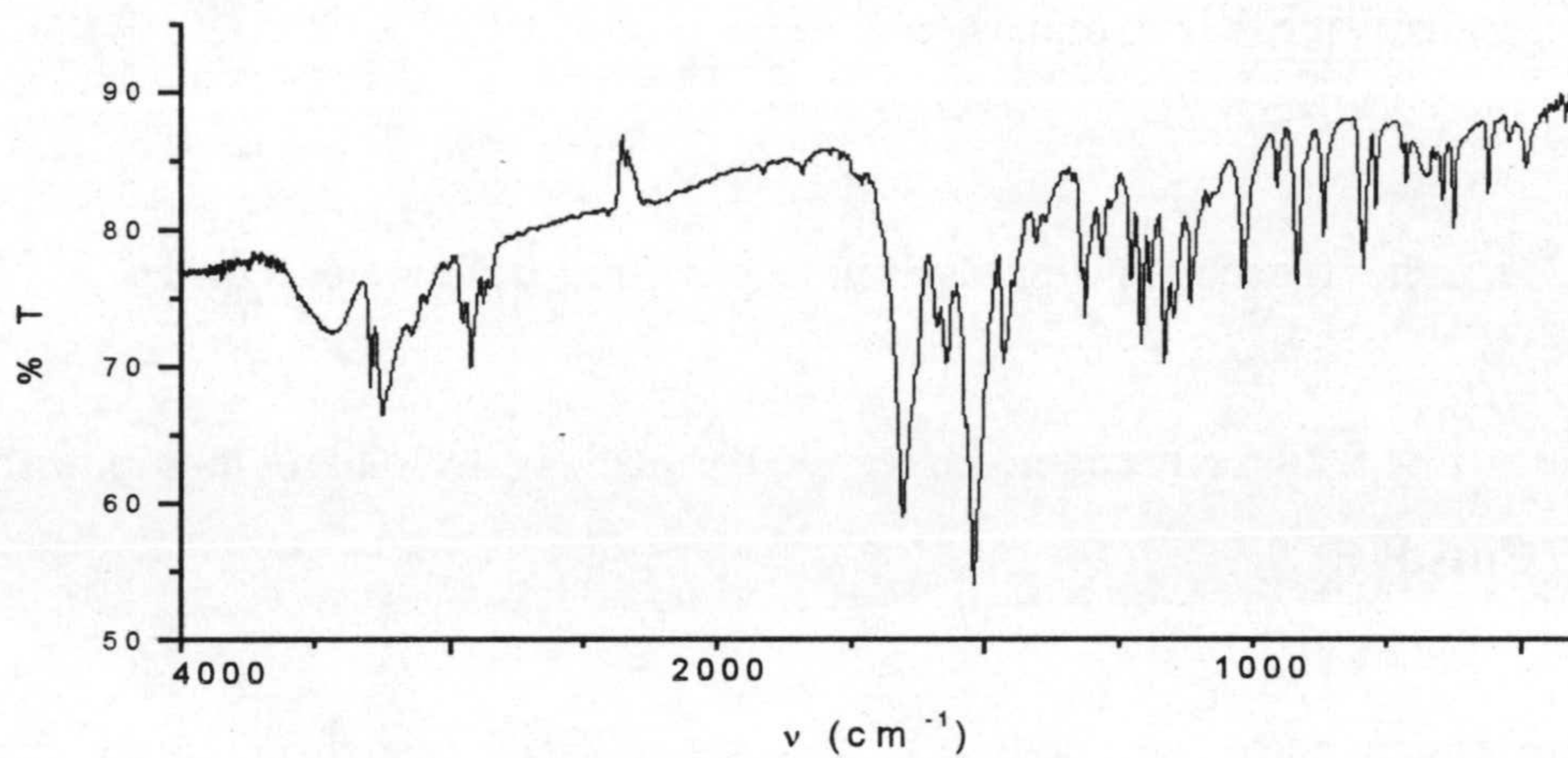


Fig. 5.21 Espectro IR de 7Cutn

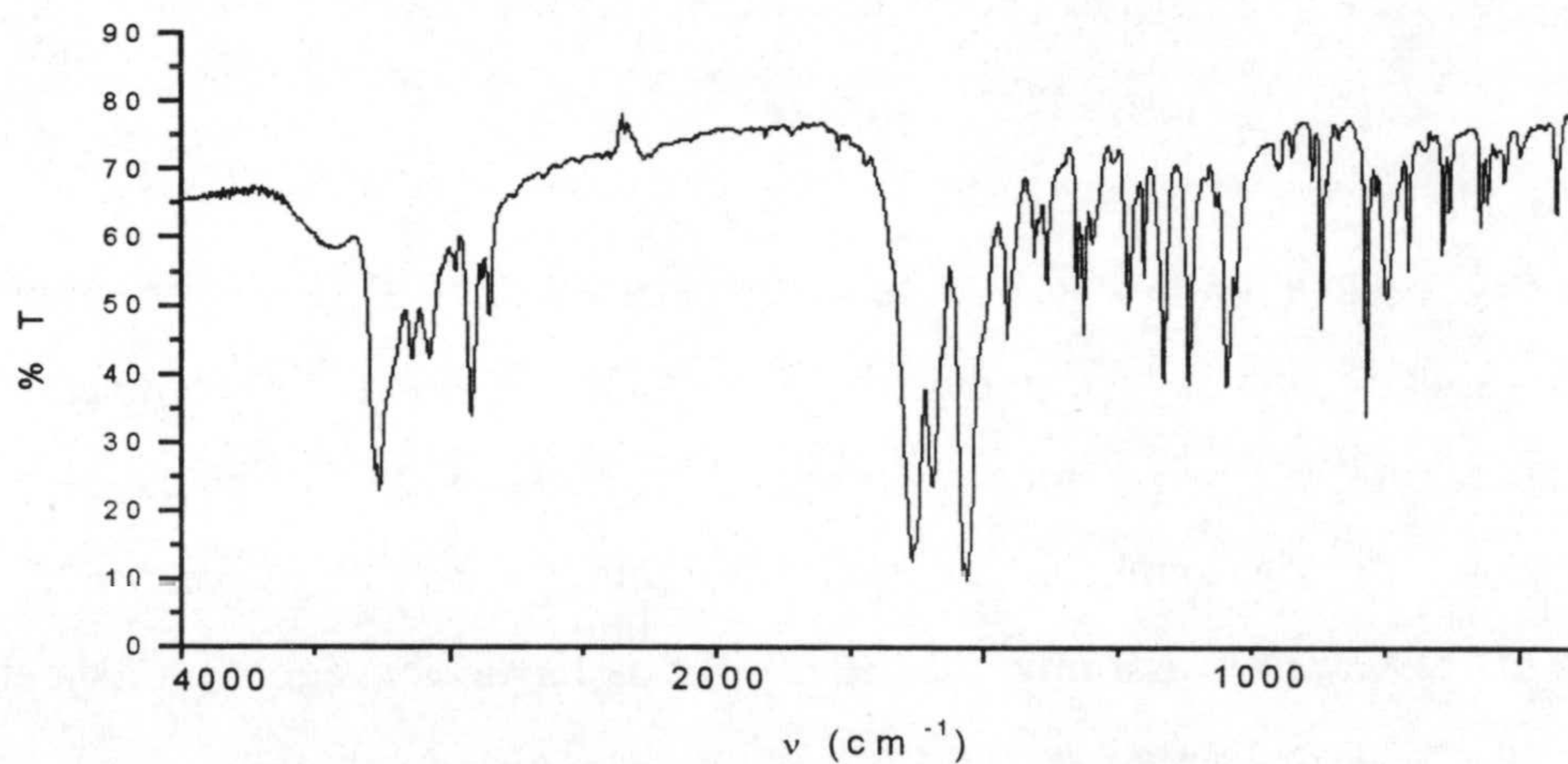


Fig. 5.22 Espectro IR de 7Cut-dach



### 5.3.3 Espectroscopía electrónica

En la Fig 5.23 se recogen los espectros electrónicos de los complejos **7Cu**, **7Cuen**, **7Cutn** y **7Cut-dach**. Los cuatro presentan una banda ancha asignable a la transición d-d, cuyo máximo aparece a 17150, 17200, 16600 y 18050  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, apreciándose un hombro ancho, que es lo que cabe esperar para una configuración  $d^9$  en geometría octaédrica con distorsión Jahn-Teller. Además de estas bandas, el espectro del complejo **7Cu** presenta una banda adicional a 25100  $\text{cm}^{-1}$  que podría deberse a un proceso de transferencia de carga ligando-metal (99). Finalmente, alrededor de 40000  $\text{cm}^{-1}$  aparecen en los cuatro espectros, bandas intensas que pueden asignarse a transiciones electrónicas en el ligando.

### 5.3.4 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

En la Fig 5.24 se recogen los espectros R.S.E. de los tres compuestos **7Cuen**, **7Cutn** y **7Cut-dach**.

Los tres espectros son de tipo axial, estando mejor resuelto el de **7Cutn** que tiene  $g_{\perp} = 2,06$  y  $g_{\parallel} = 2,24$ . Los otros dos están algo peor resueltos con valores de  $g_{\perp}$ , 2,08 y 2,09 respectivamente para **7Cuen** y **7Cut-dach** teniendo  $g_{\parallel}$  un valor próximo a 2,2. En el caso de **7Cut-dach** se insinúa la estructura hiperfina en la componente paralela ( $A_{\parallel} \sim 200$  G).

Por otra parte, en la Fig 5.25 se muestra el espectro RSE del complejo **7Cu**. La forma del espectro indica claramente la naturaleza dimérica del compuesto con una fuerte interacción Cu-Cu que motiva la aparición de las señales típicas de una especie con  $S = 1$  y simetría axial. Se ha realizado una simulación mediante el programa WINEPR (106) variando los diferentes parámetros hasta conseguir un espectro lo más parecido posible al experimental.



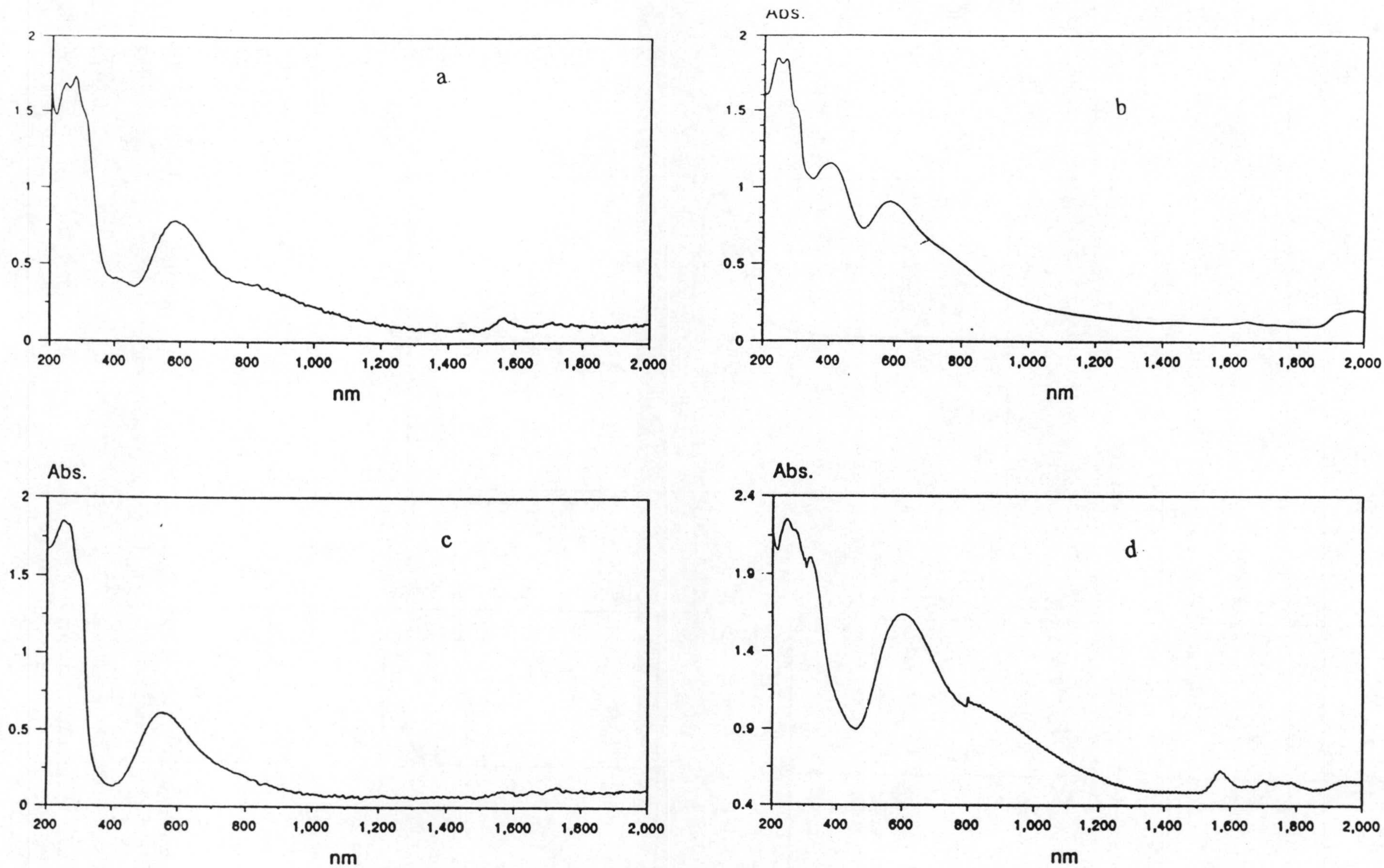


Fig. 5.23 Espectros electrónicos de (a) 7Cu (b) 7Cuen (c) 7Cutn (d) 7Cut-dach



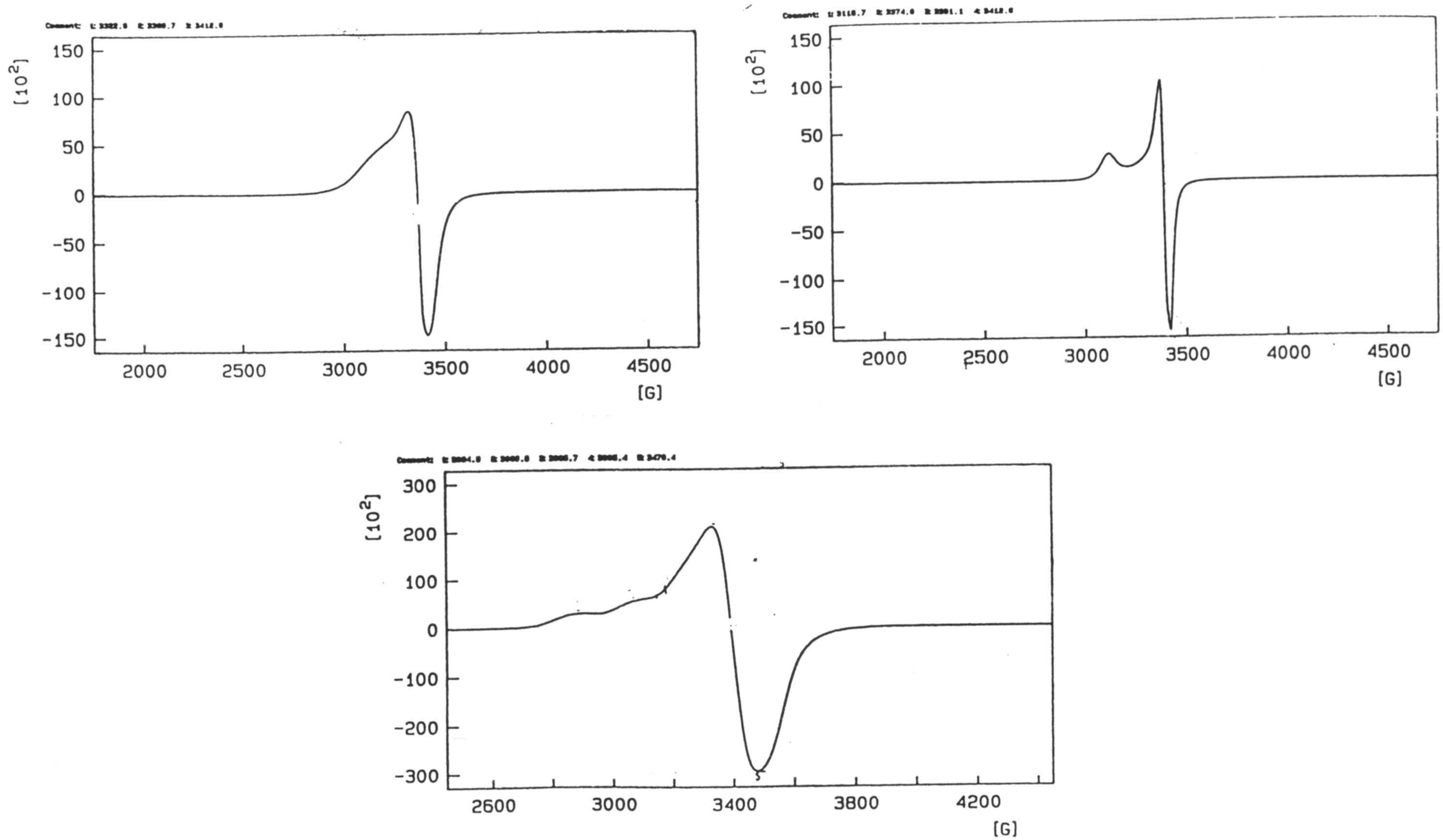


Fig.5.24 Espectros RSE de (a)  ${}^7\text{Cu}_{\text{en}}$  (b)  ${}^7\text{Cu}_{\text{tn}}$  (c)  ${}^7\text{Cu}_{\text{cut-dach}}$



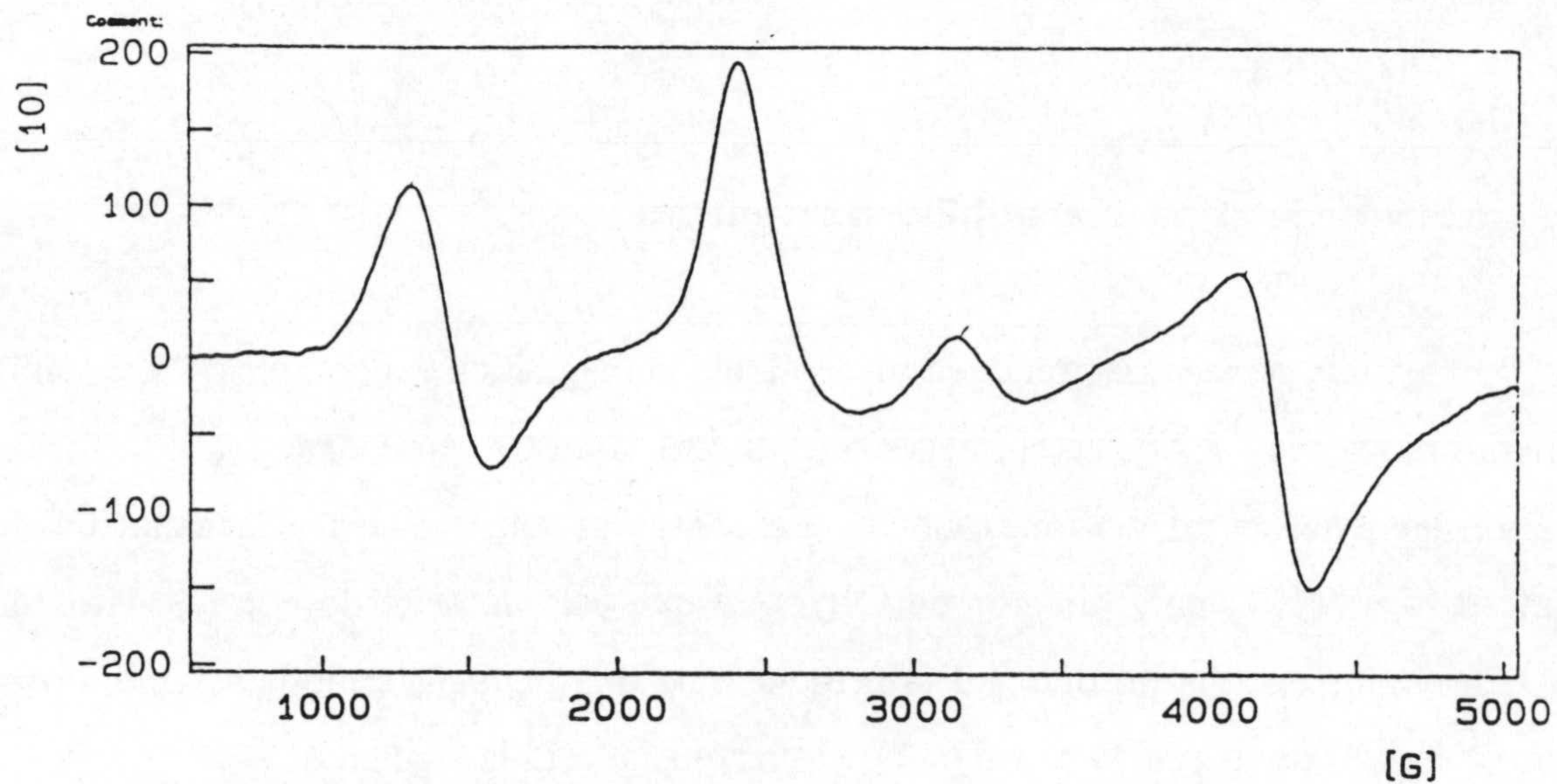


Fig 5.25 Espectro RSE de  ${}^7\text{Cu}$

Los valores finales de estos parámetros resultan ser  $g_{\parallel} = 2,31$ ,  $g_{\perp} = 2,04$  y  $D = 0,1750\text{cm}^{-1}$ . En la Fig 5.26 se muestra el espectro simulado. Para completar el espectro experimental hay que añadir una señal a 3270 G correspondiente a la fracción del compuesto con  $S = 1/2$  y la señal a campo mitad que solapa con la señal  $H1_{\perp}$  distorsionando la forma de esta última.

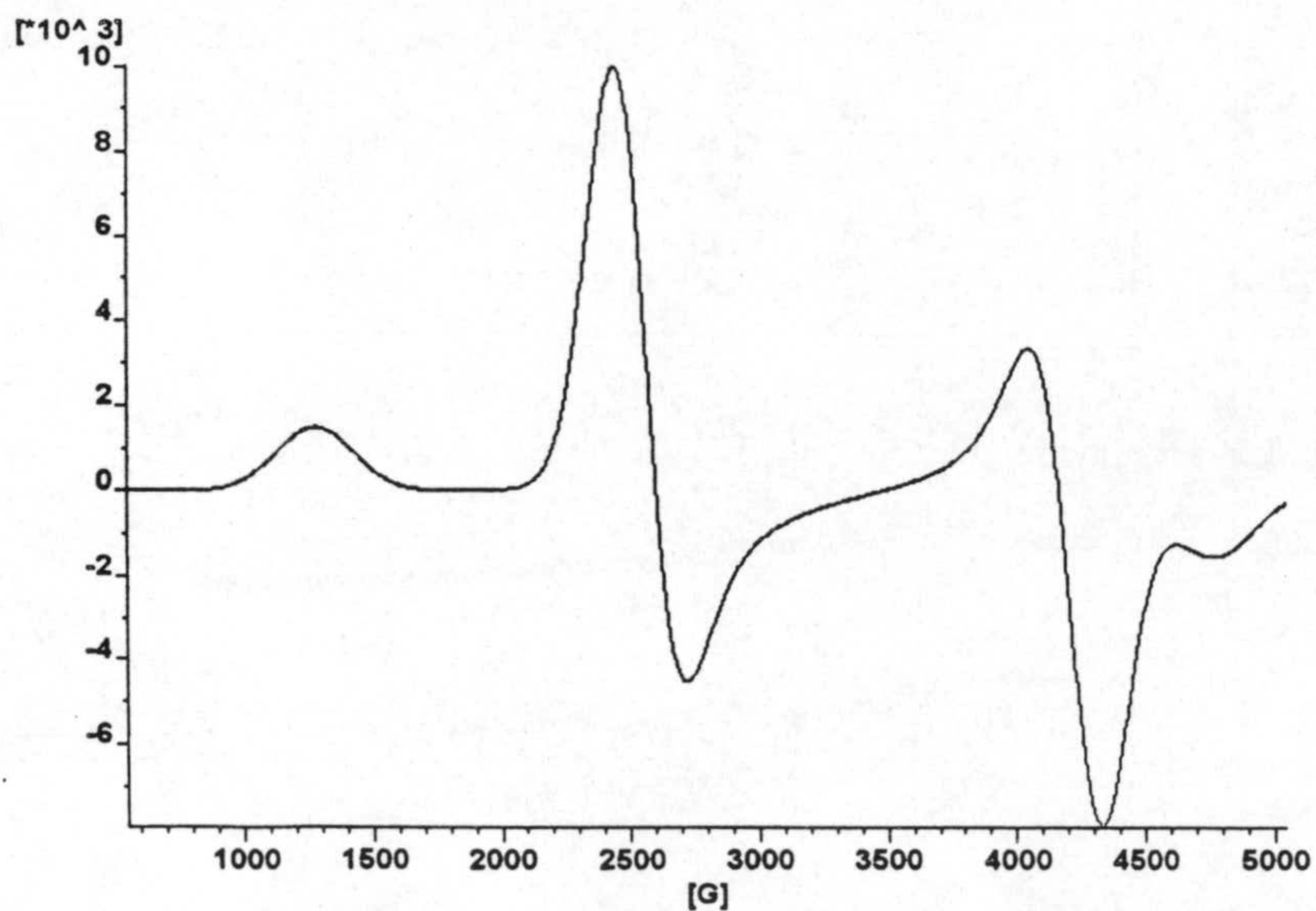


Fig 5. 26 Espectro EPR simulado del complejo  ${}^7\text{Cu}$ .



### 5.3.5 Medidas de susceptibilidad magnética

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética del complejo  $7\text{Cu}$  con la temperatura (ver Fig 5.27), en el intervalo (290-4K), muestra que existe una interacción antiferromagnética entre los iones  $\text{Cu(II)}$ . Los datos se ajustan bien a la ecuación de Bleany-Bowers (107) para dímeros de  $\text{Cu(II)}$ , lo que está de acuerdo con los datos de RSE. En el ajuste se ha introducido la presencia de una pequeña cantidad de impureza paramagnética, con lo cual la ecuación que se ha ajustado es la siguiente:

$$\chi_m = (2Ng^2\mu^2)/[KT(3+\exp(-2J/KT))]^{-1} \cdot (1-\rho) + (2Ng^2\mu^2/2KT)\rho$$

Los valores obtenidos del ajuste son  $2J = -87,82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2,17$ ,  $\rho = 0,12$ . La línea sólida de la Fig 5.27 representa la ecuación anterior con estos parámetros.

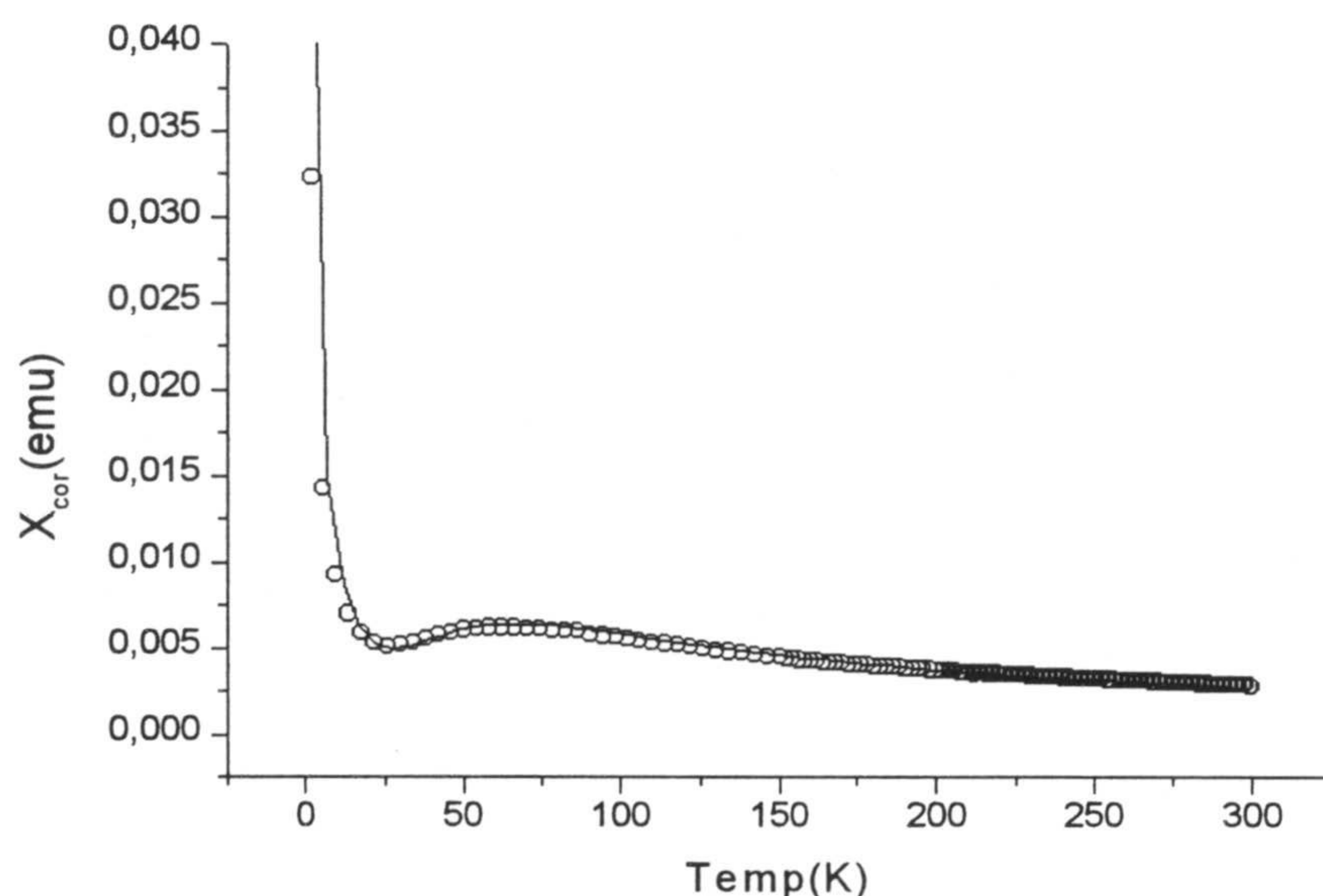


Fig. 5.27 Representación de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, en el complejo  $7\text{Cu}$ , y ajuste de los valores mediante la ecuación de Bleany-Bowers



Por lo que respecta a los otros tres compuestos, estos presentan un comportamiento paramagnético normal y su susceptibilidad puede ajustarse a ley de Curie-Wiess (ver tabla 5.5).

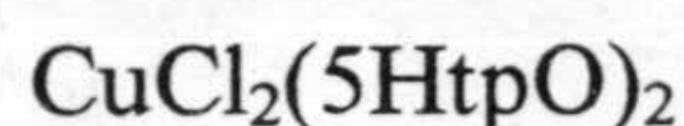
Tabla 5.5

Datos magnéticos de los complejos de Cu(II) con el ligando 7HtpO en su forma aniónica.

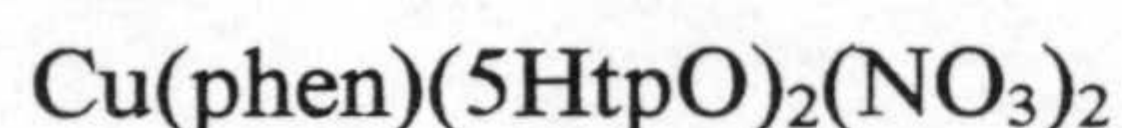
Complejo	<b>7Cuen</b>	<b>7Cutn</b>	<b>7Cut-dach</b>
$\mu_{ef}$ (M.B)	2,01	1,86	1,90
$\theta$ (K)	0,1	2,1	2,9

#### **5.4 COMPLEJOS DE COBRE CON EL LIGANDO 5HtpO EN SU FORMA MOLECULAR**

Se han aislado los siguientes complejos que contienen el ligando 5HtpO en su forma molecular:



**(5CuCl)**



**(5Cuphen)**

##### **5.4.1 Análisis térmico**

Los diagramas TG/DTG y DSC de los dos complejos **5Cuphen** y **5CuCl** (Fig 5.28 y 5.29) muestran que ambos son anhidros. La descomposición pirolítica del compuesto **5Cuphen** comienza a 200°C y termina a 750°C. A esta última temperatura el porcentaje de residuo es de un 15,8%, que es más alto del esperado para CuO (12,4%), pudiéndose quizás esto deberse a la presencia de carbonato de cobre. En la curva DSC del complejo **5Cuphen** aparecen dos efectos endotérmicos centrados a 73 y 206°C. El primero de estos efectos podría deberse a un cambio estructural ya que no lleva asociada ninguna

pérdida de peso mientras que el segundo se debe probablemente a la fusión de la muestra que ocurriría justo antes su descomposición. Al analizar los gases emitidos por la



muestra entre 200 y 300°C los únicos productos emitidos son vapor de agua y CO<sub>2</sub>. Por su parte, la descomposición pirolítica del compuesto **5CuCl** comienza a 200°C y termina a una temperatura de 650°C. El porcentaje de residuo a esta temperatura es 18,13%, (valor teórico para óxido de cobre 19,56%). En el DSC de este compuesto aparece un efecto endotérmico a 270°C siendo, a esta temperatura HCl el principal producto que se elimina (ver Fig 5.30) junto con la emisión de dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno.

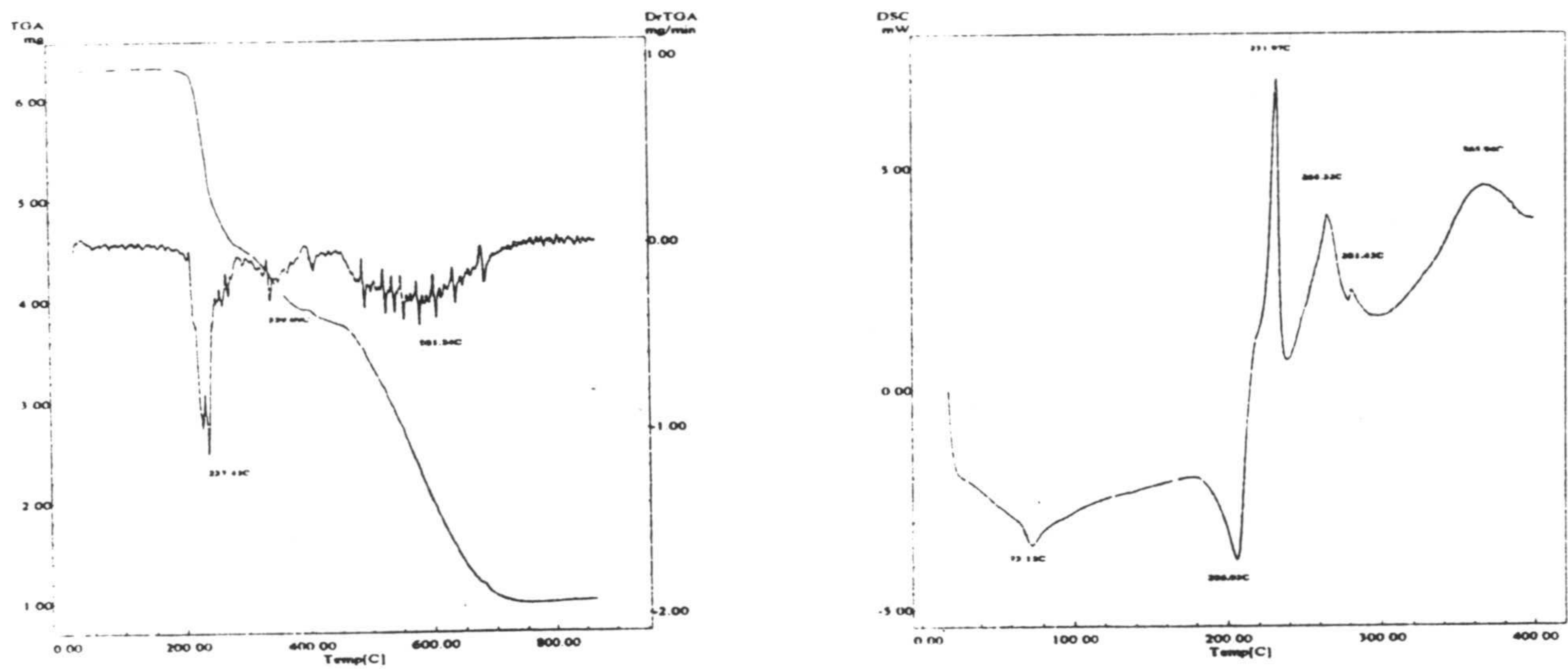


Fig 5.28 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Cuphen

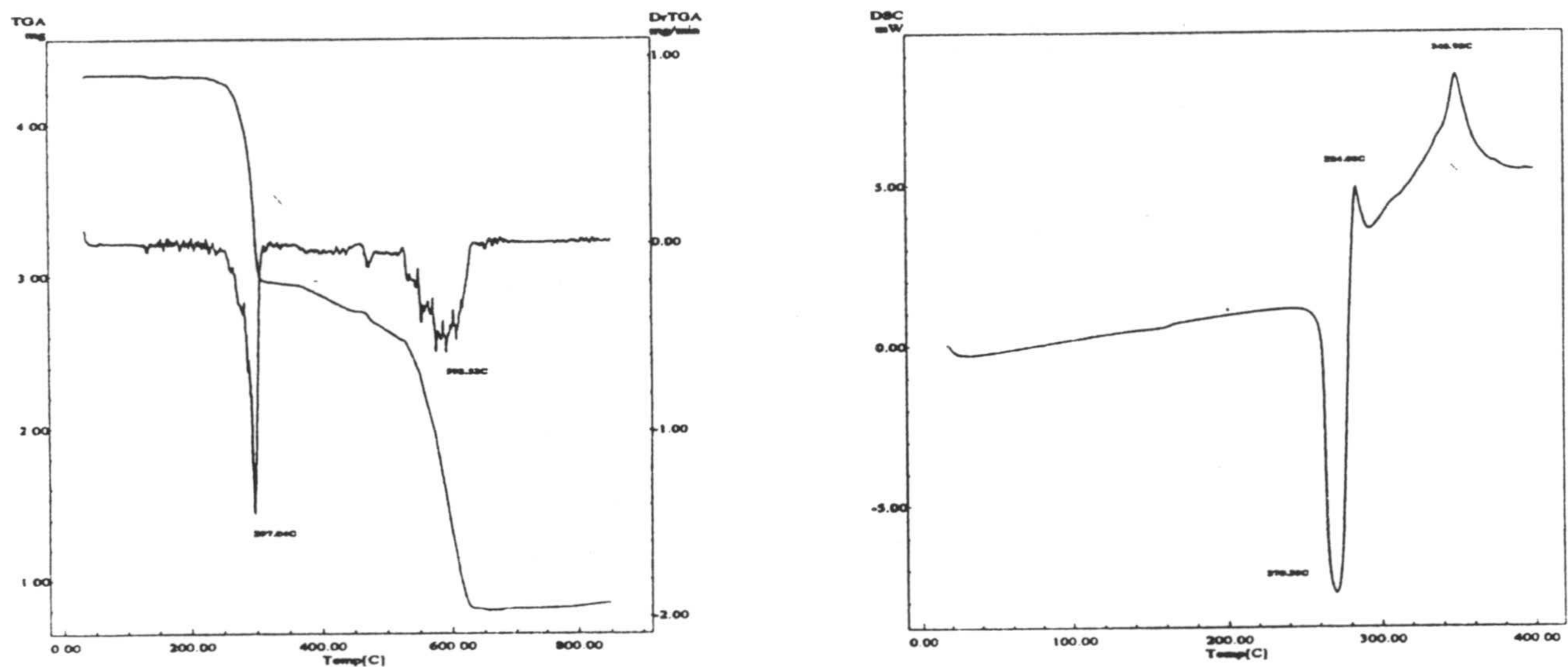


Fig. 5.29 Diagramas TG/DTG y DSC de 5CuCl



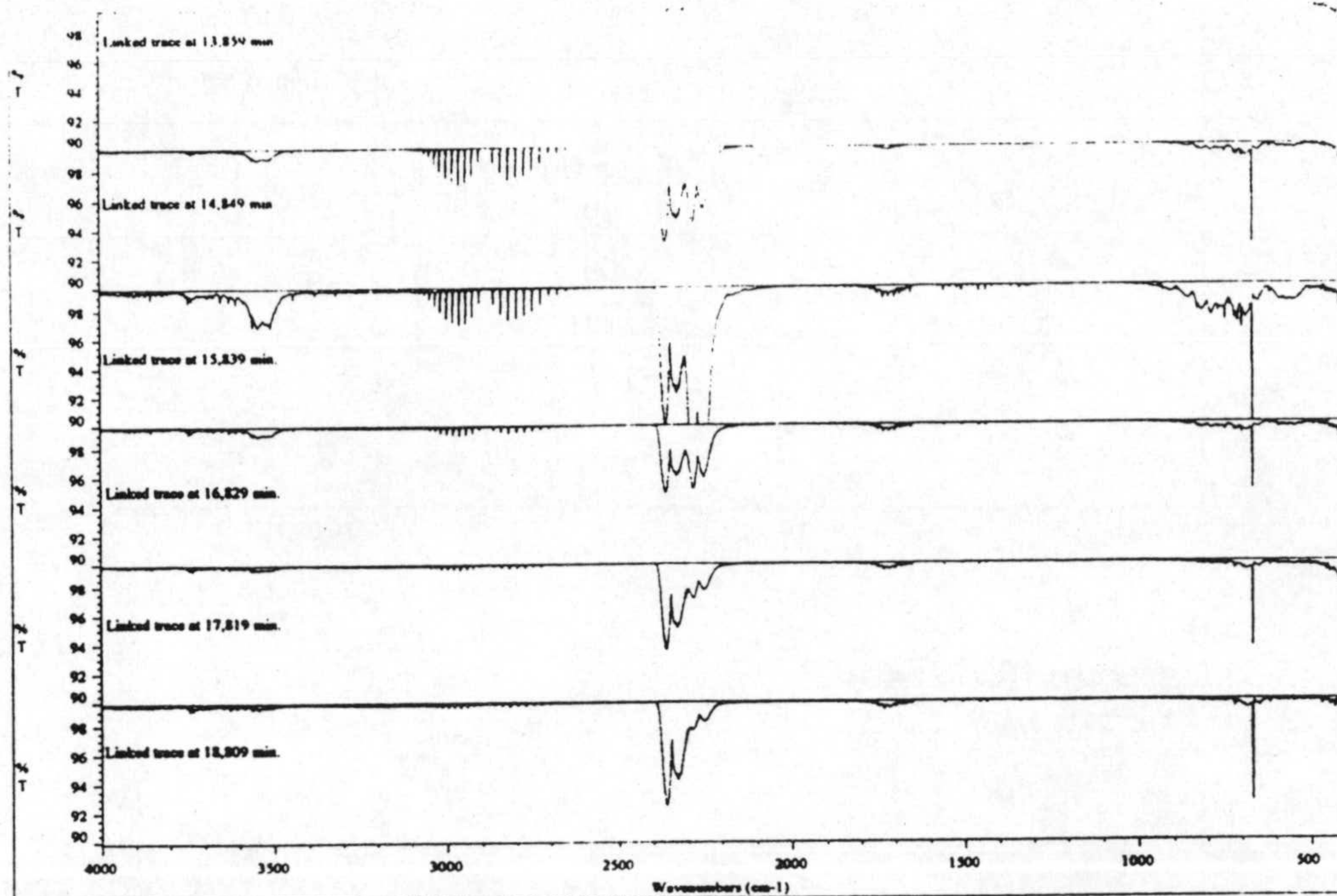


Fig 5.30 IR de los gases emitidos de **5CuCl**

#### 5.4.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR de los complejos **5CuCl** y **5Cuphen** ( Fig 5.31 y 5.32) muestran claramente la presencia del ligando **5HtpO** en forma molecular, presentando la banda correspondiente a  $\nu(\text{N4-H})$  a  $3257$  y  $3100 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El espectro de **5Cuphen** es casi idéntico al del ligando libre (ver Fig. 3.3). En particular, la banda N4-H aparece casi en la misma posición acompañada del conjunto de bandas entre  $2900$  y  $2600 \text{ cm}^{-1}$  indicativas de la participación en enlaces de hidrógeno. En el caso del **5CuCl**, dicha banda aparece a mayor número de ondas y las bandas en la región  $2900\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$  no aparecen, indicando que el N4-H no está asociado. La banda  $\nu(\text{C=O})$  aparece en el espectro de **5Cuphen** en la misma posición que en el ligando libre ( $1684 \text{ cm}^{-1}$ ) mientras que sufre un ligero desplazamiento batocrómico en el caso del **5CuCl** ( $1671 \text{ cm}^{-1}$ ). La banda asignada a  $\nu(\text{NO}_3^-)$  en el espectro de **5Cuphen** aparece a  $1385 \text{ cm}^{-1}$  posición coherente con simetría  $D_{3h}$  (nitrato libre) aunque la presencia de las bandas de la fenantrolina en esa región podría enmascarar alguna otra posible banda debida a  $\nu(\text{NO}_3^-)$ .



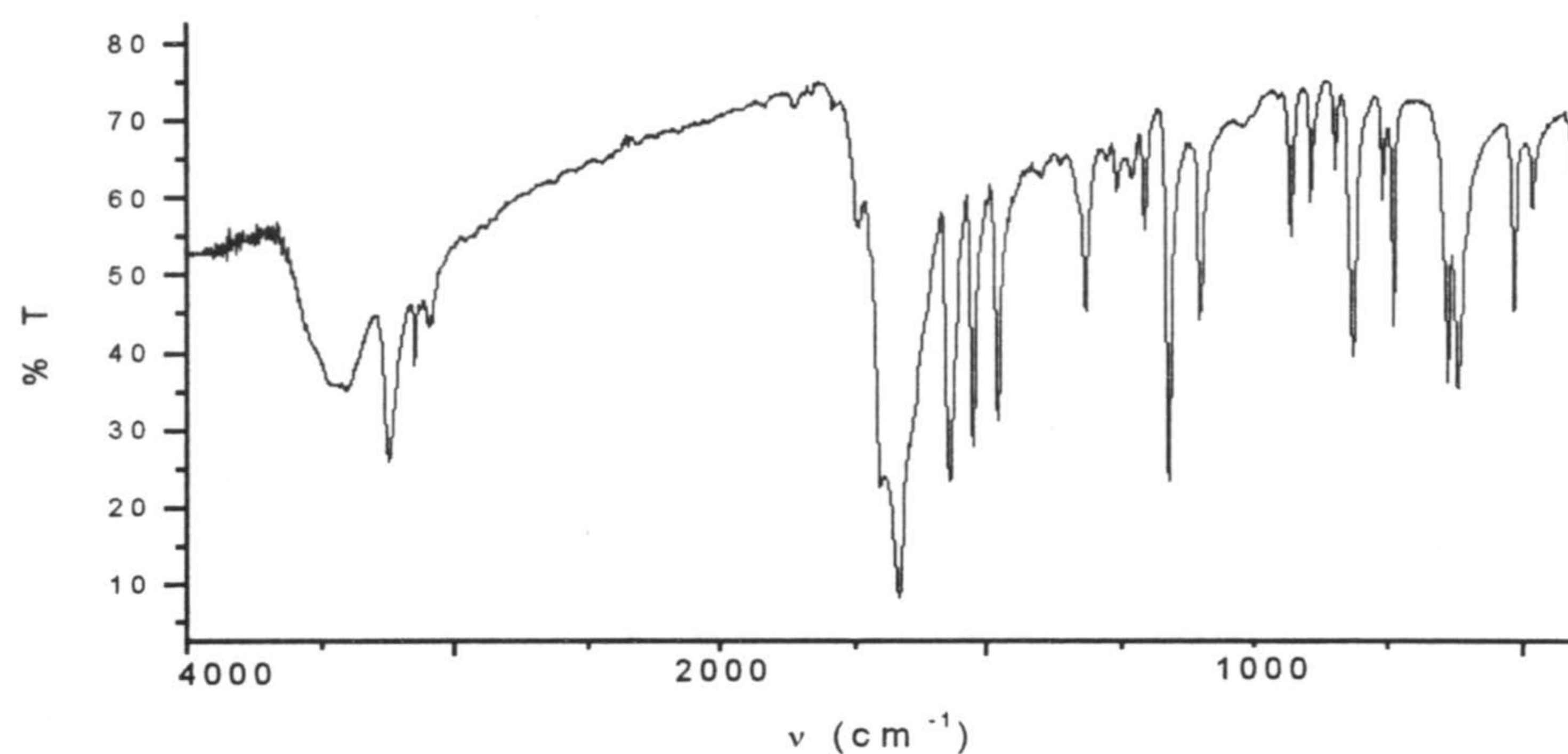


Fig. 5.31 Espectro IR de **5CuCl**

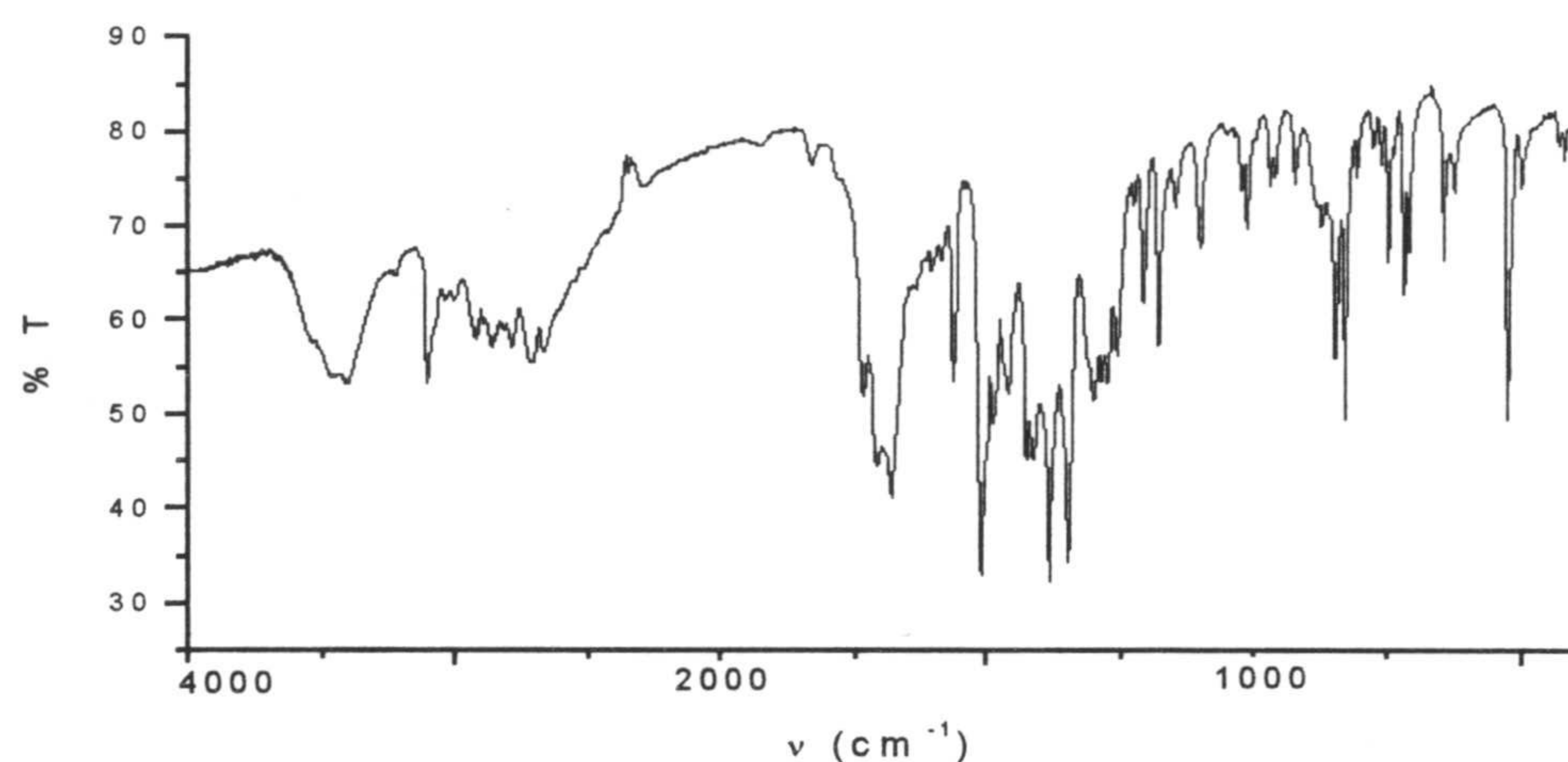
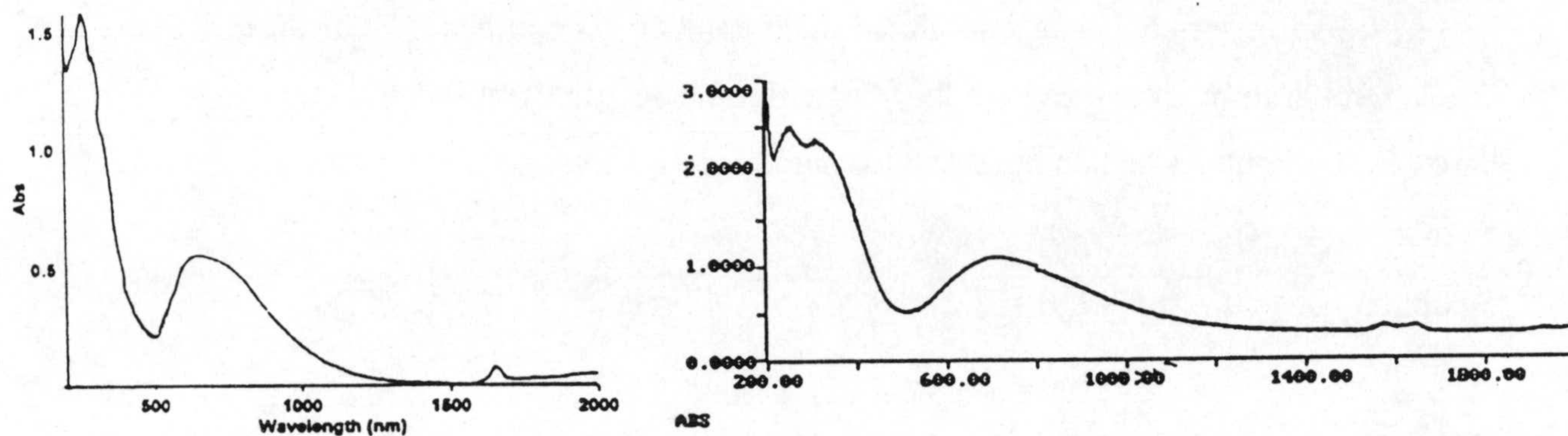


Fig 5.32 Espectro IR de **5Cuphen**

### 5.4.3 Espectroscopía electrónica

En la Fig 5.33 se recogen los espectros electrónicos de los complejos **5Cuphen** y **5CuCl**. Los dos presentan una banda ancha asignable a la transición d-d, cuya máximo aparece a 15200 y 15300  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, apareciendo un hombro ancho, como cabe esperar para una configuración  $d^9$  en geometría octaédrica con distorsión Jahn-Teller. Por otra parte, alrededor de 38000  $\text{cm}^{-1}$  aparecen en los dos espectros bandas intensas que pueden asignarse a transiciones electrónicas en el ligando.





#### 5.4.4 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

En la Fig 5.34 se recogen los espectros R.S.E. de los dos compuestos estudiados. El espectro RSE de **5Cuphen** es un espectro axial típico de un compuesto de Cu(II) con  $g_{\perp} = 2,08$ ,  $g_{\parallel} = 2,25$ . Por su parte el espectro de **5CuCl** muestra únicamente una banda muy ancha centrada a  $g \approx 2,14$  con anisotropía invertida ( $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ) pero sin resolver.

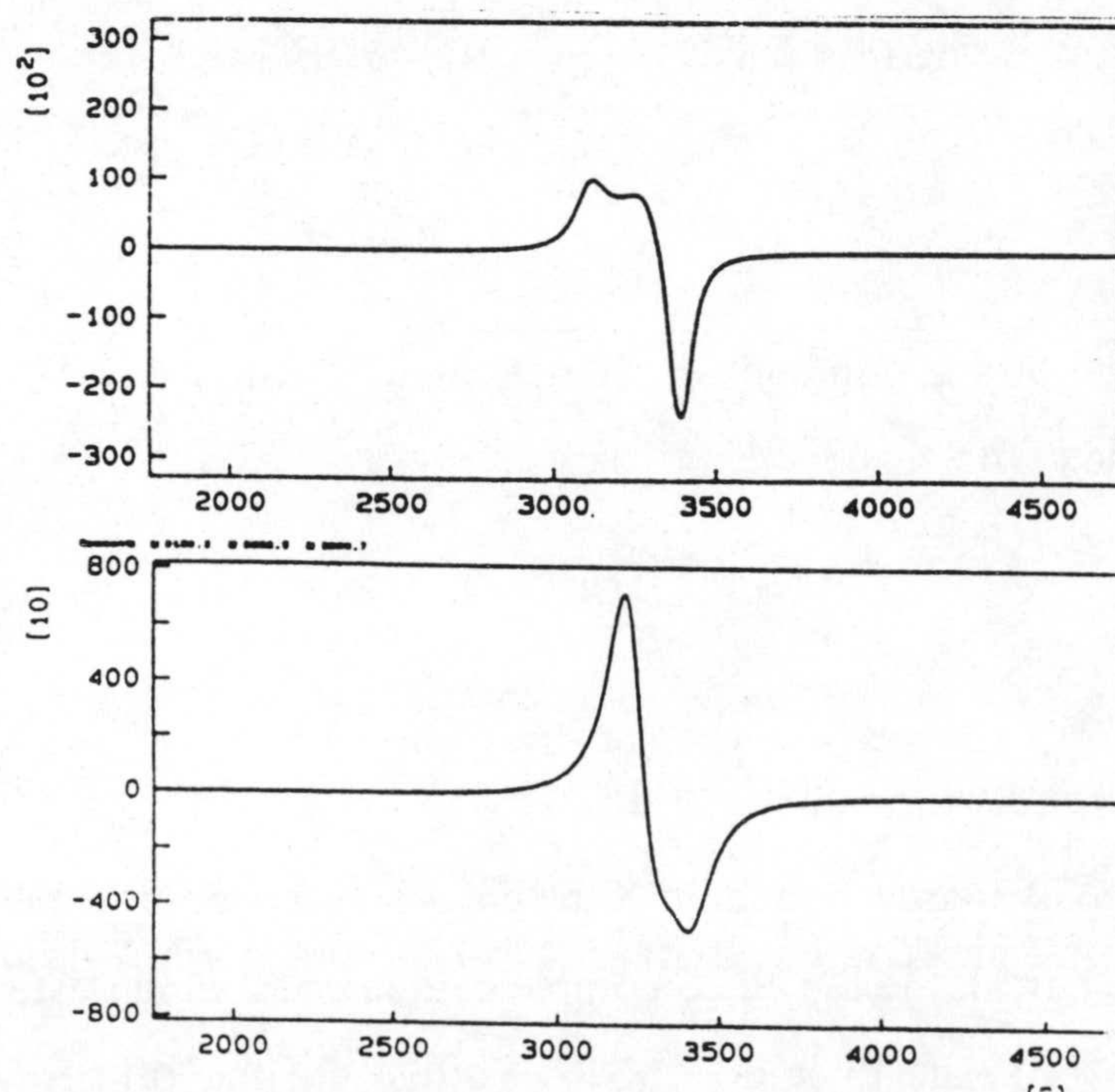
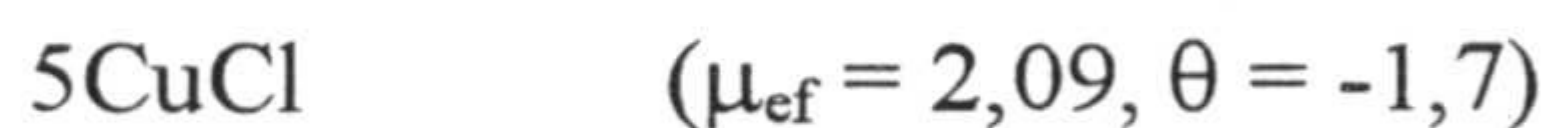


Fig 5.34 Espectros R.S.E. de **5Cuphen** (arriba) y **5CuCl** (abajo)



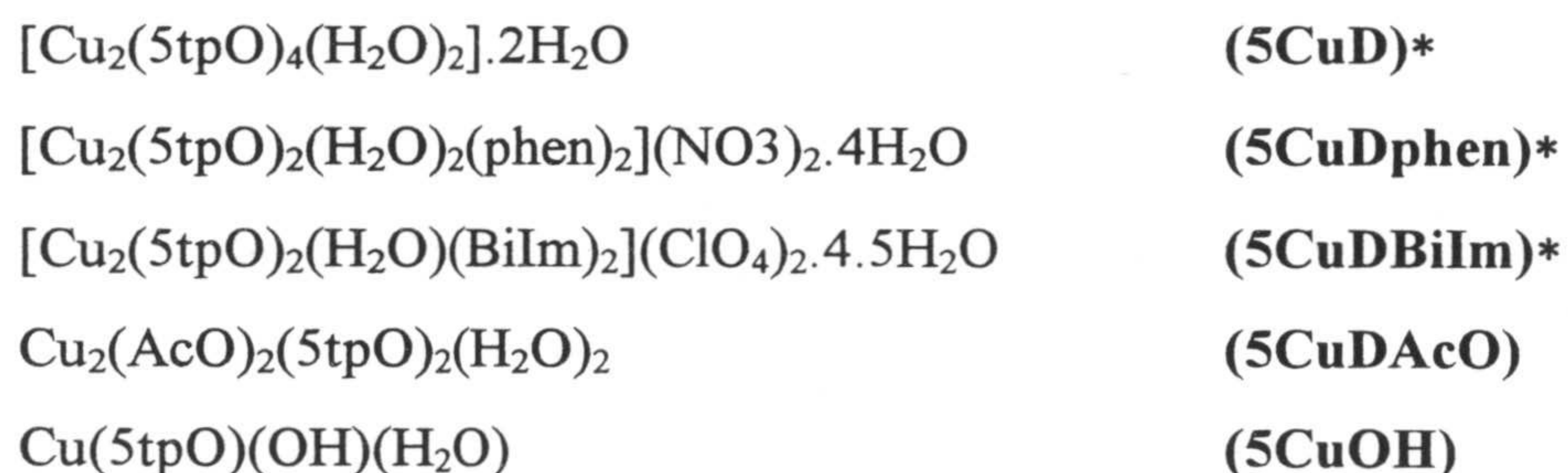
### 5.4.5 Medidas de susceptibilidad magnética

La variación de la susceptibilidad magnética de los complejos **5Cuphen**, y **5CuCl** con la temperatura en el intervalo 290-80K, sigue la ley de Curie-Weiss. Del ajuste de los datos experimentales se han obtenido los siguientes valores:



### 5.5 ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE COBRE CON EL LIGANDO 5HtpO EN SU FORMA ANIÓNICA.

Se han aislado los siguiente complejos de Cu(II), que contienen el ligando 5HtpO en su forma aniónica:



La estructura cristalina de los compuestos **5CuD**, **5CuDBiIm** y **5CuDphen** ha sido resuelta por difracción de rayos X.

#### 5.5.1 Análisis térmico

En las figuras 5.35 a 5.39 aparecen recogidos los diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido de los cinco complejos que constituyen este grupo. El estudio de estos diagramas se ha dividido en dos partes; en una primera hemos estudiado los procesos de deshidratación y en la segunda se aborda el estudio de la descomposición pirolítica. En la tabla 5.6 se recogen los datos correspondientes a los



procesos de deshidratación. Los compuestos **5CuOH**, **5CuDBilm** y **5CuDphen** muestran una primera pérdida de peso que se atribuye a las moléculas de agua sin coordinar, en el caso del **5CuOH** la forma del diagrama DSC sugiere que pudiera tratarse incluso de agua inespecífica. La eliminación del agua coordinada en los complejos **5CuDBilm** y **5CuDphen** no tiene lugar hasta aproximadamente 260°C, temperatura a la que ya también se incian los procesos pirolíticos. En los compuestos **5CuD** y **5CuDAcO**, todo el agua se elimina en el rango 150-200°C, indicando que el agua está fuertemente retenida.

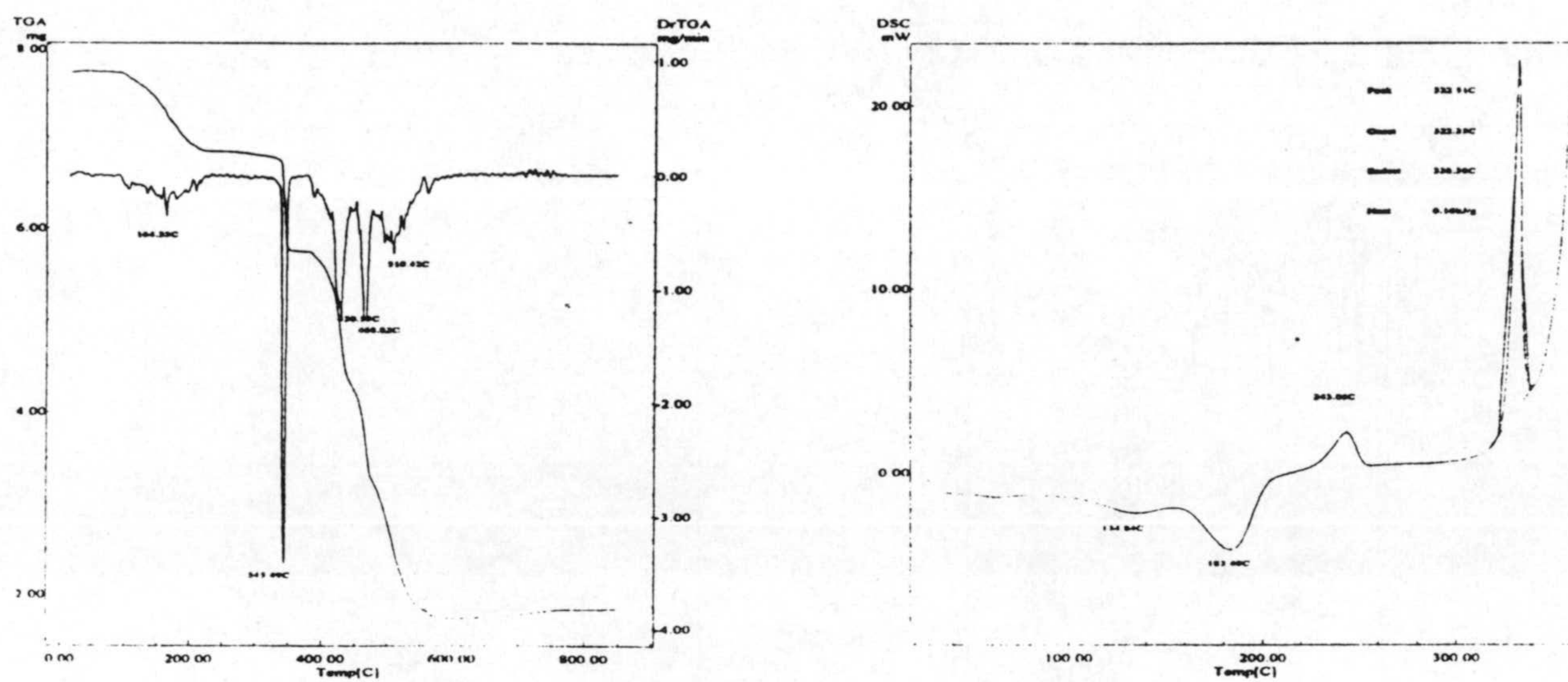


Fig. 5.35 Diagramas TG/DTG y DSC de **5CuD**

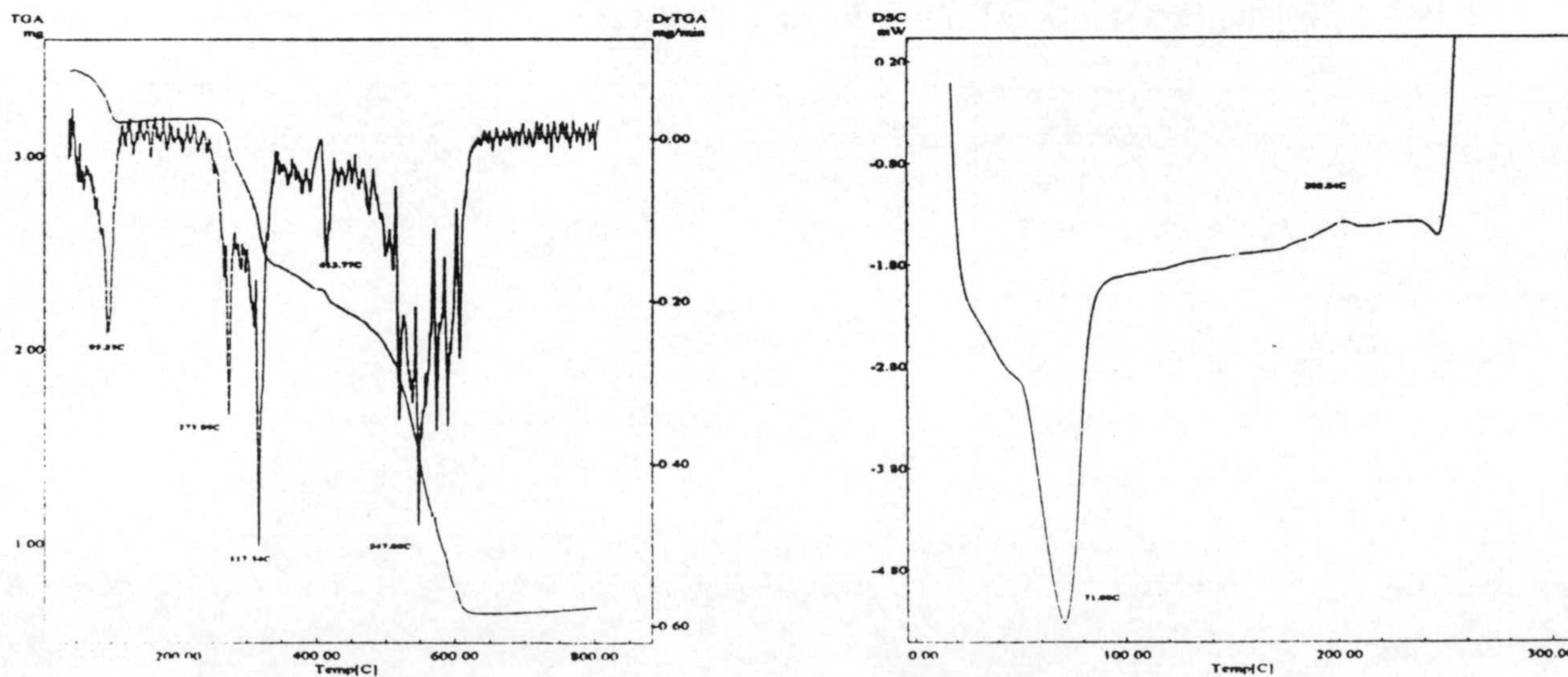


Fig. 5.36 Diagramas TG/DTG y DSC de **5CuDBilm**



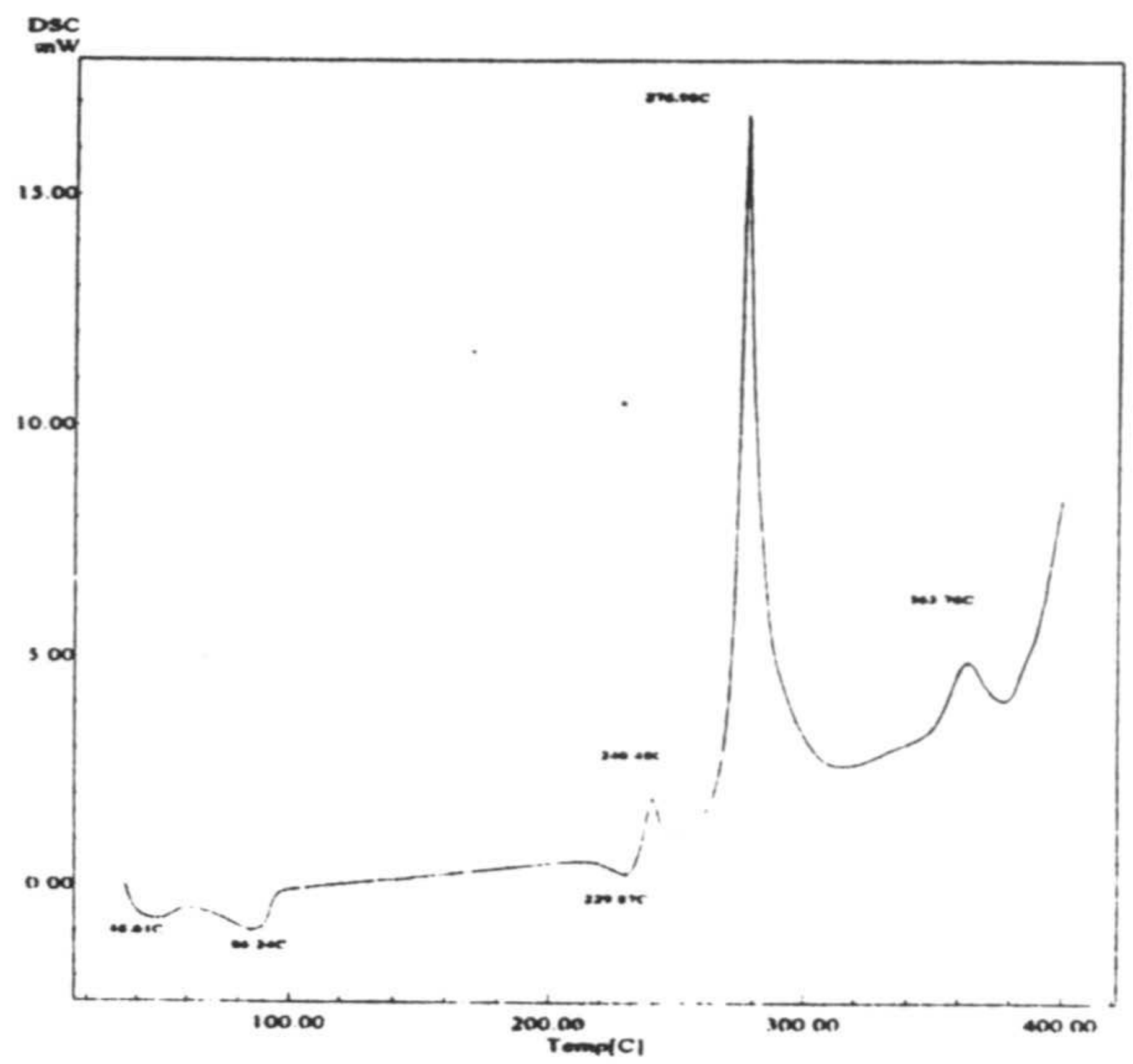
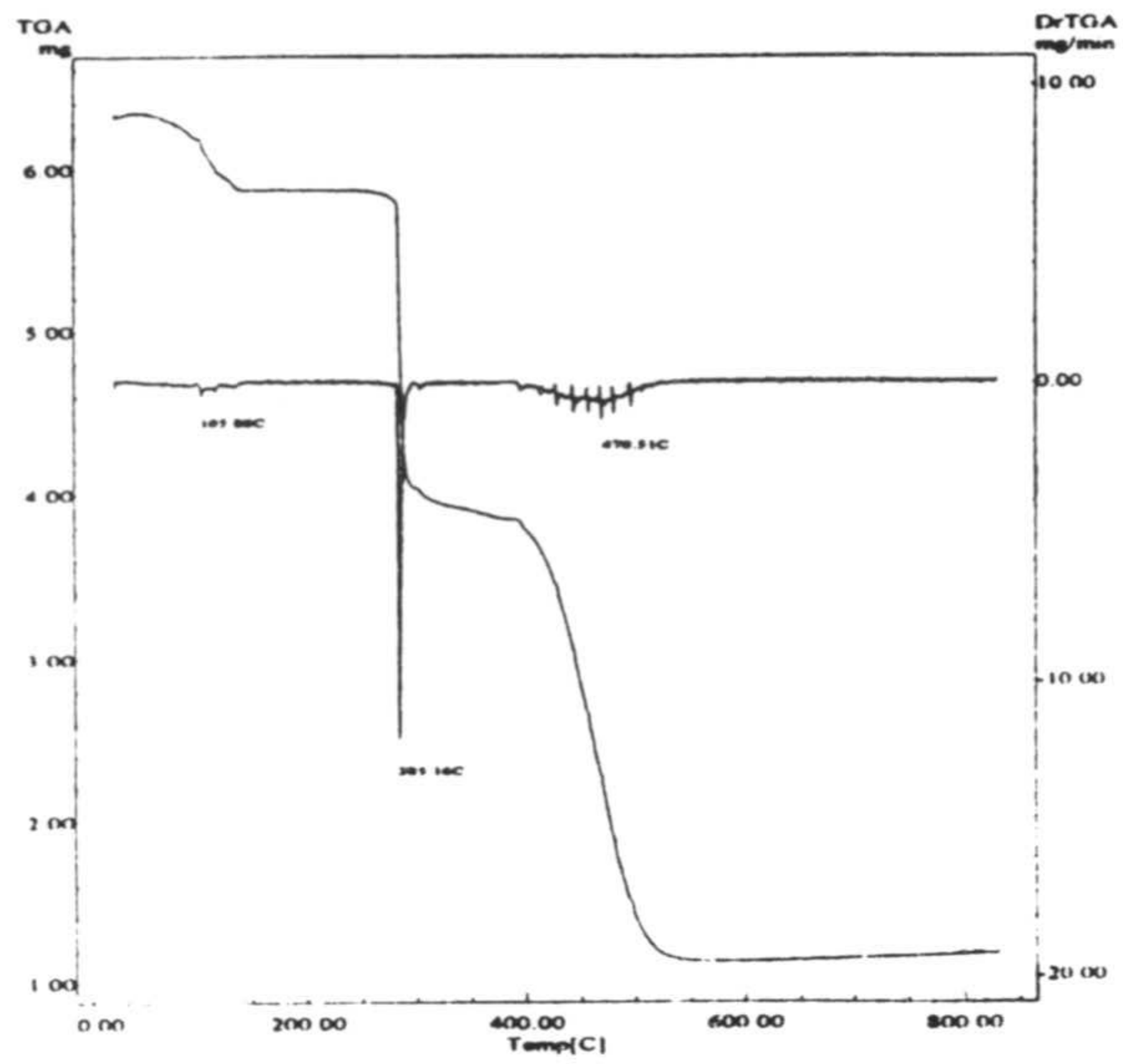


Fig. 5.37 Diagramas TG/DTG y DSC de 5CuDphen

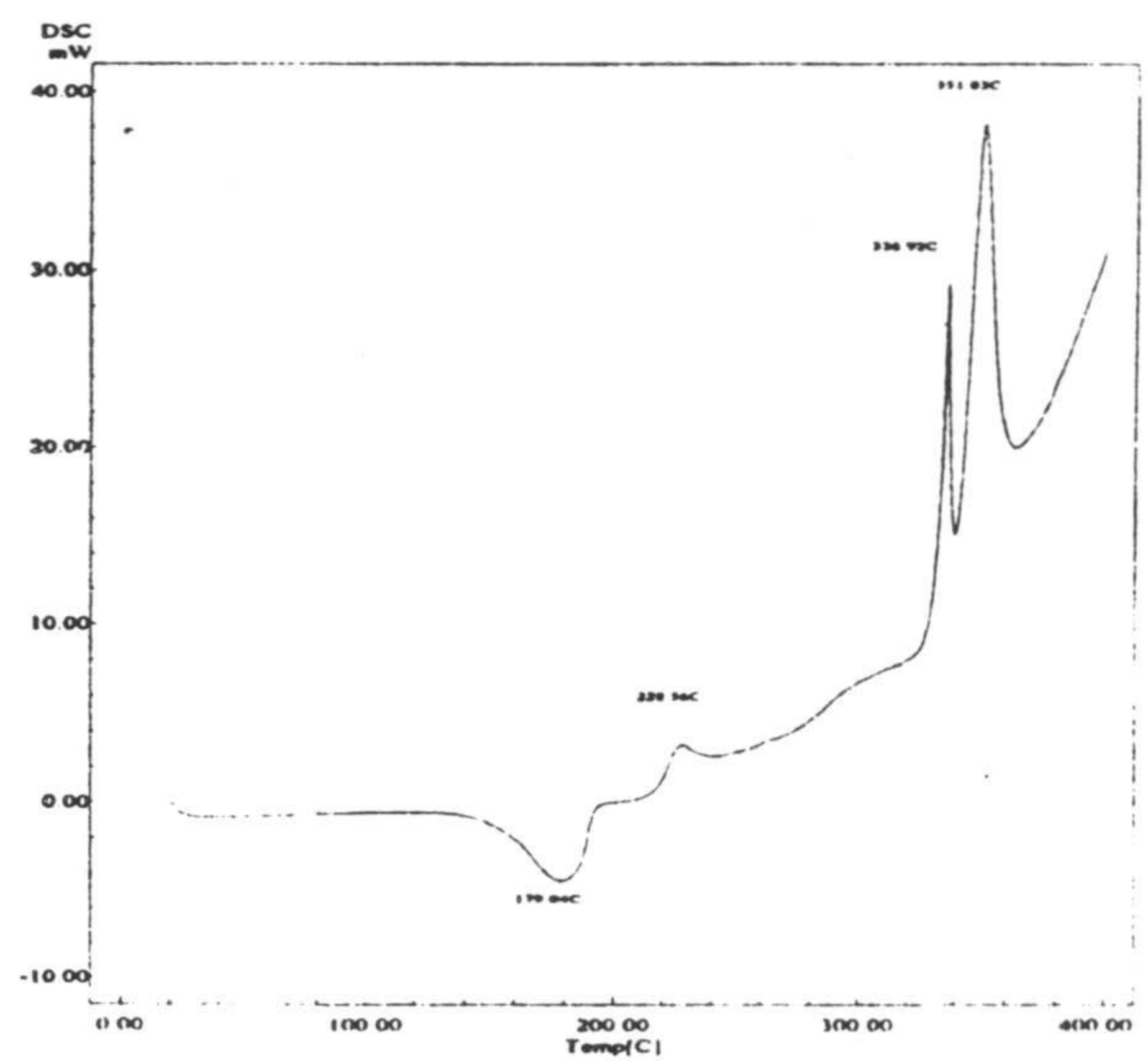
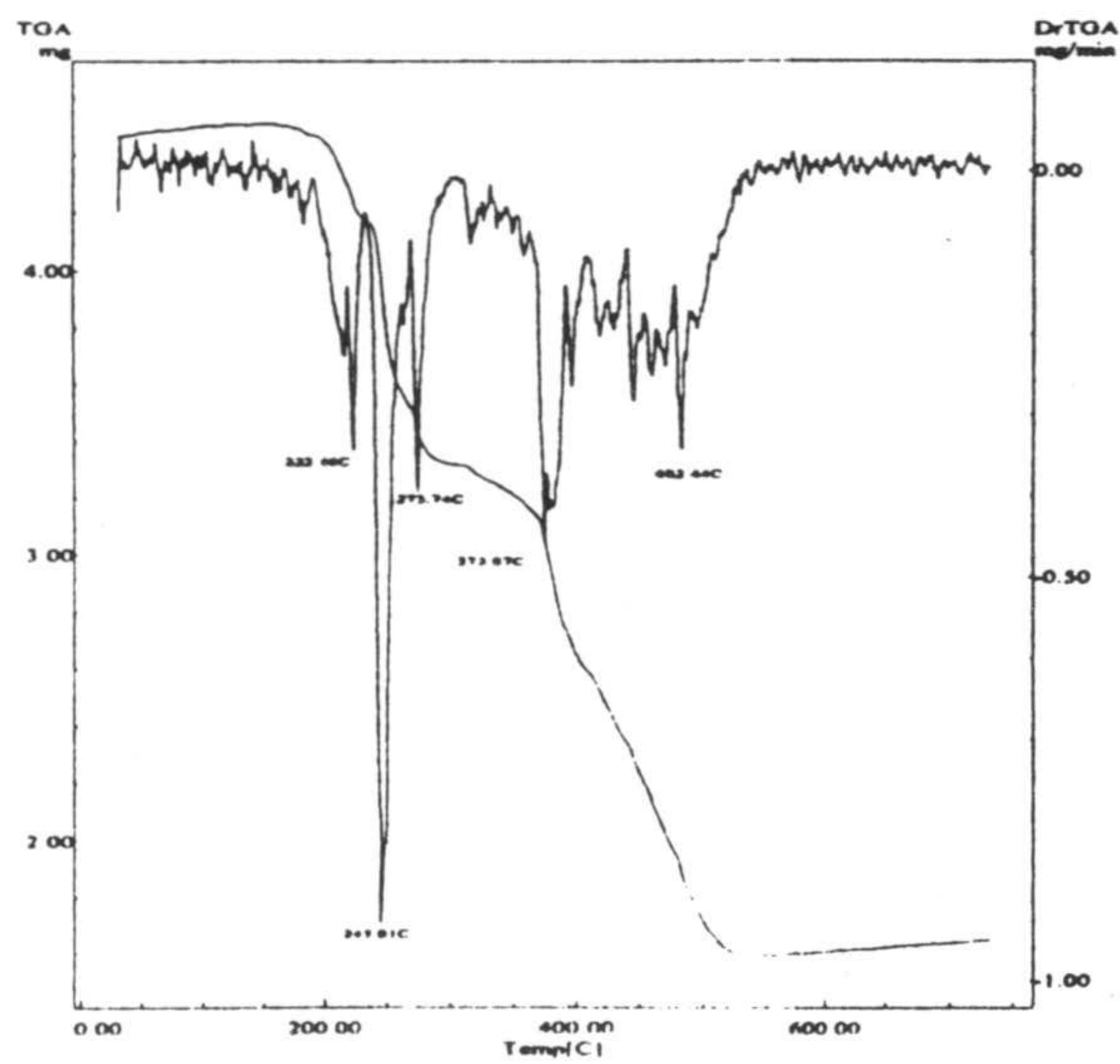


Fig. 5.38 Diagramas TG/DTG y DSC de 5CuDAcO

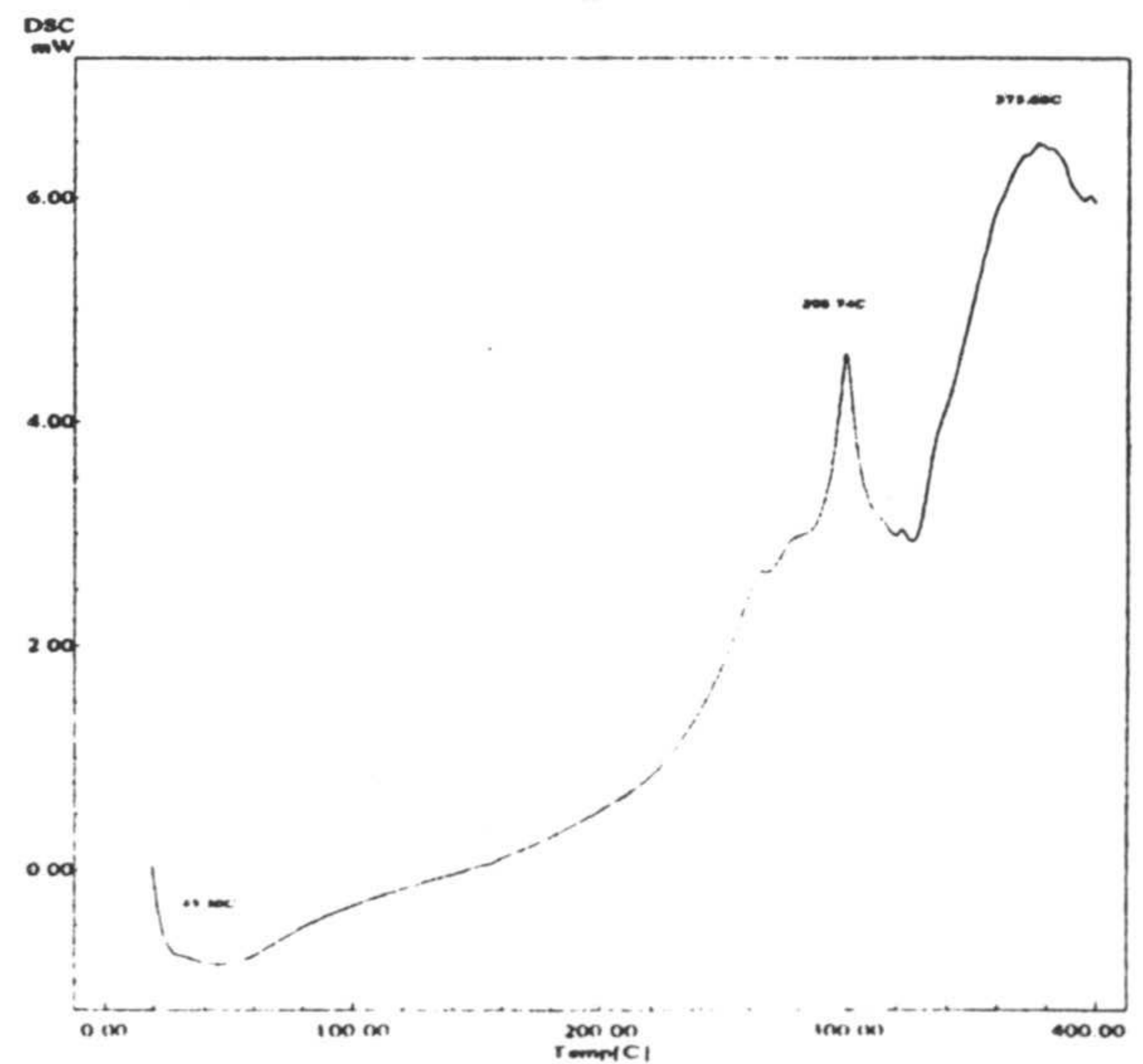
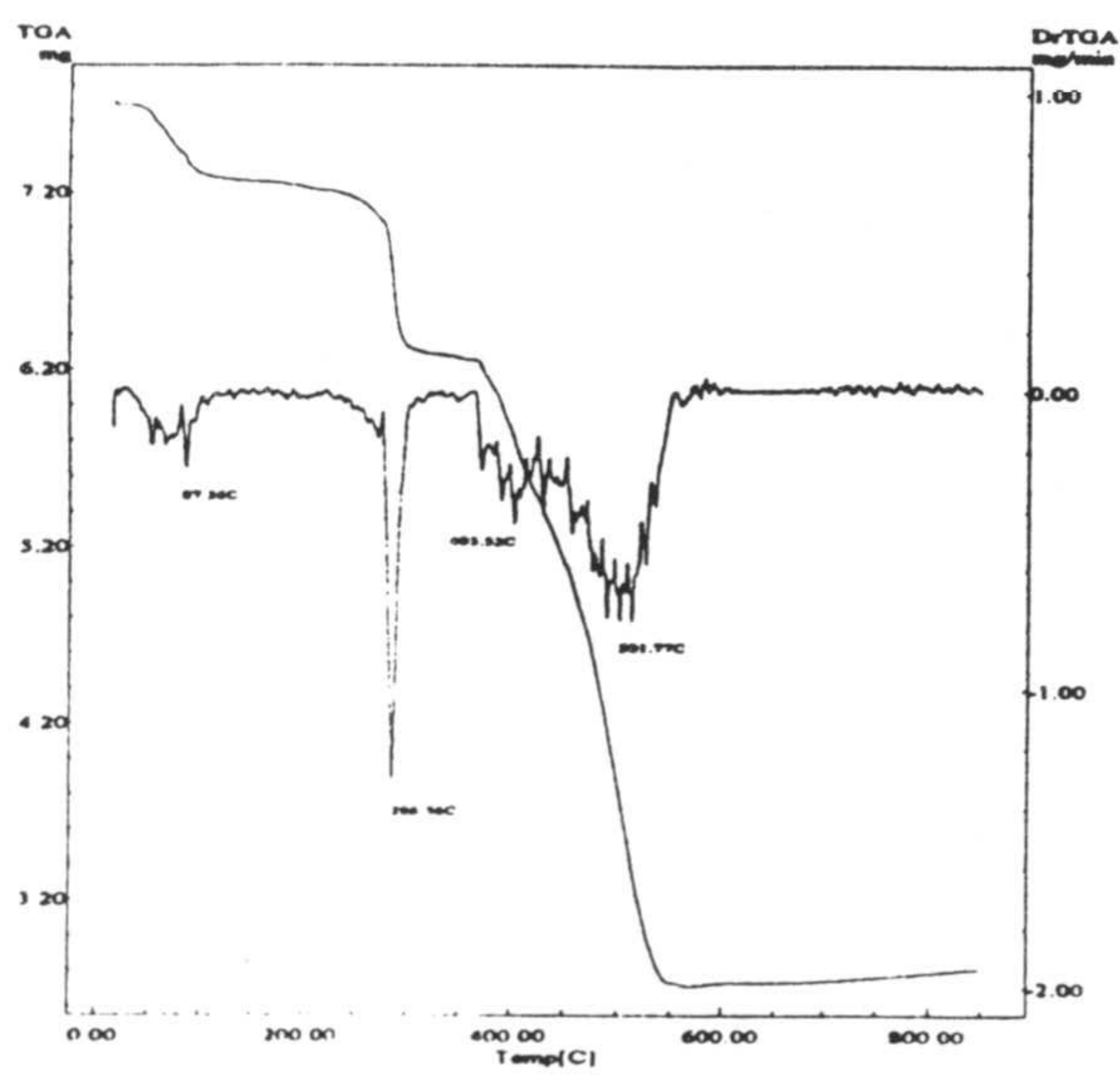


Fig. 5.39 Diagramas TG/DTG y DSC de 5CuOH



Tabla 5.6

Deshidratación de los complejos de Cu(II) con el ligando 5tpO<sup>-</sup>.

Complejo	Deshidratación	Deshid. exp. (%)	Deshid. teórico (%)	Rango de deshid. (°C)	Entalp. DSC (kJ/mol H <sub>2</sub> O)	Efecto endo. centrado a(°C)
<b>5CuD</b>	[Cu <sub>2</sub> L <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O →Cu <sub>2</sub> L <sub>4</sub>	11,19	9,74	140-200	48,04	183
<b>5CuDAcO</b>	[Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> AcO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] →Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> AcO <sub>2</sub>	7,14	6,53	150-200	52,34	179
<b>5CuDphen</b>	[Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> phen <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O →Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> phen <sub>2</sub> .(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> *	7,55	7,28	50-130	44,51	80
<b>5CuDBiIm</b>	[Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> BiIm <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4.5H <sub>2</sub> O →Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> BiIm <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)*	7,38	8,41	50-110	40,68	71
<b>5CuOH</b>	CuL(OH).H <sub>2</sub> O →CuLOH	5,71	7,7	50-120	—	—

(\*) El segundo proceso de deshidratación solapa con la descomposición pirolítica.

Por su parte, el rango de temperaturas al que tiene lugar la descomposición pirolítica está recogido en la tabla 5.7, así como los porcentajes de residuo obtenidos. En algunos casos (**5CuAcO** y **5CuDBiIm**) este es más alto del que cabría esperar para óxido de cobre lo que, al igual que en otros casos anteriormente descritos, puede deberse a la presencia de carbonato de cobre.

Tabla 5.7

Descomposición pirolítica de los complejos de Cu(II) con el ligando 5tpO<sup>-</sup>.

Complejo	Pirólisis	Rango de pirólisis (°C)	Residuo exp. (%)	Residuo teórico CuO (%)	Residuo teórico CuCO <sub>3</sub> (%)
<b>5CuD</b>	Cu <sub>2</sub> L <sub>4</sub> → CuO	300-600	22,6	21,50	33,96
<b>5CuDAcO</b>	Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> AcO <sub>2</sub> → CuO + CuCO <sub>3</sub>	220-540	34,7	28,81	45,34
<b>5CuDphen</b>	Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> phen <sub>2</sub> .(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> → CuO	280-550	17,8	16,08	25,05
<b>5CuDBiIm</b>	Cu <sub>2</sub> L <sub>2</sub> BiIm <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)→ CuO +CuCO <sub>3</sub>	250-640	19,3	16,51	26,05
<b>5CuOH</b>	CuLOH→ CuO	250-550	35,3	34,05	53,75



### 5.5.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR de los cinco complejos se encuentran recogidos en las figuras 5.40 a 5.44. El agua aparece en todos los casos como una banda ancha centrada sobre  $3400\text{ cm}^{-1}$  indicativa de interacciones intensas por enlace de hidrógeno, excepto en el compuesto **5CuD** en el cual existen dos bandas muy bien definidas a  $3500$  y  $3426\text{ cm}^{-1}$ , indicando que en este compuesto los átomos de hidrógeno correspondientes se encuentra en posiciones bien localizadas (ver apartado 5.5.4). En el caso del **5CuDBiIm** aparecen en esta región además las bandas debidas a  $\nu(\text{N-H})$  del biimidazol ( $3250\text{-}3280\text{ cm}^{-1}$ ).

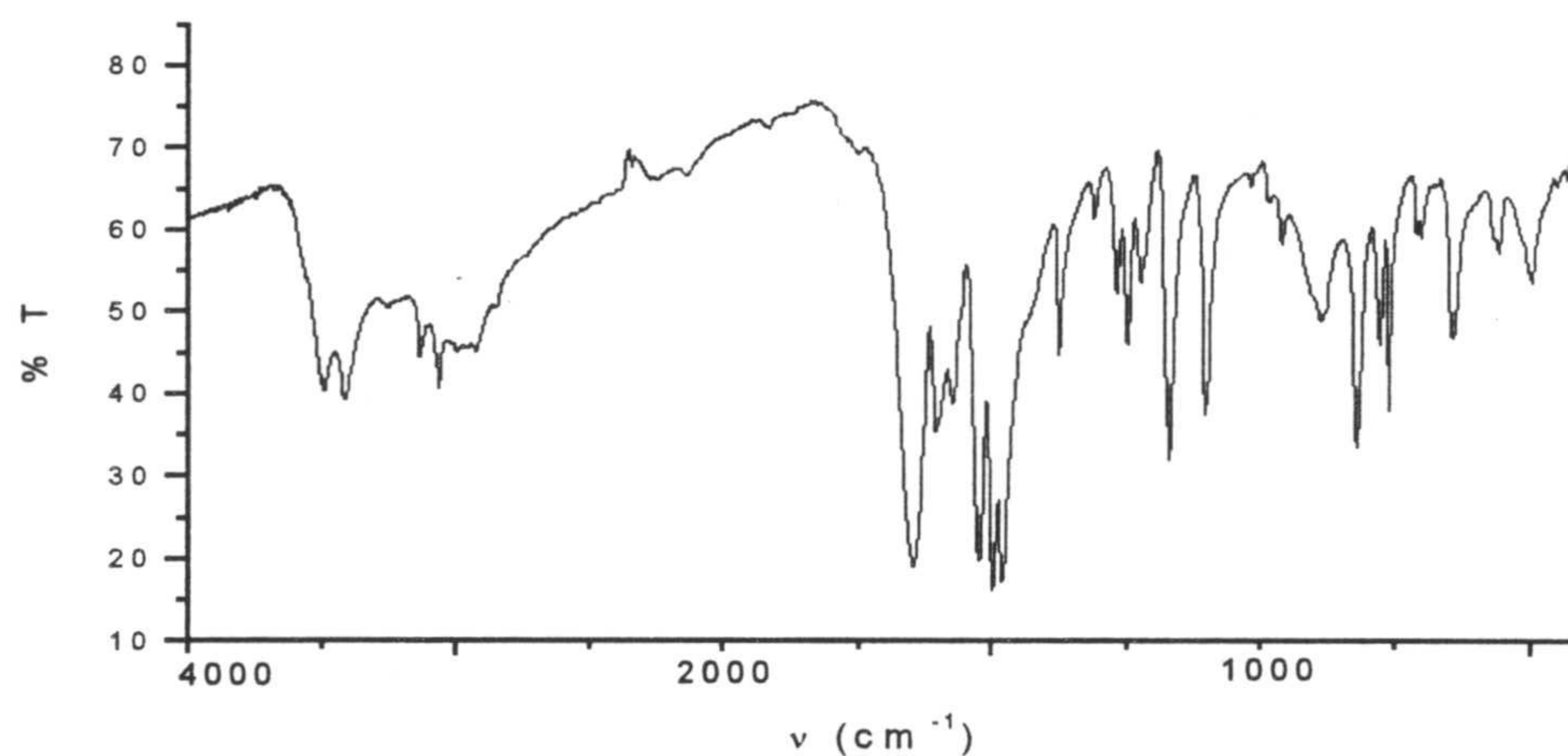


Fig. 5.40 Espectro IR de **5CuD**

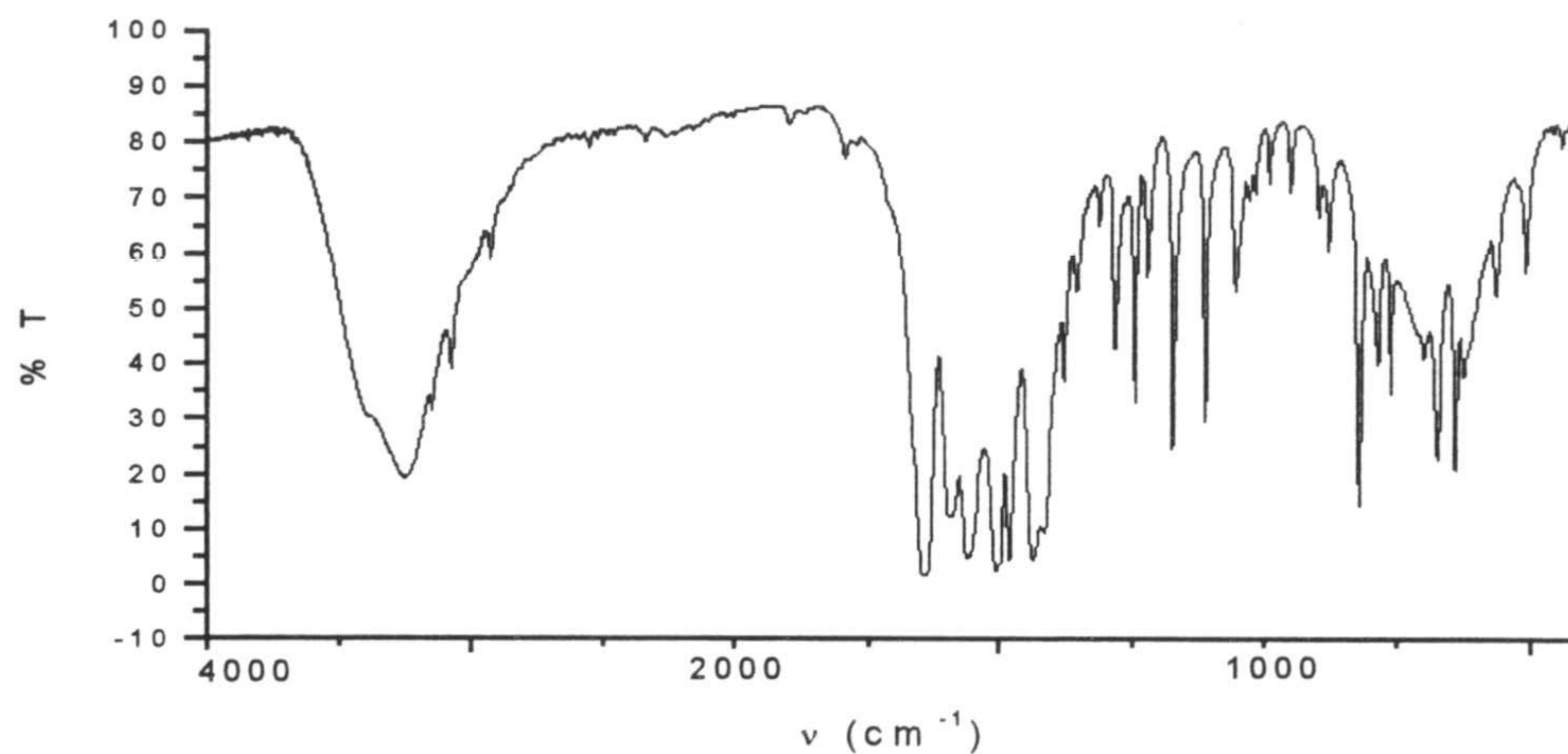


Fig. 5.41 Espectro IR de **5CuDAcO**



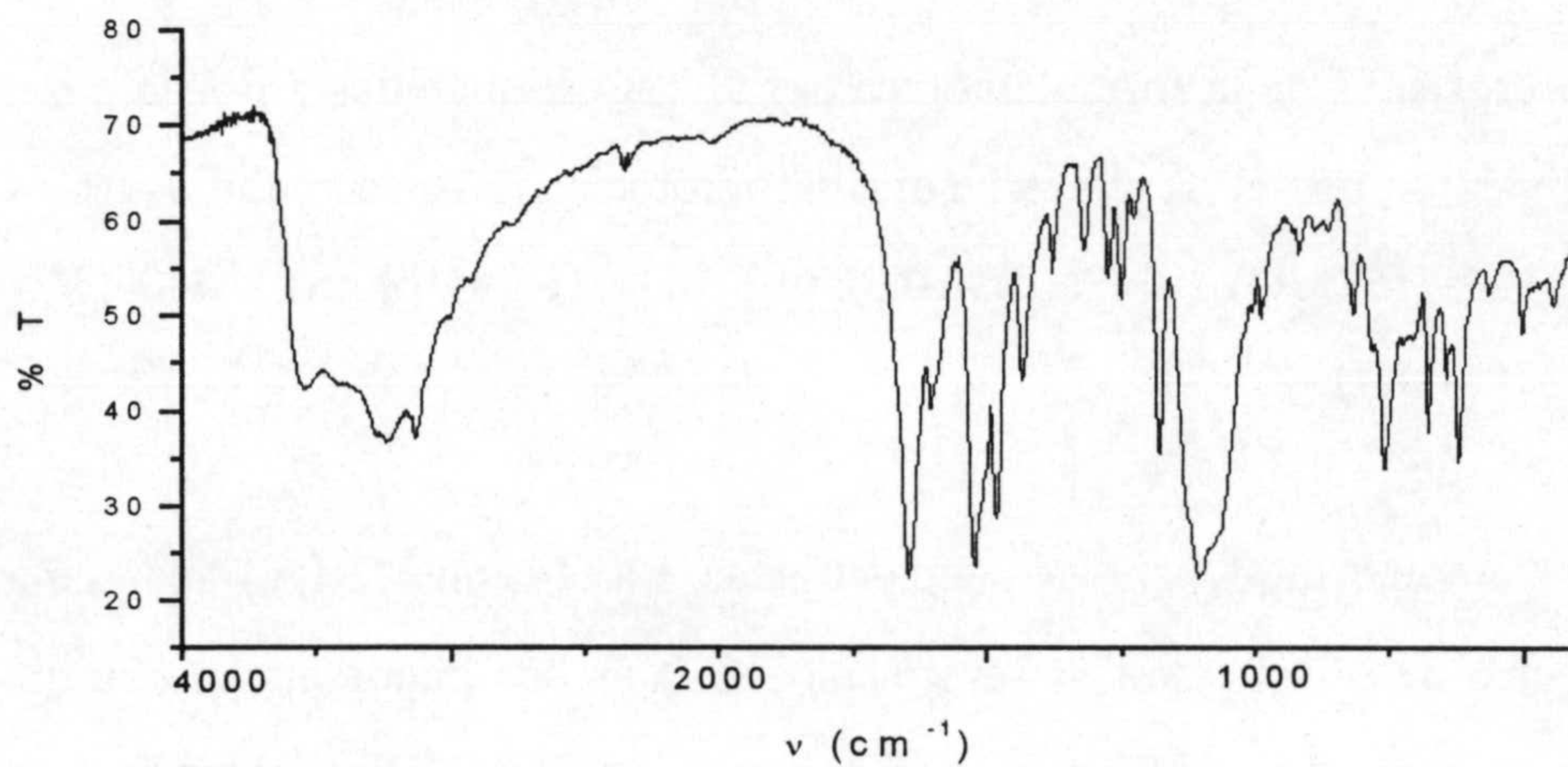


Fig. 5.42 Espectro IR de **5CuDBilm**

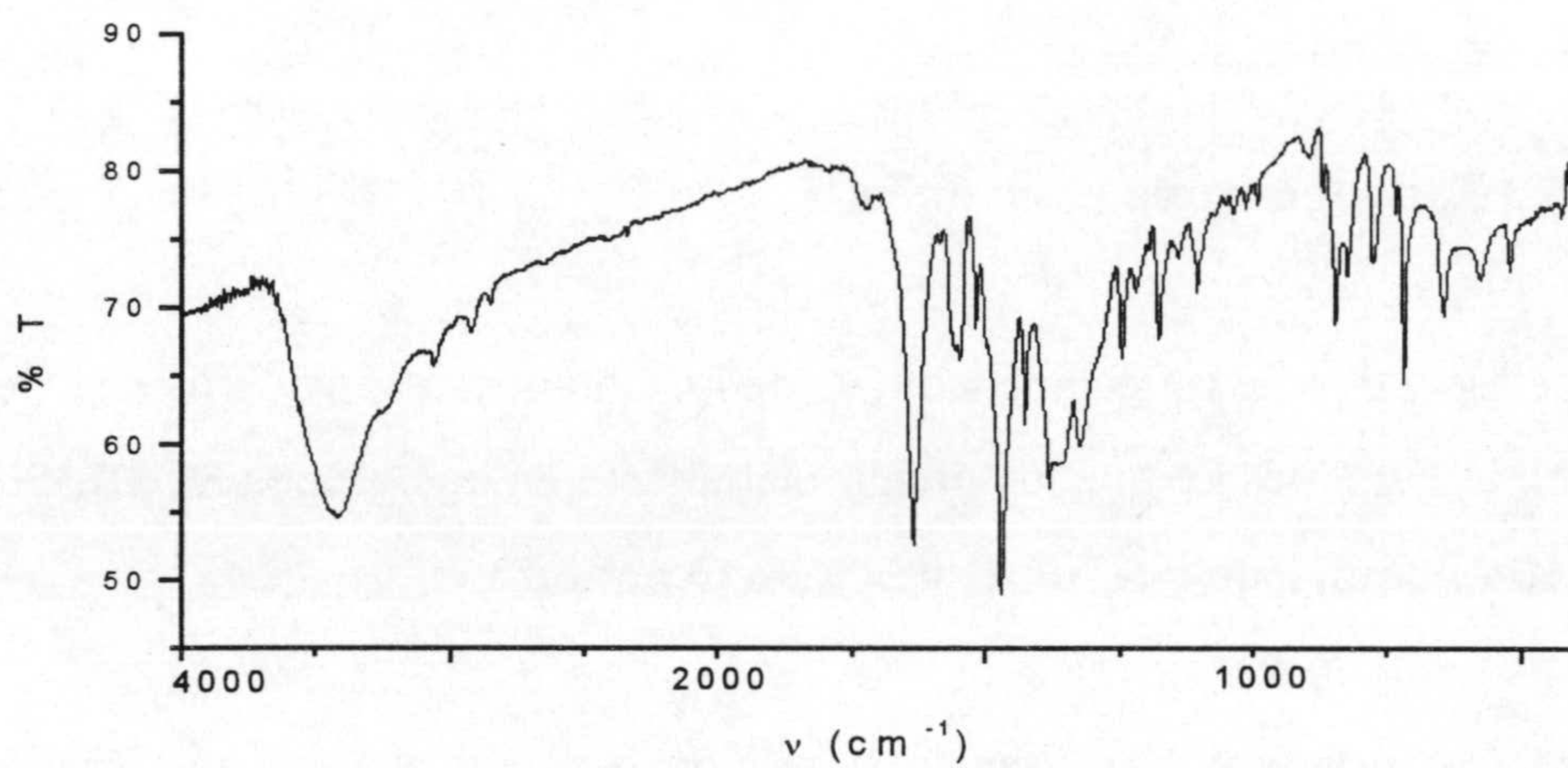


Fig. 5.43 Espectro IR de **5CuDphen**

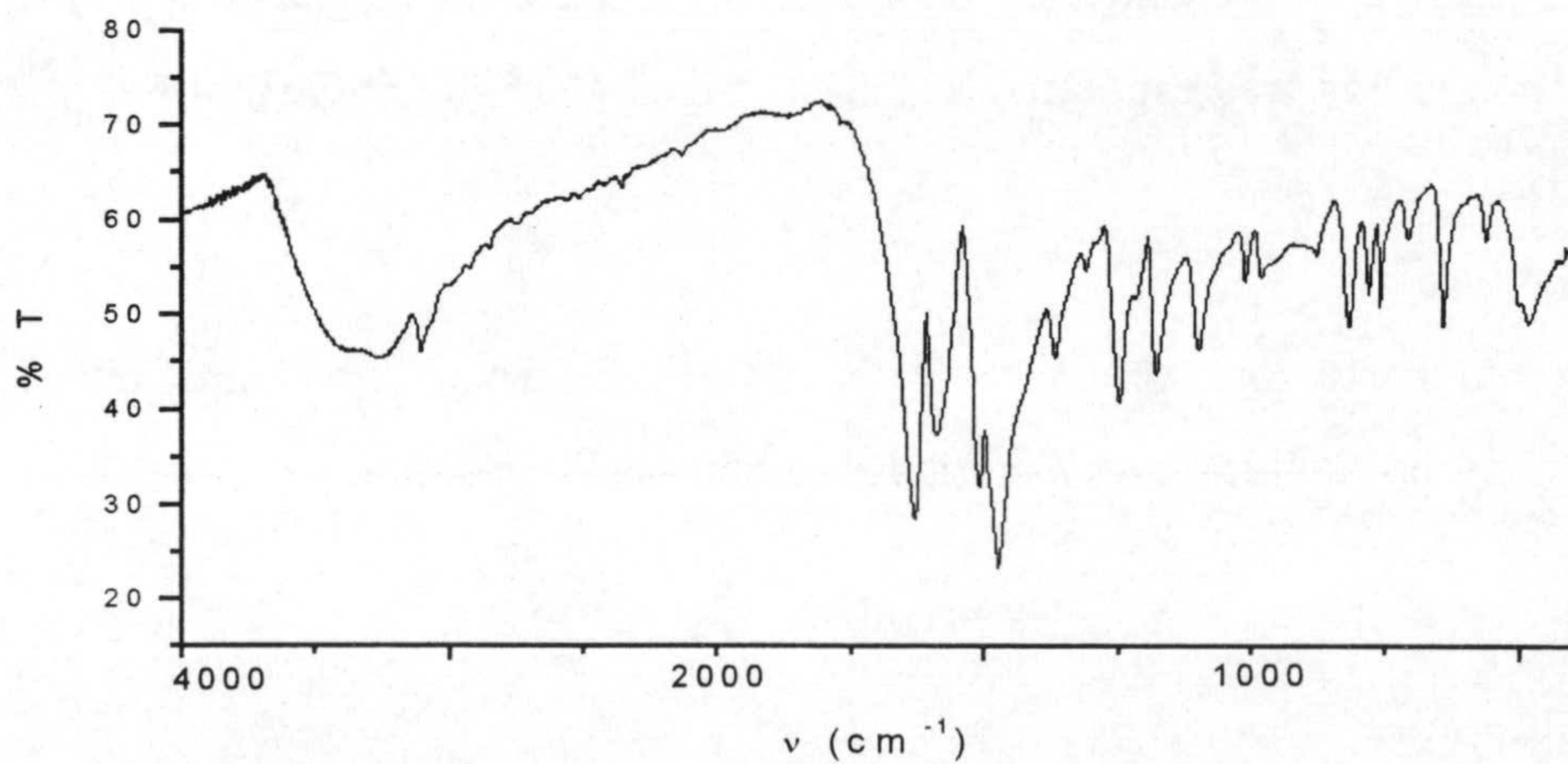


Fig. 5.44 Espectro IR de **5CuOH**



La presencia de la forma aniónica del 5HtpO se manifiesta por la ausencia de las bandas  $\nu(\text{N-H})$  y por el desplazamiento batócronico de la asignada a  $\nu(\text{C=O})$ , la cual aparece a 1649 (**5CuD**), 1649 (**5CuDBiIm**), 1637 (**5CuDphen**), 1640 (**5CuDAcO**) y  $1631\text{cm}^{-1}$  (**5CuOH**).

Los aniones muestran sus bandas típicas. La tensión  $\nu(\text{NO}_3^-)$  aparece a  $1385\text{cm}^{-1}$  en el espectro de **5CuDphen**, la tensión  $\nu(\text{ClO}_4^-)$  es una banda ancha con quizás uno o dos hombros centrada a  $1107\text{cm}^{-1}$  en el espectro de **5CuDBiIm**, y las tensiones del ion acetato aparecen a 1591 y  $1474\text{cm}^{-1}$  en el espectro de **5CuDAcO**.

### 5.5.3 Espectroscopía electrónica

Los espectros de reflectancia difusa de los compuestos incluidos en este apartado aparecen en la Fig 5.45. Se pueden dividir claramente en dos grupos **5CuD**, **5CuDphen**, y **5CuDBiIm** por un lado y **5CuOH** y **5CUAcO** por otro.

Los tres primeros muestran la transición d-d con el máximo situado a 17150 (**5CuD**), y  $16450\text{cm}^{-1}$  (**5CuDphen** y **5CuDBiIm**). A valores de mayor longitud de onda esta banda insinúa la presencia de un hombro. Una banda asignable a transferencia de carga aparece en los tres espectros a 25800 (**5CuD**), 25600 (**5CuDphen**) y  $25500\text{cm}^{-1}$  (**5CuDBiIm**).

Por su parte los espectros de **5CuOH** y **5CuAcO** presentan una banda muy ancha sin máximo definido que abarca desde 600 hasta 1000nm.



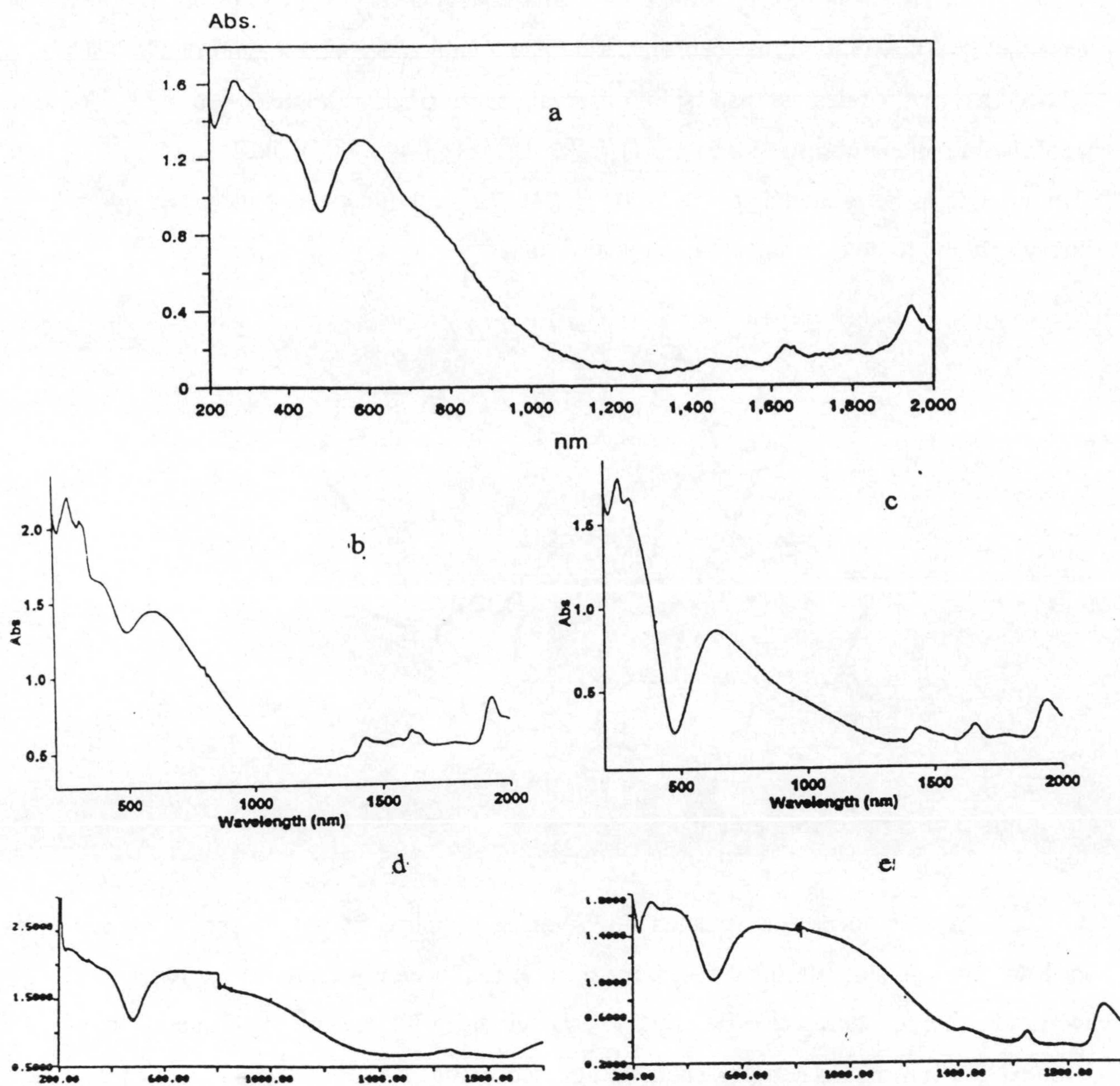


Fig. 5.45 Espectros electrónicos de (a) 5CuD (b) 5CuDBiIm (c) 5CuDphen (d) 5CuDAcO (e) 5CuOH

#### 5.5.4 Descripción estructural de 5CuD

La estructura del complejo 5CuD está constituida por moléculas diméricas centrosimétricas  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  y dos moléculas de agua de cristalización (véase Fig 5.46), y el ligando  $5\text{tpO}^-$  hace de puente entre los dos átomos de cobre a través de N3 y N4. El entorno alrededor de los átomos de Cu(II) es una pirámide de base cuadrada (sin considerar el otro átomo de cobre) con los cuatro átomos de nitrógeno de los



ligandos en la base y la molécula de agua a una distancia mayor en la posición apical (véase tabla 5.8). Este modo de coordinación genera anillos de ocho miembros Cu-N-C-N-Cu-N-C-N los cuales ya han sido observados en otros complejos de derivados triazolopirimidínicos con los iones Cu(I) (67), Ag(I) (63,64,65,66), Pd(II) (74), Pt(II) (73) y complejos heterometálicos de Pt(II)-Pd(II) (72); aunque es la primera vez que se observa este modo de coordinación con el ion Cu(II).

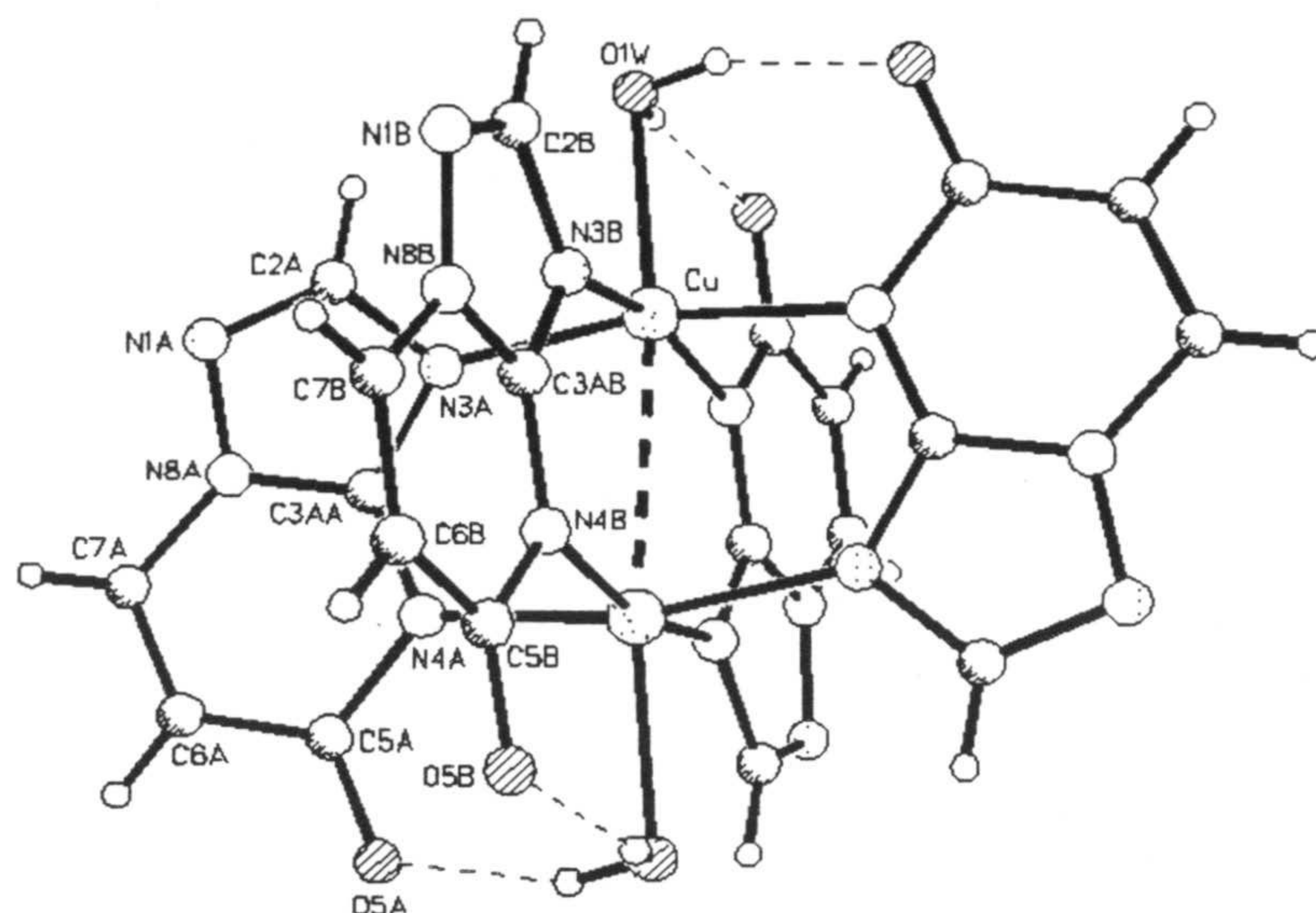


Fig. 5.46 Estructura de **5CuD**

La disposición de los ligandos  $5tpO^-$  en el complejo **5CuD** es cabeza-cabeza-cola-cola con una simetría local  $C_{2h}$ , por tanto, el modo de coordinación es idéntico al encontrado en el complejo de Pt(II) con el ligando 4,7-dihidro-5-metil-7-oxo-triazolo[1,5-a] pirimidina. La presencia de agua coordinada en la molécula justifica esta disposición, debido a la formación de enlaces fuertes de hidrógeno con el oxígeno del carbonilo de los ligandos (distancias O1W...O5 2,651(10) y 2,689(12)Å).

Las distancias medias Cu-N son parecidas a las encontradas en otros complejos con ligandos similares (43). La distancia Cu-Cu (2,891(2)Å) se encuentra en el rango encontrado en otros complejos dimericos de Cu(II) con purinas:  $[Cu_2(ad)_4] \cdot n(H_2O)$  (2,947 Å) (108),  $[Cu_2(adH)_4(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 2H_2O$  (2,951 Å) (110) (adH = adenina),  $[Cu_2(6hp)_4(H_2O)_2]Cl_2$  (3,024 Å) (6hp = 6-hidroxipurina) (109),  $[Cu_2(ad)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 6(H_2O)$  (3,066 Å) (111),  $[Cu_2(6ap)_4(H_2O)_2]$  (2,949 Å) (6ap = 6-aminopurina) (112), y  $[Cu_2(7Az)_4(dmf)_2]$  (2,782) (113) (7Az = 7-Azaindolato).



Tabla 5.8

Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de mayor interés, y enlaces de hidrógeno en el complejo **5CuD**.

Distancias (Å)	
Cu — N(3B)	1,985(9)
Cu — N(3A)	2,000(8)
Cu — N(4A) #1	2,036(7)
Cu — N(4B) #1	2,080(9)
Cu — O(1W)	2,207(7)
Cu — Cu #1	2,891(2)
Ángulos	
N(3B) — Cu — N(3A)	87,0(4)
N(3B) — Cu — N(4A) #1	88,4(3)
N(3A) — Cu — N(4A) #1	165,5(3)
N(3B) — Cu — N(4B) #1	165,4(3)
N(3A) — Cu — N(4B) #1	90,7(3)
N(4A) #1 — Cu — N(4B) #1	90,3(3)
N(3B) — Cu — O(1W)	96,4(3)
N(3A) — Cu — O(1W)	95,0(3)
N(4A) #1 — Cu — O(1W)	99,2(3)
N(4B) #1 — Cu — O(1W)	98,1(3)
N(3B) — Cu — Cu #1	81,5(3)
N(3A) — Cu — Cu #1	79,4(2)
N(4A) #1 — Cu — Cu #1	86,3(2)
N(4B) #1 — Cu — Cu #1	84,0(2)
O(1W) — Cu — Cu #1	174,0(2)
Enlace Hidrógeno	
O(1W) — O(5A) #1	2,651(10)
O(1W) — O(5B) #1	2,689(12)
O(1W) — O(2W)	2,845(11)
O(2W) — O(5A) #2	2,865(11)

las transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes son :

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

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



Al compárar estos valores con las distancias y ángulos de enlace del ligando libre, no se aprecian variaciones significativas, exceptuando los ángulos C3A-N4-C5 y N4-C3A-N8, que disminuyen y aumentan 5° respectivamente.

### 5.5.5 Descripción estructural de 5CuDBiIm

La estructura del complejo **5CuDBiIm** consiste en cationes diméricos de  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_2(\text{BiIm})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  (véase Fig 5.47), cuatro moléculas y media de agua de cristalización en promedio por cada catión existiendo un apreciable desorden en las mismas (ver tabla de coordenadas en el apéndice) y dos iones perclorato que neutralizan la carga. El ligando 5-oxo-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]-pirimidinato actúa como ligando puente entre los dos centros metálicos a través de los átomos de nitrógeno en posición 3 y 4. La geometría alrededor de uno de los átomos de cobre (Cu1) es 4+1 (sin considerar el otro átomo de cobre); con cuatro átomos de nitrógeno ecuatoriales (los dos átomos N3 de los ligandos puente y dos átomos de N del ligando auxiliar) y una molécula de agua completando el poliedro en posición apical. Por su parte, la geometría alrededor del otro átomo de cobre (Cu2) es planocuadrada con los átomos N4 de los ligandos puente y los átomos de N del ligando auxiliar. La disposición relativa de los ligandos es cabeza-cabeza con una simetría molecular  $C_s$ .

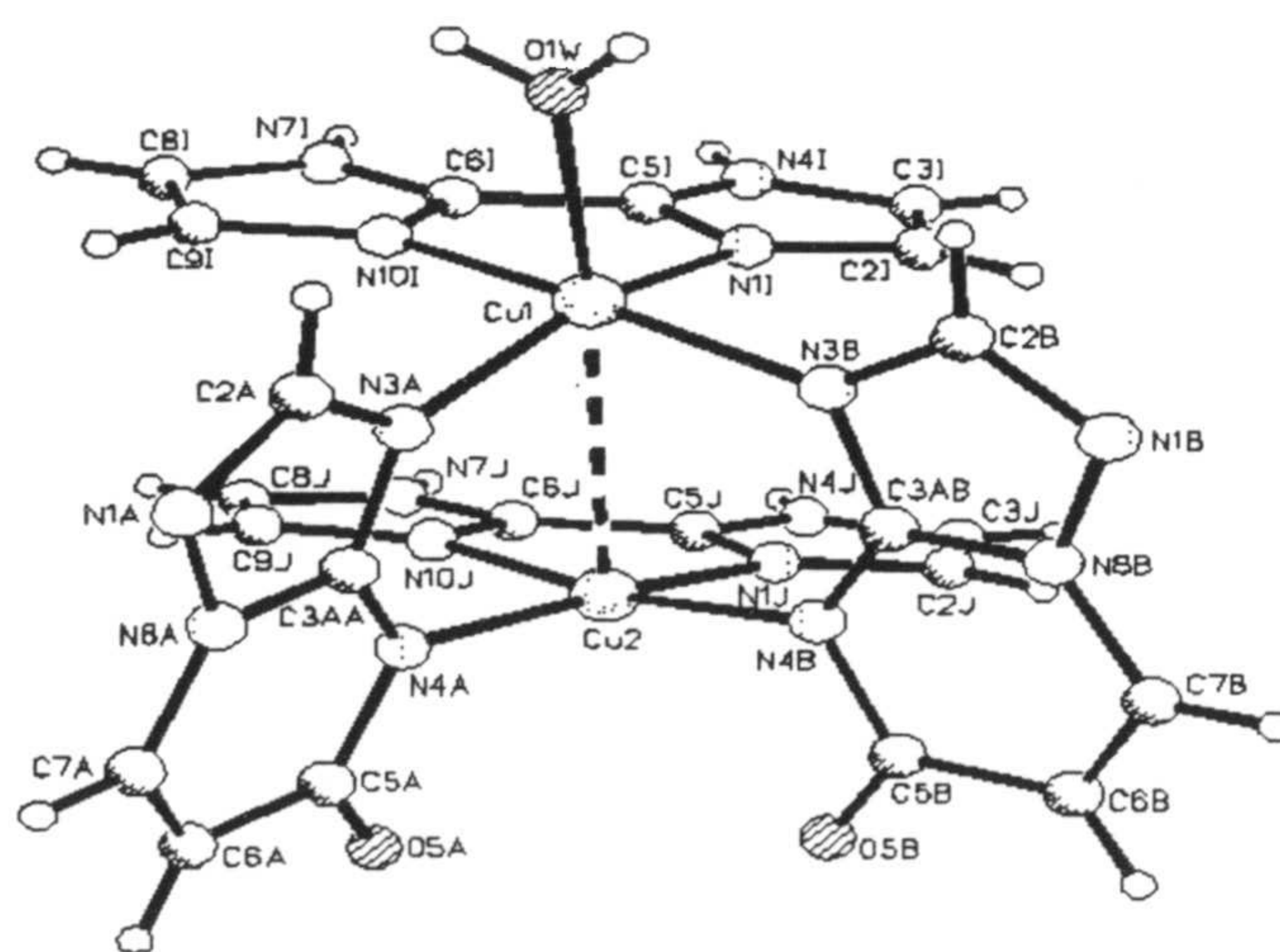


Fig. 5.47 Estructura de **5CuDBiIm**



La estructura del cristal está estabilizada por enlaces de hidrógeno (véase tabla 5.10). Los átomos de nitrógeno no coordinados (N4,N7) en el 2,2'-biimidazol están protonados y forman enlaces de hidrógeno en forma de quelato hacia el átomo de oxígeno de una molécula de agua (N4I y N7I) o el oxígeno del ligando 5tpO<sup>-</sup> en una unidad cercana (N4J y N7J) (véase Fig 5.48). La distancia Cu-Cu es 3,1968(7)Å, más larga que en el dímero [Cu<sub>2</sub>(5tpO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O.

En tabla 5.9 se recogen las distancias y ángulos alrededor del ion Cu en el complejo **5CuBiIm**.

Las distancias y ángulos de enlace en los ligandos coordinados no cambian significativamente en comparación con el ligando libre, observándose una disminución en los ángulos N1-C2-N3 (2°), C3A-N4-C5 (3°) y C3A-N4-C5(5°), y un aumento de los ángulos N4-C3A-N8 (4°) y C3A-N8-N1 (1 y 2° en las moléculas A y B).

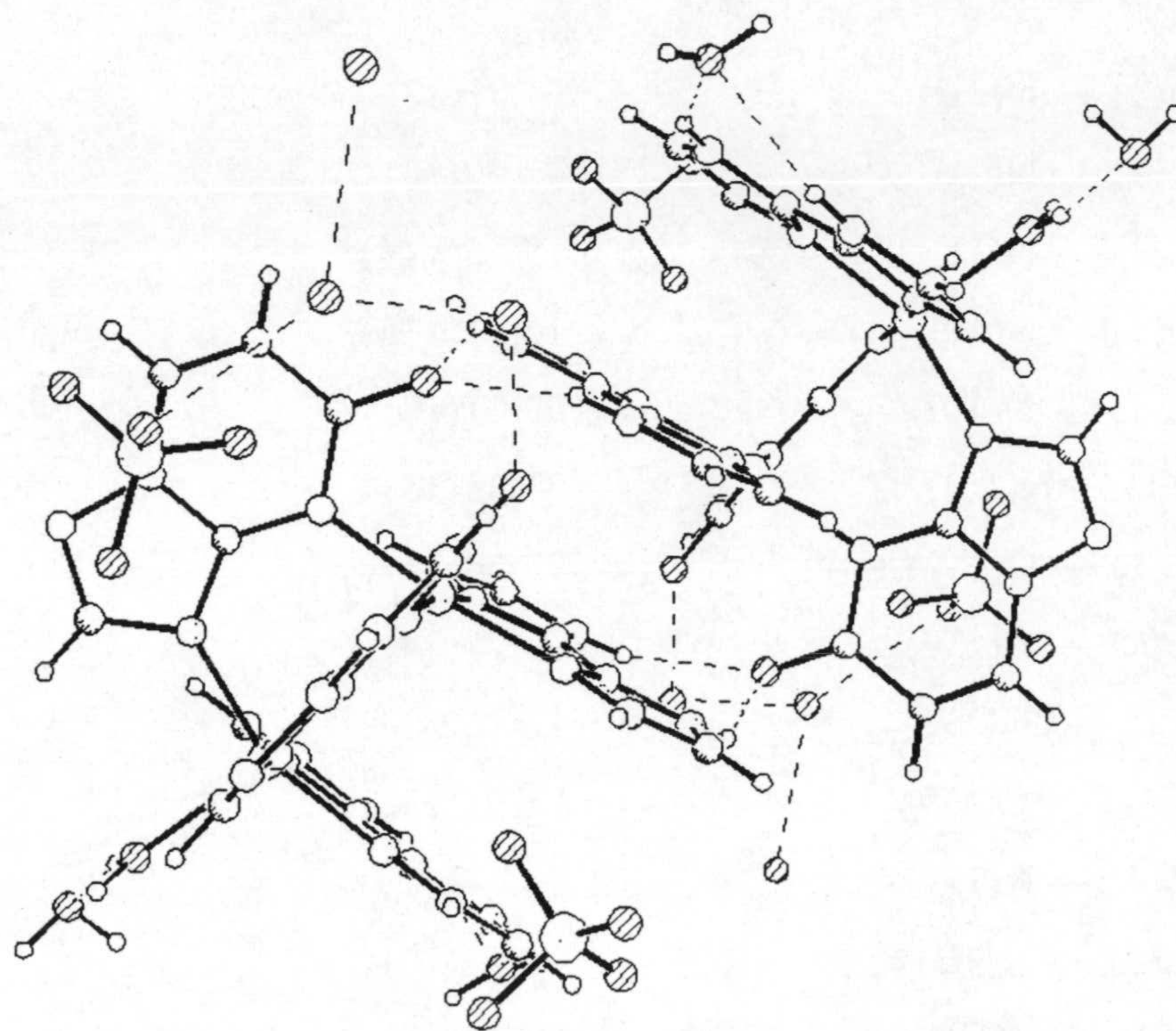


Fig. 5.48 Empaquetamiento de las moléculas de **5CuDBiIm**



Tabla 5.9

Selección de distancias (Å) y ángulos de enlace de mayor interés en el complejo

**5CuDBiIm.**

Distancias	
Cu (1)— Cu (2)	3,1968(7)
Cu (1)— N(3B)	1,994(3)
Cu (1)— N(3A)	2,001(3)
Cu (1)— N(1I)	2,005(3)
Cu (1)— N(10I)	2,020(3)
Cu (1)— O(1W)	2,193(3)
Cu (2)— N(4A)	1,987(3)
Cu (2)— N(1J)	1,995(3)
Cu (2)— N(4B)	2,003(3)
Cu (2)— N(10J)	2,018(3)
Ángulos	
N(3B) — Cu(1) — N(3A)	91,30(13)
N(3B) — Cu(1) — N(1I)	90,90(13)
N(3A) — Cu(1) — N(1I)	157,56(14)
N(3B) — Cu(1) — N(10I)	169,12(13)
N(3A) — Cu(1) — N(10I)	93,01(13)
N(1I) — Cu(1) — N(10I)	81,35(13)
N(3B) — Cu(1) — O(1W)	97,64(13)
N(3A) — Cu(1) — O(1W)	95,21(14)
N(1I) — Cu(1) — O(1W)	106,62(14)
N(10I) — Cu(1) — O(1W)	91,92(13)
N(4A) — Cu(2) — N(1J)	172,46(13)
N(4A) — Cu(2) — N(4B)	93,11(13)
N(1J)— Cu(2) — N(4B)	92,14(13)
N(4A)— Cu(2) — N(10J)	94,26(13)
N(1J) — Cu(2) — N(10J)	81,27(13)
N(4B) — Cu(2) — N(10J)	169,61(14)



Tabla 5.10

Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno en el complejo **5CuDBiIm**

Enlace de hidrogeno	
N(4I)...O(2W)	2,741(5)
N(7I)...O(2W)	3,014(5)
N(4J)...O(5A)#4	2,812(5)
N(7J)...O(5A)#4	2,834(4)
O(1W)...O(3P)#5	3,008(7)
O(1W)...O(3W)	2,747(6)
O(2W)...N(1A)#6	2,940(5)
O(2W)...O(8P)#7	2,760(8)
O(3W)...O(6P)#7	3,103(8)
O(3W)...O(5W)#8	2,744(10)
O(3W)...O(5W')#8	3,037(18)
O(5B)...O(4W)	2,845(8)
O(4P)...O(6W)	2,790(12)
O(4W)...O(6W)	2,603(12)
O(4W)...O(6P)#1	2,976(11)
O(5W)...O(6W)#2	2,783(13)
O(5W)...O(6W)#3	2,860(13)
O(5W)...O(4P)#3	2,993(10)
O(5W')...O(6W)#3	2,92(2)

las transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes son:

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



### 5.5.6 Descripción estructural de 5CuDphen

La estructura del complejo **5CuDphen** consiste en unidades diméricas catiónicas  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (véase Fig.5.49), cuatro moléculas de agua de cristalización y dos nitratos que neutralizan la carga. El ligando  $5\text{tpO}^-$  actúa como ligando puente pero a diferencia de los casos anteriores, la unión a los dos centros metálicos tiene lugar a través de N3 y O5. Este modo de coordinación es la primera vez que se observa en ligandos triazolopirimidínicos y tampoco ha sido observado con sistemas aromáticos heterocíclicos que contienen átomos de oxígeno exocíclicos. La esfera de coordinación de cada cobre es una pirámide de base cuadrada con el ligando auxiliar ocupando dos posiciones de la base, estando ocupadas las otras dos por el átomo N3 de uno de los ligandos puente y el O5 del otro; una molécula de agua ocupa la posición apical.

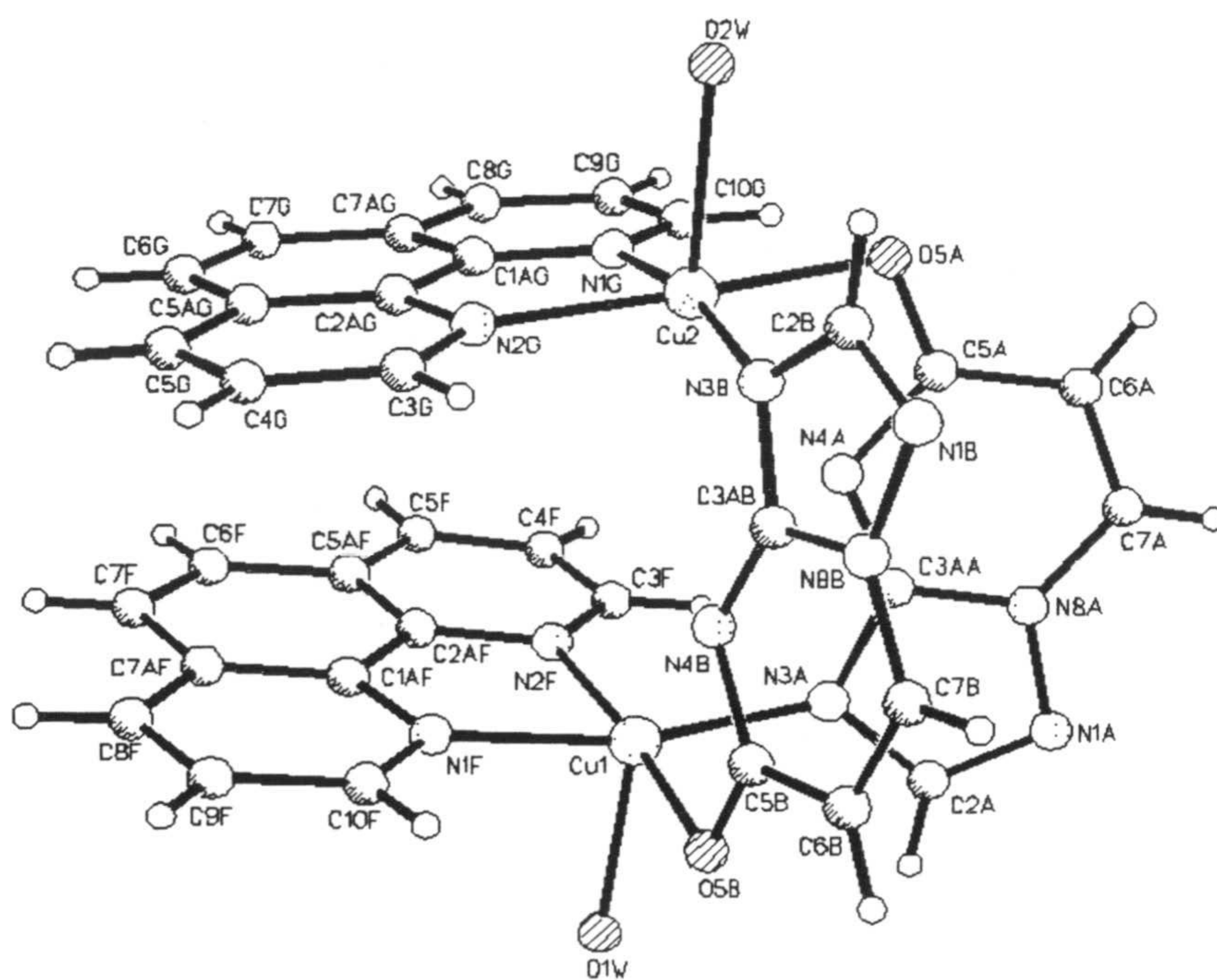


Fig. 5.49 Estructura de **5CuDphen**



Tabla 5.11

Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de mayor interés en el complejo

**5CuDphen.**

Distancia de enlace	
Cu(1)—O(5B)	1,993(5)
Cu(1)—N(3A)	2,004(6)
Cu(1)—N(1F)	2,009(6)
Cu(1)—N(2F)	2,012(6)
Cu(1)—O(1W)	2,287(5)
Cu(2)—N(3B)	1,997(6)
Cu(2)—O(5A)	2,005(5)
Cu(2)—N(1G)	2,010(6)
Cu(2)—N(2G)	2,028(7)
Cu(2)—O(2W)	2,345(6)
C(5A)—O(5A)	1,273(8)
C(5B)—O(5B)	1,280(8)
Ángulos de enlace	
O(5B)—Cu(1)—N(3A)	91,1(2)
O(5B)—Cu(1)—N(1F)	93,8(2)
N(3A)—Cu(1)—N(1F)	166,2(3)
O(5B)—Cu(1)—N(2F)	174,9(2)
N(3A)—Cu(1)—N(2F)	93,9(3)
N(1F)—Cu(1)—N(2F)	81,2(3)
O(5B)—Cu(1)—O(1W)	88,3(2)
N(3A)—Cu(1)—O(1W)	100,6(2)
N(1F)—Cu(1)—O(1W)	92,4(2)
N(2F)—Cu(1)—O(1W)	91,6(2)
N(3B)—Cu(2)—O(5A)	92,5(2)
N(3B)—Cu(2)—N(1G)	168,9(2)
O(5A)—Cu(2)—N(1G)	91,7(2)
N(3B)—Cu(2)—N(2G)	94,1(3)
O(5A)—Cu(2)—N(2G)	173,3(3)
N(1G)—Cu(2)—N(2G)	81,5(3)
N(3B)—Cu(2)—O(2W)	89,9(2)
O(5A)—Cu(2)—O(2W)	83,7(2)
N(1G)—Cu(2)—O(2W)	100,8(2)
N(2G)—Cu(2)—O(2W)	97,5(2)



Como consecuencia de la coordinación al metal del átomo de oxígeno se aprecia un alargamiento significativo de la distancia C5-O5 si comparamos con el ligando libre o con los dos compuestos descritos anteriormente.

Tabla 5.12

Enlaces de hidrógeno en el complejo **5CuDphen**.

O1W—O4W	2,73(1)
O2W—O1N	2,92(1)
O2W—O3N	2,92(1)
O3W—O5A	2,90(1)
O3W—O4W(X, Y-1, Z)	2,83(1)
O3W—O5W	2,76(2)
O4W—O6W	2,78(3)
O5W—O6W(-X, -Y, -Z)	2,53(3)
O5W'—O4N'(X, -Y+1/2, Z+1/2)	2,84(4)
O5W'—O6W'(-X, Y-1/0, -Z+1/2)	2,67(4)
O6W—O5N(-X, -Y+1, -Z)	2,58(4)
O6W—O6N(-X, -Y+1, -Z)	2,74(4)
O6W'—O5N'(-X, -Y+1, -Z)	2,99(5)
O6W'—O6N'(X, -Y+1/2, Z+1/2)	2,90(4)

La posibilidad de coordinación a través del átomo de oxígeno en los derivados triazolopirimidínicos 5HtpO y 7HtpO ha sido predicha basándose en cálculos teóricos (ver apartado 3.4) aunque resulta sorprendente encontrar modos de coordinación tan diferentes para el ligando 5tpO<sup>-</sup> si comparamos este compuesto con los anteriores. No hemos encontrado una explicación clara para este comportamiento, aunque un factor podría ser quizás el que los ligandos auxiliares interaccionen entre sí por stacking de forma diferente.



La disposición relativa de los ligandos es cabeza-cola, con una simetría  $C_2$ , diferenciándose también esto del compuesto anterior, lo que podría justificarse simplemente por la diferente interacción con el resto de los constituyentes del cristal.

### 5.5.7 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

En las figuras 5.50 a 5.54 aparecen los espectros de RSE en banda X de los cinco compuestos incluidos en este apartado. Para facilitar su interpretación además se ha registrado el espectro del **5CuD** en la banda Q ( $\nu = 34,11$  GHz, Fig 5.55).

El espectro más sencillo es el del **5CuDphen**, típico de un compuesto con interacciones débiles entre los iones metálicos ( $S = 1/2$ ). La señal es ancha con una anisotropía sin resolver. El valor promedio de  $g$  es 2,1.

Por otro lado, los espectros de **5CuD** (banda X y banda Q) y **CuAcO** (banda X) son claramente indicativos de la existencia de especies diméricas con interacción fuerte entre los dos átomos metálicos. Las principales señales de los espectros se pueden asignar a las transiciones esperadas para una especie con  $S = 1$  y simetría axial. Mediante simulación con el programa WINEPR-SIMPSONY (106) ha sido posible ajustar los valores de desdoblamiento a campo cero y del tensor giromagnético resultando los siguientes valores:

<b>5CuD</b>	$g_{\parallel} = 2,28$	$g_{\perp} = 2,05$	$D = 0,161 \text{ cm}^{-1}$
<b>5CuAcO</b>	$g_{\parallel} = 2,36$	$g_{\perp} = 2,06$	$D = 0,247 \text{ cm}^{-1}$

Los espectros simulados se indican en las mismas figuras que los experimentales, debajo de los mismos. Las diferencias que se pueden apreciar entre ambos se deben a que en la simulación no se han incluido ni la señal de la especie con  $S=1/2$  ni la transición prohibida por espín ( $\Delta M_s = 2$ , señal campo mitad).



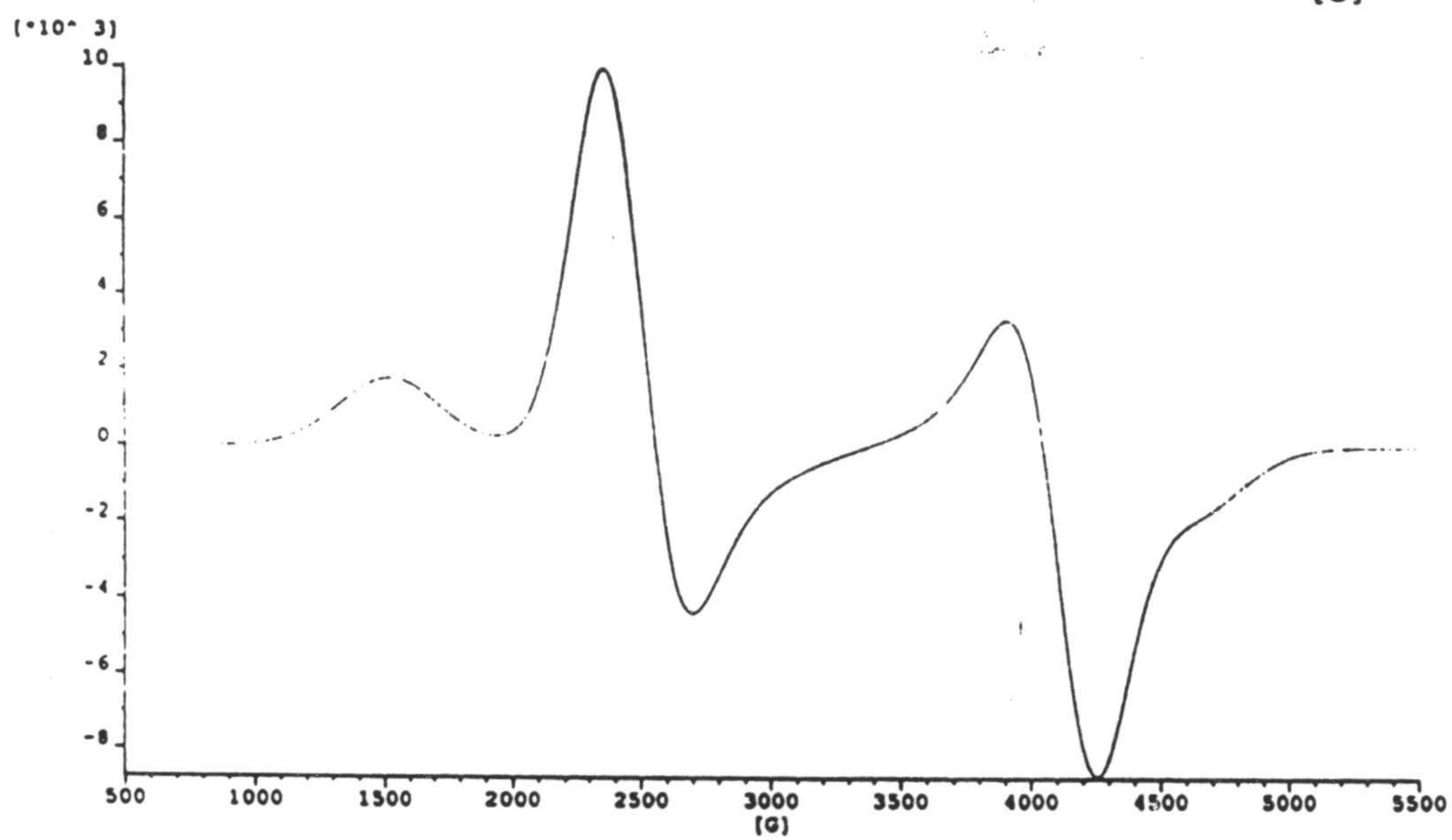
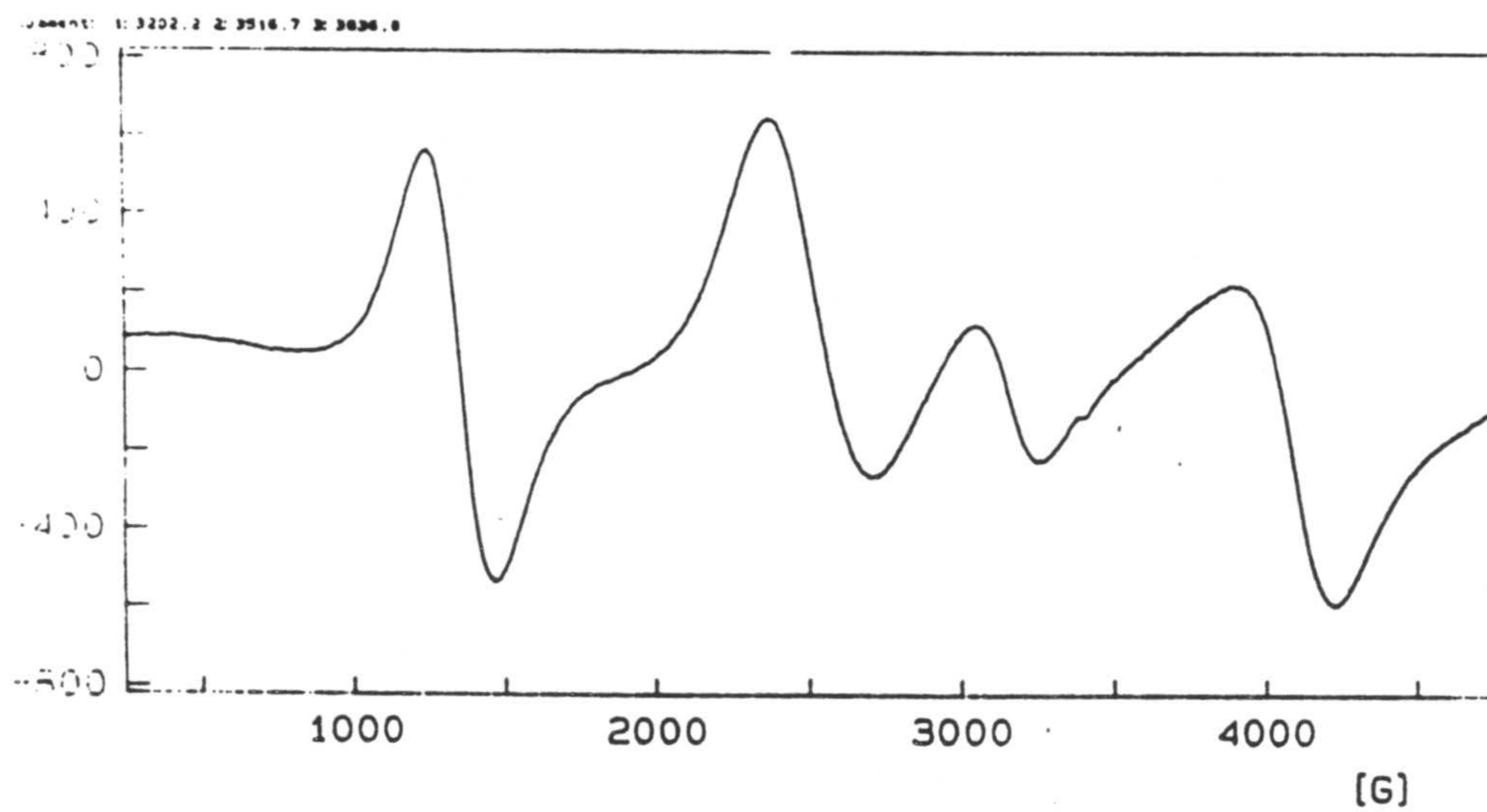


Fig 5.50 Espectro RSE de  $5\text{CuD}$  en banda X (experimental arriba, simulado abajo)



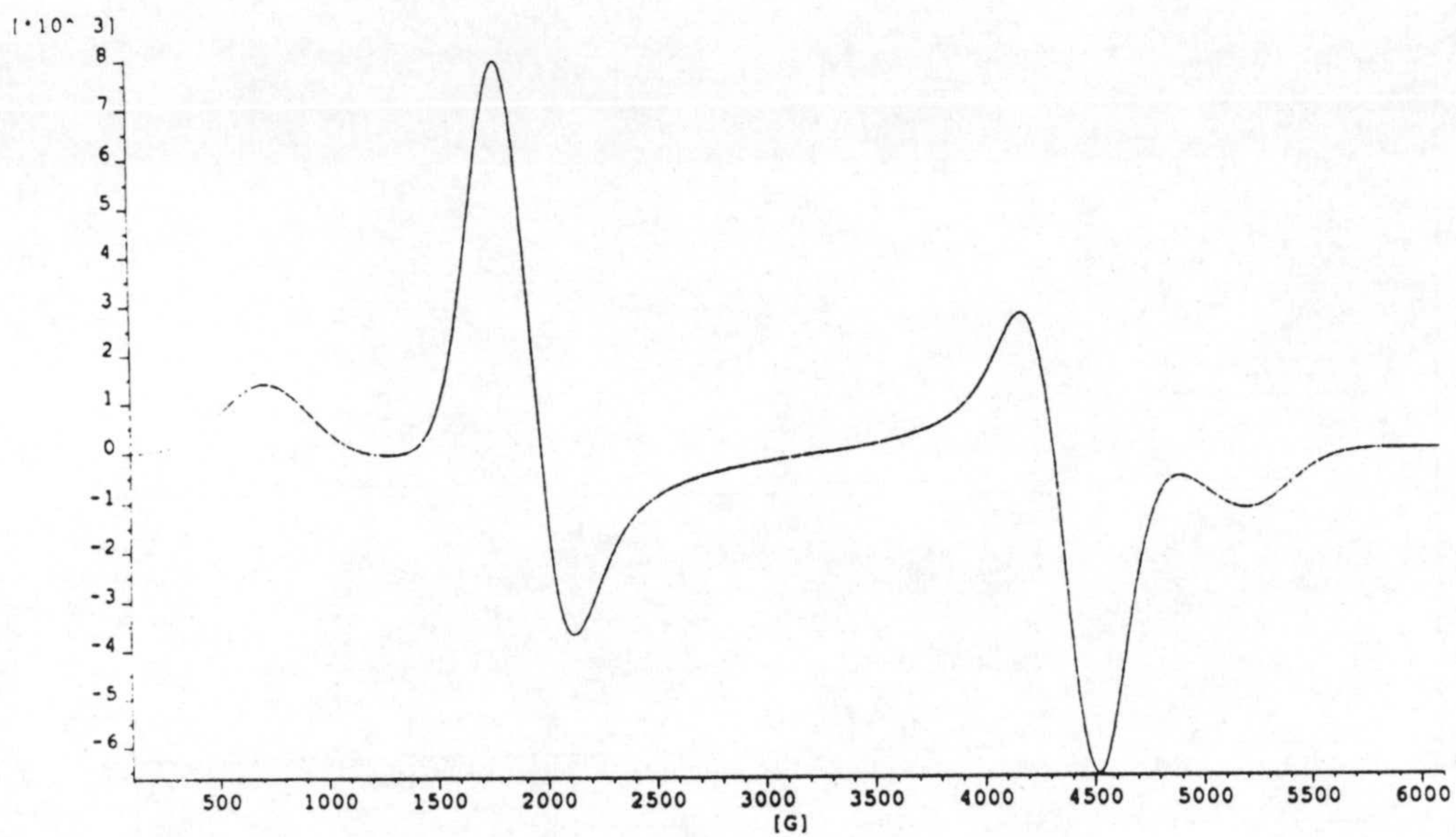
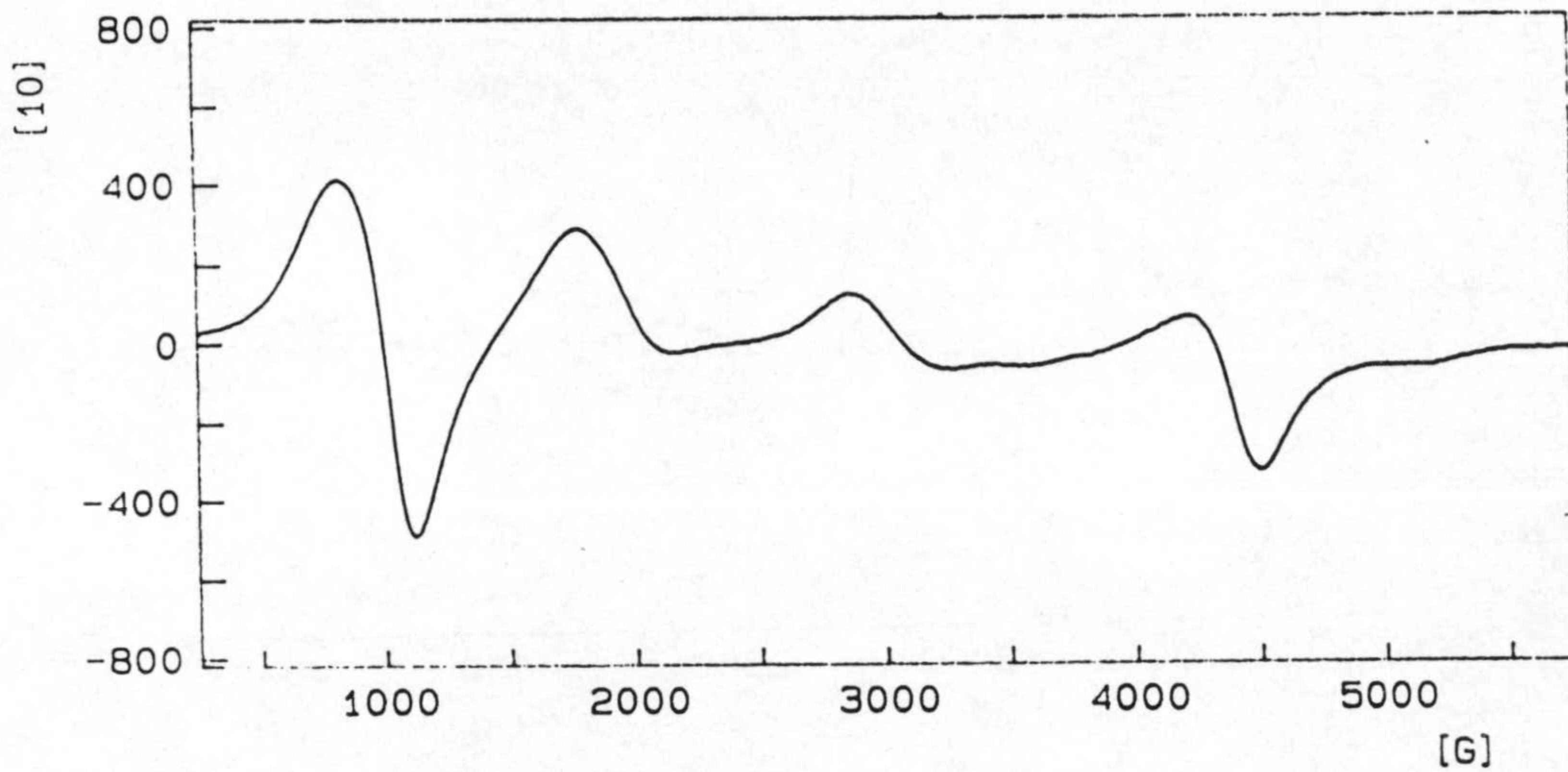


Fig 5.51 Espectro RSE de  $5\text{CuDAcO}$  en banda X (experimental arriba, simulado abajo)



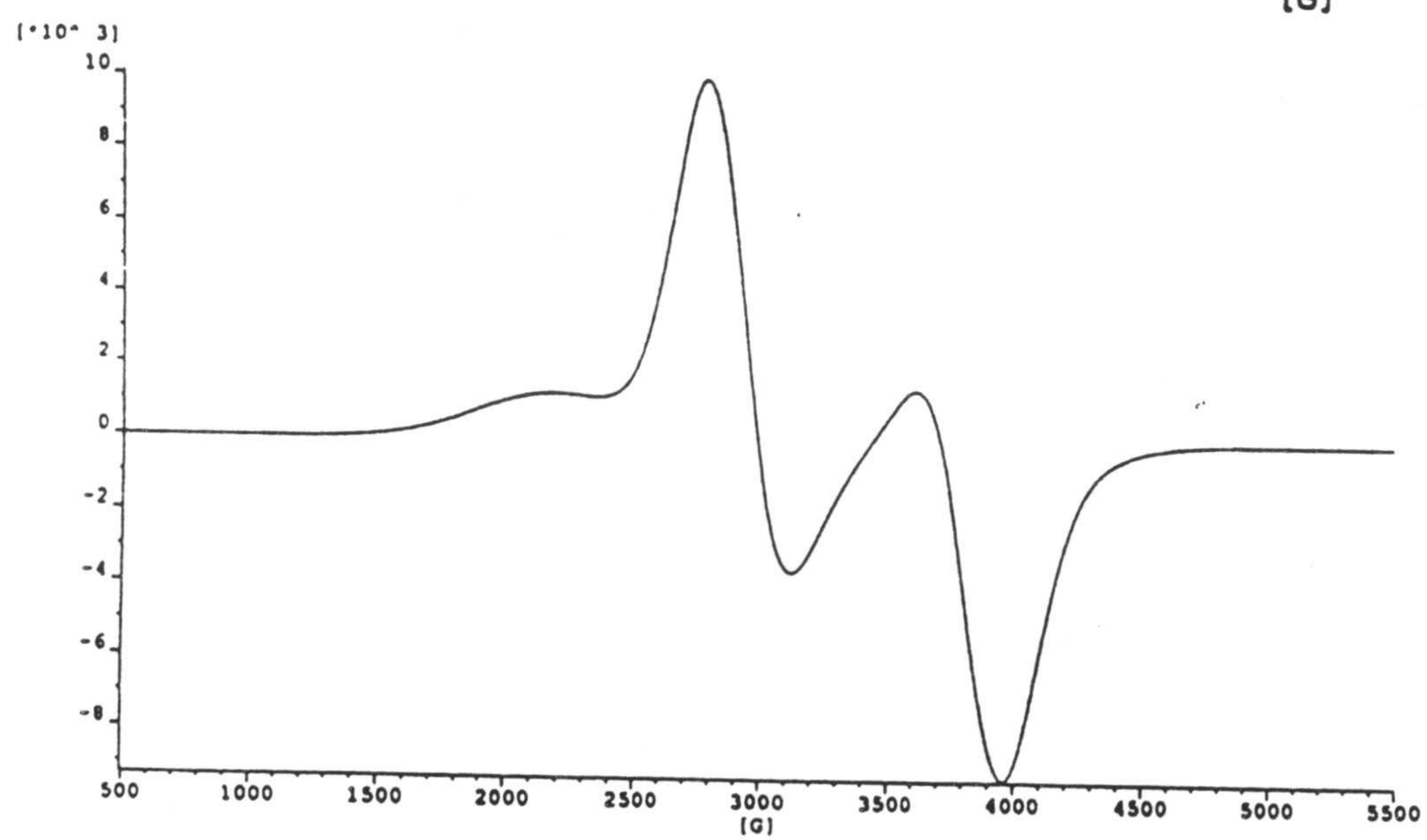
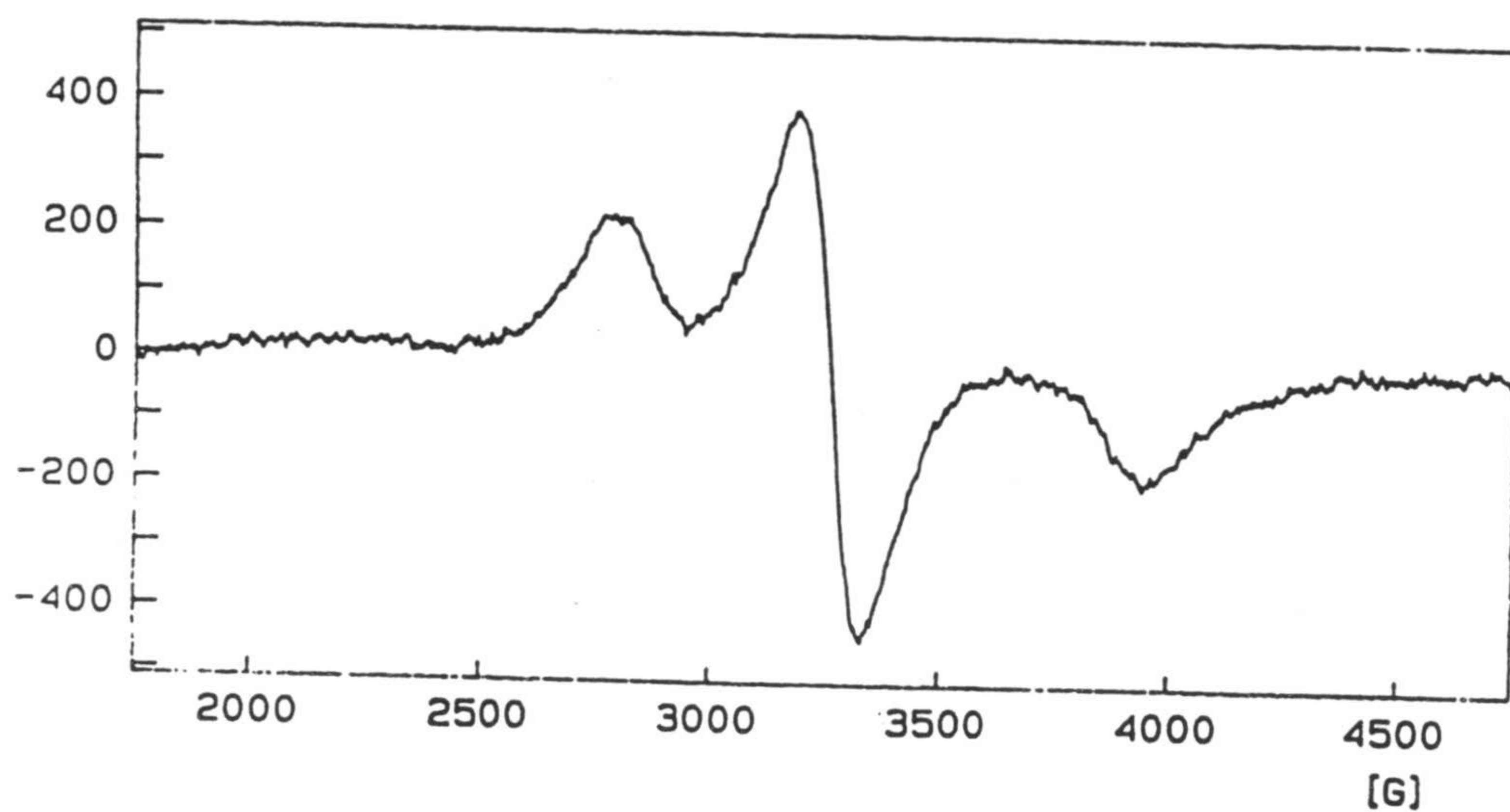


Fig 5.52 Espectro RSE de **5CuDBiIm** en banda X (experimental arriba, simulado abajo)



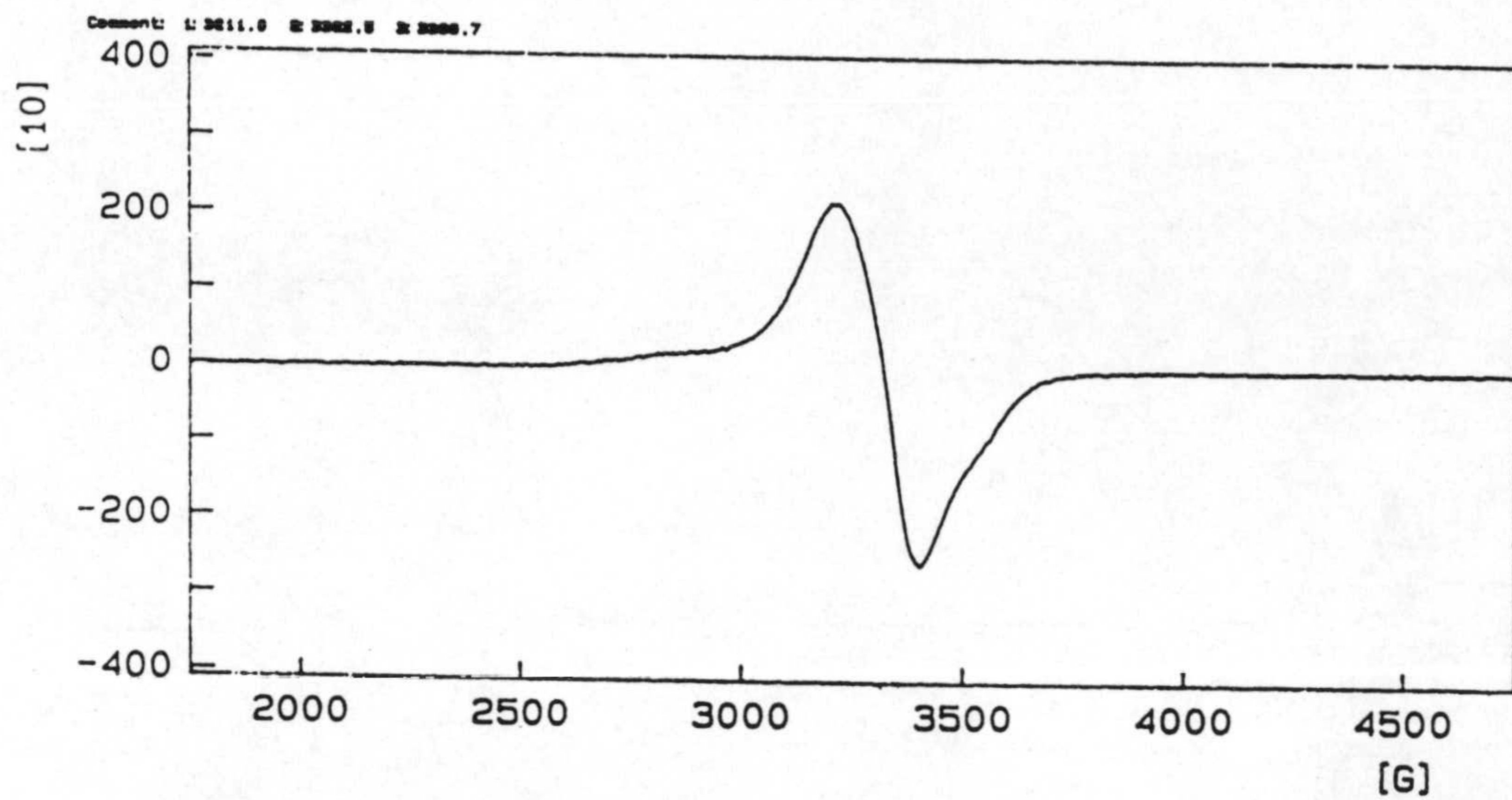


Fig 5.53 Espectro RSE de  $5\text{CuDphen}$  en banda X

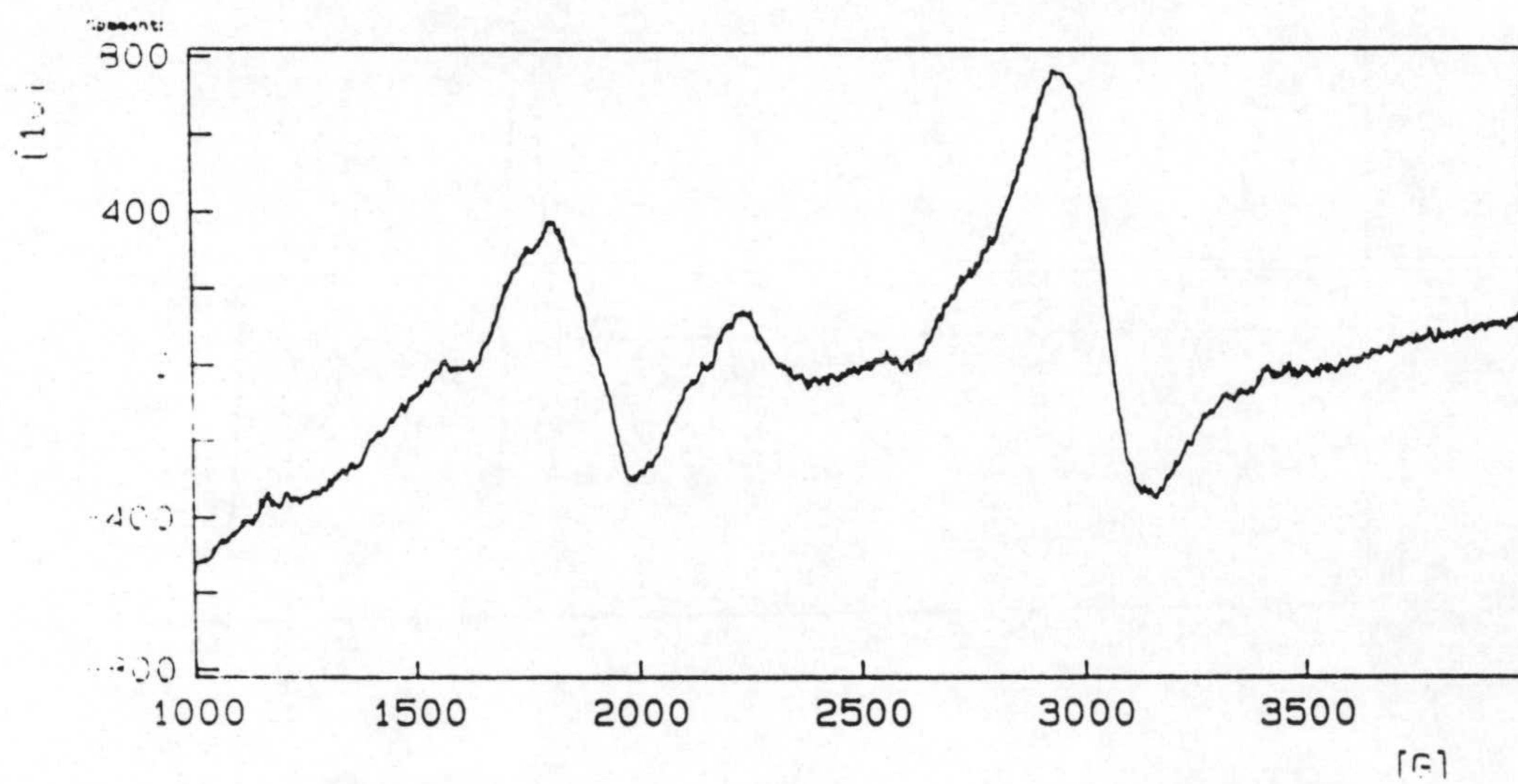


Fig 5.54 Espectro RSE de  $5\text{CuOH}$  en banda X



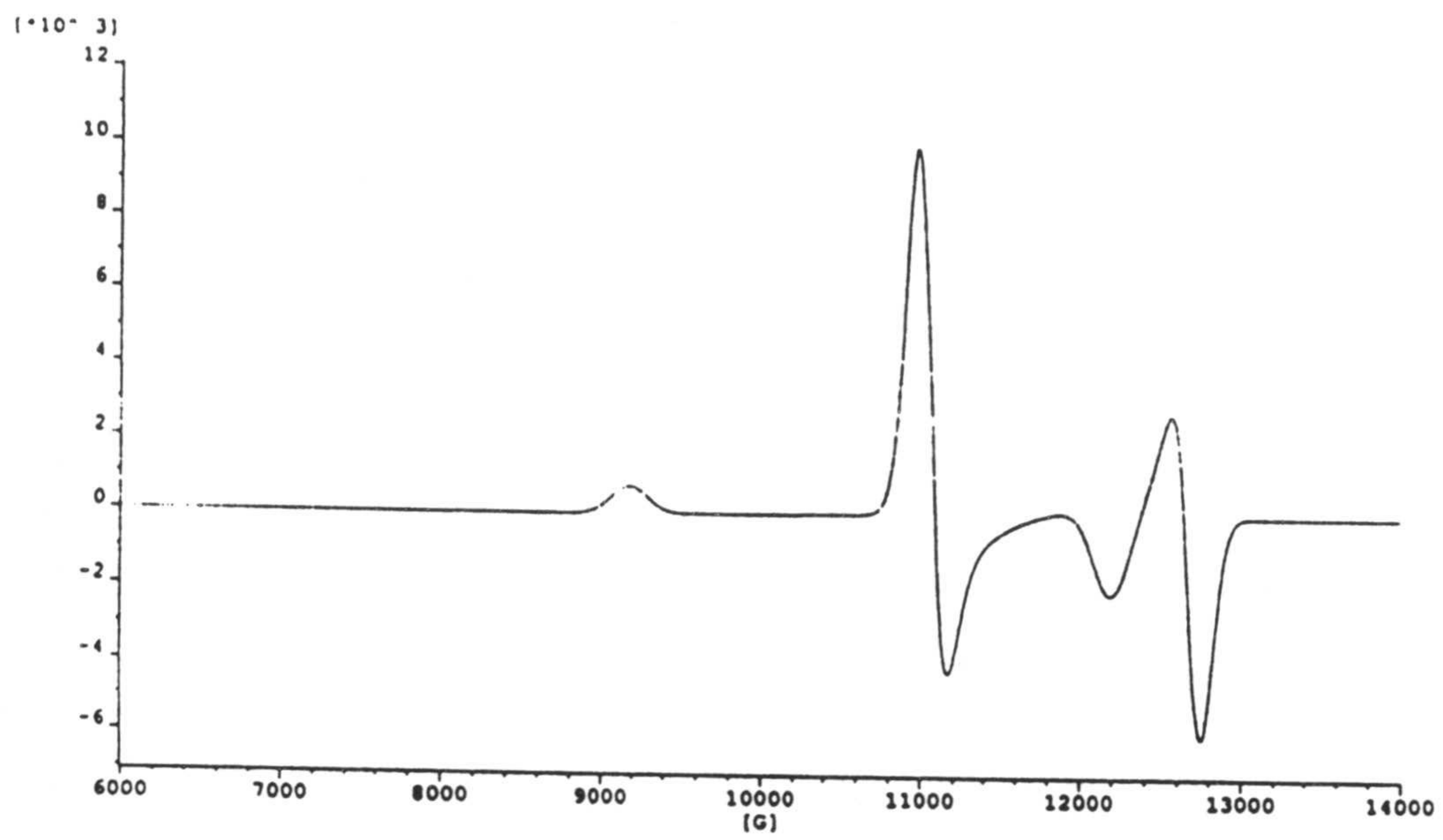
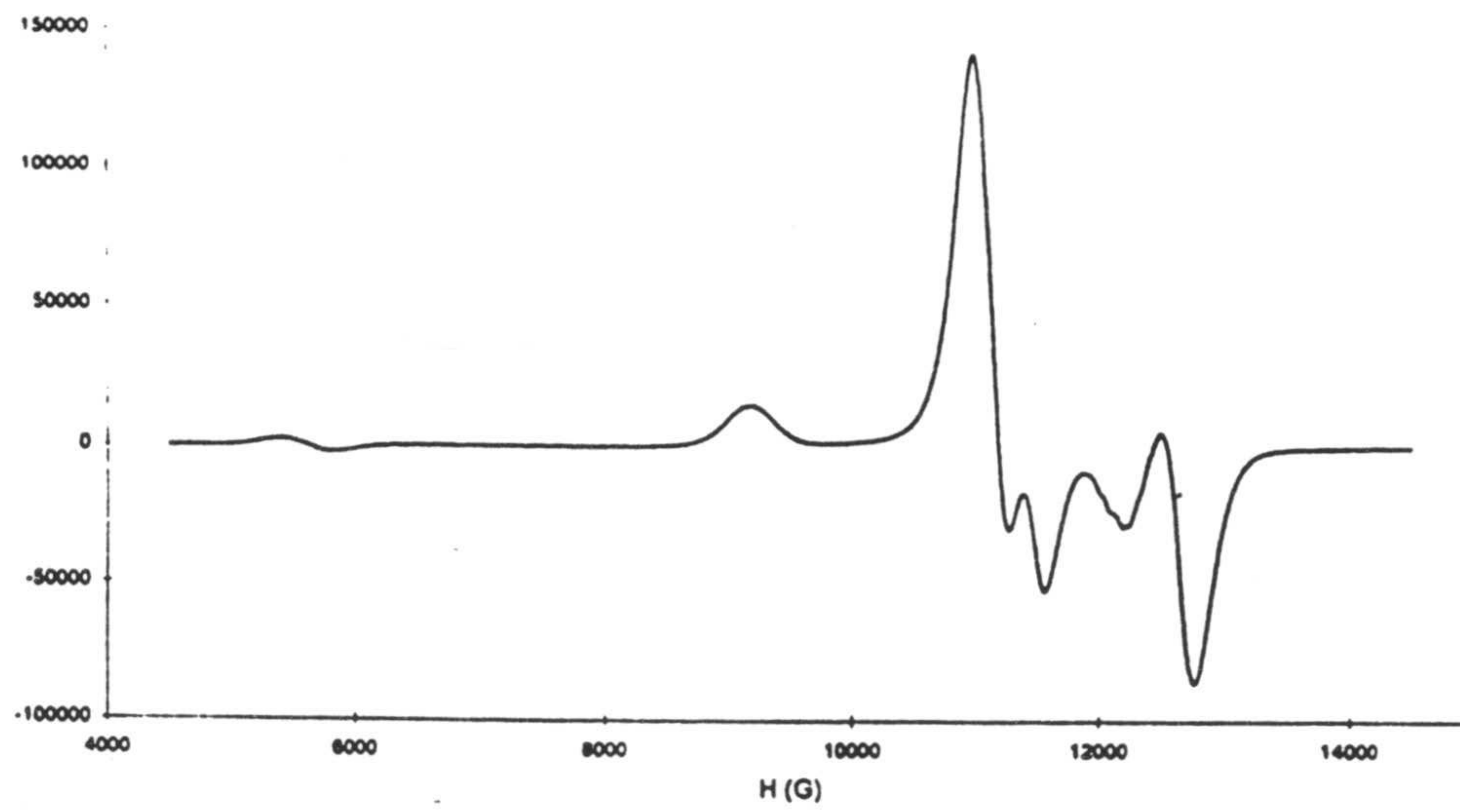


Fig 5.55 Espectro RSE de **5CuD** en banda Q (experimental arriba, simulado abajo)



La asignación del espectro de **5CuBiIm** es menos clara, aunque sí se puede afirmar que no se debe a una especie monomérica con interacciones débiles entre los átomos metálicos. Se ha intentado reproducir el espectro mediante simulación para  $S=1$  y la mejor aproximación al espectro experimental se ha obtenido con  $g_{\parallel} = 2,30$ ,  $g_{\perp} = 2,05$  y  $D = 0,095 \text{ cm}^{-1}$ .

Por ultimo, el espectro de **5CuOH** es débil y con una mala relación señal / ruido. Su forma, no obstante, indica que existen interacciones fuertes entre los átomos metálicos aunque no parece que se corresponda con un espectro de  $S = 1$ . Parece más bien que los átomos de cobre no están asociados por parejas sino que nos podemos encontrar ante un compuesto de naturaleza polimérica.

### 5.5.8 Medidas de susceptibilidad magnética

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética de los complejos **5CuD**, **5CuDBiIm**, **5CuDAcO** y **5CuOH** con la temperatura, en el intervalo (290-4) °K (figuras 5.56, 5.57 y 5.58), muestra que existe una interacción antiferromagnética entre los iones de Cu(II). En los tres primeros casos las curvas  $\chi$  versus T muestran la naturaleza dimérica de los compuestos ya que los valores se ajustan perfectamente a la ecuación de Bleany-Bowers para dímeros de cobre:

$$\chi_m = (2Ng^2\mu^2)/[KT(3+\exp(-2J/KT))]^{-1} \cdot (1-\rho) + (2Ng^2\mu^2/2KT)\rho$$

En esta ecuación  $2J$  representa la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete y  $\rho$  representa el porcentaje presente de la especie mononuclear.

Del mejor ajuste resultan los siguientes valores:

<b>(5CuD)</b>	$2J = -104,88 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2,15$	$\rho = 0$
<b>(5CuBiIm)</b>	$2J = -21,57 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2,08$	$\rho = 0,008$
<b>(5CuAcO)</b>	$2J = -221,28 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2,12$	$\rho = 0,00197$



En estas figuras se observa la buena coincidencia entre los valores experimentales y los obtenidos a partir del ajuste.

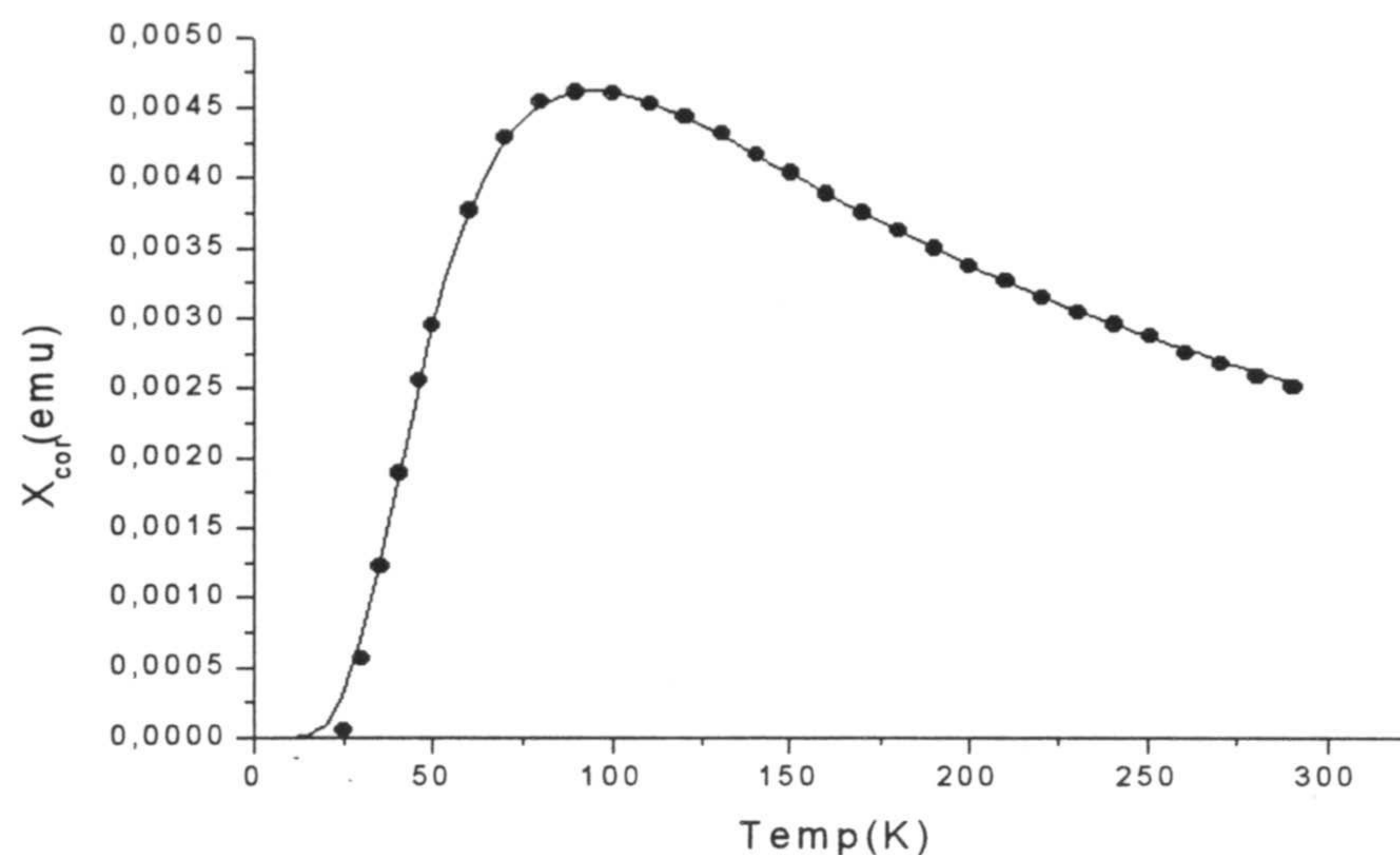


Fig 5.56 Representación de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, en el complejo **5CuD** y ajuste de los valores mediante la ecuación de Bleany-Bowers

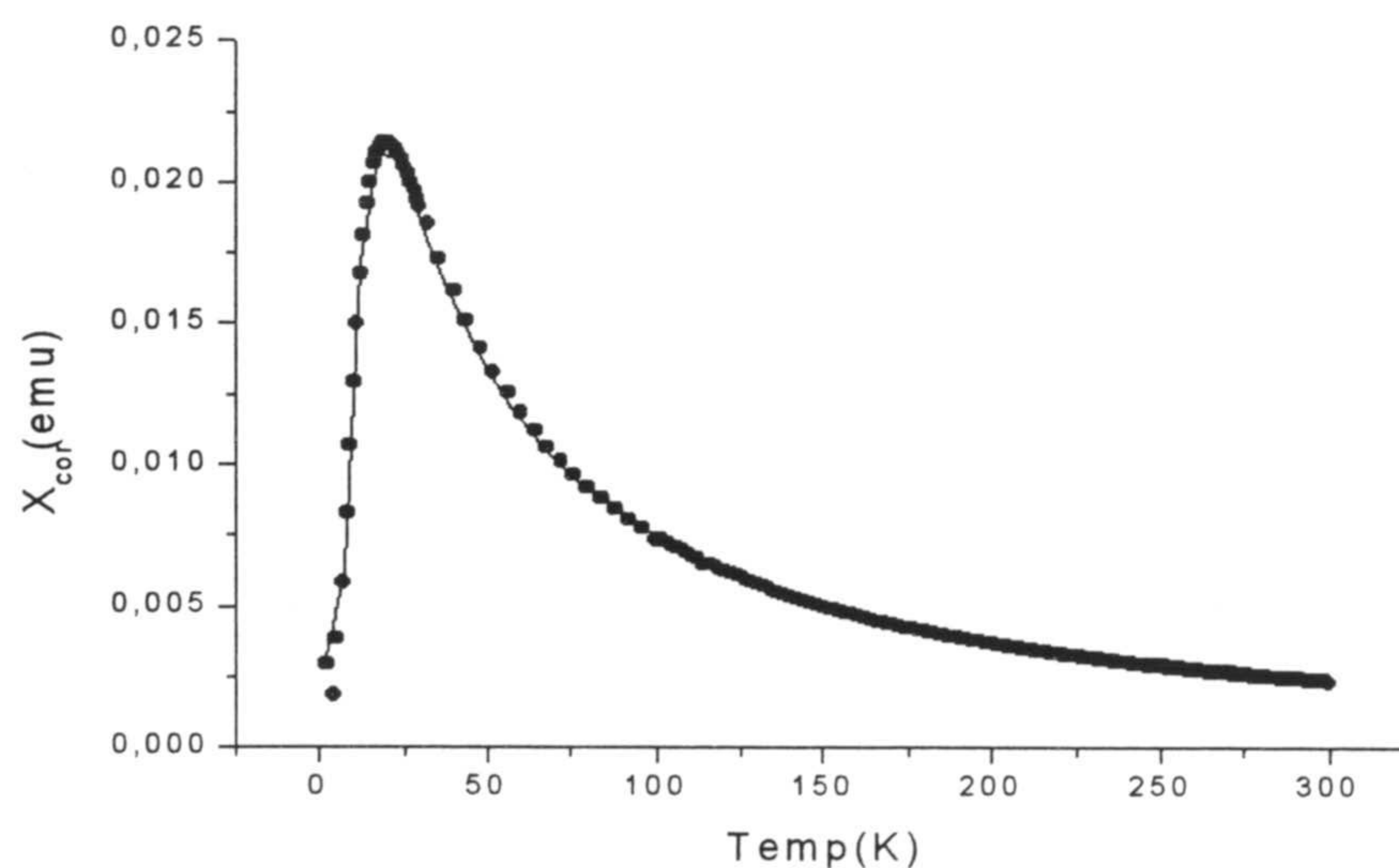


Fig 5.57 Representación de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en el complejo **5CuDBiIm** y ajuste de los valores con la ecuación de Bleany-Bowers.



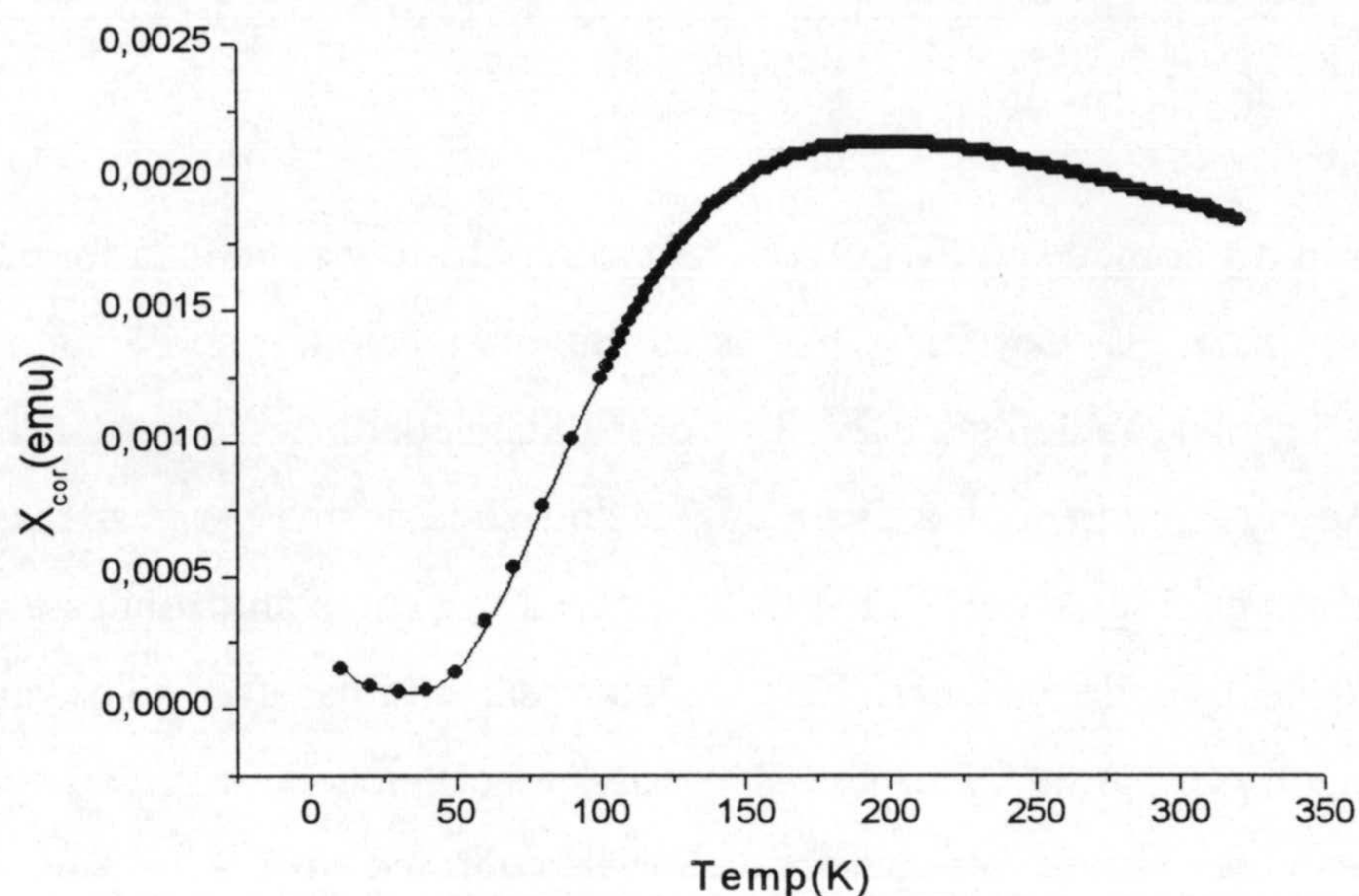


Fig 5.58 Representación de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en el complejo **5CuDAcO** y ajuste de los valores mediante la ecuación de Bleany-Bowers

Se observa que la interacción antiferromagnética en el compuesto **5CuD** es bastante intensa lo que se puede justificar tanto por la corta distancia Cu-Cu como por la existencia de cuatro ligandos capaces de transmitir la interacción. Podemos comparar el valor obtenido con los de otros compuestos análogos, por ejemplo el correspondiente a la adenina (108), que presenta una interacción aún más fuerte ( $2J = -210\text{cm}^{-1}$ ) a pesar de que la distancia Cu-Cu sea más larga ( $2.947\text{\AA}$ ) indicando quizás que las purinas son mejores transmisores de la interacción magnética que las triazolopirimidinas.

La interacción es aún más fuerte en el caso del **5CuAcO**, aunque el valor no llega a ser tan alto como en el acetato de cobre ( $-286\text{cm}^{-1}$ ) (114). Aunque no conocemos la estructura cristalina de este compuesto (los cristales obtenidos eran demasiado pequeños para una determinación estructural), los datos de RSE (ver apartado anterior) junto con los de medidas de susceptibilidad magnética muestran claramente su naturaleza dimérica. El valor encontrado para  $2J$ , intermedio entre el del compuesto **5CuD** y el del acetato de



cobre (que tiene cuatro puentes acetato) podría justificarse postulando que en el compuesto **5CuAcO** los átomos de cobre están unidos por dos puentes  $5tpO^-$  y dos puentes  $AcO^-$ .

El caso del compuesto **5CuOH** es más complicado y aunque la forma de la curva (figura 5.59) indica la existencia asimismo de interacciones antiferromagnéticas, la extensión de las mismas no está clara. Los datos magnéticos no se ajustan a la ecuación de Bleany Bowers, ni tampoco a una modificación de la misma para cadenas alternadas, con dos valores diferentes de  $J$  (115) ni tampoco a la expresión propuesta por Hatfield (116) para este tipo de cadenas. Para cadenas sin alternar (un solo valor de  $J$ ) el resultado es aún peor. Aunque los datos de RSE parecían indicar la naturaleza polimérica del compuesto, no hemos encontrado un modelo teórico al que se ajusten de forma adecuada los datos experimentales y que nos permita proponer una estructura para el polímero.

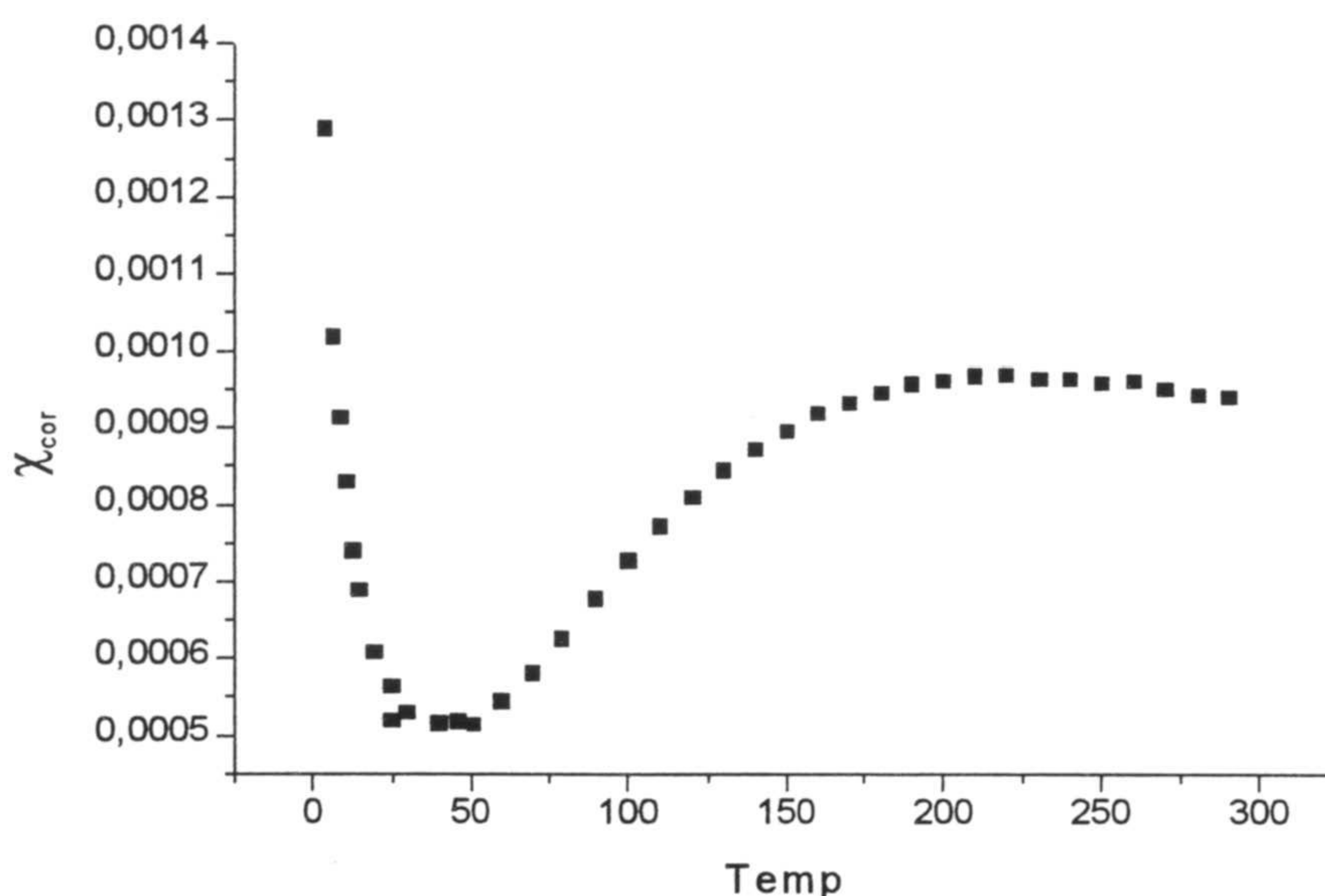


Fig. 5.59 Representación de los datos magnéticos en función de la temperatura en el complejo **5CuOH**.

Por último, el estudio de la variación de la susceptibilidad magnética del complejo **5CuDphen** con la temperatura, en el intervalo  $(290-4)^\circ K$ , indica que el compuesto es paramagnético y no existe ningún tipo de interacción del tipo antiferromagnética entre los dos centros metálicos. El momento magnético calculado por monómero es 1,86 M.B.



### 5.5.9 Estudio teórico del compuesto 5CuD

Para analizar las interacciones cobre-cobre en este complejo, se han llevado a cabo cálculos teóricos para su estado singlete y la optimización de la geometría se ha realizado manteniendo la simetría  $C_{2h}$ . Al final de este proceso, la geometría resultante estaba en buen acuerdo con la geometría experimental, particularmente la distancia teórica entre los dos centros metálicos (2,893Å). El método del funcional híbrido de densidad, usado en estos cálculos, con un conjunto base grande (B3LYP/6-3116\*) ha dado buenos resultados con otros complejos de metales de transición (117). Se ha intentado llevar a cabo cálculos de este tipo sobre el estado triplete, pero no se ha conseguido la convergencia del método.

La topología de la densidad de carga electrónica  $\rho(r)$  ha sido analizada utilizando la teoría AIM (86,118). Este análisis ha revelado la presencia de un punto crítico de enlace entre los átomos metálicos, mostrando que las cuencas de los átomos comparten una superficie común y la presencia de una interacción metal-metal. Como consecuencia, aparecen cuatro puntos de anillo en el centro de los pentágonos irregulares Cu-Cu-N-C-N. El valor de  $\rho$  en el punto crítico de enlace Cu-Cu es  $0,081e\text{Å}^{-3}$ . Este valor se corresponde con la séptima parte del valor en los enlaces Cu-N ( $0,574$  y  $0,547 e\text{Å}^{-3}$ ) y es una estimación de la fuerza de las interacciones.  $\nabla^2(\rho)$  es positivo en todos estos puntos críticos de enlace, con valores de  $1,30$ ,  $8,29$  y  $7,28 e\text{Å}^{-3}$ , respectivamente, para Cu-Cu, Cu-N3 y Cu-N4. Estos valores positivos son los esperados cuando hay interacciones de capa cerrada, que son las que se encuentran siempre en enlaces de coordinación e interacciones de metal-metal.

Es interesante también observar la forma de los orbitales moleculares calculados, en especial la del HOMO y LUMO. Cada uno de estos dos orbitales está formado por dos mitades que se pueden considerar a su vez como la combinación antienlazante del orbital  $d_{x^2-y^2}$  del átomo del metal y la combinación adaptada a la simetría apropiada de orbitales de los ligandos, que cabe esperar de la aplicación más simple de la teoría de orbitales moleculares a los compuestos de coordinación. La composición de estas dos



mitades da lugar a su vez una combinación en la "misma fase"( $b_g$ ) y a otra en la "fase opuesta"( $a_u$ ), que son respectivamente el LUMO y el HOMO. Los lóbulos del HOMO de un cobre tienen signo contrario a los del otro cobre (lo cual es indicativo de que este orbital es antienlazante para la unión Cu-Cu, ver Fig. 5.60). La diferencia de energía entre los dos orbitales es 1,095eV lo que, por supuesto, no se puede considerar ni siquiera, como una aproximación a la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete ( la energía de apareamiento debe ser tomada en cuenta).

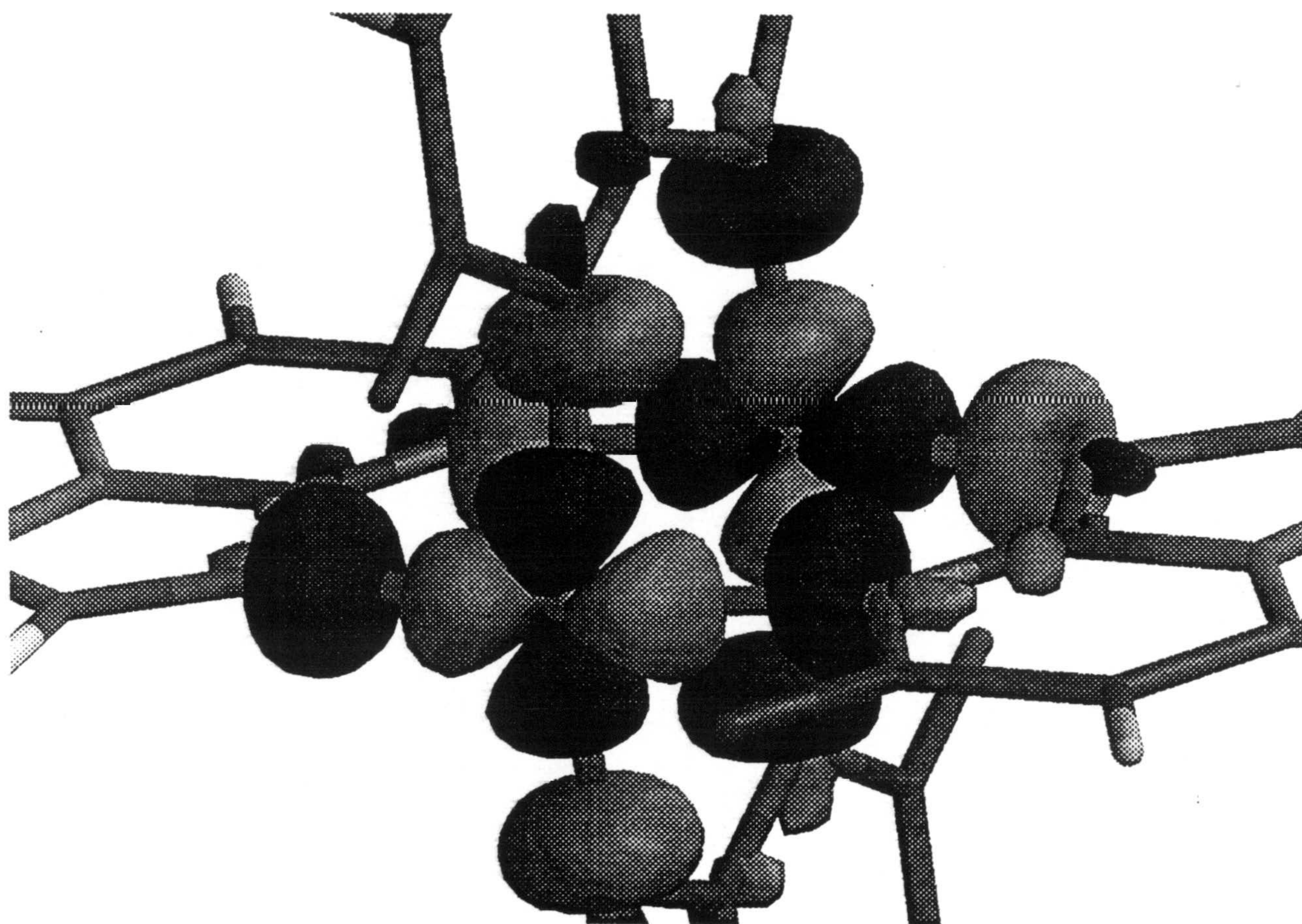


Fig 5.60 Representación del HOMO del complejo 5CuD



### 5.5.10 Estudio cinético del complejo 5CuDphen

El proceso de formación del complejo 5CuDphen ha sido estudiado usando un aparato del tipo flujo continuo. Para ello se mezclan dos disoluciones; una contiene Cu(II) y fenantrolina en una concentración de  $10^{-3}$ M, y la otra contiene el ligando 5HtpO en un rango de concentración de  $5 \times 10^{-3}$  a  $10^{-2}$ M. Si el disolvente es agua pura o acetonitrilo puro, se observa únicamente la formación de la especie monomérica. Sin embargo, si se usa una mezcla de ambos disolventes, se observa la formación de la especie dinuclear al cabo de dos segundos. Estos resultados indican la importancia del disolvente en la formación del dímero y están de acuerdo con el procedimiento de síntesis empleado para el mismo. Sin embargo, según la espectroscopía electrónica, el compuesto **5CuDphen**, una vez formado, es muy estable tanto en agua como en acetonitrilo.

### 5.5.11 Medidas electroquímicas del complejo 5CuDphen

Para investigar el comportamiento del dímero en disolución y comprobar además las características electrónicas causadas por la presencia simultánea de dos ligandos fenantrolina y dos ligandos puente 5tpO<sup>-</sup>, hemos realizado experiencias de voltametría cíclica(CV) y de voltametría de onda-cuadrada(SWV), y hemos comparado los resultados obtenidos para el complejo 5CuDphen con los de disoluciones que tienen Cu(II) y fenantrolina o 5HtpO.

Los estudios de CV muestran una sola onda irreversible en ambos disolventes, agua y acetonitrilo, con un pico de reducción a 0,028V en acetonitrilo y dos picos de reducción, que se solapan entre sí a 0,239 y 0,293V en agua. Estos dos picos se pueden considerar como una evidencia de la presencia de dos centros de cobre en una estructura dimérica, y también como la indicación del mantenimiento de la estructura dimérica en disolución. Por otro lado, tanto para el compuesto mononuclear Cu(phen)(5HtpO)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como para una disolución que contiene Cu(II), 5HtpO, y fenantrolina (1:1:1) se observa un solo proceso de reducción en agua a un valor de 0,272



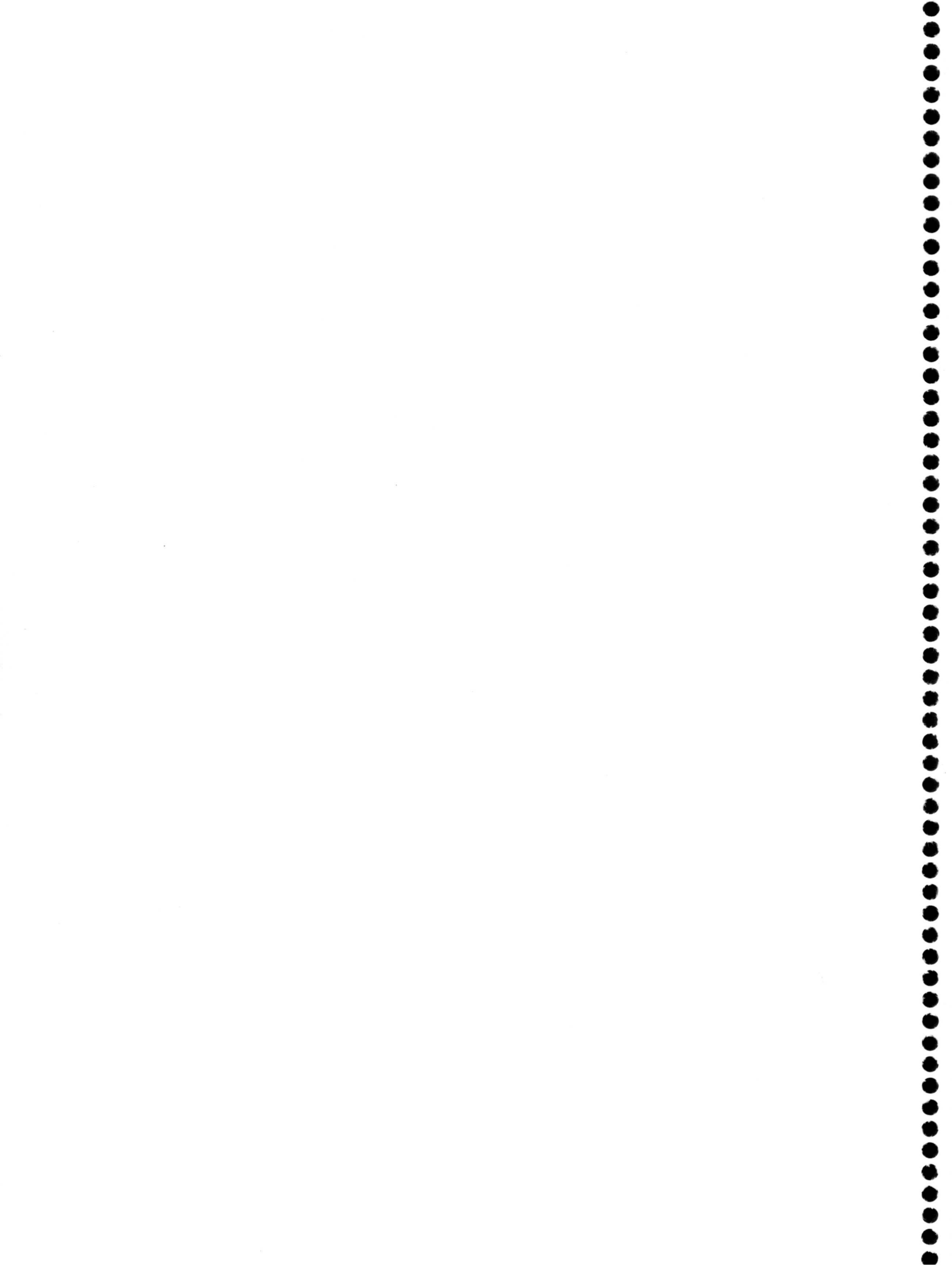
y 0,293V, respectivamente. La posibilidad de la formación de un compuesto monomérico análogo a **5Cuphen** y una especie del tipo  $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_n]^{+2}$  se descarta por la ausencia de un pico de reducción alrededor de 0,174V, que se observa en disoluciones que contienen solamente Cu(II) y fenantrolina.

Los valores de los potenciales de reducción indican que el acetonitrilo en este caso desestabiliza al Cu(I), al contrario de lo que ocurre en otros casos con ligandos similares (119). La diferencia entre los valores de  $E_{1/2}$  en ambos disolventes tiene que deberse a la diferencia en la solvatación relativa de los complejos de Cu(II) y Cu(I). Comparando los valores del potencial de reducción de los complejos  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_2(\text{phen})_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{phen})(5\text{HtpO})_2(\text{NO}_3)_2]$  con los encontrados en la bibliografía para los complejos de cobre-fenantrolina, vemos que el ligando triazolopirimidina estabiliza al Cu(I), probablemente por la generación de especies diméricas parecidas a las de los compuestos de Ag(I) y Cu(I) con este tipo de ligandos (66). Esta estabilización es corroborada por el alto valor de potencial (0,486V) medido en una disolución que contiene Cu(II) y un gran exceso de 5HtpO.



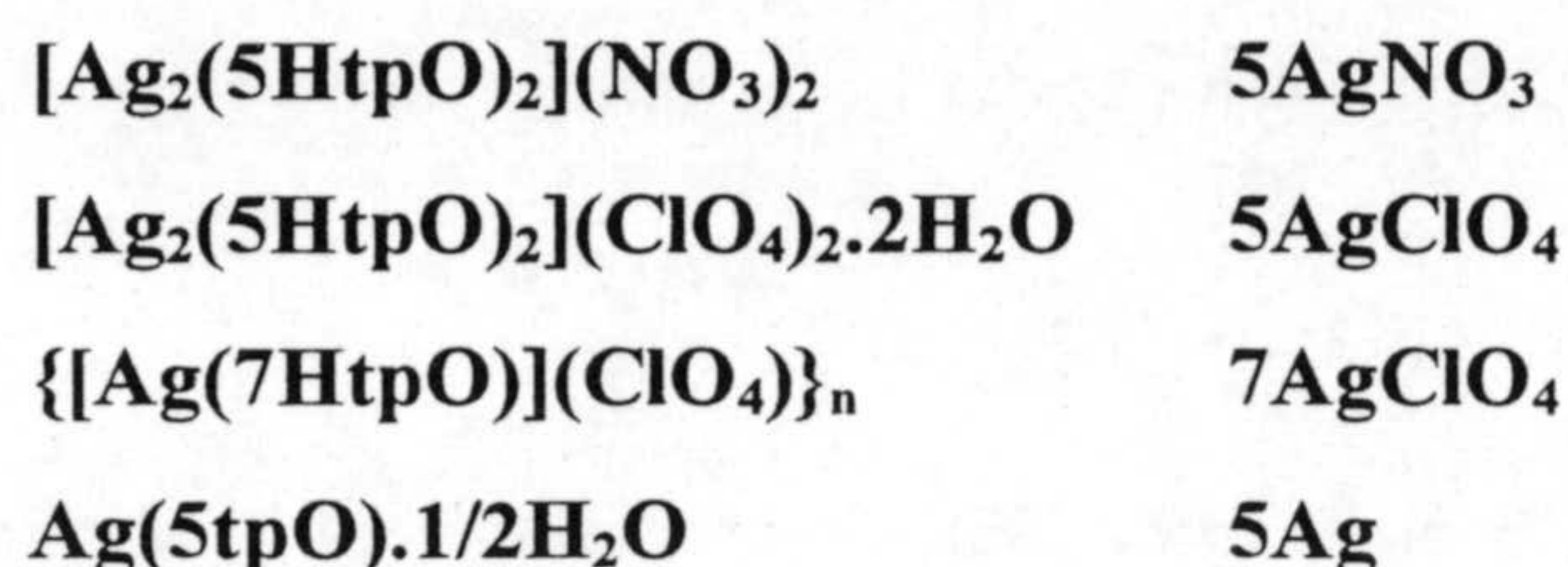
**6 COMPLEJOS DE Ag(I)**







En el presente capítulo, se exponen los resultados obtenidos en la caracterización estructural de los complejos de los ligandos 5HtpO y 7HtpO con el ion Ag(I) habiéndose aislado los siguientes complejos:



## 6.1 SÍNTESIS

### 6.1.1 (5AgNO<sub>3</sub>) y (5AgClO<sub>4</sub>)

Se mezclan con agitación, volúmenes iguales (10 ml) de dos disoluciones en ácido nítrico o ácido perclórico 5N, conteniendo 2mmol de la correspondiente sal de plata (AgNO<sub>3</sub>, AgClO<sub>4</sub>), una y 2mmol del ligando 5HtpO la otra. De la disolución resultante a la semana siguiente se separan cristales incoloros.

Análisis elemental (5AgNO<sub>3</sub>)(C<sub>10</sub>N<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 19,42 (19,62), N = 22,54 (22,89), H = 1,28 (1,31) %.

Análisis elemental (5AgClO<sub>4</sub>) (C<sub>10</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>H<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Ag<sub>2</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 15,39 (16,62), N = 14,22 (15,50), H = 1,65 (1,67) %.

### 6.1.2 (7AgClO<sub>4</sub>)

Se repite el procedimiento anterior usando AgClO<sub>4</sub> y 7HtpO. Aparece de inmediato un precipitado grisáceo que se retira y de las aguas madres, al cabo de una semana se obtiene una cantidad muy pequeña de cristales del producto

Análisis elemental (7AgClO<sub>4</sub>) (C<sub>5</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Ag) (valores teóricos entre paréntesis): C = 17,48 (17,50), N = 15,21 (15,56), H = 1,16 (1,16) %.



### 6.1.3 (5Ag)

Se mezclan con agitación volúmenes iguales (10 ml) de dos disoluciones en amoníaco 1N conteniendo 2mmol de  $\text{AgNO}_3$ , una y 2mmol del ligando 5HtpO la otra. inmediatamente se separa de la disolución un precipitado blanco, que se filtra, lava con agua, etanol y éter.

Análisis elemental (5Ag) ( $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_5\text{O}_{1,5}\text{Ag}$ ) (valores teóricos entre paréntesis): C = 23,35 (23,80), N = 21,74 (22,23), H = 1,53 (1,59) %.

Sí se intenta la misma síntesis con el ligando 7HtpO se obtiene un precipitado blanco cuyo análisis demuestra que no se trata de una fase pura.

## 6.2 ANÁLISIS TÉRMICO

Los diagramas TG y DSC de tres de los compuestos estudiados en este capítulo se recogen en las figuras 6.1 a 6.3. No se recogen los diagramas correspondientes a  $7\text{AgClO}_4$  ya que la cantidad de muestra disponible era muy pequeña.

Dos de los compuestos,  $5\text{AgClO}_4$  y  $5\text{Ag}$ , presentan agua en su composición siendo su deshidratación la primera etapa de su descomposición. En el caso del  $5\text{AgClO}_4$ , este proceso muestra dos etapas bien definidas, tanto en el diagrama TG como en el DSC, eliminándose en cada una de estas etapas la mitad del agua presente. Las dos etapas abarcan en conjunto desde los  $90^\circ\text{C}$  hasta los  $180^\circ\text{C}$  y la pérdida total de peso es del 5,4% (valor teórico, 5,0%). Los dos efectos endotérmicos asociados son muy diferentes, el primero ancho centrado a  $93^\circ\text{C}$  y el segundo agudo centrado a  $149^\circ\text{C}$ . La forma del diagrama no permite una integración fiable de estos efectos.

Por lo que respecta al  $5\text{Ag}$ , el agua está fuertemente retenida, eliminándose entre  $140$  y  $210^\circ\text{C}$  (pérdida de peso, 3,6%; teórica, 3,6%). El diagrama DSC muestra un efecto endotérmico muy bien definido con mínimo a  $156^\circ\text{C}$  y cuya integración da una entalpia de deshidratación de 50,4 kJ por mol de agua.



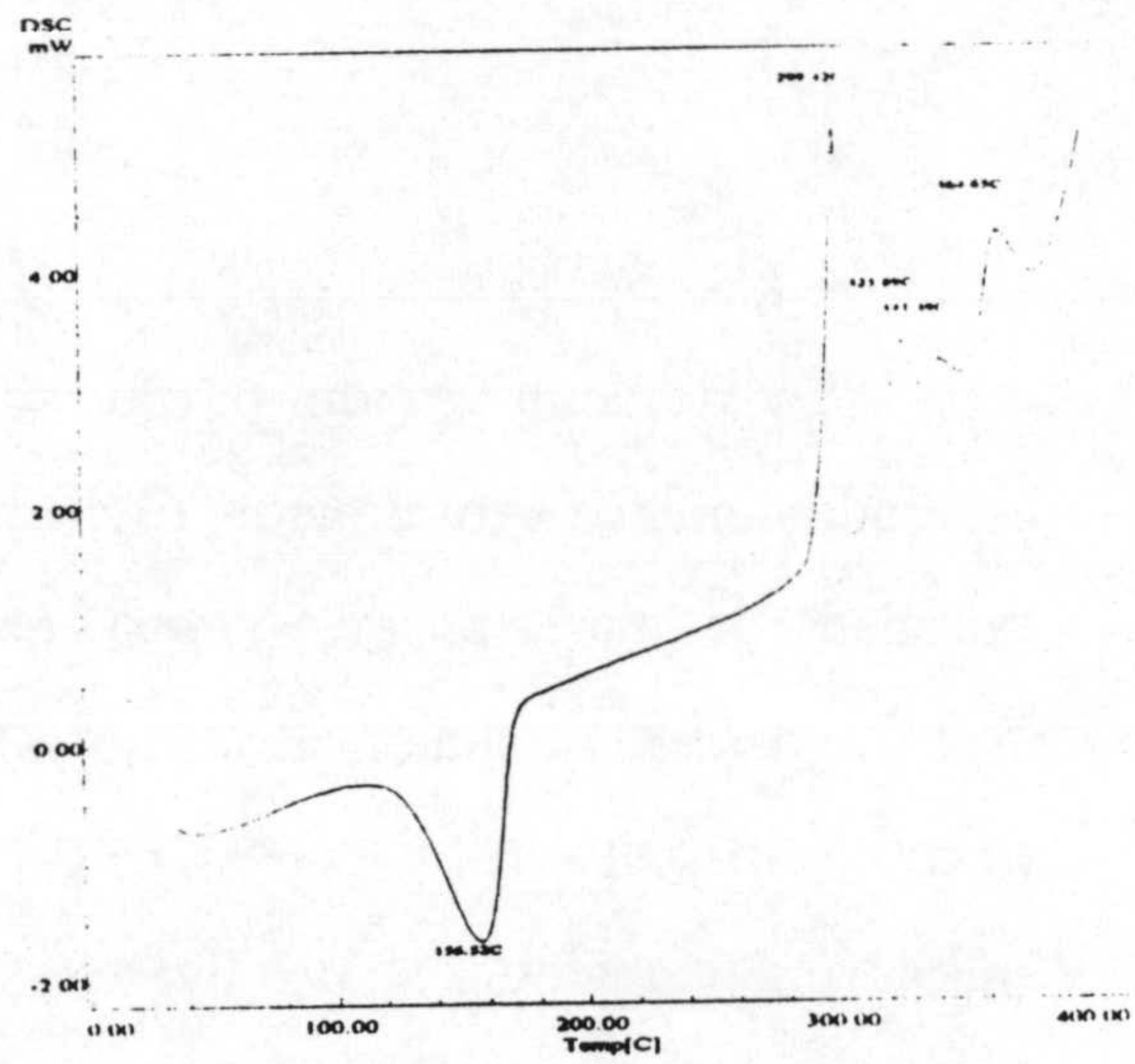
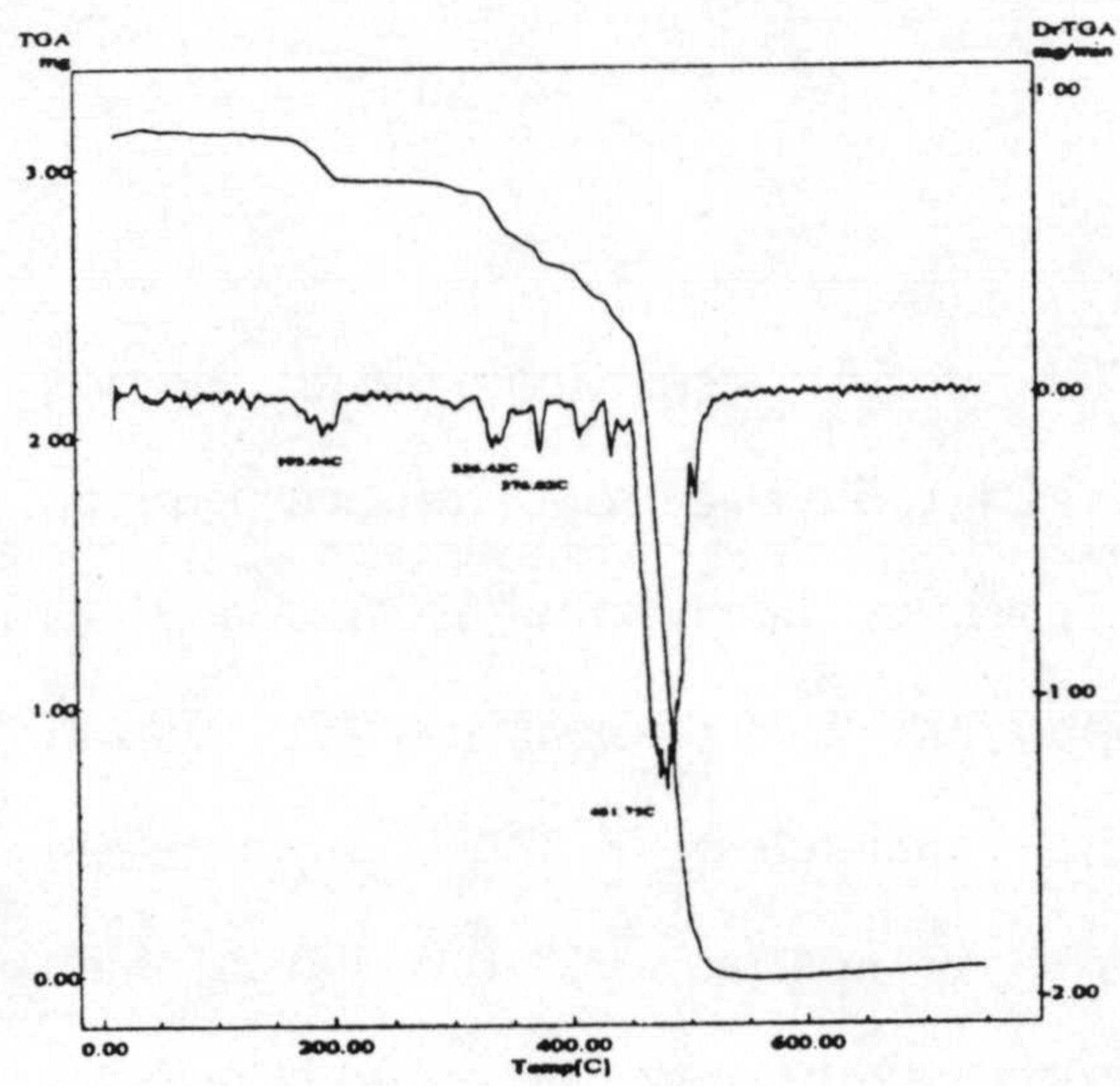


Fig 6.1 Diagramas TG/DTG y DSC de 5Ag

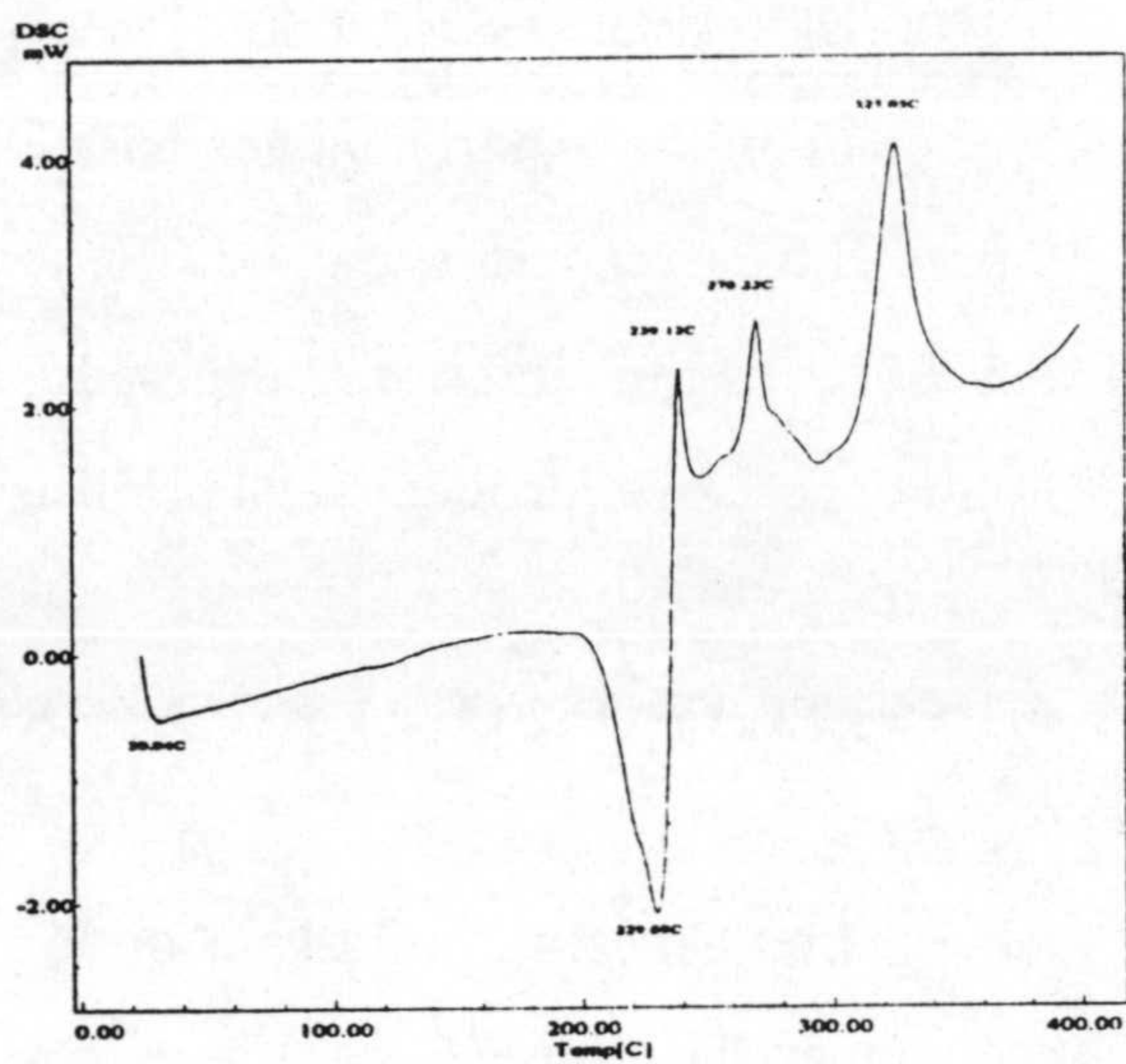
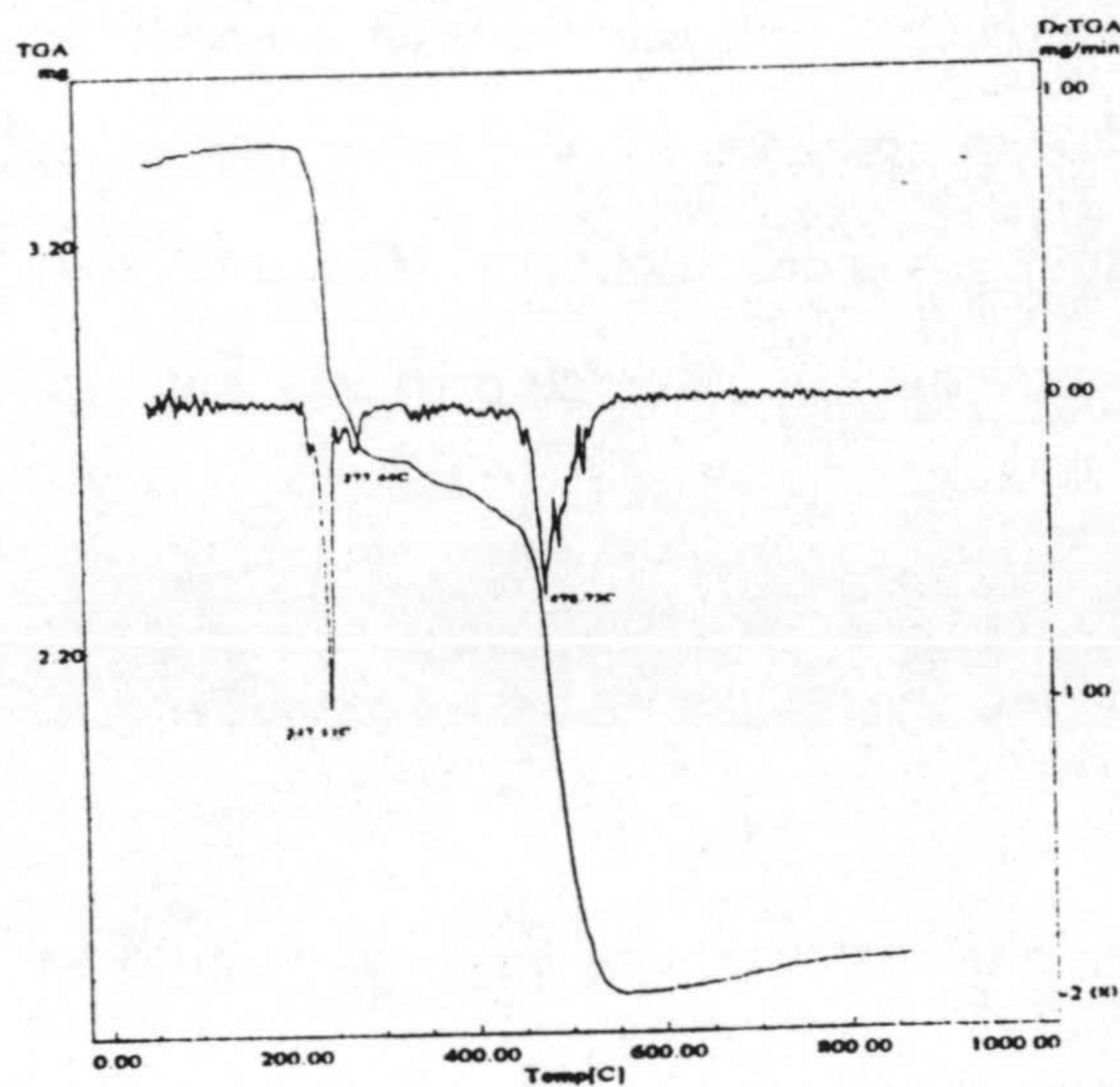


Fig 6.2 Diagramas TG/DTG y DSC de 5AgNO<sub>3</sub>

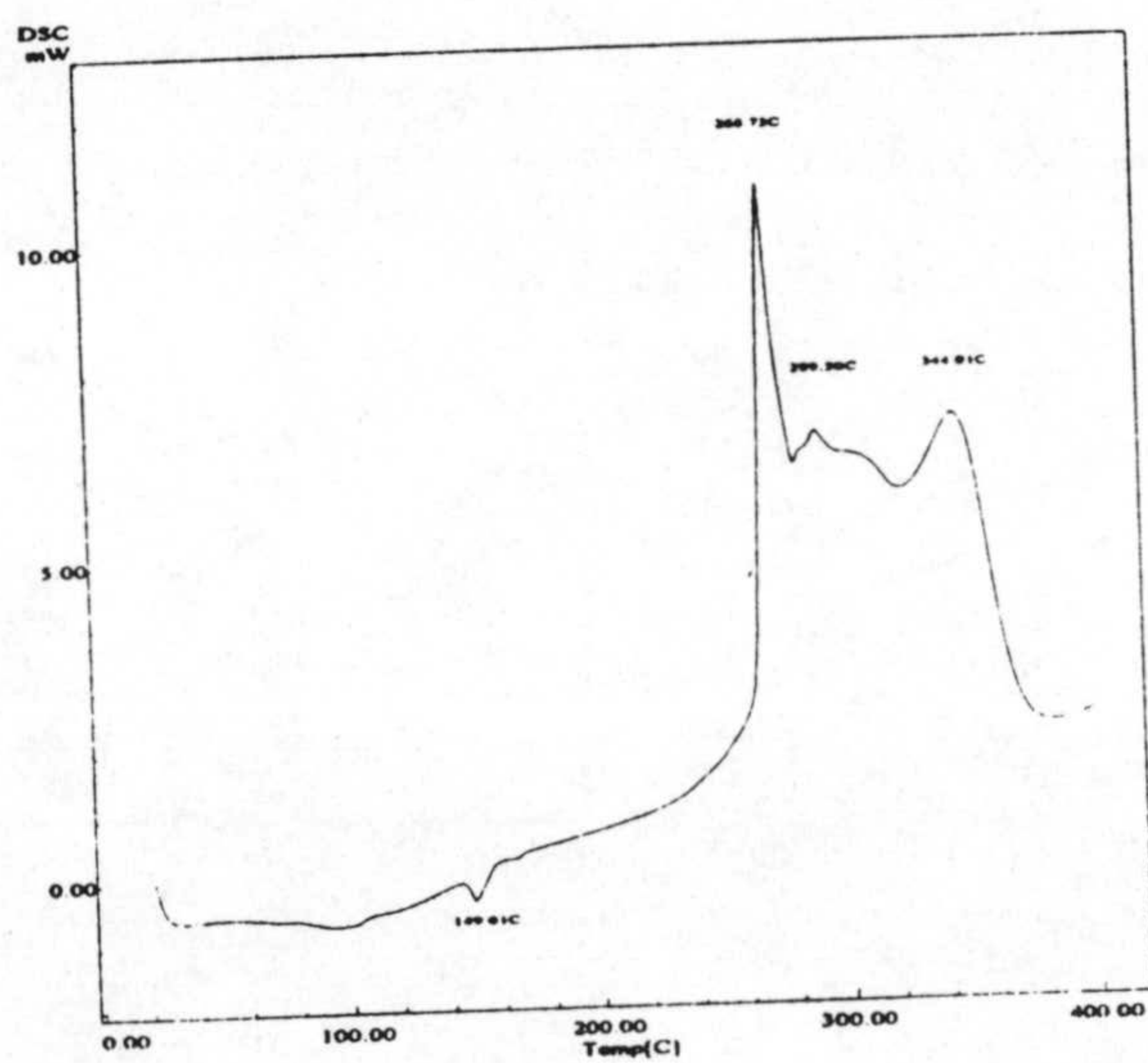
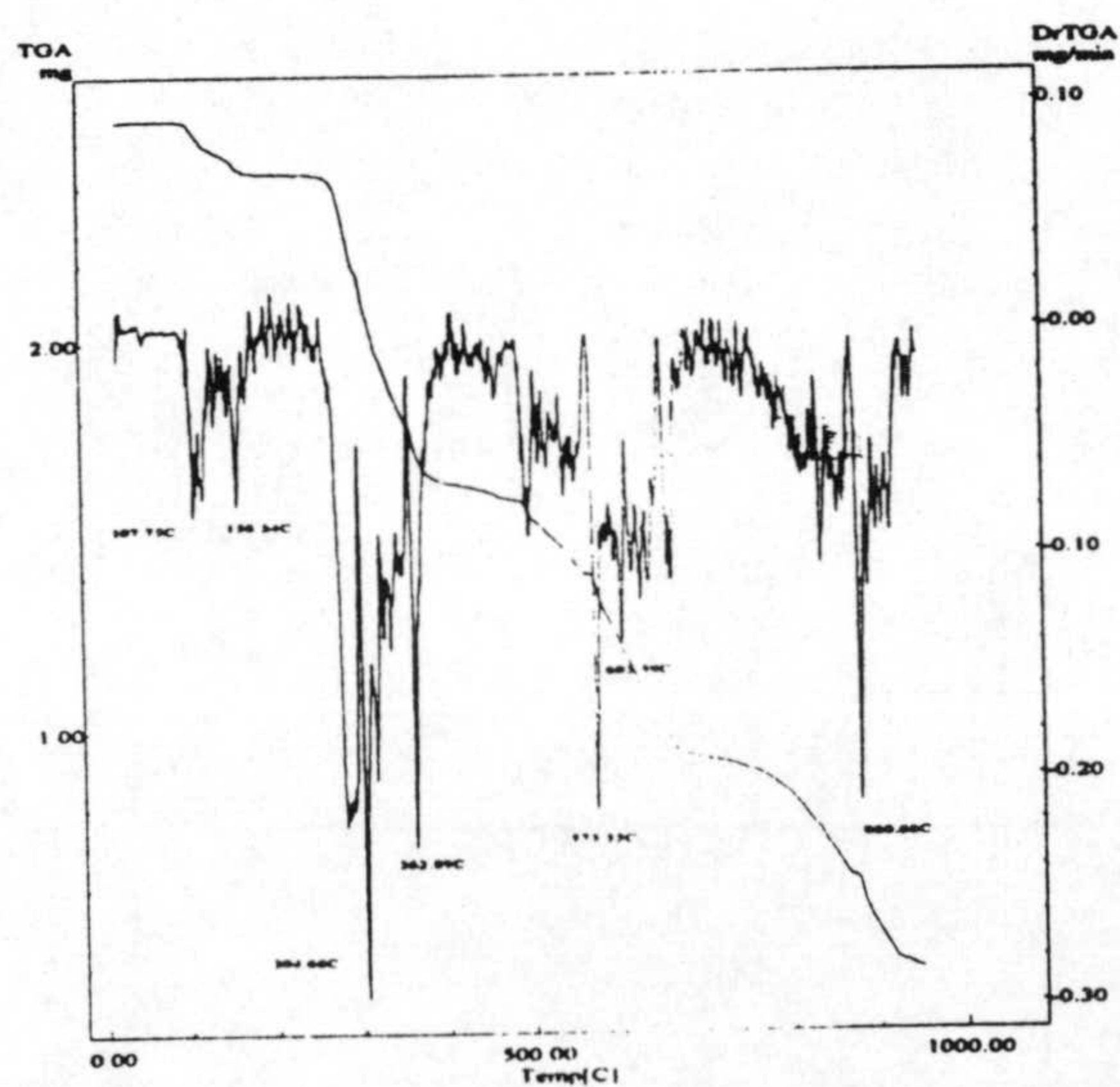


Fig 6.3 Diagramas TG/DTG y DSC de 5AgClO<sub>4</sub>



La descomposición pirolítica de  $5\text{AgClO}_4$  y  $5\text{Ag}$  está acompañada de los esperados efectos exotérmicos. El diagrama de  $5\text{AgClO}_4$  fue registrado con una pequeña cantidad de muestra (2,569mg) para evitar posibles accidentes asociados a la descomposición del anión. Los intervalos de temperatura de la pirólisis son 270-1000°C y 300-550°C. El caso del  $5\text{AgNO}_3$  es diferente, iniciándose a 200°C un proceso endotérmico análogo al del ligando  $5\text{HtpO}$  libre (ver apartado 3.2.1) y que también podemos asignar a la sublimación parcial del ligando. Este proceso solapa con la pirólisis de la muestra, la cual finaliza a 580°C.

El residuo es en todos los casos plata metálica, coincidiendo bien los valores teóricos con los experimentales para el  $5\text{AgNO}_3$  (experimental, 38,0%; teórico, 35,4%) y para el  $5\text{Ag}$  (experimental, 43,0%; teórico, 42,8%). En el caso del  $5\text{AgClO}_4$ , el residuo a 1000°C es muy inferior al esperado, probablemente debido a que se proyecta muestra fuera del crisol al producirse la pirólisis del  $\text{ClO}_4^-$ .

### 6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros infrarrojo de los cuatro compuestos incluidos en este capítulo se recogen en las figuras 6.4 a 6.7.

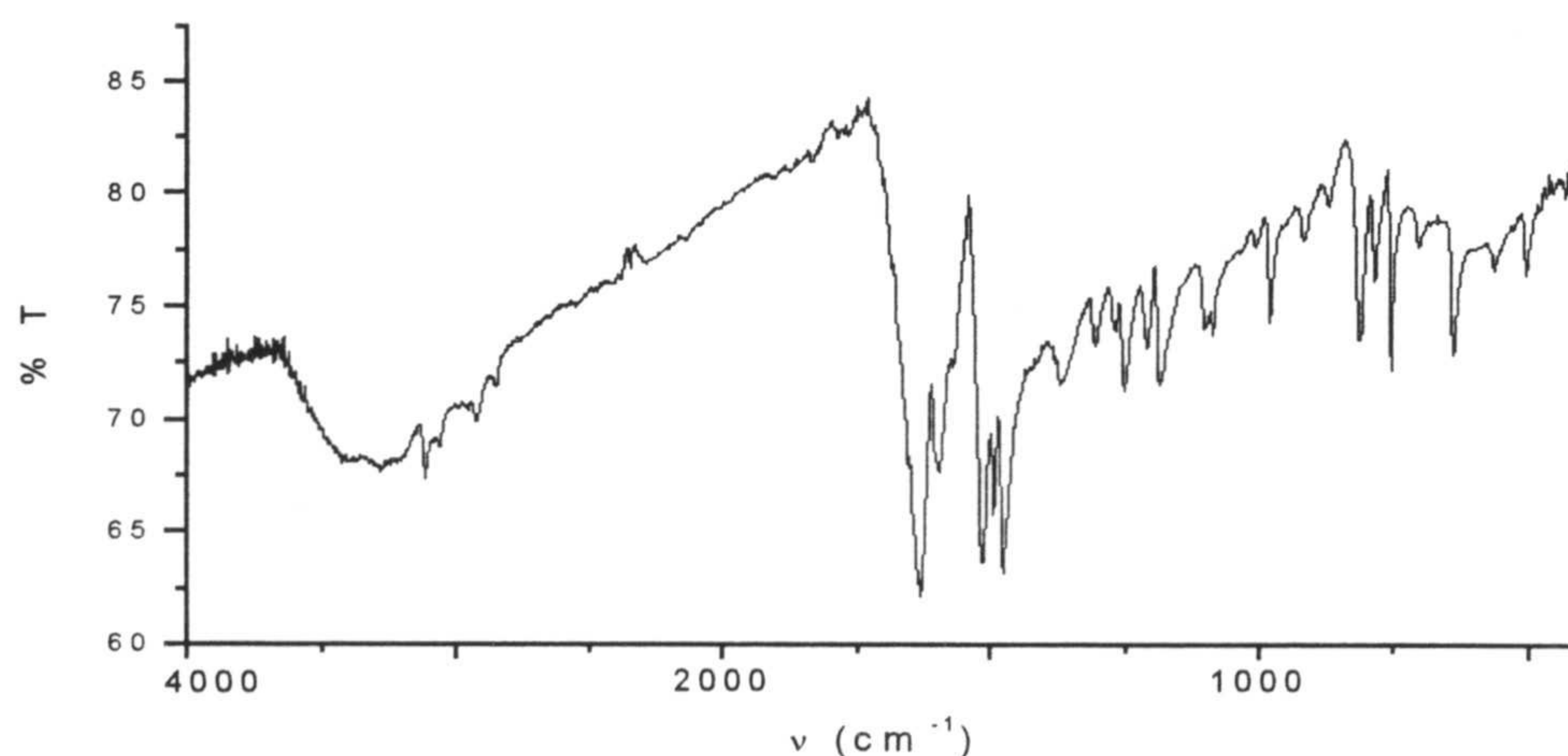


Fig 6.4 Espectro IR de  $5\text{Ag}$



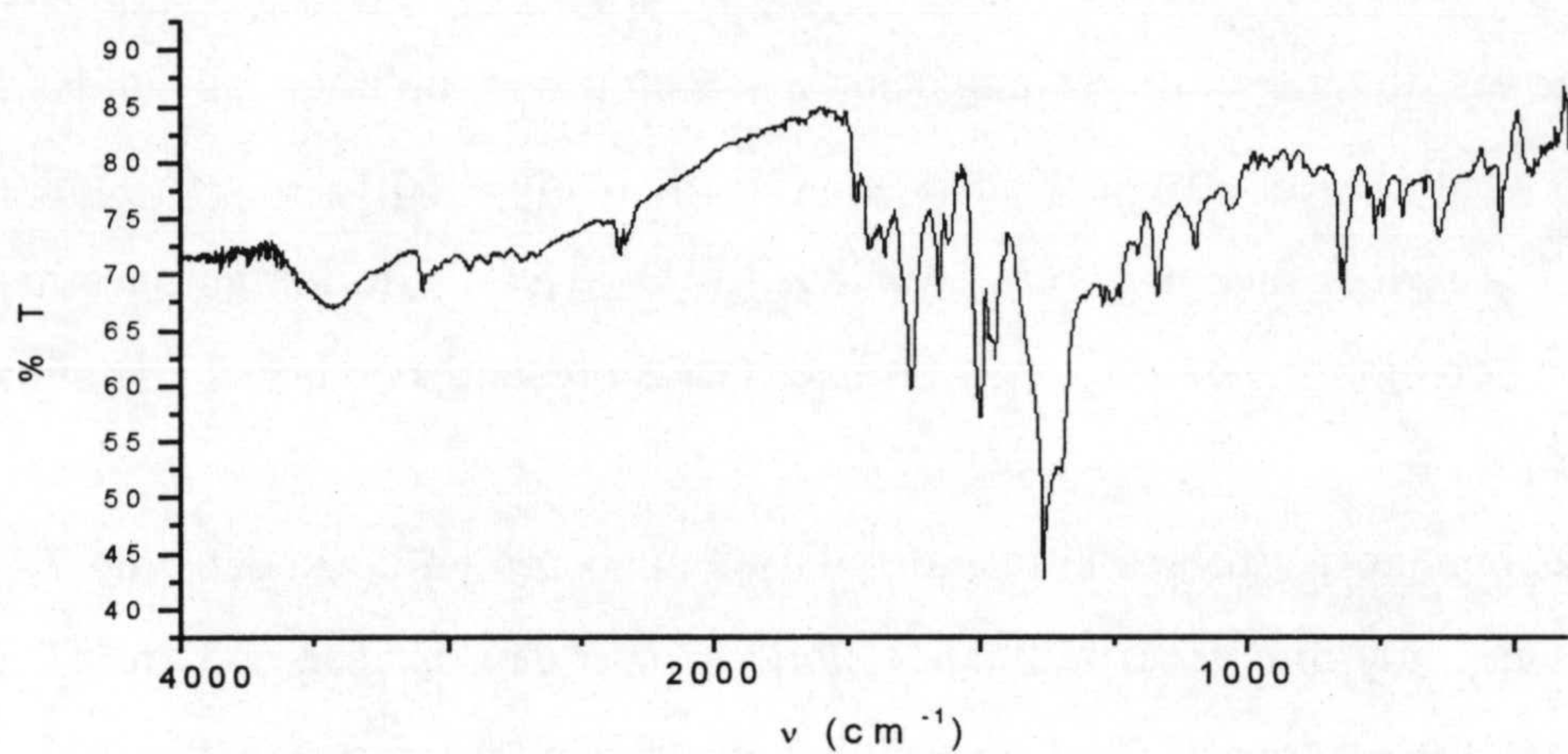


Fig. 6.5 Espectro IR de  $5\text{AgNO}_3$

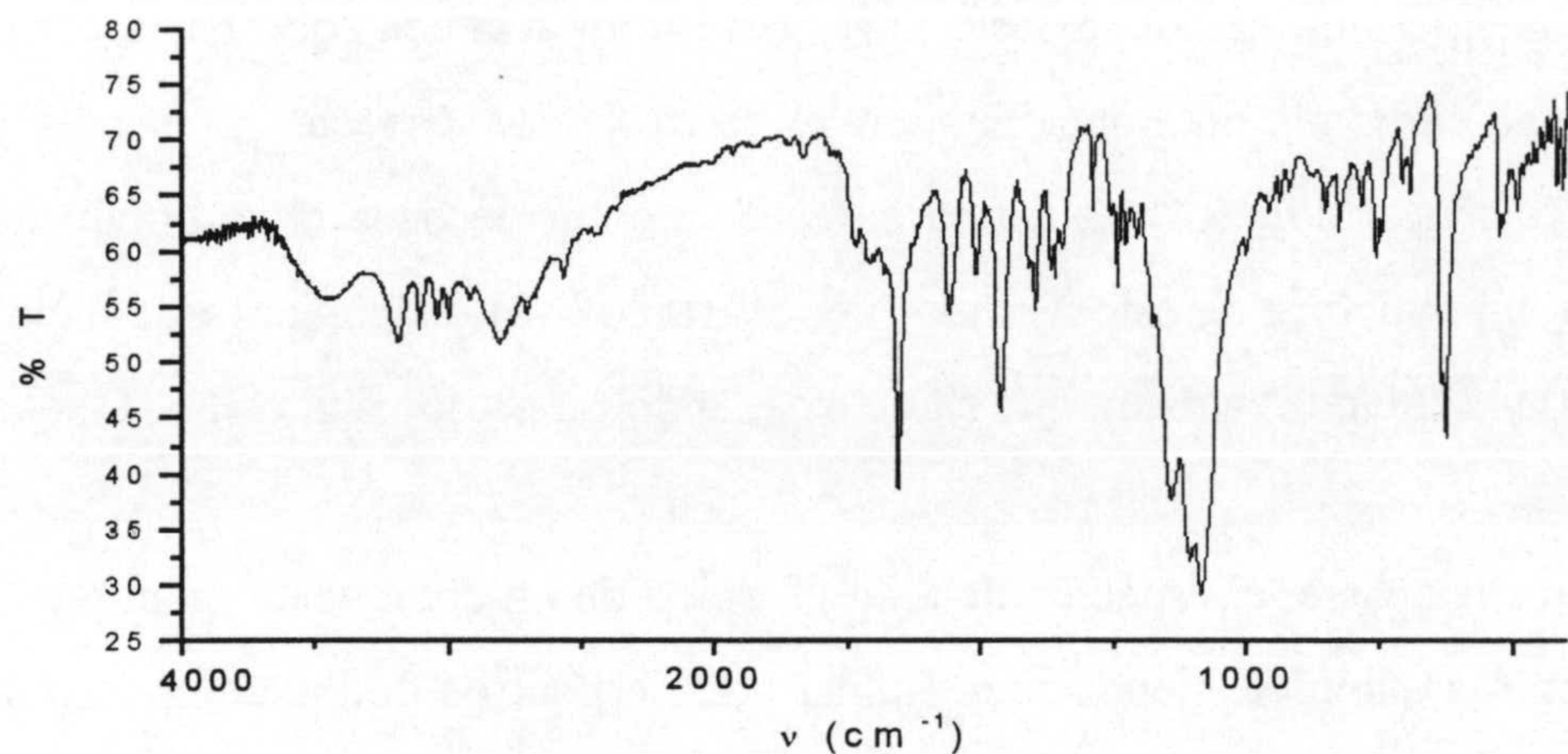


Fig 6.6 Espectro IR de  $5\text{AgClO}_4$

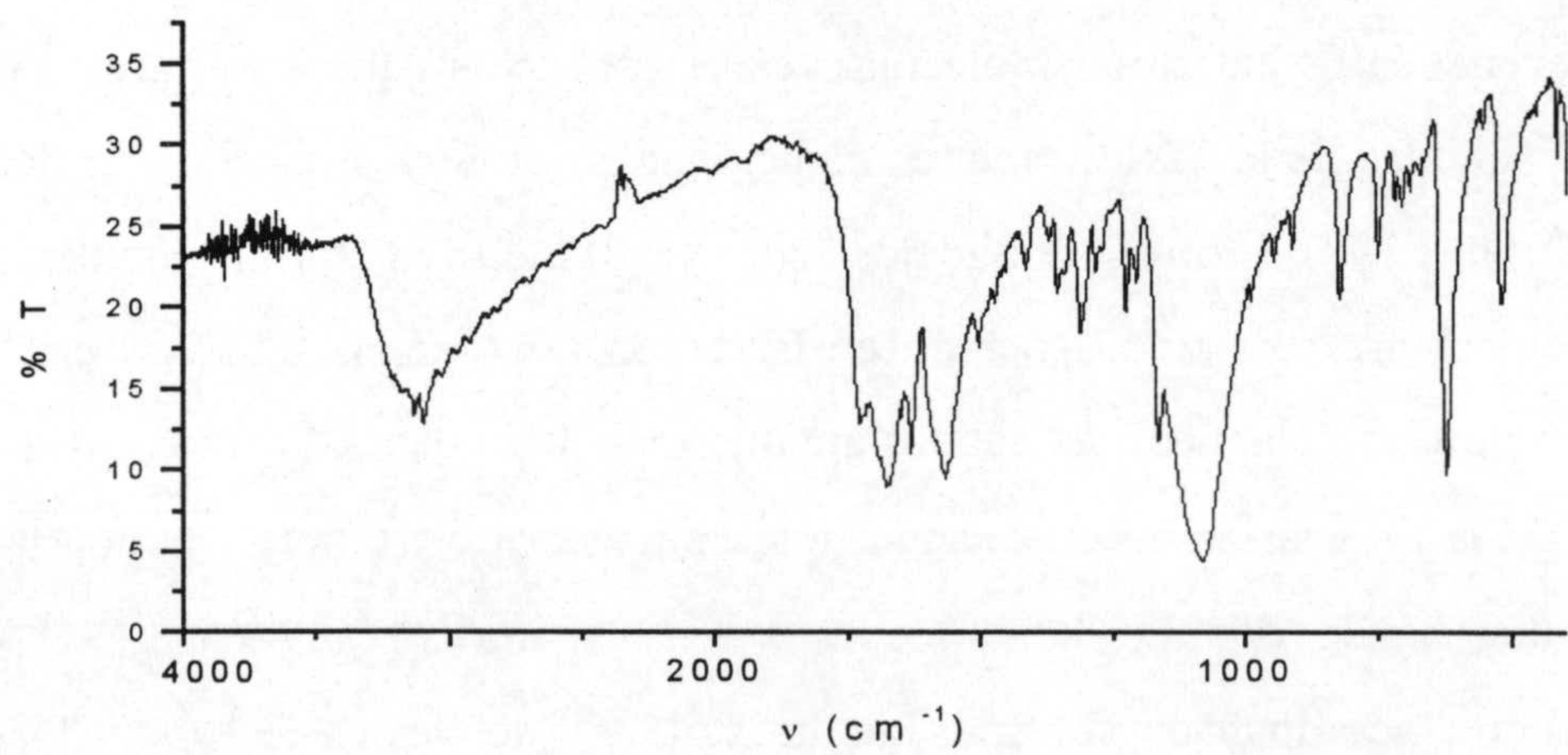


Fig. 6.7 Espectro IR de  $7\text{AgClO}_4$



Las bandas más intensas en los espectros de **5AgClO<sub>4</sub>** y **5AgNO<sub>3</sub>** corresponden a las vibraciones de tensión de los aniones. Aparecen como mínimo tres bandas asignables a  $\nu(\text{Cl-O})$  y al menos dos asignables a  $\nu(\text{N-O})$ , lo que indica que la simetría de los aniones en la red es menor que la  $T_d$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) o  $D_{3h}$  ( $\text{NO}_3^-$ ) de los aniones aislados por interacción con el ion metálico o con otras especies presentes en la red cristalina.

Las bandas asignables al ligando 7HtpO aparecen en el espectro de **7AgClO<sub>4</sub>** en posiciones no muy diferentes al ligando libre, siendo de destacar que en la zona donde aparecen las vibraciones  $\nu(\text{C=O})$ , en lugar de la banda única aguda a  $1701\text{ cm}^{-1}$  que aparecía en el ligando libre, aparece una banda ancha centrada a  $1682\text{ cm}^{-1}$  junto con otra aguda y más débil a  $1728\text{ cm}^{-1}$ , siendo la forma de esta región del espectro muy parecida a la del espectro del ligando 5HtpO libre. Este podría indicar que en la estructura del **7AgClO<sub>4</sub>** el carbonilo interacciona con el resto de las especies presentes en la red cristalina (ver apartado 6.4) de forma parecida a como lo hace el carbonilo del ligando 5HtpO en la estructura de este ligando (ver apartado 3.3). El conjunto de bandas débiles entre  $3000$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$  indican que sigue existiendo un protón ácido (N4-H) asociado.

Por otra parte, el espectro de **5Ag** es típico de un compuesto en el que el ligando actúa en forma aniónica, siendo muy similar a los espectros de los compuestos de cobre descritos en el apartado 5.5.2. La banda asignable a  $\nu(\text{C=O})$  aparece a  $1639\text{ cm}^{-1}$ .

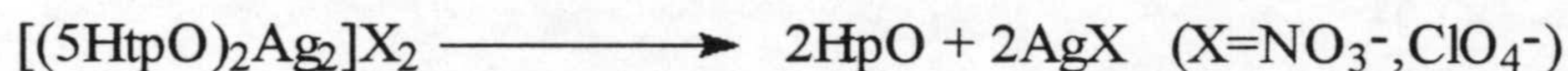
Mención aparte merecen los espectros de **5AgNO<sub>3</sub>** y **5AgClO<sub>4</sub>**. A pesar de que el ligando se encuentra en forma molecular, estos espectros (que son parecidos entre sí excepto las bandas de los aniones antes mencionadas) difieren radicalmente del espectro de 5HtpO libre y de otros complejos con el 5HtpO en forma molecular. Sigue apareciendo un protón ácido asociado en la región por encima de  $2700\text{ cm}^{-1}$  pero las bandas son apreciablemente más débiles aunque más definidas. El cambio más radical es sin embargo la desaparición de la banda típica intensa de  $\nu(\text{C=O})$  y la aparición en su lugar de una banda de intensidad media y muy aguda a  $1657$  (**5AgClO<sub>4</sub>**) o  $1635$  (**5AgNO<sub>3</sub>**)  $\text{cm}^{-1}$  acompañada de varias bandas agudas y débiles entre  $1600$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

Como veremos en el apartado 6.5, el ligando 5HtpO se encuentra en estos compuestos en la forma tautómera iminofenólica, por lo que este conjunto de bandas



podría asignarse al grupo fenol, aunque no nos encontramos ante un fenol típico (que daría lugar a una banda sobre  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) sino que más bien habría que calificar a esta agrupación como un “carbonilo protonado”. La aparición de numerosas bandas agudas y débiles sería indicativa de que este grupo funcional se encuentra fuertemente asociado por enlaces de hidrógeno.

Estos dos compuestos sufren con el tiempo un proceso de descomposición. Al cabo de dos años, el espectro de las muestras ha cambiado, pasando de ser cristales transparentes a un sólido opaco de color beige. Si se registran sus espectros infrarrojo, el resultado es el espectro del ligando libre más las bandas asignables al anión, por lo que parece ser que el proceso de descomposición podría ser el siguiente:



#### 6.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPLEJO $7\text{AgClO}_4$

La estructura de este compuesto ha sido resuelta por difracción de rayos X, poniendo de manifiesta su naturaleza polimérica. La figura 6.8 muestra la unidad asimétrica y la tabla 6.1 recoge algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

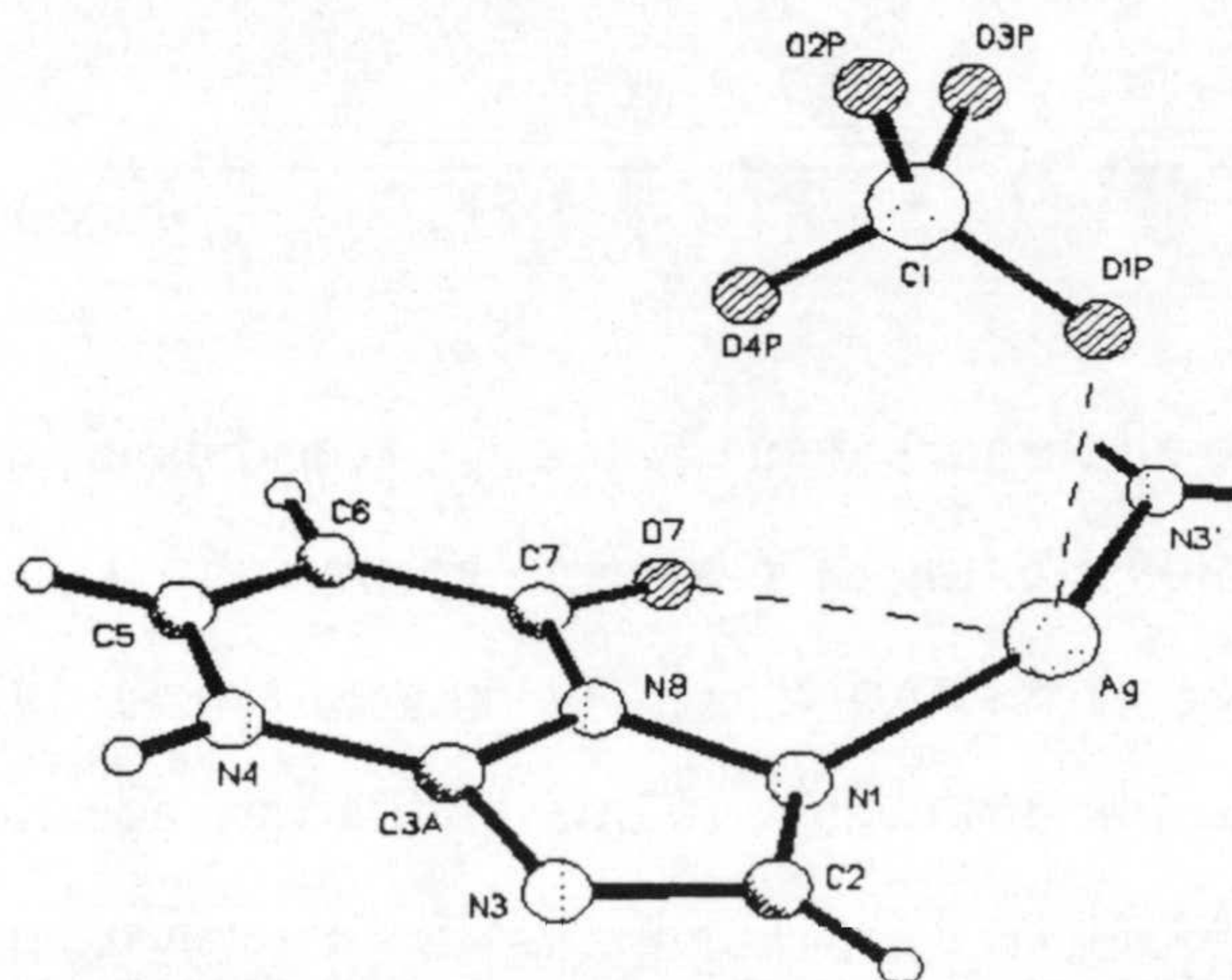


Fig. 6.8 Estructura de la unidad asimétrica de  $7\text{AgClO}_4$

Tabla 6.1



Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace alrededor del ion Ag(I) y enlaces de hidrógeno, en el complejo  $7\text{AgClO}_4$

Distancias de enlace	
Ag—N(3)#1	2,226(8)
Ag—N(1)	2,262(7)
Ag—O(7)	2,760(7)
Ag—O(1P)	2,772(10)
Ag—O(3P)#2	2,78(2)
Ángulos de enlace	
N(3)#1—Ag—N(1)	156,1(3)
N(3)#1—Ag—O(7)	88,6(2)
N(1)—Ag—O(7)	67,5(2)
N(3)#1—Ag—O(1P)	90,0(3)
N(1)—Ag—O(1P)	94,9(3)
O(7)—Ag—O(1P)	99,3(2)
N(3)#1—Ag—O(3P)#2	86,8(4)
N(1)—Ag—O(3P)#2	116,3(4)
O(7)—Ag—O(3P)#2	168,1(6)
N(1P)—Ag—O(3P)#2	91,6(6)
Enlace de hidrógeno	
N(4)—O(7)#3	2,753(10)
Relaciones de simetría: #1 $x+1, y, z$ #2 $x, -y+1, z+1/2$ #3 $x-1, y, z$	

El ligando actúa en forma bidentada puente, coordinándose a dos átomos de plata diferentes, a través de los átomos de nitrógeno en posición 1 y 3 generándose cadenas Ag-5HtpO-Ag-5HtpO... a los largo del eje **a** (ver figura 6.9). El átomo de oxígeno del ligando se encuentra a una distancia a la que podría interaccionar con el ion metálico reforzando el enlace Ag-N(1). El polímero está estabilizado además por el enlace de hidrógeno N(4)-H...O7 ( $x-1, y, z$ ) (distancia N4-O7, 2,753(10)Å).



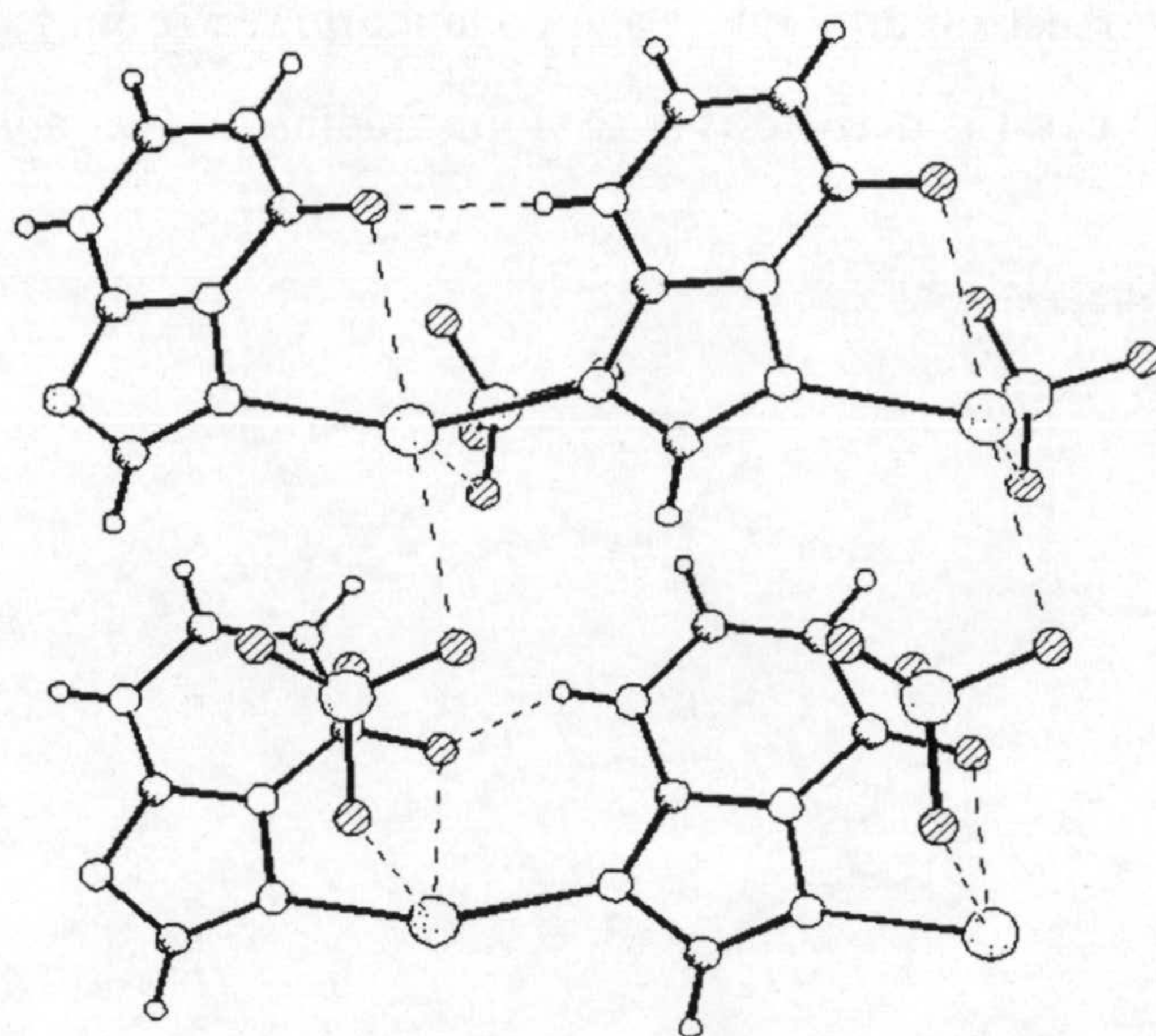


Fig 6.9 Estructura polimérica de  $7\text{AgClO}_4$

El átomo de plata está coordinado fuertemente por los átomos de nitrógeno de los ligandos orgánicos en disposición lineal distorsionada presentando, además de la interacción débil Ag-O7 antes mencionada, contactos con dos átomos de oxígeno de dos iones percloratos diferentes (ver tabla 6.1), que es el único enlace entre diferentes cadenas poliméricas además de las fuerzas de Van der Waals.

Este tipo de polímeros ya había sido descrito anteriormente para el análogo del 7HtpO metilado en posición cinco (29). Este mismo ligando forma un compuesto de Cu(I) con cadenas análogas pero enlazadas entre sí por iones cloruro puente, formando un polímero bidimensional (52).

### 6.5 DESCRIPCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE $5\text{AgNO}_3$ Y $5\text{AgClO}_4$

Estos dos compuestos presentan estructuras moleculares análogas, las cuales se muestran en las figuras 6.10 y 6.11. Se trata de compuestos dinucleares centrosimétricos en los que dos ligandos 5HtpO actúan de puente a través de los átomos de nitrógeno en posiciones 3 y 4 cerrando anillos de ocho miembros Ag-N-C-N-Ag-N-C-N-. Este tipo de



dímeros es el motivo estructural que ha sido encontrado con más frecuencia en los compuestos de Ag(I) con los derivados triazolopirimidínicos (ver apartado 1.2.5).

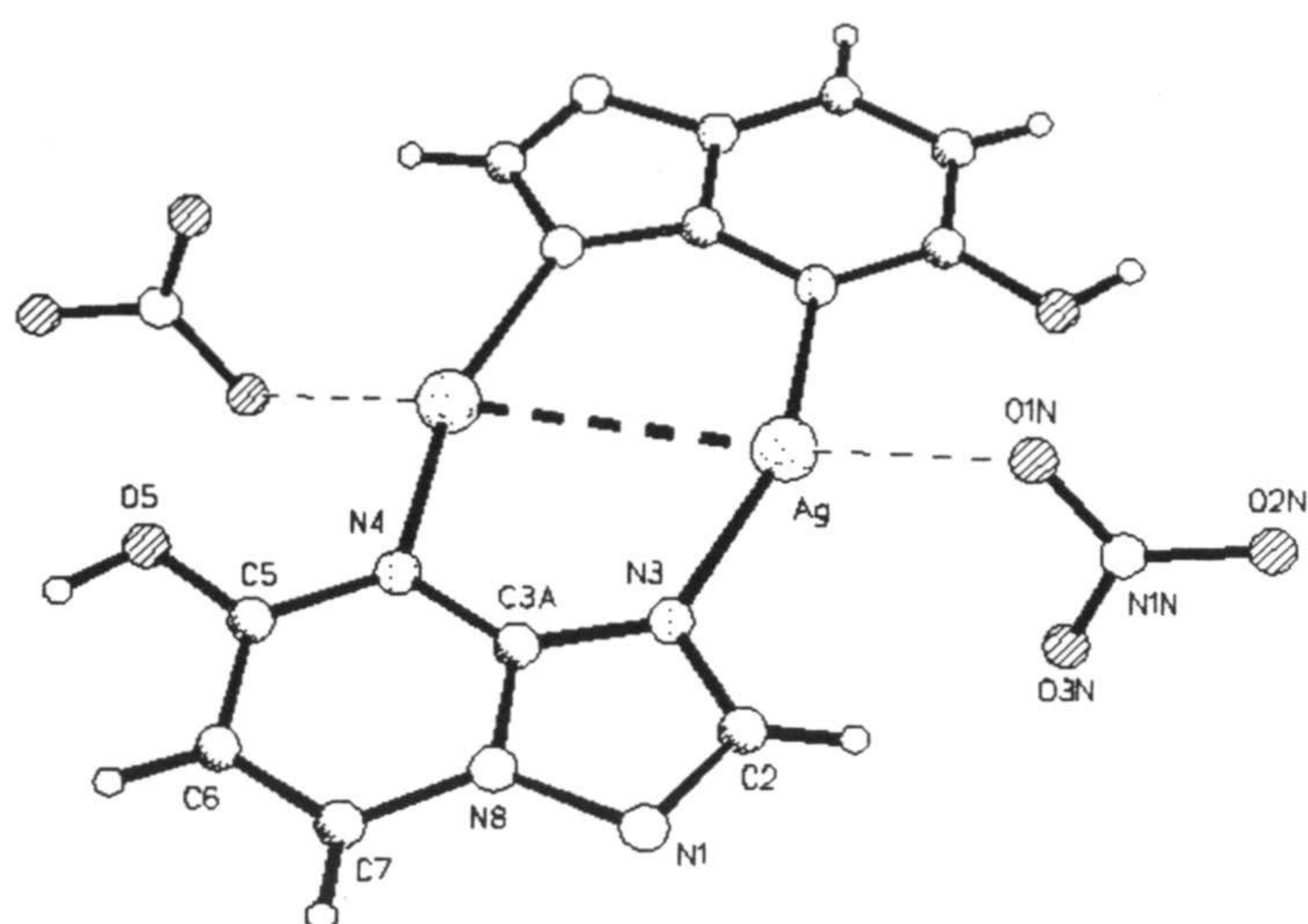


Fig 6.10 Estructura molecular de  $5\text{AgNO}_3$

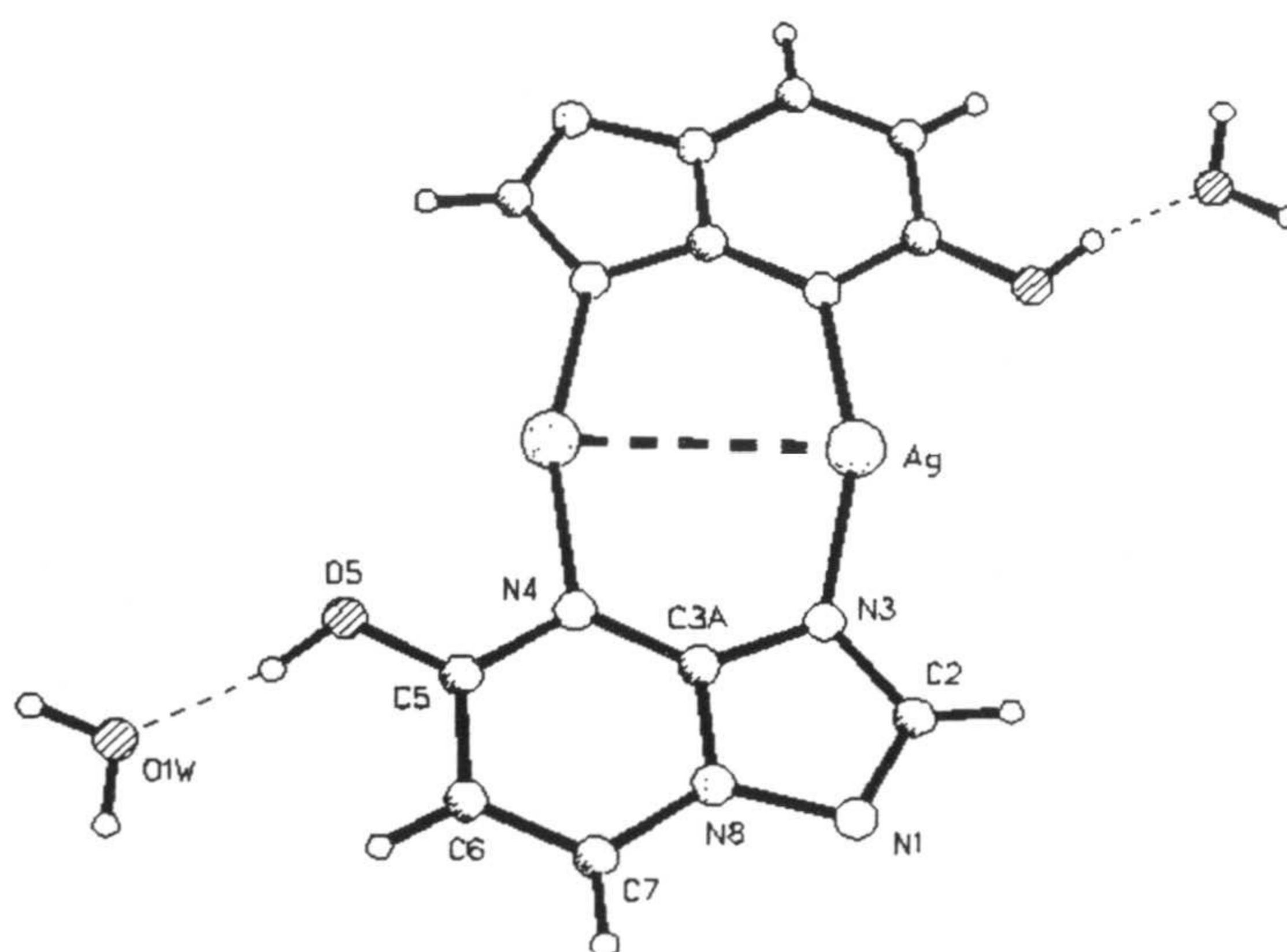


Fig 6.11 Estructura molecular de  $5\text{AgClO}_4$

La tabla 6.2 recoge una serie de distancias y ángulos seleccionados para ambos compuestos. La distancia entre los dos átomos metálicos en ambos casos se encuentra en



el rango observado para el resto de compuestos análogos de derivados triazolopirimidínico (ver tabla 1.4). La posible interacción entre los átomos metálicos en este tipo de dímeros ha sido estudiado mediante cálculos teóricos (64).

Tabla 6.2

Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en los complejos **5AgClO<sub>4</sub>** y **5AgNO<sub>3</sub>**

Distancias de enlace	<b>5AgClO<sub>4</sub></b>	<b>5AgNO<sub>3</sub></b>
Ag—N(3)	2,144(4)	2,177(5)
Ag—N(4)#1	2,167(4)	2,190(5)
Ag—O(3P)	2,997(12)	—
Ag—O(1N)	—	2,603(6)
Ag—O(3N)#2	—	2,763(7)
Ag—Ag#1	3,0559(13)	3,1393(11)
Ángulos de enlace		
N(3)—Ag—N(4)#1	162,54(16)	160,5(2)
N(3)—Ag—O(3P)	100,0(3)	—
N(4)#1—Ag—O(3P)	74,5(3)	—
N(3)—Ag—O(1N)	—	90,02(19)
N(4)#1—Ag—O(1N)	—	109,14(18)
N(3)—Ag—O(3N)#2	—	89,0(2)
N(4)#1—Ag—O(3N)#2	—	86,6(2)
O(1N)—Ag—O(3N)#2	—	93,0(2)

Relaciones de simetría:

Para **5AgClO<sub>4</sub>** #1 -x,-y+1,-z+1      #2 x-1,y,z+1

Para **5AgNO<sub>3</sub>** #1-x+1,-y+1,-z+1      #2 x+1,y,z

Ahora bien, la característica más sobresaliente de estas dos estructuras es la forma tautómera muy inusual que presenta el ligando. Se trata de la forma iminofenólica en la cual el protón originalmente unido a N4 ha migrado hasta el átomo de oxígeno del grupo carbonilo. La estabilización de este tautómero se explica teniendo en cuenta que



estos compuestos se han generado en medio fuertemente ácido (5M en  $H^+$ ), dándose a este pH la protonación del grupo carbonilo. La fortaleza del enlace N4-Ag es tan grande que el protón no es capaz de desplazar al átomo de plata de esa posición para formar el tautómero habitual N4-H.

La presencia del átomo de hidrógeno sobre O5 está demostrada cristalógraficamente no sólo por su localización en los mapas de diferencias sino también por la existencia de enlaces de hidrógeno muy fuertes con una molécula de agua en el caso del  $5AgClO_4$  (distancia O5-H...O1W, 2,514(6) Å) y con un átomo de oxígeno de un ion nitrato en el caso del  $5AgNO_3$  (distancia O5-H...O2N(-x+1,y+1/2,-z+3/2), 2,588(8)Å).

En todos los heterociclos planos en los que existe un átomo de nitrógeno endocíclico y un carbonilo exocíclico en posiciones relativas 1,2 ó 1,4, el tautómero amida es más estable que el iminofenólico. Sin embargo, en algunos pocos casos, la presencia de un ion metálico fuertemente coordinado al átomo de nitrógeno unido a un medio fuertemente ácido puede producir la protonación del carbonilo generándose así el tautómero iminofenólico.

Este proceso ha sido identificado en disolución (120,121) y se han descrito por difracción de rayos X unas pocas estructuras de complejos de platino(II) en los que están presentes los tautómeros iminofenólicos de la  $\alpha$ -piridona (122), del uracilo (123), y su derivado 1-metilado (124). Hasta la fecha no se habían descrito estructuras de este tipo con heterociclicos con dos anillos, aunque Fritchie y col (125) en un trabajo con Flavinas sugieren la existencia de la forma tautómera iminofenolica pero sin un apoyo experimental sólido.

La relación entre unas unidades diméricas y otras se establece a través de los enlaces de hidrógeno antes citados en los que el átomo donador es el O5-H, enlaces débiles entre el átomo metálico y el anión ( ver tabla 6.2) y, en el caso del  $5AgClO_4$ , los enlaces de hidrógeno adicionales en los que actúa de dadora la molécula de agua (1W...O1P(x-



1,y,z+1), 2,924(6)Å, 1W...O2P(x,y,z+1), 2.837(9)Å) En la figura 6.12 se muestra como están asociados entre sí los dímeros del compuesto  $5\text{AgNO}_3$ .

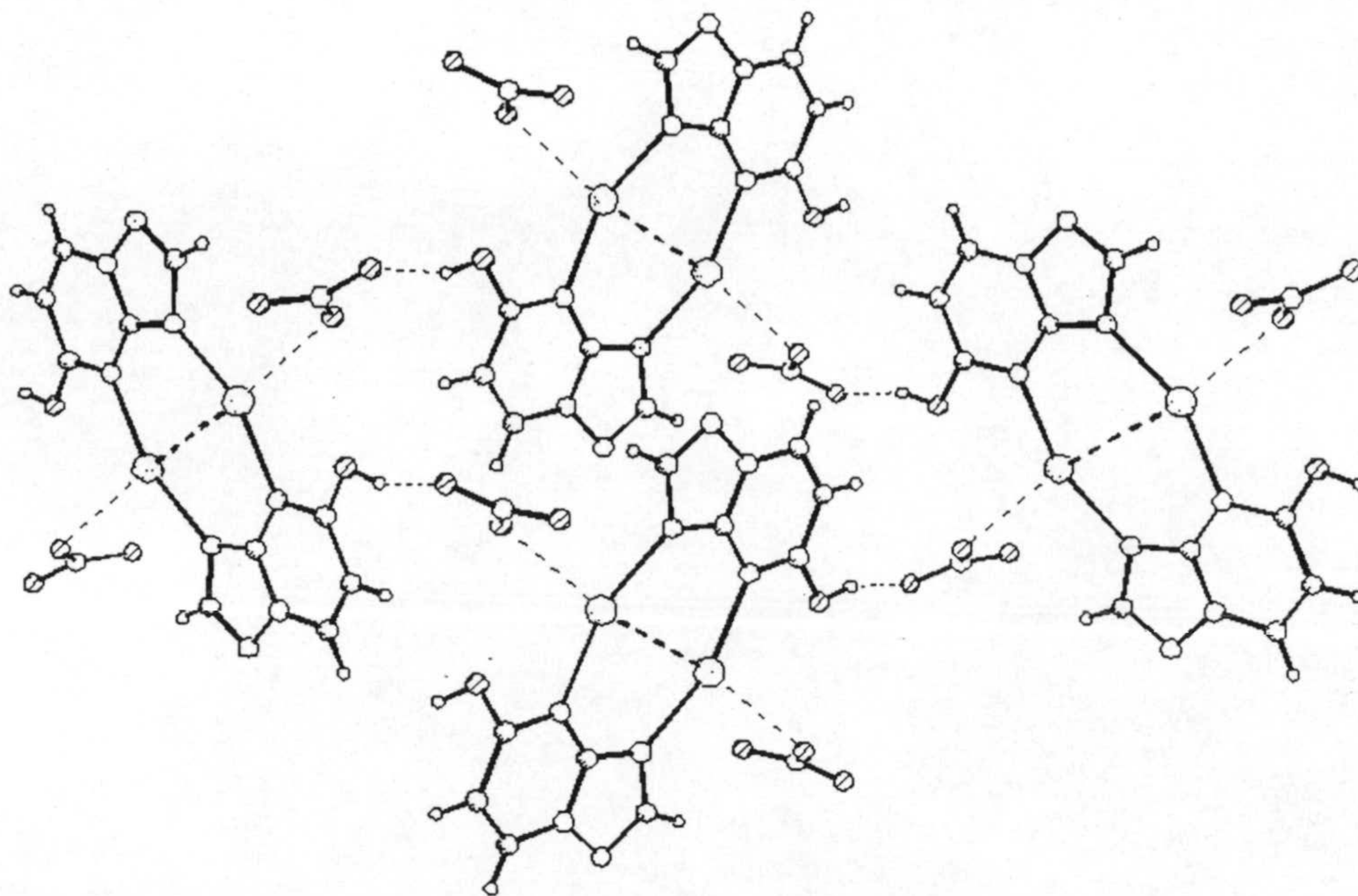
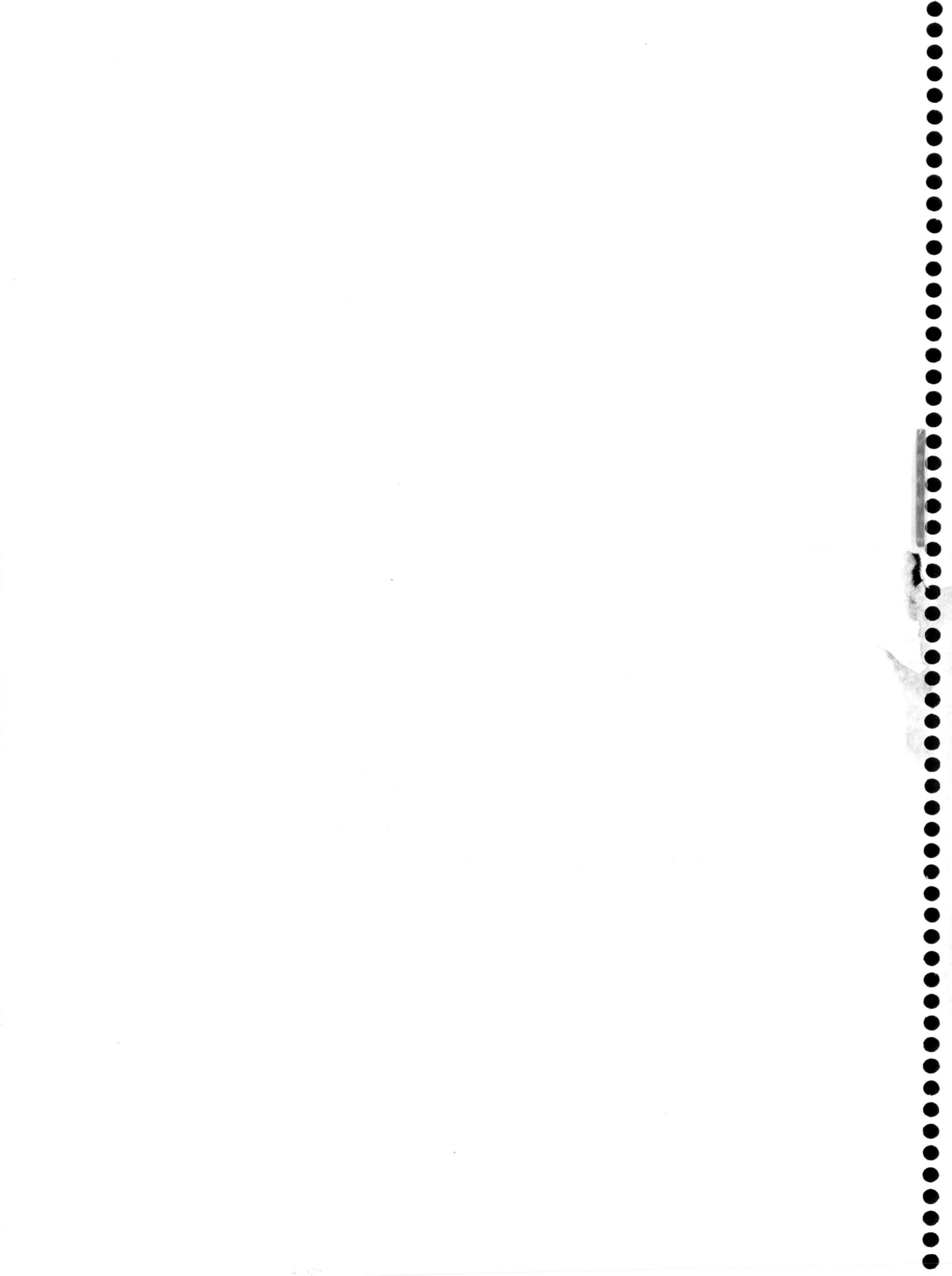


Fig 6.12 Empaquetamiento de las moléculas de  $5\text{AgNO}_3$

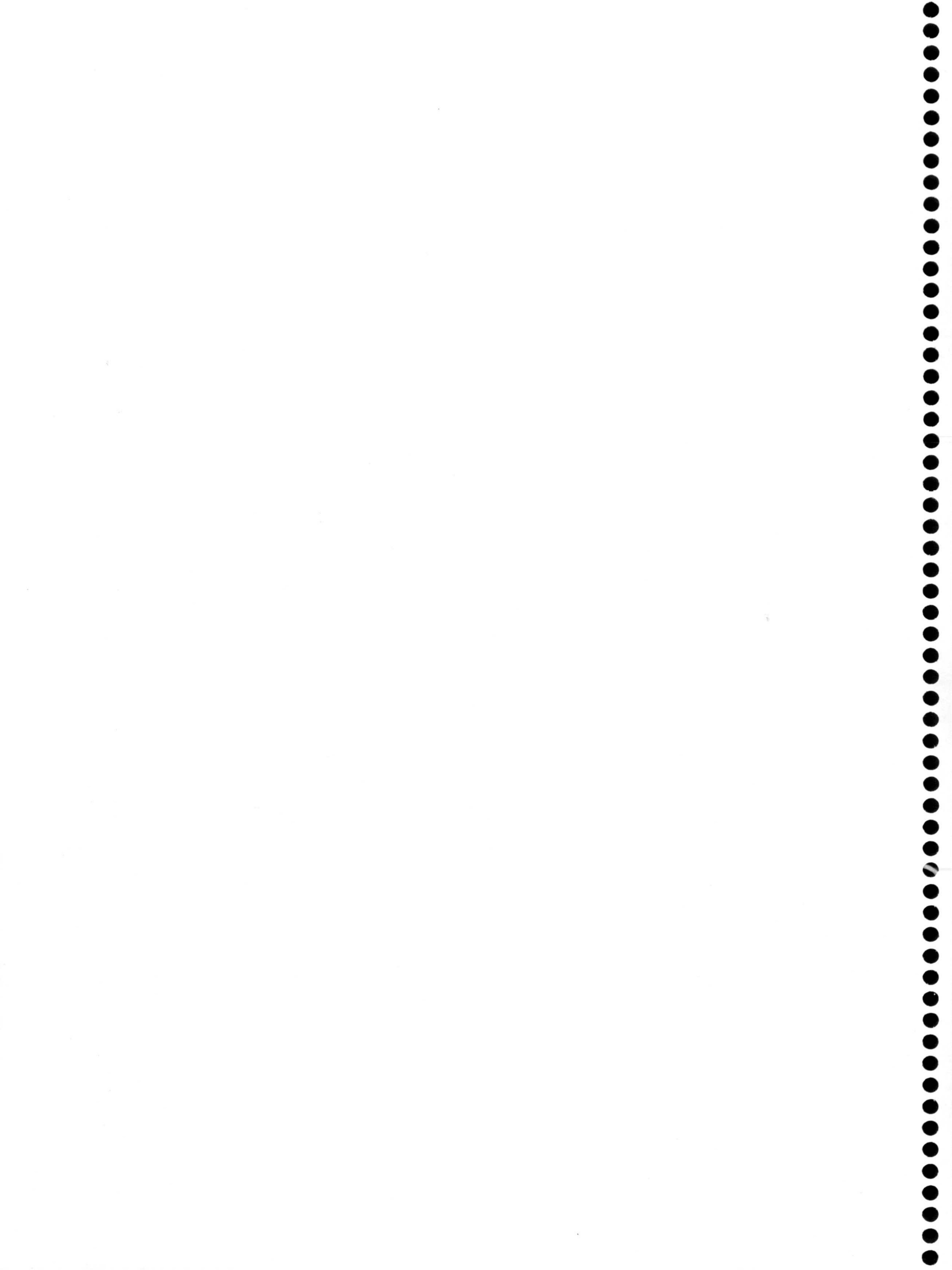






**7. COMPLEJOS DE Pd(II) Y Pt(II)**







En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos contenidos por reacción de los ligandos 5HtpO y 7HtpO con los iones Pd(II) y Pt(II). Como consecuencia de estos estudios se han obtenido los complejos que se indican a continuación, junto con la abreviaturas que se han utilizado para nombrarlos:

• Complejos del tipo  $ML_2B_2$

$[PdCl_2(5HtpO)_2]$	5PdCl
$[PdCl_2(7HtpO)_2]$	7PdCl
$[PtCl_2(5HtpO)_2] \cdot 2H_2O$	5PtCl
$[PtCl_2(7HtpO)_2] \cdot 2H_2O$	7PtCl
$[Pt(NH_3)_2(7HtpO)_2] \cdot H_2O$	7PtNH <sub>3</sub>

• Complejos del tipo  $M_2L_4$

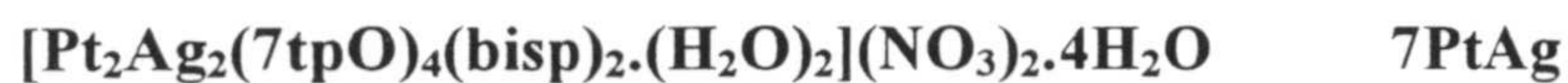
$[Pd_2(5tpO)_4] \cdot 4H_2O$	5PdD
$[Pd_2(7tpO)_4] \cdot H_2O$	7PdD
$[Pt_2(7tpO)_4] \cdot 4H_2O$	7PtD

• Complejos del tipo  $[(a-a)_2M_2L_2]^{2+}$

$[Pd_2(5tpO)_2(phen)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	5PdphenNO <sub>3</sub>
$[Pd_2(5tpO)_2(byp)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	5PdbpyNO <sub>3</sub>
$[Pd_2(5tpO)_2(t-dach)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	5Pdt-dachNO <sub>3</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(phen)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	7PdphenNO <sub>3</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(phen)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	7PdphenClO <sub>4</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(byp)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$	7PdbpyClO <sub>4</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(bisp)_2](NO_3)_2 \cdot 9H_2O$	7PdbispNO <sub>3</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(bisp)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$	7PdbispClO <sub>4</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(t-dach)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	7Pdt-dachNO <sub>3</sub>
$[Pd_2(7tpO)_2(bisp)_2](ClO_4)_3(H_5O_2) \cdot 3H_2O$	7PdbispClO <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
$[Pt_2(7tpO)_2(bisp)_2](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7PtbispNO <sub>3</sub>

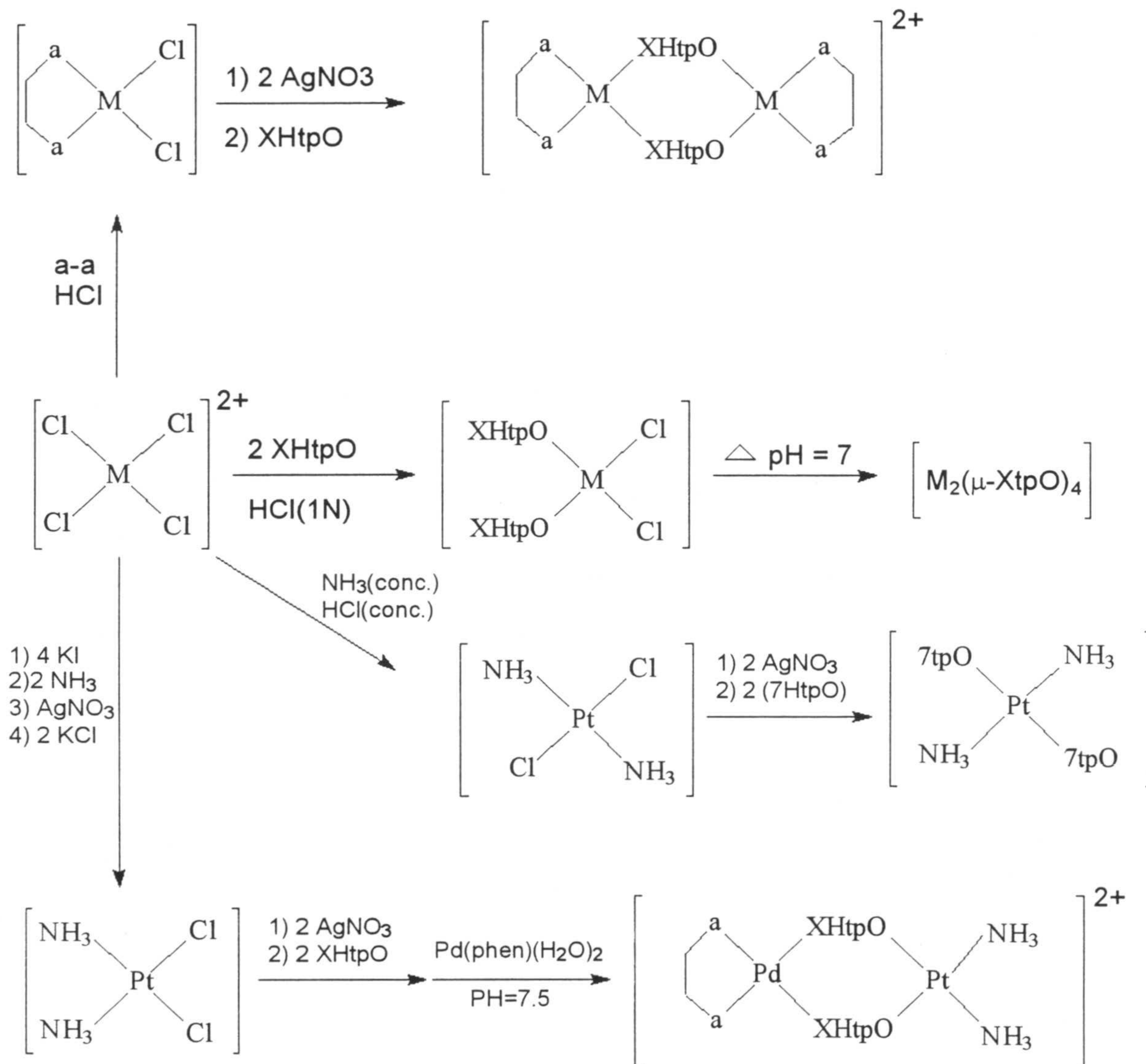


• **Complejos heteronucleares.**



**7.1 SÍNTESIS :**

El siguiente esquema resume la síntesis de los compuestos indicados en este capítulo.



M = Pt, Pd

a-a = phen, bpy, bisp, t-dach,

A continuación se describe esta síntesis de forma más detallada.



### 7.1.1 Síntesis de los complejos $[MCl_2L_2]$

A una disolución de  $K_2[PdCl_4]$  o  $K_2[PtCl_4]$  (2 mmol disueltos en 10 ml de HCl 1N) se le añade otra de 5HtpO o 7HtpO (4mmol disueltos en 10 ml de HCl 1N). En el caso del paladio, se forma inmediatamente un precipitado de color amarillo, mientras que para el platino, aparece un sólido cristalino amarillo al cabo de unos días. Los productos se filtran, se lavan con agua y etanol y se secan con éter. Los cristales de **7PtCl** son aptos para su estudio cristalográfico.

Análisis elemental (**5PdCl**) ( $C_{10}Cl_2H_8N_8O_2Pd$ ) (valores teóricos entre paréntesis):  
C = 26,89 (26,72), N = 24,08 (24,93), H = 1,81 (1,79) %.

Análisis elemental (**7PdCl**) ( $C_{10}Cl_2H_8N_8O_2Pd$ ) (valores teóricos entre paréntesis):  
C = 26,25 (26,72), N = 24,72 (24,93), H = 1,76 (1,79) %.

Análisis elemental (**5PtCl**) ( $C_{10}Cl_2H_{12}N_8O_4Pt$ ) (valores teóricos entre paréntesis):  
C = 20,91 (20,92), N = 19,35 (19,51), H = 1,83 (2,11) %.

Análisis elemental (**7PtCl**) ( $C_{10}Cl_2H_{12}N_8O_4Pt$ ) (valores teóricos entre paréntesis):  
C = 20,75 (20,92), N = 19,24 (19,51), H = 2,09 (2,11) %.

### 7.1.2 Síntesis del complejo **7PtNH<sub>3</sub>**

150 mg de *trans*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$  (0,50mmol) sintetizados según la bibliografía (126) se suspenden en una disolución acuosa de  $AgNO_3$  (1mmol en 10ml de  $H_2O$ ) en ausencia de luz, a  $37^\circ C$ , dejándose reaccionar durante toda una noche. El precipitado de  $AgCl$  resultante se retira por filtración en filtro de vidrio sinterizado, y se lava con dos porciones de 5ml de  $H_2O$  templada. El filtrado *trans*- $[Pt(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+}$ , se hace reaccionar a  $40^\circ C$  con una disolución de 7HtpO (1mmol en 10ml de  $H_2O$ ) durante 4 días apareciendo un producto incoloro muy insoluble que se lava con agua y etanol y se seca con éter.

Análisis elemental (**7PtNH<sub>3</sub>**) ( $C_{10}H_{14}N_{10}O_3Pt$ ) (valores teóricos entre paréntesis):  
C = 23,26 (23,22), N = 27,30 (27,07), H = 2,48 (2,73) %.



### 7.1.3 Síntesis de los complejos **5PdD**, **7PdD** y **7PtD**

Se suspenden 2mmol de **5PdCl**, **7PdCl** y **7PtCl** en 40 ml de H<sub>2</sub>O y se ajusta el pH a 6,4 con 0,1N NaOH. Durante este proceso el complejo se disuelve y se observa intensificación del color. En el caso de los complejos de paladio, el producto precipita a los pocos minutos, mientras que el compuesto de platino aparece a las 48 horas. Los productos se filtran, se lavan con agua y etanol y se secan con éter. Se obtuvieron cristales del compuesto **5PdD** aptos para la difracción por rayos X mediante recristalización en acetonitrilo: etanol : agua 2:2:1

Análisis elemental (**5PdD**) (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Pd<sub>2</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 28,71 (29,11), N = 26,72 (27,15), H = 2,49 (2,44) %.

Análisis elemental (**7PdD**) (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>16</sub>O<sub>5</sub>Pd<sub>2</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 31,22 (31,00), N = 28,84 (28,91), H = 1,79 (1,81) %.

Análisis elemental (**7PtD**) (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Pt<sub>2</sub>) (valores teóricos entre paréntesis): C = 23,82 (23,96), N = 22,15 (22,35), H = 1,84 (2,01) %.

**7.1.4 Síntesis de los complejos [Pd<sub>2</sub>(5tpO)<sub>2</sub>(a-a)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y [Pd<sub>2</sub>(7tpO)<sub>2</sub>(a-a)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> (X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, a-a = fenantrolina (phen), 2,2' bipyridilo (bpy), 1,2 *trans*-diaminociclohexano (*t-dach*)).**

Los complejos de partida [Pd(a-a)Cl<sub>2</sub>] se han sintetizado usando el procedimiento descrito en la bibliografía para el compuesto [Pd(en)Cl<sub>2</sub>] (127) pero usando la diamina adecuada en cada caso en lugar de la etilendiamina. En el caso del *t-dach*, se ha utilizado la mezcla racémica de sus dos enantiómeros.

Se tratan 2mmol de [Pd(a-a)Cl<sub>2</sub>] con 4 mmoles de AgNO<sub>3</sub> ó AgClO<sub>4</sub> disueltos en 40 ml de agua a 45°C y en ausencia de luz durante una hora. Se elimina por filtración el AgCl formado y la disolución resultante se trata con 4 mmol de 5HtpO o 7HtpO, manteniendo la disolución a 60 °C durante cuatro horas. Dejando reposar posteriormente la disolución durante varios días, aparecen los productos como sólidos cristalinos. En el caso del **5Pdt-dachNO<sub>3</sub>**, los cristales fueron aptos para resolver su estructura. Los



### 7.1.8 Síntesis de 7PtPd

150 mg de *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,50mmol) sintetizado según la bibliografía (129). se suspenden en una disolución acuosa de AgNO<sub>3</sub> (1mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) en ausencia de luz. a 37°C, dejándose reaccionar durante toda una noche. El precipitado de AgCl resultante se retira por filtración, lavándose éste con dos porciones de 5ml de H<sub>2</sub>O templada uniándose las aguas de lavado a la disolución. 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 7HtpO (1mmol en 10ml de H<sub>2</sub>O) durante 4 días. Se concentra la disolución hasta 10 ml, apareciendo un precipitado blanco. Se tratan 350mg de este producto, se disuelven en 10 ml de agua. Por otra parte, se tratan 0,5 moles de [PdCl<sub>2</sub>(phen)] con 1mmol de AgNO<sub>3</sub> en disolución acuosa en la oscuridad a 60°C durante una hora. Tras eliminación por filtración del AgCl, se une esta disolución con la anterior, se ajusta el pH a 7,5 y se deja reaccionar a 45°C durante 48 horas. Después se reduce el volumen hasta unos 5ml por evaporación a vacío y al enfriar se obtienen cristales amarillos pálidos aptos para difracción por rayos X.

Análisis elemental (**7PtPd**) (C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>14</sub>O<sub>15</sub>PdPt) (valores teóricos entre paréntesis): C =25,28 (25,50), N =18,77 (18,94), H =3,06 (3,31) %.

## 7.2 COMPLEJOS DEL TIPO MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>

Entre los compuestos indicados en este capítulo hay seis que responden a una formulación MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> (sin contar el posible agua de cristalización) donde M= Pd(II), Pt(II), A = 5HtpO o 7HtpO ( en forma molecular o aniónica) y B = Cl<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>. La lista de compuestos se incluyó al principio de este capítulo.

### 7.2.1 Análisis térmico.

Los diagramas TG/DTG y DSC de los compuestos de este grupo se encuentran recogidos en las figuras 7.1 a 7.5. Sólo dos de los compuestos presentan agua en su



composición: 5PtCl y 7PtCl. el agua se encuentra fuertemente retenida en el primero de ellos, estando el proceso de deshidratación solapado con otros, tanto en el diagrama TG como en el DSC, mientras que en el segundo caso la deshidratación ocurre a temperaturas más bajas (60-120°C) y está separada nitidamente del resto de procesos de descomposición. La pérdida de peso experimental es del 5,5% (valor teórico 6,3%) y la entalpía de deshidratación es de 37,4kJ/mol de agua.

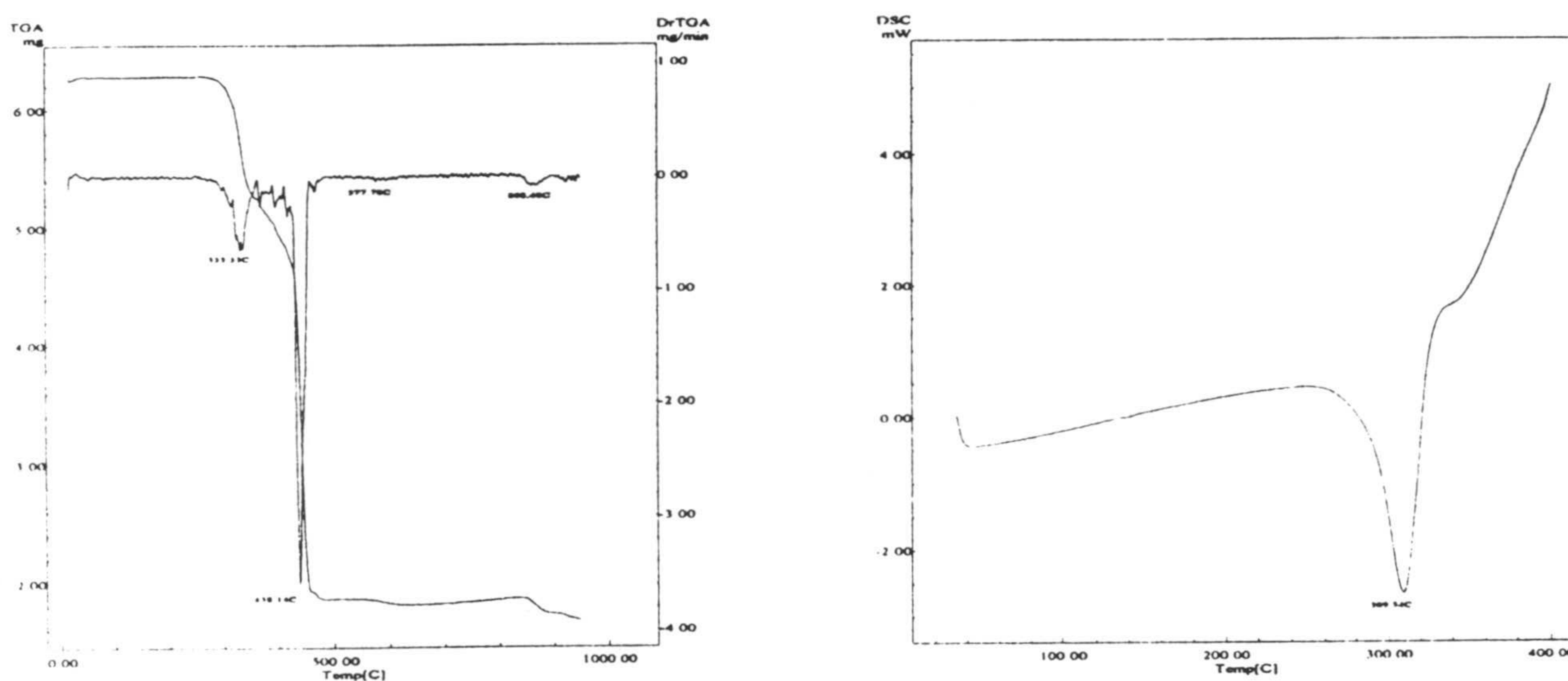


Fig 7.1 Diagramas TG/DTG y DSC de 5PdCl

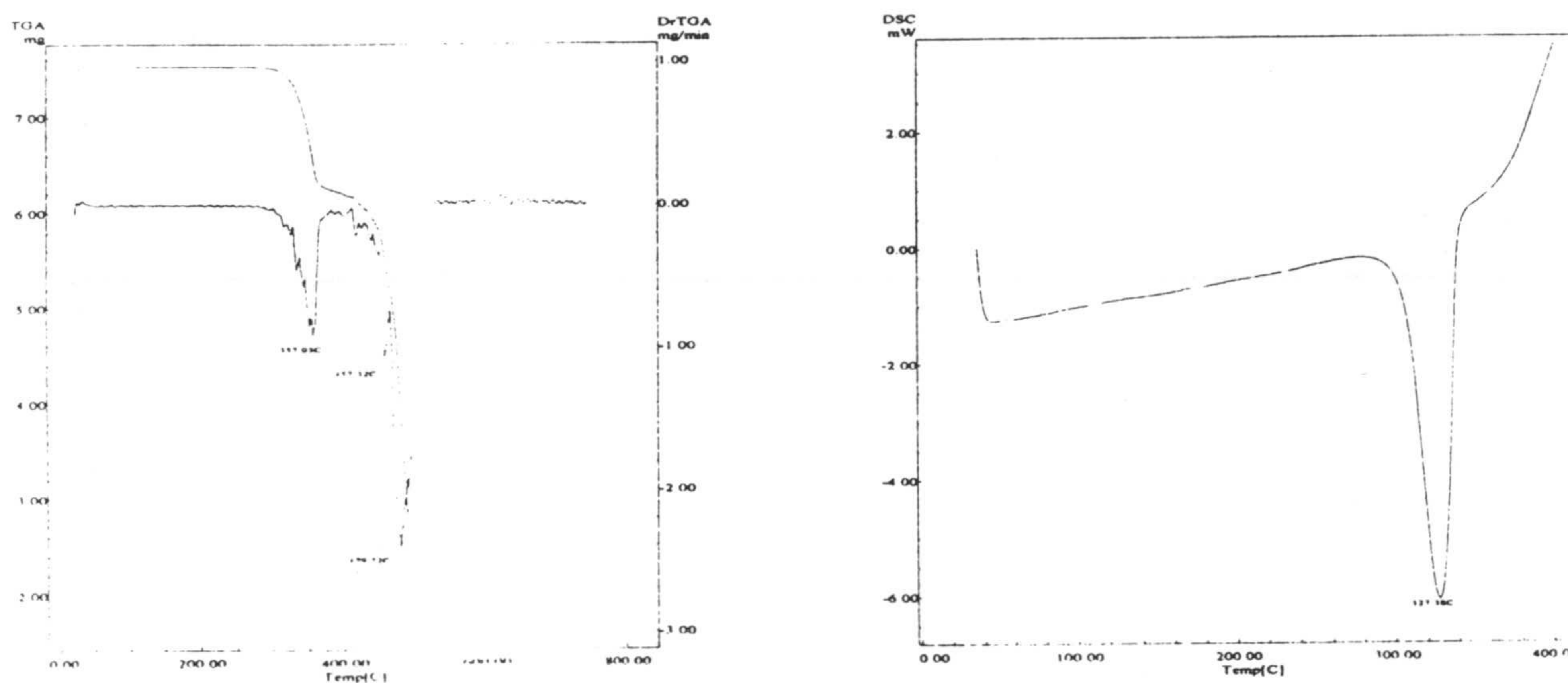


Fig. 7.2 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PdCl



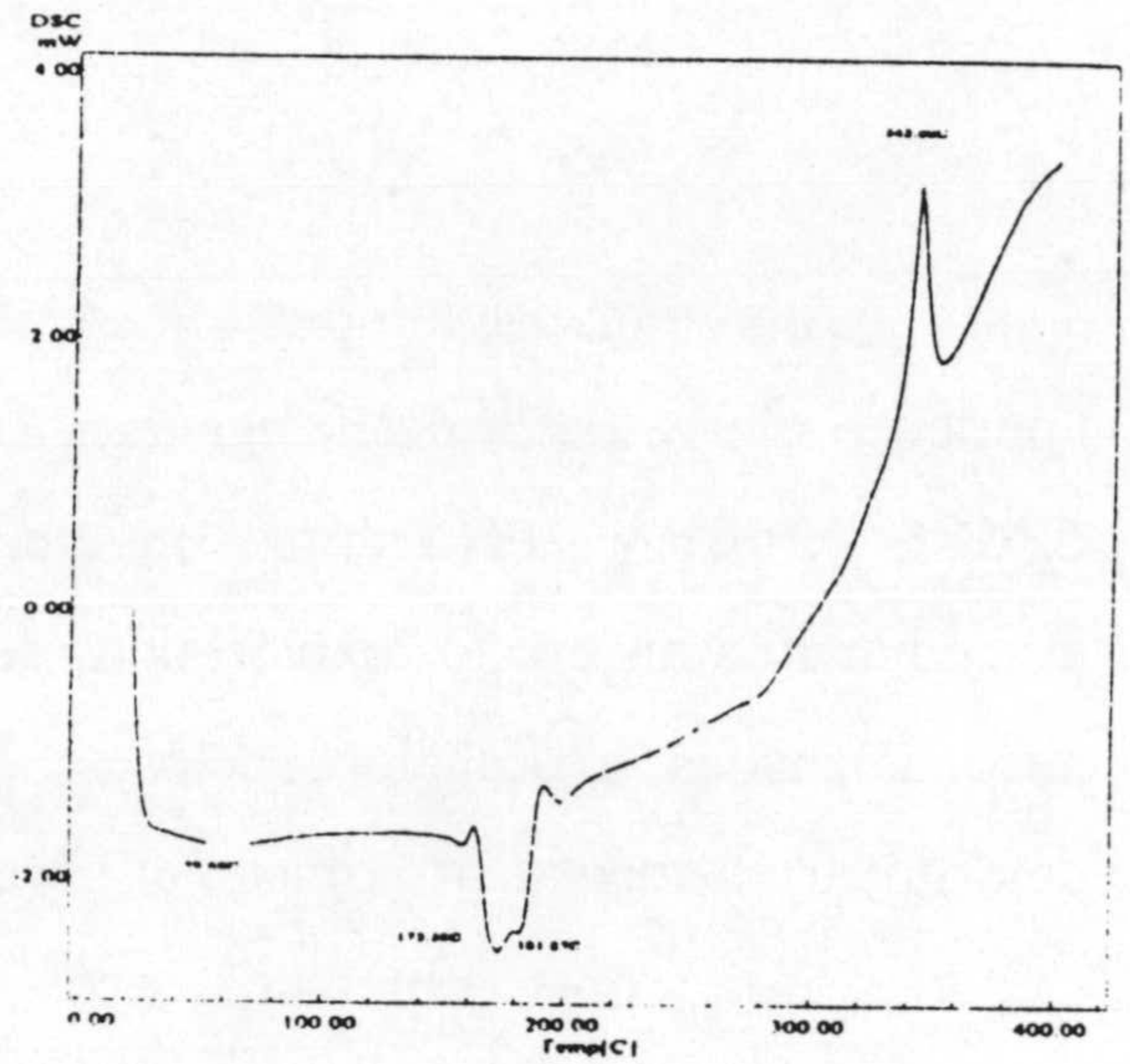
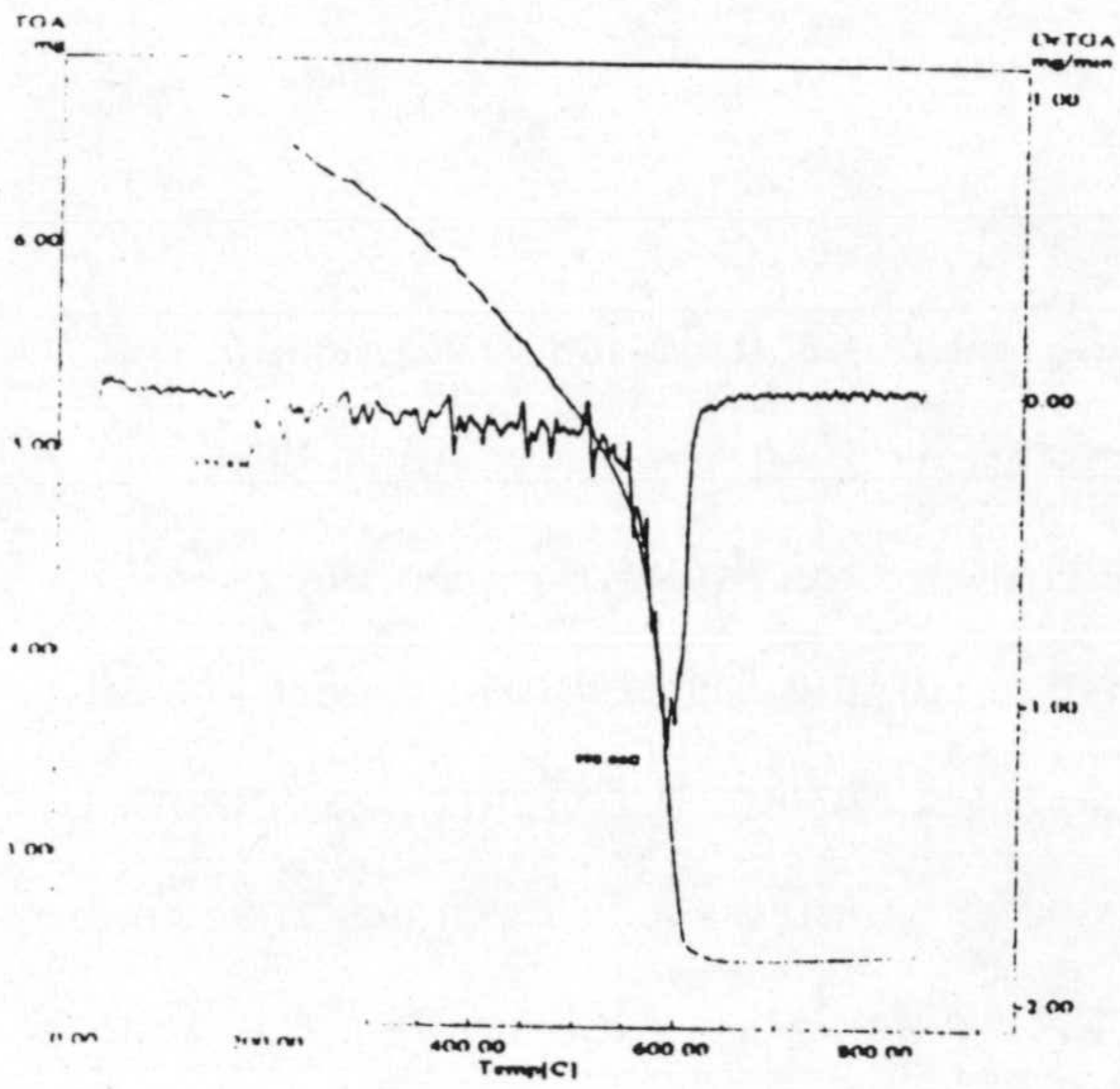


Fig. 7.3 Diagramas TG/DTG de 5PtCl

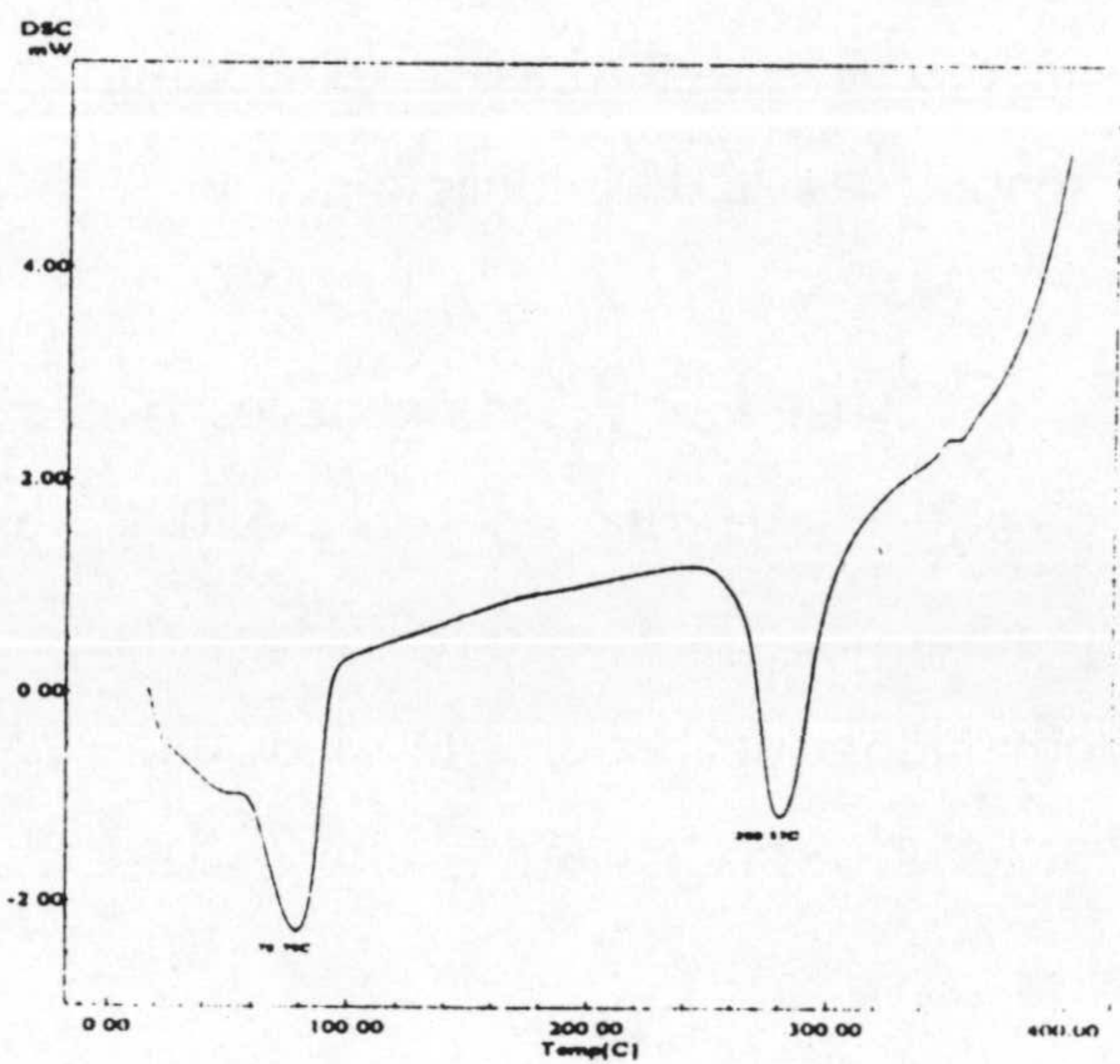
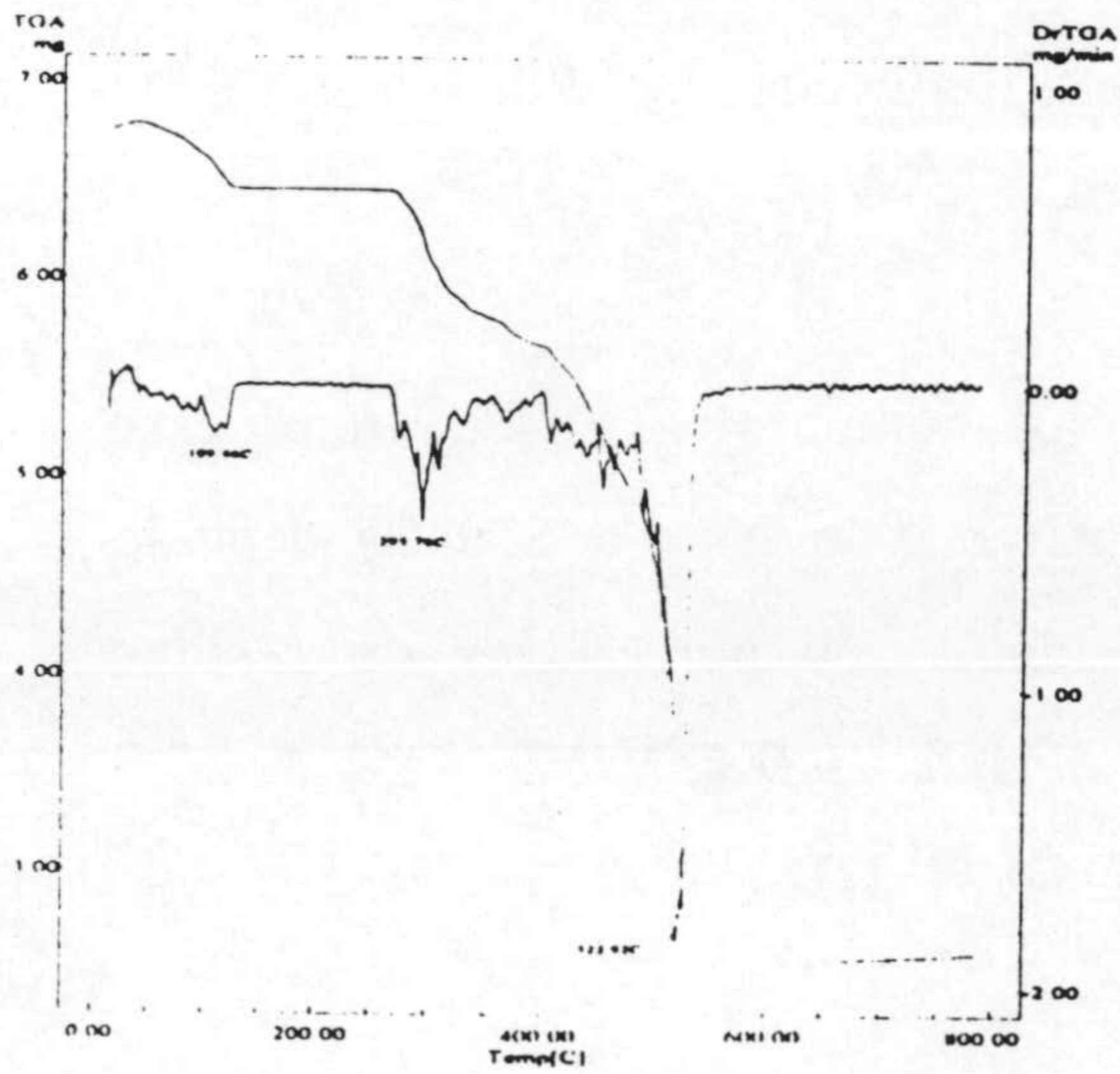


Fig 7.4 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PtCl

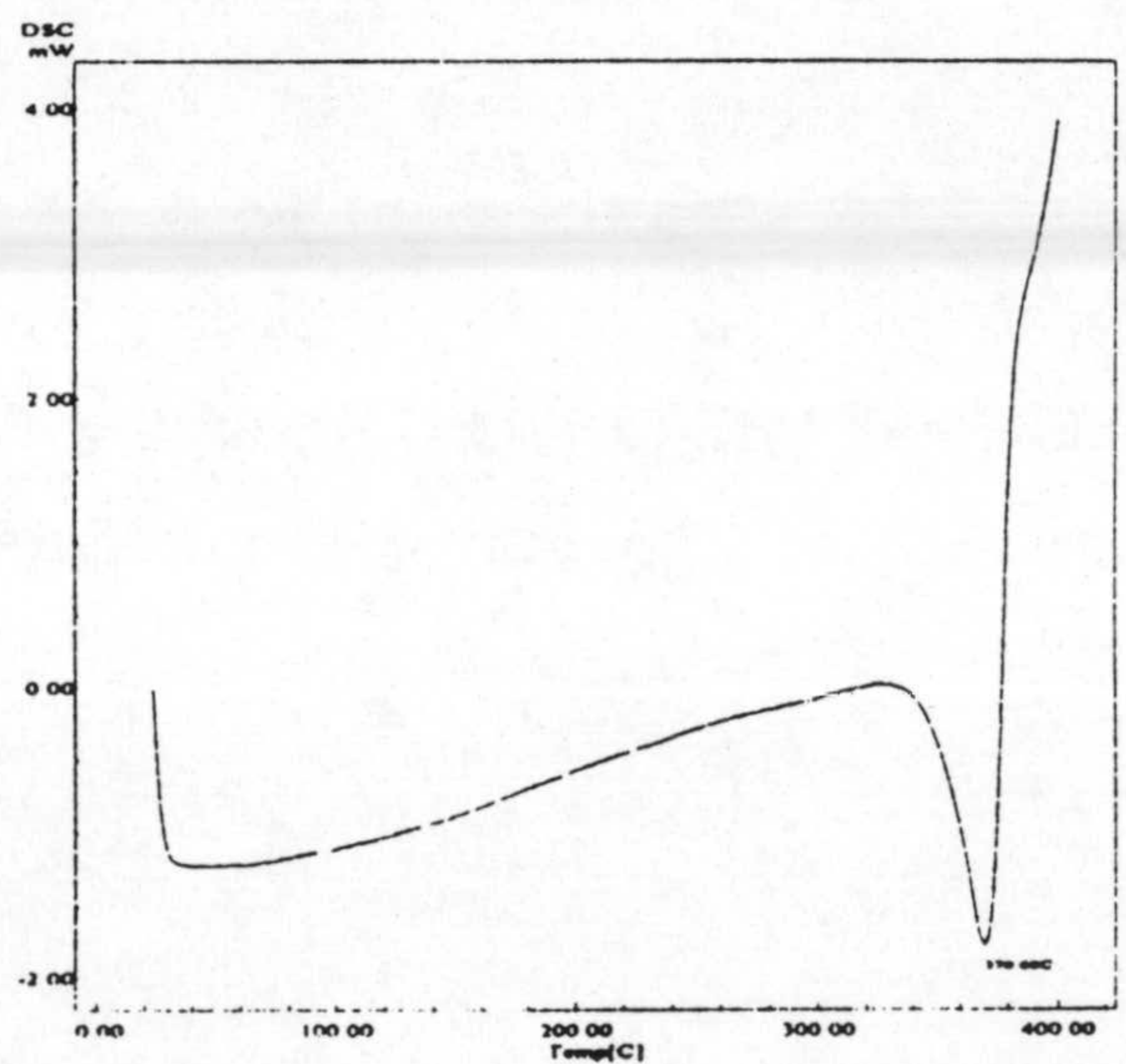
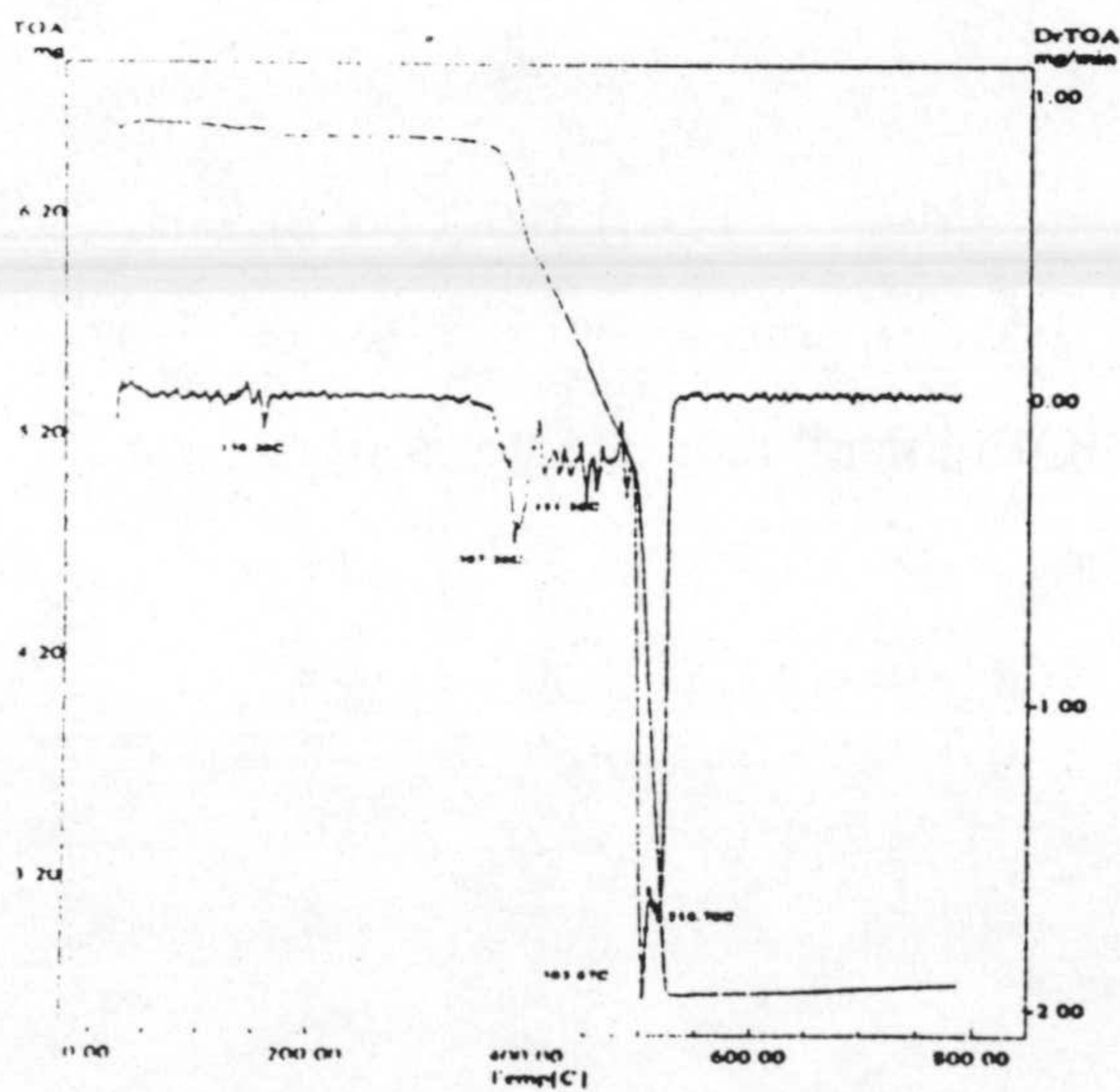


Fig 7.5 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PtNH<sub>3</sub>



La descomposición pirolítica esta precedida, en el caso de los compuestos que contienen cloro, de la deshalogenación, que se manifiesta en los diagramas DSC de **5PdCl**, **7PdCl** y **7PtCl** como un efecto endotérmico intenso alrededor de 300°C precediendo a los efectos exotérmicos de la pirólisis. Aunque los efectos de pérdida de peso asignados a deshalogenación y pirólisis se encuentran próximos, es posible determinar en forma aproximada el porcentaje de peso asociado a la deshalogenación, siendo los valores obtenidos próximos a los calculados teóricamente. Este comportamiento ha sido observado en otros compuestos **PdL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** y **PtL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** con ligandos análogos (130). De la misma forma, el compuesto **7PtNH<sub>3</sub>** muestra también un efecto endotérmico a temperatura algo más alta (alrededor de 350°C) que debe atribuirse a la desaminación.

Una vez deshalogenados ó desaminados, los compuestos sufren un proceso pirolítico que finaliza sobre 550°C (excepto **5PtCl** que lo hace a 650°C) dejando platino metálico u óxido de paladio como residuo. Los porcentajes de residuo obtenidos son (valores teóricos entre paréntesis): **5PdCl**, 28,9 (27,2)%; **7PdCl**, 25,8 (27,2)%; **5PtCl**, 36,6 (34,1)%; **7PtCl**, 37,4 (34,1)%; **7PtNH<sub>3</sub>**, 40,6 (39,2)%.

### 7.2.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de los complejos de Pd(II) y Pt(II) del tipo MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub> aparecen recogidos en las figuras 7.6 a 7.10. Los espectros infrarrojos de los complejos [ML<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (M= Pd; Pt, L=5HtpO, 7HtpO) indican claramente la presencia del derivado triazolopirimidínico en forma molecular.



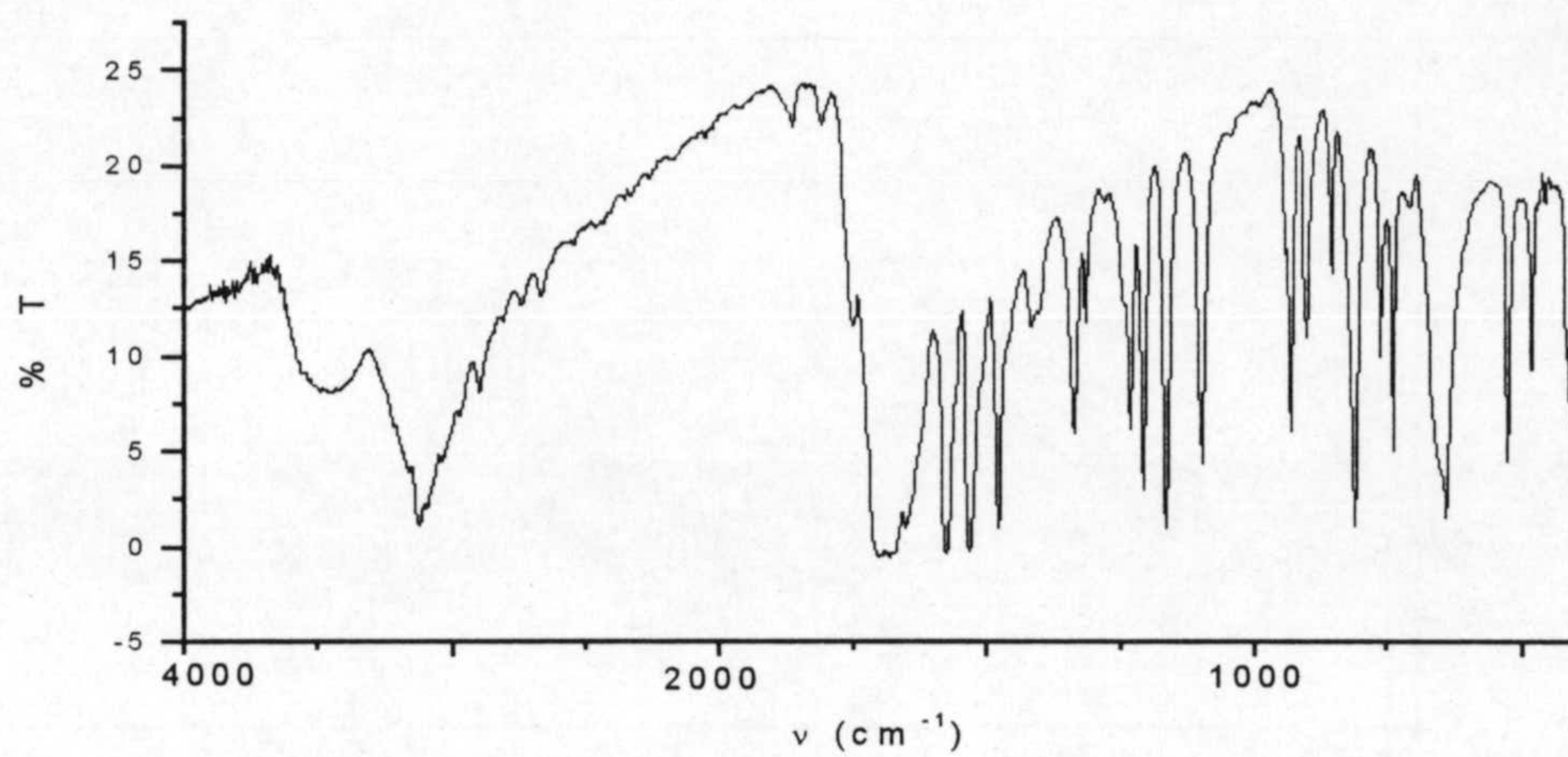


Fig. 7.6 Espectro IR de **5PdCl**

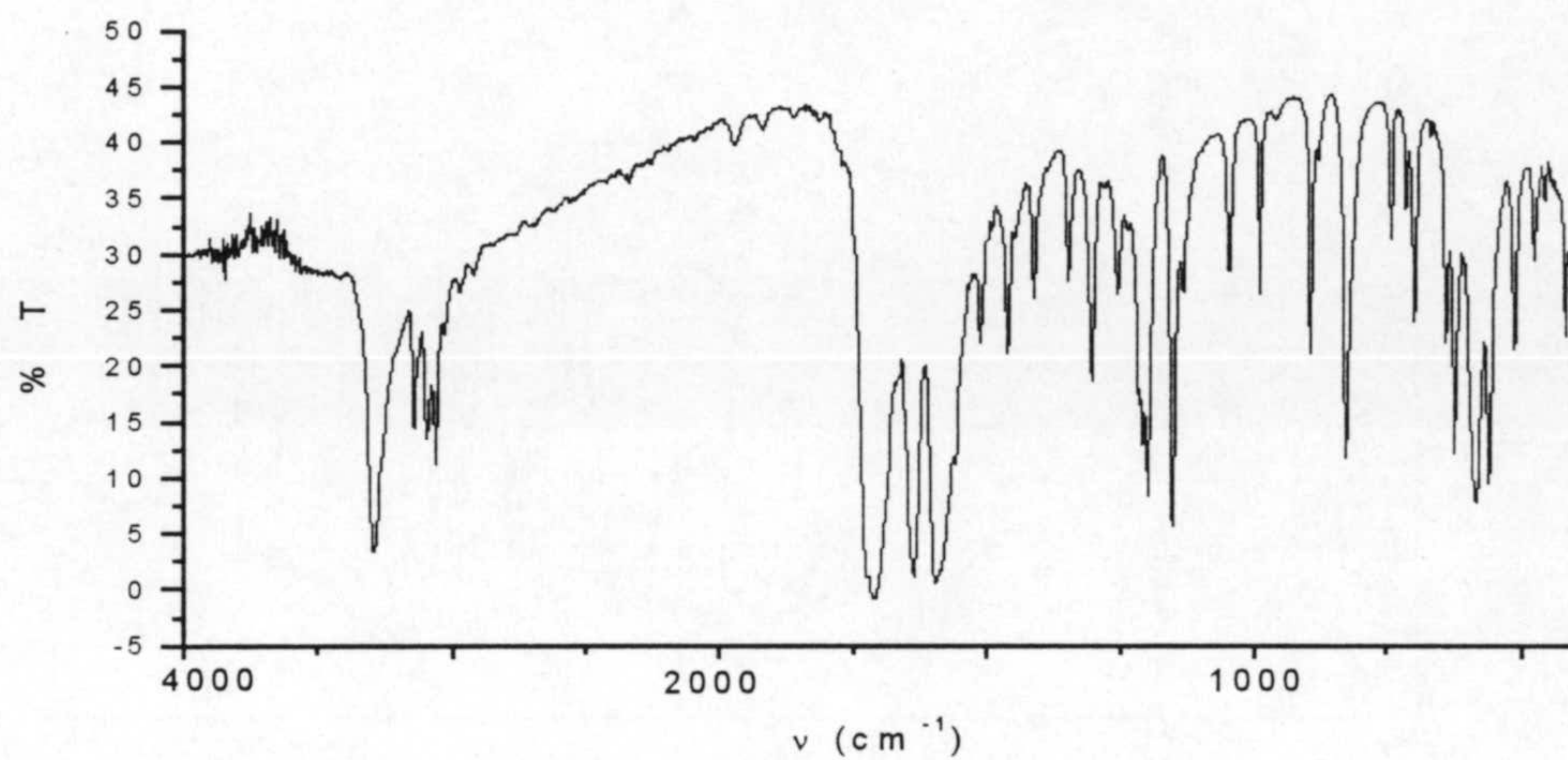


Fig. 7.7 Espectro IR de **7PdCl**

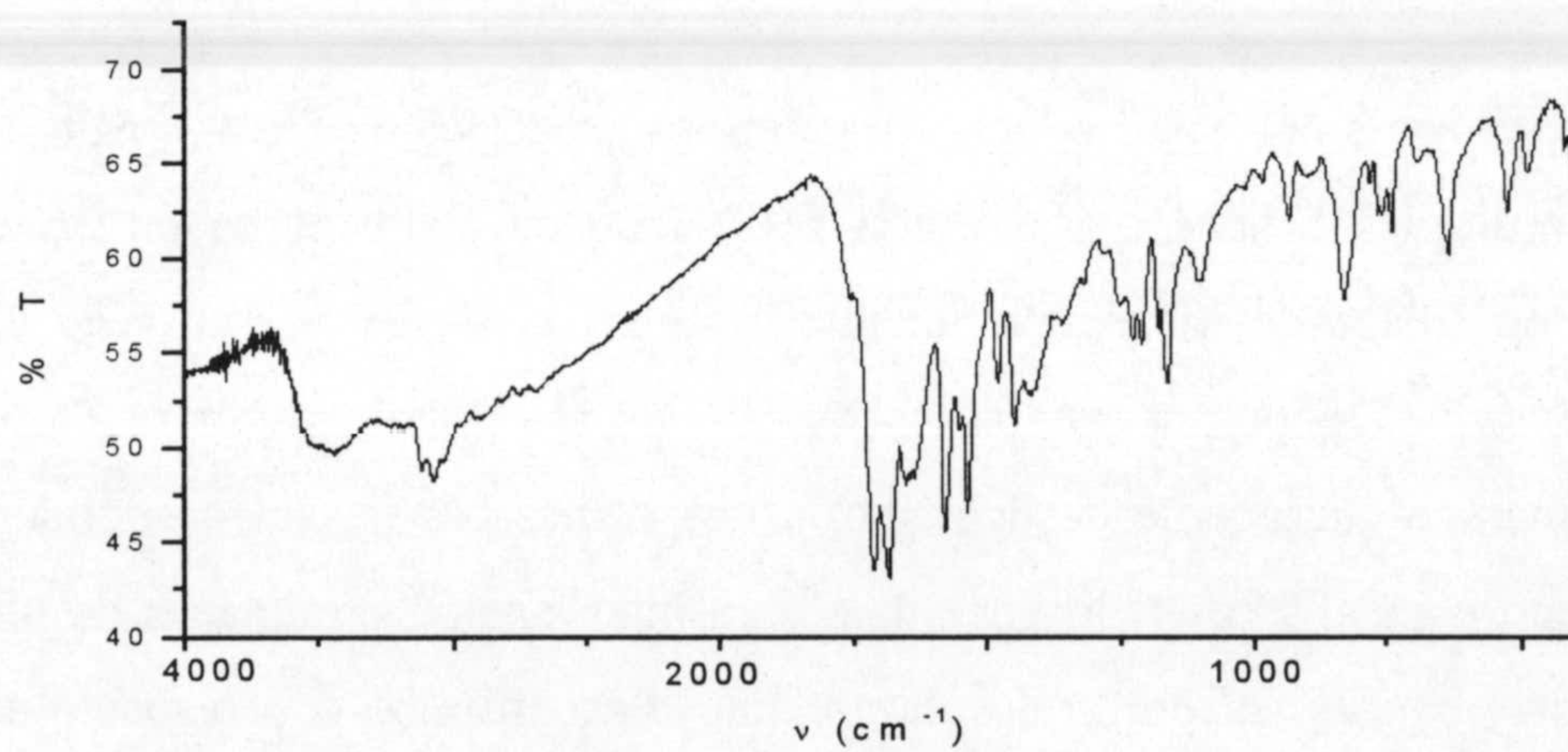


Fig. 7.8 Espectro IR de **5PtCl**



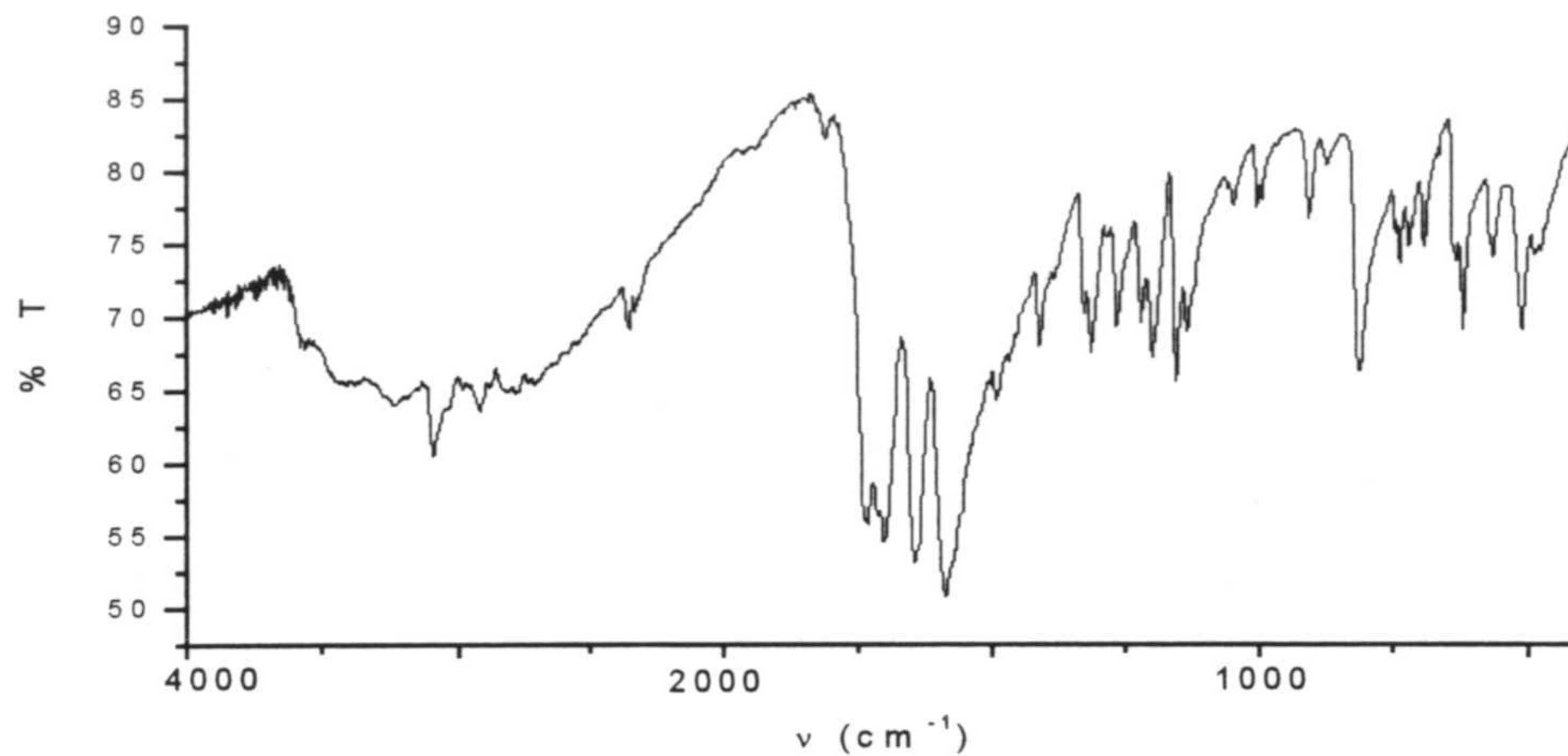


Fig. 7.9 Espectro IR de **7PtCl**

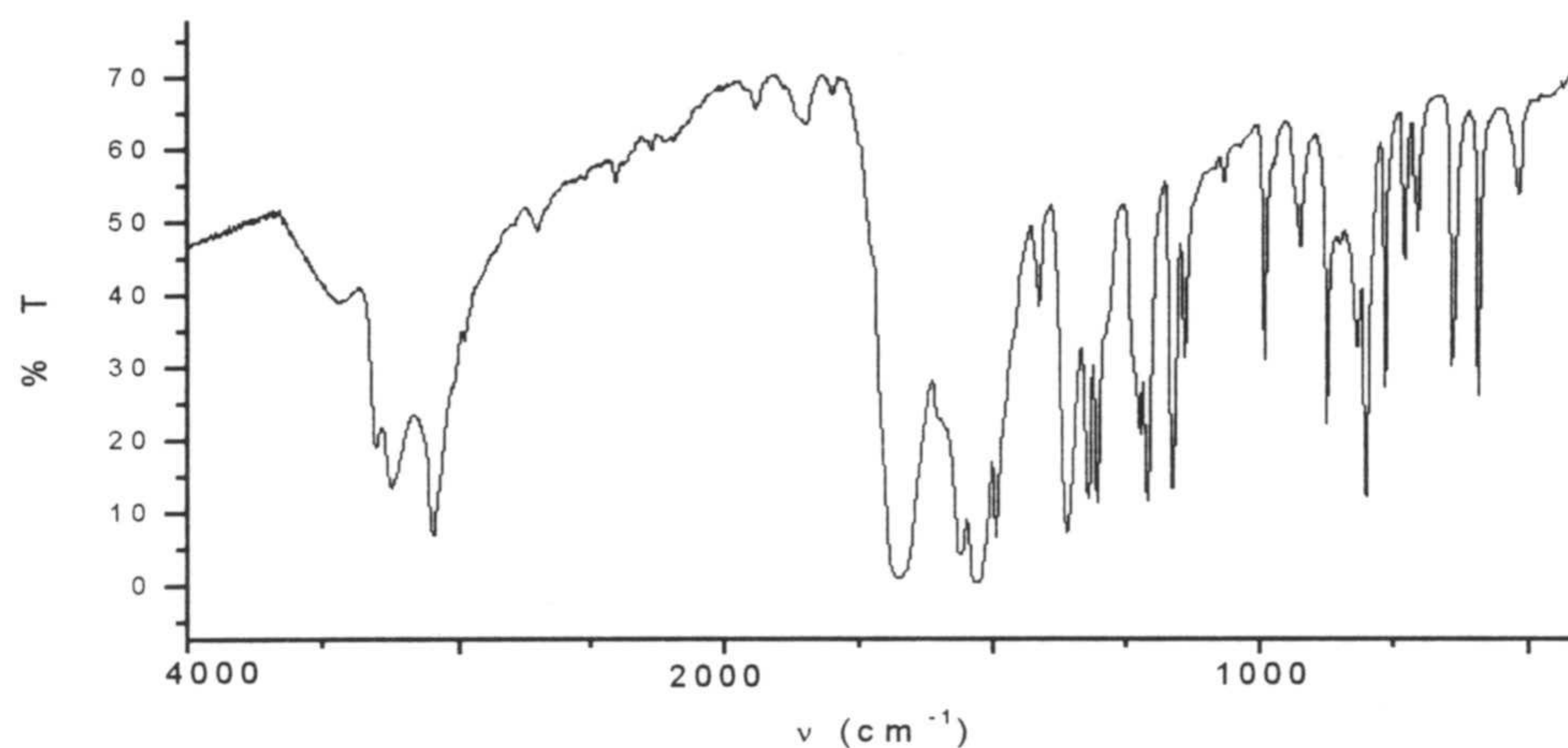


Fig. 7.10 Espectro IR de **7PtNH<sub>3</sub>**

La presencia del N4-H se manifiesta en los espectros de **5PdCl**, **5PtCl** y **7PtCl** como las múltiples bandas en la región  $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  típicas de un protón ácido asociado por enlace de hidrógeno mientras que en el de **7PdCl** aparece una única banda intensa a  $3295\text{ cm}^{-1}$  que indica que el N4-H está sin asociar. La vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  aparece claramente desdoblada en dos o más bandas (el desdoblamiento es más pequeño para el **7PdCl**) lo que sugiere su intervención en enlaces de hidrógeno. Además estas bandas sufren un desplazamiento hipsocrómico con respecto al ligando libre, lo cual suele ocurrir cuando se coordinan iones metálicos a heterociclos con átomos de oxígeno exocíclicos (52). La presencia de agua en **5PtCl** y **7PtCl** se



muestra como bandas anchas en la región por encima de  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, el espectro de  $7\text{PtNH}_3$  indica la actuación como anión del ligando con la banda debida a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a  $1678\text{ cm}^{-1}$ . Tres bandas que aparecen a  $3308$ ,  $3250$  y  $3096\text{ cm}^{-1}$  son asignables a  $\nu(\text{N-H})$  del amoníaco.

En las figuras 7.11 y 7.12 se recoge la región  $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  de los espectros infrarrojo de las muestras  $5\text{PdCl}$ ,  $7\text{PdCl}$ ,  $5\text{PtCl}$  y  $7\text{PtCl}$  dispersadas en polietileno. La vibración  $\nu(\text{Pt-Cl})$  se muestra en los dos últimos como una banda ancha con varios hombros a  $338$  ( $5\text{PtCl}$ ) o  $335\text{ cm}^{-1}$  ( $7\text{PtCl}$ ). Por lo que respecto a la vibración  $\nu(\text{Pd-Cl})$ , su asignación es menos clara, pudiendo ser la responsable de la banda aguda a  $342$  ( $5\text{PtCl}$ ) ó  $348$  ( $7\text{PdCl}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

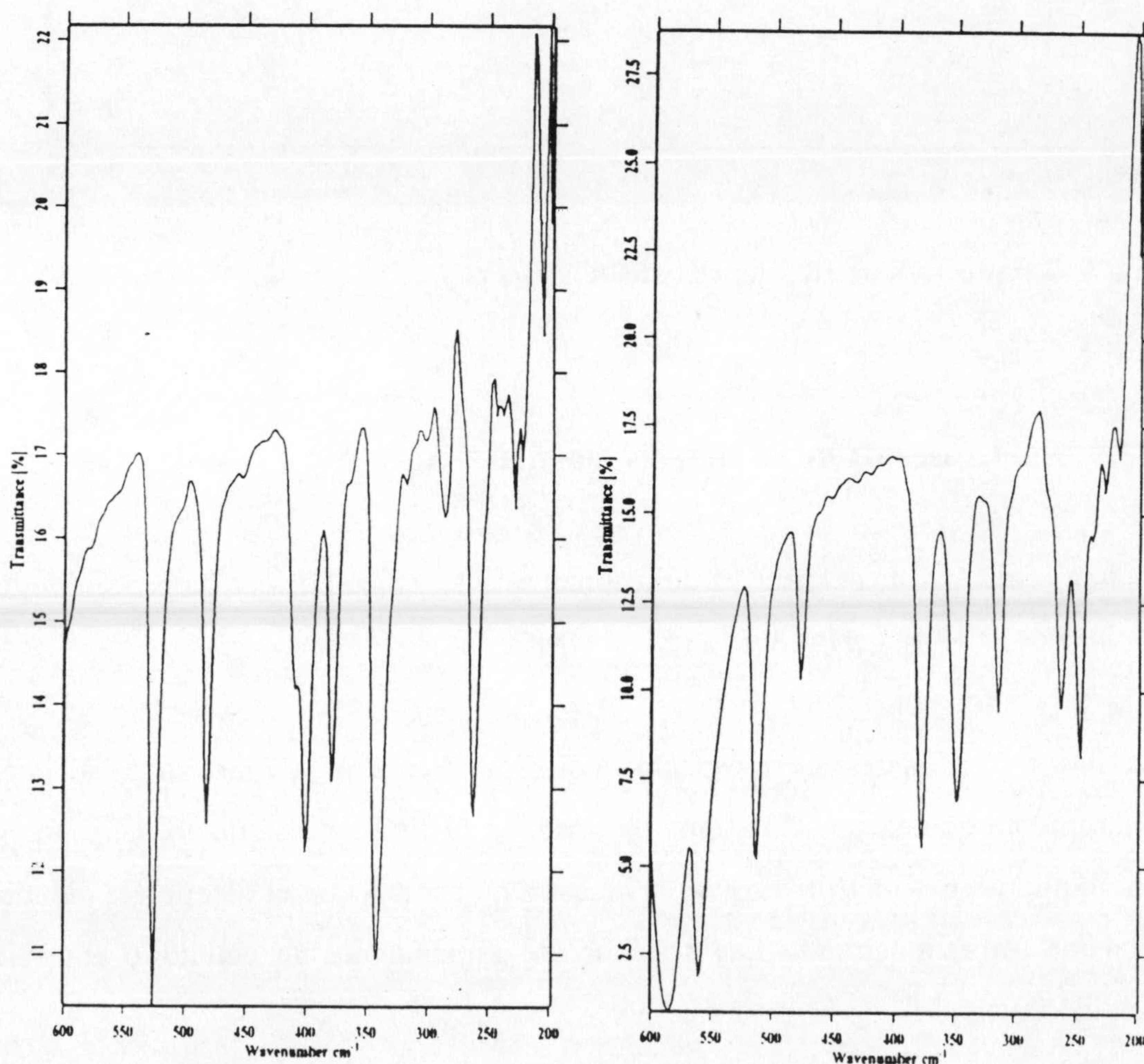


Fig 7.11 Espectros de IR lejano de  $5\text{PdCl}$  y  $7\text{PdCl}$



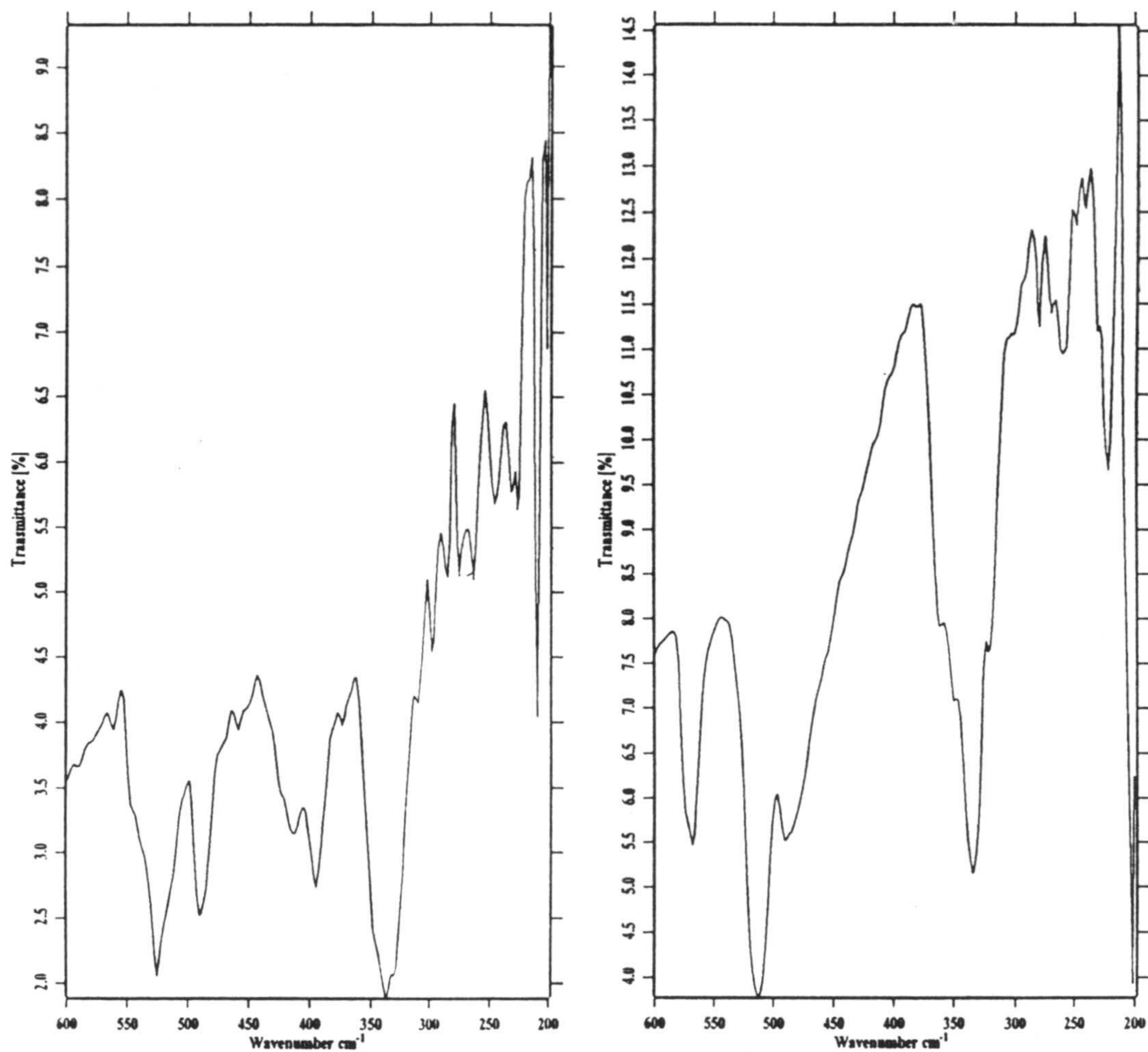


Fig 7.12 Espectros de IR lejano de **5PtCl** y **7PtCl**

### 7.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Se han registrado los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de los compuestos **5PdCl**, **7PdCl**, **5PtCl** y **7PtCl** en DMSO-d<sub>6</sub>.

La figura 7.13 muestra el espectro correspondiente a la muestra **5PdCl**. Se observa claramente que existen dos tipos de ligandos **5HtpO** en disolución. El espectro registrado un minuto después de disolver la muestra no cambia con el tiempo (es idéntico al cabo de una hora) mostrando que se establece rápidamente un equilibrio entre las especies en disolución.



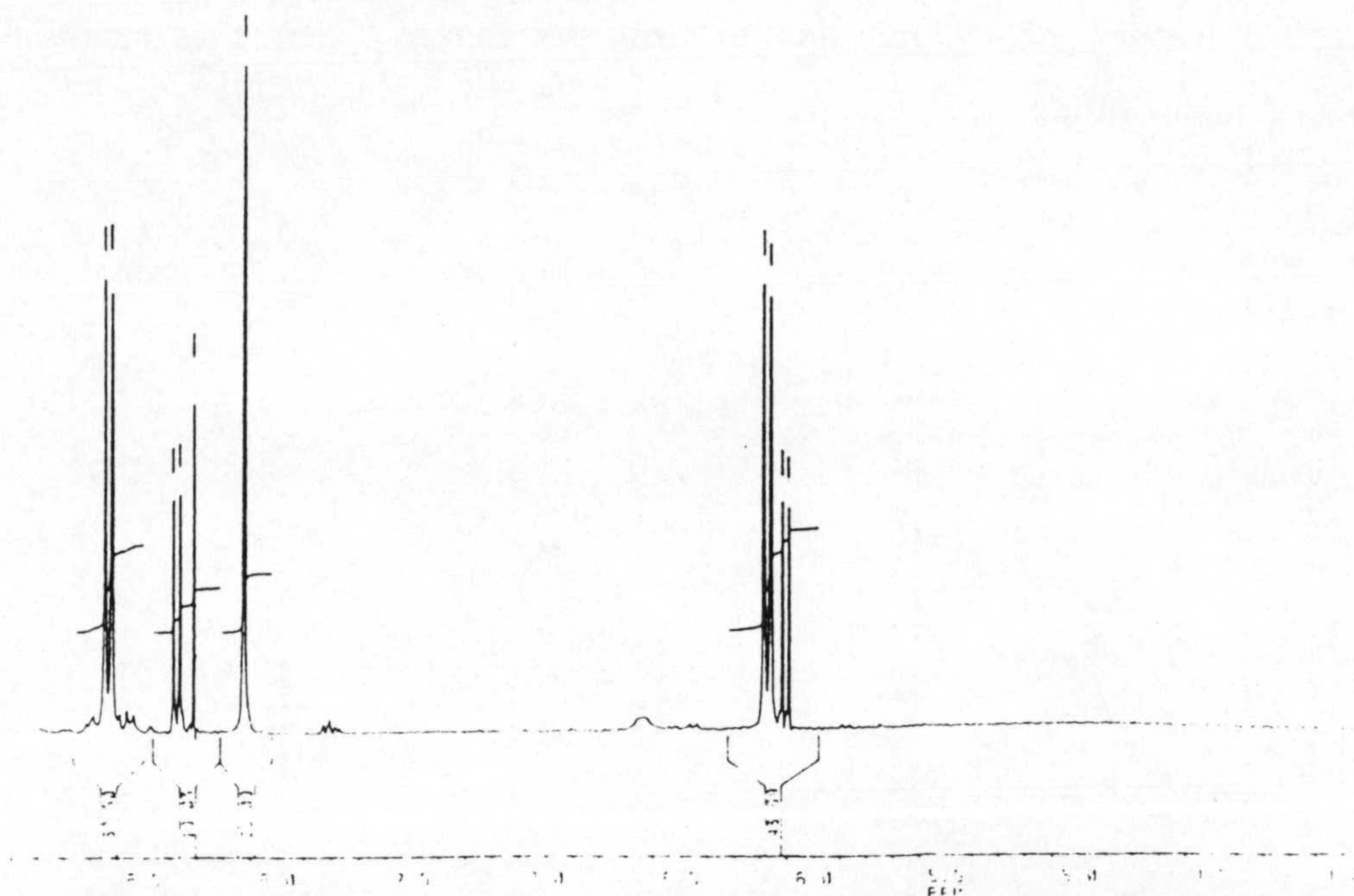


Fig. 7.13 Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de **5PdCl**

Una serie de señales del espectro es idéntica a las del ligando libre, mostrando que este es una de las especies presentes en el equilibrio (ver tabla 3.1) mientras que la otra serie debe corresponder a una especie en la que el ligando 5HtpO se encuentra unido al átomo metálico; las señales correspondientes aparecen a 6,11 (H6, doblete), 8,32 (H2, singlete) y 8,38 (H7, doblete) con  $J$  (H6-H7) = 7,6 Hz. Resulta reseñable el hecho de que el protón del anillo de triazol se desplace a campo bajo mientras que los del anillo de pirimidina se desplacen a campo alto.

Suponiendo que enlace se establece a través del anillo de triazol (que parece lo más probable, N1 o N3), el desapantallamiento de H2 se debería a la donación  $\sigma$  N $\rightarrow$ Pd mientras que el apantallamiento de H6 y H7 se explicaría por la retrodonación Pd $\rightarrow$ 5HtpO que tendría lugar sobre un orbital  $\pi$  (podría ser el LUMO) más deslocalizado.

Por el contrario, el espectro del **7PdCl** (figura 7.14) muestra una especie mayoritaria que no es otra que el 7HtpO libre, mostrando que el compuesto inicial se descompone casi por completo al disolverse en DMSO. Además del ligando libre, se



observan muchas señales muy débiles correspondientes a pequeñas cantidades de otras especies minoritarias.

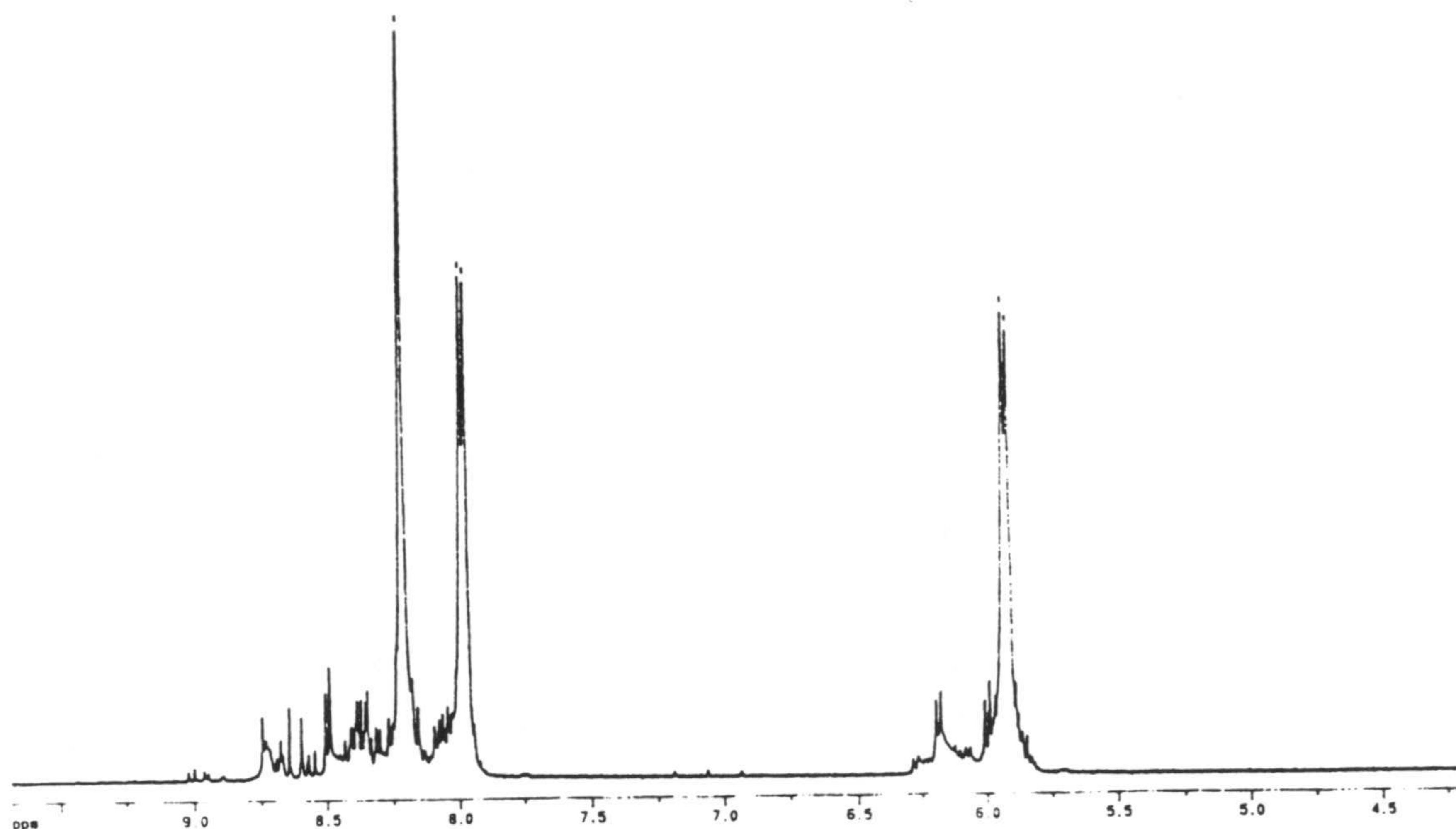


Fig. 7.14 Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de  $7\text{PtCl}$

Por último las figuras 7.15 y 7.16 muestran los espectros correspondientes a las disoluciones de  $5\text{PtCl}$  y  $7\text{PtCl}$ , respectivamente, registrados inmediatamente después de disolver las muestras. En ambos casos, aparece una especie claramente mayoritaria, que no es el ligando libre y que dada la lentitud de la cinética de las reacciones de sustitución con Pt(II) sería la especie inicial *cis*- $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$ . Además de esta especie, se observan señales débiles de otras especies minoritarias.

Las señales de la especie mayoritaria para el  $5\text{PtCl}$  son: 6.52 (H6, doblete), 8.64 (H2, singlete) y 8.81 ppm (H7, doblete) con  $J(\text{H6-H7}) = 7.4\text{Hz}$ . Para el  $7\text{PtCl}$  son 6.10 (H6, doblete), 8.08 (H5, doblete) y 8.56 ppm (H2, singlete) con  $J(\text{H5-H6}) = 7.6\text{ Hz}$ . Si comparamos con los respectivos ligandos libres, observamos que todas las señales se desapantallan, la que más el H2, lo cual es coherente con los datos de difracción de rayos X de  $7\text{PtCl}$  (ver apartado 7.2.4) que muestran coordinación a través de N3.



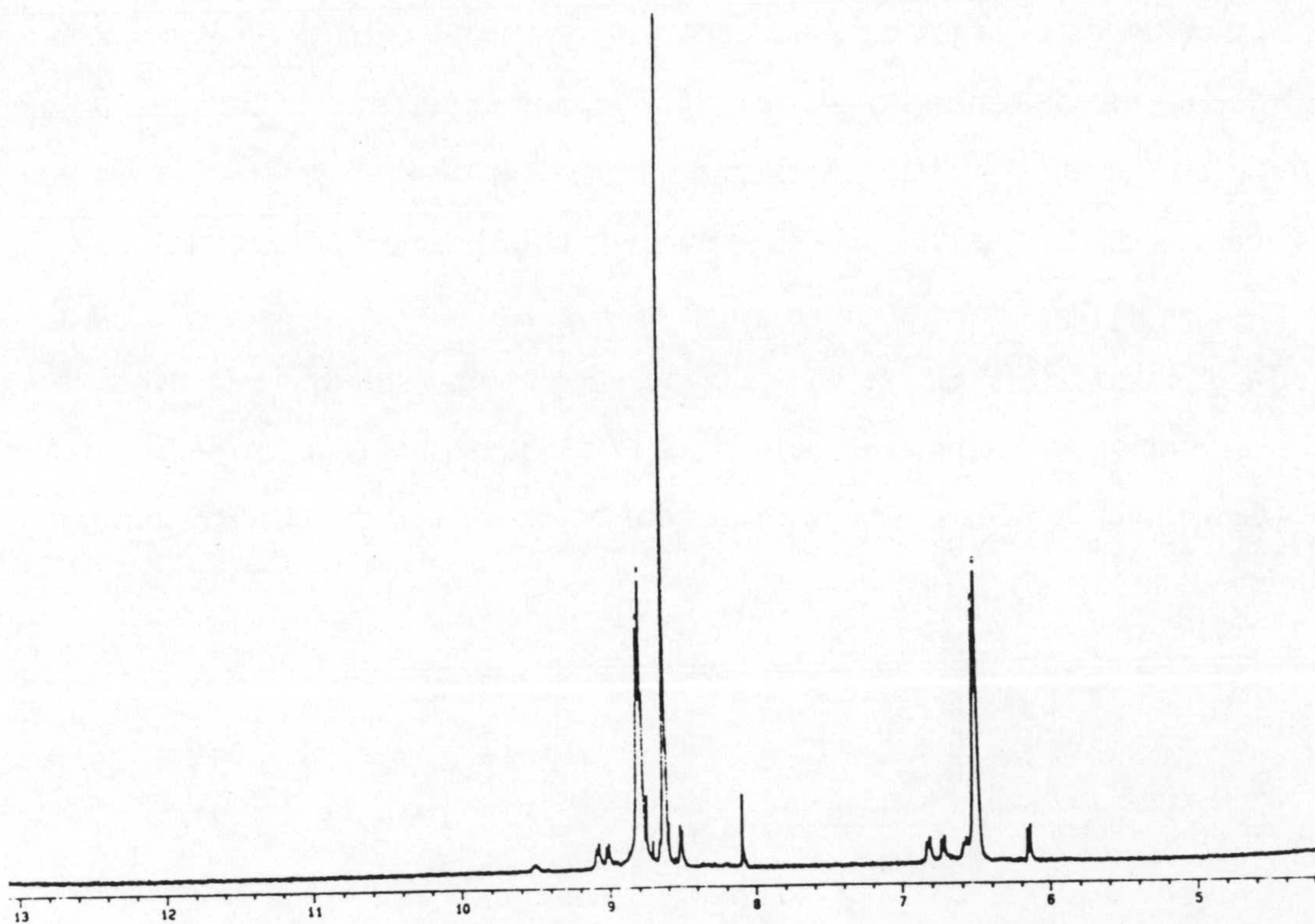


Fig. 7.15 Espectro 1H-RMN de 5PtCl

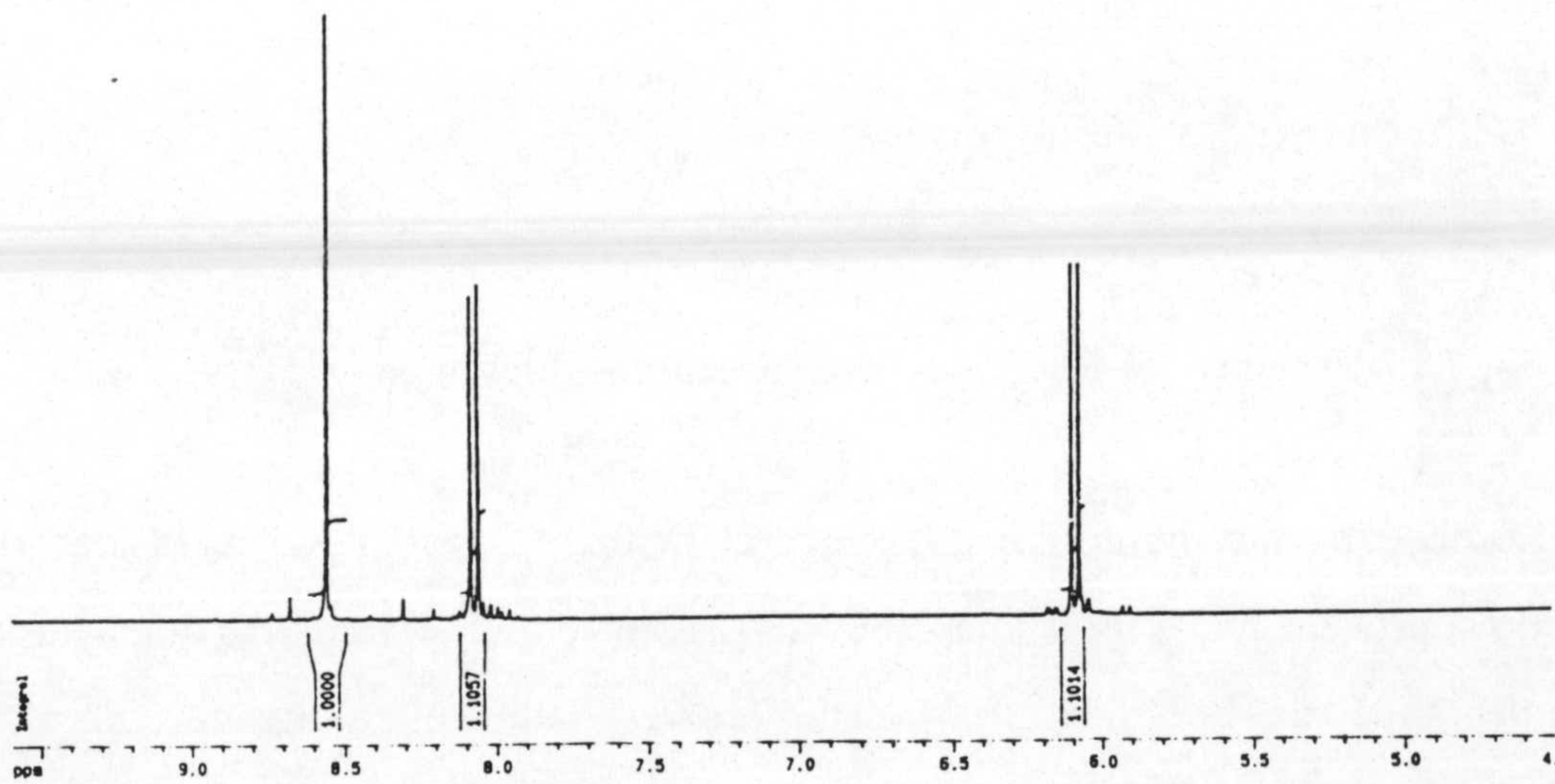


Fig. 7.16 Espectro 1H-RMN de 7PtCl



Sí aceptamos el argumento indicado anteriormente para el  $5PtCl$ , habría que suponer que la retrodonación  $Pd \rightarrow L$  es mucho menos importante en los dos complejos de platino, lo que quizá pudiera justificarse por razones de tipo geométrico (es posible que los ligandos en *cis* se mantengan en el plano de coordinación del metal).

En el caso del  $7PtCl$ , se ha realizado además un estudio de la evolución del espectro en función del tiempo. En la figura 7.17 se muestra el espectro inmediatamente después de disolver la muestra, transcurridas dos horas y transcurridas veinticuatro horas.

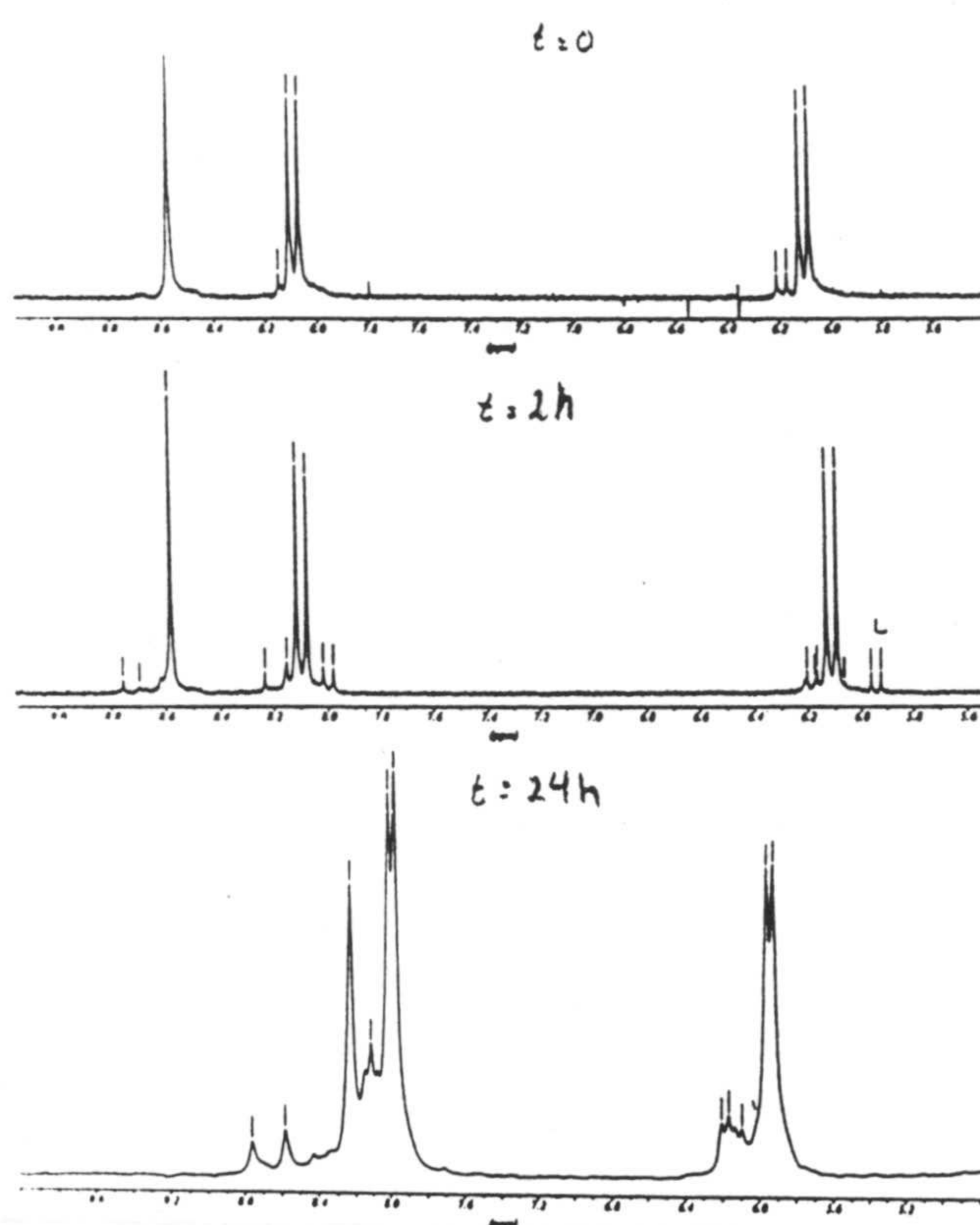


Fig 7.17 Espectro  $^1H$ -RMN de  $7PtCl$  a tiempos diferentes

Se observa que, conforme transcurre el tiempo, disminuye la intensidad de las señales de la especie inicial (presuntamente *cis*- $[PtCl_2(7HtpO)_2]$ ) mientras que aparecen y van aumentando de intensidad las señales correspondientes al ligando libre. Esto demuestra que el complejo inicial se va descomponiendo con el tiempo en disolución de DMSO. Además se observa en todos los espectros la presencia de una tercera especie siempre minoritaria que podría ser una paso intermedio en la descomposición.



#### 7.2.4 Descripción de la estructura molecular de 7PtCl

La figura 7.18 muestra la estructura molecular de este compuesto, según se ha determinado por difracción de rayos X. El átomo de platino se encuentra en un entorno plano cuadrado de dos iones cloro y dos ligandos 7HtpO unidos a través de N3 en una geometría *cis*. La disposición relativa de los ligandos es cabeza-cabeza, condicionada por una molécula de agua (O1W) que actúa como aceptor de dos enlaces de hidrógeno en los que grupos donores son los grupos N4-H de ambas moléculas de 7HtpO. La otra molécula de agua (O2W) ayuda también a estabilizar la estructura molecular actuando de puente entre O1w y uno de los átomos de cloro (ver distancias de los enlaces de hidrógeno en la tabla 7.1)

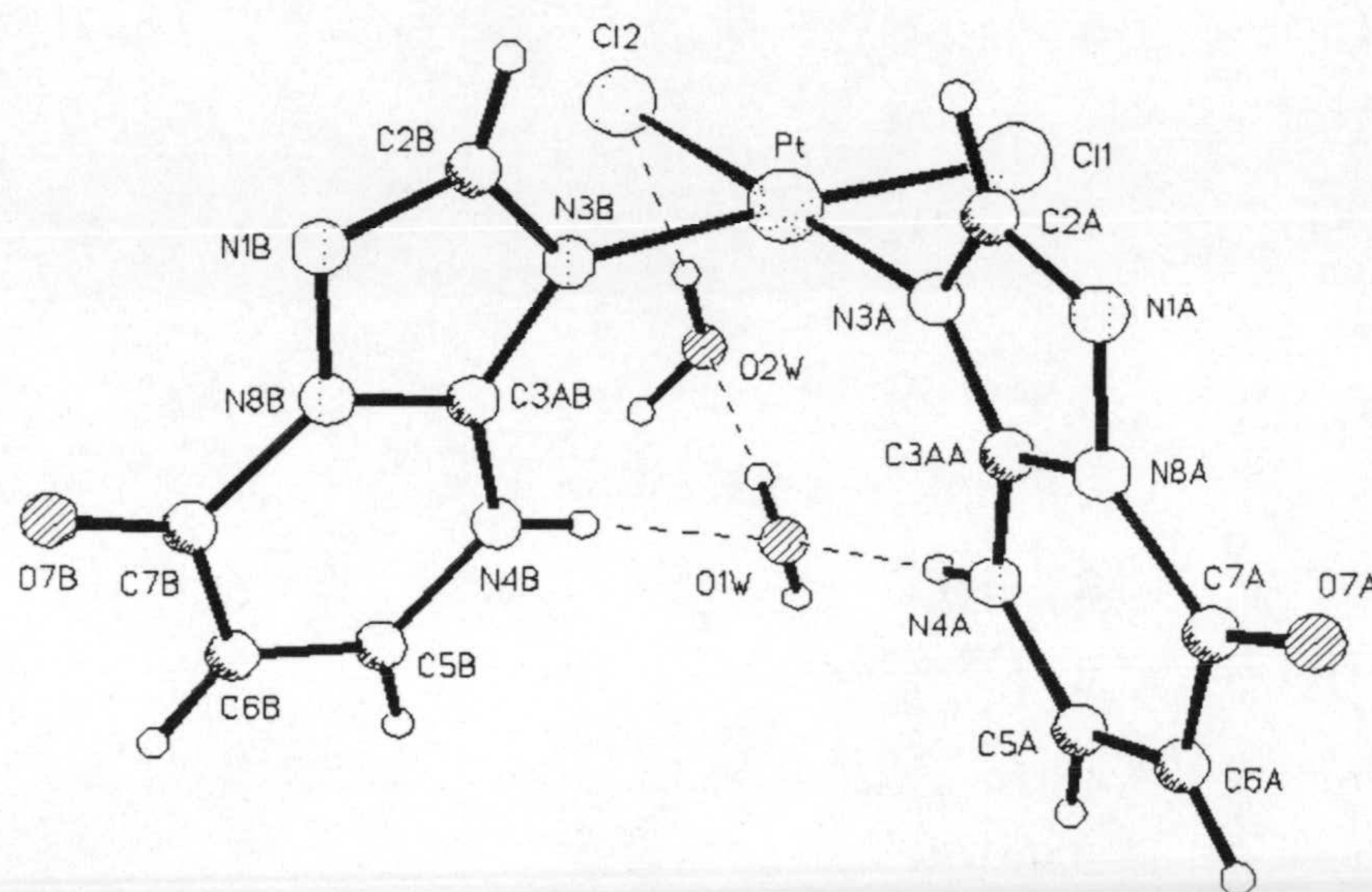


Fig 7.18 Estructura molecular de 7PtCl

La estructura molecular es completamente análoga a la que presenta el compuesto  $\text{cis-[PtCl}_2(\text{HmtpO})_2]$  (71). Existen en bibliografía, algunos compuestos análogos con bases púricas (131-134) aunque la conformación en los mismos es cabeza-cola. Las distancias y ángulos de enlace en la esfera de coordinación (tabla 7.1) en el 7PtCl son parecidas a las existentes en los compuestos incluidos en estas referencias



Tabla 7.1

Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlaces y enlaces de hidrogeno en el complejo **7PtCl**

Distancias	
Pt—N(3B)	2,008(6)
Pt—N(3A)	2,025(7)
Pt—Cl(2)	2,278(2)
Pt—Cl(1)	2,2981(18)
Ángulos	
N(3B)—Pt—N(3A)	88,0(3)
N(3B)—Pt—Cl(2)	88,36(19)
N(3A)—Pt—Cl(2)	175,18(19)
N(3B)—Pt—Cl(1)	177,21(19)
N(3A)—Pt—Cl(1)	91,70(19)
Cl(2)—Pt—Cl(1)	92,10(7)
Enlaces de hidrógeno	
N(4A)...O(1W)	2,808(10)
N(4B)...O(1W)	2,774(9)
O(1W)...O(2W)	2,811(12)
O(1W)...O(7B) (x+1/2, -y+1/2, z+1/2)	2,751(8)
O(2W)...Cl(2)	3,093(9)

### 7.3 COMPLEJOS DEL TIPO $M_2L_4$

Se incluyen en este grupo de compuestos, los denominados **5PdD**, **7PdD** y **7PtD**, en los cuales los ligandos actúan en forma aniónica y la relación metal : ligando es 1:2. Sólo disponemos de la estructura cristalina del compuesto **5PdD**, que resulta ser un dímero  $[Pd_2(5tpO)_4]$ , estructura que también se propone para los dos compuestos **7PdD** y **7PtD**.



### 7.3.1 Análisis térmico

Los diagramas TG/DTG y DSC de estos compuestos se muestran en las figuras 7.19 a 7.21. El compuesto **7PdD** tiene una molécula de agua por mol de dímero en su composición. Los efectos asociados en los diagramas TG y DSC son anchos y mal definidos indicando la naturaleza inespecífica del agua. Lo mismo ocurre con el compuesto **7PtD**, en el que además el contenido en agua es variable ya que la muestra absorbe o pierde agua con gran facilidad, de forma que el contenido en agua que muestran tanto el análisis elemental como los diagramas TG no es repetitivo. Por otra parte, el compuesto **5PdD** se deshidrata en un único efecto de pérdida de peso entre 70 y 140 °C, en el que se elimina el 9,2% de la muestra (valor teórico 8,7%) y que se corresponde con un efecto endotérmico bien definido con mínimo a 85°C y que integra por 49,5 kJ por mol de agua.

Los compuestos anhidros son muy estables y se queman en un intervalo relativamente estrecho de temperatura (entre 400 y 500°C). El residuo es PdO para el **5PdD** (30,6%, teórico 29,6%) y **7PdD** (29,9%, teórico 32,9%) y platino metálico para el **7PtD** (43,8%, teórico 42,0%%).

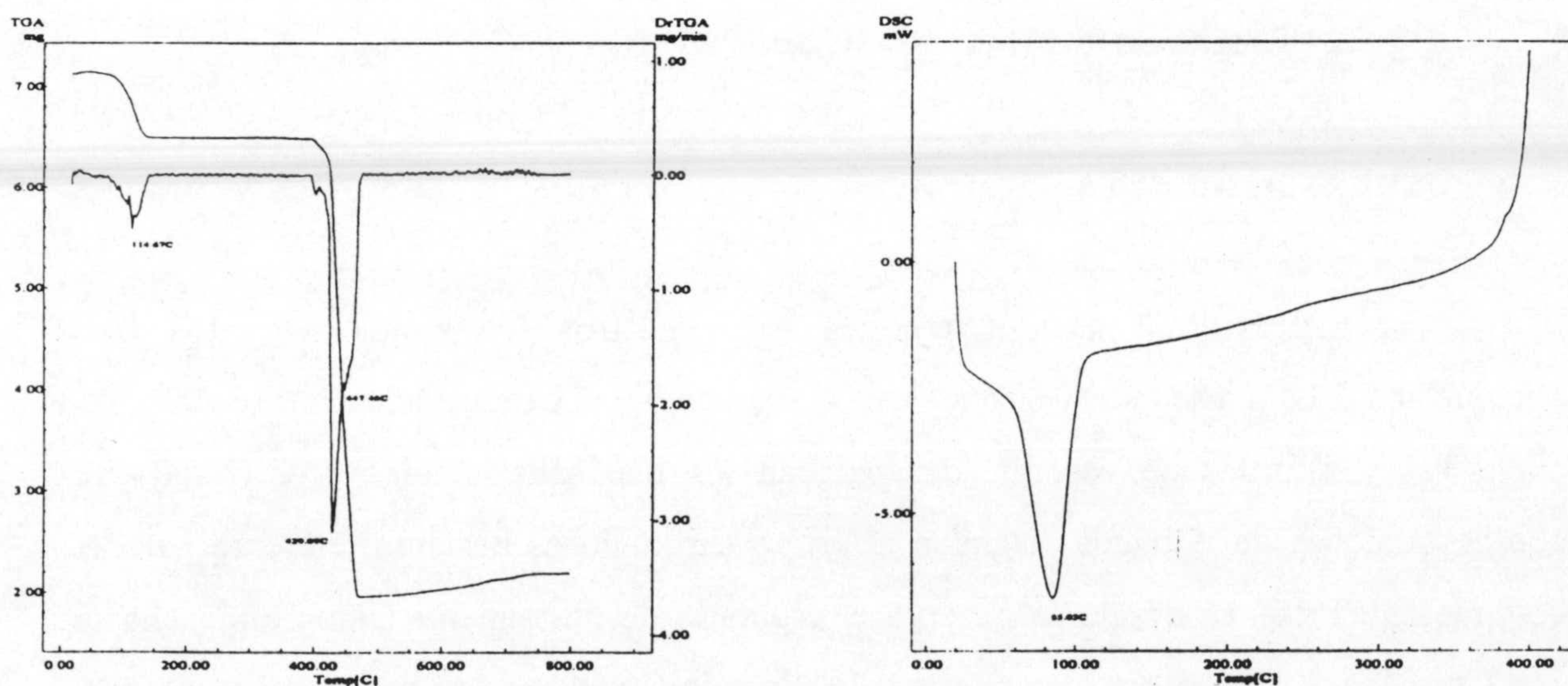


Fig 7.19 Diagramas TG/DTG y DSC de **5PdD**



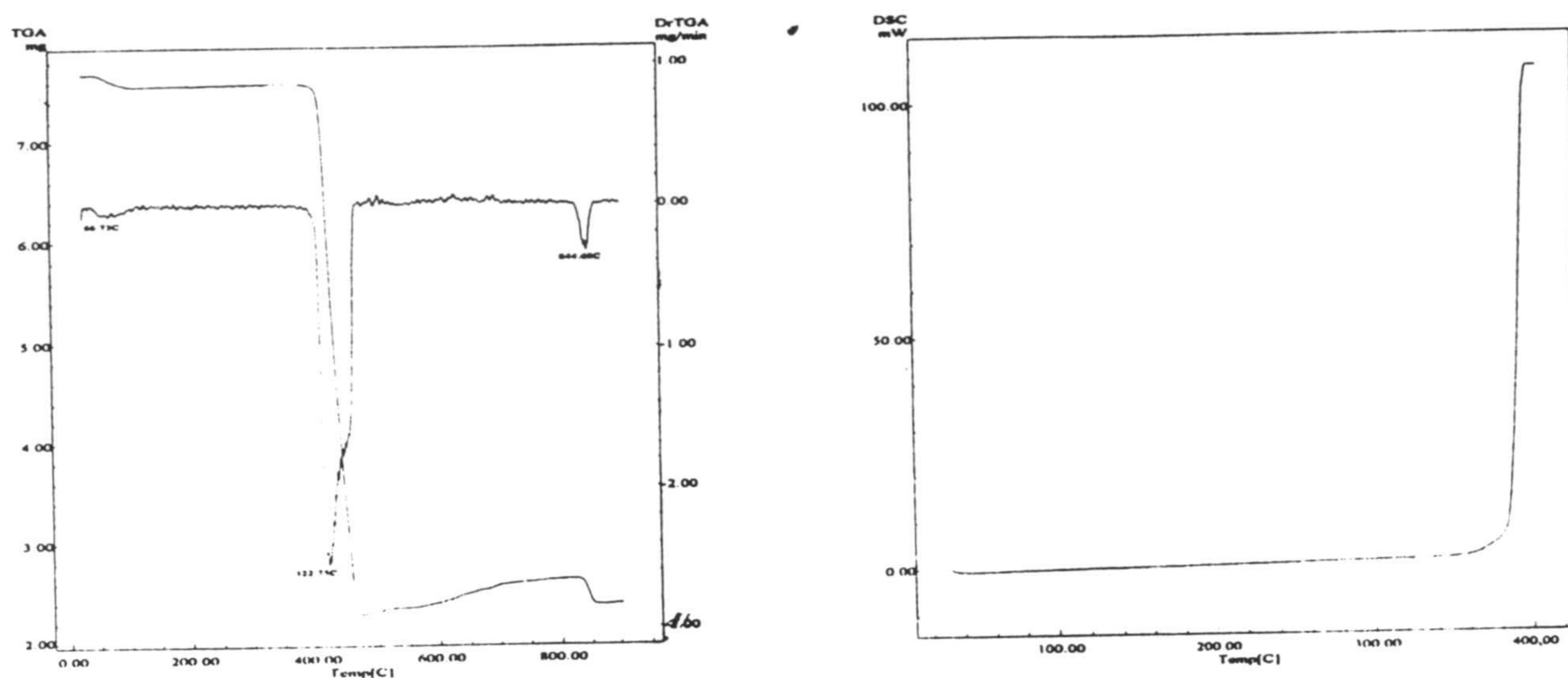


Fig 7.20 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PdD

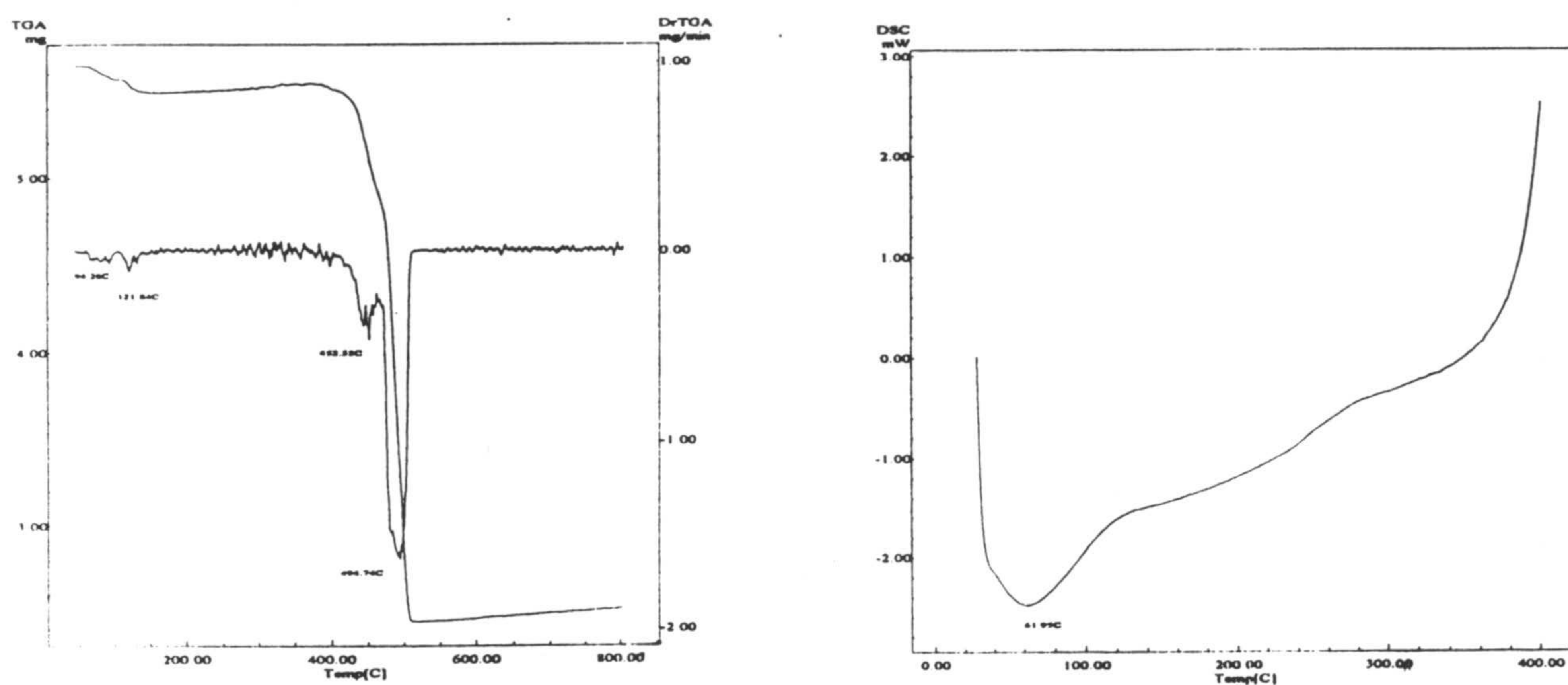


Fig 7.21 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PtD

### 7.3.2 Espectroscopía infrarroja

Las figuras 7.22 a 7.24 recogen los espectros infrarrojos de estos tres compuestos. El agua se muestra en los tres casos como una banda ancha sobre  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Tal y como cabe esperar, desaparecen las bandas asignadas a  $\nu$  (N-H). El comportamiento de la banda asignada al grupo carbonilo es bastante diferente para el compuesto **5PdD**, en donde se observa el esperado desplazamiento batocrómico hasta  $1647\text{ cm}^{-1}$ , que en los dos compuestos del ligando  $7\text{tpO}^-$ , en los que aparece a  $1684$



(7PdD) y  $1699\text{ cm}^{-1}$  (7PtD), valores que son bastante más altos de los que cabría esperar para la forma aniónica.

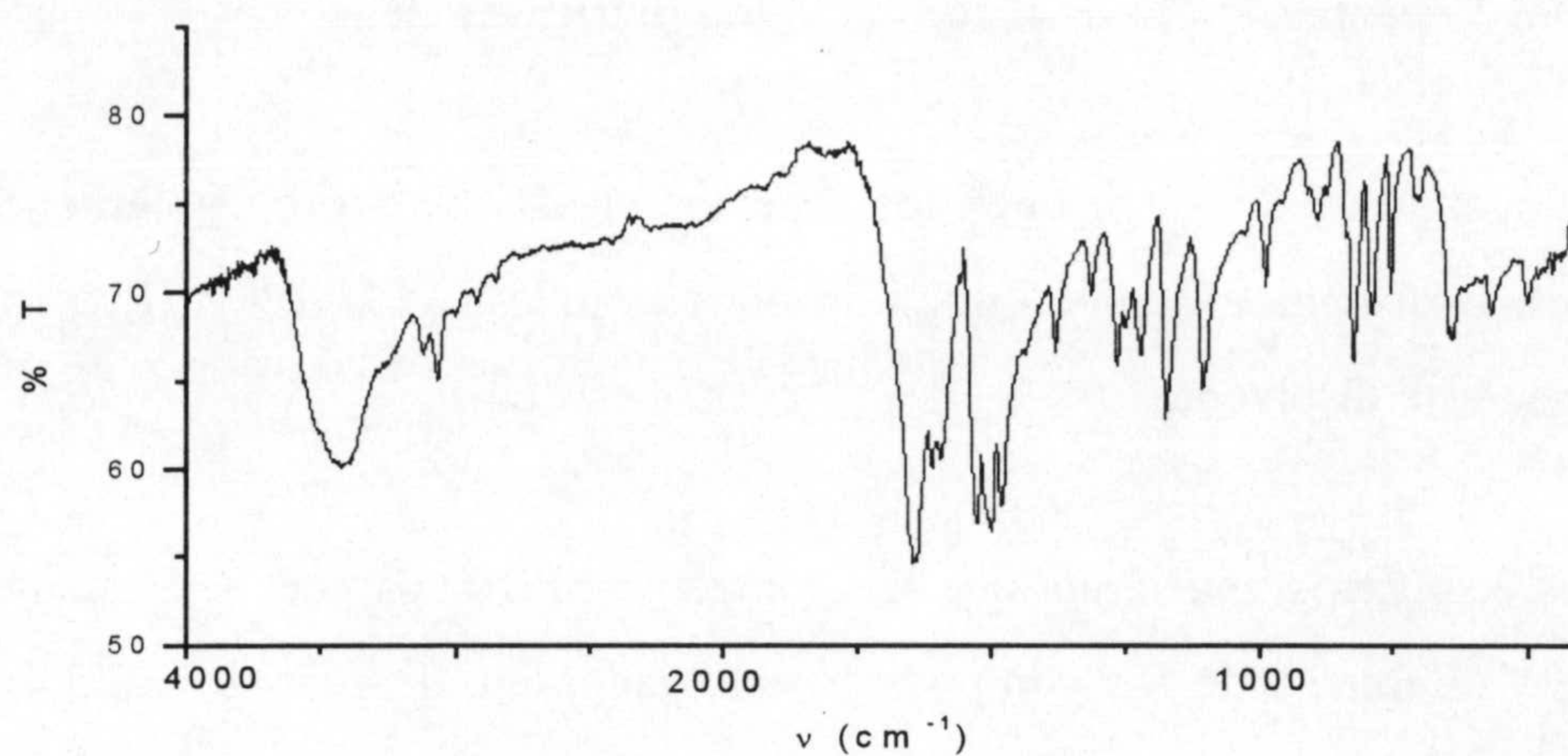


Fig 7.22 Espectro IR de 5PdD

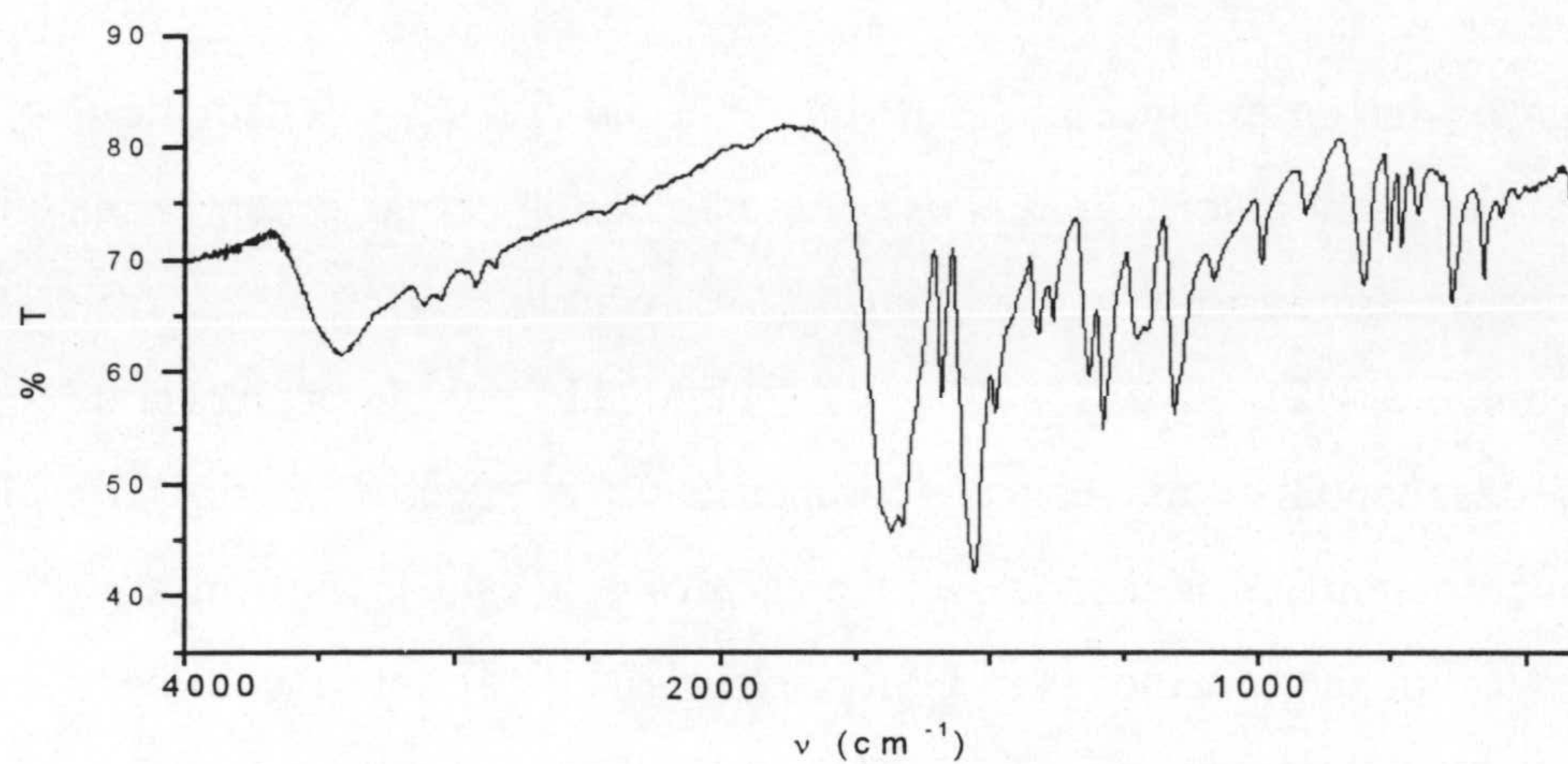


Fig. 7.23 Espectro IR de 7PdD

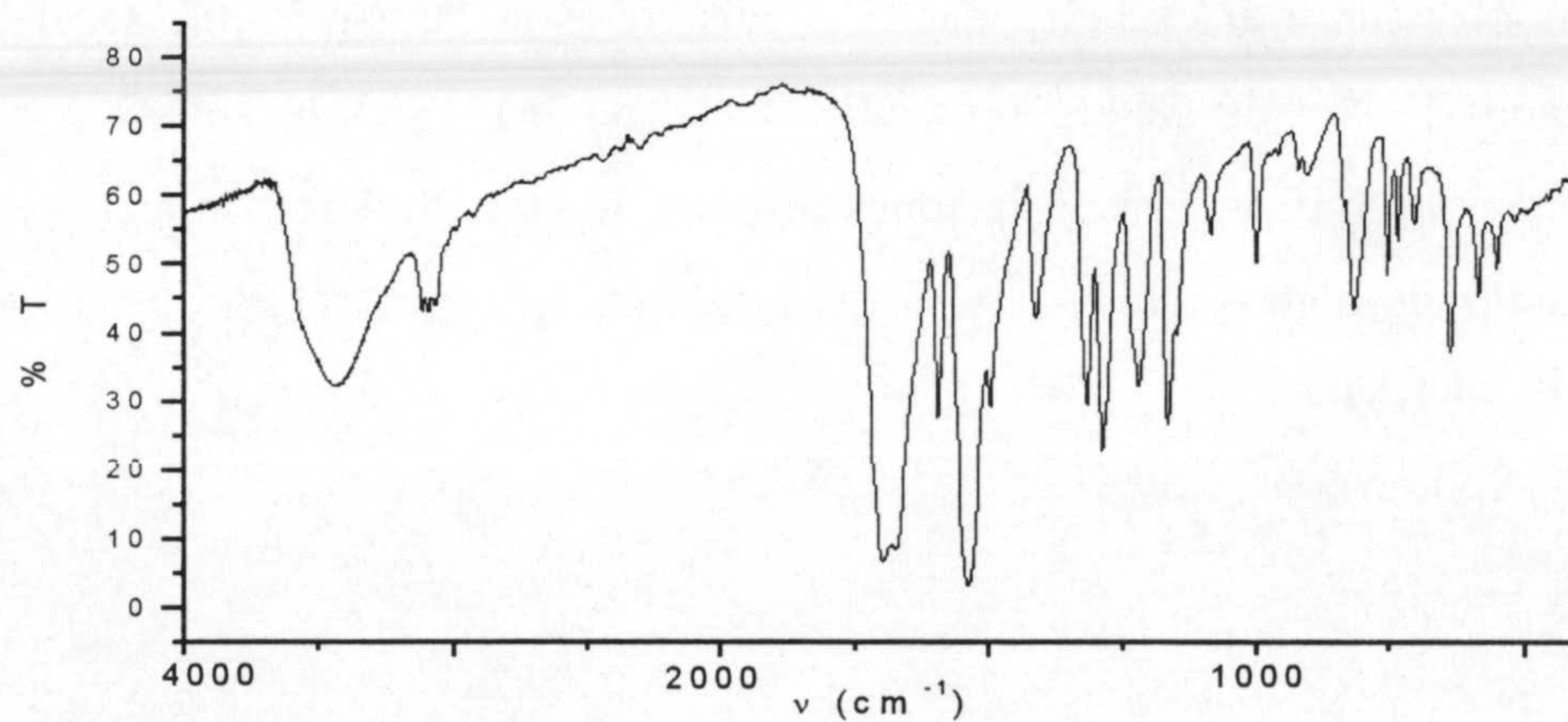


Fig 7.24 Espectro IR de 7PtD



### 7.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

En la figura 7.25 se recogen los espectros RMN de protón y carbono-13 de la muestra **5PdD** disuelta en dimetilsulfóxido-d6. Las muestras **7PdD** y **7PtD** resultan ser insolubles en este disolvente.

Los espectros muestran que el complejo **5PdD** parece ser estable en este disolvente a diferencia de los compuestos estudiados en el apartado 7.2.3. Asimismo, todos los ligandos  $5tpO^-$  presentes son equivalentes, por lo que la estructura en disolución puede ser igual a la que se observa en estado sólido (apartado 7.3.4).

Las señales en el espectro  $^1H$ -RMN de la figura 7.25 se encuentran apantalladas con respecto al ligando libre, lo cual es coherente con la actuación en forma aniónica del ligando triazolopirimidínico y aparecen a 5,97 (doblete, H6), 8,03 (singlete, H2) y 8,21 ppm (doblete, H7) con  $J(H6-H7) = 7,6$  Hz. Dado que, la presencia de los cationes tendería a desapantallar las señales (compensando el efecto anterior), resulta que el apantallamiento neto es menor cuando más próximo está el protón a los átomos de Pd(II), siendo por tanto menor para H2 (cercano a N3-Pd), intermedio para H6 (cercano pero menos a N4-Pd) y mayor para H7 (más alejado de ambos átomos de Pd).

Por otra parte el espectro de  $^{13}C$ -RMN muestra las siguientes señales que han sido asignadas con ayuda del espectro DEPT: 108,6 (C6), 135,0 (C7), 148,5 (C2), 153,9 (C3A) y 165,7 ppm (C5). Las variaciones respecto al ligando libre son menores de 5 ppm y tienen lugar en ambos sentidos y su justificación es menos clara que en el caso de espectro de  $^1H$ -RMN.



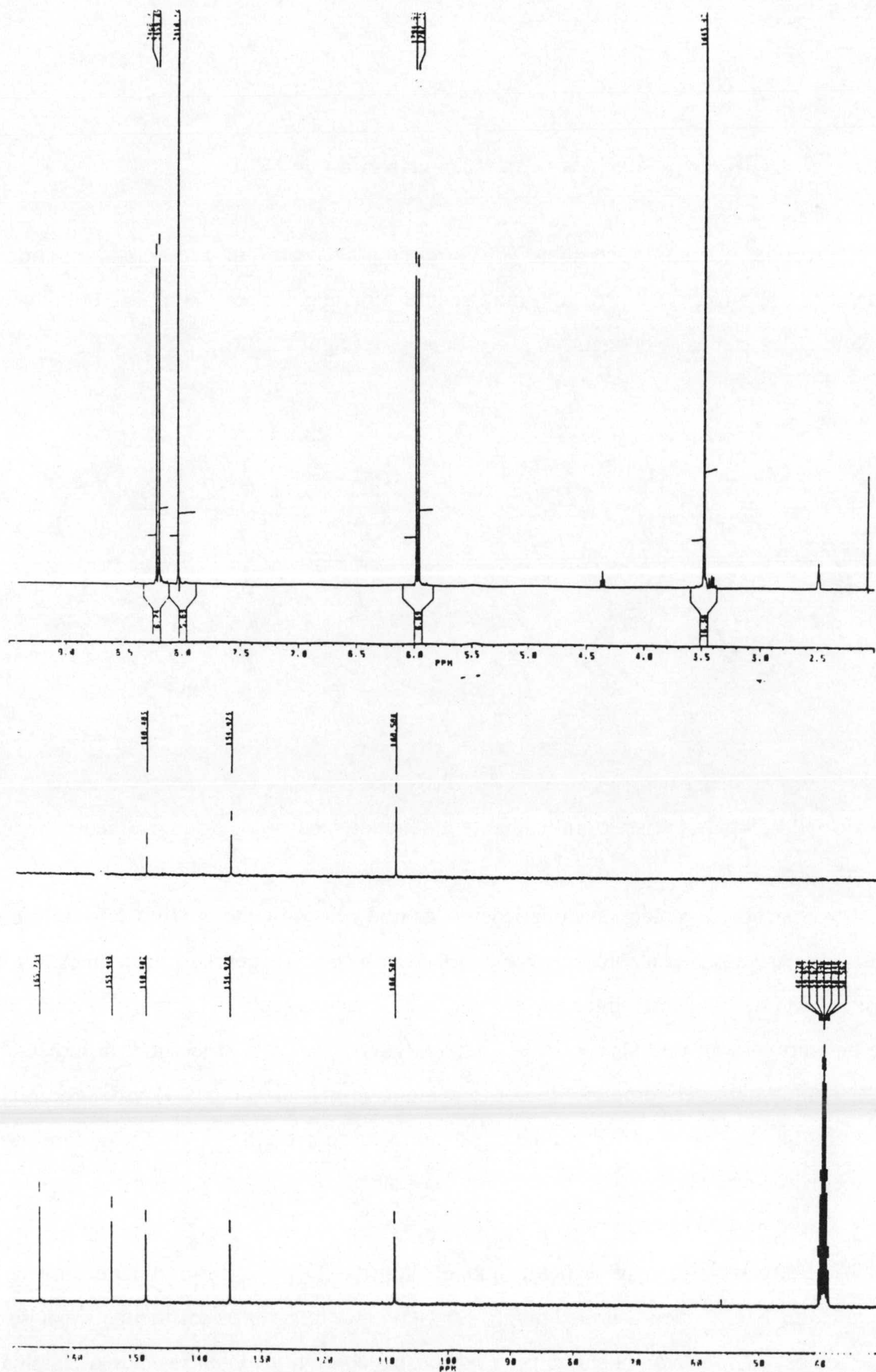


Fig 7.24 Espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN de 5PdD



### 7.3.4 Descripción de la estructura cristalina de 5PdD

En la estructura cristalina de este compuesto están presentes dos tipos de unidades  $[\text{Pd}_2(5\text{tpO})_4]$  cristalograficamente independientes aunque químicamente idénticas, las cuales se encuentran representadas en figura 7.28.

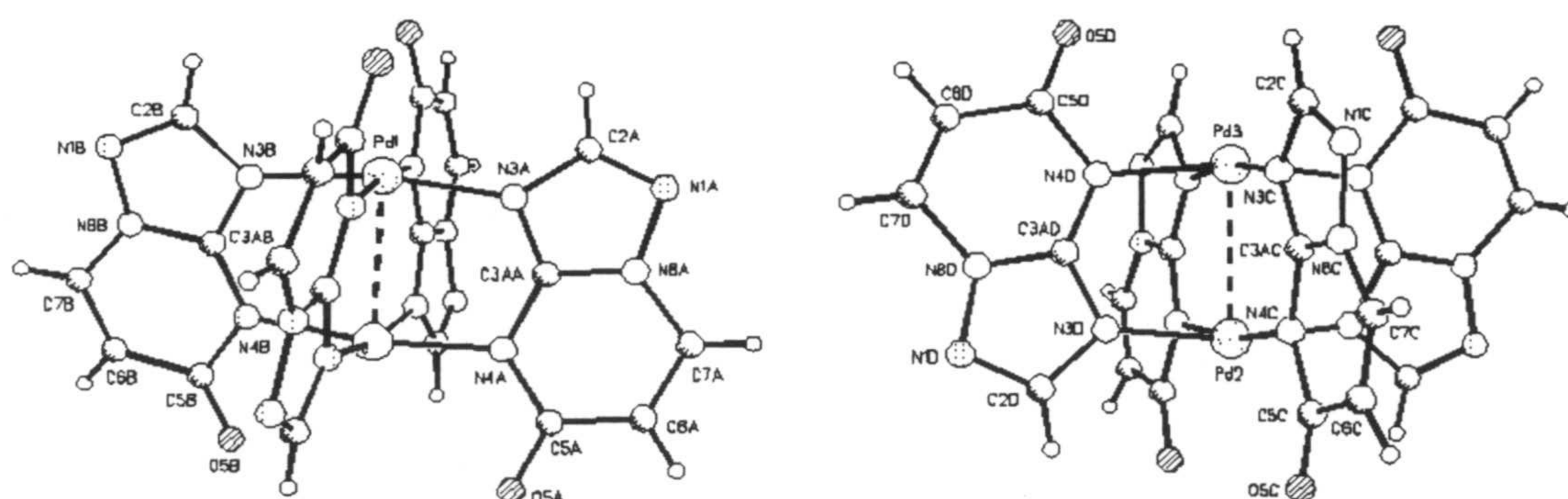


Fig 7.26 Estructura cristalina de **5PdD** que presenta dos tipos de unidades  $[\text{Pd}_2(5\text{tpO})_4]$  cristalograficamente independientes aunque químicamente idénticas

Se trata de moléculas dimericas en las que cuatro ligandos  $5\text{tpO}^-$  hacen de puente entre dos átomos de paladio a través de los átomos de nitrógeno en posiciones 3 y 4. La disposición de los cuatro ligandos es cabeza-cola-cabeza-cola, de forma que cada átomo de paladio está en un entorno  $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{N}3)(\text{N}4)]$ , con lo cual la simetría molecular es  $D_{2d}$ , a diferencia del complejo de cobre análogo (ver apartado 5.5.4) y del complejo de platino con el ligando  $\text{mtpO}^-$ , en los cuales el isómero presente es el cabeza-cabeza-cola-cola con simetría  $C_{2h}$ .

En principio, cabe esperar que el isómero  $D_{2d}$  sea termodinámicamente más estable que el  $C_{2h}$  (menos impedimento estérico entre los grupos carbonilo) y eso justifica que sea esta disposición la encontrada en nuestro compuesto mientras que la cinética más lenta de los compuestos de  $\text{Pt}(\text{II})$  respecto a los de  $\text{Pd}(\text{II})$  justificaría la obtención del isómero  $C_{2h}$  en el compuesto  $[\text{Pt}_2(\text{mtpO})_4]$ . La presencia del isómero  $C_{2h}$  en el compuesto de cobre ya fue justificada en el apartado 5.5.4.



Tabla 7.2

Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en el complejo **5PdD**

Distancia	
Pd(1)—N(3A)#1	2,012(11)
Pd(1)—N(3B)#1	2,037(11)
Pd(1)—N(4A)	2,045(11)
Pd(1)—N(4B)	2,062(12)
Pd(1)—Pd(1)#1	2,7409(19)
Pd(2)—N(3D)	2,016(11)
Pd(2)—N(4C)	2,059(11)
Pd(3)—N(4D)	2,040(13)
Pd(3)—N(3C)	2,040(14)
Pd(2)—Pd(3)	2,7441(18)
Ángulos	
N(3A)#1—Pd(1)—N(3B)#1	169,2(5)
N(3A)#1—Pd(1)—N(4A)	88,6(5)
N(3B)#1—Pd(1)—N(4A)	90,0(4)
N(3A)#1—Pd(1)—N(4B)	89,5(4)
N(3B)#1—Pd(1)—N(4B)	90,3(5)
N(4A)—Pd(1)—N(4B)	171,4(5)
N(3D)—Pd(2)—N(3D)#2	170,2(7)
N(3D)—Pd(2)—N(4C)#2	91,2(5)
N(3D)—Pd(2)—N(4C)	87,9(5)
N(4C)—Pd(2)—N(4C)#2	169,5(7)
N(4D)—Pd(3)—N(4D)#2	169,6(8)
N(4D)—Pd(3)—N(3C)	91,9(5)
N(3C)—Pd(3)—N(4D)#2	87,3(5)
N(3C)—Pd(3)—N(3C)#2	170,6(10)
Enlaces de hidrógeno	
O(5A)—O(2W)	2,78(2)
O(5A)—O(3W)	2,94(3)
O(5B)—O(2W)	2,84(3)
O(5C)—O(6W)	2,78(11)
O(5C)—O(1W)	2,92(3)
O(1W)—O(5W)	2,61(6)
O(2W)—O(4W)	2,86(6)
O(3W)—N(8B)#4	2,94(2)
O(5W)—O(5D)#5	2,76(5)
O(6W)—O(5C)#2	2,90(10)
Relaciones de simetría #1 -x, y, -z+1/2    #2 x, -y, -z+1    #3 -x+1, y, -z+1/2	
#4 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2    #5 x+1, -y, -z+1	



Aunque los dos dímeros cristalográficamente independientes presentes en la estructura tengan la misma simetría molecular  $D_{2d}$ , ambos tienen diferente simetría cristalográfica. En el primero de ellos (Pd1) existe un eje binario perpendicular a la línea Pd-Pd mientras que en el otro (Pd2-Pd3) el eje binario cristalográfico coincide con el eje principal de la molécula, atravesando por tanto los dos átomos metálicos.

El motivo estructural Pd-(NCN)<sub>4</sub>-Pd no es muy frecuente en la bibliografía (135,136) siendo interesante el hecho de que en algún caso este tipo de compuestos se ha podido oxidar a Pd(III) (137). Las distancias Pd-Pd en nuestro compuesto (ver tabla 7.2) son similares a las indicadas en esta referencia, más cortas que la distancia Cu-Cu en el compuesto **5CuD** y menor que el doble del radio de Van der Waals del Pd (138), lo que sugiere la posible existencia de un débil enlace metal-metal.

#### 7.4 COMPUESTOS DEL TIPO $[M_2L_2(a-a)_2]^{2+}$

En este grupo se incluyen once compuestos de los cuales solo hay uno con platino (**7PtbisPNO<sub>3</sub>**), siendo el resto de paladio. Entre estos, tres contienen el ligando 5tpO<sup>-</sup> y los siete restantes contienen el 7tpO<sup>-</sup>. Las aminas bidentadas (a-a) que se han utilizado como ligandos auxiliares son fenantrolina (phen), bipyridilo (bpy), trans-diaminociclohexano (t-dach, mezcla de enantiómeros) y bispirimidina (bisp).

##### 7.4.1 Análisis térmico

En las figuras 7.27 a 7.37 se incluyen los diagramas TG y DSC de los compuestos de este grupo. Los procesos de deshidratación están en general mal definidos sobre todo en los diagramas DSC existiendo discrepancias en algunos casos notables entre los porcentajes de pérdida de peso encontrados y los que cabría esperar a la vista de los datos de análisis elemental y las estructuras resueltas por difracción de rayos X. Esto puede deberse a la facilidad mostrada por la mayoría de estos compuestos para



perder agua, lo que obligó a tomar los datos de difracción con los cristales recubiertos con una película de aceite (ver apartado 2.4).

El comienzo del proceso pirolítico es habitualmente la descomposición explosiva de los aniones, con el consiguiente riesgo de proyección de la muestra fuera del crisol; esta debe ser la razón de que los residuos encontrados para los compuestos que incluyen perclorato sean en general bastante menores que los calculados teóricamente. En los casos en los que el anión presente es el nitrato, las concordancias son mejores

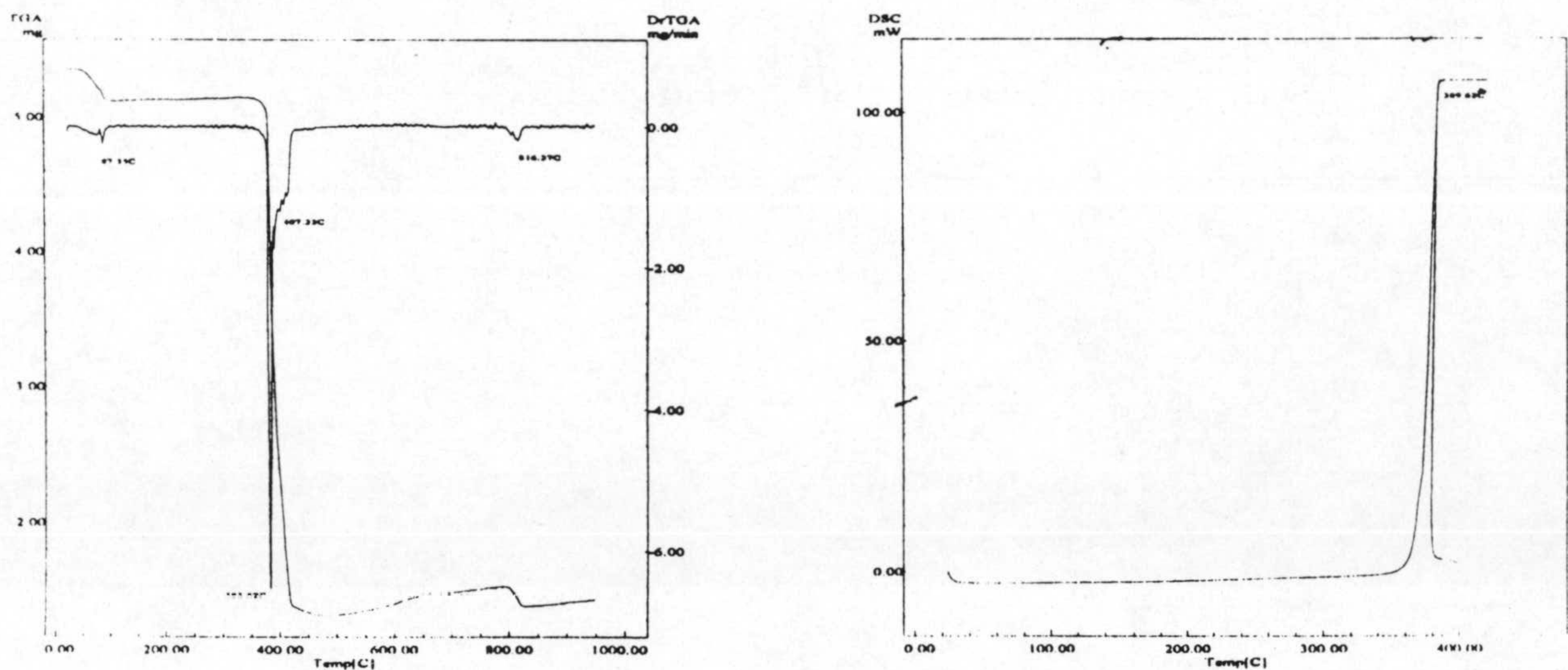


Fig 7.27 Diagramas TG/DTG y DSC de 5PdphenNO<sub>3</sub>

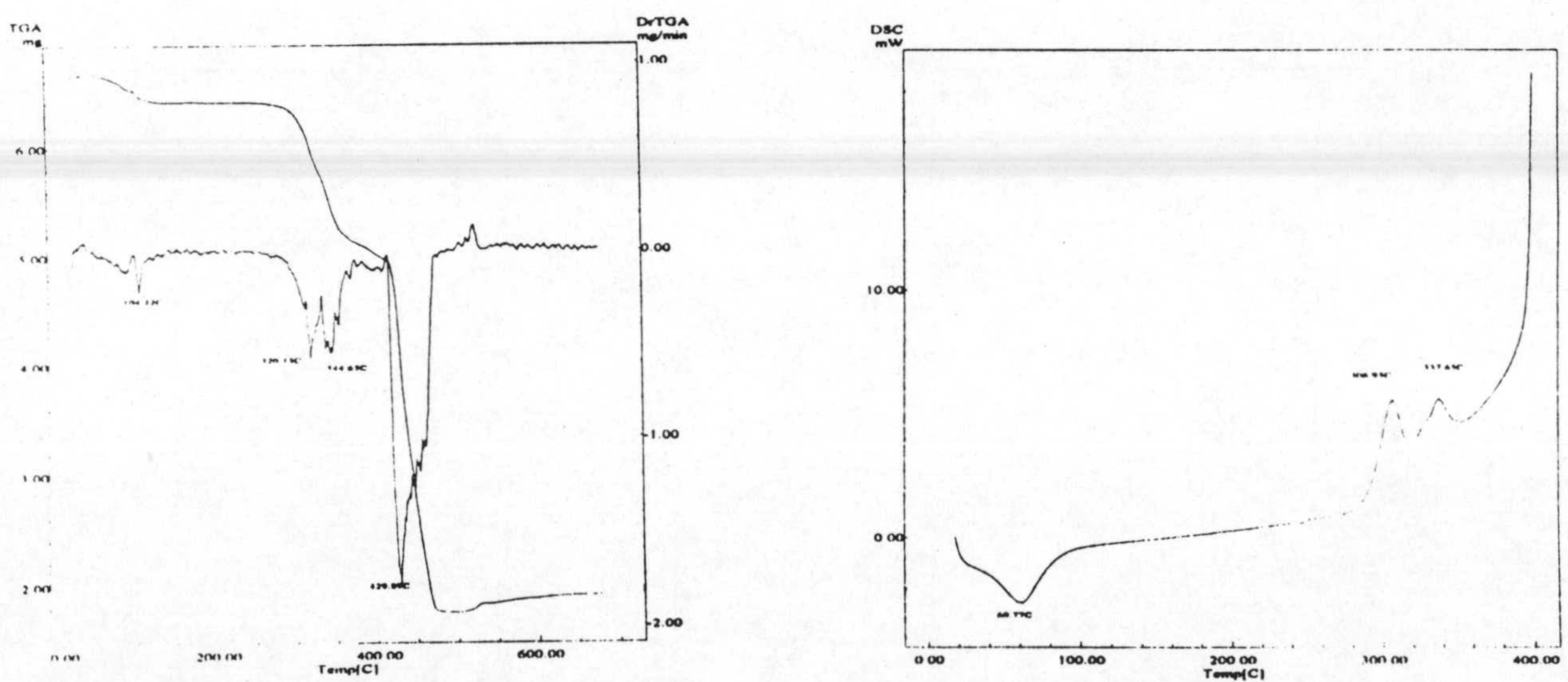


Fig. 7.28 Diagramas TG/DTG y DSC de 5PdbpyNO<sub>3</sub>



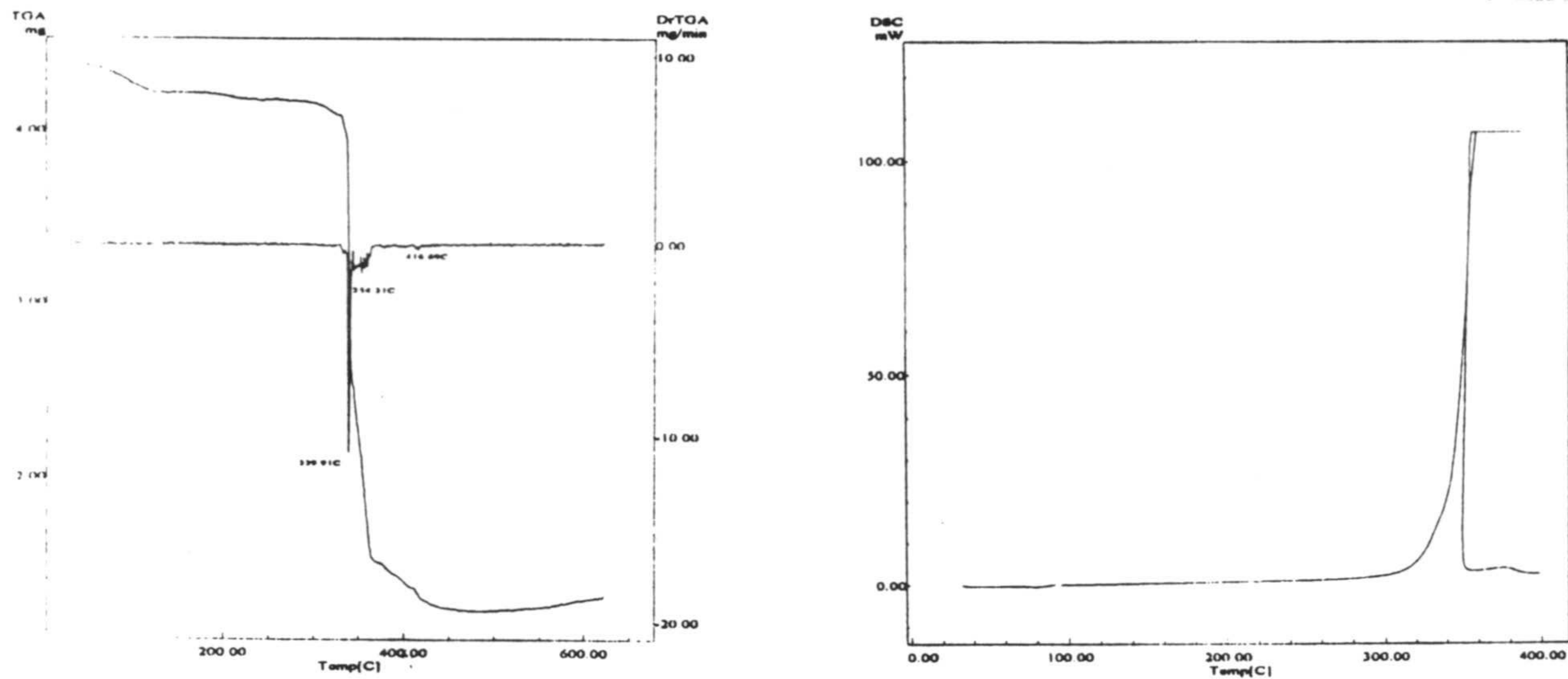


Fig. 7.29 Diagramas TG/DTG y DSC de 5Pd-dachNO<sub>3</sub>

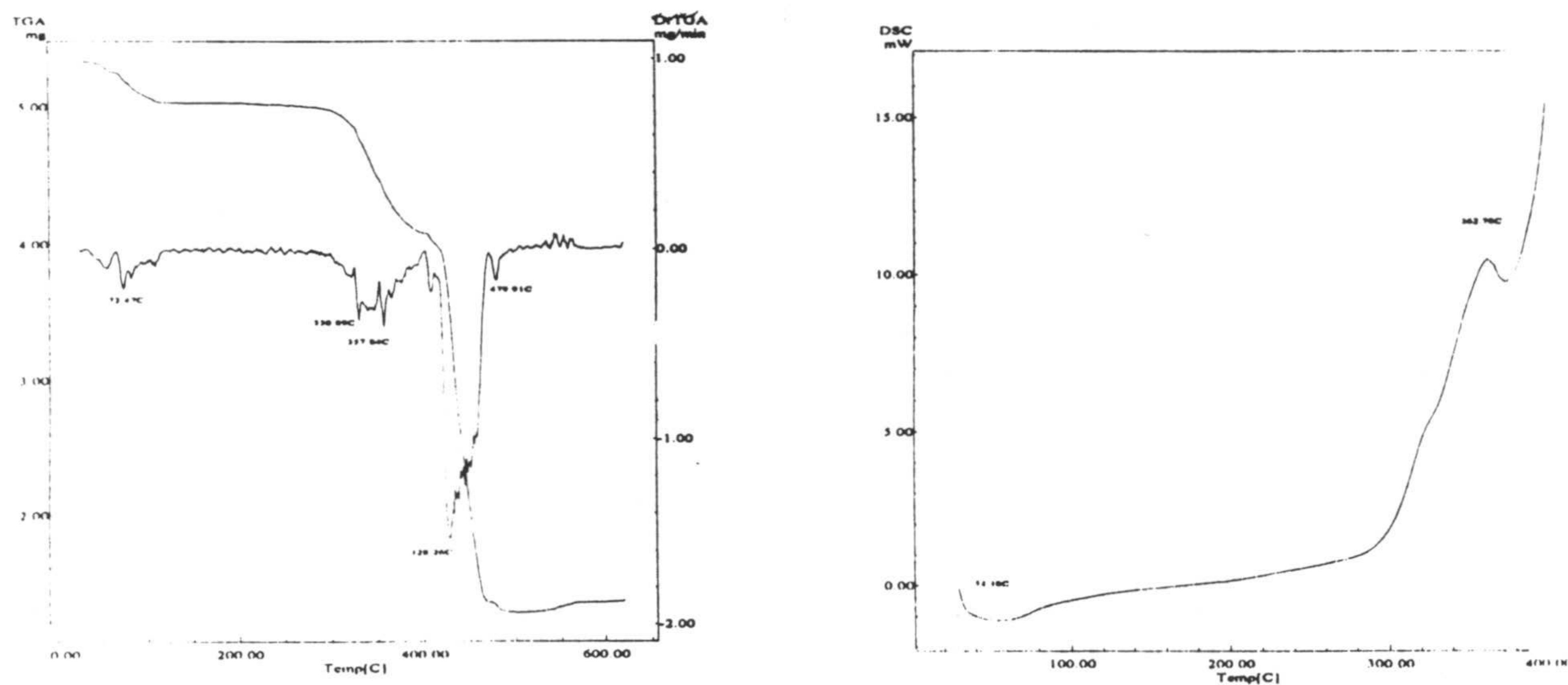


Fig. 7.30 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PdphenNO<sub>3</sub>

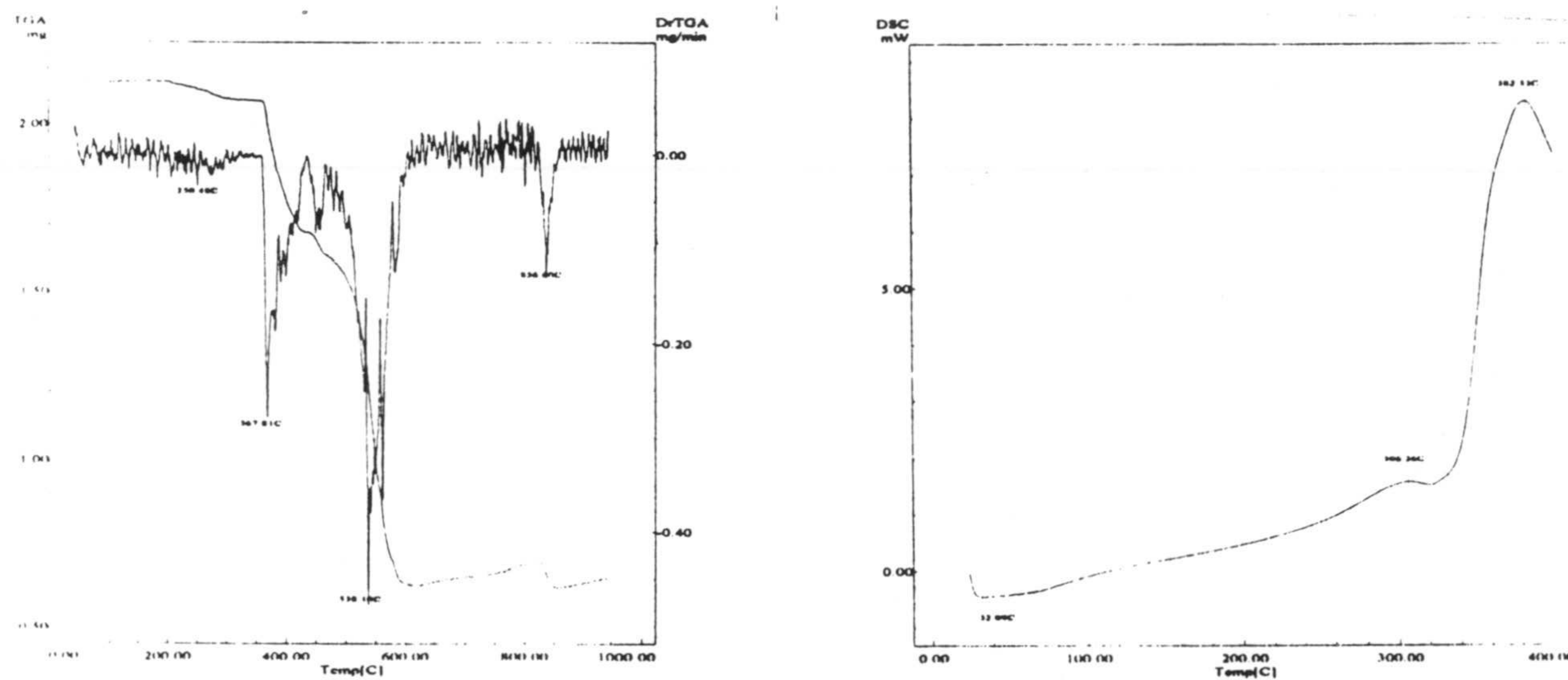


Fig. 7.31 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PdphenClO<sub>4</sub>



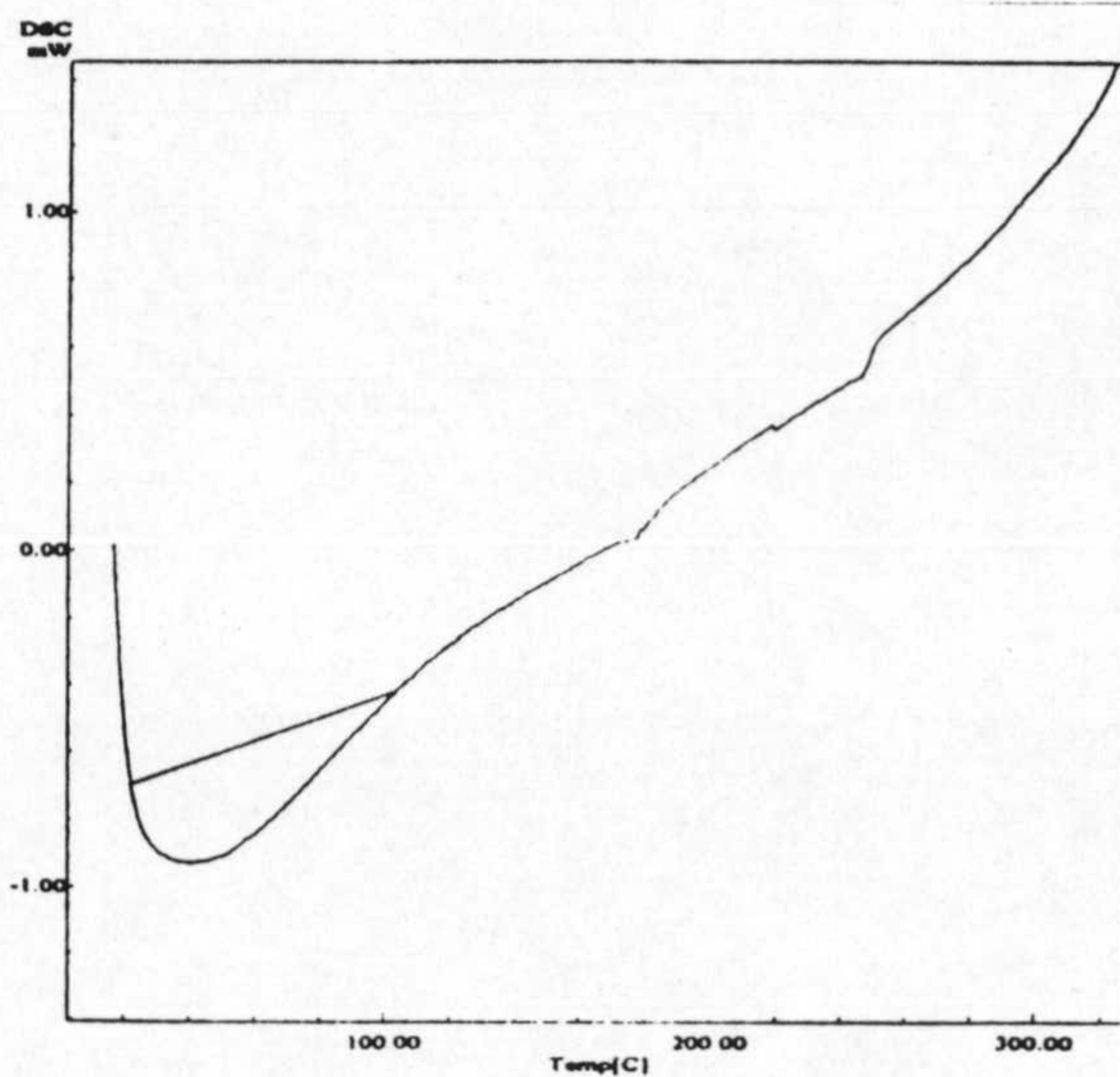
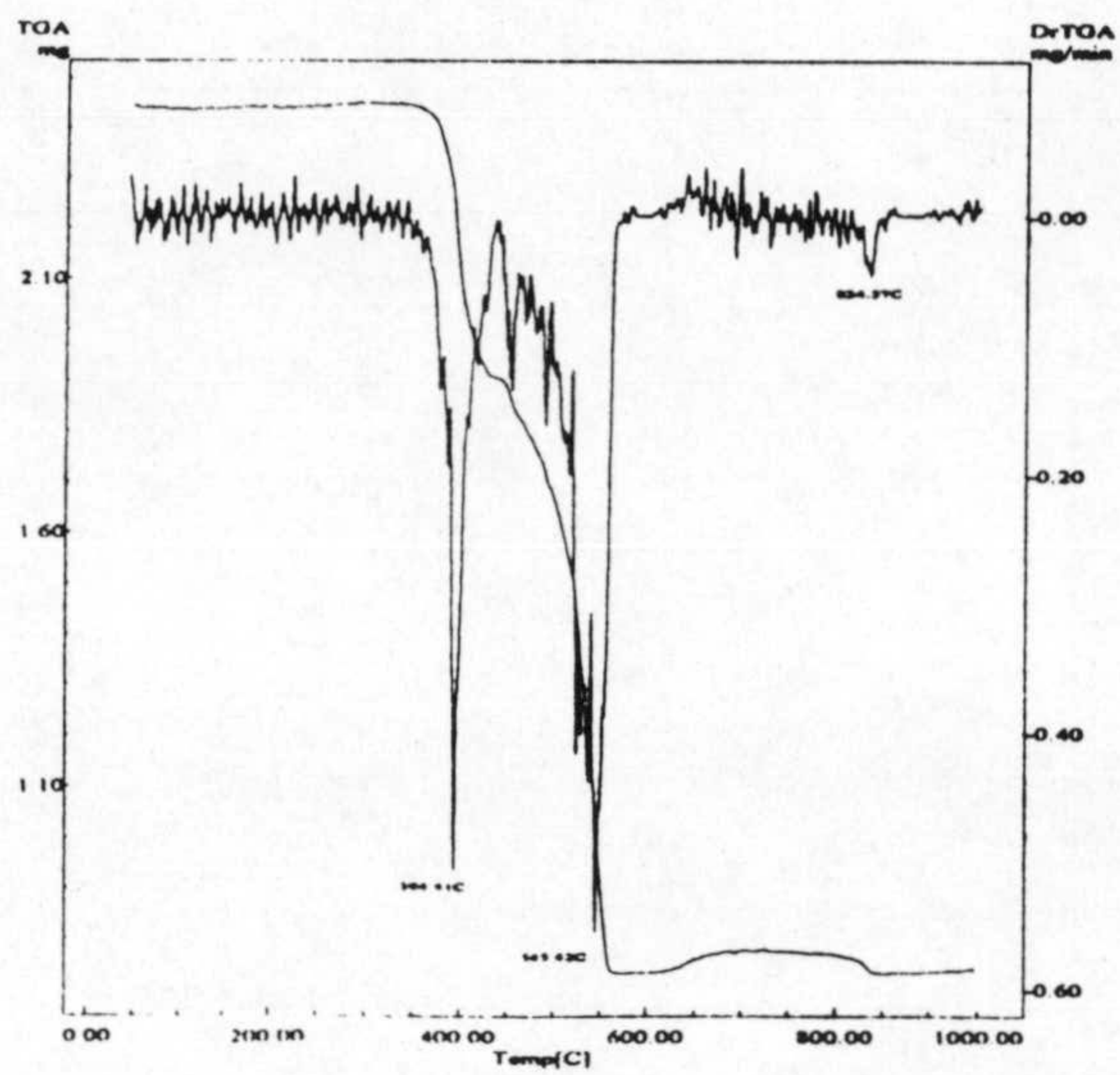


Fig 7.32 Diagramas TG/DTG y DSC de  $7PdbpyClO_4$

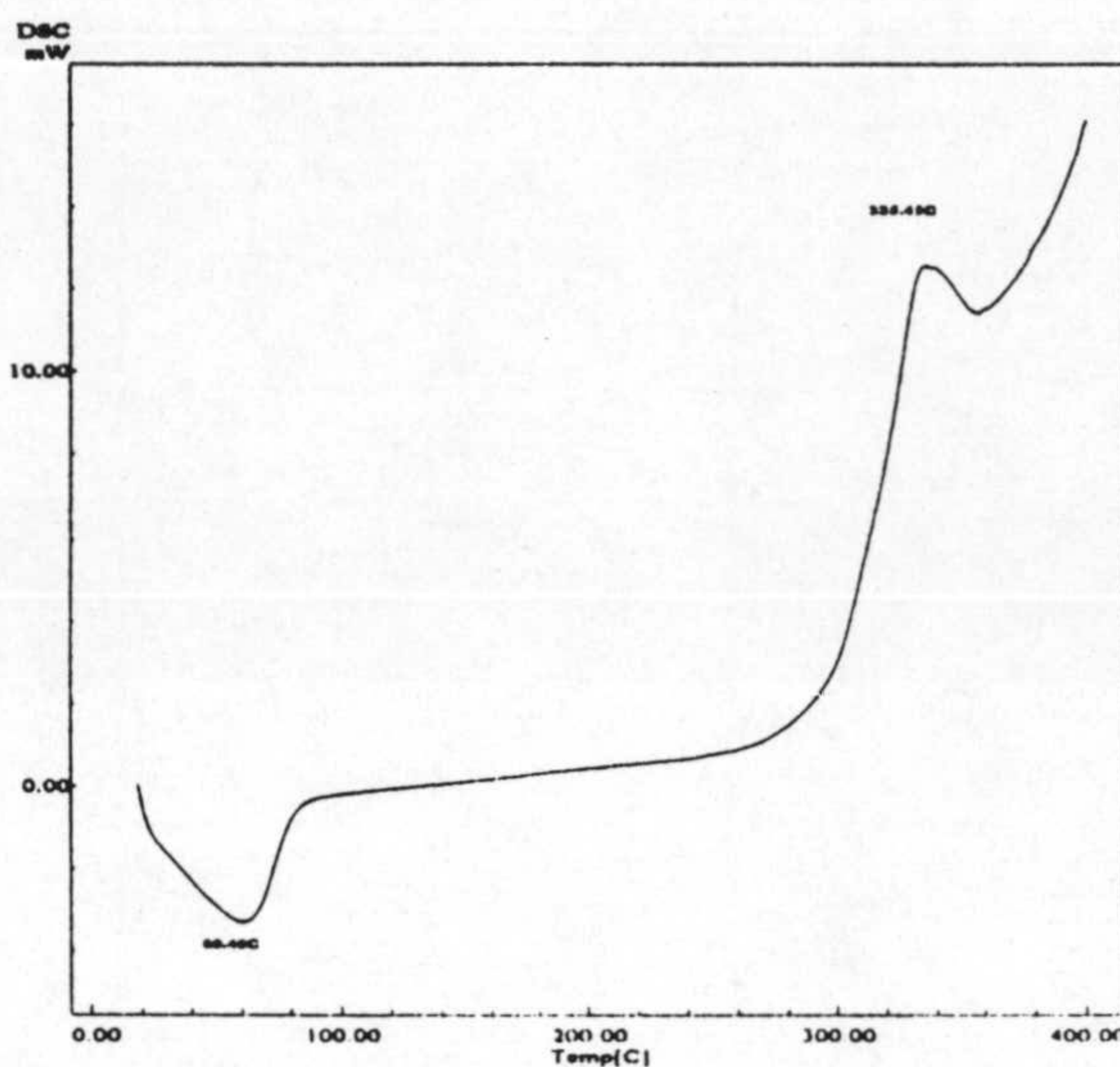
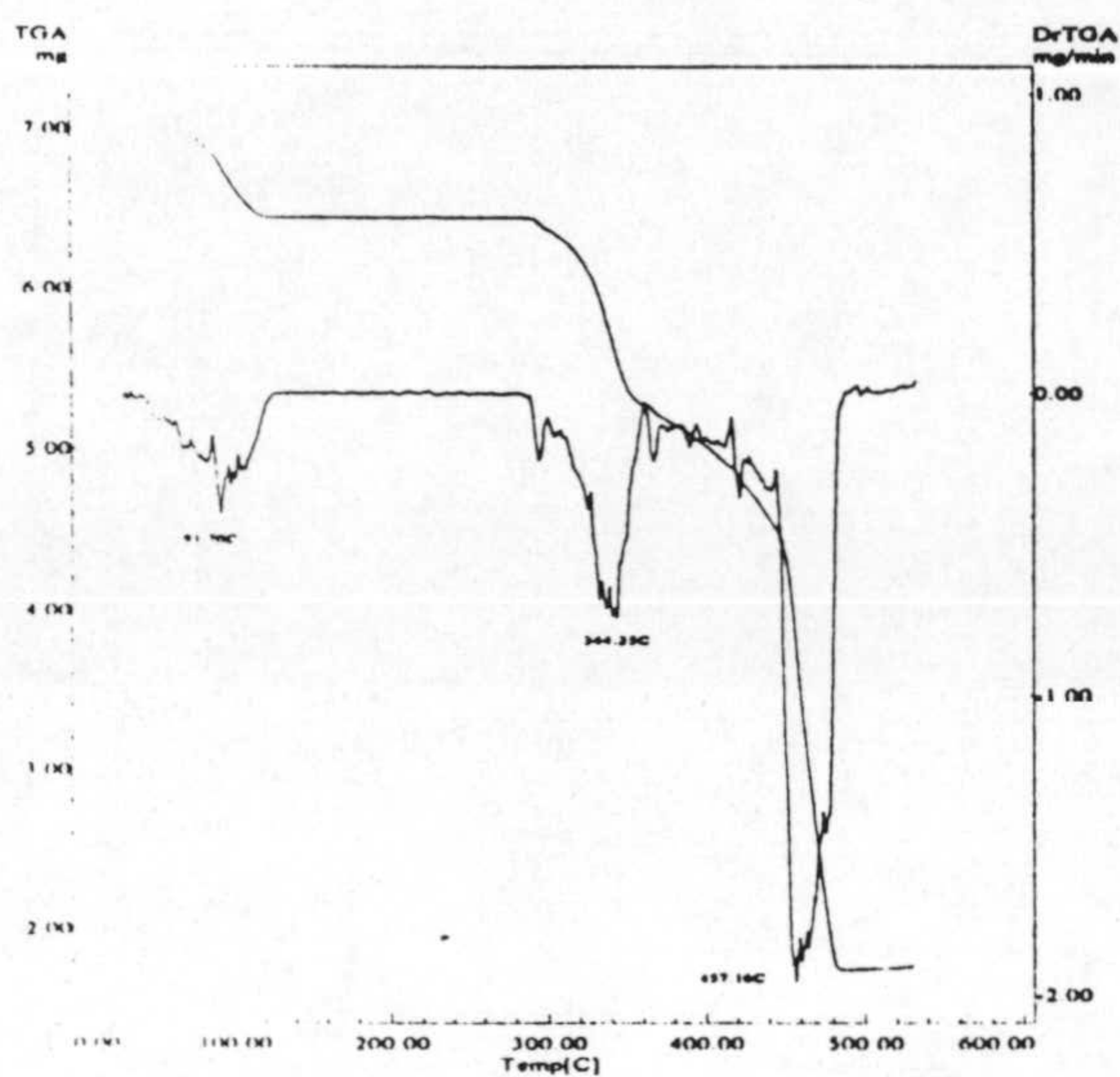


Fig. 7.33 Diagramas TG/DTG y DSC de  $7PdbispNO_3$

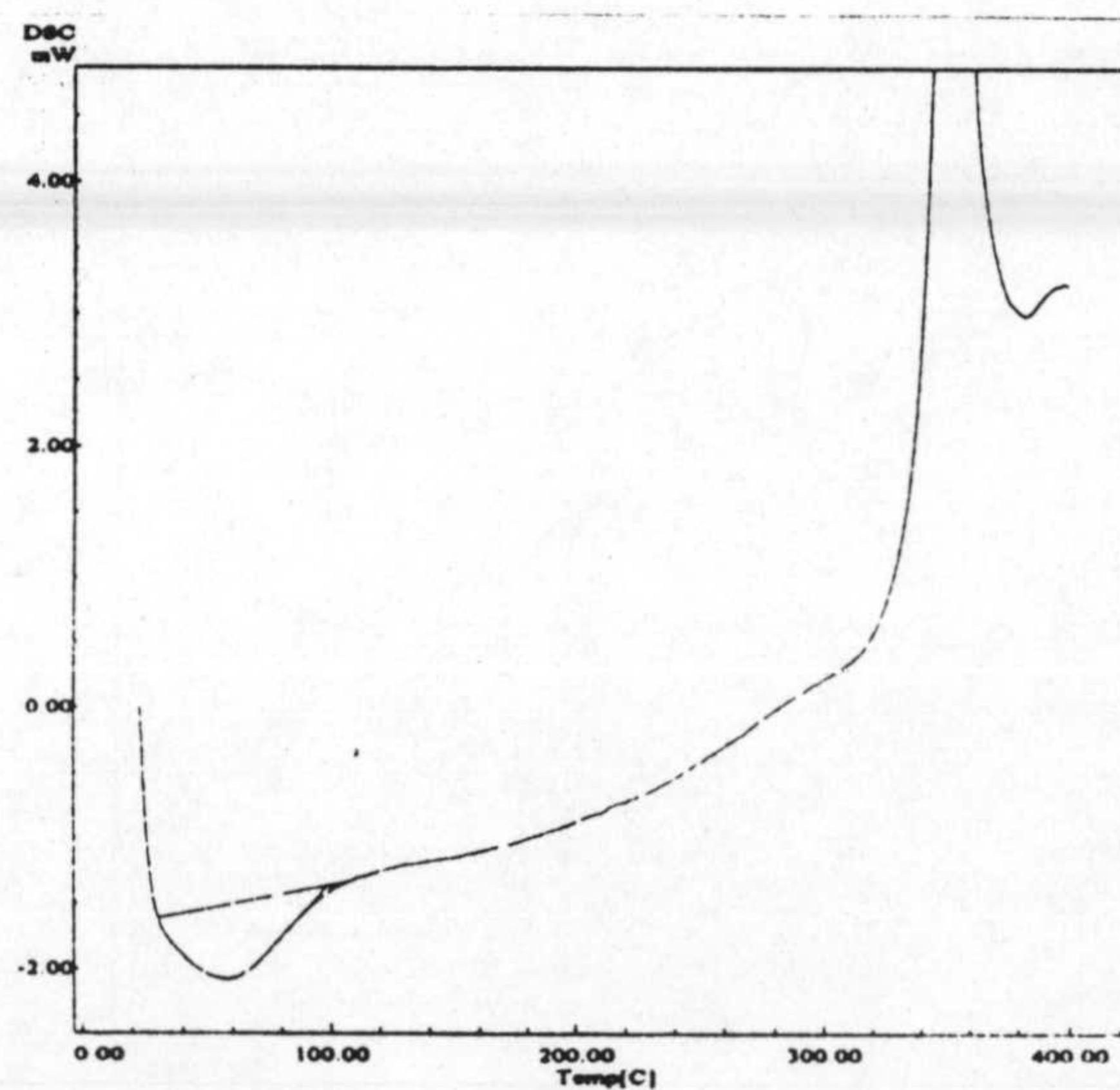
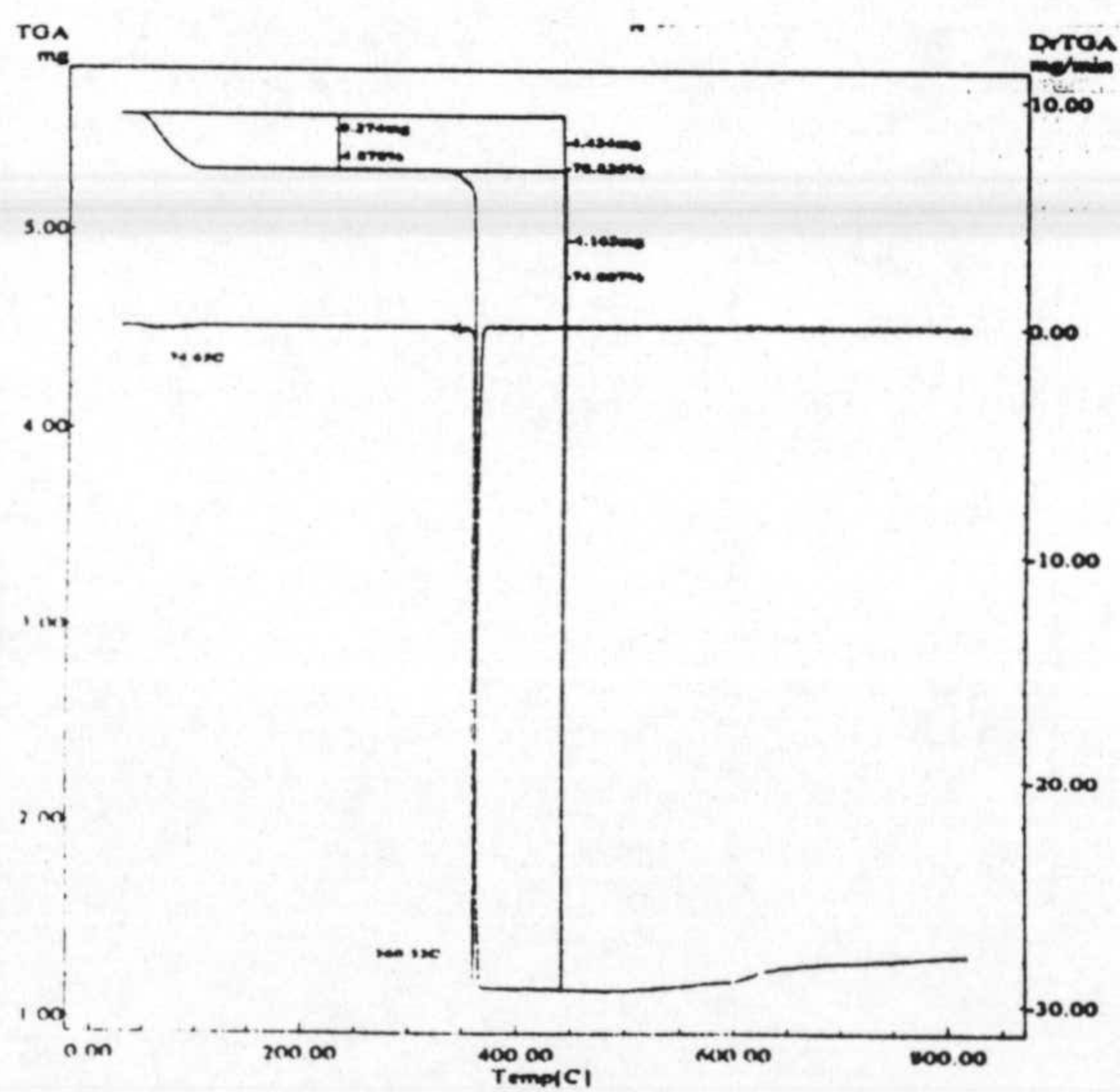


Fig. 7.34 Diagramas TG/DTG y DSC de  $7PdbispClO_4$



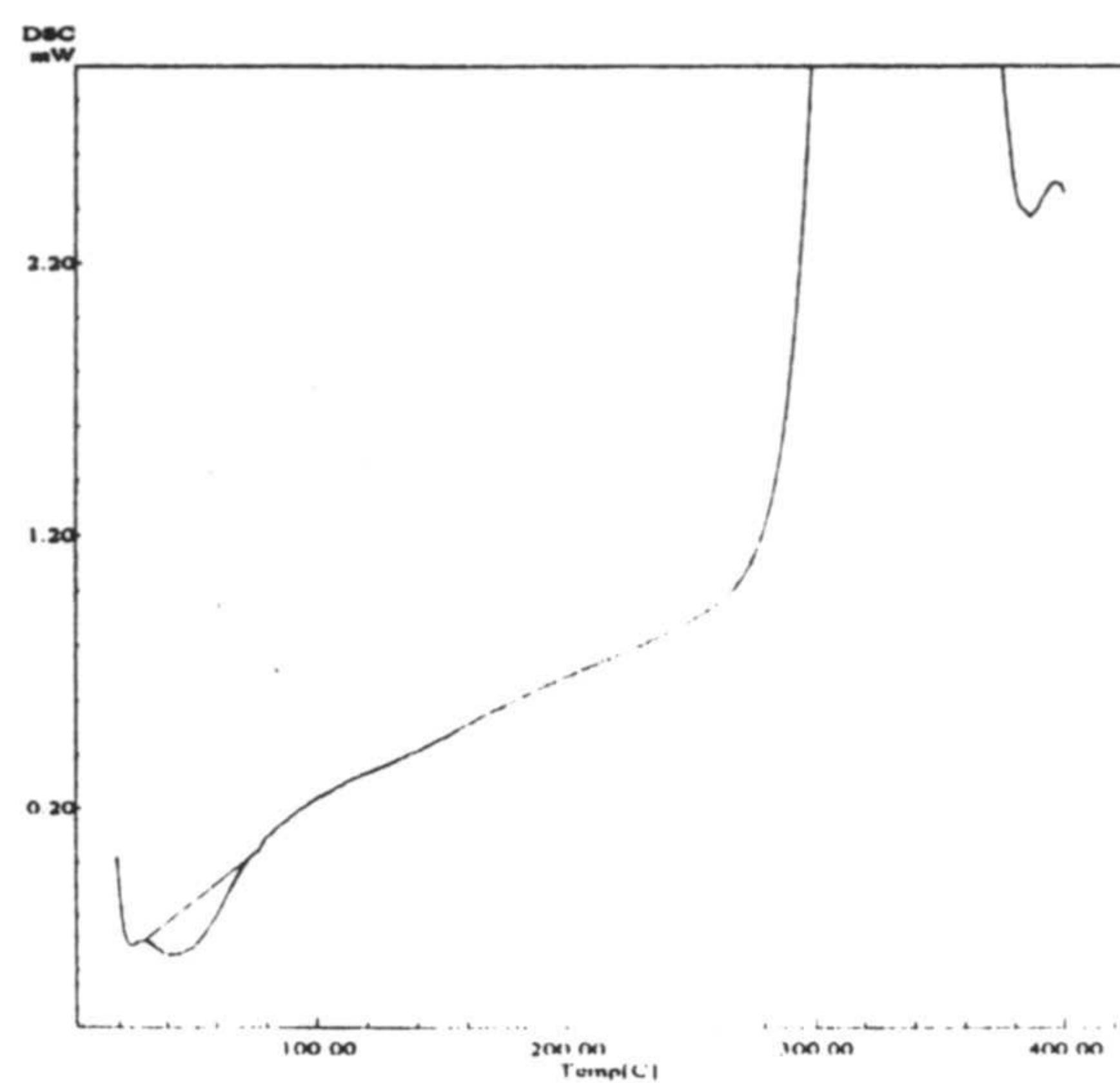
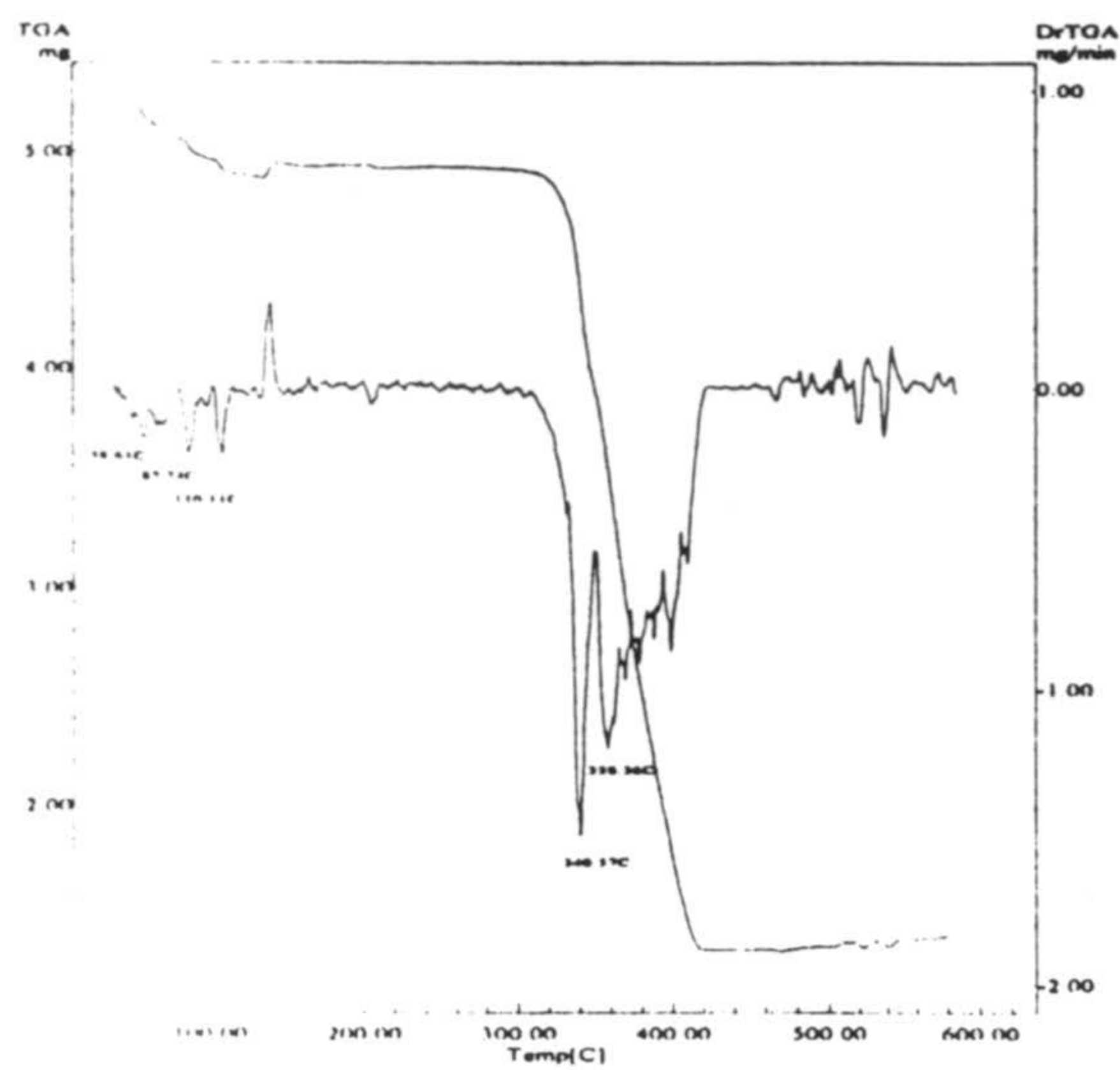


Fig. 7.35 Diagramas TG/DTG y DSC de 7Pdt-dachNO<sub>3</sub>

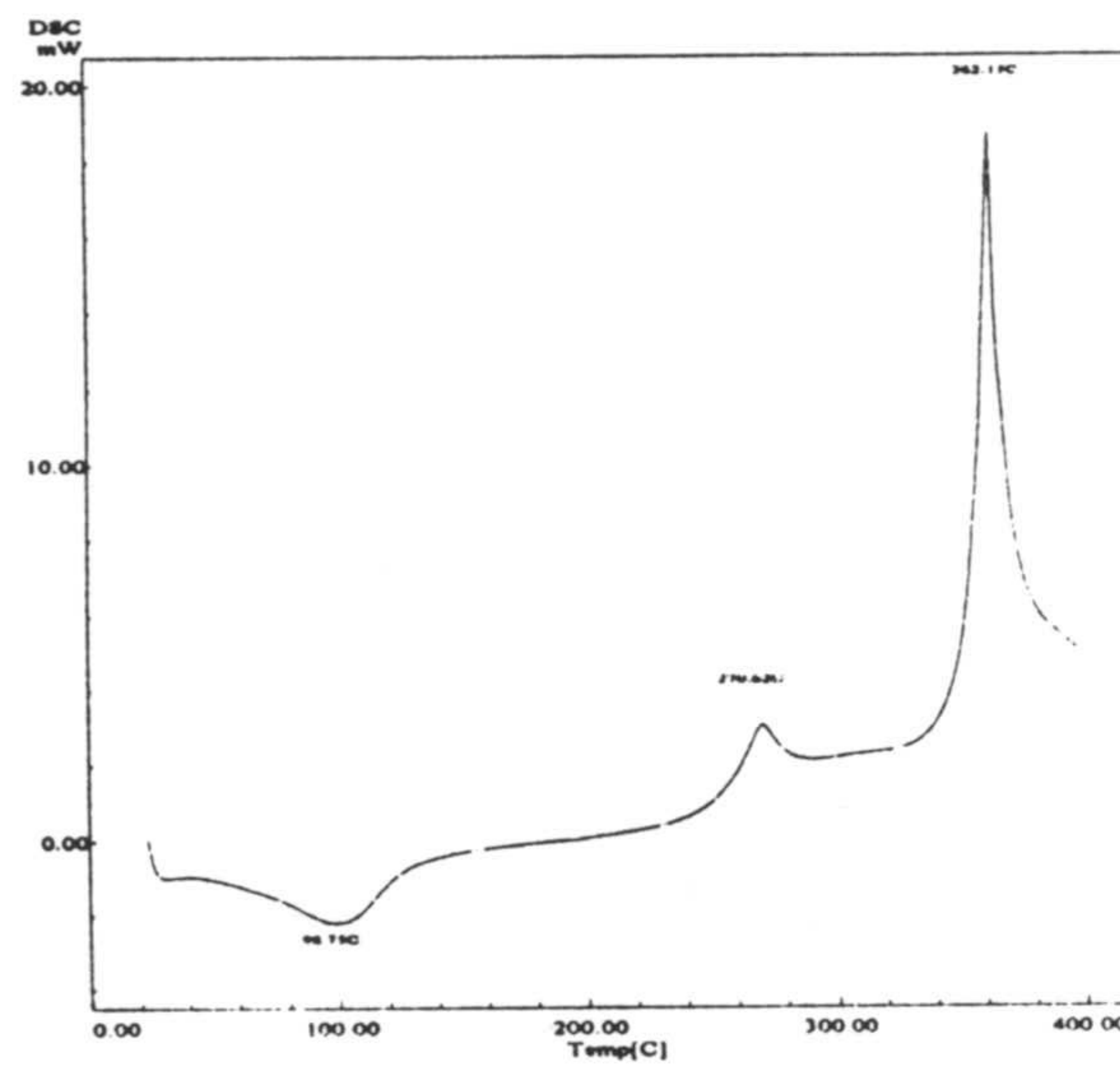
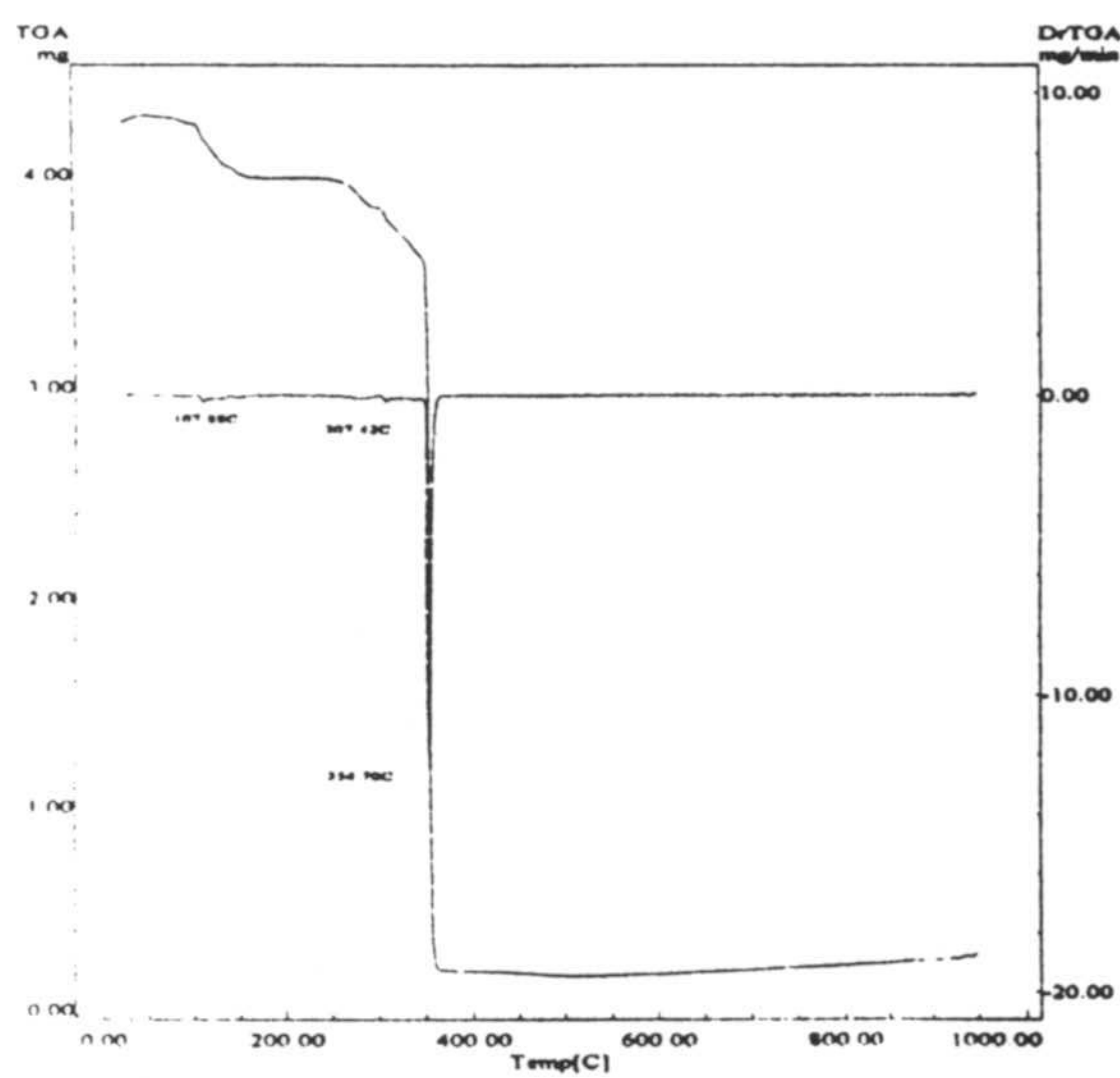


Fig. 7.36 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PdbispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>

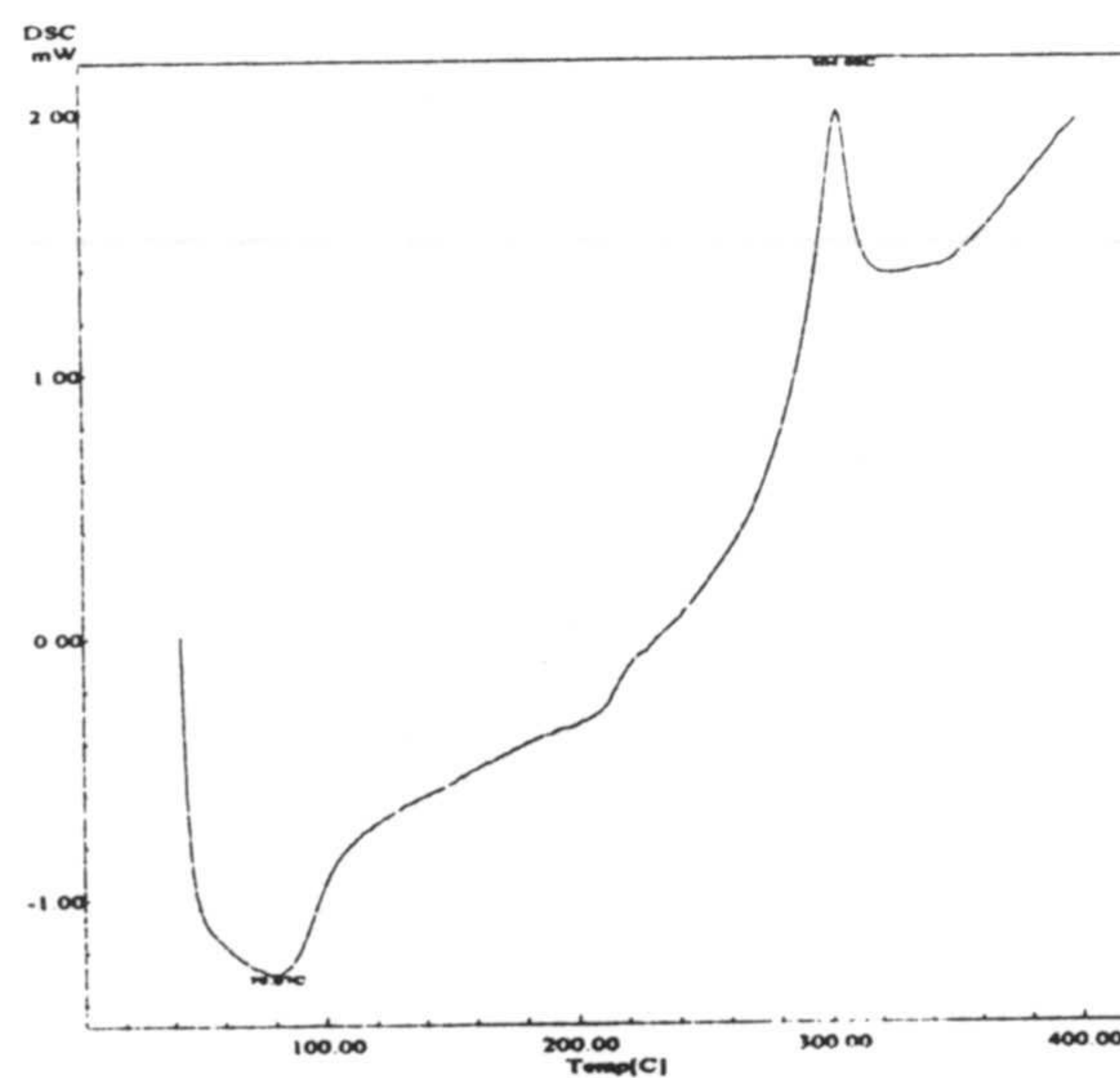
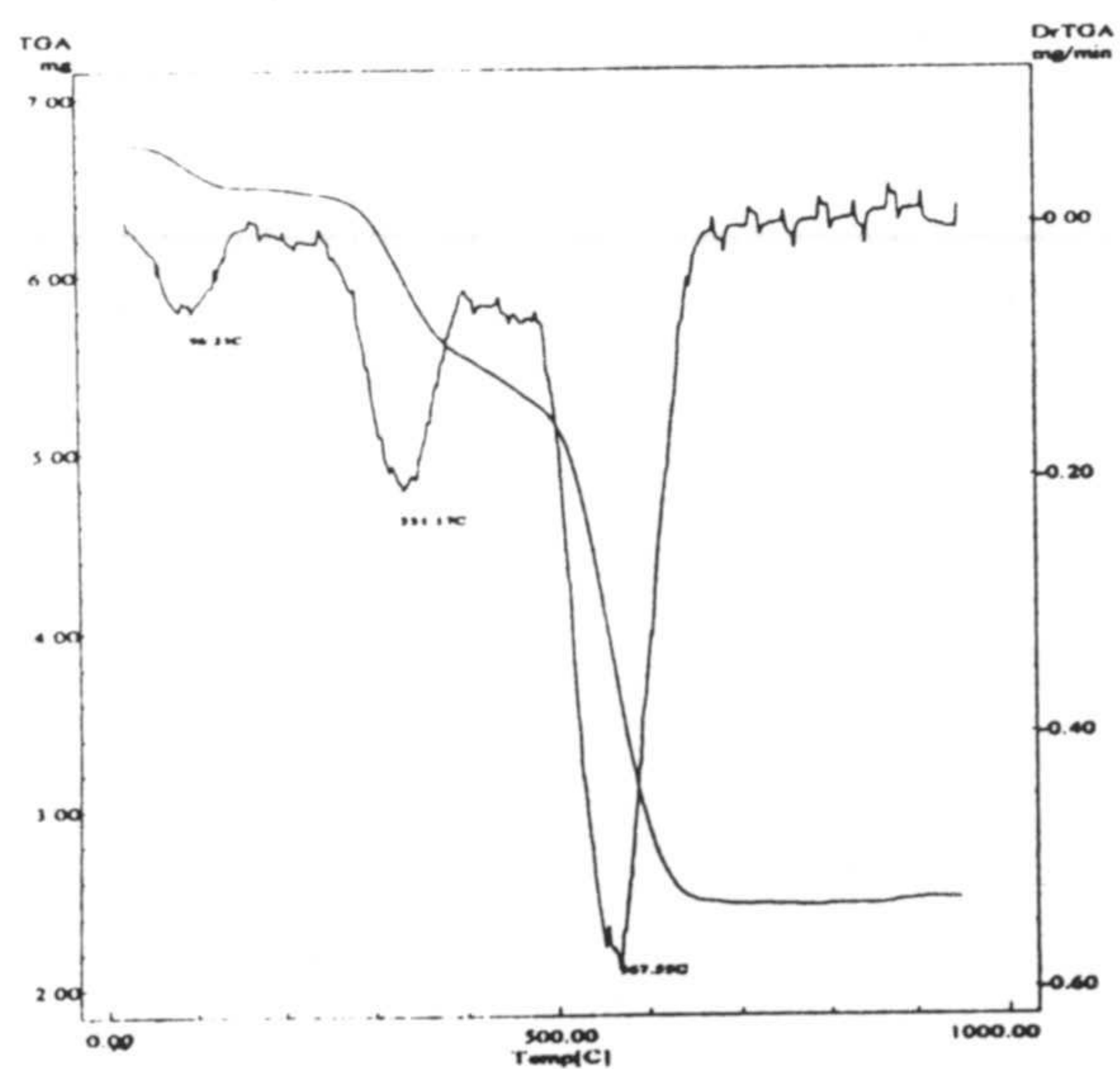


Fig. 7.37 Diagramas TG/DTG y DSC de 7PtbispNO<sub>3</sub>



### 7.4.2 Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados en este apartado aparecen en las figuras 7.38 a 7.48. En todos los casos se observa la absorción en la región 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  debida a la tensión  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua presentes. En general es una banda ancha sin características singulares, excepto en los compuestos **7PdbpyClO<sub>4</sub>** y **7PtbisPNO<sub>3</sub>** en los que aparecen picos mejor definidos.

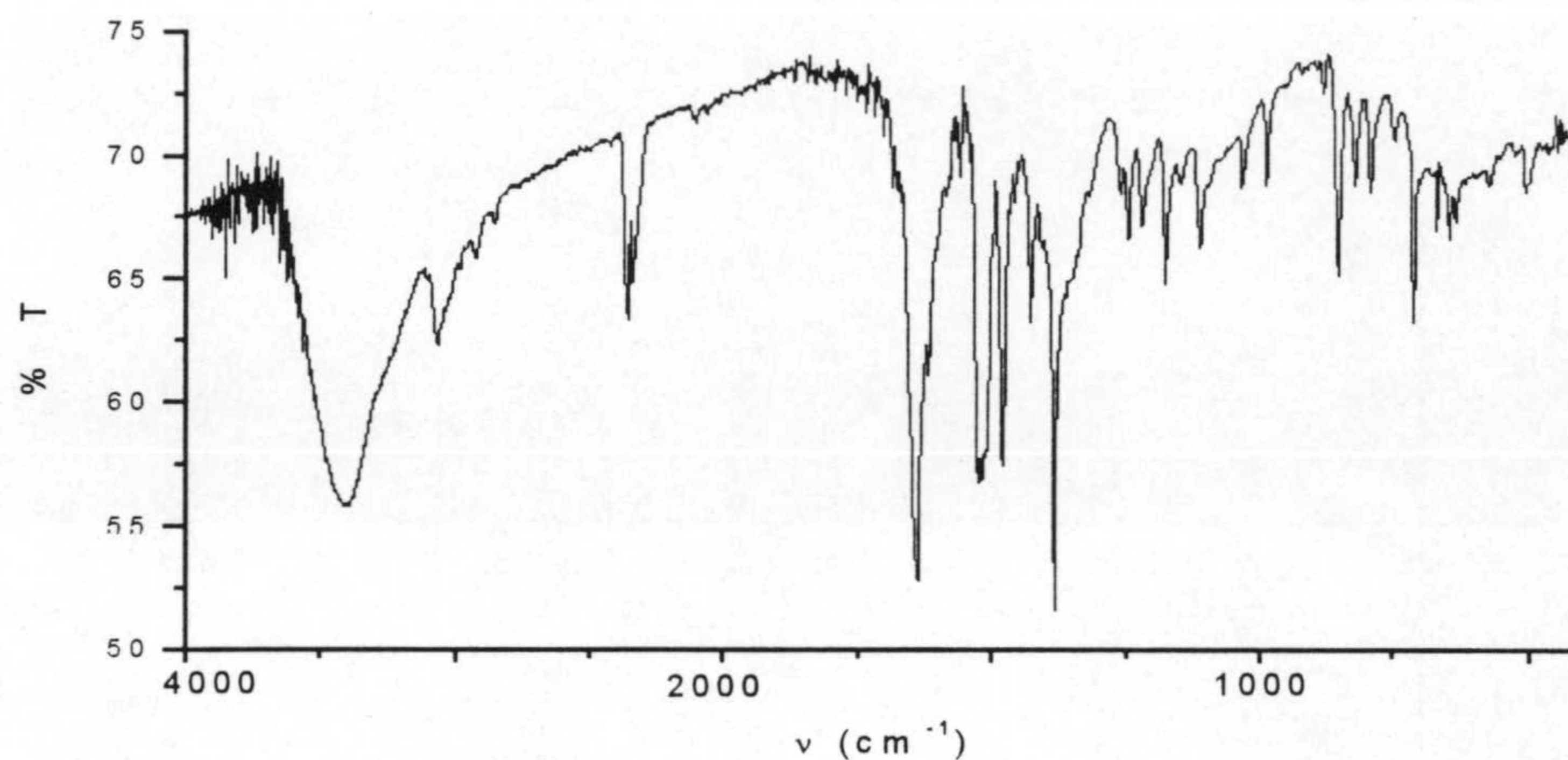


Fig. 7.38 Espectro IR de **5PdphenNO<sub>3</sub>**

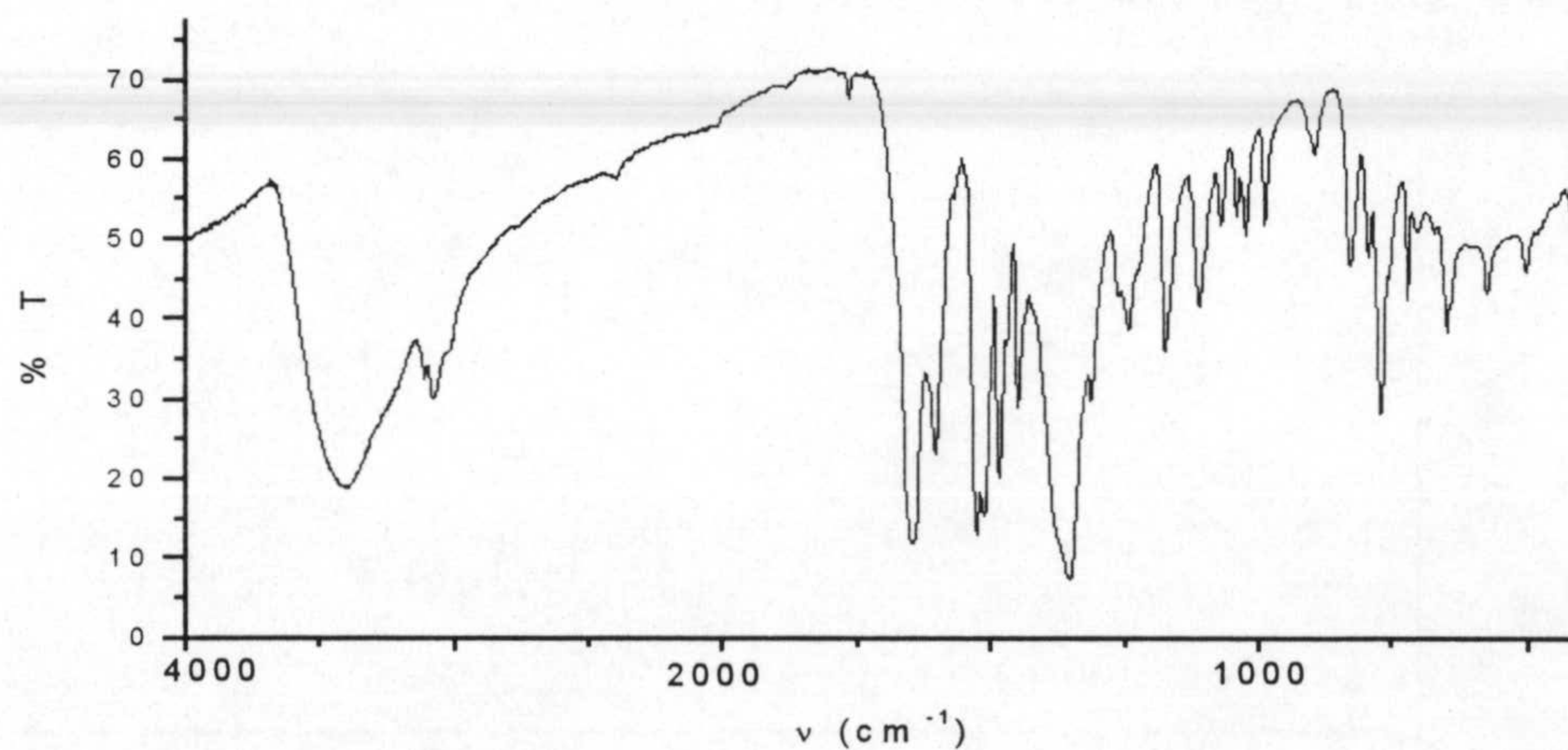


Fig. 7.39 Espectro IR de **5PdbpyNO<sub>3</sub>**



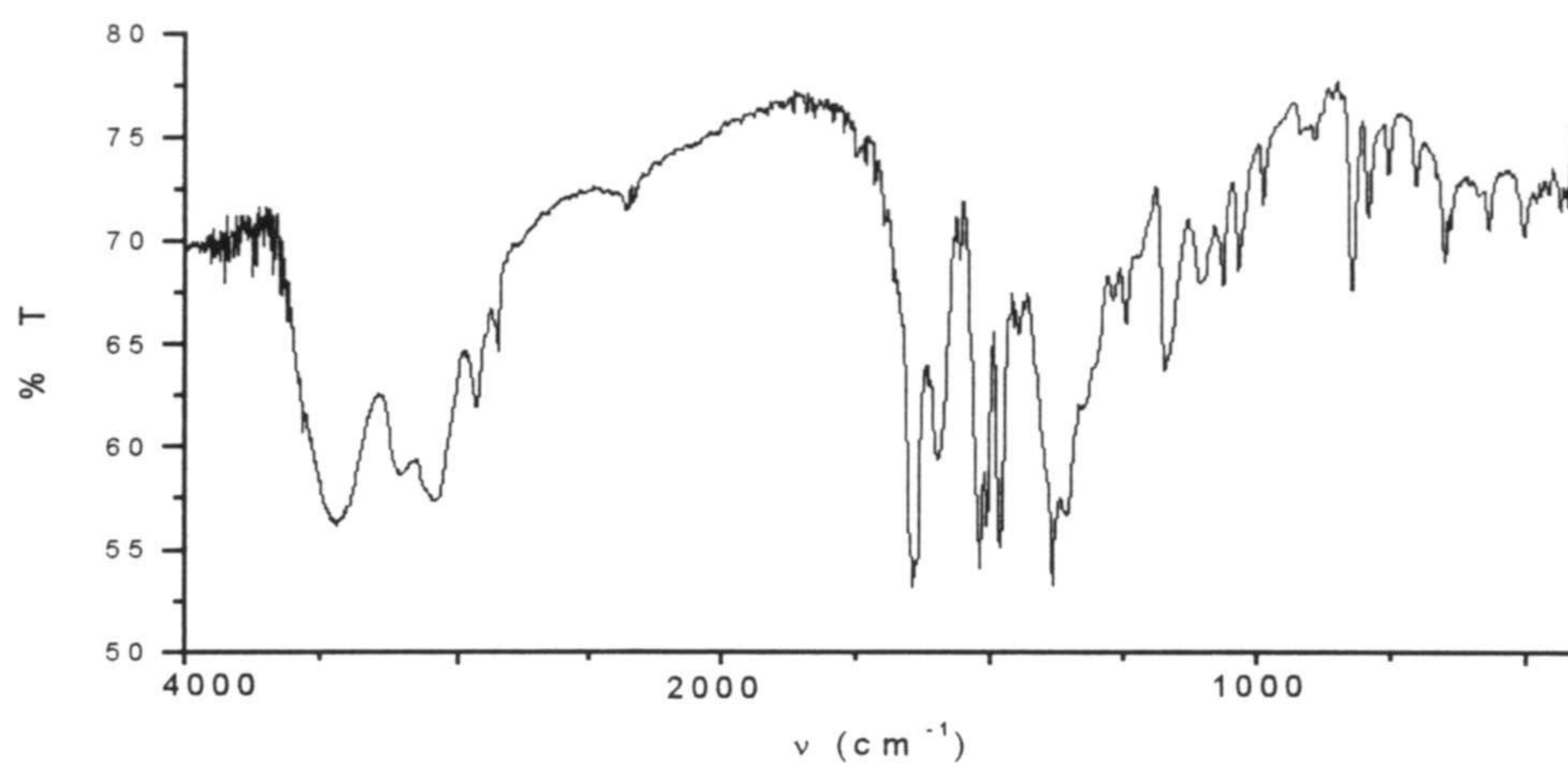


Fig. 7.40 Espectro IR de **5PdtdachNO<sub>3</sub>**

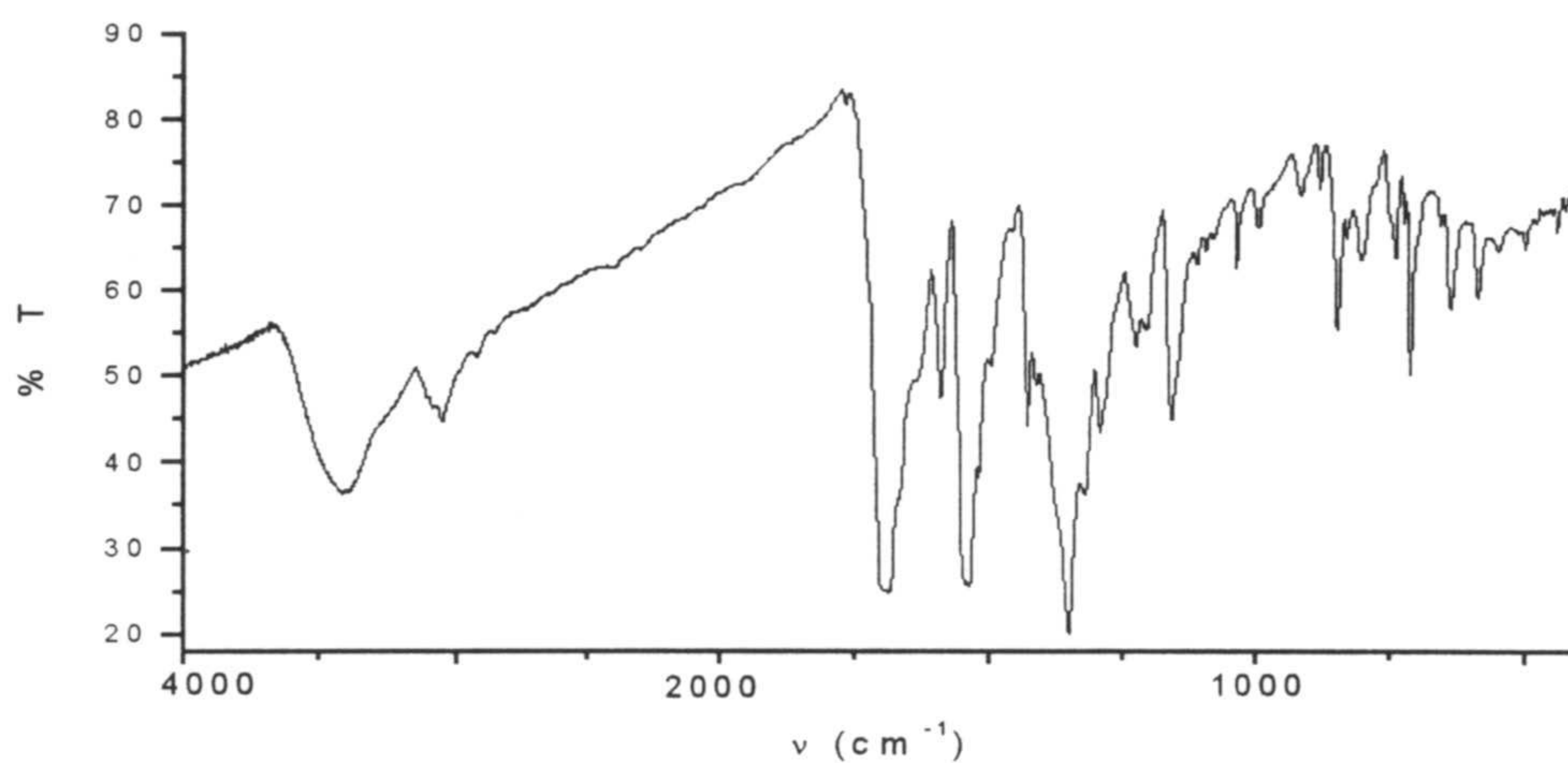


Fig 7.41 Espectro IR de **7PdphenNO<sub>3</sub>**

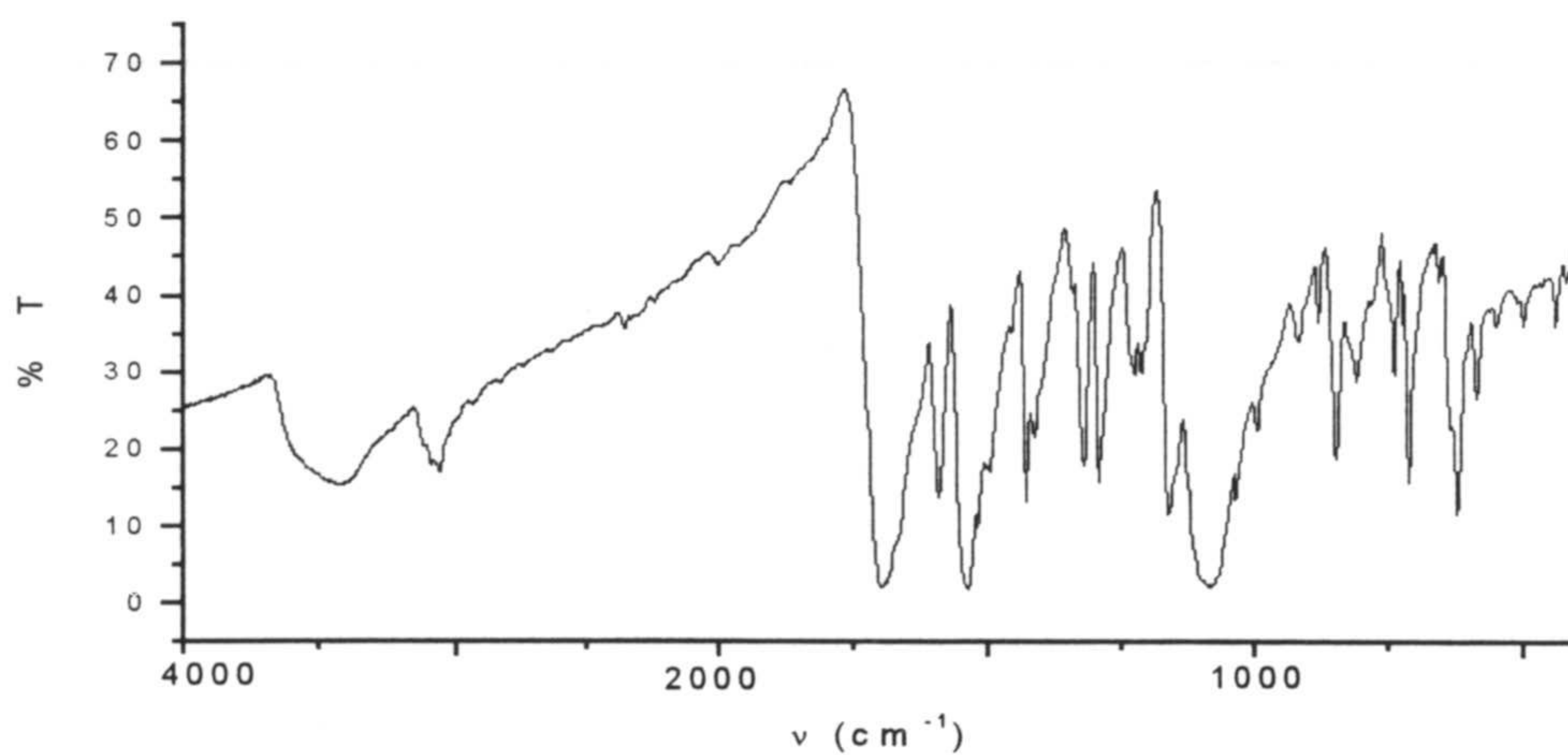


Fig 7.42 Espectro IR de **7PdphenClO<sub>4</sub>**



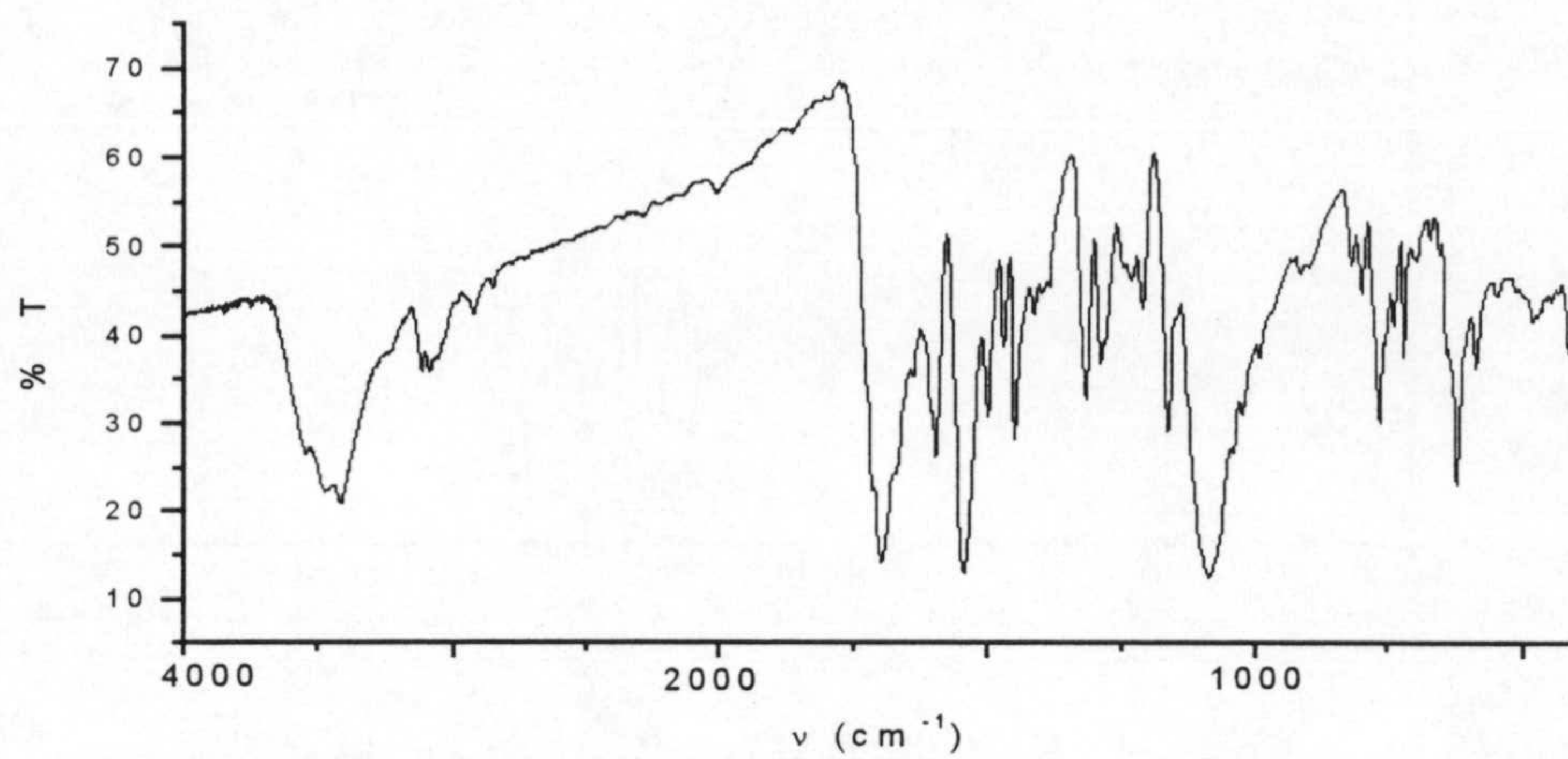


Fig. 7.43 Espectro IR de **7PdbpyClO<sub>4</sub>**

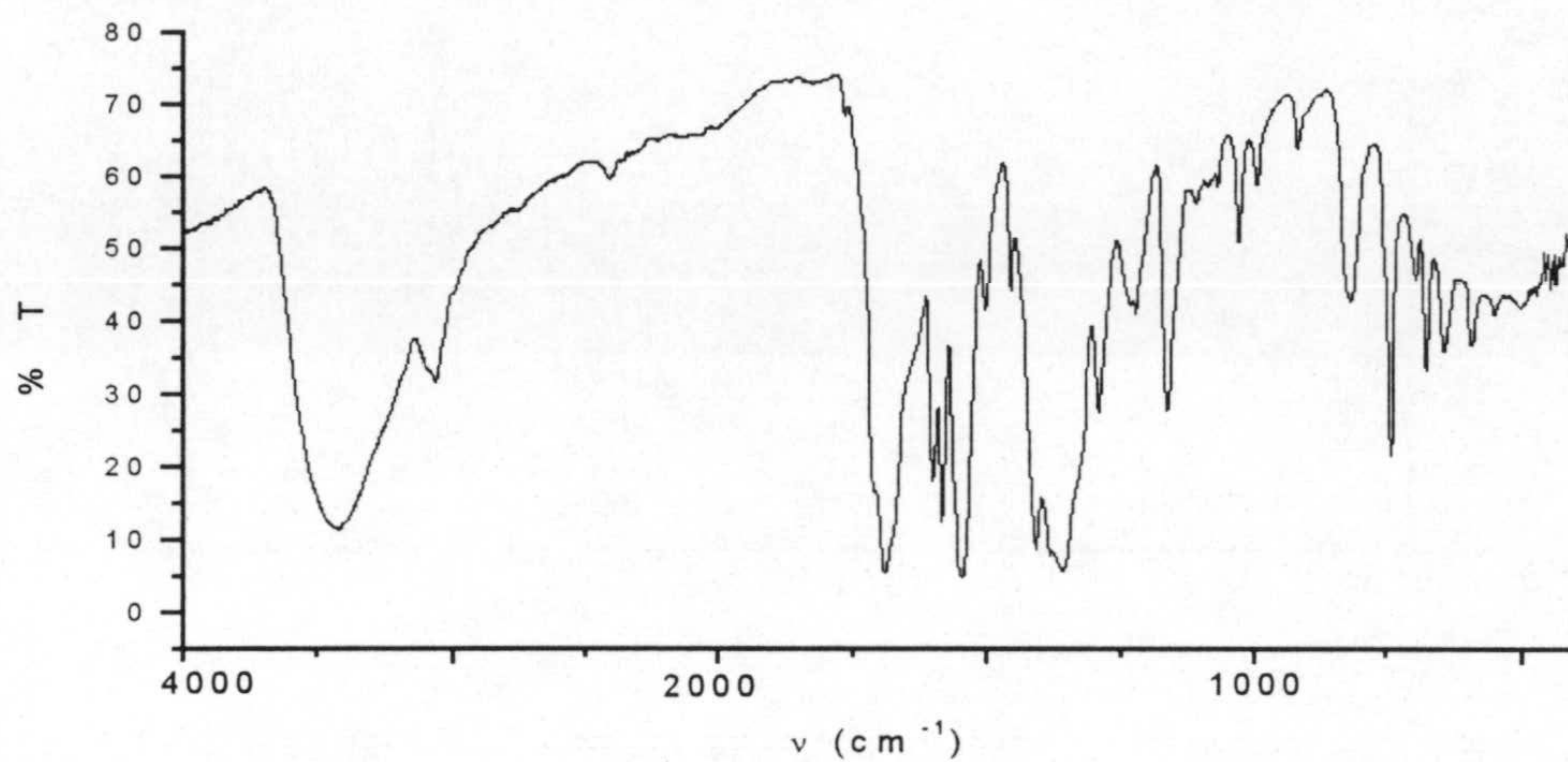


Fig 7.44 Espectro IR de **7PdbispNO<sub>3</sub>**

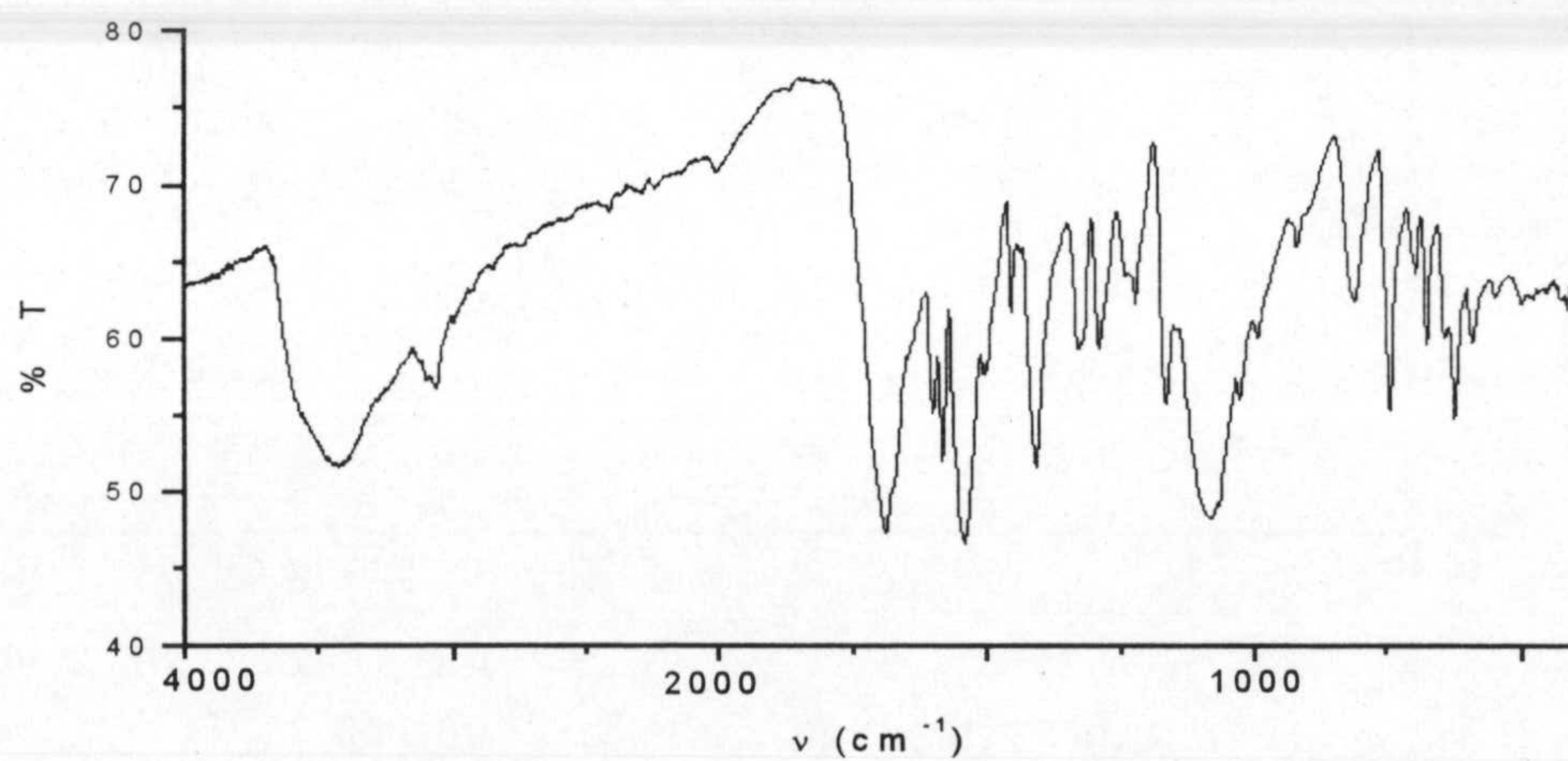


Fig. 7.45 Espectro IR de **7PdbispClO<sub>4</sub>**



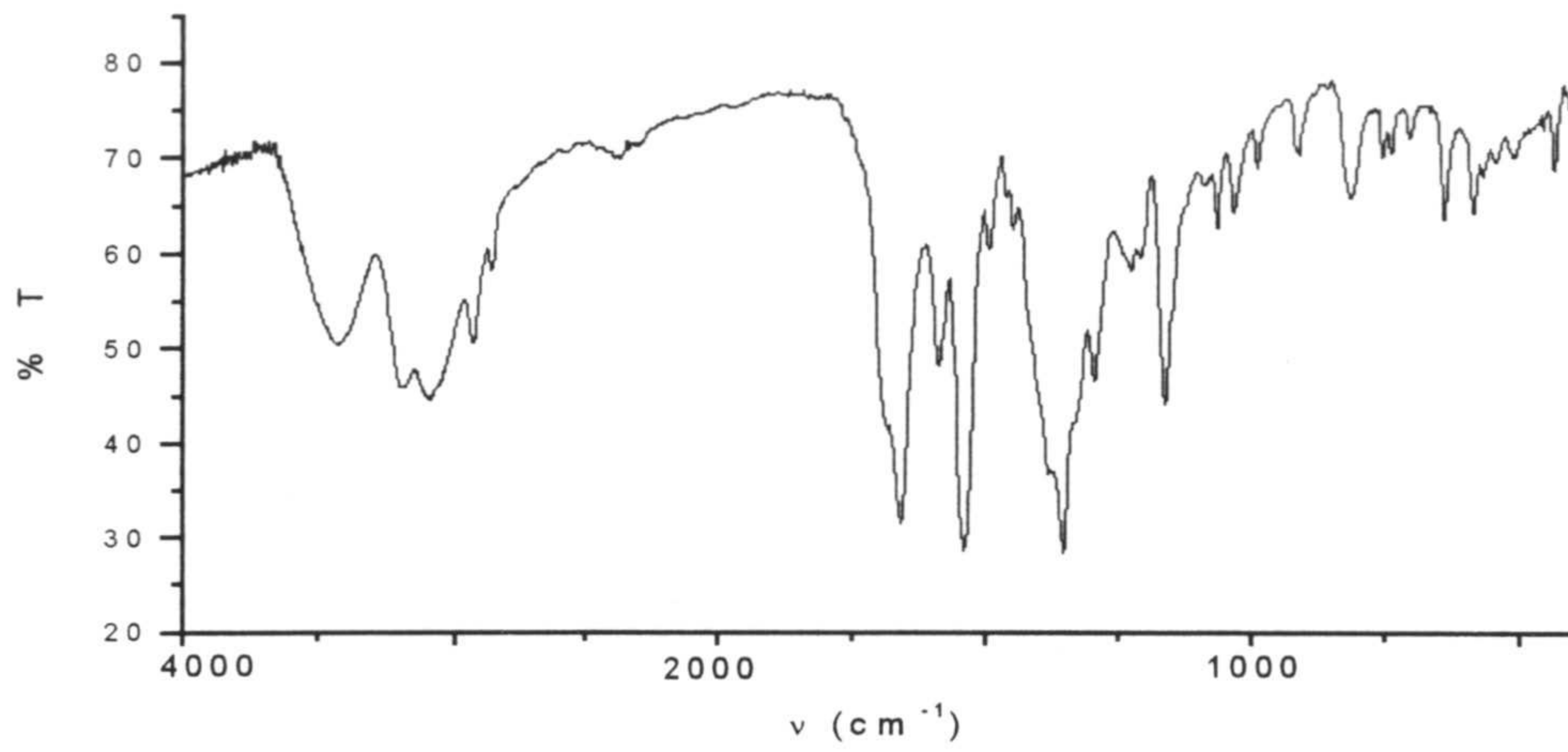


Fig.7.46 Espectro IR de **7Pdt-dachNO<sub>3</sub>**

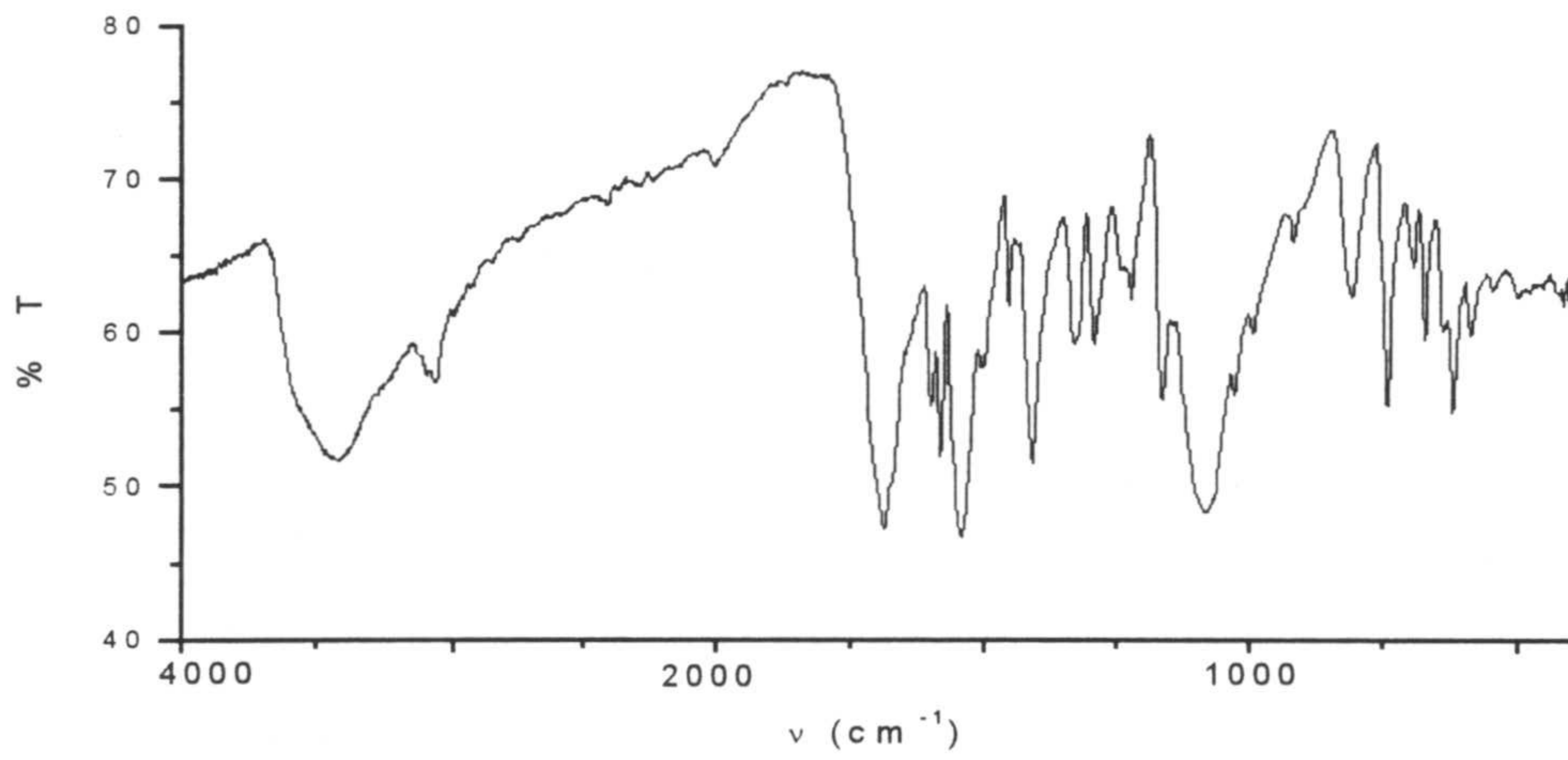


Fig. 7.47 Espectro IR de **7PdbispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>**

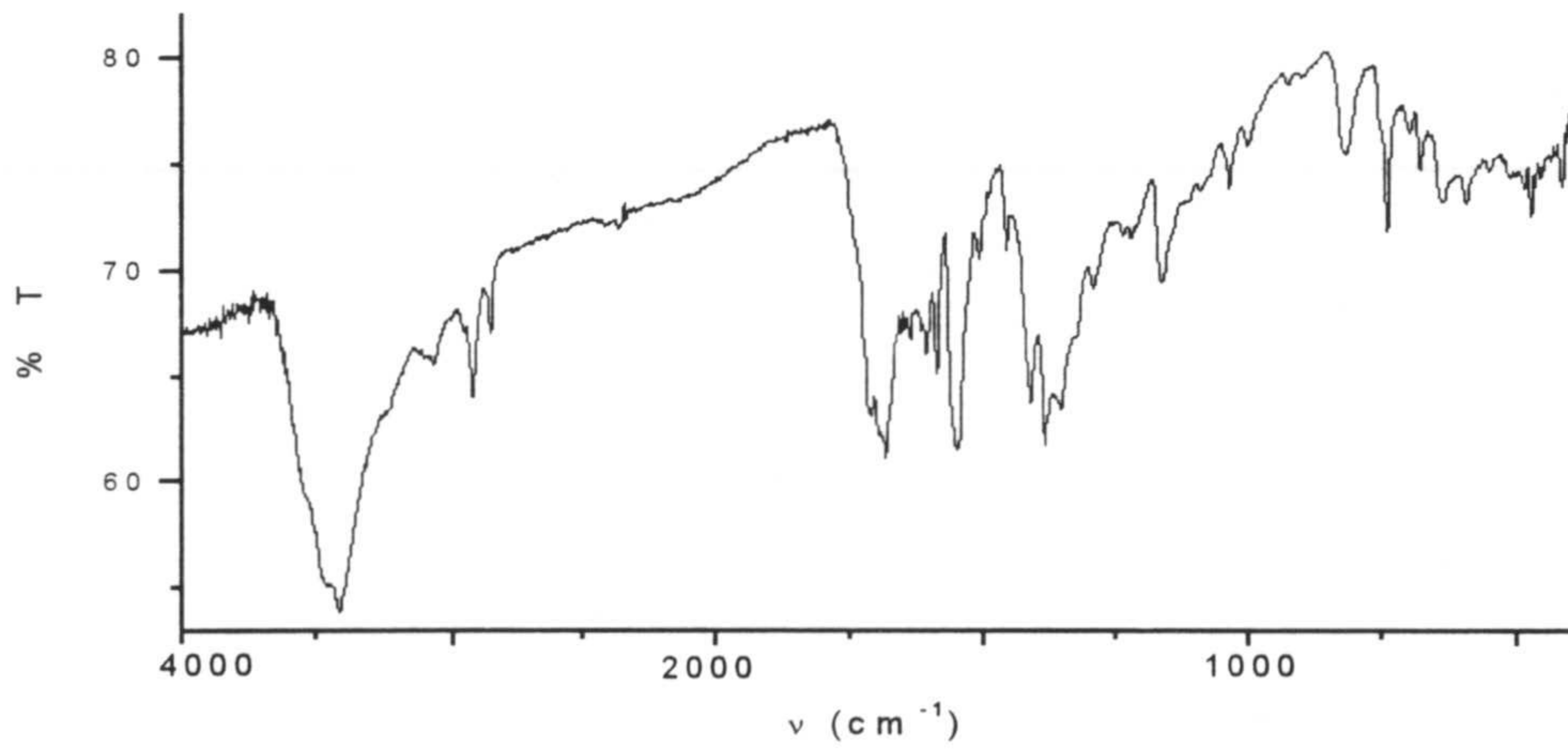


Fig. 7.48 Espectro IR de **7PtbispNO<sub>3</sub>**



La posición de la banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  sufre un considerable desplazamiento batocrómico (hasta  $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ) en los compuestos en los que el ligando es el anión  $5\text{tpO}^-$  mientras que ese desplazamiento es mucho menor (la banda aparece sobre  $1690\text{ cm}^{-1}$ ) para los compuestos con  $7\text{tpO}^-$ , todo ello de forma análoga a lo que ocurría con los compuestos descritos en el apartado 7.3.

Los aniones son los responsables de las bandas intensas alrededor de  $1080\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ) y  $1350\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NO}_3^-)$ ). En casi todos los casos, parece que las bandas están desdobladas indicando que la simetría de los aniones es menor que la de las especies libres ( $T_d$  o  $D_{3h}$ ) excepto quizás en el caso de **5PdphenNO<sub>3</sub>** donde se aprecia una única banda aguda a  $1385\text{ cm}^{-1}$ .

#### 7.4.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Se han registrado los espectros de resonancia magnética nuclear de disoluciones en  $\text{dmsO-d}_6$  de los compuestos que han mostrado una solubilidad suficiente en este disolvente.

La Fig. 7.49 muestra los espectros correspondientes al compuesto **5PdbpyNO<sub>3</sub>**. Los espectros están muy bien definidos, mostrando la existencia de una única especie mayoritaria en disolución, que podría ser el atropoisómero cabeza-cabeza o el cabeza-cola. En cualquiera de ambos casos los dos ligandos  $5\text{tpO}^-$  serían equivalentes, siendo responsables del único conjunto de señales que aparece a:  $6,16$  (H6, doblete),  $8,50$  (H2, singlete) y  $8,56\text{ppm}$  (H7, doblete) con  $J(\text{H6-H7}) = 7,7\text{ Hz}$ .

El ligando auxiliar, por su parte es responsable de dos conjuntos de señales, bien por la existencia de dos moléculas de bipyridilo no equivalentes (cabeza-cabeza) o por la no equivalencia de los dos mitades de la molécula (cabeza-cola).



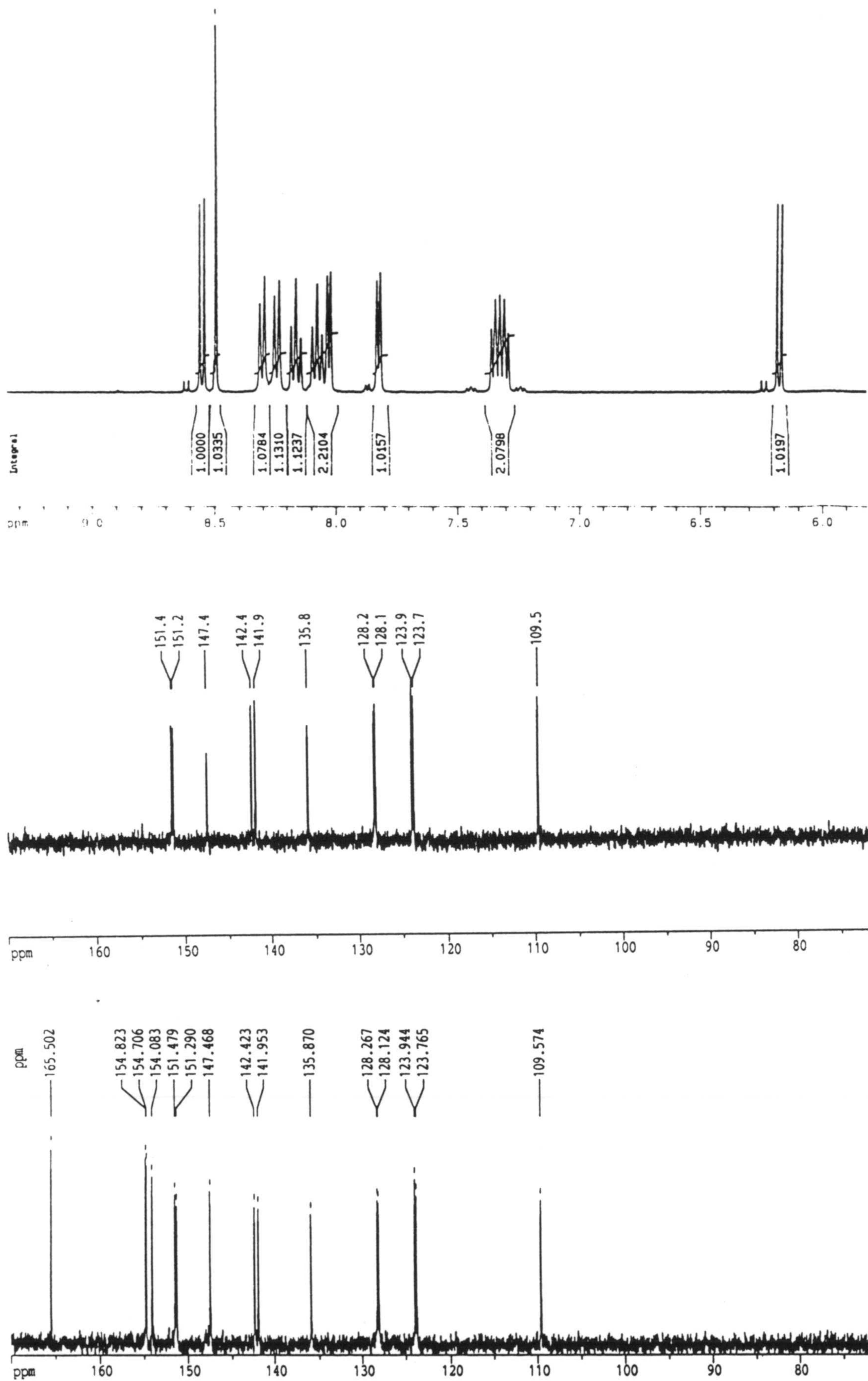


Fig. 7.49 Espectros <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN de 5PdbpyNO<sub>3</sub>



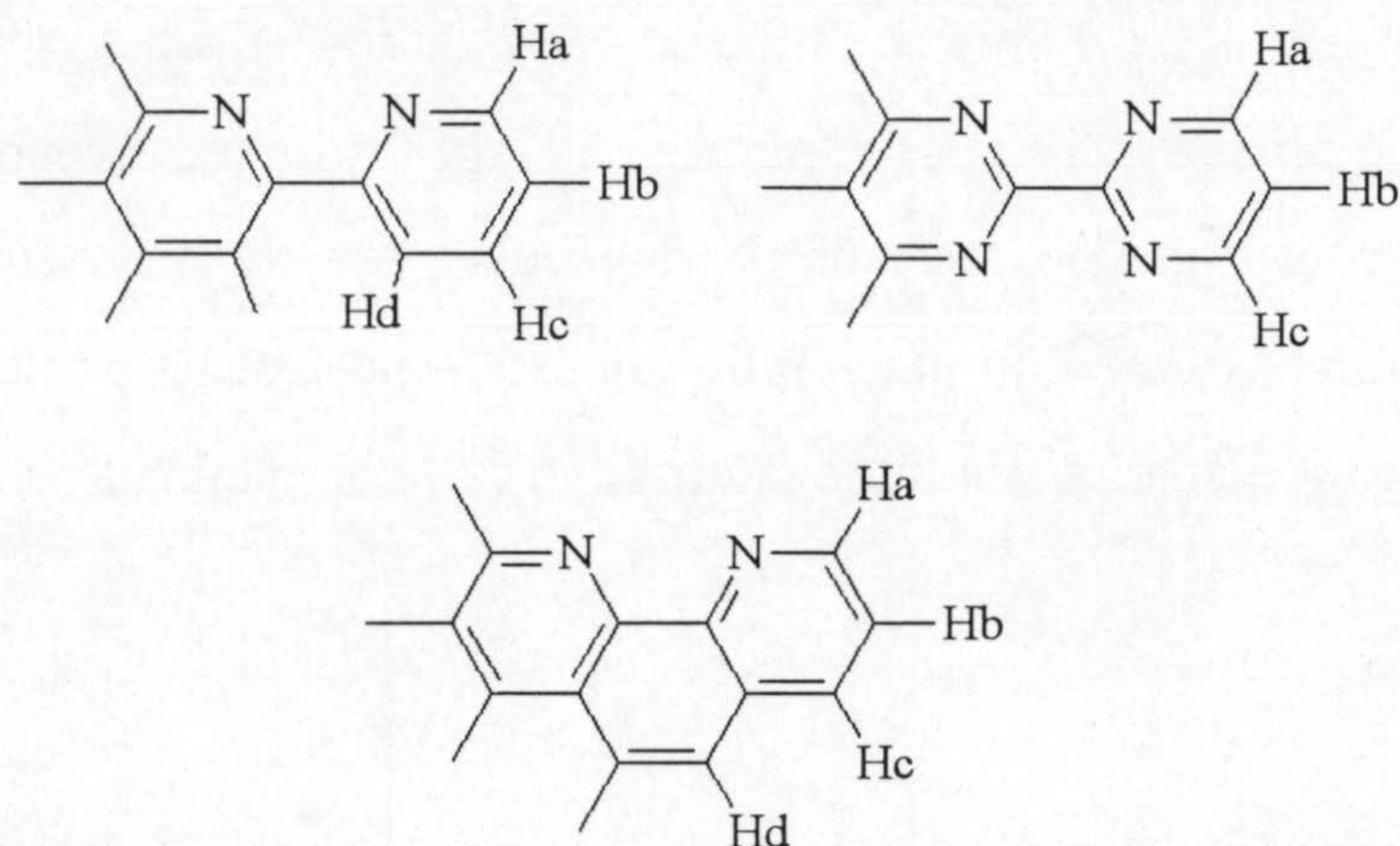


Fig 7.50 Los ligandos auxiliares bpy, bisp y phen con las etiquetas de los átomos de hidrógeno

Las posiciones a las que aparecen estas señales y su asignación son: 7,31 y 7,35 (Hb), 7,83 y 8,03 (Ha), 8,01 y 8,17 (Hc) y 8,24 y 8,31 ppm (Hd) (ver figura 7.50 en la que indican las etiquetas con las que se nombran a los átomos). Si comparamos la posición de estas señales (en especial de la Hb) con las del compuesto **7PdbpyNO<sub>3</sub>**, en el cual están presentes los dos atropoisómeros, parece que en el caso del **5PdbpyNO<sub>3</sub>**, la especie presente es la cabeza-cabeza. A ambos lados de la señal asignada a Hb se puede ver una pareja de señales muy débiles, que podrían corresponder a la existencia de una pequeña proporción del isómero cabeza-cola.

El espectro de <sup>13</sup>C-RMN confirma lo dicho para el de <sup>1</sup>H-RMN. Los dos ligandos 5tpO<sup>-</sup> son equivalentes y hay dos conjuntos de señales para el ligando auxiliar. Las señales atribuidas al 5tpO<sup>-</sup> son 109,6 (C6), 135,9 (C7), 147,5 (C2), 154,1 (C3A) y 165,5 ppm (C5). El ligando auxiliar es responsable de las señales a 154,7 y 154,8 ppm (carbonos cuaternarios), 151,3 y 151,5 ppm (carbonos unidos a Ha) y otra serie de señales que no se pueden asignar con seguridad (123,8-123,9; 128,1-128,3 y 142,0-142,4 ppm).

Mucho más complicado es el caso del complejo **5Pdt-dachNO<sub>3</sub>** cuyo espectro <sup>1</sup>H-RMN aparece en la Fig.7.51. En él claramente existen varias especies en disolución,



pudiéndose distinguirse al menos tres tipos diferentes de ligando  $5tpO^-$ , ninguno de los cuales es no obstante, el  $5HtpO$  libre. Los ligandos auxiliares t-dach son responsables de una gran cantidad de señales, tanto por el número de átomos de hidrógeno diferentes que tiene cada ligando como por la presencia de moléculas de t-dach no equivalentes. Por todo ello, resulta difícil extraer información útil de este espectro. La presencia de los dos enantiómeros del ligando auxiliar sin duda contribuye a la complejidad del espectro.

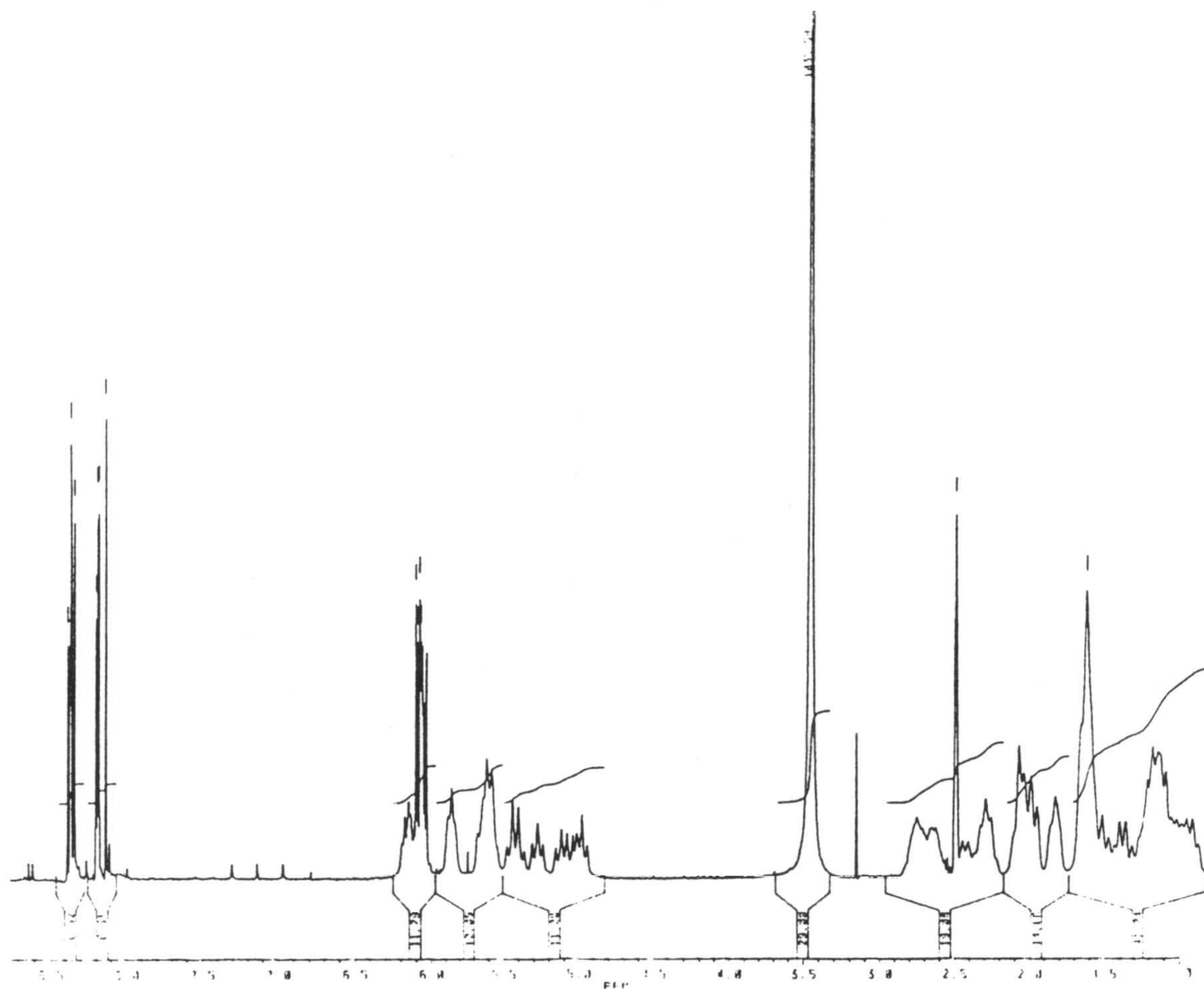


Fig. 7.51 Espectro  $1H$ -RMN de  $5Pdt-dachNO_3$

El espectro correspondiente a  $7Pdt-dachNO_3$  (Fig. 7.52) es complicadísimo. En la región en la que resuena el protón  $H_2$  del ligando se muestra que existen al menos siete formas no equivalentes del ligando  $7tpO^-$ . La complejidad es aún mayor que en el compuesto análogo con  $5tpO^-$  y, al igual que en ese caso, no es posible extraer información de este espectro.



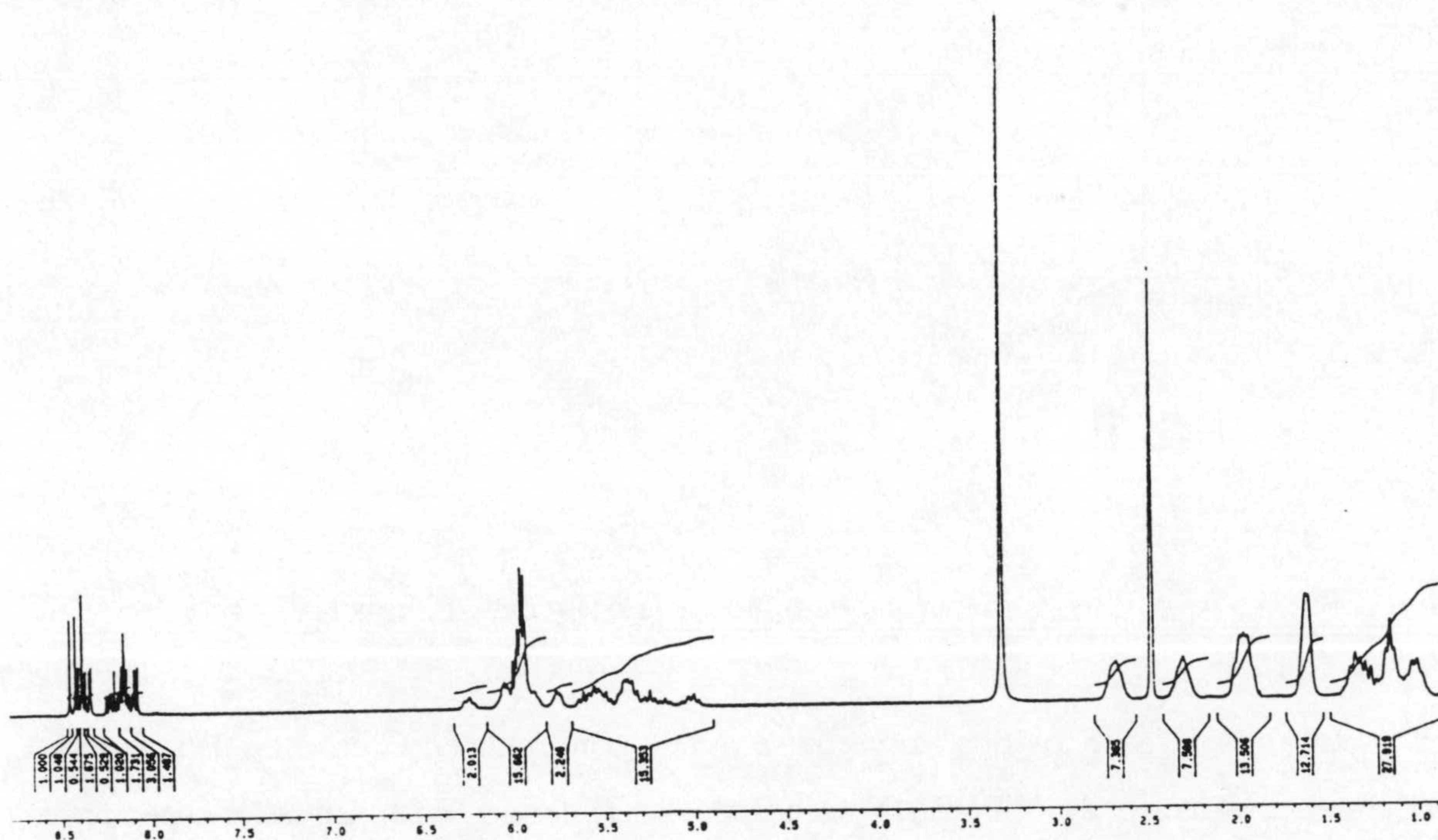


Fig 7.52 Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de  $7\text{Pdt-dachNO}_3$

Las figuras 7.53 a 7.56 recogen los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las muestras  $7\text{PtbspNO}_3$ ,  $7\text{PdbispNO}_3$ ,  $7\text{PdbpyNO}_3$  y  $7\text{PdphenClO}_4$ . Los espectros muestran claramente la existencia de dos especies en disolución, a diferencia de la que ocurría con el compuesto  $5\text{PdbpyNO}_3$  en el que había una única especie mayoritaria.

Estas dos especies deben corresponder a los atropoisómeros cabeza-cabeza (HH) y cabeza-cola (HT) (ver Figura 7.57). En el caso del compuesto  $7\text{PtbspNO}_3$ , estos dos isómeros coexisten en estado sólido en una estructura desordenada (ver apartado 7.4.4) y pasarían sin más a la disolución. En los complejos de paladio, la cinética más rápida haría que los dos isómeros estén en equilibrio independientemente del que esté presente en estado sólido. Como veremos en el apartado 7.4.4, tenemos un ejemplo en el que el cristal contiene un isómero puro ( $7\text{PdphenClO}_4$ ) y otro en el que están presentes ambos isómeros del ( $7\text{PdbispClO}_4\text{H}_2\text{O}_5$ ).



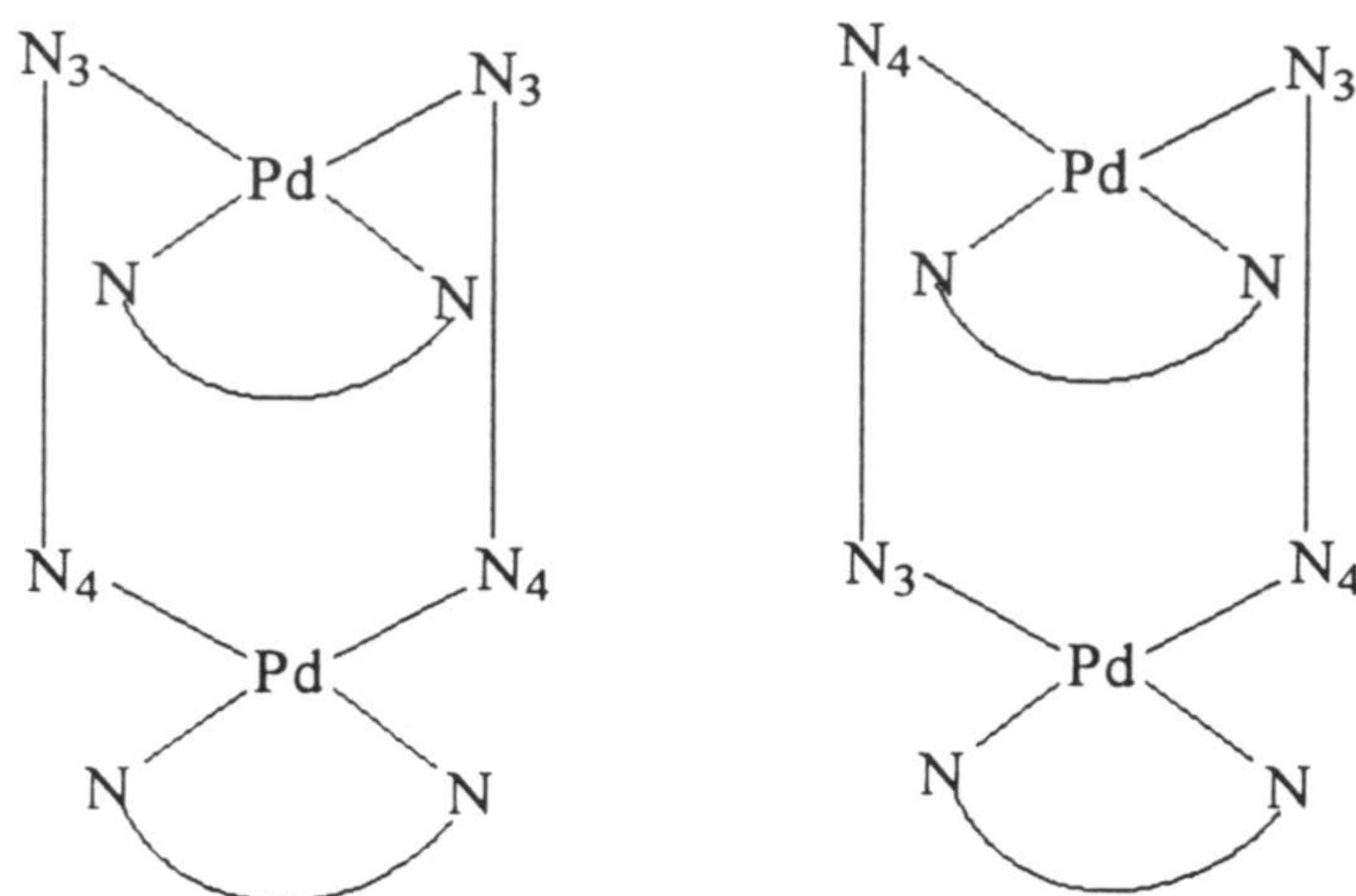


Fig 7.57 Los dos isómeros cabeza-cabeza (HH) y cabeza-cola (HT).

La presencia de los dos isómeros se puede confirmar en el caso de  $7\text{PtbisPNO}_3$  mediante el espectro de  $^{197}\text{Pt}$ -RMN, recogido en la figura 7.58. En este espectro se observan tres señales, una central y más intensa a  $-2424,4$  ppm, debida a los dos átomos de platino equivalentes en el isómero HT y las dos laterales más débiles a  $-2447,1$  y  $-2407,2$  ppm debidos al isómero HH, en el cual los átomos metálicos no son equivalentes. La integral de estas señales indica que la proporción del isómero HT es mayor que la del HH.

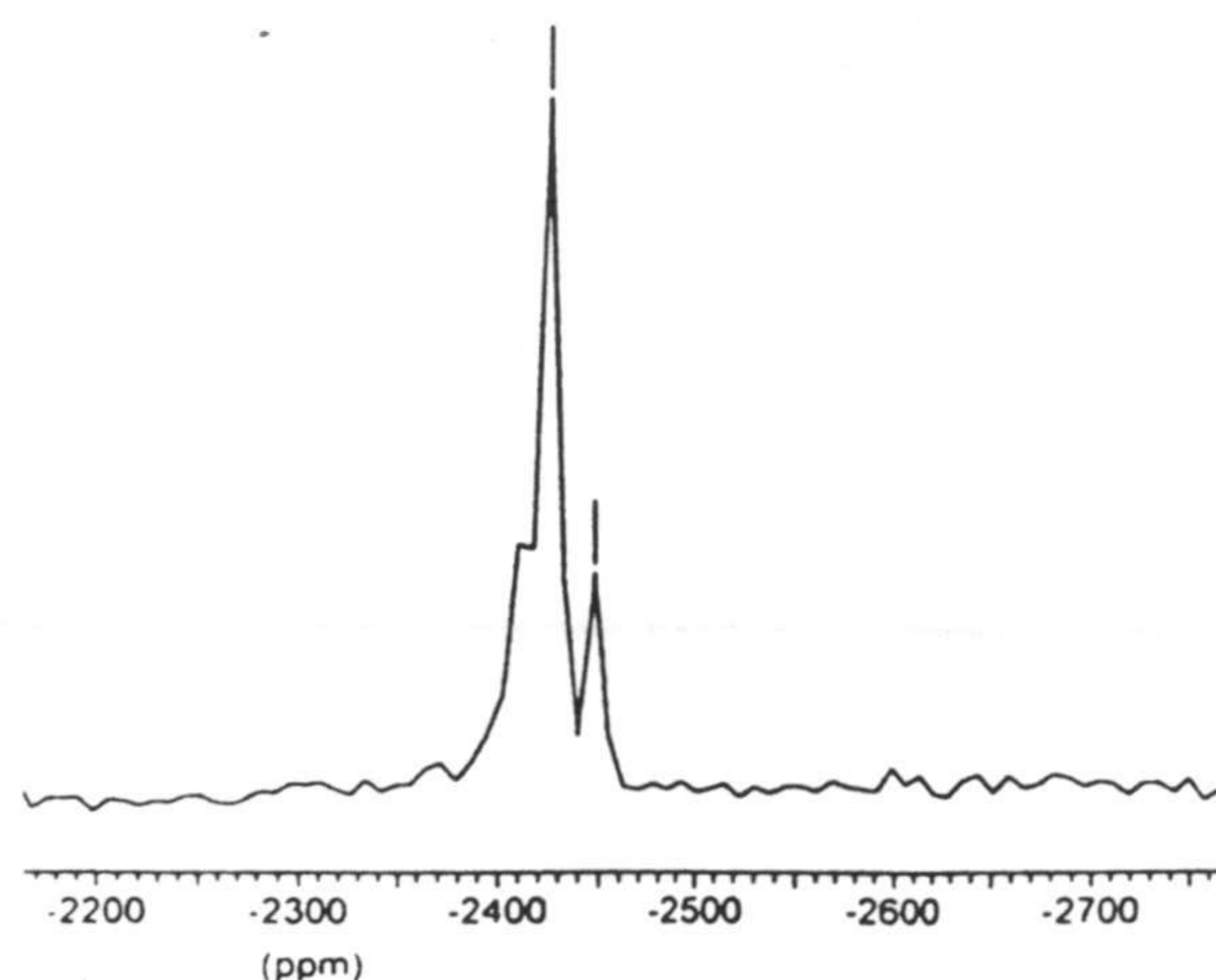


Fig 7.58 Espectro  $^{197}\text{Pt}$ -RMN de  $7\text{PtbisPNO}_3$

Según se ha dicho, los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de estos cuatro compuestos son muy complicados ya que en ellos aparecen las señales de dos ligandos  $7\text{tpO}^-$  diferentes (uno del HH y otro del HT), y cuatro conjuntos de señales debidas a los ligandos auxiliares, ya



que en el isómero HH los dos ligandos auxiliares no son equivalentes, mientras que en el isómero HT no son equivalentes las dos mitades de un mismo ligando.

La asignación de los espectros es, por tanto, bastante difícil y, para ayudarnos en esta labor se han registrado los espectros bidimensionales COSY y NOESY protón-protón para la muestra  $7\text{PdphenClO}_4$ , los cuales se recogen en las figuras 7.59 y 7.60. En la figura 7.50 se indica el seguideo para nombrar los átomos del ligando auxiliar.

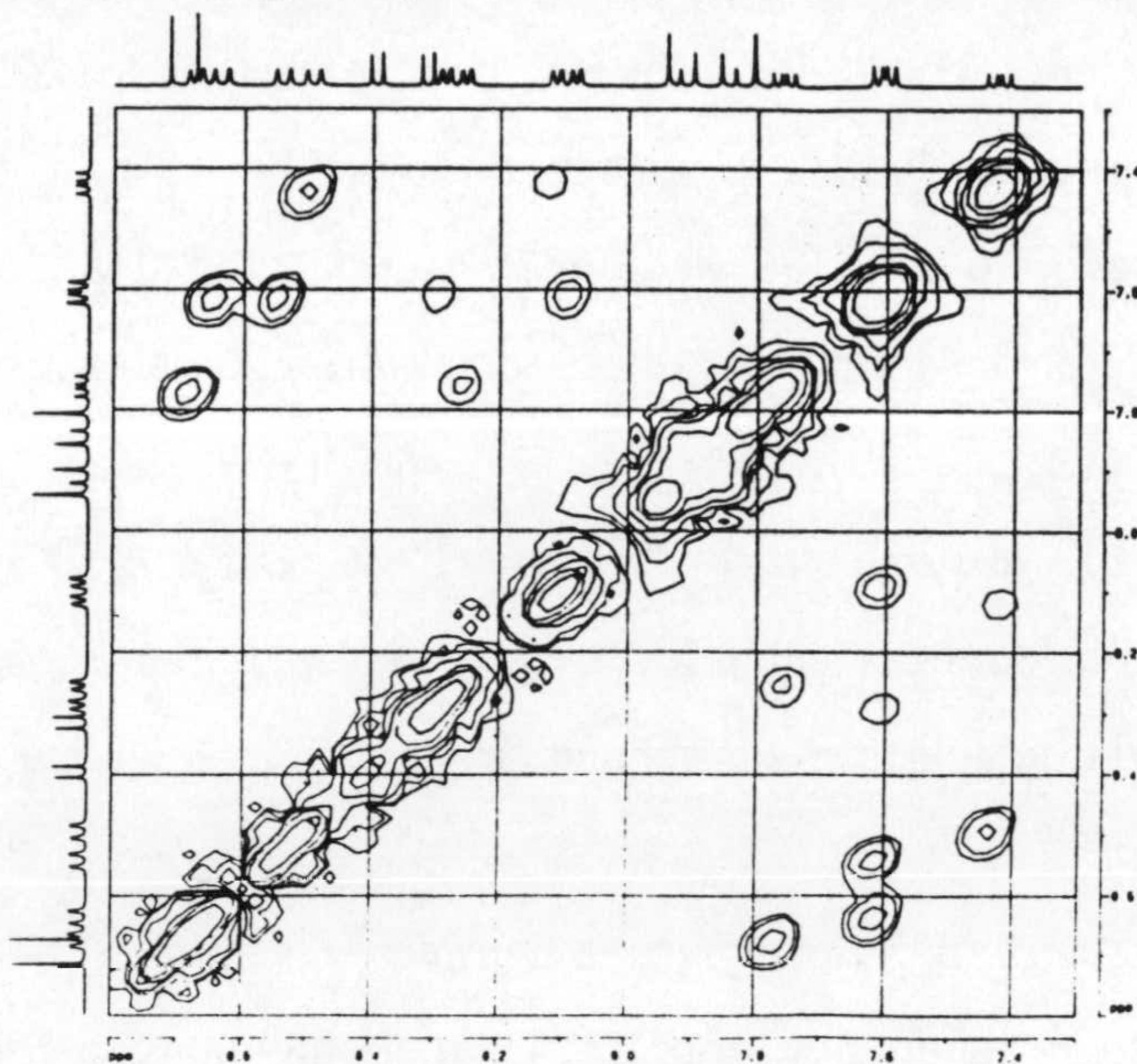


Fig 7.58 Espectro COSY de  $7\text{PdphenClO}_4$

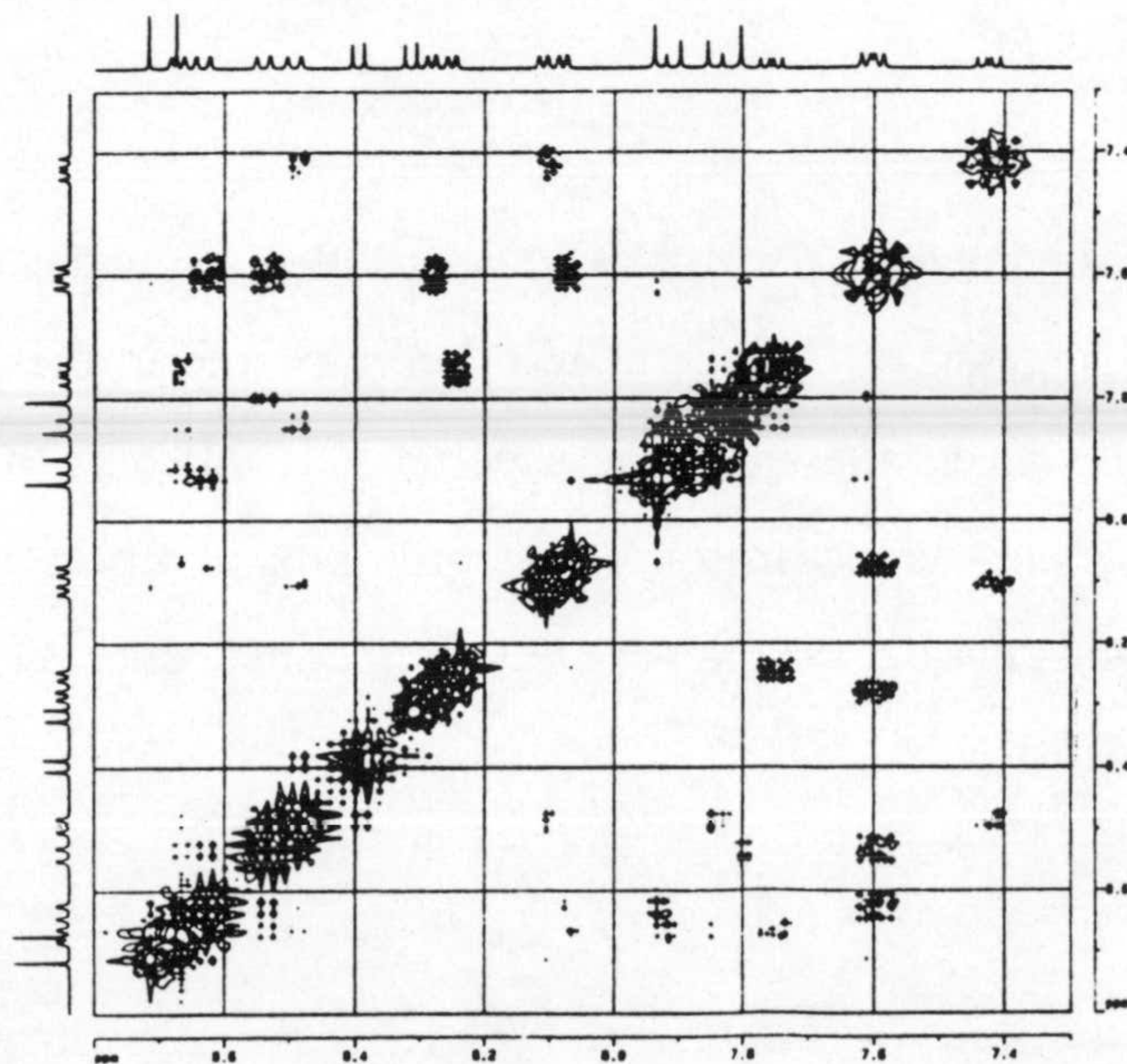


Fig 7.60 Espectro NOESY de  $7\text{PdphenClO}_4$



En el espectro de **7PdphenClO<sub>4</sub>**, la asignación más inmediata es la de los protones externos (Hd) de la fenantrolina. En el isómero HH, los dos protones Hd de una misma fenantrolina son equivalentes entre sí y aparecen como un singlete (hay uno para cada fenantrolina), mientras que en el isómero HT dejan de ser equivalentes y acoplan entre sí apareciendo como dos dobletes. Una vez asignado cada Hd, mediante el espectro NOESY se puede localizar el correspondiente Hc el cual está espacialmente próximo. Tras ello, mediante el COSY se pueden asignar Hb y Ha. Además el espectro NOESY es capaz de detectar la proximidad espacial entre Ha y el protón H2 del ligando.

Una vez asignado el espectro de **7PdphenClO<sub>4</sub>**, el resto se asigna teniendo en cuenta las analogías y diferencias entre los tres ligandos auxiliares, suponiendo que se mantiene el orden en el que aparecen las señales. El resultado se indica en la tabla 7.3.

Esto se confirma a posteriori para el complejo **7PdbpyNO<sub>3</sub>**, por comparación con el compuesto análogo del ligando mtpO<sup>-</sup> (74) en el cual aparece el isómero HT puro, coincidiendo las señales de este compuesto con las que aparecen en la tabla 7.3 para el isómero HT de **7PdbpyNO<sub>3</sub>**.

Además en el espectro de **7PtbspNO<sub>3</sub>**, las señales asignadas al isómero HT son más intensas que las asignadas al HH, de acuerdo con lo anteriormente indicado para el espectro de <sup>197</sup>Pt-RMN. Si comparamos los espectros de **7PtbspNO<sub>3</sub>** y **7PdbispNO<sub>3</sub>**, podemos ver que las señales de los protones más próximos al átomo metálico (H2 y Ha) están más desapantalladas para el Pt que para el Pd, en consonancia con que el enlace Pt-N sea más fuerte que el Pd-N.



Tabla 7.3

Asignaciones de los espectros de  $^1\text{H-RMn}$  de los complejos **7PtbspNO<sub>3</sub>**, **7PdbispNO<sub>3</sub>**, **7PdbpyNO<sub>3</sub>** y **7PdphenClO<sub>4</sub>**

Compuesto			H2	H5	H6	Ha	Hb	Hc
<b>7PtbspNO<sub>3</sub></b>	HH	a	8,63	8,16	6,17	8,79	7,82	9,34
		b				8,98	7,84	9,32
	HT	a	8,61	8,19	6,16	8,83	7,78	9,31
		b				8,95	7,88	9,34
<b>7PdbispNO<sub>3</sub></b>	HH	a	8,51	8,16	6,16	8,50	7,78	9,28
		b				8,68	7,79	9,27
	HT	a	8,52	8,18	6,17	8,53	7,73	9,26
		b				8,66	7,83	9,28
<b>7PdbpyNO<sub>3</sub></b>	HH	a	8,57	8,20	6,17	7,81	7,35	*
		b				7,99	7,37	8,19
	HT	a	8,60	8,20	6,18	7,83	7,25	8,13
		b				7,97	7,46	*
<b>7PdphenClO<sub>4</sub></b>	HH	a	8,66	8,38	6,23	8,07	7,59	8,63
		b				8,28	7,59	8,53
	HT	a	8,70	8,30	6,24	8,10	7,41	8,48
		b				8,24	7,75	8,66

\* señales que solapan entre sí

$J(\text{H5-H6}) = 7,3\text{Hz}$  en todos los casos

$J(\text{Ha-Hb}) = 4,9\text{Hz}$  (7PtbspNO<sub>3</sub> y 7Pdbisp); 5,8 Hz (7Pdbpy); 5,3 (7PdphenClO<sub>4</sub>)

$J(\text{Hb-Hc}) = 5,9\text{Hz}$  (7PtbspNO<sub>3</sub> y 7Pdbisp); 7,6 Hz (7Pdbpy); 8,3 (7PdphenClO<sub>4</sub>)

$J(\text{Hc-Hd}) = 8,0\text{ Hz}$  para el 7Pdbpy

$J(\text{Hd-Hd}) = 8,9\text{ Hz}$  para el isómero HT del 7PdphenClO<sub>4</sub>



#### 7.4.4 Descripción de la estructura cristalina de los compuestos **5PdphenNO<sub>3</sub>**, **5Pdt-dachNO<sub>3</sub>**, **7PdphenClO<sub>4</sub>**, **7PdbispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>** y **7PtbispNO<sub>3</sub>**.

Se han podido resolver por difracción de rayos X las estructuras cristalinas de cinco compuestos de este grupo. En los cinco casos se trata de compuestos diméricos en los que cada átomo metálico se encuentra en un entorno planocuadrado, coordinado por dos átomos de nitrógeno del ligando auxiliar, el cual forma un quelato de cinco miembros, y dos átomos de nitrógeno que corresponden cada uno a un anión **5tpO<sup>-</sup>** y **7tpO<sup>-</sup>**. Los ligandos triazolopirimidínicos actúan de puente coordinándose a los dos átomos metálicos del dímero a través de los átomos N3 y N4.

La disposición relativa de las dos moléculas de triazolopirimidina es cabeza-cola en los compuestos **5PdphenNO<sub>3</sub>**, **5Pdt-dachNO<sub>3</sub>** y **7PdphenClO<sub>4</sub>**. Los casos de **7PdbispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>** y **7PtbispNO<sub>3</sub>** son más complicados, ya en estos existe un plano de simetría cristalográfico en la mediatriz de la línea Pd-Pd o Pt-Pt. Debido a esto, el ligando **7tpO<sup>-</sup>** se encuentra desordenado en su totalidad entre dos posiciones que solapan entre sí relacionadas por el plano citado. La interpretación de este desorden es que, en la red cristalina, coexisten dímeros con disposición HT distribuidos al azar.

El compuesto **5Pdt-dachNO<sub>3</sub>**, por su parte, muestra otro tipo de desorden: el ligando auxiliar está desordenado entre dos posiciones, las cuales se corresponden con sus dos enantiómeros (RR y SS), aunque ambos comparten posiciones comunes para los átomos de nitrógeno.

Las figuras 7.61 a 7.65 muestran imágenes de los cationes  $[M_2L_2(a-a)_2]^{2+}$ , indicándose para las estructuras **7PdbispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>** y **7PtbispNO<sub>3</sub>** los dos atropoisómeros. La tabla 7.4 recoge las distancias de enlace en la esfera de coordinación así como el ángulo formado entre los dos planos MN<sub>4</sub> de cada dímero.







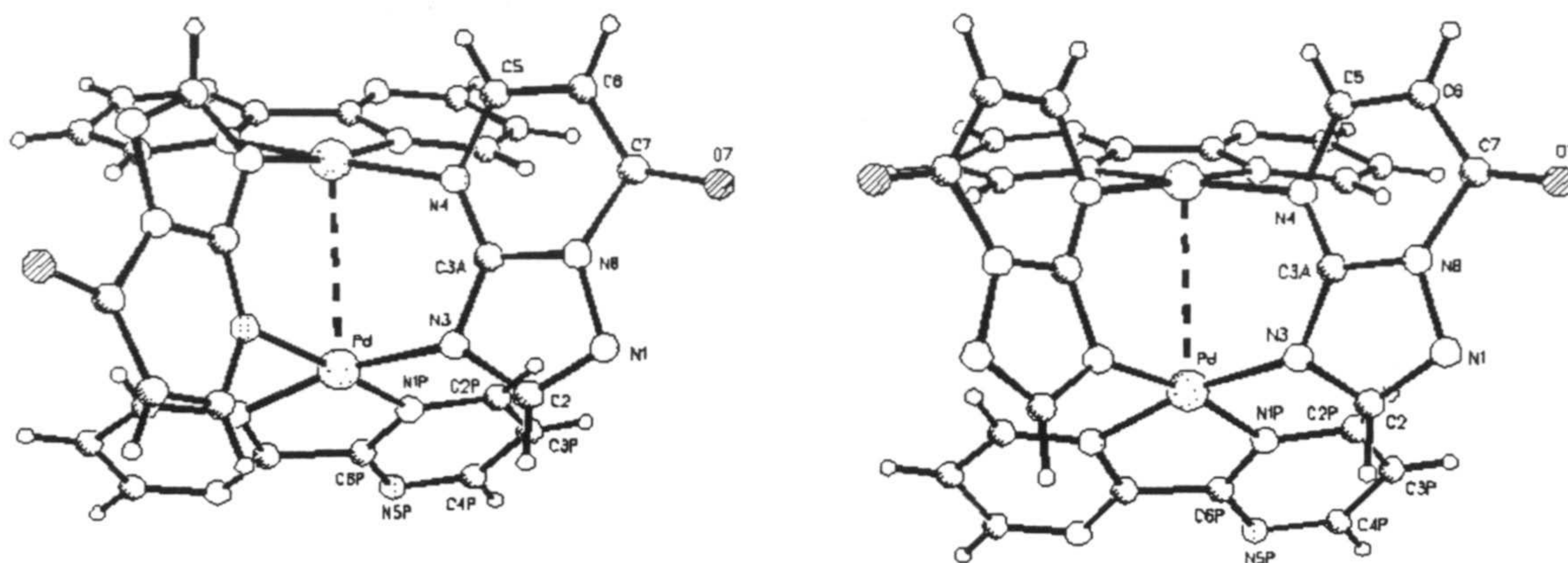


Fig 7.64 Estructura molecular de los dos isómeros HT y HH de  $7PdBispClO_4H_5O_2$

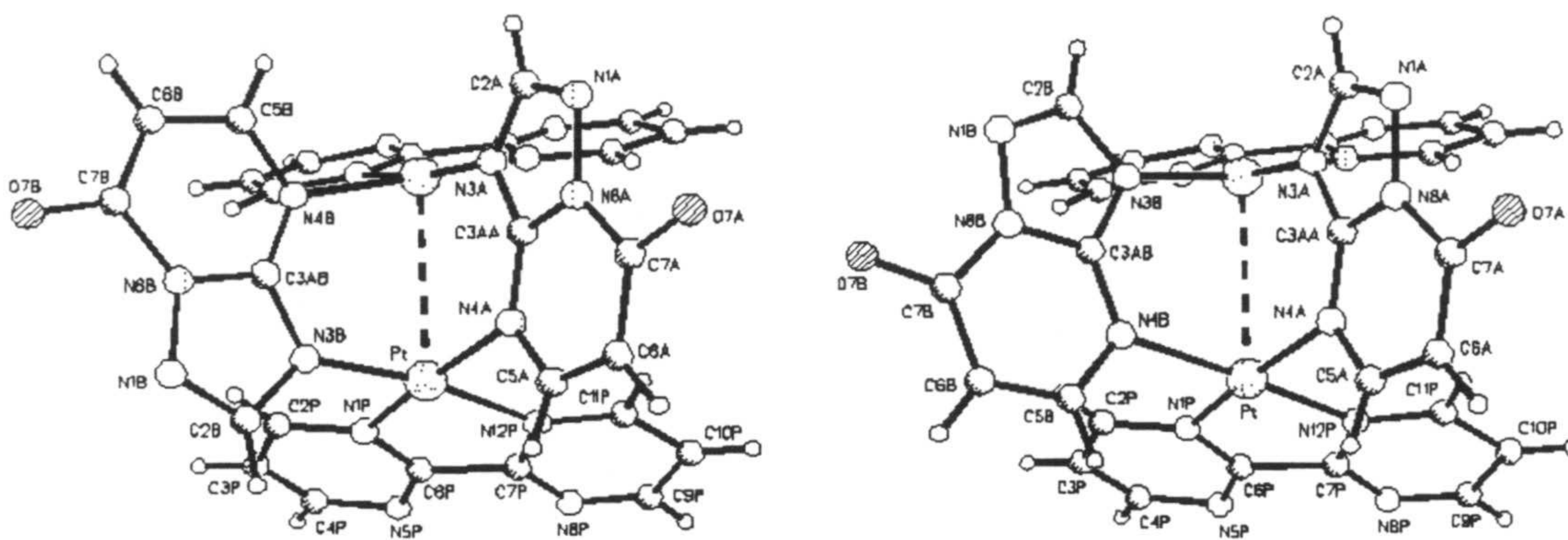


Fig 7.65 Estructura molecular de los dos isómeros HT y HH de  $7PtBispNO_3$

Tabla 7.4

Parámetros geométricos de los cationes  $[M_2L_2(a-a)_2]^{2+}$

	$\cdot 5Pdt-dachNO_3$	$5PdphenNO_3$	$7PdphenClO_4$	$7PdbispClO_4$ $H_2O_5$	$7PtBispNO_3$
d(M-M) (Å)	23,2378(9)	3,003(2)	2,986(2)	3,1760(17)	3,1612(14)
d(M-N3) (Å)	2,036(6)	2,026(7)	1,968(16)	1,964(10)	1,92(2)
	2,031(6)		1,996(16)		1,94(3)
d(M-N4) (Å)	2,052(6)	2,018(7)	2,001(14)	2,095(11)	2,12(2)
	2,052(6)		2,015(17)		2,14(3)
d(M-Na) (Å)	2,019(6)	2,016(6)	1,994(16)	2,004(6)	2,000(12)
	2,035(6)	2,029(6)	2,009(16)		2,027(11)
	2,024(6)		1,977(16)		
	2,029(6)		1,995(16)		
Ángulo (°)	36,5	19,2	19,1	36,8	35,1
( $MN_4-MN_4$ )					



Las distancias metal-metal en estos complejos están comprendidas en un rango amplio y parecen estar condicionadas por las interacciones entre los ligandos auxiliares, siendo mayores para el ligando t-dach, bastante voluminoso y no aromático por lo que no pueden existir interacciones de tipo stacking entre ellos; el caso es análogo al previamente descrito con etilendiamina (3,225 Å, (74) ). Para los ligandos aromáticos, está claro que la interacción de stacking es más efectiva para la fenantrolina que para la bispirimidina\*. los planos de coordinación no son paralelos, estando el ángulo entre ambos también condicionado por la interacción entre los ligandos auxiliares.

Se han encontrado distancias metal-metal más cortas en complejos diméricos con ligandos puente del tipo naftiridina (139,140), posiblemente condicionadas por la disposición de los orbitales donores de los átomos de nitrógeno, más paralelos en un heterociclo con dos anillos hexagonales.

Las estructuras se completan con la presencia de aniones nitrato o perclorato que compensan la carga del catión complejo y por un número variable de moléculas de agua, en algunos casos desordenadas y con ocupación parcial (lo que justifica lo indicado en el apartado de análisis térmico) que interaccionan por enlace de hidrógeno entre sí, con los cationes y con los aniones. En el caso del compuesto **7PdbispClO<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>** hay un anión perclorato más de los necesarios para neutralizar la carga del complejo. Esto se justifica por la existencia de un átomo de oxígeno con ocupación 1/2 cerca de una posición con simetría mm, lo que se interpreta como un catión H<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup> desordenado entre dos posiciones. La distancia O-O sería de 2,29(3) Å, similar a la encontrada en otras estructuras en las que aparece este catión (141).

Desde un punto de vista puramente cristalográfico, resulta llamativa la simetría existente en el compuesto **7PtbispNO<sub>3</sub>**, el cual cristaliza en el sistema hexagonal, hecho poco frecuente en sustancias con una cierta complejidad. El grupo espacial es el P6/m, del cual solo existen 5 ejemplos en la base de datos estructural de Cambridge (142). En la Fig 7.65 se muestra una perspectiva de la estructura vista desde el eje c, en la que se observa la simetría hexagonal del compuesto.

---

\* Los valores de distancia Pd-Pd para este ligando auxiliar son parecidos a los del compuesto análogo con 7mtpO<sup>-</sup> en el que el ligando auxiliar es el bipyridilo (74)



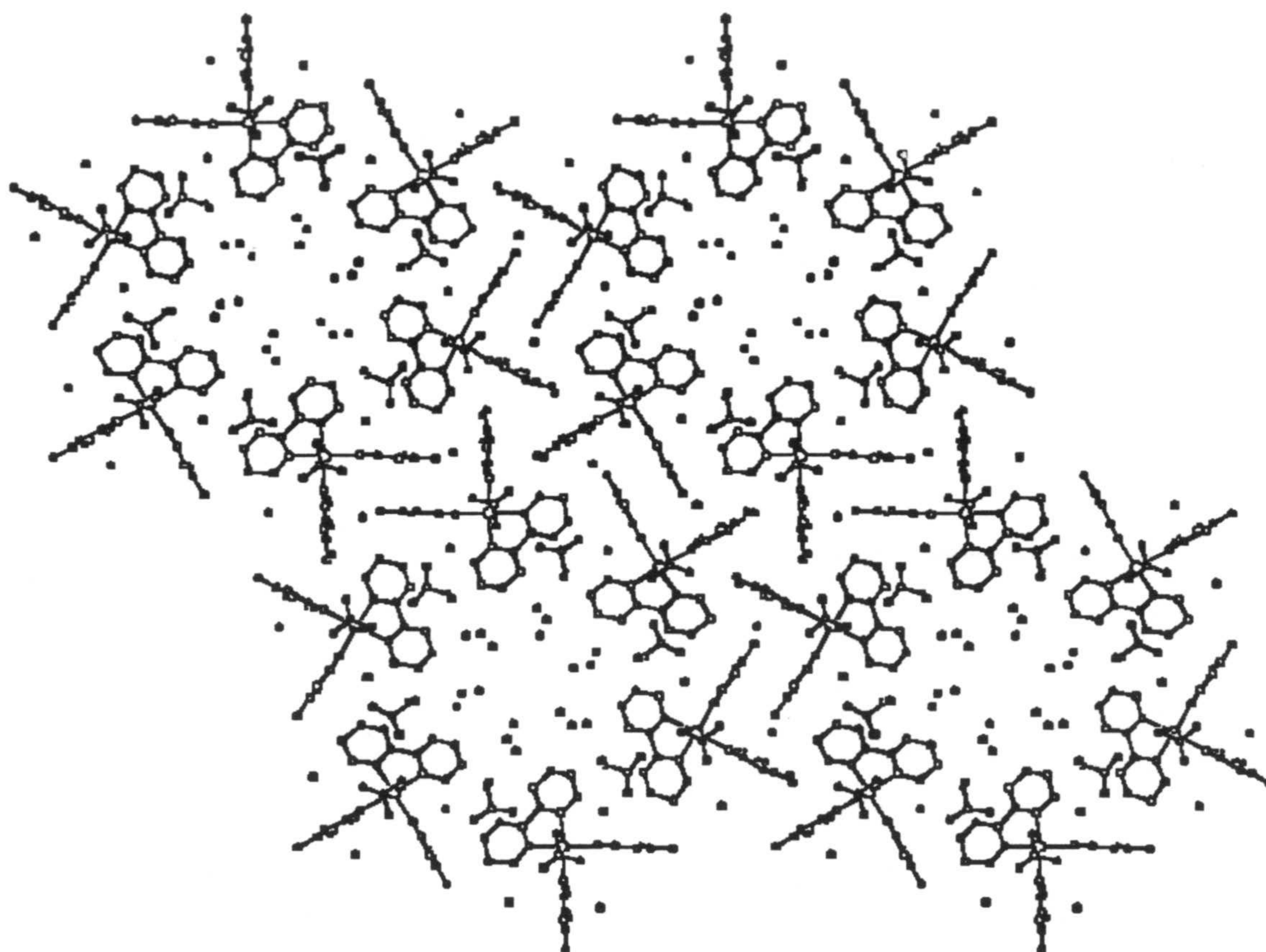


Fig 7.65 Vista desde el eje c del compuesto  $7Ptbis(ONO)_3$ .

## 7.5 COMPUESTOS HETEROMETÁLICOS

Se han sintetizado dos compuestos heterometálicos uno conteniendo platino y paladio y el otro conteniendo platino y plata, ambos con el ligando  $7tpO^-$ . En ambos casos, el ligando se coordina inicialmente al átomo de platino a través de N3, dejando libre la posición N4 que es la que se coordina al segundo átomo metálico. El rendimiento en la obtención de ambos compuestos es muy pobre, de forma que no se ha dispuesto de cantidades adecuadas para hacer una buena caracterización. Sin embargo, su naturaleza cristalina nos ha permitido determinar su estructura. Además de esto, la única caracterización realizada ha sido la determinación de su contenido en C, H y N y la realización de sus espectros infrarrojos.



### 7.5.1 Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de estos dos compuestos se presentan en las figuras 7.66 y 7.67. No presentan características diferentes a los complejos con el ligando  $7tpO^-$  en forma anionica descritos anteriormente. La presencia de agua se muestra como una banda ancha sobre  $3400\text{ cm}^{-1}$  y la banda asignada a  $\nu(C=O)$  sufre un pequeño desplazamiento batocrómico como en los casos anteriores.

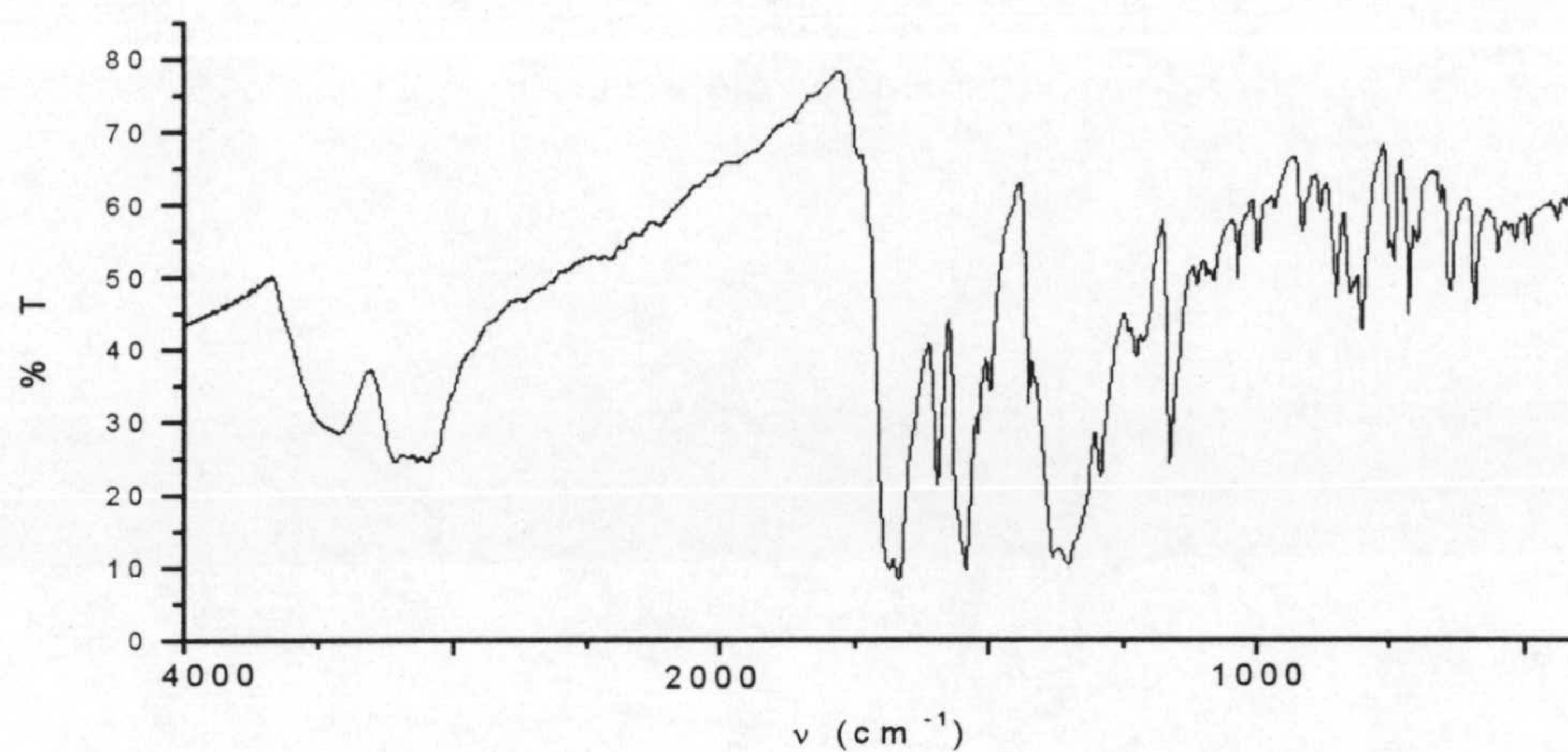


Fig 7.66 Espectro IR de **7PtPd**

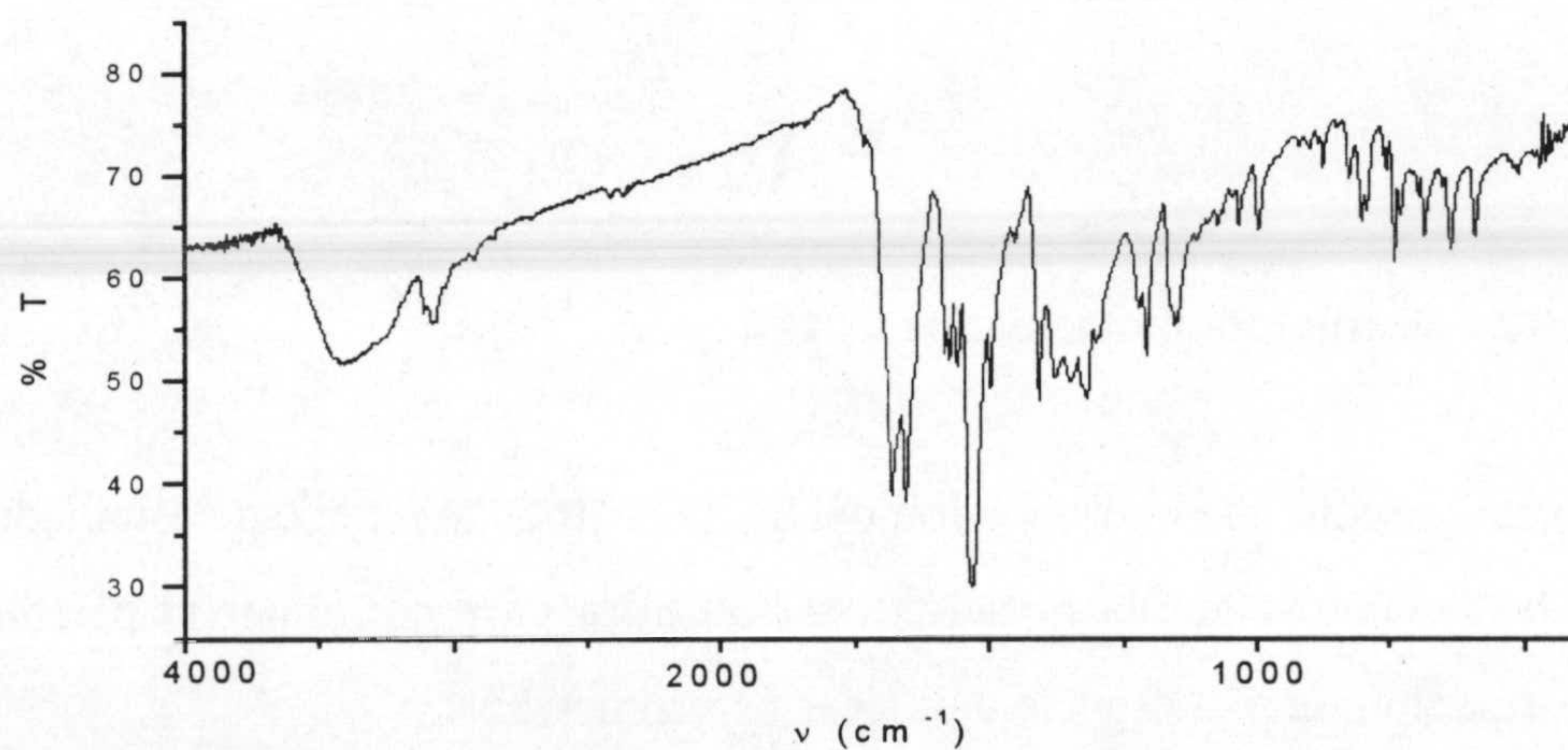


Fig. 7.67 Espectro IR de **7PtAg**



El anión nitrato es el responsable de las bandas en la región 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$  que se encuentran fuertemente desdobladas en ambos casos, sugiriendo un entorno de baja simetría para este ion.

### 7.5.2 Descripción de la estructura 7PtPd

La figura 7.68 muestra la estructura molecular de este compuesto, según se ha determinado por difracción de rayos X. Los datos de difracción de este compuesto no son demasiado buenos, por lo que la estructura ha sido determinada con un grado de precisión relativamente bajo. En la tabla 7.5 se recogen las distancias y ángulos de enlace de mayor interés alrededor de los dos centros metálicos.

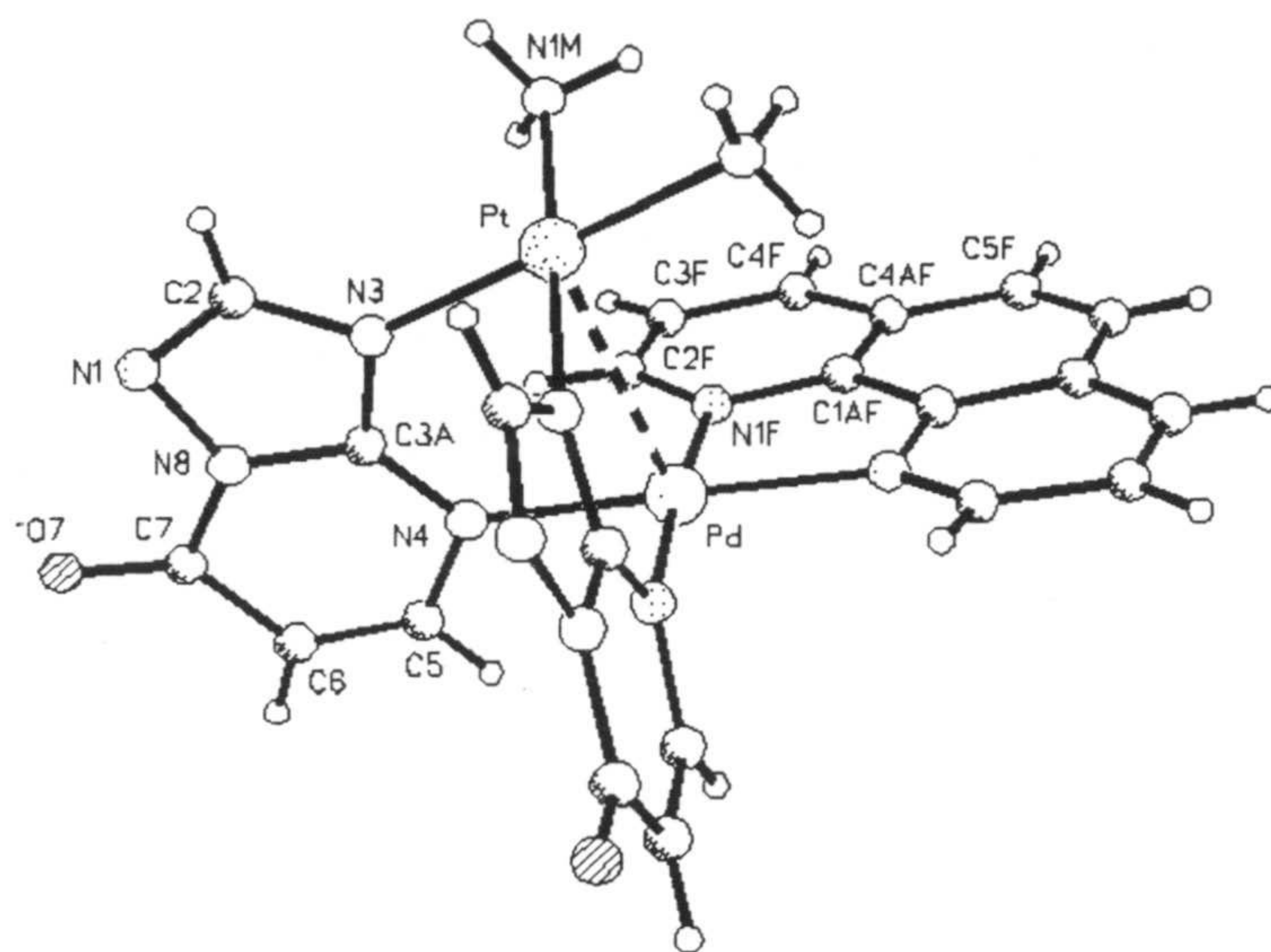


Fig 7.68 Estructura molecular de 7PtPd

En este complejo la coordinación del ligando  $7\text{tpO}^-$  al platino se establece a través del átomo N3, mientras que la posición N4 se utiliza para coordinar al paladio, dando lugar a la formación de una especie binuclear heterometálica.



Tabla 7.5

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace alrededor de los metales en 7PtPd

Distancias	
Pt—N(3)	2,034(12)
Pt—N(1M)	2,044(12)
Pt—Pd	3,1166(18)
Pd—N(1F)	2,012(12)
Pd—N(4)	2,045(12)
Enlaces de hidrógeno	
N(1M)...O(2N)	3,00(2)
N(1M)...O(7)#2	2,940(18)
Ángulos	
N(3)#1—Pt—N(3)	90,2(7)
N(3)—Pt—N(1M)	89,7(5)
N(3)—Pt—N(1M)#1	178,9(5)
N(1M)—Pt—N(1M)#1	90,3(7)
N(1F)—Pd—N(1F)#1	81,2(8)
N(1F)—Pd—N(4)	94,8(5)
N(1F)#1—Pd—N(4)	175,1(5)
N(4)#1—Pd—N(4)	89,1(7)
#1 x, -y+1, z	#2 -x+1/2, -y+1/2, -z+1

Ambos átomos metálicos presentan coordinación planocuadrada estando los dos restantes posiciones de coordinación ocupadas por sendas moléculas de amoniaco en el caso del platino y una molécula de fenantrolina en el caso del paladio<sup>†</sup>.

La distancia Pt-Pd en este compuesto es 3,117(2) ligeramente superior a la encontrada en el complejo cis-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-mtpO,N<sup>3</sup>,N<sup>4</sup>)<sub>2</sub>Pd(bpy)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3,083(1) Å) (72), mientras que las distancias Pd-N4 (2,054(5)) y Pt-N3 (2,006(5)Å) son ligeramente superiores a las encontradas para complejos dinucleares de paladio y platino con este ligando (ver tabla 7.4).

<sup>†</sup> Existe un plano de simetría cristalográfico que pasa por el eje metal-metal.



El contenido en agua localizado en la estructura es muy inferior al determinado mediante análisis elemental lo que explica la baja calidad de los datos de difracción ya que la pérdida de agua puede estar asociada a una disminución de la cristalinidad de la muestra. La propia radiación X deshidrata al cristal a pesar de que este se introdujo en un capilar con sus aguas madres.

El modelo cristalográfico incluye una cierta proporción de iones nitrito (3/4 de ion nitrito por dímero) aunque esto es posible que sólo sea un artefacto generado por la baja calidad de los datos de difracción.

### 7.5.3 Descripción de la estructura 7PtAg

La obtención de este complejo fue fortuita tal como se ha descrito en el apartado 7.1 sin que hayamos conseguido reproducir posteriormente las condiciones en las que se realizó la síntesis.

La estructura esta compuesta de cationes heteronucleares heterometálicos  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_2(7\text{tpO})_4(\text{bisp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , como el que muestra la figura 7.69, con dos moléculas de agua y dos iones nitrato que compensa la carga completando la estructura.

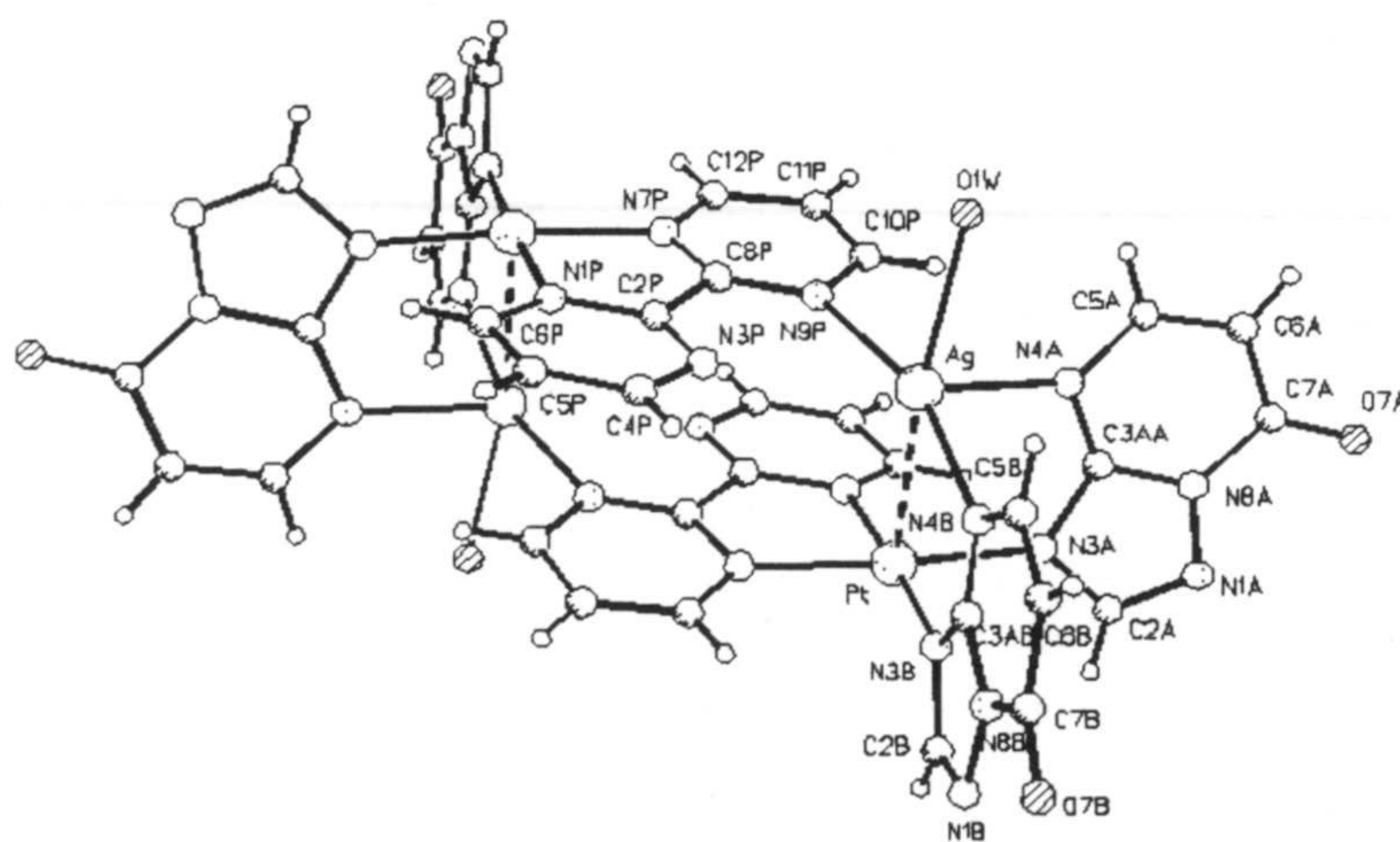


Fig 7.69 Estructura molecular de 7PtAg



Tabla 7.6

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace alrededor de los metales en 7PtAg

Distancias	
Pt—N(3A)	2,008(9)
Pt—N(3B)	2,011(8)
Pt—N(1P)#1	2,022(9)
Pt—N(7P)#1	2,021(8)
Pt—Ag	3,0684(12)
Ag—N(4B)	2,255(10)
Ag—N(9P)	2,438(9)
Ag—O(1W)	2,462(9)
Ag—N(4A)	2,509(10)
Ángulos	
N(3A)—Pt—N(3B)	88,9(3)
N(3A)—Pt—N(1P)#1	94,9(3)
N(3B)—Pt—N(1P)#1	175,8(4)
N(3A)—Pt—N(7P)#1	175,0(4)
N(3B)—Pt—N(7P)#1	94,7(4)
N(1P)#1—Pt—N(7P)#1	81,6(3)
N(3A)—Pt—Ag	88,0(3)
N(3B)—Pt—Ag	82,6(3)
N(1P)#1—Pt—Ag	99,2(2)
N(7P)#1—Pt—Ag	89,1(2)
N(4B)—Ag—N(9P)	161,4(4)
N(4B)—Ag—O(1W)	114,8(4)
N(9P)—Ag—O(1W)	82,3(3)
N(4B)—Ag—N(4A)	98,1(4)
N(9P)—Ag—N(4A)	89,1(3)
O(1W)—Ag—N(4A)	89,5(3)
N(4B)—Ag—Pt	78,4(3)
N(9P)—Ag—Pt	87,2(2)
O(1W)—Ag—Pt	160,3(2)
N(4A)—Ag—Pt	73,7(3)

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



Cada ligando  $7tpO^-$  hacen de puente entre un átomo de platino y otro de plata, coordinándose al primero a través de N3 y al segundo a través de N4. Las unidades dinucleares así formadas se unen por parejas a través de dos moléculas de bispirimidina, cada una de las cuales se une mediante dos átomos de nitrógeno a un átomo de platino formando un quelato y mediante un tercer átomo de nitrógeno al átomo de plata. El entorno alrededor del átomo de platino es planocadrado del tipo PtN4 mientras que el entorno de la plata es muy irregular estando ésta unida a tres átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno perteneciente a la molécula de agua.

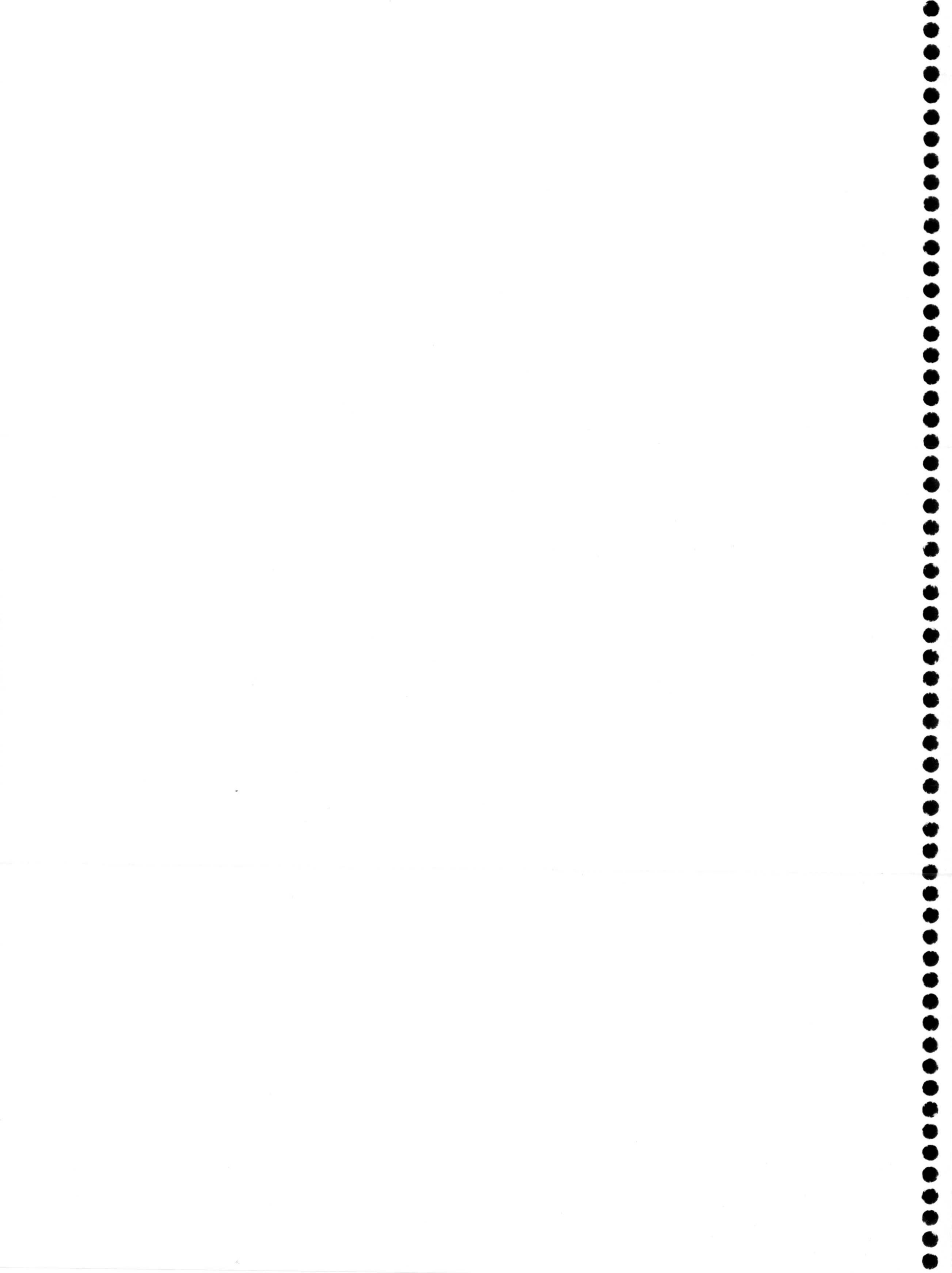
En la bibliografía hay relativamente pocas referencias sobre complejos heterometálicos del tipo Pt-Ag (143); con ligandos de tipo pirimidínico. En algún caso en la que la distancia Pt-Ag es muy corta se ha propuesto la existencia de un enlace Pt-Ag (144,145)

El motivo estructural que aparece en nuestro caso (un ligando bicíclico puente) es diferente a los casos anteriormente citados y la distancia Pt-Ag (véase tabla 7.6) es análoga a la existente entre los átomos metálicos de los diferentes complejos dinucleares descritos en esta memoria.



**8. ACTIVIDAD BIOLÓGICA**







Se ha ensayado la actividad biológica de algunos de los compuestos incluidos en la presente memoria frente a células tumorales y frente a ciertas cepas de parásitos. Estos ensayos se vienen realizando en colaboración con los Profesores González Vílchez de la Universidad de Sevilla (actividad anticancerígena) y Sánchez Moreno del departamento de Parasitología Molecular de esta Universidad (actividad antiparasitaria).

## 8.1 ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTICANCERÍGENA

La búsqueda de nuevos complejos capaces de interaccionar con el ADN es uno de los objetivos de nuestro grupo de investigación. En este sentido, recientemente hemos publicado los resultados obtenidos en los estudios de caracterización estructural y actividad biológica *in vitro* de un análogo del cisplatino frente a las líneas tumorales MCF-7 (carcinoma de mama), y A121 (carcinoma ovárico) (71). Estos estudios fueron llevados a cabo en colaboración con el Prof. González Vílchez de la Universidad de Sevilla. Los buenos resultados alcanzados en esta colaboración nos han animado a continuar los estudios de actividad anticancerígena de nuevos complejos metálicos de derivados triazolopirimidínicos, por lo cual se han llevado a cabo estudios *in vitro* de la actividad de algunos complejos de paladio(II) frente a cultivos celulares neoplásicos humanos de neuroblastoma SH-AY.5Y, melanoma maligno CLON ADLD, carcinoma de cuello uterino HELA, adenocarcinoma de colon HT-29, utilizando fibroblastos humanos de células normales FA como referencia. Los complejos seleccionados para estudiar su actividad antineoplásica fueron: **7PdphenClO<sub>4</sub>**, **7PdphenNO<sub>3</sub>**, **7PdD**, **7Pdt-dachNO<sub>3</sub>** y **7PdbispNO<sub>3</sub>**.

Las condiciones experimentales utilizadas en estos ensayos se han indicado en el apartado 2.5 de la presente memoria. Siguiendo estos métodos experimentales, se han obtenidos los resultados que se recogen en la tabla 8.1. Estos resultados se han expresado en la forma de dosis inhibitoria 50 (ID50), expresada en microgramos por ml.



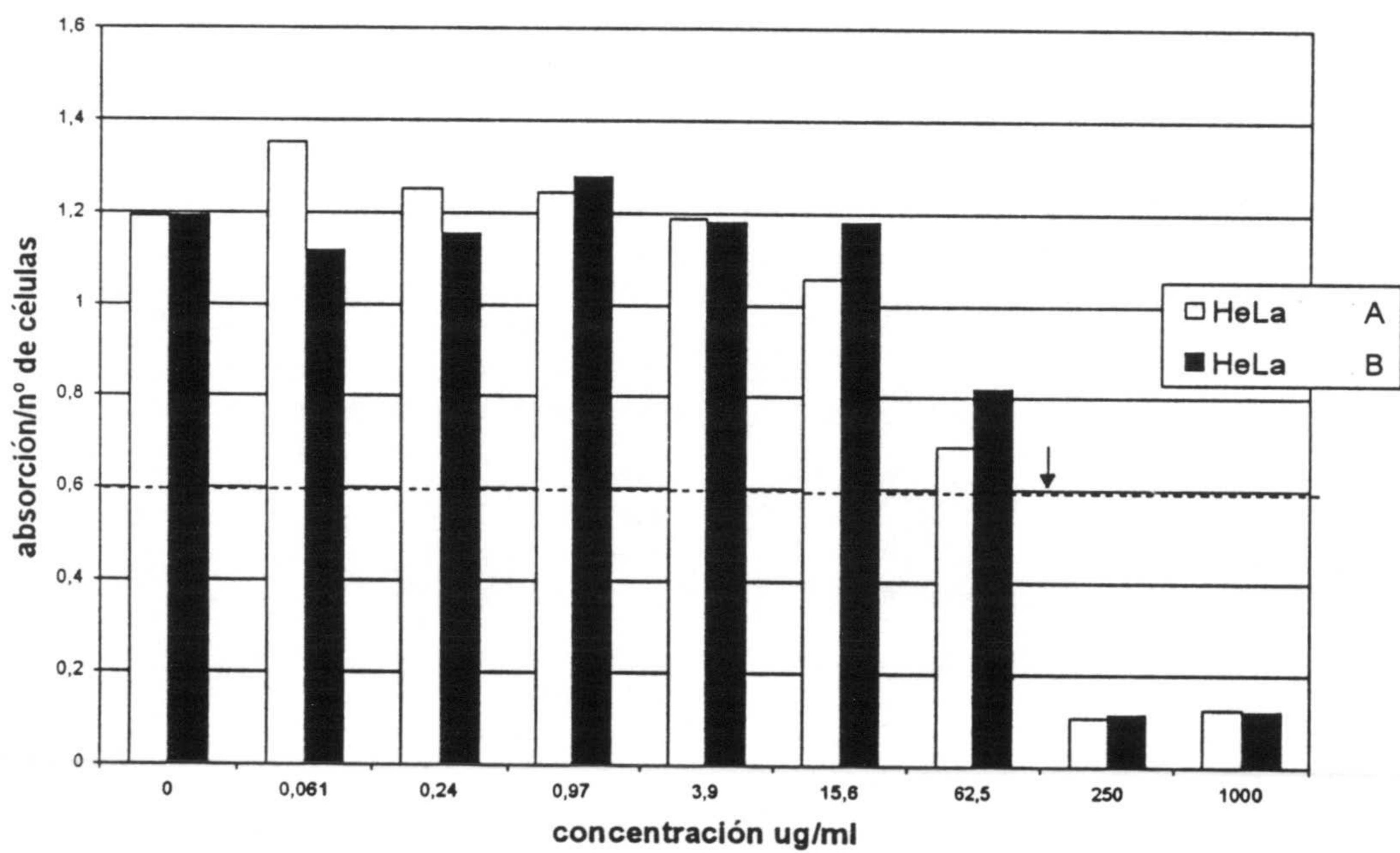
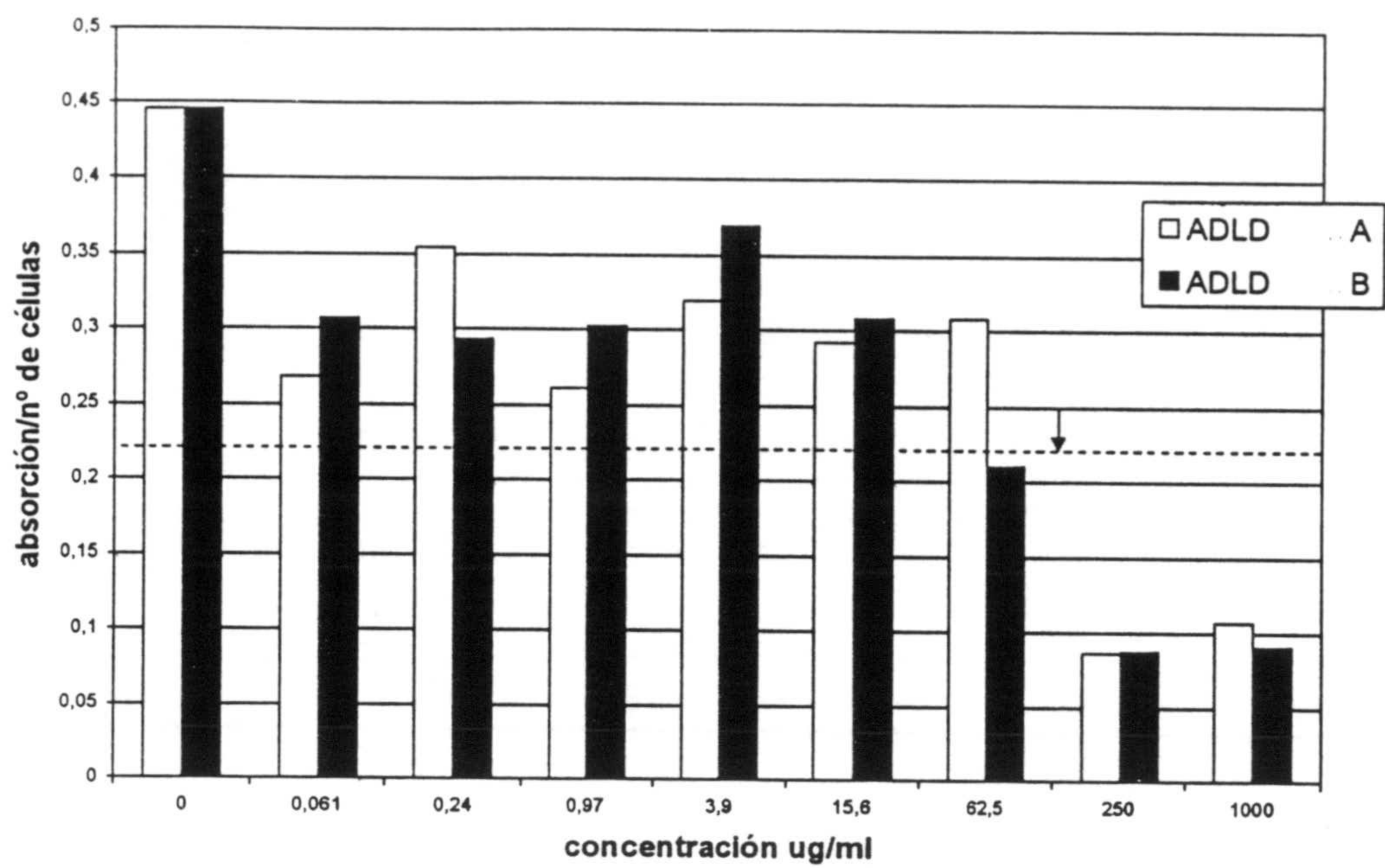


Fig. 8.1 Números de células ADLD y HELA presentes en función de la concentración del compuesto 7Pdt-dachNO<sub>3</sub>



Tabla 8.1

Dosis inhibitoria 50 expresada en microgramos por ml (ID50  $\mu\text{g/ml}$ )

	SH-SY.5Y	ADLD	HELA	HT-29	FA
<b>7PdphenClO<sub>4</sub></b>	156	250	250	250	625
<b>7PdphenNO<sub>3</sub></b>	2,4	15,6	3,9	3,9	3,9
<b>7PdD</b>	3,9	15,6	3,9	3,9	3,9
<b>7Pdt-</b>	62,5	62,5	250	62,5	250
<b>dachNO<sub>3</sub></b>					
<b>7PdbispNO<sub>3</sub></b>	62,5	15,6	250	250	250

SH-SY.5Y, melanoma maligno ADLD, carcinoma de cuello uterino HELA, adenocarcinoma de colon HT-29, utilizando fibroblastos humanos de células normales FA, como referencia

De los resultados de la tabla 8.1 se puede apreciar que el complejo **7PdphenClO<sub>4</sub>** presenta actividad frente a todos los cultivos tumorales ensayados, ya que se necesitó siempre una dosis inferior a la que causa la inhibición celular en los fibroblastos humanos de células normales (FA).

A modo de ejemplo, en la Figura 8.1 se presentan de forma más detallada, los experimentos realizados con el complejo **7Pdt-dachNO<sub>3</sub>** frente a las líneas celulares ADLD y HELA. Cada experimento fue realizado dos veces, representadas por las dos barras de diferente color. La línea de trazos horizontal indica el número de células igual a la mitad del número existente en ausencia del compuesto ensayado. La ID50 es la concentración de droga necesaria para que el número de células caiga por debajo de esa línea de trazos.

Para este compuesto, se ha realizado además otro tipo de experiencia, habiéndose determinado el número de células presentes en función del tiempo de cultivo. Esta experiencia se ha realizado en presencia de concentraciones 31,25 y 125,0  $\mu\text{g/ml}$  de **7Pdt-dachNO<sub>3</sub>**. Los resultados se indican en la figura 8.2, en la que se observa claramente que a la concentración más alta, el crecimiento celular se detiene al cabo de tres días.



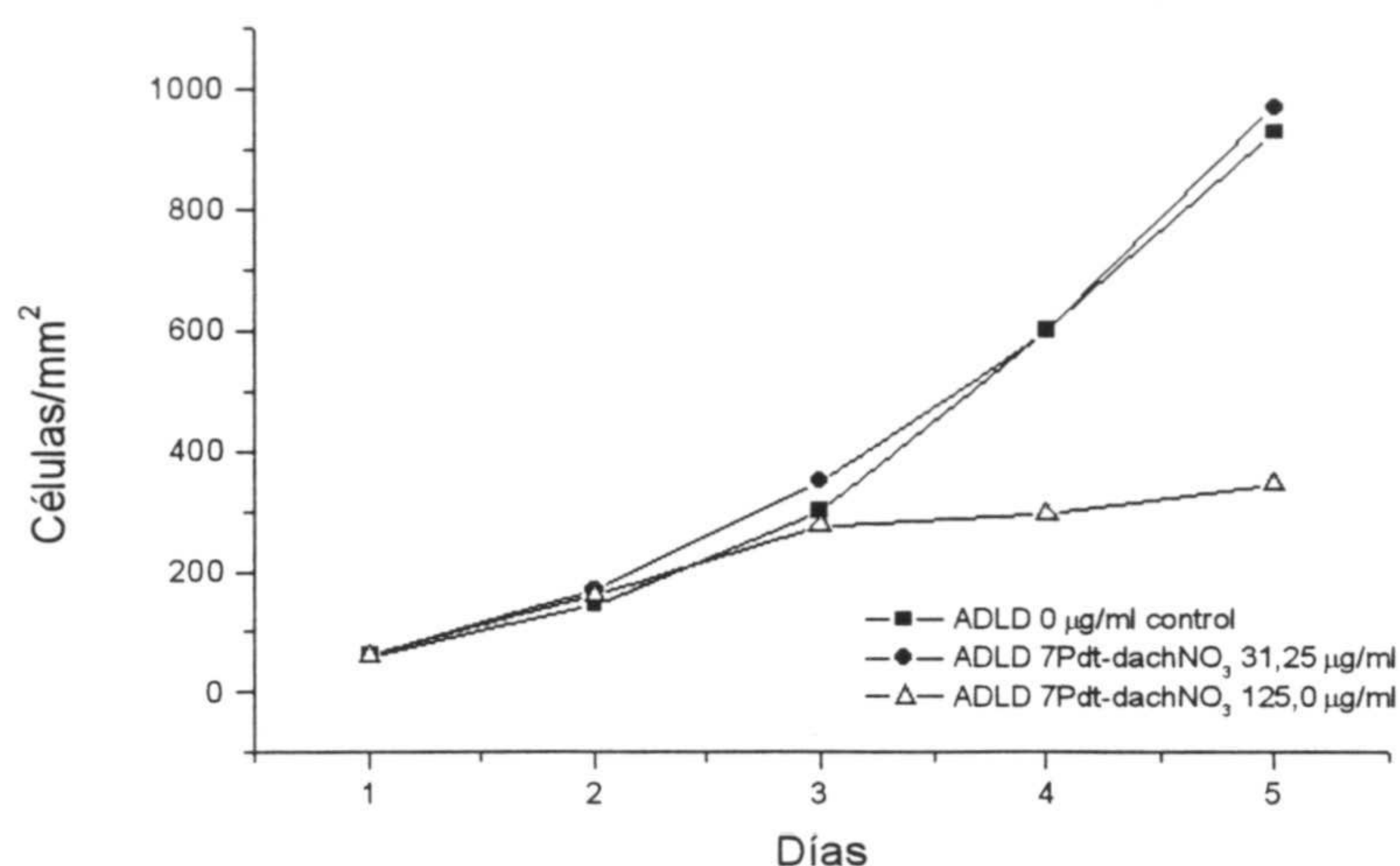


Fig 8.2 Curva de crecimiento de células ADLD en presencia del compuesto **7Pdt-dachNO<sub>3</sub>**

## 8.2 ESTUDIOS DE ACTIVIDAD ANTIPARASITARIA

Previamente a la realización de este trabajo, El grupo de Prof. Sánchez Moreno había realizado ensayos de la actividad antiparasitaria de algunos complejos de derivados triazolopirimidínicos frente a cuatro especies de la familia familia Trypanosomatidae: *Trypanosoma cruzi*, *Leishmania donovani*, *Phytomonas staheli* y *Trypanosoma brucei brucei*. Algunos de los productos ensayados fueron capaces de inhibir por completo el crecimiento de los parásitos a dosis de 50 µg/ml a las 24 horas, sin que a esas dosis se presentaran efectos tóxicos sobre otras líneas celulares. Se han estudiados también los cambios estructurales y metabólicos sufridos por las parasitos habiendose publicado tres articulos con estos resultados (146,147,148).

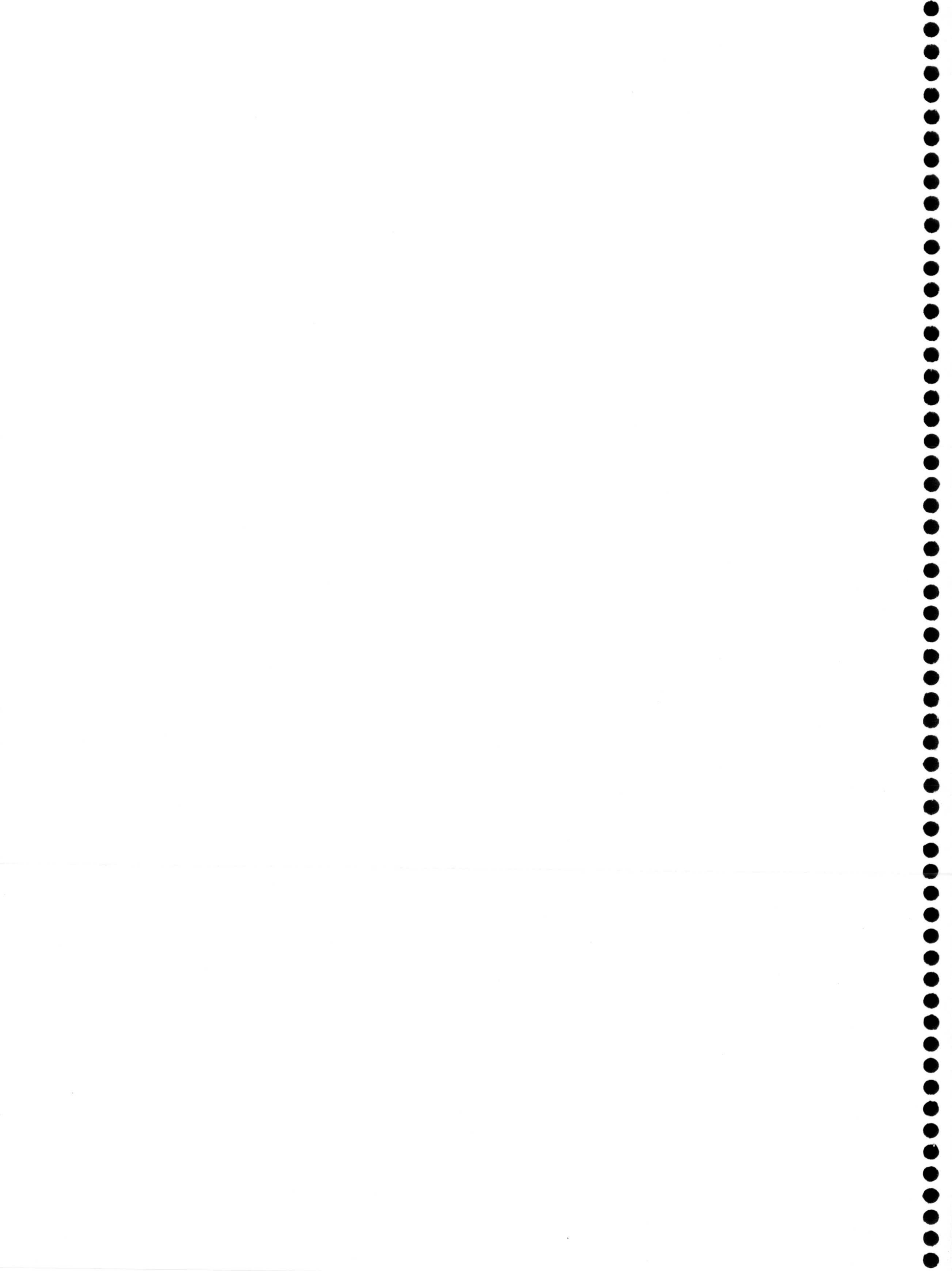
Siguiendo en esta línea, se ha comenzado a ensayar la posible actividad de los complejos **7PtCl**, **5PtCl** y **7PtD** frente a los parasitos antes citados. Los estudios preliminares indican que los tres complejos presentan una marcada inhibición del



crecimiento celular *in vitro*, destacando el complejo **7PtCl** el cual produce un porcentaje de inhibición del crecimiento del 90% a las 12 horas de interacción con el cultivo del parásito y a la dosis de 10 $\mu$ M.

Igualmente, estos complejos muestran una marcada inhibición sobre la síntesis de macromoléculas por el parásito, principalmente a nivel de la síntesis de ADN y ARN. Estos estudios continúan en la actualidad.

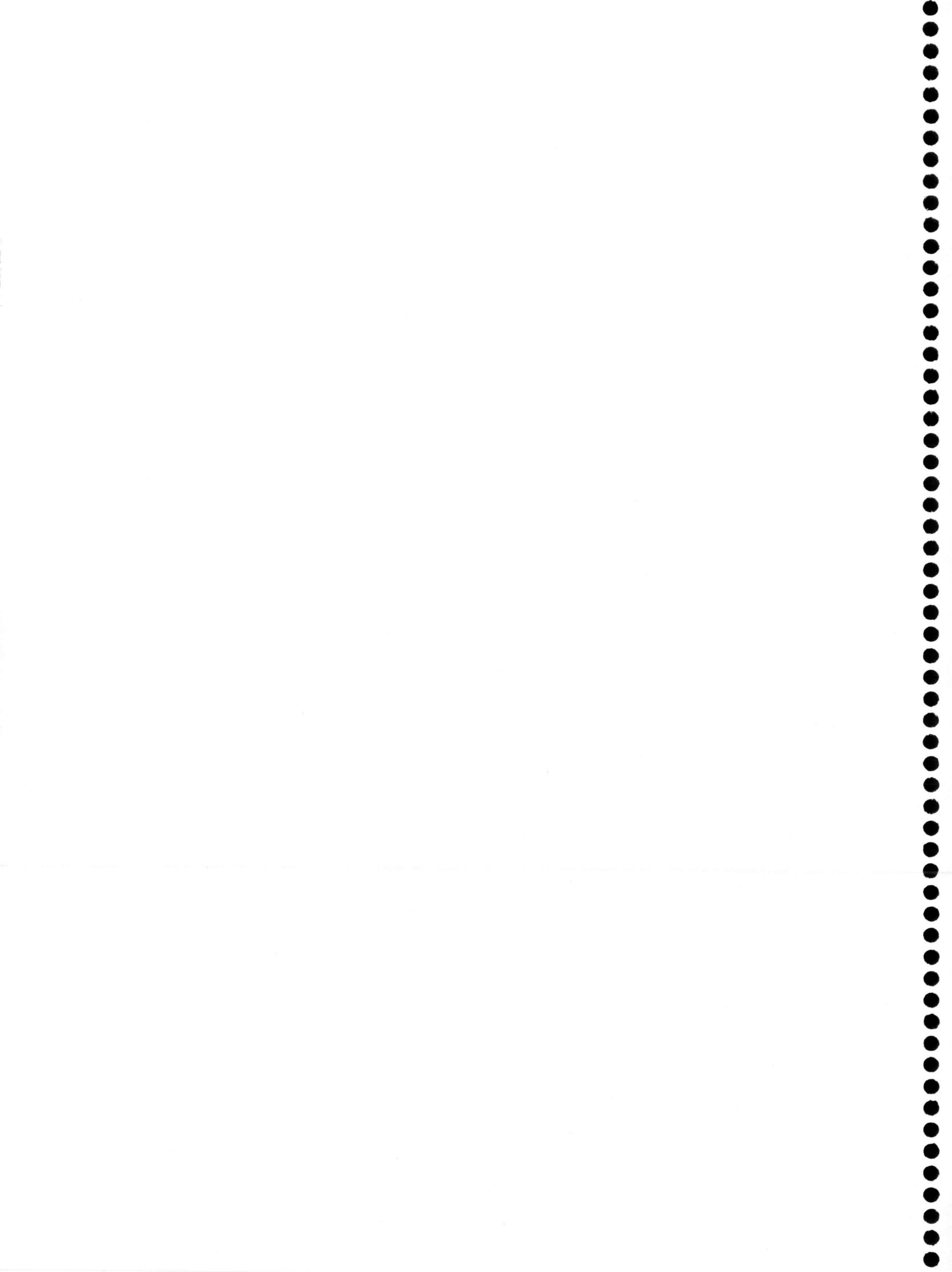






## 9. CONCLUSIONES







## Primera

En el grupo de investigación en química de la coordinación del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada, se viene trabajando en los últimos años en el estudio de la interacción de los iones metálicos con derivados triazolopirimidínicos.

Se ha realizado una completa revisión bibliográfica sobre este tema, en la cual se ha tratado de incluir todas las referencias anteriores sobre el mismo. Estos trabajos han sido realizados fundamentalmente por dos grupos de investigación: el de los profesores Haasnoot y Reedjik de la Universidad de Leiden (Holanda) y el nuestro en la Universidad de Granada.

Esta revisión muestra que, con muy pocas excepciones, estos trabajos se han centrado en los tres compuestos que están disponibles comercialmente: la 1,2,4-triazolo-[1,5-a] pirimidina (tp), su derivado metilado en posición 5 y 7 (dntp) y el derivado metilado en posición 5 y con un grupo carbonilo en posición 7 (HntpO).

Esta revisión demuestra que los derivados triazolopirimidínicos son muy versátiles en su forma de unirse a los cationes metálicos, aunque los modos de coordinación más frecuentes son: monodentado a través de N3 (ver inicio de introducción para saber el método de numeración seguido), bidentado puente a través de N3 y N4 y bidentado puente a través de N1 y N3 además de otros modos menos frecuentes.

## Segunda

Siguiendo esta línea de investigación, se han sintetizado y caracterizado dos nuevos derivados de este tipo: la 4,5-dihidro-5oxo-[1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidina (5HntpO) y la 4,7-dihidro-7oxo-[1,2,4] triazolo-[1,5-a]pirimidina (7HntpO).



La única referencia previa a estos compuestos es la de su síntesis. Se han llevado a cabo los diferentes métodos de síntesis descritos, eligiendo para el desarrollo de la tesis aquel que da mejor rendimiento y exige menos manipulación, mejorando en algún caso las condiciones experimentales.

Los dos compuestos se han caracterizado mediante las técnicas habituales. Se ha resultado su estructura cristalina, mostrando en ambos casos que el tautómero presente es el que tiene el protón ácido unido al nitrógeno en posición 4. Se han determinado las constantes de acidez con el resultado de que estos compuestos son apreciablemente más ácidos que los análogos de purina.

Se han realizado cálculos teóricos sobre ambos compuestos, mostrándose que efectivamente el tautómero N4-H es el más estable, aunque en el caso del 7HtpO existe la posibilidad de que exista en disolución una proporción apreciable del tautómero N3-H, lo cual podría justificar alguna característica del espectro de  $^1\text{H-RMN}$ . El análisis de la distribución de la densidad de carga así como el de la forma y energía de los orbitales moleculares no nos permite predecir de una forma clara cuál o cuáles pueden ser las posiciones de coordinación más probables.

### Tercera

Se han sintetizado una serie de compuestos con los iones divalentes de Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Cd. La mayoría de estos compuestos responden a una formulación  $\text{ML}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con los ligandos 5HtpO y 7HtpO en su forma aniónica. Las medidas magnéticas y los espectros de reflectancia difusa indican geometrías octaédricas.

Se han resuelto las estructuras cristalinas de tres de estos compuestos. En el de manganeso con 5HtpO, el anión  $5\text{tpO}^-$  simplemente actúa de contraión del catión  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . En el de cobalto con  $5\text{tpO}^-$  y el de cinc con  $7\text{tpO}^-$ , está presente la especie  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}_2]$  con el anión del derivado triazolopirimidínico coordinado de forma monodentada a través de N3.



Para el catión  $\text{Ni}^{2+}$  se han aislado además compuestos en los que están presentes como ligandos auxiliares el amoníaco, ciertas aminas bidentadas o el anión  $\text{SCN}^-$ . Los datos de espectroscopía visible indican asimismo geometrías octaédricas.

Se han resuelto las estructuras cristalinas de dos de estos compuestos. En el  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2(5\text{HtpO})_2]$ , el ligando 5HtpO actúa en forma neutra coordinándose a través de N3, siendo la disposición relativa de los ligandos "todo-trans". En el  $[\text{Ni}(\text{t-dach})_3](7\text{tpO})_2 \cdot \text{DMSO}$ , el anión  $7\text{tpO}^-$  neutraliza la carga del catión  $[\text{Ni}(\text{t-dach})_3]^{2+}$  sin que exista interacción directa entre el metal y el anión.

#### Cuarta

El catión  $\text{Cu}^{2+}$  ha mostrado una versatilidad mucho mayor que la del resto de los cationes divalentes citados en la tercera conclusión para interactuar con el 5HtpO y el 7HtpO, habiéndose aislado y caracterizado un total de quince compuestos de Cu(II) con estos derivados.

En seis de estos compuestos, los ligandos actúan en forma molecular, sin que las medidas de susceptibilidad magnéticas y de EPR indiquen la presencia de ninguna interacción apreciable cobre-cobre. Se han resuelto dos estructuras con el ligando 7HtpO en forma molecular, estando en una de ellas este ligando coordinado en forma monodentada a través de N3 ( $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(7\text{HtpO})_2]$ ) mientras que en la otra las moléculas de 7HtpO ocupan posiciones intersticiales sin interactuar directamente con el metal ( $[\text{Cu}(\text{Bisimidazol})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(7\text{HtpO})$ ).

Se han aislado asimismo un compuesto con cada uno de los ligandos, para los cuales los datos de medidas de susceptibilidad magnética y de espectroscopía EPR muestran claramente su naturaleza dimérica con una interacción muy fuerte Cu-Cu. Su formulación es  $\text{Cu}_2(7\text{tpO})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se ha podido resolver la estructura de este último, en el cual los cuatro ligandos actúan de puente entre los dos



átomos de cobre, coordinándose a través de N3 y N4. Su disposición es cabeza-cabeza-cola-cola, posiblemente estabilizada por la presencia de la molécula de agua.

Se han realizado además sobre este compuesto estudios teóricos de cálculos de orbitales moleculares con objeto de caracterizar la posible interacción cobre-cobre. El análisis de la topología de la densidad de carga mediante el método de Bader permite concluir que existe una interacción entre los átomos metálicos del tipo “capa cerrada”. Tal y como cabría esperar, al HOMO y el LUMO de este dímero contribuyen fundamentalmente los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los átomos de cobre.

Finalmente se han aislado diversos compuestos en los que están presentes ligandos auxiliares, tales como el ion  $\text{AcO}^-$  y diversas diaminas. Se ha resuelto la estructura cristalina de los compuestos  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}_2(5\text{tpO})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{BiIm})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , de naturaleza dimérica y en los que el anión  $5\text{tpO}^-$  actúa de puente. Resulta llamativo que este ligando presente diferentes modos de coordinación en estos dos compuestos enlazándose a través de N3 y O5 en el primer caso y a través de N3 y N4 en el segundo. La distancia Cu-Cu varía de acuerdo con la longitud del puente y, como consecuencia la interacción Cu-Cu se puede detectar mediante medidas de susceptibilidad magnética en el segundo caso pero no en el primero.

## Quinta

Con el catión  $\text{Ag}(\text{I})$  se han aislado cuatro compuestos, uno de ellos con el ligando  $5\text{tpO}^-$  en forma aniónica, muy insoluble y de naturaleza posiblemente polimérica y tres en medio fuertemente ácido con los ligandos en forma molecular, habiéndose resuelto la estructura cristalina de los tres.

Los complejos  $[\text{Ag}_2(5\text{HtpO})_2](\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Ag}_2(5\text{HtpO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son dímeros en los que el ligando actúa de puente a través de N3 y N4. La característica más sobresaliente de estos dos compuestos es la forma tautómera en la que se encuentra el



ligando que es la inusual iminofenólica, con el átomo de hidrógeno ácido unido al átomo de oxígeno exocíclico. La estabilidad de la unión N4-Ag es probablemente la responsable de que el medio fuertemente ácido tienda antes a protonar O5 que a romper el enlace N4-Ag.

Por el contrario, en el compuesto  $[\text{Ag}(\text{7HtpO})]\text{ClO}_4$  el ligando preseta su habitual forma tautómera (N4-H) coordinándose a dos átomos de plata diferentes a través de N1 y N3 y generando una estructura catenaria.

### Sexta

Se ha obtenido una serie de complejos de Pd(II) y Pt(II) que se pueden clasificar a su vez en varios grupos: compuestos monoméricos del tipo  $\text{MA}_2\text{B}_2$ , compuestos diméricos del tipo  $[\text{M}_2\text{L}_4]$ , complejos diméricos con diaminas como ligandos auxiliares y compuestos heterometálicos.

Los compuestos del primer grupo muestran las estquiometrias esperadas y se ha resuelto la estructura de uno de ellos, el  $[\text{PtCl}_2(\text{7HtpO})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , con el ligando 7HtpO coordinando a través de N3 y disposición *cis* de los ligandos.

También se ha resuelto la estructura de uno de los compuestos diméricos, el  $[\text{Pd}_2(\text{5tpO})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , análogo al de cobre anteriormente descrito pero en disposición cabeza-cola-cabeza-cola. Según los datos de RMN, este compuesto mantiene su estructura en disolución.

Los compuestos con ligandos auxiliares del tipo diamina responden a una formulación general  $[\text{M}_2(\text{a-a})_2\text{L}_2]^{2+}$ . El estudio mediante RMN de los compuestos en los que  $\text{L} = \text{7tpO}^-$  muestra que existen dos especies en disolución, que deben ser los atropoisómeros cabeza-cabeza y cabeza-cola. Sin embargo, en el espectro de  $[\text{Pd}_2(\text{bipiridilo})_2(\text{5tpO})_2]^{2+}$ , hay una única especie que parece ser la cabeza-cabeza.



Estos dos atropoisómeros coexisten en estado sólido en las estructuras de los compuestos  $[\text{Pt}_2(7\text{tpO})_2(\text{bisp})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Pd}_2(7\text{tpO})_2(\text{bisp})_2](\text{ClO}_4)_3(\text{H}_5\text{O}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en los que existe un fuerte desorden en la estructura cristalina. Sin embargo, en la estructura cristalina de  $[\text{Pd}_2(7\text{tpO})_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  existe únicamente el isómero cabeza-cola, aunque al disolver este compuesto tiene lugar un proceso de isomerización, estableciéndose un equilibrio entre las dos formas.

Por último, se ha podido obtener en forma cristalina los compuestos heterometálicos  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_2(7\text{tpO})_4(\text{bisp})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(7\text{tpO})_2\text{Pd}(\text{phen})](\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . En ambos casos el ligando  $7\text{tpO}^-$  actúa de forma bidentada puente uniéndose al platino a través de N3 y al otro átomo metálico a través de N4. En el segundo compuesto, el ligando auxiliar también actúa de puente entre un átomo de plata y uno de platino formándose una especie tetranuclear.

## Séptima

Haciendo una comparación general del comportamiento de ambos ligandos y comparando a su vez con otros derivados triazolopirimidínicos, podemos ver que las formas más frecuentes de actuación siguen siendo monodentada a través de N3 y bidentada puente a través de N3 y N4.

No obstante, existen algunas diferencias apreciables en el comportamiento de los dos ligandos. El ligando  $7\text{HtpO}$  actúa en general de forma muy parecida al ligando análogo metilado en la posición 5 ( $\text{HmtpO}$ ), estudiado con anterioridad. Sin embargo el cambio del átomo de oxígeno de la posición 7 a la 5 da lugar a algunas particularidades para el ligando  $5\text{HtpO}$  como son:

- La estabilización de los isómeros cabeza-cabeza por la presencia de una molécula de agua enlazada a los dos carbonilos vecinos.
- La posibilidad de actuación como puente entre N3 y O5 detectada en un complejo de cobre.

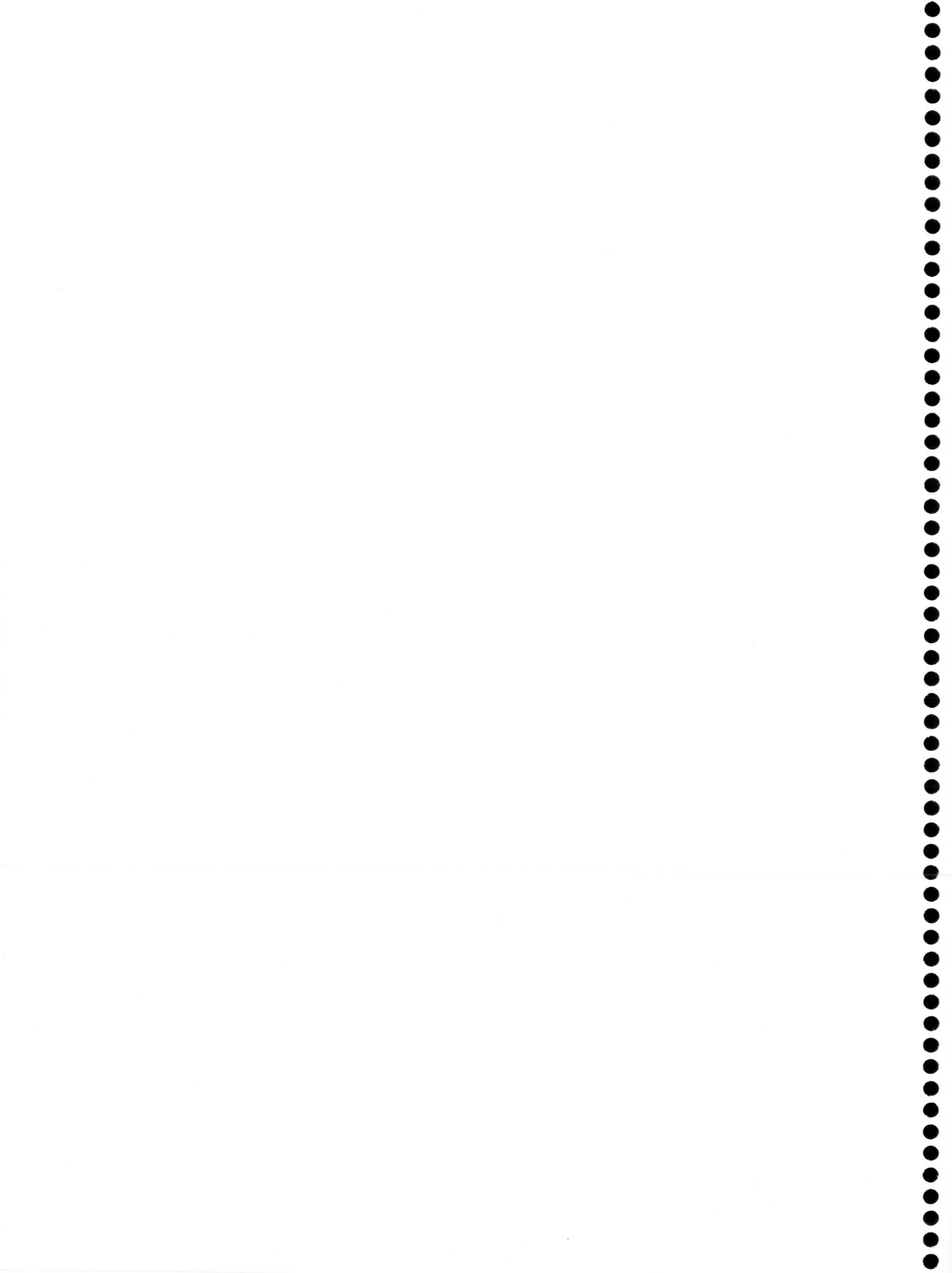


- La formación de la forma tautómera iminofenólica en medio fuertemente ácido, estabilizada en estado sólido en dos complejos de plata. El ligando 7HtpO no muestra este comportamiento.

### **Octava**

Se ha ensayado la actividad biológica de algunos de los compuestos sintetizados, habiéndose detectado una cierta actividad antitumoral y antiparasitaria.

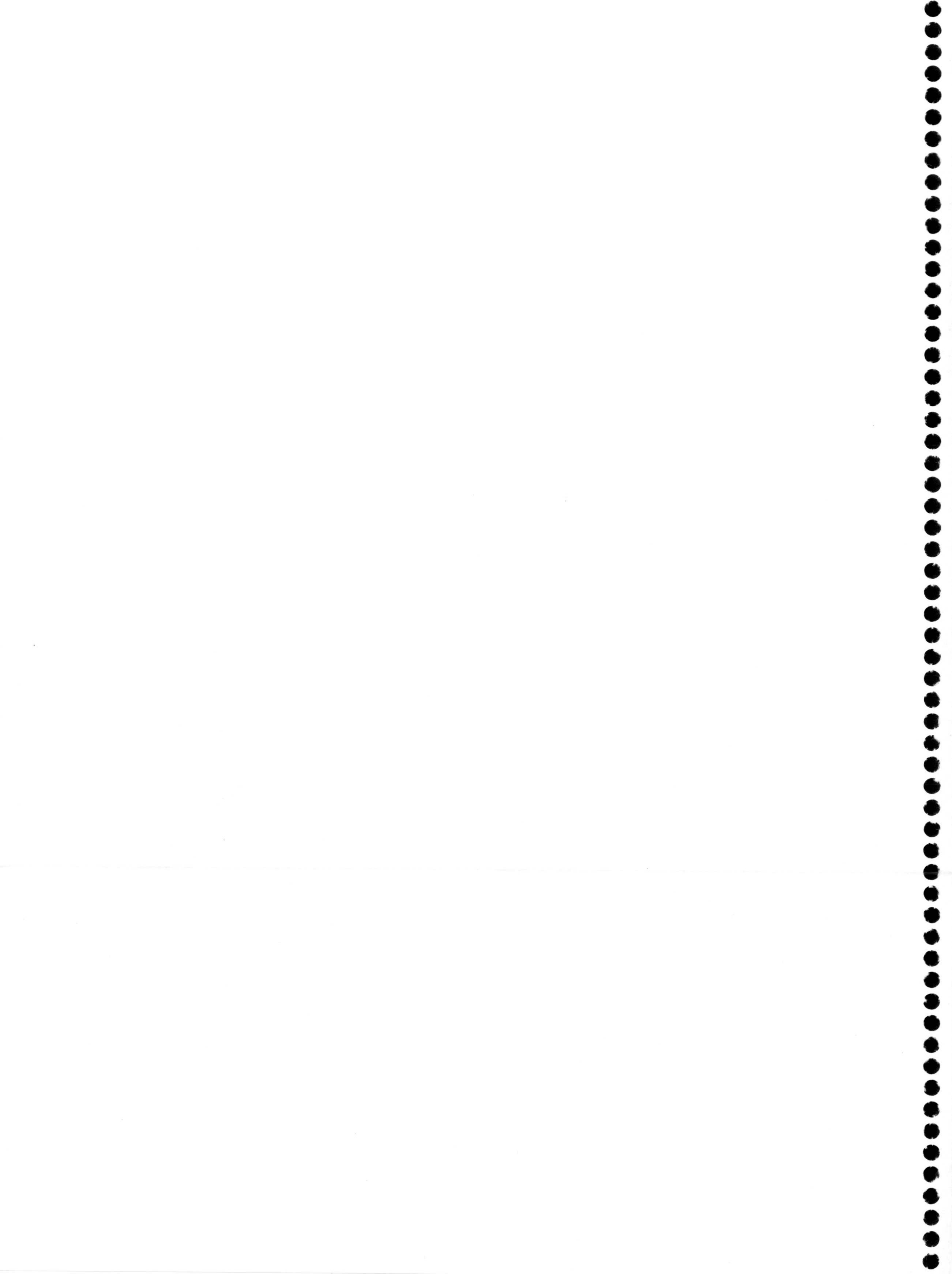






## 10. BIBLIOGRAFÍA







1. C. Bulow, K. Haas. *Ber.* 42 (1909) 4638-4644.
2. E.J Birr, *Z. Wiss. Phot.* 47 (1952) 2-27.
3. E.J Birr, *Chimia* 24 (1970) 125-133.
4. E.J Birr, *Stabilisation of Photographic Silver Halide Emulsions*, Focal Press, New York, 1974.
5. E. Tenor, R. Ludwig, *Pharmazie* 26 (1971) 534-539.
6. K. Jelich, W. Kraemer, H.J. Santel, R.R. Schmidt, H. Strang, Ger. Offen. De 3640,155; *Chem.Abs.* 109 (1988) 93057f.
7. D. Duerr, Eur. Pat. Appl. Ep 434624; *Chem. Abs.* 115 (1991) 159165x.
8. J.A. Tainer, E.D Getzoff, K.M. Beem, J.S. Richardson, D.C. Richardson, *J. Mol. Biol.* 160 (1982) 181-217.
9. J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, E.R.T: Tiekink, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4988-4991.
10. J.P. Cornelissen, R.A.G. De Graaff, J.G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, *Polyhedron* 8 (1989) 2313-2320.
11. S. Orihuela, M.P. Sánchez, M. Quirós, D. Martin, R. Faure, *Polyhedron* 17 (1998) 2477-2481.
12. E. Szlyk, A. Grodzicki, L. Pazderski, J. Sitkowski, *Polish J. Chem.* 72 (1998) 55-60.
13. A.H. Velders, F. Ugozzoli, M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 213-215.
14. J.M. Salas, M.A. Romero, M.P. Sánchez, M. Quirós, *Coord. Chem. Rev.*, 193-195 (1999) 1119-1142.
15. C.F.H. Allen, H.R. Beilfuss, D.M. Burness, G.A. Reynolds, J.F. Tinker, J.A. Van Allan, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 787-801.
16. Y. Makisumi, *Chem. Pharm. Bull.* 9 (1961) 801-817.
17. R.G.W. Spickett, S.H.B. Wright, *J. Chem. Soc.* (1967) 503-506.
18. H. Reimlinger, M.A Peiren, *Chem. Ber* 103 (1970) 3266-3277.
19. W.L. Mosbey, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms*, Part II, Interscience, New York, 1961.
20. G. Fischer, *Z. Chem.* 30 (1990) 305-315.



- 21.G. Fischer, *Adv. Heter. Chem.* 57 (1993) 81-138.
- 22.E.S.H. Elashry, N. Rashed, *Adv. Heter. Chem.* 72 (1999) 127
- 23.M. Wahren, *Z. Chem.* 9 (1969) 241-252.
- 24.E. Kleinpeter, S. Thomas, G. Fischer, *J. Mol. Struct.* 335 (1995) 273-285.
- 25.Koch, S. Thomas, E. Kleinpeter, *J. Mol. Struct.* 401 (1997) 1-14.
- 26.J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, J. Molina, E.R.T. Tiekink. *Inorg. Chim. Acta* 274 (1998) 53-63.
- 27.S. Orihuela, M.P Sánchez, M. Quirós, J. Molina, R. Faure, *J. Mol. Struct.* 415 (1997) 285-292.
- 28.J.P. Clayton, N.H. Rogers, V.J. Smith, R. Stevenson, T.J. King, *J. Chem. Soc. Perkin I* (1980) 1347-1351.
- 29.J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, R. Faure, X. Solans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 2321-2326.
- 30.M.N. Kushnir, V.L. Rusinov, E.N. Ulomskii, N.A. Klynev, S.V. Shorshnev, G.G. Aleksandrov, O.N. Chupakhin, *Russ. J. Org. Chem.* 39 (1993) 525-533.
- 31.A. Surdykowski, E. Szlyk, S. Larsen, *Acta Cryst.* C55 (1999) 1337-1339
- 32.H. Orgueira, M.A. Haj, J.M. Salas, W.P. Jensen, E.R.T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* 214 (1999) 517-518..
- 33.J.M. Salas, A. Rahmani, M.A. Romero, M. Quirós, E.R.T. Tiekink, *J. Chem. Cryst.* 24 (1994) 669-673.
- 34.J.M. Salas, M.A. Romero, J.A. Rodríguez, R. Faure, *J. Chem. Cryst.* 26 (1996) 847-851.
- 35.A.T.H. Lenstra, H.J. Bruins-Slot, P.T. Beurskens, J.G. Haasnoot, J. :Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 108 (1989) 133-138.
- 36.J.M. Salas, J.A.R. Navarro, M.A. Romero, , M. Quirós, *An. Quim. Int. Ed.* 93 (1997) 55-59.
- 37.J.M. Salas, M.A. Romero, A. Rahmani, ,R. Faure, G. Álvarez de Cienfuegos, E.R.T. Tiekink, *J. Inorg. Biochem.* 64 (1996) 259-271.
- 38.J.M. Salas, A. Rahmani, M.A. Romero, A.D. Rae, A.C. Willis, E.R.T. Tiekink, *Z. Krist.* 213 (1998) 302-304.
- 39.J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, E.R.T. Tiekink, *Z. Krist.* 212 (1997) 682-686.



- 40.G.A. Van Albada, R.A.G. de Graaff, J.G. Haasnoot, J. Schild, J. Reedijk, *Acta Cryst.* C47 (1991) 946-949.
- 41.M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, M.P. Sánchez, J. Romero, D. Martín, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5477-5481.
- 42.T.L.F Favre, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* 5 (1986) 1405-1411.
- 43.E.J. Dirks, J.G. Haasnoot, A.J. Kinneging, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1902-1906.
- 44.J.M Salas, M.A. Romero, C. Enrique, R. Sirera, R. Faure, *Acta Cryst.* C49 (1993) 1902-1905.
- 45.M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.P. Cornelissen, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 129 (1987) 217-222.
- 46.M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 72 (1983) 81-88.
- 47.J.G. Haasnoot, W.L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2803-2807.
- 48.M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.P. Cornelissen, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Acta Cryst.* C42 (1986) 1296-1298.
- 49.S.B. Sanni, H. Behm, P.T. Beurskens, J.P. Cornelissen, J.G. Haasnoot, A.T.H. Lenstra, *J. Cryst. Spec. Res.* 17 (1987) 81-89.
- 50.J.M Salas, C. Enrique, M.A. Romero, K. Tagaki, K. Aoki, Y. Miyashita, I. Suh, *Polyhedron* 11 (1992) 2903-2912.
- 51.M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, D.J. Williams, J. Molina, *Trans. Met. Chem.* 18 (1993) 595-598.
- 52.J.A.R. Navarro, *Tesis Doctoral*, Univ. de Granada, 1996.
- 53.J. Dillen, A.T.H. Lenstra, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* 2 (1983) 195-201.
- 54.M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.P. Cornelissen, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 127 (1987) 189-193.
- 55.A. Rahmani, M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, G. Alvarez de Cienfuegos, *Inorg. Chim. Acta* 247 (1996) 51-55.
- 56.E. Szlyk, A. Wojtezak, M. Jaskóloski, M. Gilski, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 260 (1997) 145-150.



- 57.J.M. Salas, M.A. Romero, A Rahmani, R. Faure, *Acta Cryst.* C50 (1994) 510-512.
- 58.S.B. Sanni, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.G. Haasnoot, J. Schild, A.T.H. Lenstra, *J. Cryst. Spec. Res.* 16 (1986) 823-832.
- 59.M.H.B Bol, E.J. Dirks, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 180 (1991) 33-40.
- 60.M. Biagini-Cingi, A.M Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 101 (1985) 49-61.
- 61.M. Biagini-Cingi, A.M Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta* 86 (1984) 137-143.
- 62.M. Biagini-Cingi, A.M Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *Acta Cryst.* C42 (1986) 427-430.
- 63.D.L. Smith, H.R. Luss, *Phot. Sci. Eng.* 20 (1976) 184-188.
- 64.M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, M.P.Sánchez, J. Molina, J. El Bahraoui, R. Faure, *J. Mol. Struct.* 354 (1995) 189-195.
- 65.J.M. Salas, M.A. Romero, A. Rahmani, M. Quirós, *An. Quím. Int. Ed.* 92 (1996) 249-254.
- 66.J.A.R. Navarro, J.M. Salas, M.A. Romero, R. Faure, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 901-904.
- 67.J.G. Haasnoot, T.L.F. Favre, W. Hinrichs, J. Reedijk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 856-857.
- 68.A.H. Velders, L. Pazderski, F. Ugozzoli, M. Biagini-Cingi, A.M. Manotti-Lanfredi, J.G. Haasnoot, J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta* 273 (1998) 259-265.
- 69.R. Hage, R.A.G. de Graaf, J.G Haasnoot, K. Kieler, J. Reedijk, *Acta Cryst.* C46 (1990) 2349-2351.
- 70.E. Szlyk, A. Grodzicki, L. Pazderski, A. Wojtezak, J. Chatlas, G. Wrzeszez, J. Sitkowski, B. Kamienski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 867-872.
- 71.J.A.R. Navarro, J.M. Salas, M.A. Romero, R. Vilaplana, F. González-Vílchez, R. Faure, *J.Med. Chem.* 41 (1998) 332-338.
- 72.J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3277-3283.



- 73.J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, J. El Bahraoui, J. Molina, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7829-7835.
- 74.J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1001-1005.
- 75.F. Luque, C. Fernández-Ramos, E. Entrala, M.J. Rosales, J.A. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas y M. Sánchez-Moreno, *Comp. Biochem. Phys.*, C126 (2000) 39-44.
- 76.K. Akdi, R. Vilaplana, S. Kawah, J.A.R. Navarro, J.M. Salas, F. González-Vilchez, *J. Biol. Inorg. Chem.*, enviado para publicación.
- 77.A. Rahmani, *Tesis Doctoral*, Univ. de Granada, 1994.
- 78.R.S. Bejarano, *Tesina de Licenciatura*, Univ. de Granada, 1991.
- 79.S. Orihuela, *Tesina de Licenciatura*, Univ. de Granada, 1996.
- 80.R.R. Gagné, C.A. Koval, G.C. Lisensky, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2854-2855.
- 81.A. Mc Auley, C. Xu, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 5549-5554.
- 82.M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- 83.SPARTAN, Version 4.0 Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Avenue Suite 370, Irvine CA 92715, USA, 1995.
- 84.J.M Frishch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Jr. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Kieth, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. González, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.V. Wong, J.L. Andrés, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, GAUSSIAN 98, revision A.4. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 85.F.W. Biegler-König, R.F.W. Bader, T.H. Tang, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 317
- 86.R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford,(1990).



- 87.P.L.A. Popelier, R.G.A. Bone, MORPHY98. UMIST, Manchester, UK, 1998.
- 88.G. Germain, P. Main, M.M. Woolfson, *Acta Cryst.* A27 (1971) 368.
- 89.G.M. Sheldrick, SHELX-86. A Program for Crystal Structures Determination University of Göttingen, Germany ,1986.
- 90.B.A. Frenz & Associates, SDP Structure Determination Package, College Station TX, USA, (1982).
- 91.G.M. Sheldrick, SHELXL 93. Program for the refinement of crystal structures University of Göttingen, Germany ,1993.
- 92.G.M. Sheldrick, SHELXL 97. Program for the refinement of crystal structures University of Göttingen, Germany ,1997. Available at <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/>.
- 93.G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS (VMS), Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, (1990).
- 94.Y.A. Levin, A.P. Fedotova, V.A. Kukhtin, *Zh. Obshch. Khim.*, 34 (1964) 499; Chem. Abs., 60 (1964) 13242g.
- 95.A. Spasov, N. Spasov, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, 24(2),(1971) 247-250; Chem Abs., 75 (1971) 5846.
- 96.Y. Makisumi, H. Kano, *Chem. Pharm. Bull.*,7 (1959) 907.
- 97.J.J. Christensen, J.H. Rytting, R.M. Izatt, *Biochem.*, 9 (1970) 4907.
- 98.Y. Dou, *J. Chem. Ed.*, 67 (1990) 134.
- 99.A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Ed. Elsevier, Amsterdam,1994.
- 100.K.Nakamoto *Infrared and raman spectra of Inorganic and Coordination compounds* (1986).
- 101.B.N Figgis, *Introduction to Ligand Fields* Interscience Publisher New York (1966).
- 102.S.L. Moor,P.J. Squattrito, *Acta Cryst.* C55 (1999) 332-334.
- 103.B. Kersting, G. Steinfeld, J. Hausmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 179-187.
- 104.L.P. Battaglia, A. Bonamarti-Corradi, A. Mangia, *Inorg. Chim Acta*, 39 (1980), 211-216.
- 105.X.L.R. Fontaine, S.J. Higgins, B.L. Shaw, M. Pett-Thornton, W. Yichang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987) 1501-1507.



106. WINEPR SimFonia, version 1.25 (Shareware version). Bruker Analytische Messtechnik GmbH, 1996.
107. F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and transition metal complexes*. Chapman Hall. London 1973.
108. D.M.L. Goodgame, K. A. Price, *Nature* 220 (1968) 783.
109. A. Terzis, A.L. Beauchamp. R. Rivest. *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1166-1170.
110. E. Sletten, *Acta Cryst.* B26 (1970) 1609-1614.
111. P. de Meester, A.C. Skapski, *Inorg. Phys. Theor.* 262 (1971) 2167-2169.
112. T. Asakawa, M. Inoue, K. Hara, M. Kubo, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45 (1972) 1054-1057.
113. S.M. Peng, Y.N. Lin, *Acta Cryst.* C42 (1986) 1725-1731.
114. R.J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.* 21 (1976) 209-231.
115. M. Julve, M. Verdaguer, G. Munno, J.A. Real, G. Bruno, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 795-812.
116. J.W. Hall, W. E. Marsh, R.R. Weller, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1033-1037.
117. R.J. Dobado, R. Uggla, M.R. Sundberg, J. Molina, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 489-496.
118. R.F.W. Bader, *Chem. Rev.* 91 (1991) 893-928.
119. D.E. Nikles, M.J. Powers, F.L. Urbach, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3210-3217.
120. B. Lippert, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4326-4343.
121. B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* 55 (1981) 5-14
122. L. Hollis, S. Lippard, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2708-2713
123. H. Rauter, E.C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 616-624
124. H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7213-7221
125. C.J. Fritchie, R.M. Johnston, *Act. Cryst.* B31 (1975), 454.
126. G.B. Kaufman, D.O. Lowan, *Inorg. Synth.* 7 (1963) 239.
127. H. Hohmann, R. Van Eldick, *Inorg. Chim. Acta* 174 (1990) 87-92.
128. J. Bruce, D. Johnson, W. Cordes, R. Sadoski, *J. Chem. Cryst.* 27 (1997) 12, 695-699.
129. S.C. Dhara, *Indian J. Chem.* 8 (1970) 193-194.

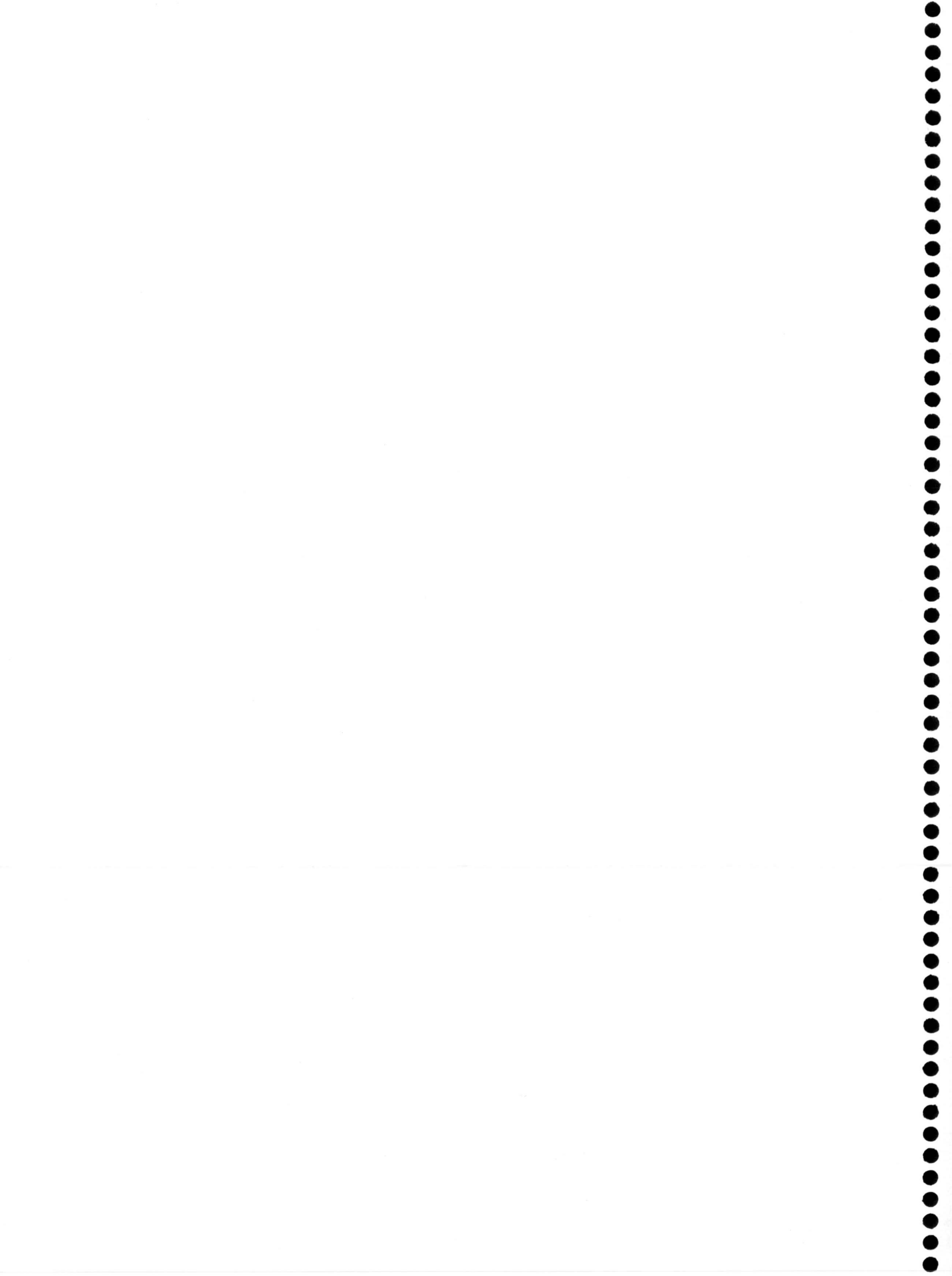


- 130.J.M. Salas, E.Colacio, M.A. Romero, M.P. Sánchez, *Thermochim. Acta* 69 (1983) 313-321.
- 131.D.M.L. Goodgame, P.B. Hayman, R.T Riley, D.J. Williams, *Inorg. Chim. Act.* 91 (1984) 89-93.
- 132.L. Sindellari, H.S.U. Thewalt, G. Raudaschl-Siber, B. Lippert, *Inorg. Chim. Act.* 168 (1990) 27-32.
- 133.A. Schreiber, E.C. Hillgeris, B.Z. Lippert, *Naturforsch.* 48b (1993) 1603.
- 134.B. Lippert, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Inorg. Chim. Acta* 198 (1992) 723.
- 135.F.A. Cotton, M. Matusz, R. Poli, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1144-1154.
- 136.C.L. Yao, L.P. He, J.D Korp, J.L. Bear, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4389-4395.
- 137.F.A. Cotton, J. Gu, C.A. Murillo D.J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13280-13281.
- 138.A. Bondi, *Phys. Chem.* 68 (1964) 441-451.
- 139.B. Oskui, W.S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1325-1333.
- 140.B. Oskui, M. Mintert, W.S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Act.* 287 (1999) 72-81.
- 141.J. Roziere, J.M. Williams, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1174-1178.
- 142.F.H. Allen, O. Kennar, *Chem. Des. Autom News* 8 (1993) 31-37.
- 143.B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* 182 (1999) 263-295.
- 144.F.A. Cotton, L.R. Falvello, R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J.M. Casas, I. Ara, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1366-1370.
- 145.R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, I. Ara, J.M. Casas, A. Martín. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1991) 2253-2264.
- 146.F. Luque, C. Fernandez-Ramos, E. Entrala, M.J. Rosales, C. Marin, J.M. Salas, J. Navarro, M. Sánchez Moreno, *Toxicol. in vitro* (2000) 1-9.
- 147.V.J. Ram, N. Haque, P. Guir, J. Fur, *Europ. J. Med. Chem.* 27 (1992) 815-853.
- 148.R.W Grody, H. Blobstein, S.R. Meshnick, C.P. Ulrich, A. Cerami, E.M Hodnett, *J. Cell Biochem.* 25 (1984) 15-29.



**11. APÉNDICE**







Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7HtpO

Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ].  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	974(1)	5717(4)	1766(1)	36(1)
C(2)	588(1)	6824(5)	886(2)	40(1)
N(3)	616(1)	6352(4)	-212(1)	39(1)
C(3A)	1053(1)	4835(5)	22(2)	31(1)
N(4)	1288(1)	3737(4)	-714(1)	37(1)
C(5)	1744(1)	2234(5)	-249(2)	41(1)
C(6)	1974(1)	1778(5)	914(2)	39(1)
C(7)	1754(1)	2932(5)	1751(2)	32(1)
O(7)	1922(1)	2756(3)	2821(1)	42(1)
N(8)	1280(1)	4396(4)	1194(1)	30(1)
O(1W)	0	9654(6)	-2500	58(1)

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ].

N(1)-C(2)	1.320(3)
N(1)-N(8)	1.382(2)
C(2)-N(3)	1.372(3)
N(3)-C(3A)	1.319(3)
C(3A)-N(4)	1.350(3)
C(3A)-N(8)	1.358(3)
N(4)-C(5)	1.363(3)
C(5)-C(6)	1.349(3)
C(6)-C(7)	1.429(3)
C(7)-O(7)	1.223(3)
C(7)-N(8)	1.412(3)
Hydrogen bonds	
N(4)...N(1)#1	2.883(2)
O(1W)...N(3)	3.000(2)

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

Bond angles [ $^\circ$ ].

C(2)-N(1)-N(8)	102.2(2)
N(1)-C(2)-N(3)	115.7(2)
C(2)-N(3)-C(3A)	102.2(2)
N(3)-C(3A)-N(4)	129.9(2)
N(3)-C(3A)-N(8)	111.3(2)
N(4)-C(3A)-N(8)	118.9(2)
C(3A)-N(4)-C(5)	118.6(2)
N(4)-C(5)-C(6)	123.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.7(3)
C(6)-C(7)-O(7)	128.7(2)
C(6)-C(7)-N(8)	111.3(2)
O(7)-C(7)-N(8)	119.9(2)
N(1)-N(8)-C(3A)	108.6(2)
N(1)-N(8)-C(7)	125.1(2)
C(3A)-N(8)-C(7)	126.3(2)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5HtpO

Coordenadas atómicas.

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
<b>5HtpO:</b>				
N1	0,45517(7)	0,2989(6)	0,0084(5)	3,78(4)
C2	0,44848(9)	0,1376(8)	0,2077(7)	3,92(5)
N3	0,39829(7)	0,1532(6)	0,3087(5)	3,60(4)
C3A	0,37161(8)	0,3451(6)	0,1610(5)	2,86(4)
N4	0,31908(7)	0,4486(5)	0,1639(4)	3,08(4)
C5	0,29750(8)	0,6468(6)	-0,0077(5)	2,96(4)
O5	0,24937(6)	0,7369(5)	0,0077(4)	3,89(4)
C6	0,33406(9)	0,7369(7)	-0,1980(5)	3,32(4)
C7	0,38597(9)	0,6334(6)	-0,2008(5)	3,19(4)
N8	0,40390(7)	0,4352(5)	-0,0211(4)	3,06(4)

Table of Bond Distances in Angstroms

Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
N1	C2	1.320(4)	C3a	N4	1.352(3)	C5	C6	1.454(4)
N1	N8	1.380(2)	C3a	N8	1.356(3)	C6	C7	1.338(3)
C2	N3	1.359(3)	N4	C5	1.370(3)	C7	N8	1.372(3)
N3	C3a	1.317(3)	C5	O5	1.236(3)			

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Table of Bond Angles in Degrees

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
C2	N1	N8	100.8(2)	N4	C3a	N8	118.8(2)	C5	C6	C7	121.1(2)
N1	C2	N3	117.1(2)	C3a	N4	C5	122.6(2)	C6	C7	N8	118.4(2)
C2	N3	C3a	101.8(2)	N4	C5	O5	119.2(2)	N1	N8	C3a	109.3(2)
N3	C3a	N4	130.2(2)	N4	C5	C6	116.3(2)	N1	N8	C7	127.8(2)
N3	C3a	N8	111.0(2)	O5	C5	C6	124.5(2)	C3a	N8	C7	122.9(2)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5Mn

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for mn5oxo.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn	5000	5000	5000	80(2)
O(1W)	4240(7)	1896(16)	5152(8)	37(2)
O(2W)	4849(7)	6042(19)	6618(8)	38(2)
O(3W)	3483(7)	6578(17)	4139(8)	37(2)
N(1)	536(8)	-2280(20)	5966(9)	30(3)
C(2)	1061(11)	-3030(20)	5247(12)	35(3)
N(3)	1949(8)	-1810(20)	5211(9)	33(3)
C(3A)	2003(9)	-90(20)	6025(9)	21(2)
N(4)	2738(7)	1626(19)	6364(8)	24(2)
C(5)	2623(10)	3100(20)	7220(10)	29(3)
O(5)	3330(7)	4732(18)	7567(8)	37(2)
C(6)	1735(9)	2810(20)	7694(10)	27(3)
C(7)	1003(10)	1150(20)	7310(10)	28(3)
N(8)	1164(7)	-354(18)	6474(8)	24(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for mn5oxo.

Mn-O(1W)	2.016(9) ✓
Mn-O(3W)	2.018(8) ✓
Mn-O(2W)	2.241(9) ✓
N(1)-C(2)	1.338(16)
N(1)-N(8)	1.375(14)
C(2)-N(3)	1.273(15)
N(3)-C(3A)	1.429(16)
C(3A)-N(4)	1.291(15)
C(3A)-N(8)	1.307(11)
N(4)-C(5)	1.431(16)
C(5)-O(5)	1.240(15)
C(5)-C(6)	1.383(15)
C(6)-C(7)	1.276(18)
C(7)-N(8)	1.438(15)
O(1W)-Mn-O(3W)	95.3(4) ✗
O(1W)-Mn-O(2W)	88.5(4) ✗
O(3W)-Mn-O(2W)	95.2(4) ✗
C(2)-N(1)-N(8)	106.7(9)
N(3)-C(2)-N(1)	114.9(12)
C(2)-N(3)-C(3A)	101.3(10)
N(4)-C(3A)-N(8)	117.6(10)
N(4)-C(3A)-N(3)	130.0(9)
N(8)-C(3A)-N(3)	112.4(10)
C(3A)-N(4)-C(5)	119.4(9)
O(5)-C(5)-C(6)	116.9(12)
O(5)-C(5)-N(4)	120.4(10)
C(6)-C(5)-N(4)	122.8(12)
C(7)-C(6)-C(5)	115.8(12)
C(6)-C(7)-N(8)	120.2(10)
C(3A)-N(8)-N(1)	104.7(9)
C(3A)-N(8)-C(7)	124.2(10)
N(1)-N(8)-C(7)	131.1(8)



# Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5Co

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Bond lengths ( $\text{\AA}$ ).

	x	y	z	U(eq)
Co	1714(2)	3130(2)	5073(1)	37.3(4)
N(1A)	3424(17)	3503(10)	8991(9)	68(4)
C(2A)	2661(15)	2953(13)	7964(10)	52(3)
N(3A)	2398(15)	3644(8)	6932(8)	45(3)
C(3AA)	3088(16)	4777(10)	7387(10)	39(3)
N(4A)	3125(12)	5800(8)	6762(8)	39(2)
C(5A)	3860(16)	6801(11)	7388(11)	42(3)
O(5A)	3887(10)	7811(7)	6858(7)	47(2)
C(6A)	4533(16)	6710(11)	8695(10)	46(3)
C(7A)	4495(17)	5638(11)	9263(10)	52(3)
N(8A)	3714(14)	4684(9)	8602(8)	49(3)
N(1B)	-249(16)	2779(9)	1178(9)	64(3)
C(2B)	135(17)	3323(12)	2243(10)	52(3)
N(3B)	1047(13)	2666(8)	3201(8)	42(3)
C(3AB)	1253(15)	1555(10)	2685(10)	40(3)
N(4B)	2015(12)	542(9)	3224(8)	41(2)
C(5B)	2018(16)	-461(11)	2519(10)	36(3)
O(5B)	2671(11)	-1456(7)	3004(7)	45(2)
C(6B)	1212(16)	-375(11)	1243(11)	48(3)
C(7B)	433(18)	614(13)	741(11)	58(3)
N(8B)	462(14)	1633(9)	1467(8)	46(3)
O(1W)	4553(11)	3392(9)	5037(6)	50(3)
O(2W)	2199(10)	1248(7)	5543(7)	46(2)
O(3W)	-1103(8)	3037(10)	5102(5)	41(2)
O(4W)	1286(11)	5070(6)	4507(7)	47(2)
O(5W)	4318(13)	205(8)	7599(8)	63(3)
O(6W)	2130(14)	6123(9)	2288(9)	69(3)

Co-O(3W)	2.078(6)
Co-O(1W)	2.113(8)
Co-N(3A)	2.120(9)
Co-N(3B)	2.120(9)
Co-O(2W)	2.133(8)
Co-O(4W)	2.216(7)
N(1A)-C(2A)	1.318(15)
N(1A)-N(8A)	1.393(13)
C(2A)-N(3A)	1.364(13)
N(3A)-C(3AA)	1.393(13)
C(3AA)-N(4A)	1.324(13)
C(3AA)-N(8A)	1.350(13)
N(4A)-C(5A)	1.350(14)
C(5A)-O(5A)	1.256(13)
C(5A)-C(6A)	1.452(16)
C(6A)-C(7A)	1.336(16)
C(7A)-N(8A)	1.337(15)
N(1B)-C(2B)	1.314(14)
N(1B)-N(8B)	1.369(12)
C(2B)-N(3B)	1.349(14)
N(3B)-C(3AB)	1.367(13)
C(3AB)-N(4B)	1.327(14)
C(3AB)-N(8B)	1.373(13)
N(4B)-C(5B)	1.353(14)
C(5B)-O(5B)	1.264(13)
C(5B)-C(6B)	1.435(15)
C(6B)-C(7B)	1.296(17)
C(7B)-N(8B)	1.377(15)
Hydrogen bonds:	
O(1W)-O(5B)#1	2.672(10)
O(1W)-O(5A)#2	2.698(10)
O(2W)-N(4B)	2.696(11)
O(2W)-O(4W)#3	2.854(12)
O(3W)-O(5A)#3	2.682(9)
O(3W)-O(5B)#4	2.683(10)
O(4W)-N(4A)	2.729(12)
O(4W)-O(6W)	2.930(12)
O(5W)-O(5A)#5	2.742(11)
O(5W)-O(2W)	2.747(12)
O(6W)-O(5B)#6	2.769(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1,y+1/2,-z+1 #2 -x+1,y-1/2,-z+1  
 #3 -x,y-1/2,-z+1 #4 -x,y+1/2,-z+1  
 #5 x,y-1,z #6 x,y+1,z

Bond angles [°]

O(3W)-Co-O(1W)	175.0(4)
O(3W)-Co-N(3A)	91.5(3)
O(1W)-Co-N(3A)	87.3(3)
O(3W)-Co-N(3B)	88.9(3)
O(1W)-Co-N(3B)	92.0(3)
N(3A)-Co-N(3B)	178.4(4)
O(3W)-Co-O(2W)	93.7(3)
O(1W)-Co-O(2W)	91.2(3)
N(3A)-Co-O(2W)	91.1(3)
N(3B)-Co-O(2W)	90.4(3)
O(3W)-Co-O(4W)	88.2(4)
O(1W)-Co-O(4W)	86.9(3)
N(3A)-Co-O(4W)	91.1(3)
N(3B)-Co-O(4W)	87.4(3)
O(2W)-Co-O(4W)	177.0(3)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	102.2(10)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	116.9(12)
C(2A)-N(3A)-C(3AA)	101.8(9)
C(2A)-N(3A)-Co	130.8(8)
C(3AA)-N(3A)-Co	126.2(7)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	124.1(10)
N(4A)-C(3AA)-N(3A)	127.0(10)
N(8A)-C(3AA)-N(3A)	108.9(9)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	117.2(10)
O(5A)-C(5A)-N(4A)	120.5(11)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	120.3(10)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	119.1(11)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	120.4(10)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	117.9(11)
C(7A)-N(8A)-C(3AA)	121.2(10)
C(7A)-N(8A)-N(1A)	128.5(10)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	110.3(9)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	101.5(10)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	117.6(11)
C(2B)-N(3B)-C(3AB)	102.4(9)
C(2B)-N(3B)-Co	129.6(8)
C(3AB)-N(3B)-Co	127.6(7)
N(4B)-C(3AB)-N(3B)	128.3(10)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	123.7(10)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	107.9(9)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	117.4(9)
O(5B)-C(5B)-N(4B)	119.4(10)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	121.8(10)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	118.8(10)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	122.8(11)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	117.7(12)
N(1B)-N(8B)-C(3AB)	110.7(9)
N(1B)-N(8B)-C(7B)	129.8(10)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	119.5(10)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7Zn

Table 2. Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ].  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn	5000	5000	5000	28.9(3)
N(1)	5661(8)	6072(4)	7329(3)	38(1)
C(2)	5662(10)	6056(5)	6561(3)	38(1)
N(3)	4916(6)	5241(4)	6217(3)	31(1)
C(3A)	4328(8)	4677(5)	6815(3)	29(1)
N(4)	3473(7)	3803(4)	6812(3)	35(1)
C(5)	3026(10)	3442(5)	7521(4)	40(1)
C(6)	3469(9)	3887(5)	8213(4)	38(1)
C(7)	4411(10)	4793(5)	8234(3)	36(1)
O(7)	4936(6)	5290(4)	8816(2)	38(1)
N(8)	4802(6)	5171(4)	7488(3)	29(1)
O(1W)	5920(7)	3492(3)	5142(3)	42(1)
O(2W)	2327(7)	4447(4)	5042(2)	40(1)
O(3W)	8544(7)	2856(3)	4198(3)	46(1)

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

Zn-N(3)	2.124(5)
Zn-O(1W)	2.114(4)
Zn-O(2W)	2.144(5)
N(1)-C(2)	1.326(7)
N(1)-N(8)	1.377(7)
C(2)-N(3)	1.348(8)
N(3)-C(3A)	1.346(8)
C(3A)-N(4)	1.317(8)
C(3A)-N(8)	1.379(7)
N(4)-C(5)	1.356(8)
C(5)-C(6)	1.370(9)
C(6)-C(7)	1.387(10)
C(7)-O(7)	1.263(8)
C(7)-N(8)	1.411(8)
O(1W)-O(3W)	2.697(7)
O(1W)-O(3W) ( $-\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, 1-z$ )	2.765(7)
O(2W)-O(7) ( $\frac{1}{2}x, 1-y, -\frac{1}{2}z$ )	2.740(6)
O(2W)-O(7) ( $-\frac{1}{2}x, y, 3/2-z$ )	2.892(6)
O(3W)-N(4) ( $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, 1-z$ )	2.791(7)
O(3W)-O(7) ( $3/2-x, 1-y, -\frac{1}{2}z$ )	2.771(7)
N(3)-Zn-O(1W)	92.0(2)
N(3)-Zn-O(2W)	89.4(2)
O(1W)-Zn-O(2W)	89.3(2)
C(2)-N(1)-N(8)	100.7(5)
N(1)-C(2)-N(3)	117.0(6)
C(3A)-N(3)-C(2)	103.7(5)
C(3A)-N(3)-Zn	133.3(4)
C(2)-N(3)-Zn	122.8(4)
N(4)-C(3A)-N(3)	129.7(5)
N(4)-C(3A)-N(8)	122.7(5)
N(3)-C(3A)-N(8)	107.6(5)
C(3A)-N(4)-C(5)	115.1(5)
N(4)-C(5)-C(6)	125.2(6)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(6)
O(7)-C(7)-C(6)	128.8(6)
O(7)-C(7)-N(8)	118.5(6)
C(6)-C(7)-N(8)	112.7(5)
N(1)-N(8)-C(3A)	111.0(5)
N(1)-N(8)-C(7)	125.7(5)
C(3A)-N(8)-C(7)	123.3(5)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5NiSCN

Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ].  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni	5000	5000	5000	274(1)
N(1)	4416(3)	6935(3)	976(3)	450(5)
C(2)	5232(4)	6802(4)	2429(3)	403(5)
N(3)	4293(3)	5181(3)	2570(2)	324(4)
C(3A)	2780(3)	4241(3)	1059(3)	290(4)
N(4)	1304(3)	2544(3)	414(2)	318(4)
C(5)	-215(3)	1831(3)	-1191(3)	325(5)
O(5)	-1530(3)	282(2)	-1704(2)	399(4)
C(6)	-124(4)	3009(4)	-2158(3)	414(6)
C(7)	1365(4)	4660(4)	-1531(3)	425(6)
N(8)	2800(3)	5256(3)	84(3)	347(4)
S	-1781(1)	1221(1)	2835(1)	462(2)
C(1T)	484(3)	2736(3)	3815(3)	306(4)
N(1T)	2102(3)	3784(3)	4428(3)	364(4)
O(1W)	4902(3)	7667(2)	5865(2)	394(4)

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ].

Ni-N(1T)	2.040(2)
Ni-O(1W)	2.085(2)
Ni-N(3)	2.132(2)
N(1)-C(2)	1.306(3)
N(1)-N(8)	1.381(3)
C(2)-N(3)	1.376(3)
N(3)-C(3A)	1.322(3)
C(3A)-N(4)	1.351(3)
C(3A)-N(8)	1.352(3)
N(4)-C(5)	1.382(3)
C(5)-O(5)	1.232(3)
C(5)-C(6)	1.453(3)
C(6)-C(7)	1.334(4)
C(7)-N(8)	1.374(3)
S-C(1T)	1.633(2)
C(1T)-N(1T)	1.161(3)
Hydrogen bonds:	
N(4)-O(5)#2	2.834(3)
O(1W)-O(5)#3	2.728(2)
O(1W)-S#4	3.231(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #2  $-x, -y, -z$  #3  $x+1, y+1, z+1$  #4  $-x, -y+1, -z+1$

Bond angles [ $^\circ$ ].

N(1T)-Ni-O(1W)	90.01(8)
N(1T)-Ni-N(3)	90.80(8)
O(1W)-Ni-N(3)	85.85(8)
C(2)-N(1)-N(8)	101.7(2)
N(1)-C(2)-N(3)	116.0(2)
C(3A)-N(3)-C(2)	102.4(2)
C(3A)-N(3)-Ni	134.6(2)
C(2)-N(3)-Ni	120.9(2)
N(3)-C(3A)-N(4)	130.9(2)
N(3)-C(3A)-N(8)	110.2(2)
N(4)-C(3A)-N(8)	118.9(2)
C(3A)-N(4)-C(5)	122.3(2)
O(5)-C(5)-N(4)	119.3(2)
O(5)-C(5)-C(6)	124.7(2)
N(4)-C(5)-C(6)	116.0(2)
C(7)-C(6)-C(5)	121.4(2)
C(6)-C(7)-N(8)	118.3(2)
C(3A)-N(8)-C(7)	123.1(2)
C(3A)-N(8)-N(1)	109.7(2)
C(7)-N(8)-N(1)	127.2(2)
N(1T)-C(1T)-S	176.3(2)
C(1T)-N(1T)-Ni	163.2(2)



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7Nit-dach

Atomic coordinates (Ni,  $\times 10^5$ ; other,  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ].

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ni	24169(4)	9834(3)	52499(13)	41.4(2)
N(1P)	2582(4)	1813(4)	6385(6)	48(2)
N(2P)	3791(3)	969(3)	5375(7)	49(2)
C(1P)	3471(5)	1756(5)	6766(8)	66(3)
C(2P)	4085(5)	1604(5)	5983(7)	75(3)
C(3P)	5015(5)	1542(5)	6322(7)	71(3)
C(4P)	5294(6)	2164(7)	6988(10)	100(4)
C(5P)	4686(8)	2312(6)	7792(9)	100(4)
C(6P)	3759(6)	2371(5)	7414(7)	70(3)
N(1Q)	2300(4)	150(4)	6356(6)	51(2)
N(2Q)	2395(4)	63(4)	4284(6)	52(2)
C(1Q)	2026(5)	-528(4)	5853(7)	59(2)
C(2Q)	2519(5)	-604(4)	4899(6)	55(3)
C(3Q)	2278(6)	-1284(5)	4353(7)	84(4)
C(4Q)	2339(9)	-1971(4)	5081(12)	117(5)
C(5Q)	1792(9)	-1899(5)	5980(9)	117(4)
C(6Q)	2054(7)	-1212(5)	6539(7)	78(3)
N(1R)	1047(3)	1136(3)	5187(7)	47(2)
N(2R)	2379(4)	1731(4)	4064(6)	44(2)
C(1R)	864(5)	1758(4)	4520(7)	52(2)
C(2R)	1483(5)	1770(4)	3659(6)	49(2)
C(3R)	1340(6)	2400(4)	2921(7)	62(2)
C(4R)	388(7)	2407(5)	2566(8)	80(3)
C(5R)	-226(6)	2435(5)	3425(10)	85(3)
C(6R)	-81(5)	1795(4)	4157(7)	68(3)
N(1A)	4402(6)	434(5)	3229(8)	91(3)
C(2A)	5177(12)	173(6)	3311(10)	110(4)
N(3A)	5744(5)	222(5)	2521(9)	96(3)
N(4A)	5446(5)	732(5)	905(8)	97(3)
C(5A)	4793(9)	1034(6)	425(9)	100(3)
C(6A)	3985(8)	1175(5)	742(9)	93(4)
C(7A)	3705(6)	995(6)	1725(10)	81(3)
O(7A)	3029(4)	1059(4)	2185(6)	109(3)
N(8A)	4417(5)	667(4)	2258(7)	66(2)
C(3AA)	5241(7)	543(5)	1855(9)	70(3)
N(1B)	634(5)	754(4)	-2450(8)	86(3)
C(2B)	-65(7)	328(6)	-2415(10)	87(4)
N(3B)	-360(5)	145(4)	-1485(8)	85(3)
N(4B)	165(5)	450(4)	155(10)	104(3)
C(5B)	762(8)	853(6)	464(11)	122(5)
C(6B)	1405(6)	1250(5)	23(8)	82(3)
C(7B)	1490(6)	1295(6)	-1044(10)	90(4)
O(7B)	1996(6)	1533(5)	-1566(7)	157(4)
N(8B)	784(5)	868(4)	-1444(7)	61(2)
C(3AB)	210(6)	489(5)	-929(9)	62(3)
S(1D)	7892(5)	999(3)	5269(9)	80(3)
S(1D')	7174(4)	997(2)	5259(7)	80(2)
O(1D)	7534(4)	1777(2)	5180(9)	102(2)
C(1D)	7659(8)	621(6)	6399(11)	131(5)
C(2D)	7514(9)	518(8)	4316(10)	146(6)

Ni-N(2R)	2.084(7)
Ni-N(2Q)	2.114(8)
Ni-N(2P)	2.115(5)
Ni-N(1R)	2.123(4)
Ni-N(1Q)	2.122(8)
Ni-N(1P)	2.152(8)
N(1P)-C(1P)	1.458(9)
N(2P)-C(2P)	1.483(9)
C(1P)-C(2P)	1.431(12)
C(1P)-C(6P)	1.482(11)
C(2P)-C(3P)	1.501(10)
C(3P)-C(4P)	1.502(13)
C(4P)-C(5P)	1.443(14)
C(5P)-C(6P)	1.513(12)
N(1Q)-C(1Q)	1.467(10)
N(2Q)-C(2Q)	1.478(10)
C(1Q)-C(2Q)	1.482(10)
C(1Q)-C(6Q)	1.546(11)
C(2Q)-C(3Q)	1.484(11)
C(3Q)-C(4Q)	1.587(13)
C(4Q)-C(5Q)	1.46(2)
C(5Q)-C(6Q)	1.513(12)
N(1R)-C(1R)	1.466(9)
N(2R)-C(2R)	1.478(9)
C(1R)-C(2R)	1.486(10)
C(1R)-C(6R)	1.531(10)
C(2R)-C(3R)	1.528(11)
C(3R)-C(4R)	1.535(11)
C(4R)-C(5R)	1.481(14)
C(5R)-C(6R)	1.535(12)
N(1A)-C(2A)	1.286(14)
N(1A)-N(8A)	1.357(11)
C(2A)-N(3A)	1.365(14)
N(3A)-C(3AA)	1.312(12)
N(4A)-C(5A)	1.308(12)
N(4A)-C(3AA)	1.345(12)
C(5A)-C(6A)	1.336(12)
C(6A)-C(7A)	1.412(13)
C(7A)-O(7A)	1.209(10)
C(7A)-N(8A)	1.433(11)
N(8A)-C(3AA)	1.392(10)
N(1B)-C(2B)	1.326(12)
N(1B)-N(8B)	1.370(10)
C(2B)-N(3B)	1.357(14)
C(2B)-C(3AB)	2.04(2)
N(3B)-C(3AB)	1.305(11)
N(4B)-C(5B)	1.245(13)
N(4B)-C(3AB)	1.443(14)
C(5B)-C(6B)	1.357(13)
C(6B)-C(7B)	1.424(14)
C(7B)-O(7B)	1.128(10)
C(7B)-N(8B)	1.438(11)
N(8B)-C(3AB)	1.311(10)
S(1D)-S(1D')	1.102(4)
S(1D)-O(1D)	1.528(7)
S(1D)-C(2D)	1.65(2)

S(1D)-C(1D)	1.689(15)
S(1D')-O(1D)	1.531(6)
S(1D')-C(2D)	1.61(2)
S(1D')-C(1D)	1.821(14)



## Bond angles [°]

---

N(2R)-Ni-N(2Q)	93.5(3)
N(2R)-Ni-N(2P)	95.5(3)
N(2Q)-Ni-N(2P)	93.1(3)
N(2R)-Ni-N(1R)	81.8(3)
N(2Q)-Ni-N(1R)	93.7(2)
N(2P)-Ni-N(1R)	172.8(2)
N(2R)-Ni-N(1Q)	171.8(3)
N(2Q)-Ni-N(1Q)	81.3(2)
N(2P)-Ni-N(1Q)	91.2(3)
N(1R)-Ni-N(1Q)	92.2(3)
N(2R)-Ni-N(1P)	94.1(2)
N(2Q)-Ni-N(1P)	170.5(3)
N(2P)-Ni-N(1P)	80.6(3)
N(1R)-Ni-N(1P)	93.0(3)
N(1Q)-Ni-N(1P)	91.7(3)
C(1P)-N(1P)-Ni	107.6(5)
C(2P)-N(2P)-Ni	109.7(4)
C(2P)-C(1P)-N(1P)	112.3(8)
C(2P)-C(1P)-C(6P)	111.9(7)
N(1P)-C(1P)-C(6P)	115.3(8)
C(1P)-C(2P)-N(2P)	110.3(7)
C(1P)-C(2P)-C(3P)	115.0(8)
N(2P)-C(2P)-C(3P)	113.3(7)
C(2P)-C(3P)-C(4P)	113.1(8)
C(5P)-C(4P)-C(3P)	113.1(8)
C(4P)-C(5P)-C(6P)	112.1(10)
C(1P)-C(6P)-C(5P)	114.8(8)
C(1Q)-N(1Q)-Ni	108.3(6)
C(2Q)-N(2Q)-Ni	108.5(6)
N(1Q)-C(1Q)-C(2Q)	108.8(7)
N(1Q)-C(1Q)-C(6Q)	113.9(8)
C(2Q)-C(1Q)-C(6Q)	114.4(8)
C(1Q)-C(2Q)-N(2Q)	109.2(7)
C(1Q)-C(2Q)-C(3Q)	111.6(8)
N(2Q)-C(2Q)-C(3Q)	112.7(6)
C(2Q)-C(3Q)-C(4Q)	110.5(7)
C(5Q)-C(4Q)-C(3Q)	113.1(9)
C(4Q)-C(5Q)-C(6Q)	108.8(10)
C(5Q)-C(6Q)-C(1Q)	112.0(8)
C(1R)-N(1R)-Ni	108.3(4)
C(2R)-N(2R)-Ni	109.4(5)
N(1R)-C(1R)-C(2R)	110.7(6)
N(1R)-C(1R)-C(6R)	113.9(6)
C(2R)-C(1R)-C(6R)	111.3(7)
C(1R)-C(2R)-N(2R)	108.3(7)
C(1R)-C(2R)-C(3R)	114.3(7)
N(2R)-C(2R)-C(3R)	113.8(7)
C(2R)-C(3R)-C(4R)	109.9(7)
C(5R)-C(4R)-C(3R)	111.7(9)
C(4R)-C(5R)-C(6R)	111.7(7)
C(1R)-C(6R)-C(5R)	111.7(7)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	100.4(9)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	120.1(12)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	99.9(10)
C(5A)-N(4A)-C(3AA)	112.7(9)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	129.8(11)

---

C(5A)-C(6A)-C(7A)	121.9(10)
O(7A)-C(7A)-C(6A)	134.8(12)
O(7A)-C(7A)-N(8A)	116.5(12)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	108.8(9)
N(1A)-N(8A)-C(3AA)	109.2(9)
N(1A)-N(8A)-C(7A)	125.9(10)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	124.8(10)
N(3A)-C(3AA)-N(4A)	127.6(10)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	110.4(10)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	122.0(11)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	101.0(9)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	116.5(11)
N(1B)-C(2B)-C(3AB)	77.3(7)
N(3B)-C(2B)-C(3AB)	39.1(5)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	99.9(8)
C(5B)-N(4B)-C(3AB)	105.3(12)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	135.2(16)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	121.8(11)
O(7B)-C(7B)-C(6B)	134.1(12)
O(7B)-C(7B)-N(8B)	120.1(12)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	105.5(8)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	108.4(8)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	126.8(10)
N(1B)-N(8B)-C(7B)	124.7(9)
N(8B)-C(3AB)-N(3B)	114.1(11)
N(8B)-C(3AB)-N(4B)	125.4(10)
N(3B)-C(3AB)-N(4B)	120.5(10)
N(8B)-C(3AB)-C(2B)	73.2(7)
N(3B)-C(3AB)-C(2B)	41.0(6)
N(4B)-C(3AB)-C(2B)	161.4(9)
S(1D <sup>+</sup> )-S(1D)-O(1D)	69.0(5)
S(1D <sup>+</sup> )-S(1D)-C(2D)	68.7(7)
O(1D)-S(1D)-C(2D)	108.1(9)
S(1D <sup>+</sup> )-S(1D)-C(1D)	78.4(7)
O(1D)-S(1D)-C(1D)	111.9(9)
C(2D)-S(1D)-C(1D)	112.9(6)
S(1D)-S(1D <sup>+</sup> )-O(1D)	68.7(5)
S(1D)-S(1D <sup>+</sup> )-C(2D)	71.8(7)
O(1D)-S(1D <sup>+</sup> )-C(2D)	109.6(8)
S(1D)-S(1D <sup>+</sup> )-C(1D)	65.3(7)
O(1D)-S(1D <sup>+</sup> )-C(1D)	105.1(7)
C(2D)-S(1D <sup>+</sup> )-C(1D)	107.9(5)
S(1D)-O(1D)-S(1D <sup>+</sup> )	42.2(2)
S(1D)-C(1D)-S(1D <sup>+</sup> )	36.4(3)
S(1D <sup>+</sup> )-C(2D)-S(1D)	39.5(4)

---



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto  $7\text{CuNO}_3$

Atomic coordinates [ $\times 10^4$ ] and equivalent isotropic displacement parameters [ $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ].  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cu	5000	5000	5000	276(2)
N(1)	5490(2)	712(4)	3345(1)	393(6)
C(2)	5189(2)	1410(5)	3969(2)	375(6)
N(3)	5341(2)	3490(4)	4091(1)	307(5)
C(3A)	5769(2)	4102(4)	3491(2)	311(5)
N(4)	6091(2)	5978(4)	3301(2)	415(6)
C(5)	6487(2)	6202(6)	2636(2)	456(8)
C(6)	6564(3)	4609(6)	2165(2)	451(7)
C(7)	6220(2)	2581(5)	2329(2)	354(6)
O(7)	6210(2)	1020(4)	1945(1)	458(6)
N(8)	5860(2)	2468(4)	3035(1)	317(5)
N(1N)	3085(2)	2281(5)	5033(2)	455(7)
O(1N)	3890(2)	2359(4)	5317(1)	403(5)
O(2N)	2998(2)	2337(6)	4369(2)	764(10)
O(3N)	2405(2)	2160(6)	5432(2)	724(10)
O(1W)	5906(2)	3231(4)	5513(1)	359(5)

Bond lengths ( $\text{\AA}$ ).

Cu-O(1W)	1.977(2)
Cu-N(3)	2.003(2)
Cu-O(1N)	2.410(2)
N(1)-C(2)	1.312(4)
N(1)-N(8)	1.374(4)
C(2)-N(3)	1.373(4)
N(3)-C(3A)	1.328(4)
C(3A)-N(4)	1.339(4)
C(3A)-N(8)	1.353(4)
N(4)-C(5)	1.364(4)
C(5)-C(6)	1.348(5)
C(6)-C(7)	1.427(5)
C(7)-O(7)	1.228(4)
C(7)-N(8)	1.408(4)
N(1N)-O(3N)	1.232(4)
N(1N)-O(2N)	1.234(4)
N(1N)-O(1N)	1.278(4)
Hydrogen bonds:	
N(4)-O(1N)#1	2.769(4)
O(1W)-O(7)#2	2.727(3)
O(1W)-O(3N)#3	2.797(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1  $-x+1, -y+1, -z+1$  #2  $x, -y+1/2, z+1/2$  #3  $x+1/2, -y+1/2, -z+1$

Bond angles [ $^\circ$ ].

O(1W)-Cu-N(3)	87.75(9)
O(1W)-Cu-O(1N)	85.44(9)
N(3)-Cu-O(1N)	91.59(9)
C(2)-N(1)-N(8)	102.4(2)
N(1)-C(2)-N(3)	115.1(3)
C(3A)-N(3)-C(2)	103.1(2)
C(3A)-N(3)-Cu	132.2(2)
C(2)-N(3)-Cu	124.7(2)
N(3)-C(3A)-N(4)	130.4(3)
N(3)-C(3A)-N(8)	109.6(2)
N(4)-C(3A)-N(8)	120.0(3)
C(3A)-N(4)-C(5)	118.6(3)
C(6)-C(5)-N(4)	122.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	121.8(3)
O(7)-C(7)-N(8)	119.3(3)
O(7)-C(7)-C(6)	128.9(3)
N(8)-C(7)-C(6)	111.9(3)
C(3A)-N(8)-N(1)	109.9(2)
C(3A)-N(8)-C(7)	125.0(3)
N(1)-N(8)-C(7)	125.0(2)
O(3N)-N(1N)-O(2N)	121.0(3)
O(3N)-N(1N)-O(1N)	119.0(3)
O(2N)-N(1N)-O(1N)	120.1(3)
N(1N)-O(1N)-Cu	122.3(2)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7CuBiIm

Atomic coordinates (Cu, x 10<sup>4</sup>; other, x 10<sup>3</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

Bond lengths (Å).

	x	y	z	U(eq)
Cu	50000	59382(7)	25000	42.0(3)
N(1I)	4693(2)	7034(4)	1342(3)	44(1)
C(2I)	4703(3)	8171(5)	1108(4)	57(2)
C(3I)	4364(3)	8307(5)	115(4)	57(1)
N(4I)	4154(2)	7262(4)	-263(3)	49(1)
C(5I)	4357(3)	6517(4)	486(3)	41(1)
C(6I)	4302(3)	5303(4)	526(3)	40(1)
N(7I)	4035(2)	4529(4)	-174(3)	47(1)
C(8I)	4139(3)	3477(5)	278(4)	54(1)
C(9I)	4474(3)	3663(5)	1268(4)	52(1)
N(10I)	4586(2)	4808(4)	1424(3)	44(1)
N(1)	3496(3)	6636(4)	2746(3)	50(1)
C(2)	3352(3)	7598(5)	2229(4)	52(1)
N(3)	2947(2)	7513(4)	1261(3)	49(1)
C(3A)	2822(3)	6411(4)	1182(4)	43(1)
N(4)	2457(3)	5787(4)	391(3)	51(1)
C(5)	2406(3)	4650(5)	514(4)	52(1)
C(6)	2721(3)	4103(5)	1374(4)	51(1)
C(7)	3124(3)	4686(4)	2244(4)	45(1)
O(7)	3443(2)	4307(3)	3062(3)	54(1)
N(8)	3141(2)	5860(3)	2051(3)	40.6(9)
Cl	3698(1)	832(1)	2256(1)	58.7(4)
O(1P)	4155(3)	96(5)	2966(4)	69(2)
O(2P)	3056(3)	194(6)	1810(5)	76(2)
O(3P)	4021(4)	1129(6)	1435(5)	100(2)
O(4P)	3498(4)	1805(5)	2740(5)	79(2)
O(1P')	3857(6)	16(8)	3076(7)	69(2)
O(2P')	2957(3)	927(12)	1868(9)	76(2)
O(3P')	4034(6)	532(10)	1457(7)	100(2)
O(4P')	3950(7)	1942(6)	2661(9)	79(2)

Cu-N(10I)	1.993(4)
Cu-N(1I)	2.004(4)
N(1I)-C(5I)	1.333(6)
N(1I)-C(2I)	1.374(7)
C(2I)-C(3I)	1.356(8)
C(3I)-N(4I)	1.357(7)
N(4I)-C(5I)	1.325(6)
C(5I)-C(6I)	1.433(7)
C(6I)-N(7I)	1.327(6)
C(6I)-N(10I)	1.340(6)
N(7I)-C(8I)	1.372(7)
C(8I)-C(9I)	1.359(7)
C(9I)-N(10I)	1.373(7)
N(1)-C(2)	1.324(6)
N(1)-N(8)	1.374(6)
C(2)-N(3)	1.362(7)
N(3)-C(3A)	1.319(7)
C(3A)-N(4)	1.352(6)
C(3A)-N(8)	1.355(6)
N(4)-C(5)	1.354(7)
C(5)-C(6)	1.342(7)
C(6)-C(7)	1.426(7)
C(7)-O(7)	1.217(6)
C(7)-N(8)	1.406(6)
Cl-O(4P)	1.418(5)
Cl-O(2P')	1.432(6)
Cl-O(3P')	1.433(5)
Cl-O(1P)	1.438(4)
Cl-O(1P')	1.442(5)
Cl-O(3P)	1.442(5)
Cl-O(4P')	1.456(6)
Cl-O(2P)	1.469(5)
Hydrogen bonds:	
N(4)...N(3)#2	2.957(6)
N(4I)...O(7)#3	2.995(6)
N(4I)...O(4P)#3	2.911(8)
N(4I)...O(4P')#3	2.887(11)
N(7I)...O(7)#3	2.752(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1, y, -z+1/2 #2 -x+1/2, -y+3/2, -z #3 x, -y+1, z-1/2

Bond angles [°]

N(10I)-Cu-N(10I)#1	96.4(2)
N(10I)-Cu-N(1I)#1	172.47(18)
N(10I)-Cu-N(1I)	82.30(17)
N(1I)#1-Cu-N(1I)	99.9(2)
C(5I)-N(1I)-C(2I)	106.0(4)
C(5I)-N(1I)-Cu	112.1(3)
C(2I)-N(1I)-Cu	141.9(4)
C(3I)-C(2I)-N(1I)	108.2(5)
C(2I)-C(3I)-N(4I)	107.3(5)
C(5I)-N(4I)-C(3I)	107.6(4)
N(4I)-C(5I)-N(1I)	110.9(5)
N(4I)-C(5I)-C(6I)	132.5(5)
N(1I)-C(5I)-C(6I)	116.6(4)
N(7I)-C(6I)-N(10I)	110.8(4)
N(7I)-C(6I)-C(5I)	132.6(4)
N(10I)-C(6I)-C(5I)	116.6(4)
C(6I)-N(7I)-C(8I)	108.1(4)
C(9I)-C(8I)-N(7I)	106.1(5)
C(8I)-C(9I)-N(10I)	109.4(5)
C(6I)-N(10I)-C(9I)	105.6(4)
C(6I)-N(10I)-Cu	112.3(3)
C(9I)-N(10I)-Cu	142.1(3)
C(2)-N(1)-N(8)	101.4(4)
N(1)-C(2)-N(3)	116.5(5)
C(3A)-N(3)-C(2)	101.8(4)
N(3)-C(3A)-N(4)	130.5(5)
N(3)-C(3A)-N(8)	111.2(4)
N(4)-C(3A)-N(8)	118.3(5)
C(3A)-N(4)-C(5)	118.6(4)
C(6)-C(5)-N(4)	123.2(5)
C(5)-C(6)-C(7)	122.2(5)
O(7)-C(7)-N(8)	119.8(5)
O(7)-C(7)-C(6)	129.5(5)
N(8)-C(7)-C(6)	110.7(4)
C(3A)-N(8)-N(1)	109.2(4)
C(3A)-N(8)-C(7)	127.0(4)
N(1)-N(8)-C(7)	123.8(4)
O(2P')-Cl-O(3P')	110.8(4)
O(4P)-Cl-O(1P)	112.1(3)
O(2P')-Cl-O(1P')	110.4(4)
O(3P')-Cl-O(1P')	110.9(4)
O(4P)-Cl-O(3P)	112.2(3)
O(1P)-Cl-O(3P)	109.7(3)
O(2P')-Cl-O(4P')	107.1(8)
O(3P')-Cl-O(4P')	109.0(4)
O(1P')-Cl-O(4P')	108.4(4)
O(4P)-Cl-O(2P)	107.2(5)
O(1P)-Cl-O(2P)	107.8(3)
O(3P)-Cl-O(2P)	107.5(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1, y, -z+1/2



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5CuD

Atomic coordinates [Cu, x 10<sup>4</sup>; other, x 10<sup>3</sup>] and equivalent isotropic displacement parameters [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu	41295(10)	43409(7)	47510(8)	40.8(4)
N(1A)	7195(8)	3217(5)	3432(6)	55(2)
C(2A)	6011(10)	3308(7)	3724(8)	61(3)
N(3A)	5756(8)	4013(5)	4152(5)	45(2)
C(3AA)	6909(8)	4396(5)	4156(5)	34(2)
N(4A)	7217(7)	5118(4)	4498(5)	38(2)
C(5A)	8448(9)	5439(6)	4348(6)	37(2)
O(5A)	8758(6)	6132(4)	4616(5)	57(2)
C(6A)	9342(9)	4936(7)	3892(6)	49(3)
C(7A)	9038(9)	4184(6)	3581(6)	44(2)
N(8A)	7761(7)	3929(5)	3714(5)	41(2)
N(1B)	5385(11)	2800(6)	6626(7)	73(3)
C(2B)	4674(11)	2982(8)	6019(8)	65(3)
N(3B)	4895(9)	3804(5)	5741(6)	53(2)
C(3AB)	5804(10)	4087(6)	6209(6)	45(2)
N(4B)	6369(7)	4849(6)	6196(5)	45(2)
C(5B)	7322(10)	4995(7)	6819(7)	54(3)
O(5B)	7828(8)	5678(5)	6836(5)	65(2)
C(6B)	7658(11)	4336(8)	7331(7)	58(3)
C(7B)	7081(10)	3591(7)	7326(6)	52(3)
N(8B)	6120(9)	3471(6)	6772(6)	59(2)
O(1W)	2983(7)	3260(4)	4336(5)	69(2)
O(2W)	3527(8)	1539(5)	4495(7)	75(3)

Bond lengths [Å]

Cu-N(3B)	1.985(9)
Cu-N(3A)	2.000(8)
Cu-N(4A)#1	2.036(7)
Cu-N(4B)#1	2.080(9)
Cu-O(1W)	2.207(7)
Cu-Cu#1	2.891(2)
N(1A)-C(2A)	1.311(12)
N(1A)-N(8A)	1.366(10)
C(2A)-N(3A)	1.358(12)
N(3A)-C(3AA)	1.333(11)
C(3AA)-N(4A)	1.328(11)
C(3AA)-N(8A)	1.358(10)
N(4A)-C(5A)	1.384(11)
C(5A)-O(5A)	1.242(11)
C(5A)-C(6A)	1.430(12)
C(6A)-C(7A)	1.350(14)
C(7A)-N(8A)	1.387(12)
N(1B)-C(2B)	1.259(14)
N(1B)-N(8B)	1.341(13)
C(2B)-N(3B)	1.419(14)
N(3B)-C(3AB)	1.286(13)
C(3AB)-N(4B)	1.358(13)
C(3AB)-N(8B)	1.387(12)
N(4B)-C(5B)	1.425(13)
C(5B)-O(5B)	1.217(13)
C(5B)-C(6B)	1.39(2)
C(6B)-C(7B)	1.339(14)
C(7B)-N(8B)	1.346(13)
Hydrogen bonds:	
O(1W)-O(5A)#1	2.651(10)
O(1W)-O(5B)#1	2.689(12)
O(1W)-O(2W)	2.845(11)
O(2W)-O(5A)#2	2.865(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1, -y+1, -z+1 #2 -x+3/2, y-1/2, z

Bond angles [°].

N(3B)-Cu-N(3A)	87.0(4)
N(3B)-Cu-N(4A)#1	88.4(3)
N(3A)-Cu-N(4A)#1	165.5(3)
N(3B)-Cu-N(4B)#1	165.4(3)
N(3A)-Cu-N(4B)#1	90.7(3)
N(4A)#1-Cu-N(4B)#1	90.3(3)
N(3B)-Cu-O(1W)	96.4(3)
N(3A)-Cu-O(1W)	95.0(3)
N(4A)#1-Cu-O(1W)	99.2(3)
N(4B)#1-Cu-O(1W)	98.1(3)
N(3B)-Cu-Cu#1	81.5(3)
N(3A)-Cu-Cu#1	79.4(2)
N(4A)#1-Cu-Cu#1	86.3(2)
N(4B)#1-Cu-Cu#1	84.0(2)
O(1W)-Cu-Cu#1	174.0(2)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	100.3(8)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	117.1(10)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	102.8(8)
C(3AA)-N(3A)-Cu	127.8(6)
C(2A)-N(3A)-Cu	129.0(7)
N(4A)-C(3AA)-N(3A)	128.3(8)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	123.6(8)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	108.1(8)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	118.1(8)
C(3AA)-N(4A)-Cu#1	117.6(6)
C(5A)-N(4A)-Cu#1	124.2(6)
O(5A)-C(5A)-N(4A)	120.5(8)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	121.9(9)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	117.6(8)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	123.7(9)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	115.2(8)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	111.7(7)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	121.6(8)
N(1A)-N(8A)-C(7A)	126.7(8)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	105.9(10)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	112.0(12)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	105.1(9)
C(3AB)-N(3B)-Cu	127.5(7)
C(2B)-N(3B)-Cu	127.0(8)
N(3B)-C(3AB)-N(4B)	128.4(9)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	107.6(10)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	124.0(10)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	115.5(9)
C(3AB)-N(4B)-Cu#1	118.4(6)
C(5B)-N(4B)-Cu#1	126.0(7)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	124.9(12)
O(5B)-C(5B)-N(4B)	117.3(11)
C(6B)-C(5B)-N(4B)	117.7(10)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	124.9(11)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	117.1(10)
N(1B)-N(8B)-C(7B)	130.1(10)
N(1B)-N(8B)-C(3AB)	109.4(9)
C(7B)-N(8B)-C(3AB)	120.4(10)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 -x+1, -y+1, -z+1 #2 -x+3/2, y-1/2, z



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5CuDphen

Atomic coordinates [Cu, x 10<sup>5</sup>; other, x 10<sup>4</sup>] and equivalent isotropic displacement parameters [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>]. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	34723(8)	40164(6)	11782(4)	39.1(3)
Cu(2)	33250(8)	8292(6)	10339(4)	43.4(3)
N(1A)	4347(7)	3642(4)	2980(3)	58(2)
C(2A)	4065(7)	4119(6)	2501(3)	52(2)
N(3A)	3707(5)	3634(4)	2006(2)	40(2)
C(3AA)	3750(6)	2757(5)	2188(3)	38(2)
N(4A)	3508(5)	1992(4)	1871(2)	39(2)
C(5A)	3704(6)	1167(5)	2162(3)	39(2)
O(5A)	3563(4)	431(3)	1859(2)	45(1)
C(6A)	4088(7)	1145(6)	2778(3)	48(2)
C(7A)	4304(8)	1948(6)	3073(3)	58(2)
N(8A)	4140(6)	2753(4)	2766(3)	45(2)
N(1B)	6939(6)	861(5)	1419(3)	62(2)
C(2B)	5933(8)	493(6)	1259(4)	56(2)
N(3B)	5006(5)	1061(4)	1124(3)	41(2)
C(3AB)	5493(6)	1905(5)	1216(3)	37(2)
N(4B)	4976(5)	2734(4)	1147(3)	41(2)
C(5B)	5657(6)	3480(5)	1307(3)	37(2)
O(5B)	5153(4)	4265(3)	1294(2)	44(1)
C(6B)	6883(7)	3377(6)	1505(3)	51(2)
C(7B)	7357(7)	2535(6)	1547(4)	57(2)
N(8B)	6649(6)	1786(4)	1395(3)	46(2)
N(1F)	3156(6)	4074(4)	314(3)	42(2)
C(1AF)	2012(7)	4001(5)	52(3)	42(2)
N(2F)	1763(5)	3781(4)	986(3)	46(2)
C(2AF)	1265(7)	3840(5)	413(3)	44(2)
C(3F)	1086(8)	3629(6)	1338(4)	62(3)
C(4F)	-98(9)	3548(7)	1147(5)	81(3)
C(5F)	-616(8)	3592(7)	573(6)	77(3)
C(5AF)	77(8)	3754(6)	204(4)	61(3)
C(6F)	-358(9)	3845(7)	-413(5)	82(4)
C(7F)	352(10)	3987(7)	-777(5)	84(4)
C(7AF)	1568(8)	4068(6)	-548(4)	57(2)
C(8F)	2368(10)	4218(6)	-879(4)	68(3)
C(9F)	3525(9)	4274(6)	-626(4)	64(3)
C(10F)	3882(8)	4199(5)	-21(3)	49(2)
N(1G)	1605(5)	863(4)	925(3)	42(2)
C(1AG)	1043(7)	1095(5)	380(4)	50(2)
N(2G)	2883(7)	1231(4)	195(3)	51(2)
C(2AG)	1733(8)	1285(5)	-16(4)	49(2)
C(3G)	3564(9)	1428(6)	-146(4)	61(3)
C(4G)	3128(11)	1669(6)	-729(4)	78(3)
C(5G)	1954(12)	1714(7)	-950(4)	82(4)
C(5AG)	1219(10)	1521(6)	-591(4)	64(3)
C(6G)	-16(11)	1568(7)	-769(5)	89(4)
C(7G)	-661(10)	1388(7)	-399(6)	87(4)
C(7AG)	-160(9)	1164(6)	196(5)	63(3)
C(8G)	-777(8)	988(6)	607(5)	73(3)

Atomic coordinates (cont.)

	x	y	z	U(eq)
C(9G)	-232(8)	765(6)	1157(5)	70(3)
C(10G)	976(8)	704(6)	1305(4)	58(2)
N(1N)	3658(7)	-2772(6)	216(4)	61(2)
O(1N)	3469(7)	-2069(6)	-66(3)	102(3)
O(2N)	3441(7)	-3549(5)	14(4)	116(3)
O(3N)	4071(11)	-2702(7)	703(4)	193(6)
N(2N)	667(10)	3067(7)	-2374(7)	233(10)
O(4N) *	1424(14)	2506(12)	-2349(11)	207(5)
O(5N) *	911(18)	3867(8)	-2298(10)	207(5)
O(6N) *	-255(11)	2781(14)	-2357(10)	207(5)
O(4N') **	1502(22)	3523(24)	-2329(21)	207(5)
O(5N') **	-215(21)	3442(25)	-2340(23)	207(5)
O(6N') **	700(36)	2242(9)	-2384(19)	207(5)
O(1W)	3199(5)	5577(4)	1250(2)	63(2)
O(2W)	3609(6)	-748(4)	875(3)	80(2)
O(3W)	2650(8)	-1387(5)	2025(4)	127(3)
O(4W)	2665(10)	6653(6)	2089(4)	167(4)
O(5W) *	672(14)	-1060(12)	2398(7)	153(6)
O(5W') **	987(21)	-445(18)	2613(10)	104(8)
O(6W) *	1136(26)	5455(22)	2433(13)	325(15)
O(6W') **	1312(29)	4707(25)	2673(14)	163(12)

\* Atoms with occupancy 2/3  
\*\* Atoms with occupancy 1/3

Bond lengths [Å].

Cu(1)-O(5B)	1.993(5)
Cu(1)-N(3A)	2.004(6)
Cu(1)-N(1F)	2.009(6)
Cu(1)-N(2F)	2.012(6)
Cu(1)-O(1W)	2.287(5)
Cu(2)-N(3B)	1.997(6)
Cu(2)-O(5A)	2.005(5)
Cu(2)-N(1G)	2.010(6)
Cu(2)-N(2G)	2.028(7)
Cu(2)-O(2W)	2.345(6)
N(1A)-C(2A)	1.308(9)
N(1A)-N(8A)	1.380(8)
C(2A)-N(3A)	1.350(9)
N(3A)-C(3AA)	1.335(9)
C(3AA)-N(4A)	1.331(9)
C(3AA)-N(8A)	1.345(8)
N(4A)-C(5A)	1.369(9)
C(5A)-O(5A)	1.273(8)
C(5A)-C(6A)	1.430(10)
C(6A)-C(7A)	1.347(10)
C(7A)-N(8A)	1.362(9)
N(1B)-C(2B)	1.286(10)
N(1B)-N(8B)	1.375(9)
C(2B)-N(3B)	1.352(9)
N(3B)-C(3AB)	1.344(9)
C(3AB)-N(4B)	1.337(9)
C(3AB)-N(8B)	1.354(9)
N(4B)-C(5B)	1.347(9)
C(5B)-O(5B)	1.280(8)
C(5B)-C(6B)	1.434(10)
C(6B)-C(7B)	1.334(11)
C(7B)-N(8B)	1.366(10)
N(1F)-C(10F)	1.328(9)
N(1F)-C(1AF)	1.363(9)
C(1AF)-C(7AF)	1.404(10)
C(1AF)-C(2AF)	1.404(11)
N(2F)-C(3F)	1.320(10)
N(2F)-C(2AF)	1.355(9)
C(2AF)-C(5AF)	1.392(11)
C(3F)-C(4F)	1.382(12)
C(4F)-C(5F)	1.362(13)
C(5F)-C(5AF)	1.370(13)
C(5AF)-C(6F)	1.444(13)
C(6F)-C(7F)	1.371(14)
C(7F)-C(7AF)	1.428(13)
C(7AF)-C(8F)	1.399(12)
C(8F)-C(9F)	1.371(12)
C(9F)-C(10F)	1.406(11)
N(1G)-C(10G)	1.332(10)
N(1G)-C(1AG)	1.351(9)
C(1AG)-C(7AG)	1.402(12)
C(1AG)-C(2AG)	1.426(12)
N(2G)-C(3G)	1.316(10)
N(2G)-C(2AG)	1.346(10)
C(2AG)-C(5AG)	1.403(11)

Bond lengths [Å] (cont.).

C(3G)-C(4G)	1.407(12)
C(4G)-C(5G)	1.375(14)
C(5G)-C(5AG)	1.397(14)
C(5AG)-C(6G)	1.435(14)
C(6G)-C(7G)	1.33(2)
C(7G)-C(7AG)	1.439(14)
C(7AG)-C(8G)	1.387(13)
C(8G)-C(9G)	1.356(12)
C(9G)-C(10G)	1.404(12)
N(1N)-O(3N)	1.151(9)
N(1N)-O(1N)	1.207(9)
N(1N)-O(2N)	1.223(9)
N(2N)-O(4N')	1.178(9)
N(2N)-O(6N)	1.187(8)
N(2N)-O(6N')	1.190(9)
N(2N)-O(5N)	1.194(8)
N(2N)-O(4N)	1.203(9)
N(2N)-O(5N')	1.207(9)

Possible hydrogen bonds:

O1W-O4W	2.73(1)
O2W-O1N	2.92(1)
O2W-O3N	2.92(1)
O3W-O5A	2.90(1)
O3W-O4W(x, y-1, z)	2.83(1)
O3W-O5W	2.76(2)
O4W-O6W	2.78(3)
O5W-O6N(-x, -y, -z)	2.53(3)
O5W'-O4N'(x, -y+½, z+½)	2.84(4)
O5W'-O6W'(-x, y-½, -z+½)	2.67(4)
O6W-O5N(-x, -y+1, -z)	2.58(4)
O6W-O6N(-x, -y+1, -z)	2.74(4)
O6W'-O5N'(-x, -y+1, -z)	2.99(5)
O6W'-O6N'(x, -y+½, z+½)	2.90(4)



## Bond angles [°].

O(5B)-Cu(1)-N(3A)	91.1(2)
O(5B)-Cu(1)-N(1F)	93.8(2)
N(3A)-Cu(1)-N(1F)	166.2(3)
O(5B)-Cu(1)-N(2F)	174.9(2)
N(3A)-Cu(1)-N(2F)	93.9(3)
N(1F)-Cu(1)-N(2F)	81.2(3)
O(5B)-Cu(1)-O(1W)	88.3(2)
N(3A)-Cu(1)-O(1W)	100.6(2)
N(1F)-Cu(1)-O(1W)	92.4(2)
N(2F)-Cu(1)-O(1W)	91.6(2)
N(3B)-Cu(2)-O(5A)	92.5(2)
N(3B)-Cu(2)-N(1G)	168.9(2)
O(5A)-Cu(2)-N(1G)	91.7(2)
N(3B)-Cu(2)-N(2G)	94.1(3)
O(5A)-Cu(2)-N(2G)	173.3(3)
N(1G)-Cu(2)-N(2G)	81.5(3)
N(3B)-Cu(2)-O(2W)	89.9(2)
O(5A)-Cu(2)-O(2W)	83.7(2)
N(1G)-Cu(2)-O(2W)	100.8(2)
N(2G)-Cu(2)-O(2W)	97.5(2)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	100.4(6)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	117.0(7)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	103.0(6)
C(3AA)-N(3A)-Cu(1)	124.6(5)
C(2A)-N(3A)-Cu(1)	131.3(5)
N(4A)-C(3AA)-N(3A)	127.9(7)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	123.6(7)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	108.4(6)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	116.4(6)
O(5A)-C(5A)-N(4A)	117.0(7)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	122.1(7)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	120.9(7)
C(5A)-O(5A)-Cu(2)	106.7(5)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	119.5(7)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	117.8(7)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	121.7(7)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	111.2(6)
C(7A)-N(8A)-N(1A)	127.1(6)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	100.4(7)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	118.2(8)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	102.3(7)
C(3AB)-N(3B)-Cu(2)	123.6(5)
C(2B)-N(3B)-Cu(2)	132.0(6)
N(4B)-C(3AB)-N(3B)	128.4(7)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	123.9(7)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	107.7(7)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	116.7(6)
O(5B)-C(5B)-N(4B)	116.8(7)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	122.5(7)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	120.6(7)
C(5B)-O(5B)-Cu(1)	107.3(4)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	120.0(8)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	118.4(7)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	120.1(7)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	111.4(7)

## Bond angles [°] (cont.).

C(7B)-N(8B)-N(1B)	128.4(7)
C(10F)-N(1F)-C(1AF)	117.7(7)
C(10F)-N(1F)-Cu(1)	129.7(6)
C(1AF)-N(1F)-Cu(1)	112.6(5)
N(1F)-C(1AF)-C(7AF)	123.4(8)
N(1F)-C(1AF)-C(2AF)	116.6(7)
C(7AF)-C(1AF)-C(2AF)	120.0(8)
C(3F)-N(2F)-C(2AF)	117.9(7)
C(3F)-N(2F)-Cu(1)	129.0(6)
C(2AF)-N(2F)-Cu(1)	113.0(5)
N(2F)-C(2AF)-C(5AF)	121.0(8)
N(2F)-C(2AF)-C(1AF)	116.3(7)
C(5AF)-C(2AF)-C(1AF)	122.7(8)
N(2F)-C(3F)-C(4F)	122.8(10)
C(5F)-C(4F)-C(3F)	120.4(10)
C(4F)-C(5F)-C(5AF)	117.3(9)
C(5F)-C(5AF)-C(2AF)	120.5(9)
C(5F)-C(5AF)-C(6F)	123.3(10)
C(2AF)-C(5AF)-C(6F)	116.1(10)
C(7F)-C(6F)-C(5AF)	122.5(10)
C(6F)-C(7F)-C(7AF)	119.9(10)
C(8F)-C(7AF)-C(1AF)	116.6(8)
C(8F)-C(7AF)-C(7F)	124.6(9)
C(1AF)-C(7AF)-C(7F)	118.8(9)
C(9F)-C(8F)-C(7AF)	120.9(8)
C(8F)-C(9F)-C(10F)	118.0(9)
N(1F)-C(10F)-C(9F)	123.3(8)
C(10G)-N(1G)-C(1AG)	117.9(7)
C(10G)-N(1G)-Cu(2)	129.5(6)
C(1AG)-N(1G)-Cu(2)	112.5(6)
N(1G)-C(1AG)-C(7AG)	123.3(9)
N(1G)-C(1AG)-C(2AG)	117.0(8)
C(7AG)-C(1AG)-C(2AG)	119.6(8)
C(3G)-N(2G)-C(2AG)	119.0(8)
C(3G)-N(2G)-Cu(2)	128.4(7)
C(2AG)-N(2G)-Cu(2)	112.5(6)
N(2G)-C(2AG)-C(5AG)	123.0(9)
N(2G)-C(2AG)-C(1AG)	116.3(8)
C(5AG)-C(2AG)-C(1AG)	120.7(9)
N(2G)-C(3G)-C(4G)	122.1(10)
C(5G)-C(4G)-C(3G)	119.2(10)
C(4G)-C(5G)-C(5AG)	119.5(10)
C(5G)-C(5AG)-C(2AG)	117.2(10)
C(5G)-C(5AG)-C(6G)	124.4(10)
C(2AG)-C(5AG)-C(6G)	118.3(10)
C(7G)-C(6G)-C(5AG)	121.0(11)
C(6G)-C(7G)-C(7AG)	122.0(11)
C(8G)-C(7AG)-C(1AG)	116.6(9)
C(8G)-C(7AG)-C(7G)	125.1(11)
C(1AG)-C(7AG)-C(7G)	118.3(10)
C(9G)-C(8G)-C(7AG)	121.1(9)
C(8G)-C(9G)-C(10G)	118.7(9)
N(1G)-C(10G)-C(9G)	122.4(9)
O(3N)-N(1N)-O(1N)	117.8(10)
O(3N)-N(1N)-O(2N)	118.4(10)

## Bond angles [°] (cont.).

O(1N)-N(1N)-O(2N)	123.8(10)
O(4N')-N(2N)-O(6N')	121.9(11)
O(6N)-N(2N)-O(5N)	121.6(10)
O(6N)-N(2N)-O(4N)	117.3(10)
O(5N)-N(2N)-O(4N)	119.3(10)
O(4N')-N(2N)-O(5N')	118.6(11)
O(6N')-N(2N)-O(5N')	118.9(11)



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5CuDBiIm

Atomic coordinates (Cu, x 10<sup>5</sup>; other, x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	60940(4)	27860(4)	39345(3)	29.4(2)
Cu(2)	47587(5)	17302(4)	15822(3)	30.6(2)
N(1A)	7640(4)	6247(3)	3509(3)	40.6(9)
C(2A)	7407(4)	5454(4)	4016(3)	36(1)
N(3A)	6728(3)	4268(3)	3466(2)	32.2(8)
C(3AA)	6518(4)	4343(3)	2538(3)	29.5(9)
N(4A)	5879(3)	3441(3)	1699(2)	32.3(8)
C(5A)	5804(4)	3739(4)	821(3)	37(1)
O(5A)	5219(3)	2912(3)	34(2)	49.5(8)
C(6A)	6418(4)	5005(4)	854(3)	39(1)
C(7A)	7010(4)	5872(4)	1702(3)	41(1)
N(8A)	7064(3)	5522(3)	2550(2)	33.0(8)
N(1B)	2646(4)	3240(4)	3876(3)	47.2(9)
C(2B)	3816(4)	3248(4)	4309(3)	43(1)
N(3B)	4337(3)	2859(3)	3694(2)	34.2(8)
C(3AB)	3408(4)	2585(3)	2792(3)	32.7(9)
N(4B)	3398(3)	2155(3)	1914(3)	35.8(8)
C(5B)	2337(5)	1986(4)	1080(4)	47(1)
O(5B)	2355(4)	1651(3)	258(3)	65(1)
C(6B)	1237(5)	2208(5)	1209(4)	55(1)
C(7B)	1284(4)	2618(4)	2092(4)	52(1)
N(8B)	2392(3)	2815(3)	2893(3)	38.6(8)
N(1I)	5294(3)	1013(3)	3851(3)	35.6(8)
C(2I)	4114(4)	107(4)	3750(3)	46(1)
C(3I)	4241(5)	-948(4)	3686(4)	51(1)
N(4I)	5512(4)	-701(3)	3750(3)	45.0(9)
C(5I)	6114(4)	487(4)	3851(3)	35.0(9)
C(6I)	7427(4)	1261(4)	3916(3)	33.0(9)
N(7I)	8476(4)	1052(3)	3918(3)	44.0(9)
C(8I)	9448(5)	2124(4)	3981(4)	49(1)

Atomic coordinates (cont.)

	x	y	z	U(eq)
C(9I)	8946(4)	2966(4)	4008(3)	44(1)
N(10I)	7670(3)	2419(3)	3967(2)	33.1(8)
N(1J)	3666(3)	-42(3)	1300(2)	35.9(8)
C(2J)	2415(4)	-835(4)	1199(3)	45(1)
C(3J)	2313(5)	-1979(4)	959(4)	48(1)
N(4J)	3488(4)	-1897(3)	904(3)	40.7(9)
C(5J)	4276(4)	-720(3)	1115(3)	31.0(9)
C(6J)	5610(4)	-90(3)	1165(3)	31.4(9)
N(7J)	6499(3)	-456(3)	1003(2)	37.7(8)
C(8J)	7616(4)	552(4)	1160(3)	43(1)
C(9J)	7365(4)	1524(4)	1420(3)	38(1)
N(10J)	6101(3)	1114(3)	1420(2)	33.1(8)
Cl(1)	3971(1)	5801(1)	2318(1)	49.2(3)
O(1P)	4979(4)	6892(3)	2335(3)	81(1)
O(2P)	3888(5)	4806(4)	1659(4)	92(1)
O(3P)	4331(6)	5566(6)	3268(4)	116(2)
O(4P)	2763(5)	5892(5)	2084(5)	130(2)
Cl(2)	231(1)	-701(1)	3080(1)	63.9(3)
O(5P)	-1149(4)	-1059(4)	2561(4)	103(2)
O(6P)	598(7)	-1631(5)	3045(7)	170(3)
O(7P)	998(7)	206(6)	2814(8)	196(4)
O(8P)	439(9)	-172(9)	4041(5)	211(4)
O(1W)	7075(3)	3749(3)	5512(2)	55.8(7)
O(2W)	7540(4)	-1448(3)	4232(3)	69(1)
O(3W)	9658(5)	4128(5)	6575(4)	99(2)
O(4W) (*)	760(7)	2698(7)	-866(5)	103(2)
O(5W) (*)	161(9)	5443(8)	8411(6)	107(2)
O(6W) (*)	978(10)	4726(9)	128(7)	96(3)
O(4W') (*)	950(20)	3680(20)	-456(16)	103(2)
O(5W') (*)	727(18)	5290(16)	8780(13)	107(2)

Atoms with partial occupancy:

O(4W) = 3/4; O(5W) = 2/3; O(6W) = 1/2;  
O(4W') = 1/4; O(5W') = 1/3.

Bond lengths [Å].

Cu(1)-Cu(2)	3.1968(7)
Cu(1)-N(3B)	1.994(3)
Cu(1)-N(3A)	2.001(3)
Cu(1)-N(1I)	2.005(3)
Cu(1)-N(10I)	2.020(3)
Cu(1)-O(1W)	2.193(3)
Cu(2)-N(4A)	1.987(3)
Cu(2)-N(1J)	1.995(3)
Cu(2)-N(4B)	2.003(3)
Cu(2)-N(10J)	2.018(3)
N(1A)-C(2A)	1.304(5)
N(1A)-N(8A)	1.382(5)
C(2A)-N(3A)	1.370(5)
N(3A)-C(3AA)	1.337(5)
C(3AA)-N(4A)	1.343(5)
C(3AA)-N(8A)	1.351(5)
N(4A)-C(5A)	1.377(5)
C(5A)-O(5A)	1.249(5)
C(5A)-C(6A)	1.445(6)
C(6A)-C(7A)	1.332(6)
C(7A)-N(8A)	1.366(5)
N(1B)-C(2B)	1.303(6)
N(1B)-N(8B)	1.377(5)
C(2B)-N(3B)	1.363(5)
N(3B)-C(3AB)	1.335(5)
C(3AB)-N(4B)	1.332(5)
C(3AB)-N(8B)	1.352(5)
N(4B)-C(5B)	1.371(6)
C(5B)-O(5B)	1.240(6)
C(5B)-C(6B)	1.458(7)
C(6B)-C(7B)	1.315(7)
C(7B)-N(8B)	1.366(6)
N(1I)-C(5I)	1.323(5)
N(1I)-C(2I)	1.373(5)
C(2I)-C(3I)	1.344(7)
C(3I)-N(4I)	1.368(6)
N(4I)-C(5I)	1.335(5)
C(5I)-C(6I)	1.448(6)
C(6I)-N(7I)	1.330(5)
C(6I)-N(10I)	1.330(5)
N(7I)-C(8I)	1.364(6)
C(8I)-C(9I)	1.353(6)
C(9I)-N(10I)	1.372(5)
N(1J)-C(5J)	1.319(5)
N(1J)-C(2J)	1.381(5)
C(2J)-C(3J)	1.352(6)
C(3J)-N(4J)	1.361(6)
N(4J)-C(5J)	1.337(5)
C(5J)-C(6J)	1.440(6)
C(6J)-N(10J)	1.330(5)
C(6J)-N(7J)	1.333(5)
N(7J)-C(8J)	1.367(6)
C(8J)-C(9J)	1.357(6)
C(9J)-N(10J)	1.374(5)
Cl(1)-O(4P)	1.384(5)
Cl(1)-O(2P)	1.412(4)
Cl(1)-O(1P)	1.422(4)
Cl(1)-O(3P)	1.430(5)
Cl(2)-O(7P)	1.346(6)
Cl(2)-O(6P)	1.349(5)
Cl(2)-O(8P)	1.391(7)
Cl(2)-O(5P)	1.412(5)



## Bond angles [°]

N(3B)-Cu(1)-N(3A)	91.30(13)
N(3B)-Cu(1)-N(1I)	90.90(13)
N(3A)-Cu(1)-N(1I)	157.56(14)
N(3B)-Cu(1)-N(10I)	169.12(13)
N(3A)-Cu(1)-N(10I)	93.01(13)
N(1I)-Cu(1)-N(10I)	81.35(13)
N(3B)-Cu(1)-O(1W)	97.64(13)
N(3A)-Cu(1)-O(1W)	95.21(14)
N(1I)-Cu(1)-O(1W)	106.62(14)
N(10I)-Cu(1)-O(1W)	91.92(13)
N(4A)-Cu(2)-N(1J)	172.46(13)
N(4A)-Cu(2)-N(4B)	93.11(13)
N(1J)-Cu(2)-N(4B)	92.14(13)
N(4A)-Cu(2)-N(10J)	94.26(13)
N(1J)-Cu(2)-N(10J)	81.27(13)
N(4B)-Cu(2)-N(10J)	169.61(14)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	102.4(3)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	115.1(4)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	103.5(3)
C(3AA)-N(3A)-Cu(1)	128.3(3)
C(2A)-N(3A)-Cu(1)	128.1(3)
N(3A)-C(3AA)-N(4A)	128.5(3)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	108.9(3)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	122.6(4)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	118.2(3)
C(3AA)-N(4A)-Cu(2)	125.1(3)
C(5A)-N(4A)-Cu(2)	115.9(3)
O(5A)-C(5A)-N(4A)	119.1(4)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	122.7(4)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	118.2(4)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	121.5(4)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	117.7(4)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	121.8(3)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	110.1(3)
C(7A)-N(8A)-N(1A)	128.2(3)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	101.6(3)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	115.7(4)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	103.8(3)
C(3AB)-N(3B)-Cu(1)	123.3(3)
C(2B)-N(3B)-Cu(1)	132.7(3)
N(4B)-C(3AB)-N(3B)	129.4(4)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	122.7(4)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	107.9(3)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	118.5(4)
C(3AB)-N(4B)-Cu(2)	129.9(3)
C(5B)-N(4B)-Cu(2)	111.7(3)
O(5B)-C(5B)-N(4B)	118.9(4)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	123.3(4)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	117.7(4)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	121.5(4)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	117.9(4)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	121.6(4)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	111.0(3)
C(7B)-N(8B)-N(1B)	127.4(4)
C(5I)-N(1I)-C(2I)	105.9(3)
C(5I)-N(1I)-Cu(1)	113.4(3)
C(2I)-N(1I)-Cu(1)	140.6(3)
C(3I)-C(2I)-N(1I)	109.1(4)
C(2I)-C(3I)-N(4I)	106.8(4)
C(5I)-N(4I)-C(3I)	107.3(4)
N(1I)-C(5I)-N(4I)	110.9(4)

## Bond angles [cont.]

N(1I)-C(5I)-C(6I)	116.3(3)
N(4I)-C(5I)-C(6I)	132.8(4)
N(7I)-C(6I)-N(10I)	110.8(4)
N(7I)-C(6I)-C(5I)	132.9(4)
N(10I)-C(6I)-C(5I)	116.3(3)
C(6I)-N(7I)-C(8I)	107.5(4)
C(9I)-C(8I)-N(7I)	106.9(4)
C(8I)-C(9I)-N(10I)	108.6(4)
C(6I)-N(10I)-C(9I)	106.1(3)
C(6I)-N(10I)-Cu(1)	112.7(3)
C(9I)-N(10I)-Cu(1)	141.2(3)
C(5J)-N(1J)-C(2J)	106.2(3)
C(5J)-N(1J)-Cu(2)	113.4(3)
C(2J)-N(1J)-Cu(2)	140.3(3)
C(3J)-C(2J)-N(1J)	108.3(4)
C(2J)-C(3J)-N(4J)	107.2(4)
C(5J)-N(4J)-C(3J)	107.4(4)
N(1J)-C(5J)-N(4J)	110.9(4)
N(1J)-C(5J)-C(6J)	116.6(3)
N(4J)-C(5J)-C(6J)	132.4(4)
N(10J)-C(6J)-N(7J)	110.5(4)
N(10J)-C(6J)-C(5J)	116.0(3)
N(7J)-C(6J)-C(5J)	133.5(4)
C(6J)-N(7J)-C(8J)	107.9(3)
C(9J)-C(8J)-N(7J)	106.6(4)
C(8J)-C(9J)-N(10J)	108.7(4)
C(6J)-N(10J)-C(9J)	106.4(3)
C(6J)-N(10J)-Cu(2)	112.5(3)
C(9J)-N(10J)-Cu(2)	140.9(3)
O(4P)-Cl(1)-O(2P)	112.3(4)
O(4P)-Cl(1)-O(1P)	110.6(3)
O(2P)-Cl(1)-O(1P)	109.9(3)
O(4P)-Cl(1)-O(3P)	108.5(4)
O(2P)-Cl(1)-O(3P)	105.5(3)
O(1P)-Cl(1)-O(3P)	110.0(3)
O(7P)-Cl(2)-O(6P)	111.0(5)
O(7P)-Cl(2)-O(8P)	104.2(6)
O(6P)-Cl(2)-O(8P)	111.4(6)
O(7P)-Cl(2)-O(5P)	113.1(4)
O(6P)-Cl(2)-O(5P)	113.4(4)
O(8P)-Cl(2)-O(5P)	103.0(4)



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5AgNO<sub>3</sub>

Atomic coordinates (Ag, x 10<sup>5</sup>; other, x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>4</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ag	21431(7)	54241(5)	40481(4)	378(2)
N(1)	2721(8)	9228(6)	5810(5)	356(10)
C(2)	3372(9)	8329(6)	5008(5)	318(10)
N(3)	1987(8)	7194(5)	5092(4)	304(9)
C(3A)	338(8)	7402(6)	6055(5)	255(9)
N(4)	-1498(7)	6614(5)	6544(4)	271(8)
C(5)	-2905(9)	7068(6)	7506(5)	283(10)
O(5)	-4645(8)	6252(5)	7960(4)	437(10)
C(6)	-2529(10)	8345(7)	7988(5)	341(11)
C(7)	-679(10)	9115(6)	7469(5)	340(11)
N(8)	748(7)	8617(5)	6499(4)	281(8)
Cl	-2926(3)	7258(2)	1860(1)	433(3)
O(1P)	-1793(9)	6089(7)	1158(5)	616(13)
O(2P)	-5431(13)	7743(11)	1753(10)	1300(40)
O(3P)	-2820(20)	6554(17)	3091(7)	2130(80)
O(4P)	-1850(30)	8510(19)	1556(18)	2850(110)
O(1W)	-7360(9)	7102(8)	9768(5)	594(13)

Bond lengths [Å].

Ag-N(3)	2.144(4)
Ag-N(4)#1	2.167(4)
Ag-O(3P)	2.997(12)
Ag-Ag#1	3.0559(13)
N(1)-C(2)	1.301(7)
N(1)-N(8)	1.381(6)
C(2)-N(3)	1.368(6)
N(3)-C(3A)	1.335(6)
C(3A)-N(4)	1.339(6)
C(3A)-N(8)	1.356(6)
N(4)-C(5)	1.329(7)
C(5)-O(5)	1.304(6)
C(5)-C(6)	1.423(7)
C(6)-C(7)	1.343(8)
C(7)-N(8)	1.355(7)
Cl-O(4P)	1.304(9)
Cl-O(3P)	1.342(8)
Cl-O(2P)	1.391(7)
Cl-O(1P)	1.425(5)
Hydrogen bonds:	
O(5)...O(1W)	2.514(6)
O(1W)...O(1P)#2	2.924(6)
O(1W)...O(2P)#3	2.837(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Bond angles [°]

N(3)-Ag-N(4)#1	162.54(16)
N(3)-Ag-O(3P)	100.0(3)
N(4)#1-Ag-O(3P)	74.5(3)
C(2)-N(1)-N(8)	101.9(4)
N(1)-C(2)-N(3)	116.1(5)
C(3A)-N(3)-C(2)	102.9(4)
C(3A)-N(3)-Ag	124.1(3)
C(2)-N(3)-Ag	133.0(4)
N(3)-C(3A)-N(4)	128.6(4)
N(3)-C(3A)-N(8)	109.0(4)
N(4)-C(3A)-N(8)	122.4(4)
C(5)-N(4)-C(3A)	116.6(4)
C(5)-N(4)-Ag#1	118.8(3)
C(3A)-N(4)-Ag#1	124.4(3)
O(5)-C(5)-N(4)	114.4(4)
O(5)-C(5)-C(6)	123.4(5)
N(4)-C(5)-C(6)	122.3(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(5)
C(6)-C(7)-N(8)	117.2(5)
C(7)-N(8)-C(3A)	122.1(4)
C(7)-N(8)-N(1)	127.8(4)
C(3A)-N(8)-N(1)	110.1(4)
O(4P)-Cl-O(3P)	109.3(11)
O(4P)-Cl-O(2P)	111.7(10)
O(3P)-Cl-O(2P)	102.5(7)
O(4P)-Cl-O(1P)	111.1(5)
O(3P)-Cl-O(1P)	109.8(5)
O(2P)-Cl-O(1P)	112.1(4)
Cl-O(3P)-Ag	117.2(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5AgClO<sub>4</sub>

Atomic coordinates (Ag, x 10<sup>5</sup>; other, x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>4</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ag	21431(7)	54241(5)	40481(4)	378(2)
N(1)	2721(8)	9228(6)	5810(5)	356(10)
C(2)	3372(9)	8329(6)	5008(5)	318(10)
N(3)	1987(8)	7194(5)	5092(4)	304(9)
C(3A)	338(8)	7402(6)	6055(5)	255(9)
N(4)	-1498(7)	6614(5)	6544(4)	271(8)
C(5)	-2905(9)	7068(6)	7506(5)	283(10)
O(5)	-4645(8)	6252(5)	7960(4)	437(10)
C(6)	-2529(10)	8345(7)	7988(5)	341(11)
C(7)	-679(10)	9115(6)	7469(5)	340(11)
N(8)	748(7)	8617(5)	6499(4)	281(8)
Cl	-2926(3)	7258(2)	1860(1)	433(3)
O(1P)	-1793(9)	6089(7)	1158(5)	616(13)
O(2P)	-5431(13)	7743(11)	1753(10)	1300(40)
O(3P)	-2820(20)	6554(17)	3091(7)	2130(80)
O(4P)	-1850(30)	8510(19)	1556(18)	2850(110)
O(1W)	-7360(9)	7102(8)	9768(5)	594(13)

Bond lengths (Å).

Ag-N(3)	2.144(4)
Ag-N(4)#1	2.167(4)
Ag-O(3P)	2.997(12)
Ag-Ag#1	3.0559(13)
N(1)-C(2)	1.301(7)
N(1)-N(8)	1.381(6)
C(2)-N(3)	1.368(6)
N(3)-C(3A)	1.335(6)
C(3A)-N(4)	1.339(6)
C(3A)-N(8)	1.356(6)
N(4)-C(5)	1.329(7)
C(5)-O(5)	1.304(6)
C(5)-C(6)	1.423(7)
C(6)-C(7)	1.343(8)
C(7)-N(8)	1.355(7)
Cl-O(4P)	1.304(9)
Cl-O(3P)	1.342(8)
Cl-O(2P)	1.391(7)
Cl-O(1P)	1.425(5)
Hydrogen bonds:	
O(5)...O(1W)	2.514(6)
O(1W)...O(1P)#2	2.924(6)
O(1W)...O(2P)#3	2.837(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Bond angles [°]

N(3)-Ag-N(4)#1	162.54(16)
N(3)-Ag-O(3P)	100.0(3)
N(4)#1-Ag-O(3P)	74.5(3)
C(2)-N(1)-N(8)	101.9(4)
N(1)-C(2)-N(3)	116.1(5)
C(3A)-N(3)-C(2)	102.9(4)
C(3A)-N(3)-Ag	124.1(3)
C(2)-N(3)-Ag	133.0(4)
N(3)-C(3A)-N(4)	128.6(4)
N(3)-C(3A)-N(8)	109.0(4)
N(4)-C(3A)-N(8)	122.4(4)
C(5)-N(4)-C(3A)	116.6(4)
C(5)-N(4)-Ag#1	118.8(3)
C(3A)-N(4)-Ag#1	124.4(3)
O(5)-C(5)-N(4)	114.4(4)
O(5)-C(5)-C(6)	123.4(5)
N(4)-C(5)-C(6)	122.3(4)
C(7)-C(6)-C(5)	119.4(5)
C(6)-C(7)-N(8)	117.2(5)
C(7)-N(8)-C(3A)	122.1(4)
C(7)-N(8)-N(1)	127.8(4)
C(3A)-N(8)-N(1)	110.1(4)
O(4P)-Cl-O(3P)	109.3(11)
O(4P)-Cl-O(2P)	111.7(10)
O(3P)-Cl-O(2P)	102.5(7)
O(4P)-Cl-O(1P)	111.1(5)
O(3P)-Cl-O(1P)	109.8(5)
O(2P)-Cl-O(1P)	112.1(4)
Cl-O(3P)-Ag	117.2(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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



# Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto $7\text{AgClO}_4$

Atomic coordinates (Ag,  $\times 10^4$ ; other,  $\times 10^3$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ag	50000	37389(5)	50000	46.9(2)
N(1)	1619(11)	3522(5)	4652(7)	35(1)
C(2)	-40(18)	3639(6)	5278(7)	39(2)
N(3)	-1770(13)	3729(5)	4476(7)	39(1)
C(3A)	-1094(11)	3631(5)	3248(8)	31(1)
N(4)	-2131(13)	3652(5)	2037(7)	39(2)
C(5)	-1039(14)	3516(7)	911(8)	41(2)
C(6)	957(12)	3372(7)	980(8)	41(2)
C(7)	2144(10)	3321(5)	2234(8)	33(1)
O(7)	3931(9)	3141(5)	2424(7)	46(1)
N(8)	933(9)	3511(4)	3318(6)	28(1)
Cl	4515(5)	5881(1)	3192(2)	45.5(5)
O(1P)	4839(17)	5629(7)	4574(7)	71(2)
O(2P)	3480(30)	6678(8)	3001(14)	111(6)
O(3P)	6440(30)	6020(20)	2660(20)	193(13)
O(4P)	3780(50)	5170(9)	2463(16)	194(13)

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ].

Ag-N(3)#1	2.226(8)
Ag-N(1)	2.262(7)
Ag-O(7)	2.760(7)
Ag-O(1P)	2.772(10)
Ag-O(3P)#2	2.78(2)
N(1)-C(2)	1.303(12)
N(1)-N(8)	1.378(9)
C(2)-N(3)	1.361(13)
N(3)-C(3A)	1.334(11)
C(3A)-N(8)	1.348(9)
C(3A)-N(4)	1.352(10)
N(4)-C(5)	1.383(12)
C(5)-C(6)	1.332(12)
C(6)-C(7)	1.436(12)
C(7)-O(7)	1.213(9)
C(7)-N(8)	1.408(9)
Cl-O(4P)	1.334(12)
Cl-O(2P)	1.349(11)
Cl-O(3P)	1.423(19)
Cl-O(1P)	1.427(7)
Hydrogen bond:	
N(4)...O(7)#3	2.753(10)

Bond angles [ $^\circ$ ]

N(3)#1-Ag-N(1)	156.1(3)
N(3)#1-Ag-O(7)	88.6(2)
N(1)-Ag-O(7)	67.5(2)
N(3)#1-Ag-O(1P)	90.0(3)
N(1)-Ag-O(1P)	94.9(3)
O(7)-Ag-O(1P)	99.3(2)
N(3)#1-Ag-O(3P)#2	86.8(4)
N(1)-Ag-O(3P)#2	116.3(4)
O(7)-Ag-O(3P)#2	168.1(6)
O(1P)-Ag-O(3P)#2	91.6(6)
C(2)-N(1)-N(8)	103.0(6)
C(2)-N(1)-Ag	139.3(6)
N(8)-N(1)-Ag	114.5(5)
N(1)-C(2)-N(3)	115.6(7)
C(3A)-N(3)-C(2)	102.3(7)
C(3A)-N(3)-Ag#3	126.4(6)
C(2)-N(3)-Ag#3	130.2(6)
N(3)-C(3A)-N(8)	110.6(7)
N(3)-C(3A)-N(4)	129.5(8)
N(8)-C(3A)-N(4)	119.9(8)
C(3A)-N(4)-C(5)	117.3(8)
C(6)-C(5)-N(4)	122.8(8)
C(5)-C(6)-C(7)	122.7(7)
O(7)-C(7)-N(8)	120.9(8)
O(7)-C(7)-C(6)	128.5(8)
N(8)-C(7)-C(6)	110.6(6)
C(7)-O(7)-Ag	105.7(6)
C(3A)-N(8)-N(1)	108.5(6)
C(3A)-N(8)-C(7)	126.4(7)
N(1)-N(8)-C(7)	124.9(6)
O(4P)-Cl-O(2P)	114.9(13)
O(4P)-Cl-O(3P)	102.0(16)
O(2P)-Cl-O(3P)	106.5(13)
O(4P)-Cl-O(1P)	110.9(8)
O(2P)-Cl-O(1P)	113.6(7)
O(3P)-Cl-O(1P)	108.0(11)
Cl-O(1P)-Ag	113.7(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1  $x+1, y, z$     #2  $x, -y+1, z+1/2$     #3  $x-1, y, z$



Atomic coordinates (Pt,  $\times 10^3$ ; other,  $\times 10^4$ ), and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

Bond lengths ( $\text{\AA}$ ).

	x	y	z	U(eq)
Pt	42599(2)	13539(2)	34379(7)	46.5(3)
N(1A) (a)	6065(11)	2151(12)	6729(16)	57(6)
C(2A) (a)	5528(10)	1896(17)	7220(30)	56(6)
N(3A) (a)	5088(10)	1737(12)	6346(19)	36(3)
C(3AA) (a)	5369(5)	1877(7)	5175(18)	32(5)
N(4A) (a)	5155(10)	1819(12)	3972(19)	36(3)
C(5A) (a)	5550(11)	2019(17)	2970(30)	56(6)
C(6A) (a)	6141(12)	2320(15)	3140(20)	57(6)
C(7A) (a)	6387(8)	2389(10)	4392(19)	47(7)
O(7A) (a)	6909(6)	2632(6)	4720(20)	49(5)
N(8A) (a)	5960(5)	2142(7)	5391(16)	39(5)
N(1B) (a)	4320(20)	-154(15)	6746(16)	70(6)
C(2B) (a)	4230(20)	252(17)	7290(30)	60(6)
N(3B) (a)	4224(15)	610(13)	6340(20)	40(3)
C(3AB) (a)	4244(8)	383(6)	5160(20)	33(5)
N(4B) (a)	4240(15)	561(13)	3950(20)	40(3)
C(5B) (a)	4300(20)	250(17)	2940(40)	60(6)
C(6B) (a)	4280(20)	-270(17)	3130(30)	70(6)
C(7B) (a)	4311(11)	-462(9)	4390(20)	48(7)
O(7B) (a)	4327(7)	-907(7)	4690(20)	63(6)
N(8B) (a)	4279(7)	-111(6)	5395(16)	37(5)
N(1P)	3408(5)	990(5)	2934(13)	53(3)
C(2P)	3005(6)	443(7)	3095(17)	65(5)
C(3P)	2460(8)	293(9)	2610(20)	84(6)
C(4P)	2357(8)	683(10)	2070(20)	93(7)
N(5P)	2766(6)	1244(7)	1919(16)	82(5)
C(6P)	3273(6)	1371(7)	2395(17)	59(4)
C(7P)	3755(7)	1989(7)	2352(16)	56(4)
N(8P)	3643(6)	2374(6)	1857(15)	70(4)
C(9P)	4058(9)	2903(9)	1882(18)	84(6)
C(10P)	4642(8)	3091(8)	2420(20)	83(6)
C(11P)	4702(8)	2625(7)	2942(19)	71(5)
N(12P)	4254(5)	2078(5)	2907(14)	53(3)
N(1N)	4482(11)	1563(14)	0	78(7)
O(1N)	3934(10)	1351(9)	0	93(6)
O(2N)	4635(11)	1188(12)	0	120(8)
O(3N)	4815(12)	2069(10)	0	147(11)
N(2N)	3296(15)	2368(17)	5000	102(9)
O(4N)	3371(14)	1970(14)	5000	162(13)
O(5N)	2759(16)	2186(13)	5000	164(11)
O(6N)	3579(11)	2888(12)	5000	170(14)
O(1W)	2650(9)	2095(9)	0	105(6)
O(2W)	3368(10)	66(9)	0	118(7)
O(3W) (b)	5711(17)	3222(18)	0	191(16)
O(4W) (b)	5831(17)	1359(17)	0	181(15)
O(5W) (b)	1525(15)	1163(15)	0	159(12)
O(6W) (a)	1138(16)	844(17)	2740(40)	159(14)
O(7W) (c)	1840(20)	1130(20)	5000	190(20)

Fractional occupancies: (a)=0.5 (b)=0.8 (c)=0.6

Pt-N(3A)#1	1.92(2)
Pt-N(3B)#1	1.94(3)
Pt-N(12P)	2.000(12)
Pt-N(1P)	2.027(11)
Pt-N(4A)	2.12(2)
Pt-N(4B)	2.14(3)
Pt-Pt#1	3.1612(14)
N(1A)-C(2A)	1.329(5)
N(1A)-N(8A)	1.380(5)
C(2A)-N(3A)	1.351(5)
N(3A)-C(3AA)	1.349(5)
C(3AA)-N(4A)	1.319(5)
C(3AA)-N(8A)	1.377(5)
N(4A)-C(5A)	1.361(5)
C(5A)-C(6A)	1.369(5)
C(6A)-C(7A)	1.390(5)
C(7A)-O(7A)	1.25(2)
C(7A)-N(8A)	1.409(5)
N(1B)-C(2B)	1.329(5)
N(1B)-N(8B)	1.380(5)
C(2B)-N(3B)	1.352(5)
N(3B)-C(3AB)	1.348(5)
C(3AB)-N(4B)	1.318(5)
C(3AB)-N(8B)	1.377(5)
N(4B)-C(5B)	1.361(5)
C(5B)-C(6B)	1.368(5)
C(6B)-C(7B)	1.390(5)
C(7B)-O(7B)	1.24(3)
C(7B)-N(8B)	1.409(5)
N(1P)-C(2P)	1.313(18)
N(1P)-C(6P)	1.344(19)
C(2P)-C(3P)	1.38(2)
C(3P)-C(4P)	1.31(3)
C(4P)-N(5P)	1.34(2)
N(5P)-C(6P)	1.304(19)
C(6P)-C(7P)	1.49(2)
C(7P)-N(8P)	1.300(18)
C(7P)-N(12P)	1.345(18)
N(8P)-C(9P)	1.28(2)
C(9P)-C(10P)	1.48(2)
C(10P)-C(11P)	1.42(2)
C(11P)-N(12P)	1.340(19)
N(1N)-O(3N)	1.18(3)
N(1N)-O(2N)	1.25(3)
N(1N)-O(1N)	1.27(3)
N(2N)-O(4N)	1.17(3)
N(2N)-O(6N)	1.19(3)
N(2N)-O(5N)	1.26(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 x, y, -z+1

Bond angles [°]

N(3A)#1-Pt-N(3B)#1	89.2(13)
N(3A)#1-Pt-N(12P)	94.5(9)
N(3B)#1-Pt-N(12P)	170.6(8)
N(3A)#1-Pt-N(1P)	171.7(7)
N(3B)#1-Pt-N(1P)	94.0(10)
N(12P)-Pt-N(1P)	81.2(5)
N(3B)#1-Pt-N(4A)	91.9(12)
N(12P)-Pt-N(4A)	93.0(8)
N(1P)-Pt-N(4A)	174.1(8)
N(3A)#1-Pt-N(4B)	87.2(12)
N(12P)-Pt-N(4B)	177.7(9)
N(1P)-Pt-N(4B)	96.9(10)
N(4A)-Pt-N(4B)	88.9(12)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	102(2)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	117(3)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	103(2)
N(4A)-C(3AA)-N(3A)	129.2(12)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	121.3(18)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	109.4(17)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	116(3)
C(3AA)-N(4A)-Pt	126.4(16)
C(5A)-N(4A)-Pt	117.1(17)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	124(3)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	121(3)
O(7A)-C(7A)-C(6A)	129.7(19)
O(7A)-C(7A)-N(8A)	118.2(18)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	112.1(19)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	109.4(17)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	124.5(15)
N(1A)-N(8A)-C(7A)	126.0(15)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	107(3)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	110(3)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	107(3)
N(4B)-C(3AB)-N(3B)	131.0(13)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	121(2)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	108.0(19)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	117(3)
C(3AB)-N(4B)-Pt	125.1(19)
C(5B)-N(4B)-Pt	117.2(19)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	123(4)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	121(3)
O(7B)-C(7B)-C(6B)	128(2)
O(7B)-C(7B)-N(8B)	120(2)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	112(2)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	106.8(19)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	124.0(16)
N(1B)-N(8B)-C(7B)	129.0(17)

Bond angles [°] (cont.)

C(2P)-N(1P)-C(6P)	120.4(13)
C(2P)-N(1P)-Pt	126.3(11)
C(6P)-N(1P)-Pt	113.4(10)
N(1P)-C(2P)-C(3P)	115.5(16)
C(4P)-C(3P)-C(2P)	121.3(18)
C(3P)-C(4P)-N(5P)	123.3(17)
C(6P)-N(5P)-C(4P)	113.8(16)
N(5P)-C(6P)-N(1P)	125.6(15)
N(5P)-C(6P)-C(7P)	118.7(15)
N(1P)-C(6P)-C(7P)	115.6(13)
N(8P)-C(7P)-N(12P)	128.0(15)
N(8P)-C(7P)-C(6P)	117.8(14)
N(12P)-C(7P)-C(6P)	114.1(13)
C(9P)-N(8P)-C(7P)	116.4(15)
N(8P)-C(9P)-C(10P)	124.1(15)
C(11P)-C(10P)-C(9P)	113.4(17)
N(12P)-C(11P)-C(10P)	120.5(17)
C(11P)-N(12P)-C(7P)	117.5(14)
C(11P)-N(12P)-Pt	127.2(11)
C(7P)-N(12P)-Pt	115.0(10)
O(3N)-N(1N)-O(2N)	123(3)
O(3N)-N(1N)-O(1N)	123(3)
O(2N)-N(1N)-O(1N)	114(3)
O(4N)-N(2N)-O(6N)	139(4)
O(4N)-N(2N)-O(5N)	109(4)
O(6N)-N(2N)-O(5N)	112(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 x, y, -z+1



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7PdphenClO<sub>4</sub>

Atomic coordinates (Pd. x 10<sup>3</sup>; other, x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	51892(9)	69469(8)	31661(6)	44.7(5)
Pd(2)	46011(9)	69137(8)	42962(6)	40.8(9)
N(1A)	6377(11)	8770(9)	3420(10)	79(7)
C(2A)	6075(13)	8276(11)	3132(10)	62(6)
N(3A)	5684(9)	7772(7)	3413(6)	45(4)
C(3AA)	5749(12)	7952(10)	3921(9)	46(5)
N(4A)	5429(11)	7664(8)	4351(7)	58(5)
C(5A)	5605(12)	7967(11)	4805(9)	62(6)
C(6A)	6036(14)	8544(13)	4796(10)	75(8)
C(7A)	6340(20)	8919(15)	4371(16)	118(13)
O(7A)	6670(12)	9450(9)	4315(10)	137(9)
N(8A)	6144(11)	8546(10)	3971(8)	66(6)
N(1B)	2580(14)	8247(10)	3958(9)	95(7)
C(2B)	3125(16)	7897(10)	4268(9)	69(7)
N(3B)	3703(11)	7515(8)	4011(7)	54(5)
C(3AB)	3607(12)	7634(10)	3503(9)	49(6)
N(4B)	4055(9)	7403(7)	3090(6)	38(4)
C(5B)	3774(13)	7655(10)	2608(8)	50(6)
C(6B)	3149(14)	8069(11)	2555(9)	63(6)
C(7B)	2678(17)	8310(13)	2979(14)	93(10)
O(7B)	2084(12)	8729(9)	2993(8)	132(8)
N(8B)	2939(13)	8080(10)	3440(8)	75(6)
N(1P)	4721(11)	6070(7)	3003(6)	45(4)
C(1AP)	5347(12)	5614(9)	3044(6)	37(5)
C(2P)	3913(15)	5875(10)	2912(7)	54(6)
C(3P)	3674(17)	5223(11)	2852(7)	70(8)
C(4P)	4358(19)	4787(11)	2890(9)	77(8)
C(4AP)	5197(16)	4951(13)	2979(10)	75(8)
C(5P)	5896(18)	4500(11)	3025(9)	78(8)
C(6P)	6704(16)	4724(11)	3120(8)	66(7)
C(6AP)	6869(14)	5396(12)	3198(9)	63(6)
C(7P)	7690(13)	5623(12)	3300(8)	62(7)
C(8P)	7815(13)	6283(11)	3350(8)	52(6)
C(9P)	7104(14)	6689(11)	3315(8)	63(7)
N(10P)	6303(10)	6452(8)	3229(6)	48(4)
C(0AP)	6203(13)	5821(11)	3130(7)	45(5)
N(1Q)	3836(10)	6150(7)	4245(6)	44(4)
C(1AQ)	4267(13)	5567(10)	4267(7)	46(5)
C(2Q)	2994(16)	6100(10)	4172(8)	60(6)
C(3Q)	2527(16)	5529(13)	4094(8)	69(7)
C(4Q)	2949(18)	4969(12)	4090(9)	77(8)
C(4AQ)	3878(18)	4977(12)	4210(8)	68(7)
C(5Q)	4400(20)	4410(13)	4230(10)	97(11)
C(6Q)	5290(30)	4464(17)	4323(12)	120(14)
C(6AQ)	5665(18)	5081(14)	4399(9)	73(8)
C(7Q)	6530(20)	5120(15)	4528(10)	91(10)
C(8Q)	6878(16)	5747(17)	4615(10)	96(11)
C(9Q)	6318(15)	6266(14)	4589(7)	74(8)

Atomic coordinates (cont.)

	x	y	z	U(eq)
N(10Q)	5476(11)	6235(9)	4466(7)	55(5)
C(0AQ)	5159(13)	5642(11)	4385(7)	49(5)
Cl(1)	8396(4)	7750(3)	4280(2)	90(2)
O(1P)	8357(13)	7946(9)	3768(4)	169(10)
O(2P)	7704(10)	7359(8)	4386(7)	162(9)
O(3P)	9141(10)	7443(12)	4384(10)	370(20)
O(4P)	8332(17)	8283(8)	4606(8)	280(18)
Cl(2)	6160(5)	6706(4)	1776(3)	124(3)
O(5P)	6210(11)	6798(9)	1235(4)	130(7)
O(6P)	5435(11)	6357(10)	1880(8)	235(15)
O(7P)	6870(11)	6403(12)	1954(8)	276(18)
O(8P)	6073(17)	7297(7)	2013(8)	286(19)
O(1W)	(*) 4350(30)	9500(20)	3442(17)	129(15)
O(1W')	(*) 4350(20)	9158(18)	3863(15)	107(12)
O(2W)	(*) 4500(40)	9330(30)	5660(30)	260(30)
O(2W')	(*) 4000(20)	9468(18)	4933(15)	118(13)

(\*) Atoms with occupancy 0.5

Bond lengths [Å].

Pd(1)-N(3A)	1.968(16)
Pd(1)-N(1P)	1.994(16)
Pd(1)-N(4B)	2.001(14)
Pd(1)-N(10P)	2.009(16)
Pd(1)-Pd(2)	2.986(2)
Pd(2)-N(1Q)	1.977(16)
Pd(2)-N(10Q)	1.995(16)
Pd(2)-N(3B)	1.996(16)
Pd(2)-N(4A)	2.015(17)
N(1A)-C(2A)	1.34(3)
N(1A)-N(8A)	1.51(3)
C(2A)-N(3A)	1.40(2)
N(3A)-C(3AA)	1.34(2)
C(3AA)-N(4A)	1.33(2)
C(3AA)-N(8A)	1.38(2)
N(4A)-C(5A)	1.33(2)
C(5A)-C(6A)	1.37(3)
C(6A)-C(7A)	1.40(4)
C(7A)-O(7A)	1.22(3)
C(7A)-N(8A)	1.30(3)
N(1B)-C(2B)	1.36(3)
N(1B)-N(8B)	1.46(2)
C(2B)-N(3B)	1.36(2)
N(3B)-C(3AB)	1.31(2)
C(3AB)-N(4B)	1.34(2)
C(3AB)-N(8B)	1.39(2)
N(4B)-C(5B)	1.39(2)
C(5B)-C(6B)	1.30(3)
C(6B)-C(7B)	1.39(3)
C(7B)-O(7B)	1.26(3)
C(7B)-N(8B)	1.32(3)
N(1P)-C(2P)	1.33(2)
N(1P)-C(1AP)	1.35(2)
C(1AP)-C(4AP)	1.40(3)
C(1AP)-C(0AP)	1.41(2)
C(2P)-C(3P)	1.40(3)
C(3P)-C(4P)	1.39(3)
C(4P)-C(4AP)	1.36(3)
C(4AP)-C(5P)	1.43(3)
C(5P)-C(6P)	1.35(3)
C(6P)-C(6AP)	1.43(3)
C(6AP)-C(0AP)	1.36(3)
C(6AP)-C(7P)	1.38(3)
C(7P)-C(8P)	1.38(3)
C(8P)-C(9P)	1.39(3)
C(9P)-N(10P)	1.35(2)
N(10P)-C(0AP)	1.33(2)
N(1Q)-C(2Q)	1.32(2)
N(1Q)-C(1AQ)	1.38(2)
C(1AQ)-C(4AQ)	1.37(3)
C(1AQ)-C(0AQ)	1.42(3)
C(2Q)-C(3Q)	1.40(3)
C(3Q)-C(4Q)	1.33(3)
C(4Q)-C(4AQ)	1.47(3)

Bond lengths (cont.).

C(4AQ)-C(5Q)	1.42(3)
C(5Q)-C(6Q)	1.40(4)
C(6Q)-C(6AQ)	1.41(4)
C(6AQ)-C(7Q)	1.37(3)
C(6AQ)-C(0AQ)	1.40(3)
C(7Q)-C(8Q)	1.42(3)
C(8Q)-C(9Q)	1.38(3)
C(9Q)-N(10Q)	1.34(2)
N(10Q)-C(0AQ)	1.34(2)
Cl(1)-O(3P)	1.341(8)
Cl(1)-O(1P)	1.351(8)
Cl(1)-O(2P)	1.368(8)
Cl(1)-O(4P)	1.376(9)
Cl(2)-O(7P)	1.340(8)
Cl(2)-O(6P)	1.359(9)
Cl(2)-O(8P)	1.366(9)
Cl(2)-O(5P)	1.376(8)



## Bond angles [°].

N(3A)-Pd(1)-N(1P)	173.1(6)
N(3A)-Pd(1)-N(4B)	88.0(6)
N(1P)-Pd(1)-N(4B)	95.1(6)
N(3A)-Pd(1)-N(10P)	94.7(7)
N(1P)-Pd(1)-N(10P)	82.3(7)
N(4B)-Pd(1)-N(10P)	177.3(6)
N(1Q)-Pd(2)-N(10Q)	81.9(7)
N(1Q)-Pd(2)-N(3B)	93.2(7)
N(10Q)-Pd(2)-N(3B)	170.4(7)
N(1Q)-Pd(2)-N(4A)	177.3(7)
N(10Q)-Pd(2)-N(4A)	95.5(7)
N(3B)-Pd(2)-N(4A)	89.3(7)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	100.4(18)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	117(2)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	104.2(17)
C(3AA)-N(3A)-Pd(1)	124.9(14)
C(2A)-N(3A)-Pd(1)	130.8(15)
N(4A)-C(3AA)-N(3A)	128.8(19)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	119(2)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	111.6(19)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	114.4(18)
C(3AA)-N(4A)-Pd(2)	121.7(14)
C(5A)-N(4A)-Pd(2)	123.3(15)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	120(2)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	131(2)
O(7A)-C(7A)-N(8A)	123(4)
O(7A)-C(7A)-C(6A)	137(4)
N(8A)-C(7A)-C(6A)	100(3)
C(7A)-N(8A)-C(3AA)	135(3)
C(7A)-N(8A)-N(1A)	118(3)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	107.2(17)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	98.7(18)
N(3B)-C(2B)-N(1B)	116(2)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	106.3(18)
C(3AB)-N(3B)-Pd(2)	123.1(16)
C(2B)-N(3B)-Pd(2)	130.5(16)
N(3B)-C(3AB)-N(4B)	129(2)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	108.6(19)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	122(2)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	112.5(17)
C(3AB)-N(4B)-Pd(1)	123.2(14)
C(5B)-N(4B)-Pd(1)	122.3(13)
C(6B)-C(5B)-N(4B)	125(2)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	123(2)
O(7B)-C(7B)-N(8B)	117(3)
O(7B)-C(7B)-C(6B)	131(3)
N(8B)-C(7B)-C(6B)	113(2)
C(7B)-N(8B)-C(3AB)	125(2)
C(7B)-N(8B)-N(1B)	126(2)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	109.7(19)
C(2P)-N(1P)-C(1AP)	118.3(18)
C(2P)-N(1P)-Pd(1)	130.6(14)
C(1AP)-N(1P)-Pd(1)	110.8(13)
N(1P)-C(1AP)-C(4AP)	123(2)

## Bond angles (cont.).

N(1P)-C(1AP)-C(0AP)	118.3(18)
C(4AP)-C(1AP)-C(0AP)	118(2)
N(1P)-C(2P)-C(3P)	124(2)
C(4P)-C(3P)-C(2P)	114(2)
C(4AP)-C(4P)-C(3P)	125(2)
C(4P)-C(4AP)-C(1AP)	115(2)
C(4P)-C(4AP)-C(5P)	125(2)
C(1AP)-C(4AP)-C(5P)	120(2)
C(6P)-C(5P)-C(4AP)	119(2)
C(5P)-C(6P)-C(6AP)	121(2)
C(0AP)-C(6AP)-C(7P)	120(2)
C(0AP)-C(6AP)-C(6P)	118(2)
C(7P)-C(6AP)-C(6P)	121(2)
C(6AP)-C(7P)-C(8P)	119(2)
C(7P)-C(8P)-C(9P)	118.6(19)
N(10P)-C(9P)-C(8P)	121(2)
C(0AP)-N(10P)-C(9P)	119.4(18)
C(0AP)-N(10P)-Pd(1)	112.5(14)
C(9P)-N(10P)-Pd(1)	128.0(15)
N(10P)-C(0AP)-C(6AP)	121(2)
N(10P)-C(0AP)-C(1AP)	115.7(19)
C(6AP)-C(0AP)-C(1AP)	122(2)
C(2Q)-N(1Q)-C(1AQ)	114.5(17)
C(2Q)-N(1Q)-Pd(2)	131.5(14)
C(1AQ)-N(1Q)-Pd(2)	113.9(13)
C(4AQ)-C(1AQ)-N(1Q)	124(2)
C(4AQ)-C(1AQ)-C(0AQ)	123(2)
N(1Q)-C(1AQ)-C(0AQ)	112.6(19)
N(1Q)-C(2Q)-C(3Q)	127(2)
C(4Q)-C(3Q)-C(2Q)	119(2)
C(3Q)-C(4Q)-C(4AQ)	118(2)
C(1AQ)-C(4AQ)-C(5Q)	119(3)
C(1AQ)-C(4AQ)-C(4Q)	118(2)
C(5Q)-C(4AQ)-C(4Q)	124(3)
C(6Q)-C(5Q)-C(4AQ)	120(3)
C(5Q)-C(6Q)-C(6AQ)	120(3)
C(7Q)-C(6AQ)-C(0AQ)	120(3)
C(7Q)-C(6AQ)-C(6Q)	119(3)
C(0AQ)-C(6AQ)-C(6Q)	121(3)
C(6AQ)-C(7Q)-C(8Q)	118(3)
C(9Q)-C(8Q)-C(7Q)	117(3)
N(10Q)-C(9Q)-C(8Q)	126(3)
C(0AQ)-N(10Q)-C(9Q)	116(2)
C(0AQ)-N(10Q)-Pd(2)	111.3(14)
C(9Q)-N(10Q)-Pd(2)	132.4(18)
N(10Q)-C(0AQ)-C(6AQ)	123(2)
N(10Q)-C(0AQ)-C(1AQ)	119(2)
C(6AQ)-C(0AQ)-C(1AQ)	117(2)
O(3P)-Cl(1)-O(1P)	111.5(9)
O(3P)-Cl(1)-O(2P)	110.8(8)
O(1P)-Cl(1)-O(2P)	109.1(8)
O(3P)-Cl(1)-O(4P)	108.9(8)
O(1P)-Cl(1)-O(4P)	109.0(8)
O(2P)-Cl(1)-O(4P)	107.4(8)
O(7P)-Cl(2)-O(6P)	111.3(9)

## Bond angles (cont.).

O(7P)-Cl(2)-O(8P)	110.7(9)
O(6P)-Cl(2)-O(8P)	108.0(8)
O(7P)-Cl(2)-O(5P)	110.4(8)
O(6P)-Cl(2)-O(5P)	108.1(8)
O(8P)-Cl(2)-O(5P)	108.3(8)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7PdbispClO<sub>4</sub>

Atomic coordinates (Pd, x 10<sup>4</sup>; other, x 10<sup>3</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd	39204(8)	25000	53000(8)	56.9(3)
N(1) (*)	3916(10)	4104(9)	8390(17)	75(4)
C(2) (*)	4428(11)	3648(11)	7520(20)	69(7)
N(3) (*)	3718(10)	3220(7)	6749(14)	51(3)
C(3A) (*)	2635(9)	3451(5)	7167(9)	46(2)
N(4) (*)	1558(10)	3287(7)	6722(14)	48(3)
C(5) (*)	559(15)	3528(14)	7380(30)	82(8)
C(6) (*)	682(14)	4025(10)	8400(20)	73(5)
C(7) (*)	1767(10)	4309(8)	8837(16)	80(5)
O(7) (*)	2073(10)	4767(6)	9664(12)	96(4)
N(8) (*)	2726(9)	3958(5)	8183(9)	58(3)
N(1P)	4419(6)	3179(4)	3814(6)	69(2)
C(2P)	4282(10)	3887(6)	3823(9)	90(3)
C(3P)	4739(12)	4284(6)	2738(11)	118(4)
C(4P)	5375(14)	3919(9)	1737(12)	144(6)
N(5P)	5492(9)	3229(6)	1714(8)	109(3)
C(6P)	4992(8)	2887(5)	2758(7)	81(3)
Cl(1)	2500	2500	583(4)	68(1)
O(1Q)	3519(10)	2500	-262(9)	96(3)
O(2Q)	2500	1891(6)	1438(11)	126(4)
Cl(2)	2500	5630(2)	5095(4)	89(1)
O(3Q)	3488(9)	5628(5)	4235(9)	147(3)
O(4Q)	2500	5034(6)	5949(11)	123(4)
O(5Q)	2500	6234(7)	5939(15)	170(6)
O(1W)	2500	5837(5)	1318(10)	118(4)
O(2W) (*)	1676(12)	7096(6)	628(10)	86(3)
O(3W) (*)	6840(30)	2500	5780(30)	170(11)

(\*) Atoms with half occupancy

Bond lengths (Å).

Pd-N(3)	1.964(10)
Pd-N(1P)	2.004(6)
Pd-N(4)#2	2.095(11)
Pd-Pd#3	3.1760(17)
N(1)-C(2)	1.333(5)
N(1)-N(8)	1.373(5)
C(2)-N(3)	1.357(5)
N(3)-C(3A)	1.349(5)
C(3A)-N(4)	1.315(5)
C(3A)-N(8)	1.375(5)
N(4)-C(5)	1.362(5)
C(5)-C(6)	1.368(5)
C(6)-C(7)	1.393(5)
C(7)-O(7)	1.227(5)
C(7)-N(8)	1.410(5)
N(1P)-C(6P)	1.323(10)
N(1P)-C(2P)	1.350(11)
C(2P)-C(3P)	1.385(12)
C(3P)-C(4P)	1.384(18)
C(4P)-N(5P)	1.314(16)
N(5P)-C(6P)	1.321(10)
C(6P)-C(6P)#1	1.466(19)
Cl(1)-O(1Q)	1.400(9)
Cl(1)-O(2Q)	1.417(10)
Cl(2)-O(3Q)	1.381(9)
Cl(2)-O(4Q)	1.397(10)
Cl(2)-O(5Q)	1.404(12)
Hydrogen bonds:	
O(1W)-O(7)#4	2.622(15)
O(1W)-O(2W)	2.641(15)
O(2W)-O(2W)#5	2.39(3)
O(2W)-N(5P)#6	2.688(13)
O(3W)-O(5Q)#8	3.01(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x, -y+1/2, z #2 -x+1/2, y, z #3 -x+1/2, -y+1/2, z #4 x, y, z-1  
 #5 -x+1/2, -y+3/2, z #6 x-1/2, -y+1, -z #8 -x+1, -y+1, -z+1

Bond angles [°]

N(3)-Pd-N(3)#1	87.9(9)
N(3)-Pd-N(1P)#1	170.2(4)
N(3)-Pd-N(1P)	95.4(5)
N(1P)#1-Pd-N(1P)	79.9(4)
N(1P)-Pd-N(4)#2	94.7(5)
N(3)-Pd-N(4)#3	90.0(3)
N(1P)-Pd-N(4)#3	174.5(5)
N(4)#2-Pd-N(4)#3	90.8(9)
C(2)-N(1)-N(8)	101.2(11)
N(1)-C(2)-N(3)	118.7(10)
C(3A)-N(3)-C(2)	99.6(7)
C(3A)-N(3)-Pd	122.8(8)
C(2)-N(3)-Pd	137.5(8)
N(4)-C(3A)-N(3)	130.4(8)
N(4)-C(3A)-N(8)	117.6(10)
N(3)-C(3A)-N(8)	111.9(8)
C(3A)-N(4)-C(5)	121.4(12)
C(3A)-N(4)-Pd#3	127.9(9)
C(5)-N(4)-Pd#3	109.4(9)
N(4)-C(5)-C(6)	118.8(17)
C(5)-C(6)-C(7)	124.8(18)
O(7)-C(7)-C(6)	135.5(12)
O(7)-C(7)-N(8)	114.3(11)
C(6)-C(7)-N(8)	110.2(12)
N(1)-N(8)-C(3A)	108.4(11)
N(1)-N(8)-C(7)	125.2(11)
C(3A)-N(8)-C(7)	126.3(10)
C(6P)-N(1P)-C(2P)	118.4(8)
C(6P)-N(1P)-Pd	114.6(6)
C(2P)-N(1P)-Pd	127.0(6)
N(1P)-C(2P)-C(3P)	119.5(10)
C(4P)-C(3P)-C(2P)	116.4(12)
N(5P)-C(4P)-C(3P)	124.1(11)
C(4P)-N(5P)-C(6P)	115.6(10)
N(5P)-C(6P)-N(1P)	125.9(10)
N(5P)-C(6P)-C(6P)#1	119.3(6)
N(1P)-C(6P)-C(6P)#1	114.7(5)
O(1Q)#3-Cl(1)-O(1Q)	108.9(9)
O(1Q)-Cl(1)-O(2Q)	109.8(3)
O(2Q)#3-Cl(1)-O(2Q)	108.9(11)
O(3Q)-Cl(2)-O(3Q)#2	106.2(9)
O(3Q)-Cl(2)-O(4Q)	110.6(5)
O(3Q)-Cl(2)-O(5Q)	110.5(6)
O(4Q)-Cl(2)-O(5Q)	108.5(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x, -y+1/2, z #2 -x+1/2, y, z #3 -x+1/2, -y+1/2, z  
 #4 x, y, z-1 #5 -x+1/2, -y+3/2, z #6 x-1/2, -y+1, -z  
 #7 -x+3/2, -y+1/2, z #8 -x+1, -y+1, -z+1



	x	y	z	U(eq)
H(2A)	2472	6163	702	73
H(6A)	1470	3101	1445	82
H(7A)	586	3937	593	80
H(2B)	3792	4555	4372	60
H(6B)	2855	7704	3653	73
H(7B)	2546	6908	4505	74
H(1P) (*)	8021	5918	2414	62
H(1P') (*)	7177	6971	1708	62
H(11P) (*)	6814	6611	3051	51
H(12P) (*)	6445	7112	2432	51
H(13P) (*)	7021	6479	3000	51
H(14P) (*)	6373	7105	2608	51
H(21P) (*)	9289	6920	2907	84
H(22P) (*)	8642	7337	2183	84
H(23P) (*)	9330	6596	2808	84
H(24P) (*)	8922	7361	2529	84
H(31P) (*)	10244	6131	2186	81
H(32P) (*)	10774	6903	2161	81
H(41P) (*)	9894	6541	795	92
H(42P) (*)	8898	7113	947	92
H(33P) (*)	10707	6828	1994	81
H(34P) (*)	9531	7166	1411	81
H(43P) (*)	9842	5802	1685	92
H(44P) (*)	10107	6189	992	92
H(51P) (*)	8416	5625	1173	103
H(52P) (*)	7698	6009	432	103
H(53P) (*)	7965	5656	649	103
H(54P) (*)	7791	6475	643	103
H(6P) (*)	6757	6879	1185	57
H(6P') (*)	7665	5637	1862	57
H(61P) (*)	5324	5913	841	57
H(62P) (*)	6237	5433	1340	57
H(63P) (*)	5560	6151	894	57
H(64P) (*)	5778	5420	1147	57
H(1Q) (*)	7989	4694	2703	51
H(1Q') (*)	7681	3589	3434	51
H(11Q) (*)	6200	4057	2042	48
H(12Q) (*)	6316	3535	2637	48
H(13Q) (*)	6512	4202	2118	48
H(14Q) (*)	6062	3562	2427	48
H(21Q) (*)	8794	3728	2175	78
H(22Q) (*)	8751	3273	2872	78
H(23Q) (*)	8918	4085	2326	78
H(24Q) (*)	8697	3288	2470	78
H(31Q) (*)	10375	4502	2972	79
H(32Q) (*)	10962	3744	2965	79
H(41Q) (*)	11291	4059	4243	97
H(42Q) (*)	10175	3479	4095	97
H(33Q) (*)	10972	3654	3065	79
H(34Q) (*)	10244	3354	3646	79
H(43Q) (*)	10444	4771	3394	97
H(44Q) (*)	11308	4391	4097	97
H(51Q) (*)	9461	4987	3924	99
H(52Q) (*)	9391	4576	4649	99
H(53Q) (*)	9494	4932	4451	99
H(54Q) (*)	9247	4119	4413	99
H(6Q) (*)	7814	3772	3905	56
H(6Q') (*)	8102	5008	3194	56
H(61Q) (*)	6671	4682	4273	55
H(62Q) (*)	7138	5197	3804	55
H(63Q) (*)	6878	4445	4203	55
H(64Q) (*)	6856	5192	4003	55

(\*) Atoms with occupancy 1/2

Atomic coordinates (cont.).

	x	y	z	U(eq)
N(2N)	5770(13)	4102(6)	616(5)	87(3)
O(4N)	6742(11)	4301(6)	1078(5)	123(3)
O(5N)	4692(13)	4404(7)	596(7)	162(5)
O(6N)	5777(10)	3633(4)	142(4)	103(3)
O(1W)	4796(10)	3248(5)	4133(5)	118(3)
O(2W)	2946(9)	7439(4)	933(5)	106(3)
O(3W) (**)	487(19)	7433(11)	-271(10)	158(6)
O(3W') (**)	1270(40)	6870(20)	-390(20)	158(6)

(\*) Atoms with occupancy 1/2.

(\*\*) Occupancies for O(3W) and O(3W'), 0.68 and 0.32.

Bond lengths (Å).

Pd(1)-N(6P)	2.019(6)
Pd(1)-N(1P)	2.035(6)
Pd(1)-N(3A)	2.036(6)
Pd(1)-N(4B)	2.052(6)
Pd(1)-Pd(2)	3.2378(9)
Pd(2)-N(6Q)	2.024(6)
Pd(2)-N(1Q)	2.029(6)
Pd(2)-N(3B)	2.031(6)
Pd(2)-N(4A)	2.052(6)
N(1A)-C(2A)	1.296(11)
N(1A)-N(8A)	1.381(10)
C(2A)-N(3A)	1.370(10)
N(3A)-C(3AA)	1.327(10)
C(3AA)-N(4A)	1.336(10)
C(3AA)-N(8A)	1.357(10)
N(4A)-C(5A)	1.377(10)
C(5A)-O(5A)	1.253(10)
C(5A)-C(6A)	1.437(13)
C(6A)-C(7A)	1.329(13)
C(7A)-N(8A)	1.353(11)
N(1B)-C(2B)	1.308(10)
N(1B)-N(8B)	1.386(9)
C(2B)-N(3B)	1.375(9)
N(3B)-C(3AB)	1.323(9)
C(3AB)-N(4B)	1.345(9)
C(3AB)-N(8B)	1.372(9)
N(4B)-C(5B)	1.372(10)
C(5B)-O(5B)	1.242(10)
C(5B)-C(6B)	1.460(11)
C(6B)-C(7B)	1.317(12)
C(7B)-N(8B)	1.362(10)
C(1P)-C(2P)	1.48(2)
C(1P)-N(1P)	1.518(19)
C(1P)-C(6P)	1.62(2)
C(1P')-C(6P')	1.39(2)

Bond lengths (Å) (cont.).

C(1P')-N(1P)	1.471(19)
C(1P')-C(2P)	1.52(2)
C(2P)-C(3P)	1.48(2)
C(2P)-C(3P')	1.60(2)
C(3P)-C(4P)	1.74(3)
C(4P)-C(5P)	1.59(2)
C(3P')-C(4P')	1.34(3)
C(4P')-C(5P)	1.53(2)
C(5P)-C(6P')	1.539(18)
C(5P)-C(6P)	1.589(18)
C(6P)-N(6P)	1.551(18)
C(6P')-N(6P)	1.428(17)
C(1Q)-C(2Q)	1.480(18)
C(1Q)-N(1Q)	1.524(17)
C(1Q)-C(6Q)	1.55(2)
C(1Q')-N(1Q)	1.485(16)
C(1Q')-C(6Q')	1.50(2)
C(1Q')-C(2Q)	1.557(18)
C(2Q)-C(3Q)	1.54(2)
C(2Q)-C(3Q')	1.56(2)
C(3Q)-C(4Q)	1.57(3)
C(4Q)-C(5Q)	1.64(2)
C(3Q')-C(4Q')	1.47(3)
C(4Q')-C(5Q)	1.53(2)
C(5Q)-C(6Q)	1.531(18)
C(5Q)-C(6Q')	1.537(18)
C(6Q)-N(6Q)	1.537(17)
C(6Q')-N(6Q)	1.450(17)
N(1N)-O(1N)	1.195(13)
N(1N)-O(2N)	1.215(14)
N(1N)-O(3N)	1.221(15)
N(2N)-O(4N)	1.204(12)
N(2N)-O(5N)	1.239(14)
N(2N)-O(6N)	1.249(12)

Possible hydrogen bonds:

O(5A)-O(1W)	2.832(11)
O(5B)-O(2W)	2.817(10)
N(1P)-O(2N)	2.956(11)
N(1P)-O(5A) #1	3.019(8)
N(6P)-O(6N) #2	2.936(10)
N(6P)-O(4N)	3.153(13)
N(1Q)-O(4N)	2.860(10)
N(1Q)-O(5B) #3	2.921(8)
N(6Q)-N(1B) #4	3.155(9)
O(1W)-O(2W) #3	2.809(13)
O(2W)-O(3W')	2.84(4)
O(2W)-O(3W)	2.93(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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



## Bond angles [°]

N(6P)-Pd(1)-N(1P)	83.2(2)
N(6P)-Pd(1)-N(3A)	90.5(3)
N(1P)-Pd(1)-N(3A)	173.2(2)
N(6P)-Pd(1)-N(4B)	175.7(2)
N(1P)-Pd(1)-N(4B)	93.1(2)
N(3A)-Pd(1)-N(4B)	93.1(2)
N(6Q)-Pd(2)-N(1Q)	83.8(2)
N(6Q)-Pd(2)-N(3B)	90.5(2)
N(1Q)-Pd(2)-N(3B)	174.3(3)
N(6Q)-Pd(2)-N(4A)	176.3(2)
N(1Q)-Pd(2)-N(4A)	92.9(2)
N(3B)-Pd(2)-N(4A)	92.8(2)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	101.1(7)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	115.8(8)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	104.2(7)
C(3AA)-N(3A)-Pd(1)	130.4(5)
C(2A)-N(3A)-Pd(1)	124.7(6)
N(3A)-C(3AA)-N(4A)	130.2(7)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	107.3(7)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	122.4(7)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	118.4(7)
C(3AA)-N(4A)-Pd(2)	122.3(5)
C(5A)-N(4A)-Pd(2)	119.2(6)
O(5A)-C(5A)-N(4A)	119.6(8)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	122.9(8)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	117.4(8)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	122.5(9)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	117.2(8)
C(7A)-N(8A)-C(3AA)	121.9(8)
C(7A)-N(8A)-N(1A)	126.6(7)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	111.5(7)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	102.3(6)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	114.7(7)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	104.9(6)
C(3AB)-N(3B)-Pd(2)	128.5(5)
C(2B)-N(3B)-Pd(2)	125.6(5)
N(3B)-C(3AB)-N(4B)	130.3(6)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	107.9(6)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	121.9(7)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	118.2(6)
C(3AB)-N(4B)-Pd(1)	123.8(5)
C(5B)-N(4B)-Pd(1)	117.9(5)
O(5B)-C(5B)-N(4B)	119.2(7)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	122.7(7)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	118.2(7)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	122.2(8)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	117.2(7)
C(7B)-N(8B)-C(3AB)	122.3(7)
C(7B)-N(8B)-N(1B)	127.3(6)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	110.3(6)
C(2P)-C(1P)-N(1P)	114.7(13)
C(2P)-C(1P)-C(6P)	106.7(14)

## Bond angles [°] (cont.)

N(1P)-C(1P)-C(6P)	99.0(12)
C(6P')-C(1P')-N(1P)	115.8(14)
C(6P')-C(1P')-C(2P)	121.3(15)
N(1P)-C(1P')-C(2P)	115.1(13)
C(1P')-N(1P)-Pd(1)	108.3(8)
C(1P)-N(1P)-Pd(1)	109.6(8)
C(1P)-C(2P)-C(3P)	111.8(13)
C(1P')-C(2P)-C(3P')	108.0(12)
C(2P)-C(3P)-C(4P)	103.4(15)
C(5P)-C(4P)-C(3P)	104.1(15)
C(4P')-C(3P')-C(2P)	117.4(18)
C(3P')-C(4P')-C(5P)	113.0(19)
C(4P')-C(5P)-C(6P')	107.9(12)
C(6P)-C(5P)-C(4P)	102.5(12)
N(6P)-C(6P)-C(5P)	106.2(11)
N(6P)-C(6P)-C(1P)	102.3(12)
C(5P)-C(6P)-C(1P)	106.1(13)
C(1P')-C(6P')-N(6P)	112.5(14)
C(1P')-C(6P')-C(5P)	113.9(14)
N(6P)-C(6P')-C(5P)	115.6(11)
C(6P')-N(6P)-Pd(1)	109.8(7)
C(6P)-N(6P)-Pd(1)	108.7(7)
C(2Q)-C(1Q)-N(1Q)	114.5(11)
C(2Q)-C(1Q)-C(6Q)	110.1(13)
N(1Q)-C(1Q)-C(6Q)	102.7(12)
N(1Q)-C(1Q')-C(6Q')	109.8(12)
N(1Q)-C(1Q')-C(2Q)	112.3(11)
C(6Q')-C(1Q')-C(2Q)	113.8(13)
C(1Q')-N(1Q)-Pd(2)	108.2(7)
C(1Q)-N(1Q)-Pd(2)	109.1(7)
C(1Q)-C(2Q)-C(3Q)	108.6(12)
C(1Q')-C(2Q)-C(3Q')	109.6(11)
C(2Q)-C(3Q)-C(4Q)	106.9(15)
C(3Q)-C(4Q)-C(5Q)	103.4(16)
C(4Q')-C(3Q')-C(2Q)	111.3(16)
C(3Q')-C(4Q')-C(5Q)	112.3(18)
C(4Q')-C(5Q)-C(6Q')	108.8(12)
C(6Q)-C(5Q)-C(4Q)	104.5(12)
C(5Q)-C(6Q)-N(6Q)	109.1(11)
C(5Q)-C(6Q)-C(1Q)	108.3(13)
N(6Q)-C(6Q)-C(1Q)	105.3(12)
N(6Q)-C(6Q')-C(1Q')	106.5(13)
N(6Q)-C(6Q')-C(5Q)	113.6(11)
C(1Q')-C(6Q')-C(5Q)	107.7(13)
C(6Q')-N(6Q)-Pd(2)	108.4(7)
C(6Q)-N(6Q)-Pd(2)	109.2(7)
O(1N)-N(1N)-O(2N)	118.5(14)
O(1N)-N(1N)-O(3N)	117.5(16)
O(2N)-N(1N)-O(3N)	123.8(16)
O(4N)-N(2N)-O(5N)	117.4(12)
O(4N)-N(2N)-O(6N)	124.9(13)
O(5N)-N(2N)-O(6N)	117.7(12)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5PdphenNO<sub>3</sub>

Atomic coordinates (Pd, x 10<sup>5</sup>; other, x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

Bond lengths [Å].

	x	y	z	U(eq)
Pd	51944(3)	28682(4)	35998(4)	47.8(2)
N(1)	6725(4)	714(7)	3822(7)	86(2)
C(2)	6451(5)	1433(8)	4165(7)	83(3)
N(3)	5942(3)	1954(5)	3456(5)	59(2)
C(3A)	5909(4)	1535(6)	2605(6)	55(2)
N(4)	5498(3)	1772(5)	1682(5)	56(2)
C(5)	5533(5)	1210(6)	921(7)	64(2)
O(5)	5137(4)	1400(5)	81(5)	92(2)
C(6)	6019(6)	423(7)	1187(8)	81(3)
C(7)	6427(6)	227(8)	2114(9)	88(3)
N(8)	6364(4)	804(5)	2821(6)	69(2)
N(1P)	4453(3)	3817(5)	3699(4)	52(2)
C(1AP)	4687(4)	4707(6)	3722(5)	51(2)
C(2P)	3784(4)	3659(7)	3714(5)	62(2)
C(3P)	3334(5)	4416(8)	3759(6)	69(2)
C(4P)	3553(5)	5297(8)	3765(6)	69(2)
C(4AP)	4260(5)	5494(6)	3755(5)	64(2)
C(5P)	4573(6)	6427(7)	3773(6)	76(3)
C(6P)	5255(6)	6542(7)	3777(6)	75(3)
C(6AP)	5696(5)	5741(6)	3779(5)	64(2)
C(7P)	6429(6)	5802(8)	3817(6)	80(3)
C(8P)	6808(5)	4998(8)	3862(6)	74(3)
C(9P)	6500(4)	4125(7)	3827(6)	65(2)
N(10P)	5804(3)	4039(5)	3786(4)	51(1)
C(0AP)	5413(4)	4834(6)	3757(4)	52(2)
N(1N) (*)	7711(13)	2618(11)	3177(12)	100(5)
O(1N) (*)	7783(12)	2267(12)	4003(11)	130(7)
O(2N) (*)	7632(15)	2094(13)	2457(12)	139(5)
O(3N) (*)	7916(14)	3454(10)	3168(15)	164(7)
N(1N') (*)	7836(11)	2659(13)	2589(13)	100(5)
O(1N') (*)	8207(16)	3080(20)	2160(20)	225(14)
O(2N') (*)	7394(12)	2051(15)	2126(17)	139(5)
O(3N') (*)	7896(17)	2873(17)	3444(14)	164(7)
O(1W)	5458(7)	853(10)	-1558(8)	181(5)
O(2W) (*)	8217(15)	3250(20)	1060(20)	177(9)
O(2W') (*)	7987(18)	3020(20)	130(30)	211(14)

(\*) Atoms with occupancy 0.5.

Pd-N(10P)	2.016(6)
Pd-N(4)#1	2.018(7)
Pd-N(3)	2.026(7)
Pd-N(1P)	2.029(6)
Pd-Pd#1	3.0031(18)
N(1)-C(2)	1.329(13)
N(1)-N(8)	1.381(11)
C(2)-N(3)	1.379(11)
N(3)-C(3A)	1.347(10)
C(3A)-N(8)	1.337(10)
C(3A)-N(4)	1.345(10)
N(4)-C(5)	1.381(10)
C(5)-O(5)	1.227(10)
C(5)-C(6)	1.436(12)
C(6)-C(7)	1.334(14)
C(7)-N(8)	1.349(12)
N(1P)-C(2P)	1.343(10)
N(1P)-C(1AP)	1.343(10)
C(1AP)-C(4AP)	1.411(11)
C(1AP)-C(0AP)	1.424(11)
C(2P)-C(3P)	1.411(12)
C(3P)-C(4P)	1.325(13)
C(4P)-C(4AP)	1.423(13)
C(4AP)-C(5P)	1.460(14)
C(5P)-C(6P)	1.351(13)
C(6P)-C(6AP)	1.431(13)
C(6AP)-C(0AP)	1.401(11)
C(6AP)-C(7P)	1.427(14)
C(7P)-C(8P)	1.356(15)
C(8P)-C(9P)	1.374(13)
C(9P)-N(10P)	1.357(9)
N(10P)-C(0AP)	1.361(10)
N(1N)-O(2N)	1.246(9)
N(1N)-O(1N)	1.256(9)
N(1N)-O(3N)	1.258(9)
N(1N')-O(3N')	1.238(9)
N(1N')-O(2N')	1.246(9)
N(1N')-O(1N')	1.258(9)

Hydrogen bonds:

O(1W)-O(5)	2.764(12)
O(1N')-O(2W')	2.82(4)
O(1W)-O(1W)#2	2.70(2)
O(1W)-O(2W)#3	2.77(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1, y, -z+1/2 #2 -x+1, y, -z-1/2  
 #3 -x+3/2, -y+1/2, -z

Bond angles [°]

N(10P)-Pd-N(4)#1	174.2(2)
N(10P)-Pd-N(3)	97.1(3)
N(4)#1-Pd-N(3)	87.0(3)
N(10P)-Pd-N(1P)	81.5(3)
N(4)#1-Pd-N(1P)	94.3(3)
N(3)-Pd-N(1P)	177.6(3)
C(2)-N(1)-N(8)	101.0(7)
N(1)-C(2)-N(3)	114.9(9)
C(3A)-N(3)-C(2)	103.6(7)
C(3A)-N(3)-Pd	124.6(5)
C(2)-N(3)-Pd	129.6(6)
N(8)-C(3A)-N(4)	123.6(8)
N(8)-C(3A)-N(3)	108.2(7)
N(4)-C(3A)-N(3)	128.1(7)
C(3A)-N(4)-C(5)	117.9(7)
C(3A)-N(4)-Pd#1	122.0(5)
C(5)-N(4)-Pd#1	120.1(6)
O(5)-C(5)-N(4)	118.1(8)
O(5)-C(5)-C(6)	125.2(8)
N(4)-C(5)-C(6)	116.6(8)
C(7)-C(6)-C(5)	123.2(9)
C(6)-C(7)-N(8)	117.0(9)
C(3A)-N(8)-C(7)	121.6(8)
C(3A)-N(8)-N(1)	112.3(8)
C(7)-N(8)-N(1)	126.1(8)
C(2P)-N(1P)-C(1AP)	119.2(7)
C(2P)-N(1P)-Pd	128.5(6)
C(1AP)-N(1P)-Pd	112.3(5)
N(1P)-C(1AP)-C(4AP)	123.0(7)
N(1P)-C(1AP)-C(0AP)	116.9(7)
C(4AP)-C(1AP)-C(0AP)	120.1(8)
N(1P)-C(2P)-C(3P)	120.5(9)
C(4P)-C(3P)-C(2P)	120.9(9)
C(3P)-C(4P)-C(4AP)	120.3(9)
C(1AP)-C(4AP)-C(4P)	116.2(8)
C(1AP)-C(4AP)-C(5P)	117.9(8)
C(4P)-C(4AP)-C(5P)	125.9(9)
C(6P)-C(5P)-C(4AP)	121.6(9)
C(5P)-C(6P)-C(6AP)	120.3(9)
C(0AP)-C(6AP)-C(7P)	116.5(9)
C(0AP)-C(6AP)-C(6P)	119.8(8)
C(7P)-C(6AP)-C(6P)	123.8(9)
C(8P)-C(7P)-C(6AP)	118.9(9)
C(7P)-C(8P)-C(9P)	122.1(9)
N(10P)-C(9P)-C(8P)	120.6(9)
C(9P)-N(10P)-C(0AP)	118.6(7)
C(9P)-N(10P)-Pd	128.8(6)
C(0AP)-N(10P)-Pd	112.1(5)
N(10P)-C(0AP)-C(6AP)	123.2(7)
N(10P)-C(0AP)-C(1AP)	116.5(7)
C(6AP)-C(0AP)-C(1AP)	120.3(8)
O(2N)-N(1N)-O(1N)	119.8(10)
O(2N)-N(1N)-O(3N)	120.3(10)
O(1N)-N(1N)-O(3N)	117.0(10)
O(3N')-N(1N')-O(2N')	121.1(10)
O(3N')-N(1N')-O(1N')	120.0(10)
O(2N')-N(1N')-O(1N')	118.9(10)



( $D_2$ ,  $\times 10^5$ ,  $o_{th}$ ,  $\times 10^4$ )  
 Atomic coordinates ( $\times 10^3$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 5PdD

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ].

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	9834(7)	34416(6)	26717(3)	26.8(2)
Pd(2)	28696(9)	0	50000	26.2(3)
Pd(3)	7363(10)	0	50000	33.5(3)
N(1A)	-247(12)	1278(9)	1455(5)	46(3)
C(2A)	-859(12)	1844(10)	1646(5)	41(3)
N(3A)	-451(9)	2415(8)	1954(4)	30(2)
C(3AA)	531(11)	2187(9)	1950(4)	31(3)
N(4A)	1332(9)	2500(7)	2201(4)	31(2)
C(5A)	2303(14)	2159(10)	2148(6)	46(4)
O(5A)	3047(10)	2469(8)	2354(5)	58(3)
C(6A)	2428(15)	1462(13)	1818(6)	56(5)
C(7A)	1641(14)	1111(11)	1582(6)	52(4)
N(8A)	679(9)	1507(10)	1648(4)	40(3)
N(1B)	-1931(14)	5588(10)	3178(6)	64(5)
C(2B)	-2101(15)	5021(12)	2842(5)	52(4)
N(3B)	-1253(11)	4470(7)	2761(4)	39(3)
C(3AB)	-548(11)	4704(9)	3050(4)	32(3)
N(4B)	406(12)	4369(8)	3115(4)	39(3)
C(5B)	1011(14)	4662(11)	3453(5)	42(3)
O(5B)	1862(11)	4337(9)	3532(4)	53(3)
C(6B)	510(17)	5357(14)	3726(5)	59(5)
C(7B)	-411(18)	5735(13)	3630(5)	59(5)
N(8B)	-959(14)	5358(9)	3300(4)	50(4)
N(1C)	620(20)	2640(13)	4441(7)	92(8)
C(2C)	130(20)	1951(15)	4623(6)	75(8)
N(3C)	866(14)	1281(9)	4743(4)	53(4)
C(3AC)	1769(14)	1639(10)	4643(4)	40(4)
N(4C)	2723(10)	1242(8)	4692(4)	35(2)
C(5C)	3638(16)	1703(10)	4592(5)	46(4)
O(5C)	4502(14)	1428(11)	4644(5)	75(4)
C(6C)	3400(20)	2615(14)	4375(8)	79(8)
C(7C)	2480(30)	2940(14)	4327(9)	88(9)
N(8C)	1677(19)	2455(9)	4455(5)	68(6)
N(1D)	2996(9)	1392(9)	6206(4)	43(3)
C(2D)	3406(12)	1077(10)	5858(5)	40(3)
N(3D)	2735(9)	670(8)	5571(4)	30(2)
C(3AD)	1821(12)	747(9)	5765(4)	33(3)
N(4D)	880(11)	487(8)	5620(4)	38(3)
C(5D)	14(12)	577(10)	5893(6)	40(3)
O(5D)	-838(9)	319(8)	5777(4)	56(3)
C(6D)	229(16)	1028(12)	6306(6)	52(4)
C(7D)	1150(16)	1324(13)	6437(5)	54(5)
N(8D)	1985(11)	1169(10)	6149(4)	44(3)
O(1W)	6570(20)	2174(17)	4478(8)	129(9)
O(2W)	3438(16)	3923(14)	2915(9)	125(8)
O(3W)*	4990(20)	1414(12)	2406(6)	40(5)
O(4W)*	4820(40)	5180(20)	2500(20)	99(13)
O(5W)*	7830(40)	840(30)	4668(15)	178(18)
O(6W)*	5690(50)	-80(80)	4880(30)	150(30)

\* Occupancy 1/2.  
 \* Occupancy 2/3.  
 \* Occupancy 1/3.

Pd(1)-N(3A)#1	2.012(11)
Pd(1)-N(3B)#1	2.037(11)
Pd(1)-N(4A)	2.045(11)
Pd(1)-N(4B)	2.062(12)
Pd(1)-Pd(1)#1	2.7409(19)
Pd(2)-N(3D)	2.016(11)
Pd(2)-N(4C)	2.059(11)
Pd(3)-N(4D)	2.040(13)
Pd(3)-N(3C)	2.040(14)
Pd(2)-Pd(3)	2.7441(18)
N(1A)-C(2A)	1.29(2)
N(1A)-N(8A)	1.372(19)
C(2A)-N(3A)	1.366(17)
N(3A)-C(3AA)	1.307(18)
C(3AA)-N(4A)	1.367(18)
C(3AA)-N(8A)	1.373(18)
N(4A)-C(5A)	1.355(19)
C(5A)-O(5A)	1.23(2)
C(5A)-C(6A)	1.45(2)
C(6A)-C(7A)	1.35(3)
C(7A)-N(8A)	1.383(18)
N(1B)-C(2B)	1.34(2)
N(1B)-N(8B)	1.35(3)
C(2B)-N(3B)	1.38(2)
N(3B)-C(3AB)	1.314(19)
C(3AB)-N(8B)	1.336(17)
C(3AB)-N(4B)	1.34(2)
N(4B)-C(5B)	1.366(19)
C(5B)-O(5B)	1.22(2)
C(5B)-C(6B)	1.47(2)
C(6B)-C(7B)	1.34(3)
C(7B)-N(8B)	1.35(2)
N(1C)-C(2C)	1.31(4)
N(1C)-N(8C)	1.39(3)
C(2C)-N(3C)	1.413(19)
N(3C)-C(3AC)	1.31(2)
C(3AC)-N(8C)	1.332(19)
C(3AC)-N(4C)	1.37(2)
N(4C)-C(5C)	1.39(2)
C(5C)-O(5C)	1.19(2)
C(5C)-C(6C)	1.52(3)
C(6C)-C(7C)	1.28(4)
C(7C)-N(8C)	1.31(3)
N(1D)-C(2D)	1.28(2)
N(1D)-N(8D)	1.353(17)
C(2D)-N(3D)	1.369(18)
N(3D)-C(3AD)	1.322(19)
C(3AD)-N(4D)	1.344(19)
C(3AD)-N(8D)	1.348(17)
N(4D)-C(5D)	1.402(19)
C(5D)-O(5D)	1.21(2)
C(5D)-C(6D)	1.46(3)
C(6D)-C(7D)	1.32(3)
C(7D)-N(8D)	1.41(2)

Hydrogen bonds [ $\text{\AA}$ ].

O(5A)-O(2W)	2.78(2)
O(5A)-O(3W)	2.94(3)
O(5B)-O(2W)	2.84(3)
O(5C)-O(6W)	2.78(11)
O(5C)-O(1W)	2.92(3)
O(1W)-O(5W)	2.61(6)
O(2W)-O(4W)	2.86(6)
O(3W)-N(8B)#4	2.94(2)
O(5W)-O(5D)#5	2.76(5)
O(6W)-O(5C)#2	2.90(10)

Bond angles [ $^\circ$ ].

N(3A)#1-Pd(1)-N(3B)#1	169.2(5)
N(3A)#1-Pd(1)-N(4A)	88.6(5)
N(3B)#1-Pd(1)-N(4A)	90.0(4)
N(3A)#1-Pd(1)-N(4B)	89.5(4)
N(3B)#1-Pd(1)-N(4B)	90.3(5)
N(4A)-Pd(1)-N(4B)	171.4(5)
N(3D)-Pd(2)-N(3D)#2	170.2(7)
N(3D)-Pd(2)-N(4C)#2	91.2(5)
N(3D)-Pd(2)-N(4C)	87.9(5)
N(4C)-Pd(2)-N(4C)#2	169.5(7)
N(4D)-Pd(3)-N(4D)#2	169.6(8)
N(4D)-Pd(3)-N(3C)	91.9(5)
N(3C)-Pd(3)-N(4D)#2	87.3(5)
N(3C)-Pd(3)-N(3C)#2	170.6(10)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	100.1(12)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	118.4(14)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	102.1(12)
C(3AA)-N(3A)-Pd(1)#1	121.6(9)
C(2A)-N(3A)-Pd(1)#1	136.2(10)
N(3A)-C(3AA)-N(4A)	129.7(13)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	108.9(12)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	121.3(12)
C(5A)-N(4A)-C(3AA)	120.2(13)
C(5A)-N(4A)-Pd(1)	122.4(11)
C(3AA)-N(4A)-Pd(1)	117.4(9)
O(5A)-C(5A)-N(4A)	121.2(14)
O(5A)-C(5A)-C(6A)	122.1(15)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	116.5(17)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	124.2(16)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	115.7(14)
N(1A)-N(8A)-C(3AA)	110.5(12)
N(1A)-N(8A)-C(7A)	127.6(13)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	121.9(14)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	102.1(14)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	111.8(17)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	105.8(12)
C(3AB)-N(3D)-Pd(1)#1	121.0(11)
C(2B)-N(3B)-Pd(1)#1	133.1(12)

Bond angles [cont.].

N(3B)-C(3AB)-N(8B)	107.6(14)
N(3B)-C(3AB)-N(4B)	129.7(13)
N(8B)-C(3AB)-N(4B)	122.6(14)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	121.5(13)
C(3AB)-N(4B)-Pd(1)	118.2(9)
C(5B)-N(4B)-Pd(1)	120.2(12)
O(5B)-C(5B)-N(4B)	122.8(16)
O(5B)-C(5B)-C(6B)	123.5(15)
N(4B)-C(5B)-C(6B)	113.6(16)
C(7B)-C(6B)-C(5B)	123.3(16)
C(6B)-C(7B)-N(8B)	117.1(17)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	112.7(14)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	121.2(18)
N(1B)-N(8B)-C(7B)	126.1(15)
C(2C)-N(1C)-N(8C)	107.8(16)
N(1C)-C(2C)-N(3C)	109(2)
C(3AC)-N(3C)-C(2C)	104.8(18)
C(3AC)-N(3C)-Pd(3)	122.0(11)
C(2C)-N(3C)-Pd(3)	133.2(17)
N(3C)-C(3AC)-N(8C)	112.4(18)
N(3C)-C(3AC)-N(4C)	127.0(12)
N(8C)-C(3AC)-N(4C)	120.5(16)
C(3AC)-N(4C)-C(5C)	122.1(13)
C(3AC)-N(4C)-Pd(2)	120.5(9)
C(5C)-N(4C)-Pd(2)	116.9(11)
O(5C)-C(5C)-N(4C)	126.6(16)
O(5C)-C(5C)-C(6C)	122.9(18)
N(4C)-C(5C)-C(6C)	110.4(19)
C(7C)-C(6C)-C(5C)	124(2)
C(6C)-C(7C)-N(8C)	119.3(19)
C(7C)-N(8C)-C(3AC)	123(2)
C(7C)-N(8C)-N(1C)	130.9(19)
C(3AC)-N(8C)-N(1C)	106.0(19)
C(2D)-N(1D)-N(8D)	101.5(12)
N(1D)-C(2D)-N(3D)	115.7(14)
C(3AD)-N(3D)-C(2D)	103.6(12)
C(3AD)-N(3D)-Pd(2)	120.5(9)
C(2D)-N(3D)-Pd(2)	135.8(10)
N(3D)-C(3AD)-N(4D)	128.9(12)
N(3D)-C(3AD)-N(8D)	107.0(13)
N(4D)-C(3AD)-N(8D)	124.0(14)
C(3AD)-N(4D)-C(5D)	119.4(13)
C(3AD)-N(4D)-Pd(3)	119.3(10)
C(5D)-N(4D)-Pd(3)	121.3(11)
O(5D)-C(5D)-N(4D)	120.9(16)
O(5D)-C(5D)-C(6D)	124.6(15)
N(4D)-C(5D)-C(6D)	114.4(14)
C(7D)-C(6D)-C(5D)	125.7(16)
C(6D)-C(7D)-N(8D)	115.9(15)
C(3AD)-N(8D)-N(1D)	112.1(13)
C(3AD)-N(8D)-C(7D)	120.3(14)
N(1D)-N(8D)-C(7D)	127.6(13)



# Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7PtCl

Atomic coordinates (Pt,  $\times 10^5$ ; other,  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt	10223(3)	298(2)	19406(2)	19.1(1)
Cl(1)	2125(2)	-1506(1)	2366(2)	28.7(4)
Cl(2)	-1072(2)	-587(2)	1979(2)	31.7(5)
N(1A)	4177(8)	1308(6)	954(6)	36(2)
C(2A)	2972(10)	870(7)	841(7)	33(2)
N(3A)	2783(7)	650(5)	1798(5)	24(1)
C(3AA)	3974(8)	996(5)	2566(6)	20(2)
N(4A)	4379(8)	1013(5)	3675(6)	28(2)
C(5A)	5674(9)	1436(6)	4268(6)	26(2)
C(6A)	6554(9)	1830(6)	3805(8)	31(2)
C(7A)	6204(9)	1821(6)	2638(8)	31(2)
O(7A)	6888(7)	2128(5)	2116(6)	44(2)
N(8A)	4797(8)	1400(5)	2079(6)	29(2)
N(1B)	-1092(7)	2756(5)	757(5)	24(1)
C(2B)	-637(8)	1855(5)	669(7)	26(2)
N(3B)	107(7)	1391(5)	1646(5)	23(1)
C(3AB)	78(8)	2053(5)	2402(6)	20(1)
N(4B)	607(7)	2013(4)	3504(5)	23(1)
C(5B)	411(8)	2819(6)	4071(6)	24(2)
C(6B)	-288(9)	3656(6)	3571(7)	24(2)
C(7B)	-859(8)	3747(5)	2386(6)	17(1)
O(7B)	-1468(6)	4471(4)	1834(4)	26(1)
N(8B)	-618(6)	2878(4)	1879(5)	18(1)
O(1W)	2365(7)	431(4)	4576(5)	30(1)
O(2W)	306(13)	-1032(10)	4471(8)	91(4)

Bond lengths ( $\text{\AA}$ ).

Pt-N(3B)	2.008(6)
Pt-N(3A)	2.025(7)
Pt-Cl(2)	2.278(2)
Pt-Cl(1)	2.2981(18)
N(1A)-C(2A)	1.301(11)
N(1A)-N(8A)	1.376(10)
C(2A)-N(3A)	1.371(11)
N(3A)-C(3AA)	1.324(10)
C(3AA)-N(8A)	1.334(10)
C(3AA)-N(4A)	1.357(11)
N(4A)-C(5A)	1.363(10)
C(5A)-C(6A)	1.354(12)
C(6A)-C(7A)	1.437(13)
C(7A)-O(7A)	1.210(11)
C(7A)-N(8A)	1.439(10)
N(1B)-C(2B)	1.308(10)
N(1B)-N(8B)	1.377(9)
C(2B)-N(3B)	1.367(10)
N(3B)-C(3AB)	1.337(9)
C(3AB)-N(4B)	1.342(10)
C(3AB)-N(8B)	1.347(9)
N(4B)-C(5B)	1.364(10)
C(5B)-C(6B)	1.351(11)
C(6B)-C(7B)	1.447(11)
C(7B)-O(7B)	1.225(9)
C(7B)-N(8B)	1.403(9)

Hydrogen bonds:

N(4A)...O(1W)	2.808(10)
N(4B)...O(1W)	2.774(9)
O(1W)...O(2W)	2.811(12)
O(1W)...O(7B)#1	2.751(8)
O(2W)...Cl(2)	3.093(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

Bond angles ( $^\circ$ )

N(3B)-Pt-N(3A)	88.0(3)
N(3B)-Pt-Cl(2)	88.36(19)
N(3A)-Pt-Cl(2)	175.18(19)
N(3B)-Pt-Cl(1)	177.21(19)
N(3A)-Pt-Cl(1)	91.70(19)
Cl(2)-Pt-Cl(1)	92.10(7)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	100.9(7)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	115.8(8)
C(3AA)-N(3A)-C(2A)	103.1(7)
C(3AA)-N(3A)-Pt	130.0(5)
C(2A)-N(3A)-Pt	126.8(6)
N(3A)-C(3AA)-N(8A)	108.7(7)
N(3A)-C(3AA)-N(4A)	130.0(7)
N(8A)-C(3AA)-N(4A)	121.2(7)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	117.1(7)
C(6A)-C(5A)-N(4A)	123.3(8)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	122.4(8)
O(7A)-C(7A)-C(6A)	129.6(8)
O(7A)-C(7A)-N(8A)	120.1(8)
C(6A)-C(7A)-N(8A)	110.3(7)
C(3AA)-N(8A)-N(1A)	111.5(7)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	125.5(7)
N(1A)-N(8A)-C(7A)	122.9(7)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	102.2(6)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	114.8(7)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	103.9(6)
C(3AB)-N(3B)-Pt	126.3(5)
C(2B)-N(3B)-Pt	129.8(5)
N(3B)-C(3AB)-N(4B)	131.6(7)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	108.4(6)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	120.0(6)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	118.5(6)
C(6B)-C(5B)-N(4B)	122.9(7)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	121.0(7)
O(7B)-C(7B)-N(8B)	120.6(6)
O(7B)-C(7B)-C(6B)	127.6(7)
N(8B)-C(7B)-C(6B)	111.8(6)
C(3AB)-N(8B)-N(1B)	110.6(6)
C(3AB)-N(8B)-C(7B)	125.8(6)
N(1B)-N(8B)-C(7B)	123.6(6)



Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7PdPt

Atomic coordinates (Pt and Pd, x 10<sup>4</sup>; other, x 10<sup>3</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

Bond lengths (Å).

	x	y	z	U(eq)
Pt	24600(3)	50000	25433(8)	64.6(3)
Pd	34390(6)	50000	50502(17)	62.2(4)
N(1)	1803(5)	3201(9)	4700(16)	85(4)
C(2)	1839(6)	3718(11)	3694(18)	79(4)
N(3)	2281(5)	4133(8)	3865(13)	70(3)
C(3A)	2555(6)	3887(9)	5122(15)	62(3)
N(4)	3007(5)	4137(7)	5800(13)	69(3)
C(5)	3180(7)	3779(11)	7122(17)	80(4)
C(6)	2917(8)	3222(11)	7704(19)	87(5)
C(7)	2429(7)	2947(9)	6940(18)	75(4)
O(7)	2151(6)	2423(8)	7321(14)	101(4)
N(8)	2269(5)	3334(7)	5637(13)	68(3)
N(1M)	2625(6)	4128(8)	1195(13)	80(4)
N(1F)	3917(5)	4212(8)	4364(13)	70(3)
C(1AF)	4282(6)	4581(10)	3779(14)	72(4)
C(2F)	3882(7)	3426(12)	4317(18)	85(5)
C(3F)	4251(9)	2953(14)	3820(20)	107(6)
C(4F)	4634(9)	3350(20)	3260(20)	126(9)
C(4AF)	4667(7)	4166(15)	3214(19)	90(5)
C(5F)	5038(6)	4614(14)	2647(18)	111(9)
N(1N)	3819(11)	5000	50(30)	115(9)
O(1N)	4099(8)	5000	-770(20)	116(7)
O(2N)	3685(7)	4367(14)	524(18)	149(7)
N(2N)	1850(20)	5000	7830(50)	191(16)
O(3N)	1812(15)	5000	6440(40)	207(14)
O(4N)	2288(19)	5000	8190(50)	175(15)
O(5N)	1760(30)	4240(50)	8350(80)	150(20)
O(1W)	4414(10)	3159(17)	-430(30)	165(9)
O(2W)	1580(14)	3060(20)	9520(40)	144(12)

Pt-N(3)	2.034(12)
Pt-N(1M)	2.044(12)
Pt-Pd	3.1166(18)
Pd-N(1F)	2.012(12)
Pd-N(4)	2.045(12)
N(1)-C(2)	1.31(2)
N(1)-N(8)	1.370(17)
C(2)-N(3)	1.325(19)
N(3)-C(3A)	1.328(18)
C(3A)-N(4)	1.291(18)
C(3A)-N(8)	1.340(18)
N(4)-C(5)	1.38(2)
C(5)-C(6)	1.34(2)
C(6)-C(7)	1.41(2)
C(7)-O(7)	1.236(19)
C(7)-N(8)	1.386(19)
N(1F)-C(2F)	1.31(2)
N(1F)-C(1AF)	1.349(18)
C(1AF)-C(1AF)#1	1.39(3)
C(1AF)-C(4AF)	1.42(2)
C(2F)-C(3F)	1.40(2)
C(3F)-C(4F)	1.40(3)
C(4F)-C(4AF)	1.35(3)
C(4AF)-C(5F)	1.42(3)
C(5F)-C(5F)#1	1.28(5)
N(1N)-O(1N)	1.18(3)
N(1N)-O(2N)	1.22(2)
N(2N)-O(4N)	1.12(5)
N(2N)-O(3N)	1.32(5)
N(2N)-O(5N)	1.39(8)
Hydrogen bonds:	
N(1M)...O(2N)	3.00(2)
N(1M)...O(7)#2	2.940(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x, -y+1, z    #2 -x+1/2, -y+1/2, -z+1

Bond angles [°]

N(3)#1-Pt-N(3)	90.2(7)
N(3)-Pt-N(1M)	89.7(5)
N(3)-Pt-N(1M)#1	178.9(5)
N(1M)-Pt-N(1M)#1	90.3(7)
N(1F)-Pd-N(1F)#1	81.2(8)
N(1F)-Pd-N(4)	94.8(5)
N(1F)#1-Pd-N(4)	175.1(5)
N(4)#1-Pd-N(4)	89.1(7)
C(2)-N(1)-N(8)	100.5(13)
N(1)-C(2)-N(3)	116.5(15)
C(2)-N(3)-C(3A)	104.0(13)
C(2)-N(3)-Pt	126.9(11)
C(3A)-N(3)-Pt	128.9(11)
N(4)-C(3A)-N(3)	128.2(14)
N(4)-C(3A)-N(8)	123.9(14)
N(3)-C(3A)-N(8)	107.8(13)
C(3A)-N(4)-C(5)	114.2(14)
C(3A)-N(4)-Pd	124.3(10)
C(5)-N(4)-Pd	121.5(11)
C(6)-C(5)-N(4)	125.2(17)
C(5)-C(6)-C(7)	119.9(16)
O(7)-C(7)-N(8)	120.5(17)
O(7)-C(7)-C(6)	126.9(16)
N(8)-C(7)-C(6)	112.6(14)
C(3A)-N(8)-N(1)	111.0(13)
C(3A)-N(8)-C(7)	124.2(14)
N(1)-N(8)-C(7)	124.7(13)
C(2F)-N(1F)-C(1AF)	119.4(14)
C(2F)-N(1F)-Pd	128.0(12)
C(1AF)-N(1F)-Pd	112.3(11)
N(1F)-C(1AF)-C(1AF)#1	117.0(9)
N(1F)-C(1AF)-C(4AF)	123.8(17)
C(1AF)#1-C(1AF)-C(4AF)	119.1(12)
N(1F)-C(2F)-C(3F)	121.5(18)
C(2F)-C(3F)-C(4F)	117(2)
C(4AF)-C(4F)-C(3F)	123(2)
C(4F)-C(4AF)-C(1AF)	115(2)
C(4F)-C(4AF)-C(5F)	126(2)
C(1AF)-C(4AF)-C(5F)	119(2)
C(5F)#1-C(5F)-C(4AF)	121.7(12)
O(1N)-N(1N)-O(2N)	120.7(17)
O(2N)#1-N(1N)-O(2N)	118(3)
O(4N)-N(2N)-O(3N)	100(5)
O(3N)-N(2N)-O(5N)	112(4)
O(3N)-N(2N)-O(5N)#1	112(4)
O(5N)-N(2N)-O(5N)#1	131(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
 #1 x, -y+1, z



## Coordenadas, distancias y ángulos de enlace en el compuesto 7PtAg

Atomic coordinates (Ag and Pt,  $\times 10^3$ ; other,  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Bond lengths ( $\text{\AA}$ ).

	x	y	z	U(eq)
Pt	13078(2)	35621(4)	-391(3)	29.4(1)
Ag	14533(4)	15079(8)	9393(7)	42.9(3)
N(1A)	-232(4)	3085(8)	-1466(7)	37(2)
C(2A)	166(4)	3627(9)	-1106(7)	36(3)
N(3A)	599(4)	3115(7)	-703(6)	32(2)
C(3AA)	455(5)	2138(10)	-815(8)	37(3)
N(4A)	732(4)	1340(8)	-526(7)	45(3)
C(5A)	473(5)	496(9)	-776(10)	49(4)
C(6A)	-30(5)	416(9)	-1250(9)	48(4)
C(7A)	-325(5)	1281(10)	-1522(9)	46(3)
O(7A)	-787(3)	1342(7)	-1987(6)	51(2)
N(8A)	-54(4)	2151(8)	-1272(7)	37(2)
N(1B)	668(4)	4790(8)	2381(7)	48(3)
C(2B)	839(5)	4761(9)	1537(9)	42(3)
N(3B)	993(3)	3869(7)	1224(6)	31(2)
C(3AB)	906(4)	3245(9)	1960(8)	34(3)
N(4B)	994(5)	2295(8)	2020(8)	54(3)
C(5B)	829(7)	1890(12)	2864(12)	77(5)
C(6B)	626(7)	2385(11)	3591(11)	74(5)
C(7B)	539(6)	3413(12)	3561(11)	70(5)
O(7B)	390(5)	3971(8)	4158(7)	82(4)
N(8B)	697(5)	3800(9)	2662(8)	55(3)
N(1P)	3334(4)	1673(6)	1274(6)	30(2)
C(2P)	2803(4)	1569(8)	1084(8)	29(3)
N(3P)	2486(4)	1715(7)	1748(7)	35(2)
C(4P)	2708(5)	1926(9)	2682(9)	41(3)
C(5P)	3233(5)	1993(10)	2953(9)	46(3)
C(6P)	3558(5)	1863(9)	2214(8)	39(3)
N(7P)	2953(3)	1093(6)	-577(6)	29(2)
C(8P)	2597(4)	1247(8)	52(8)	28(3)
N(9P)	2089(4)	1178(6)	-212(7)	33(2)
C(10P)	1924(4)	847(8)	-1163(9)	36(3)
C(11P)	2268(4)	613(9)	-1822(8)	36(3)
C(12P)	2792(5)	760(9)	-1498(8)	38(3)
O(1W)	1480(4)	-305(7)	1116(7)	70(3)
O(2W)	1823(7)	1328(11)	4661(11)	144(6)
N(1N)	2018(8)	3902(12)	4198(12)	97(6)
O(1N)	2072(9)	3748(12)	5019(10)	183(9)
O(2N)	2083(7)	4576(10)	3704(9)	138(7)
O(3N)	1815(7)	3189(11)	3641(13)	142(6)

Pt-N(3A)	2.008(9)
Pt-N(3B)	2.011(8)
Pt-N(1P)#1	2.022(9)
Pt-N(7P)#1	2.021(8)
Pt-Ag	3.0684(12)
Ag-N(4B)	2.255(10)
Ag-N(9P)	2.438(9)
Ag-O(1W)	2.462(9)
Ag-N(4A)	2.509(10)
N(1A)-C(2A)	1.296(14)
N(1A)-N(8A)	1.357(13)
C(2A)-N(3A)	1.358(13)
N(3A)-C(3AA)	1.375(14)
C(3AA)-N(4A)	1.321(15)
C(3AA)-N(8A)	1.367(14)
N(4A)-C(5A)	1.340(15)
C(5A)-C(6A)	1.366(16)
C(6A)-C(7A)	1.413(16)
C(7A)-O(7A)	1.265(13)
C(7A)-N(8A)	1.384(15)
N(1B)-C(2B)	1.264(13)
N(1B)-N(8B)	1.389(14)
C(2B)-N(3B)	1.353(14)
N(3B)-C(3AB)	1.335(14)
C(3AB)-N(4B)	1.305(15)
C(3AB)-N(8B)	1.367(14)
N(4B)-C(5B)	1.371(16)
C(5B)-C(6B)	1.342(18)
C(6B)-C(7B)	1.407(19)
C(7B)-O(7B)	1.197(16)
C(7B)-N(8B)	1.419(16)
N(1P)-C(6P)	1.328(12)
N(1P)-C(2P)	1.363(13)
C(2P)-N(3P)	1.301(13)
C(2P)-C(8P)	1.468(14)
N(3P)-C(4P)	1.325(13)
C(4P)-C(5P)	1.354(16)
C(5P)-C(6P)	1.389(16)
N(7P)-C(12P)	1.318(13)
N(7P)-C(8P)	1.344(13)
C(8P)-N(9P)	1.309(13)
N(9P)-C(10P)	1.354(13)
C(10P)-C(11P)	1.369(15)
C(11P)-C(12P)	1.374(15)
N(1N)-O(1N)	1.103(16)
N(1N)-O(2N)	1.149(16)
N(1N)-O(3N)	1.282(17)

Bond angles ( $^\circ$ )

N(3A)-Pt-N(3B)	88.9(3)
N(3A)-Pt-N(1P)#1	94.9(3)
N(3B)-Pt-N(1P)#1	175.8(4)
N(3A)-Pt-N(7P)#1	175.0(4)
N(3B)-Pt-N(7P)#1	94.7(4)
N(1P)#1-Pt-N(7P)#1	81.6(3)
N(3A)-Pt-Ag	88.0(3)
N(3B)-Pt-Ag	82.6(3)
N(1P)#1-Pt-Ag	99.2(2)
N(7P)#1-Pt-Ag	89.1(2)
N(4B)-Ag-N(9P)	161.4(4)
N(4B)-Ag-O(1W)	114.8(4)
N(9P)-Ag-O(1W)	82.3(3)
N(4B)-Ag-N(4A)	98.1(4)
N(9P)-Ag-N(4A)	89.1(3)
O(1W)-Ag-N(4A)	89.5(3)
N(4B)-Ag-Pt	78.4(3)
N(9P)-Ag-Pt	87.2(2)
O(1W)-Ag-Pt	160.3(2)
N(4A)-Ag-Pt	73.7(3)
C(2A)-N(1A)-N(8A)	103.1(9)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	115.0(11)
C(2A)-N(3A)-C(3AA)	104.6(10)
C(2A)-N(3A)-Pt	131.9(9)
C(3AA)-N(3A)-Pt	123.5(8)
N(4A)-C(3AA)-N(8A)	125.9(12)
N(4A)-C(3AA)-N(3A)	128.8(11)
N(8A)-C(3AA)-N(3A)	105.3(11)
C(3AA)-N(4A)-C(5A)	113.1(10)
C(3AA)-N(4A)-Ag	117.7(8)
C(5A)-N(4A)-Ag	124.0(8)
N(4A)-C(5A)-C(6A)	126.2(12)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	119.6(12)
O(7A)-C(7A)-N(8A)	118.1(12)
O(7A)-C(7A)-C(6A)	127.8(13)
N(8A)-C(7A)-C(6A)	114.0(11)
N(1A)-N(8A)-C(3AA)	112.0(10)
N(1A)-N(8A)-C(7A)	126.8(10)
C(3AA)-N(8A)-C(7A)	121.1(11)
C(2B)-N(1B)-N(8B)	101.4(10)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	117.1(11)
C(3AB)-N(3B)-C(2B)	104.5(9)
C(3AB)-N(3B)-Pt	127.7(8)
C(2B)-N(3B)-Pt	127.7(8)
N(4B)-C(3AB)-N(3B)	128.5(11)
N(4B)-C(3AB)-N(8B)	125.4(11)
N(3B)-C(3AB)-N(8B)	106.1(11)
C(3AB)-N(4B)-C(5B)	111.9(11)
C(3AB)-N(4B)-Ag	121.8(8)
C(5B)-N(4B)-Ag	125.8(10)
C(6B)-C(5B)-N(4B)	126.1(15)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	123.3(13)
O(7B)-C(7B)-C(6B)	132.0(14)
O(7B)-C(7B)-N(8B)	118.9(14)



