

T

9/231

Prov. T
22/85

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



UNIVERSIDAD DE GRANADA
Facultad de Ciencias
Fecha 15-12-98
ENTRADA NUM. 5496

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
N.º Documento 613378661
N.º Copia 116255720

Departamento de Química Inorgánica

Diseño, estructura molecular y propiedades magnéticas de nuevos complejos polimetálicos con ligandos puente imidazolato, carboxilato y cianuro.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
02 DIC. 1998
COMISION DE DOCTORADO

Mustapha Ghazi

GRANADA, 1999.

*Diseño, Estructura Molecular y Propiedades Magnéticas
de Nuevos Complejos Polimetálicos con Ligandos Puente
Imidazolato, Carboxilato y Cianuro.*

por

Mustapha Ghazi

Memoria que presenta para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

Universidad de Granada, 1999.



Fdo. Mustapha Ghazi

Ldo. en Ciencias Químicas

LOS DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL.

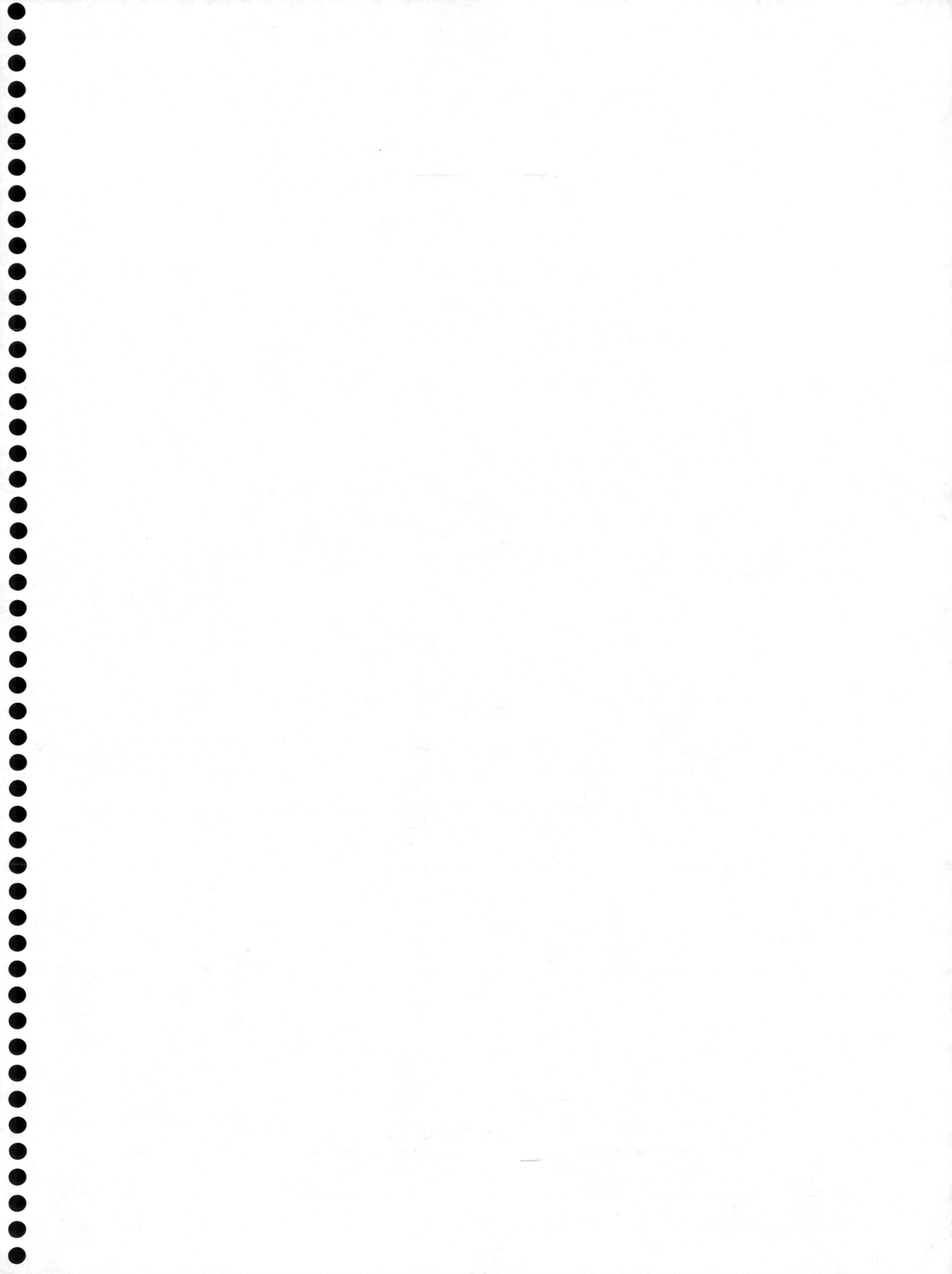


Fdo. Enrique Colacio Rodríguez
Profesor Titular del Departamento
de Química Inorgánica de la
Universidad de Granada.



Fdo. José Mª Moreno Sánchez
Profesor Titular del Departamento
de Química Inorgánica de la
Universidad de Granada.

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



Quiero expresar mi agradecimiento,

En primer lugar, al “Ministère de l’Enseignement Supérieur de la Formation des Cadres et de la Recherche Scientifique” (Royaume du Maroc), Convenio de Université Abdelmalek-Essadi (Tetuan)-Universidad de Granada, y finalmente al Ministerio Exterior-Agencia Española de Cooperación Internacional (cooperación con el mundo Árabe), por concederme una beca que me ha permitido llevar a buen puerto este trabajo.

A Enrique Colacio y José María Moreno, por toda su enseñanza y apoyo, sin los que no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

A Enrique por su calidad como investigador y su amor a la investigación y como persona, por su trato humano y ayuda en estos años que me ha dado siempre el ánimo de trabajar día y noche.

A José María, por su ayuda científica y paciencia al enseñarme manejar el dichoso ordenador y sacar esta Memoria lo mejor posible.

A los Directores del Departamento de Química Inorgánica, D. Antonio Navarrete y D. Antonio García, por firmarme tantos certificados y cartas de aceptación.

A los miembros del grupo: Josema, Pepe, Rafa y Pepe Suárez por ayudarme a resolver las dudas científicas y menos científicas, os echaré de menos a todos.

A todos los compañeros del Departamento, sobre todo a María Angustias (a quien le debo un especial respeto), por su ánimo y trato humano, que me han hecho sentir como en casa.

A todos los Maestros y Profesores de la Escuela “Alal Ben Abdallah”, Institutos “Mansor Eddahbi” y “Mohamadia”, Universidad “Abdel Malek Essadi” y finalmente de la Universidad de Granada.

A todas esa gente buena, Paqui, Maripi, Deyanira, Ana y Hanin-Mohamad y a mis amigos del pueblo “Alcazarquivir-Barrio Al Andaluz”: Mourad, Reduan, Azimane, Karim, Hassan, Chakib...



Capítulo 1.

1. INTRODUCCION.

1.1. Campos de Aplicación de los Complejos Polinucleares de los iones de los Metales de Transición	3
1.1.1. Estudios de canje magnético	3
1.1.2. Modelización de centros activos de metaloproteínas	4
1.1.2.1. Centros activos homonucleares	5
1.1.2.2. Centros activos heteronucleares	6
1.1.3. Nuevos materiales	6
1.1.3.1. Imanes moleculares	7
1.1.3.2. Materiales duales	11
1.2. Diseño y Síntesis de Complejos Polinucleares de los Iones de los Metales de Transición	14
1.3. Complejos Polinucleares con Imidazolato Puente	15
1.3.1. Implicaciones biológicas	15
1.3.1.1. Diseño de sistemas modelo	16
1.3.2. Implicaciones en Química Supramolecular	21
1.4. Complejos Polinucleares con Puentes Carboxilato	27
1.5. Complejos Moleculares Bimetálicos con Cianuro Puente	29
1.6. Bibliografía	36

Capítulo 2.

2. COMPLEJOS MONO- Y BIMETÁLICOS CON GRUPOS IMIDAZOLATO PUENTE.

2.1. Síntesis de los Ligandos	47
2.2. Complejos Trinucleares	49
2.2.1. Síntesis de los complejos precursores	49
2.2.2. Síntesis de los complejos trinucleares	51
2.3. Resultados y Discusión	53
2.3.1. Complejos precursores y homopolinucleares con HL ¹ , HL ²	53
2.3.2. Complejos trinucleares con HL ¹	55
2.3.3. Complejos trinucleares con HL ²	63
2.3. Hacia la Obtención de Complejos Heteronucleares de Mayor Dimensionalidad	71

2.4. Bibliografía	79
--------------------------------	----

Capítulo 3.

3. COMPLEJOS HOMOPOLINUCLEARES CON LIGANDOS DE BASES DE SCHIFF TRIDENTADOS CONTENIENDO UN GRUPO CARBOXILATO.

3.1. Complejos Polinucleares de Cobre(II) con Puentes Carboxilato en Conformación <i>sin-anti</i>	83
3.1.1. Síntesis de los complejos	85
3.1.2. Resultados y discusión	87
3.2 Complejos Polinucleares en Cadenas con Puentes Carboxilatos en Conformación <i>anti-anti</i>	110
3.2.1. Síntesis de los complejos	110
3.2.2. Resultados y discusión	111
3.3. Bibliografía	120

Capítulo 4.

4. COMPLEJOS METÁLICOS POLINUCLEARES CON PUENTES CIANURO.

4.1. Síntesis de los Complejos	128
4.2. Resultados y Discusión	130
4.2.1. $\{K[Cu(cyclam)Fe(CN)_6]\}_n \cdot 4H_2O$	130
4.2.2. $\{[Cu(^1L)Fe(CN)_6Cu(^1L)Fe(CN)_6] \cdot 6.5H_2O\}_n$	134
4.2.3. $\{[Fe(cyclam)][Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O\}_n$ y $\{[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O\}_n$	138
4.2.4. $\{[Ni(CTH)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 24H_2O\}_n$	153
4.2.5. $\{[Zn(cyclam)Fe(CN)_6Zn(cyclam)][Zn(cyclam)Fe(CN)_6] \cdot 12H_2O \cdot EtOH\}_n$	156

Capítulo 5.

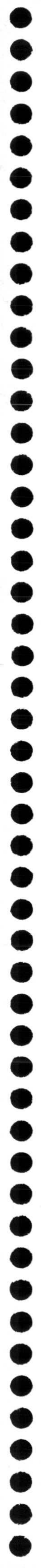
CONCLUSIONES	165
---------------------------	-----

APÉNDICES.

A. Datos Cristalográficos Capítulo 1	173
B. Datos Cristalográficos Capítulo 2	230
C. Datos Cristalográficos Capítulo 3	267
D. Parte Experimental	298

Capítulo 1.

Introducción.



1.1. Campos de Aplicación de los Complejos Polinucleares de los Iones de los Metales de Transición.

Uno de los campos de investigación que ha experimentado mayor auge y despertado mayor interés en las dos últimas décadas ha sido el relativo al diseño y estudio de complejos polinucleares de los metales de transición, con objeto fundamentalmente de: (i) conocer los factores que gobiernan la interacción de canje magnético entre los centros metálicos a través de ligandos puente, (ii) intentar reproducir lo que la naturaleza hace, modelizando, para ello, los centros biológicamente activos de algunas metaloenzimas, (iii) diseñar nuevos materiales moleculares, con propiedades o asociación de propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, etc, con aplicaciones tecnológicas potenciales en el campo de la electrónica molecular. Estos objetivos muestran claramente la naturaleza interdisciplinar de este campo de investigación y explican el creciente interés por el mismo entre disciplinas tan dispares como la Química Supramolecular, la Química Teórica y la Física, la Ciencia de Materiales, la Biología y la Bioquímica, la Química Inorgánica, etc.

1.1.1. Estudios de canje magnético.

En los estudios que se han llevado a cabo sobre complejos polinucleares de los metales de transición se ha hecho énfasis especial en las propiedades magnéticas [1-10], ya que la interacción de canje entre los centros metálicos generalmente origina propiedades magnéticas muy diferentes de aquéllas que presentan los iones individuales. Hay que indicar que, en general, el estudio de compuestos heteronucleares es más complejo e informativo que el de complejos homonucleares, pues los primeros pueden presentar disposiciones de orbitales magnéticos poco frecuentes, dando lugar a nuevos caminos de canje entre los iones metálicos. De hecho, la investigación, durante los últimos años, de las propiedades magnéticas de complejos heteropolimetálicos [3,8-10] ha permitido, por una parte, la obtención de nuevos sistemas con comportamientos magnéticos desconocidos hasta ese momento y de potencial importancia práctica y, por otra, introducir algunos nuevos e importantes conceptos tales como (a) la importancia de la simetría de los orbitales

de cada uno de los centros magnéticos, **(b)** la ortogonalidad estricta de los orbitales magnéticos que favorece la estabilización del estado de espín más alto, **(c)** la estructura irregular de espín que da lugar a sistemas moleculares de alto espín en el estado fundamental, a pesar de la interacción antiferromagnética entre iones vecinos, **(d)** el ferrimagnetismo monodimensional y **(e)** el diseño de ferri- y ferroimanes moleculares.

La introducción de estos nuevos conceptos ha permitido un avance en la comprensión de algunos de los factores fundamentales de los que dependen las interacciones magnéticas y, por consiguiente, en la interpretación de los datos experimentales. Pero además, y quizás esto sea lo más importante, sirven de base para la concepción de nuevos experimentos enfocados hacia el diseño y síntesis de sistemas magnéticos más complicados que, bien ofrezcan la oportunidad de probar los modelos teóricos existentes o bien, que por ser nuevos, propicien el desarrollo de nuevos modelos.

1.1.2. Modelización de centros activos de metaloproteínas.

Hay que señalar en este sentido que la naturaleza diseña y utiliza sistemas polimetálicos en los centros activos de determinadas metaloenzimas [11-14] con objeto de realizar complicados procesos biológicos para los cuales los sistemas con un único metal no son eficaces. La naturaleza ha seleccionado estos sistemas elaborados para que

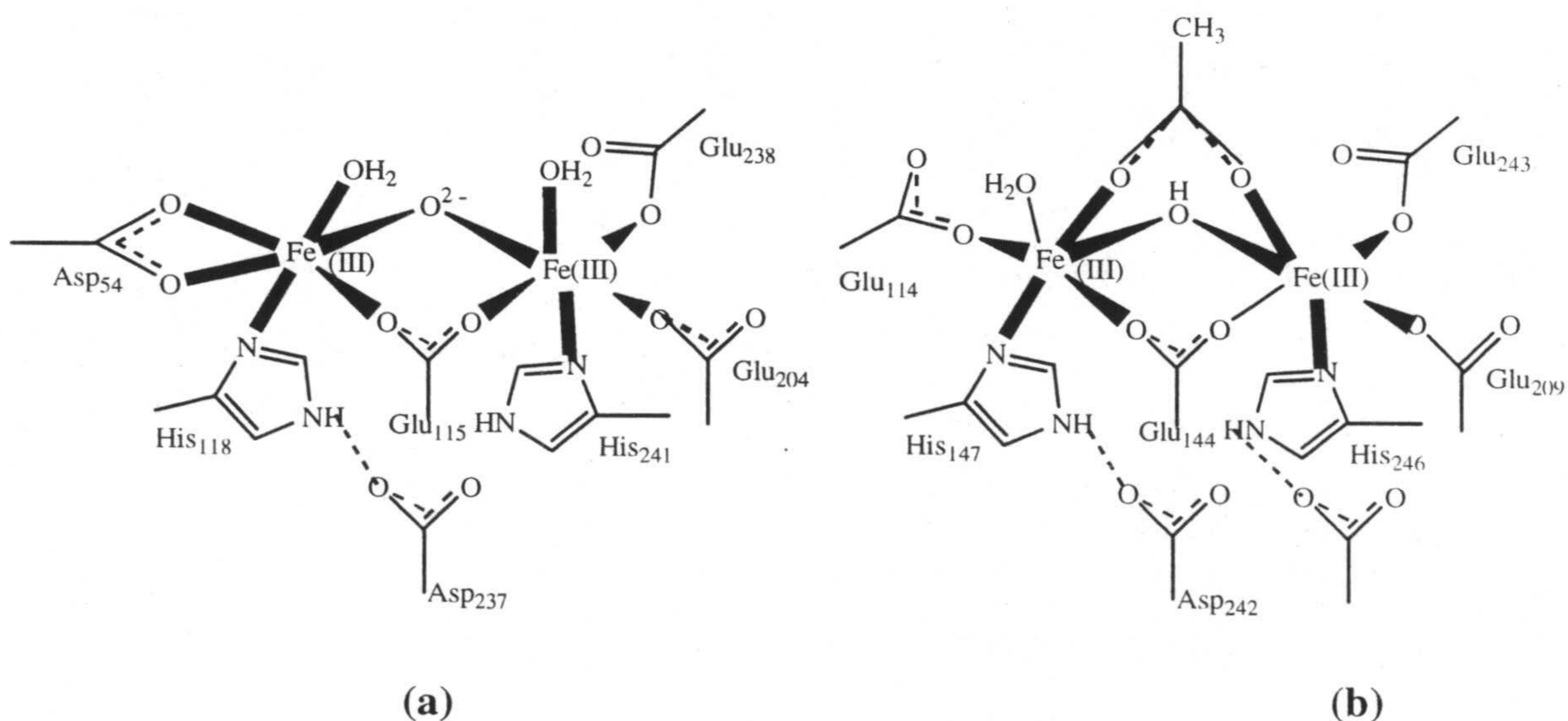


Figura 1.1. Representación esquemática del cluster diférrico de (a) ribonucleótido reductasa R₂, y (b) de metano monooxigenasa hidroxilasa.

intervengan en reacciones redox, en fijación de oxígeno, en transformaciones químicas de substratos, como portadores de electrones, etc. Los centros activos pueden ser homonucleares o heteronucleares.

1.1.2.1. Centros activos homonucleares.

Como ejemplos de los primeros se podrían mencionar: (i) el centro activo Fe(III)-Fe(III) en la hemeritina, metano monooxigenasa y ribonucleótido reductasa [15] (figura 1.1). La primera está encargada del transporte y almacenamiento de oxígeno en ciertos invertebrados marinos, la segunda de la conversión del metano a metanol a temperatura y presión ambiente en las bacterias metanotróficas, mientras que la tercera cataliza la reducción de ribonucleótidos a desoxiribonucleótidos; (ii) el centro activo de la ascorbato oxidasa o laccasa [16] (figura 1.2), encargadas de la reducción del O_2 a agua con la consiguiente oxidación de ascorbato, polifenoles y aminas aromáticas, que contienen una unidad trinuclear triangular de átomos de cobre; (iii) el centro activo del fotosistema II (PS II) [17], encargado de facilitar la oxidación de agua a O_2 , que contiene tres iones Mn(IV) y un ión Mn(III) [18] (figura 1.3), o finalmente, (iv) el centro activo formado por dos iones

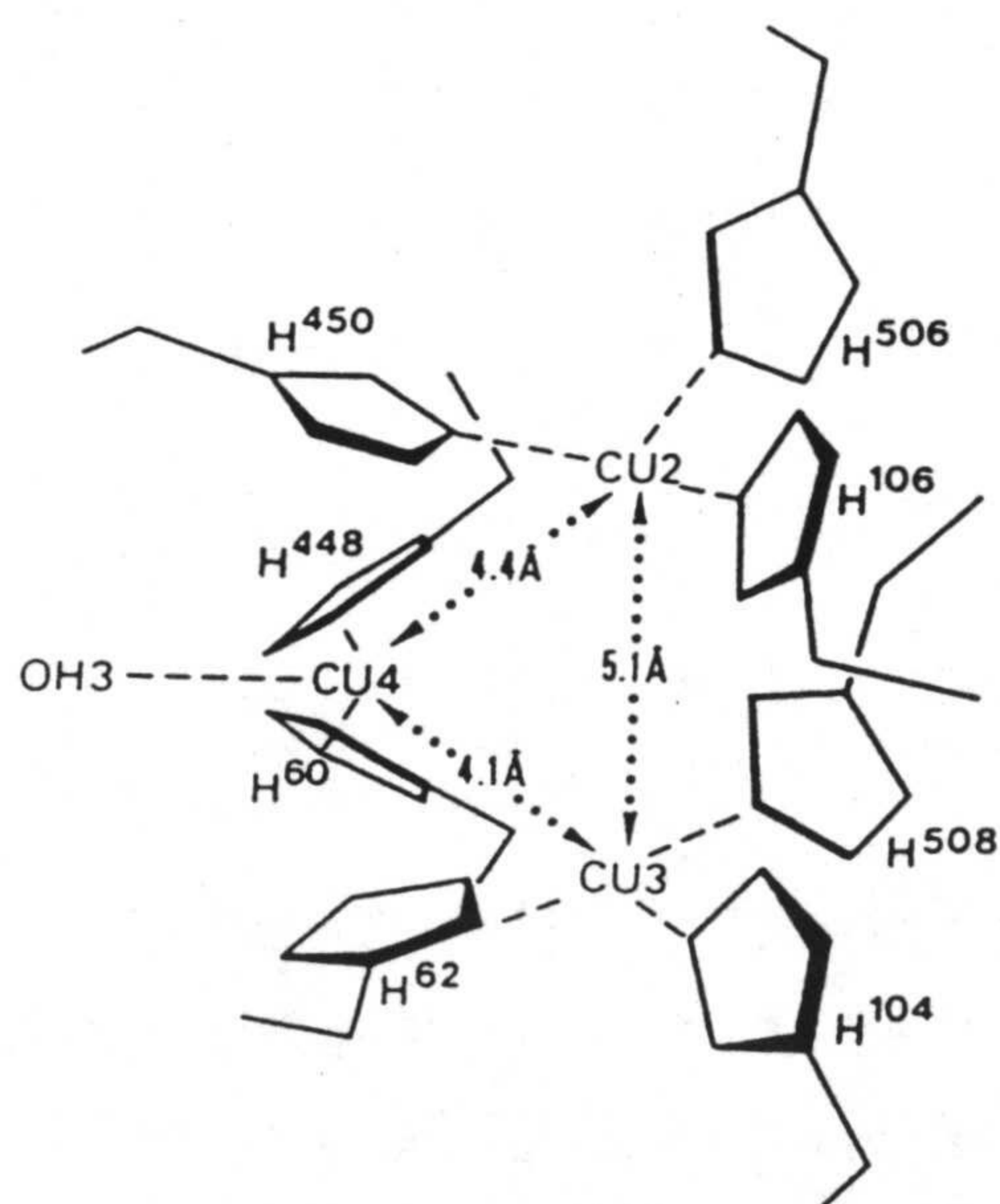


Figura 1.2. Esquema de la forma reducida del centro activo de la ascorbato oxidasa o laccasa. Las distancias cobre-cobre que se incluyen son el valor medio entre las dos subunidades.

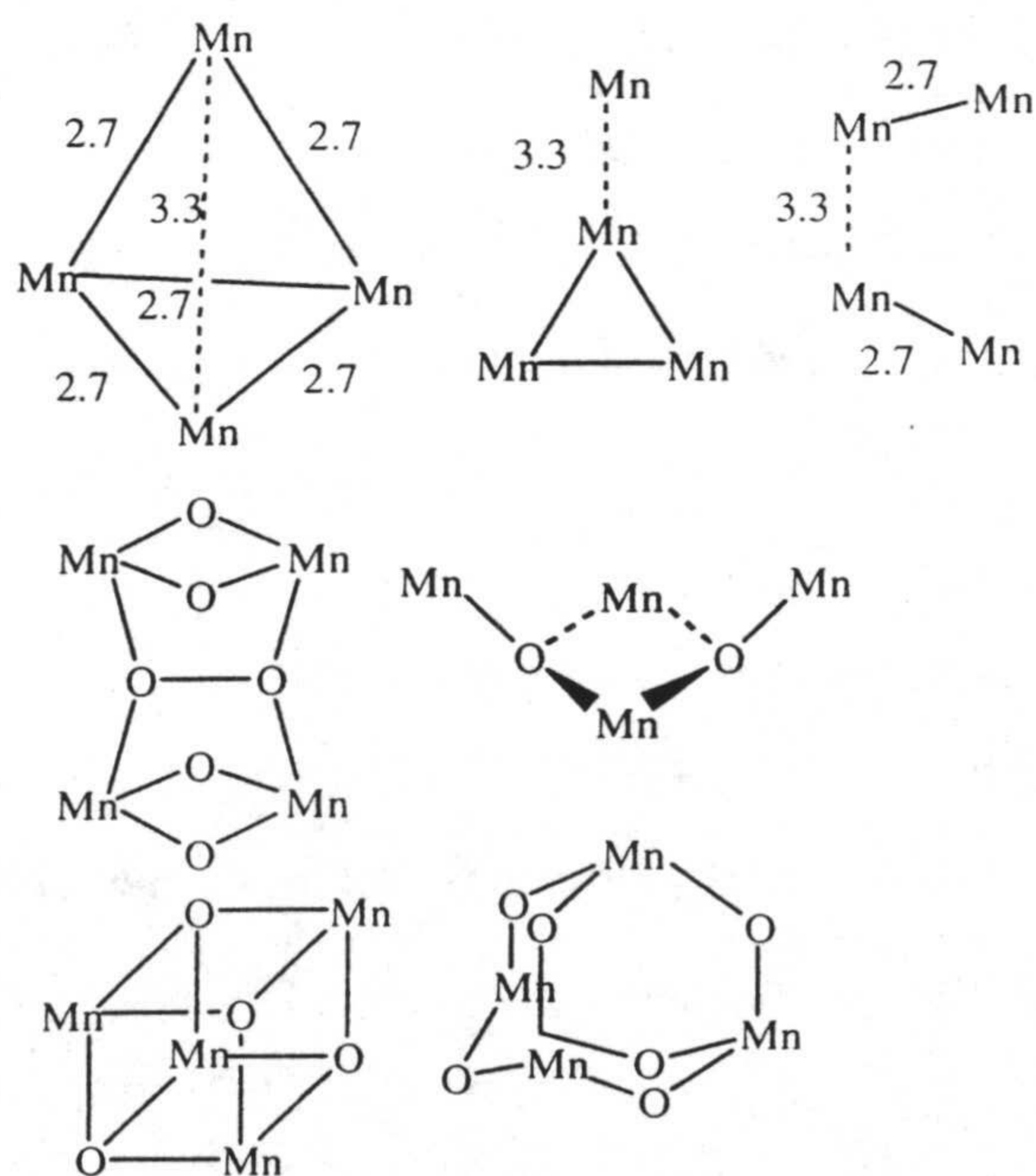


Figura 1.3. Estructura propuesta para el sitio activo del fotosistema II (PS II).

cobre en la hemocianina y la tirosinasa [19-21] (figura 1.4), en donde la primera transporta el oxígeno y la segunda hidroxila fenoles a catecoles en posición *orto* en moluscos y artrópodos.

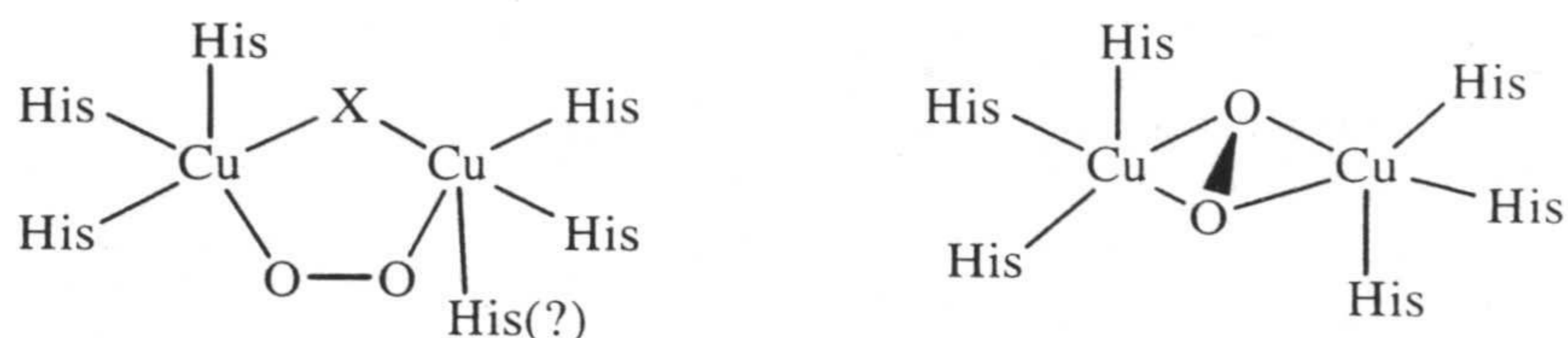


Figura 1.4. Representación esquemática de la estructura propuesta del sitio activo de la hemocianina.

1.1.2.2. Centros activos heteronucleares.

Entre las proteínas con centros activos heteronucleares, cabe destacar el centro activo Cu(II)-Zn(II) [22] en la superóxido dismutasa, encargada de la dismutación del anión superóxido, o los centros activos Fe-Zn y Mn-Zn [23-25], de la fosfatasa púrpura ácida de las plantas y de la fosfatasa humana, respectivamente, o el centro activo Cu(II)-Fe(III) [26] en la citocromo c oxidasa, una de las proteínas de la cadena de transporte electrónico en la mayoría de los seres vivos. Aparte de su relevancia biológica, los clusters metálicos que conforman los centros activos de las metaloenzimas, así como los modelos químicos que se han obtenido de los mismos, proporcionan buenas oportunidades para estudiar, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, los procesos electrónicos fundamentales en los complejos metálicos polinucleares, tales como el canje magnético y la transferencia electrónica [7-11].

1.1.3. Nuevos materiales.

En lo referente al campo de los nuevos materiales, los complejos polinucleares de metales de transición intervienen de una forma determinante en el diseño y preparación de imanes moleculares [28], compuestos que presentan magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica, y materiales duales, compuestos con asociación de dos propiedades físicas: magnéticas y ópticas o magnéticas y eléctricas, entre otras [29-31].

1.1.3.1. Imanes moleculares.

Los primeros imanes moleculares con complejos de metales de transición se describieron en 1986 y consistían en cadenas ferrimagnéticas Cu(II)-Mn(II) (figura 1.5) con ligandos bis(oxamato) y oxamido puente [8].

A pesar de su baja dimensionalidad estos materiales presentan magnetización espontánea a bajas temperaturas como consecuencia de las interacciones de tipo ferromagnético entre cadenas vecinas. Con este tipo de ligandos puente se han preparado cadenas bimetalicas con otros pares de iones metálicos Cu(II)-M(II) (M= Fe(II), Ni(II) y Co(II)), compuestos Cu(II)-Mn(II) bidimensionales y Cu(II)-Mn(II)-radical tridimensionales (figura 1.6) [32], en este último caso con tres centros portadores de espín. A pesar de que la temperatura crítica aumenta a medida que lo hace la dimensionalidad, la temperatura de transición del ordenamiento magnético tridimensional más alta que se ha conseguido, con la

consiguiente aparición de magnetización espontánea, es de 30 K [33]. En 1990, Okawa y *col.* [34] describieron el primer ejemplo de una serie muy interesante de complejos bimetalicos con ligandos puente oxalato [28-b,35] y ditioalato [36], de naturaleza bidimensional [37] y fórmula $[M'M(ox)_3]^-$ (M= Fe(III) y Cr(III); M'= Mn(II), Fe(II),Co(II),Ni(II) y Cu(II)) (figura 1.7). Estos compuestos presentan orden magnético tridimensional en el intervalo de temperatura 5- 44 K. Cuando M= Cr(III) la interacción entre los iones metálicos es de tipo ferromagnético y los compuestos se denominan ferro-

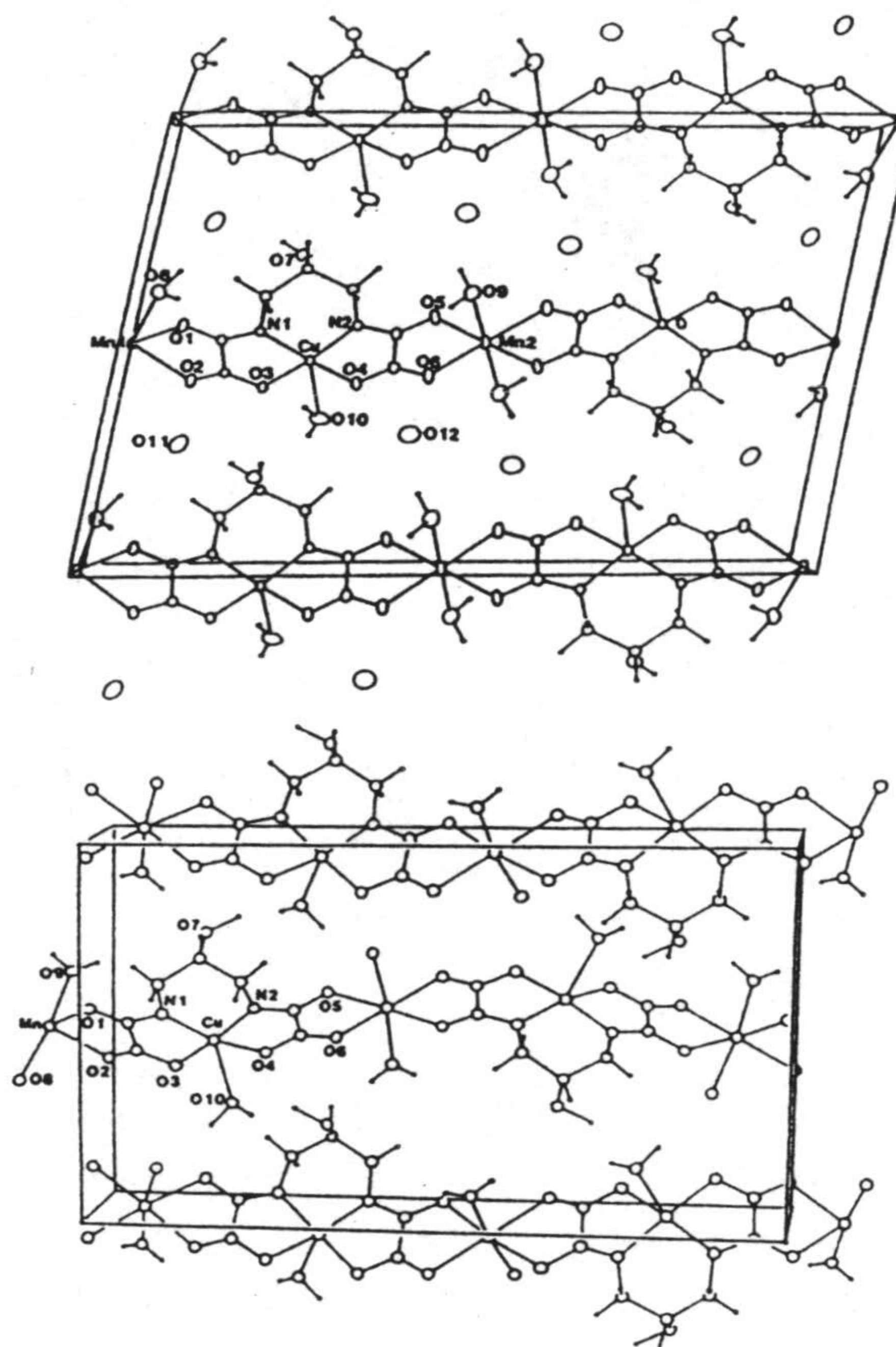


Figura 1. 5. Estructura de la cadena ferrimagnética $MnCu(pbaOH)(H_2O)_3$.

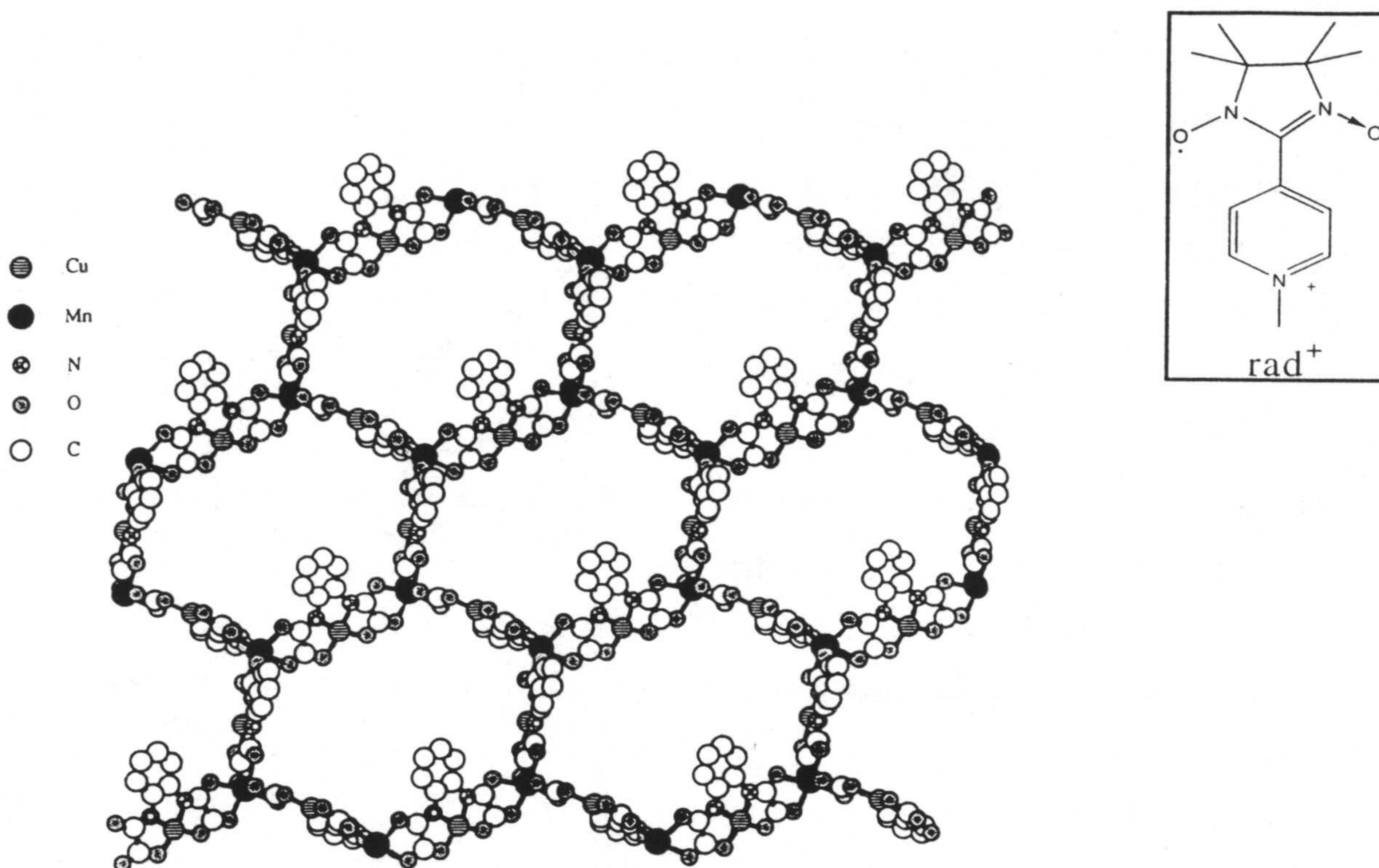


Figura 1.6. vista en perspectiva de la estructura en capa de $(rad)_2Mn_2[Cu(opba)]_3(DMSO)_2 \cdot 2H_2O$ ($rad^+ = 2-(1\text{-metilpiridinium-4-il})-4,4,5,5\text{-tetrametilimidazoline-1-oxil-3-oxido}$).

imanes, mientras que cuando $M=Fe(III)$ la interacción es de tipo antiferromagnético, y los compuestos se denominan ferri-imanes. Estos últimos sistemas son los que presentan temperaturas críticas (T_c) más altas en la serie, observándose asimismo compuestos antiferromagnéticos con canting [37].

En 1992, Lloret y *col.* dieron a conocer los primeros resultados obtenidos para cadenas ferromagnéticas $Mn(III)\text{-}Cu(II)$ con ligandos puente bis(oximato)[38,39]. El compuesto $[MnCu(dmgs)_2(H_2O)_2(CH_3CO_2)]$ ($dmgs = \text{dimetilgloxima}$) (figura 1.8) presenta un máximo en su curva $\chi_M T$ en función de la temperatura debido al ordenamiento antiferromagnético de las cadenas ferromagnéticas.

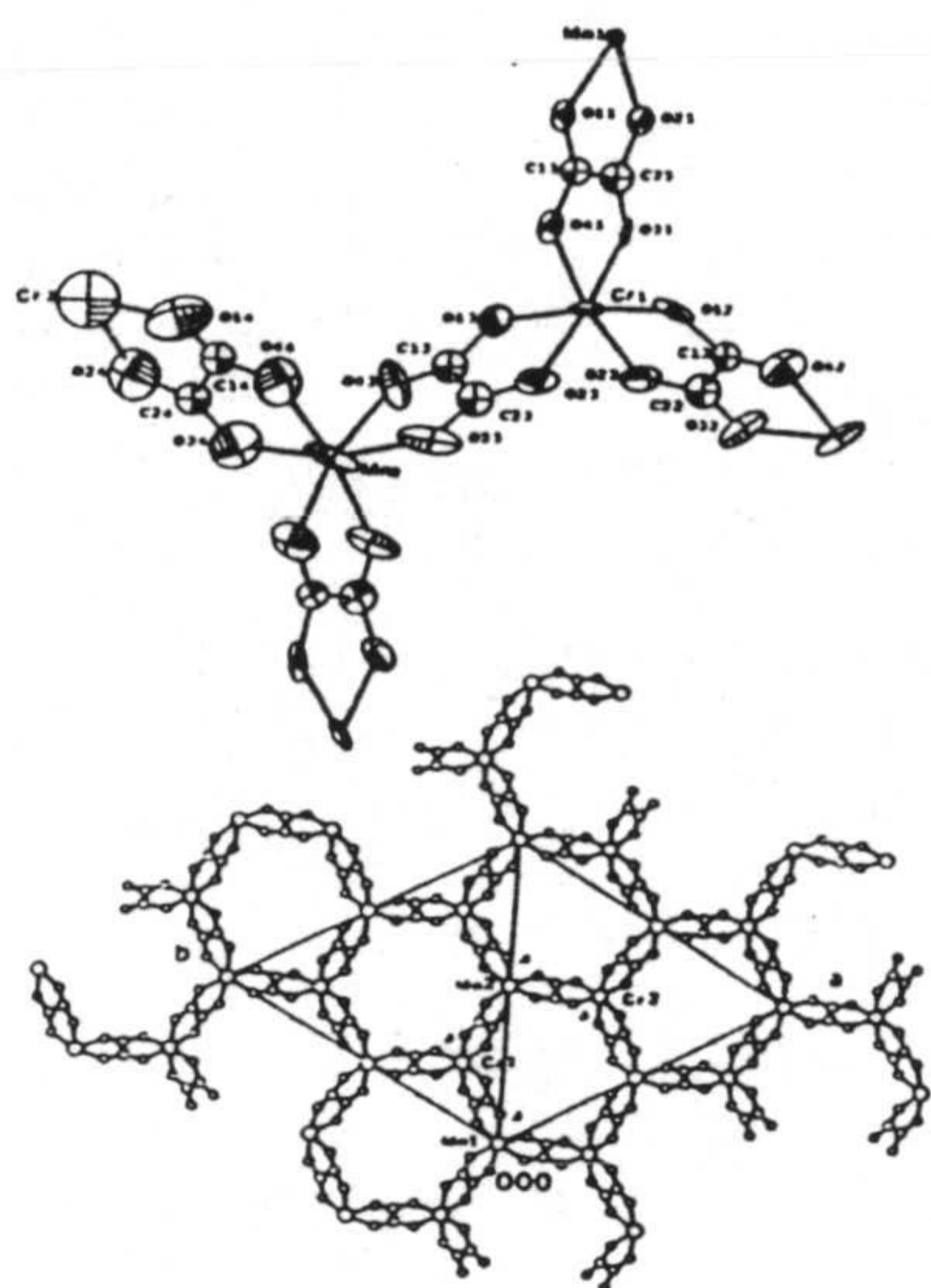


Figura 1.7. Vista en perspectiva de la estructura aniónica $([\text{MnCr}(\text{ox})_3]^-)$ en la red bidimensional del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{MnCr}(\text{ox})_3]$.

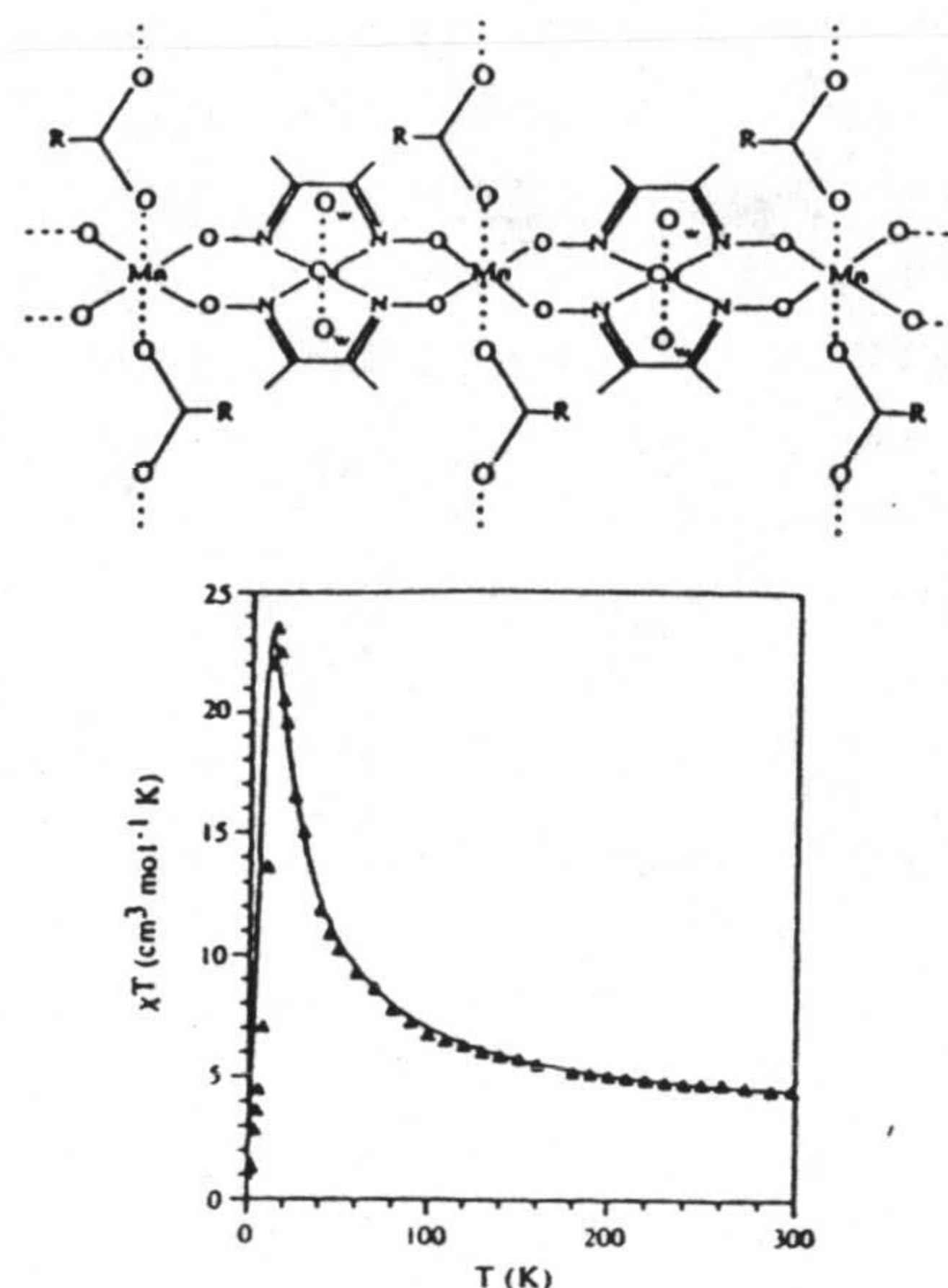


Figura 1.8. Representación esquemática de la cadena $[\text{MnCu}(\text{dmog})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]$, y la curva χT vs T .

Las interacciones antiferromagnéticas entre cadenas pueden superarse mediante un campo de 4500 G por lo que el compuesto puede considerarse como metamagnético. Cuando se utiliza chd (1,2-ciclohexanodioxima) en lugar de dmog, las cadenas del compuesto interactúan en la red cristalina en forma ferromagnética de modo que el compuesto presenta un ordenamiento ferromagnético a $T_c = 9$ K. La cadena análoga Fe(III)-Cu(II) [39] es de tipo ferrimagnético y se ordena de forma antiferromagnética a 7.5 K.

En este área los mejores resultados se han obtenido para compuestos bimetálicos con puente cianuro de la familia del azul de Prusia, de fórmula general $A_k[\text{B}(\text{CN})_6]_f \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [40] (figura 1.9), donde A es un ión de alto espín y B de bajo espín, los cuales presentan estructuras tridimensionales. Los primeros estudios magnéticos de la familia del azul de Prusia fueron publicados por Bozorth [41] y col. en

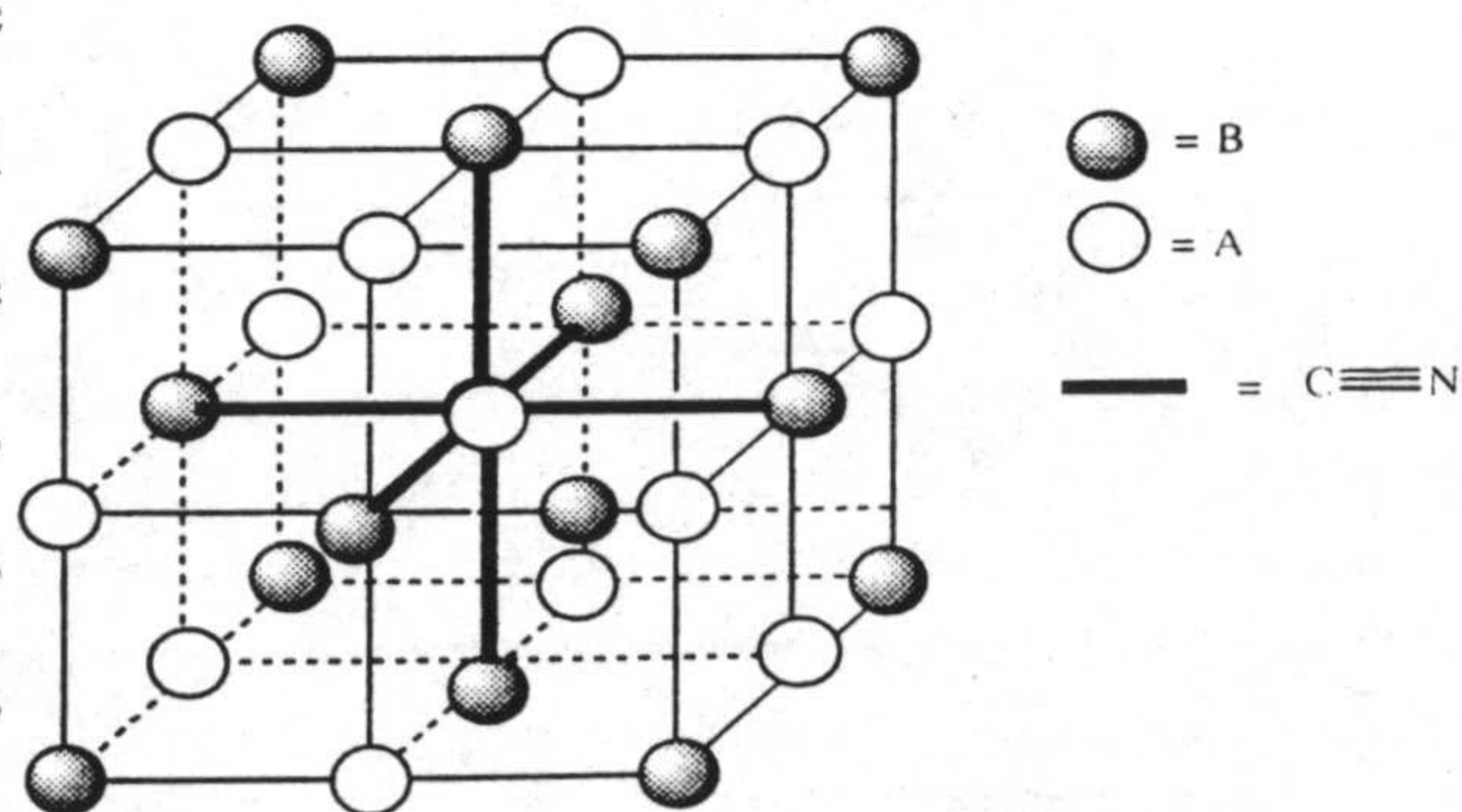


Figura 1.9. Estructura FCC del análogo del azul de Prusia.

1956, encontrando temperaturas de ordenamiento magnético de hasta 50 K.

Posteriormente, al comienzo de los años ochenta, Klenze [42] y *col.* y Babel y *col.* [43] caracterizaron varias fases con temperaturas de ordenamiento magnético de hasta 90 K. Más recientemente, los grupos de Verdaguer [28e,44] y Girolami [45], respectivamente, iniciaron un estudio sistemático de los compuestos de la familia del azul de Prusia, encontrando temperaturas críticas más altas (tabla 1.1). En concreto Verdaguer y *col.* prepararon el compuesto $V^{II}_{0.4}V^{III}_{0.6} [Cr(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$, el cual se ordena ferromagnéticamente a 315 K, por encima de la temperatura ambiente [44-a]. Hay que señalar que los compuestos que presentan unas mayores temperaturas críticas son ferrimanes (figura 1.10).

Tabla 1.1. Propiedades magnéticas de cianuros de metales de transición.

Compuesto	Comportamiento magnético	T _c (K)
$V[Cr(CN)_6]_{0.86} \cdot 2.8H_2O$	Ferrimagnético	315
$[Cr_5(CN)_{12}] \cdot 10H_2O$	Ferrimagnético	240
$(Et_4N)_{0.5}Mn_{1.25}[V(CN)_5] \cdot 2H_2O$	Ferrimagnético	230
$Cs_{0.75}[Cr_{2.125}(CN)_6] \cdot 5H_2O$	Ferrimagnético	190
$Cs_2Mn[V(CN)_6]$	Ferrimagnético	125
$CsNiCr(CN)_6 \cdot 2H_2O$	Ferromagnético	90
$CsMnCr(CN)_6$	Ferrimagnético	90
$(NMe_4)(MnCr(CN)_6)$	Ferrimagnético	59
$Mn(Mn(CN)_6)$	Ferrimagnético	487
$CsMn[Mn(CN)_6] \cdot 0.5 H_2O$	Ferrimagnético	41
$(NMe_4)Mn_2(CN)_6$	Ferrimagnético	285
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$	Ferrimagnético	236
$Co_3[Fe(CN)_6]_2$	Ferrimagnético	14
$Cr_2[Ni_2(CN)_4]_3$	Ferrimagnético	124

Es importante recordar que la química molecular es, fundamentalmente, de dimensión cero y esto es lo que le confiere su solubilidad. A medida que la dimensionalidad aumenta el carácter molecular tiende a disminuir. Es por esta razón por la que, desde hace años, existe una controversia acerca de si estos compuestos son moleculares o son más parecidos a los óxidos ferrimagnéticos, de carácter iónico. Debido a que los imanes moleculares de análogos del azul de Prusia se preparan a temperatura ambiente y en disolución, hoy día se considera que retienen algún carácter

molecular. Recientemente, se han preparado especies bimetalicas con puentes cianuro genuinamente moleculares. Dichos compuestos serán objeto de un capítulo de esta Memoria.

Hay que hacer notar que el campo de los imanes moleculares no está sólo limitado a compuestos bimetalicos, sino también a compuestos que contienen iones metálicos y radicales orgánicos [46]. Así se han logrado preparar varios compuestos de este tipo, con estructuras mono-, bi- y tridimensionales, que presentan magnetización espontánea con temperaturas críticas que aumentan a medida que lo hace la dimensionalidad. En particular uno de estos compuestos, descrito por Miller [47] y basado en el aceptor electrónico TCNE (tetracianoetileno), se comporta como un imán molecular a temperatura ambiente.

En este punto hay que señalar que el fin último de los estudios que se llevan a cabo en el campo de los imanes moleculares no es sintetizar compuestos para reemplazar a los imanes ya existentes, sino concebir nuevos sistemas que puedan presentar nuevas propiedades.

1.1.3.2. Materiales Duales.

En conexión con el apartado anterior, los sistemas moleculares en los que se

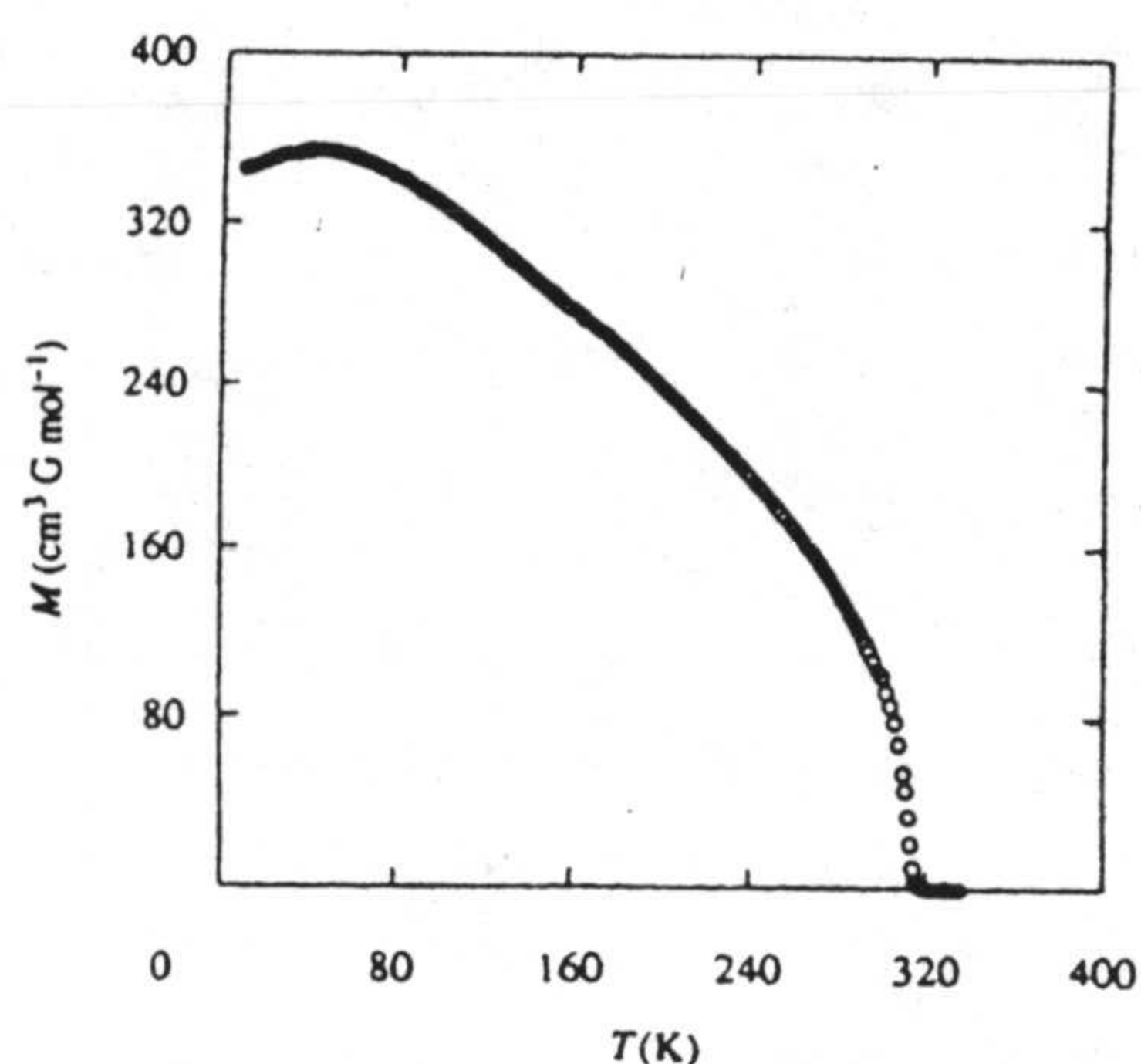


Figura 1.10. La curva de magnetización en función de la temperatura del compuesto $V_{0.4}^{II}V_{0.6}^{III}[Cr(CN)_6]_{0.86}\cdot 3H_2O$ a un campo externo $H= 10\text{ G}$ ($T_{\text{crítica}}= 315\text{ K}$).

combinen dos o más propiedades físicas (magnéticas-ópticas, superconductividad y magnetismo, etc), "materiales duales", suponen actualmente un nuevo e interesante reto para los investigadores que trabajan en este campo. La síntesis de materiales duales supone un desafío para el químico sintético pues se requieren métodos específicos para su preparación, los cuales dependen de la naturaleza de los materiales moleculares a obtener y de las diferentes propiedades físicas que vayan a presentar. Uno de los métodos que se pueden utilizar para obtener materiales moleculares

en los que coexistan propiedades magnéticas y conductoras consiste en la preparación de sales conductoras y superconductoras de cationes radicales de donadores orgánicos, tales como el tetratrafalvaleno (TTF) y sus derivados, con aniones magnéticos inorgánicos, que pueden ser complejos metálicos discretos o clusters. Entre los primeros hay que señalar el reciente descubrimiento del primer superconductor magnético formado por capas orgánicas de bis(etilenditio)tetratrafalvaleno alternadas con capas de complejo paramagnético tris(oxalato)hierro(III) e iones de metales alcalinos

[30]. Entre los segundos hay que destacar los trabajos del grupo de Coronado que, entre otros, han preparado materiales híbridos en los que los aniones inorgánicos son polioxometalatos que contienen o no clusters metálicos (figura 1.11) [48] o bien complejos bimetalicos con grupos oxalato puente e interacciones magnéticas (figura 1.12) [49].

En estos últimos los cationes radicales orgánicos se pueden organizar de modo que hay un importante solapamiento intermolecular, dando lugar a conducción, mientras que los momentos magnéticos se

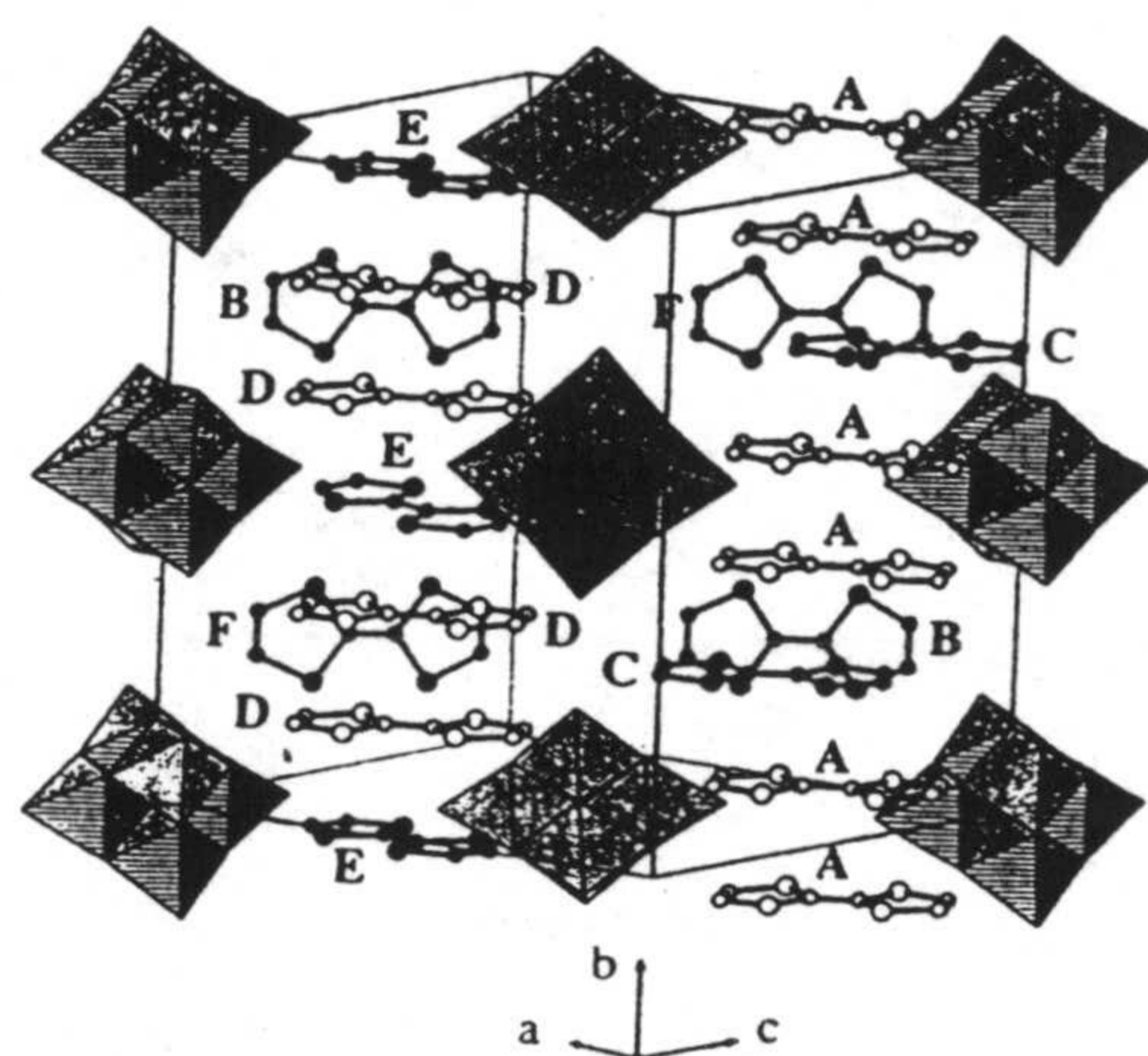


Figura 1.11. Estructura del híbrido $[TTF]_4[W_6O_{19}] \cdot 0.5(MeCN)$, indicando los seis tipos diferentes de TTF (A-F).

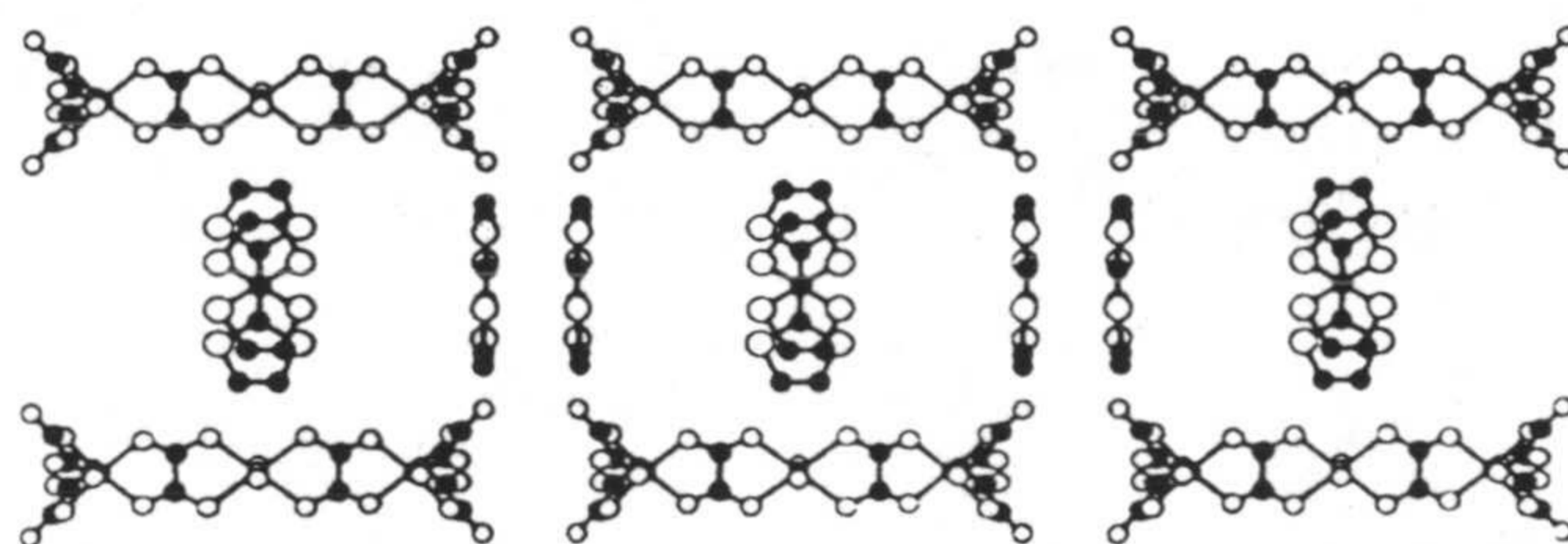


Figura 1.12. Estructura de la sal $(TTF)_4\{Mn(H_2O)_2[Cr(ox)_3]_2\} \cdot 14H_2O$.

encuentran localizados sobre los aniones metálicos complejos. El interés por este tipo de sistemas radica principalmente en la posibilidad de obtener imanes moleculares conductores mediante canje indirecto entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos localizados. Por otra parte, si el canje indirecto es muy pequeño, como normalmente ocurre, coexisten en el mismo material el ferromagnetismo y superconductividad, lo cual es un tema de gran interés y actualidad. Este mismo grupo ha descrito recientemente otros materiales híbridos dador-aceptor, en los que, en lugar de dadores orgánicos planos derivados del TTF, han utilizado decametilferroceno, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ [50] (figuras 1.13 y 1.14). Este complejo organometálico tiene gran relevancia en el campo del magnetismo molecular, ya que se usó en la síntesis de la sal de transferencia electrónica $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^+][\text{TCNE}]$, el primer imán molecular [51].

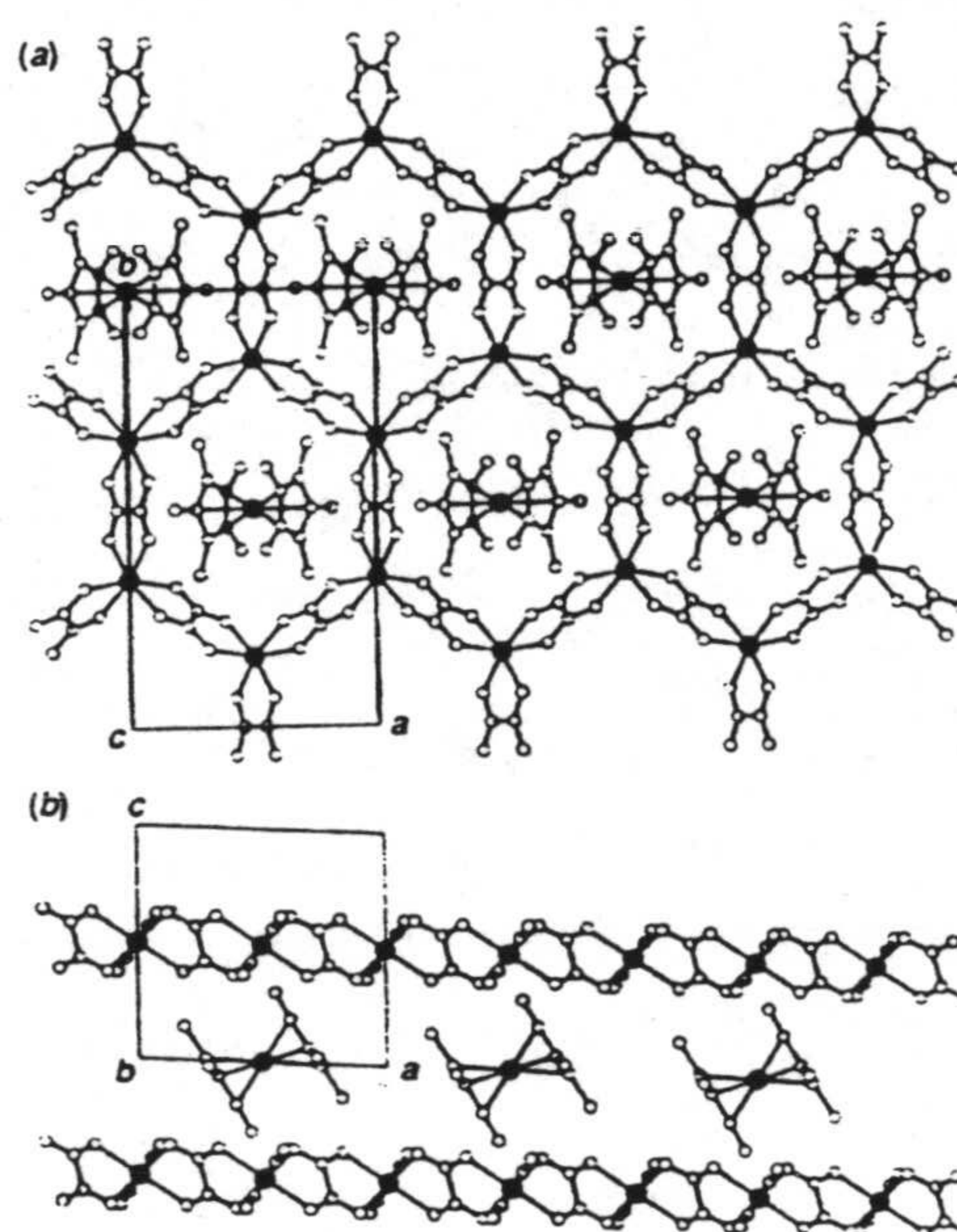


Figura 1.13. Estructura del $[\text{FeCp}^*]_2[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ox})_3]$.

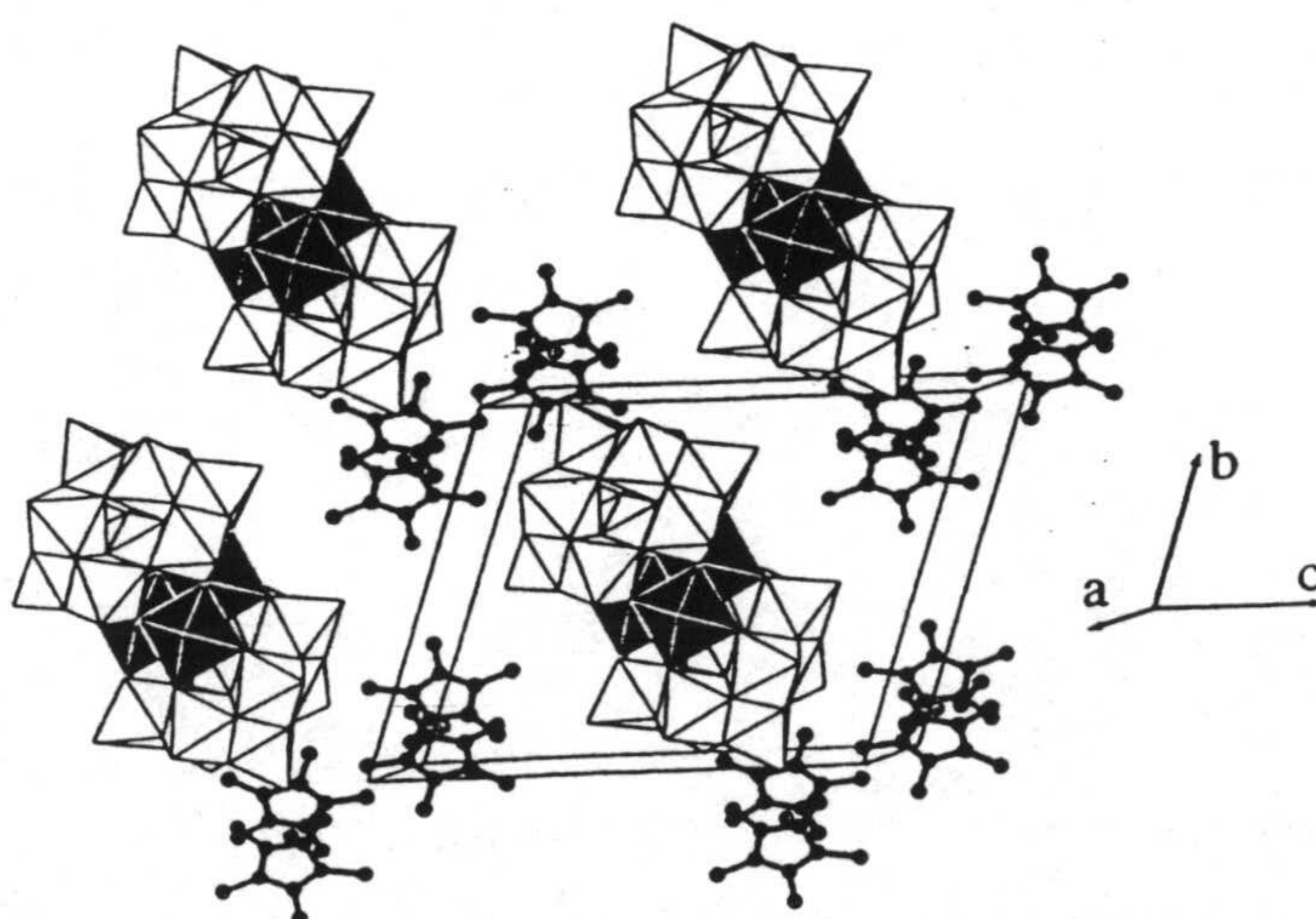


Figura 1.14. Representación esquemática de la estructura de la sal $\text{K}_8[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}^*_2]_2[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$.

1.2. Diseño y Síntesis de Complejos Polinucleares de los Iones de los Metales de Transición.

Una vez que se conocen las áreas de investigación en las que los complejos polinucleares de los metales de transición tienen una implicación más directa, hay que abordar el diseño y síntesis de este tipo de sistemas, sobre todo de los complejos heteronucleares que, como hemos visto, juegan un papel mucho más importante que los homonucleares.

La mejor estrategia, y la que se sigue comúnmente para la preparación de complejos heteronucleares, es la que utiliza complejos metálicos como

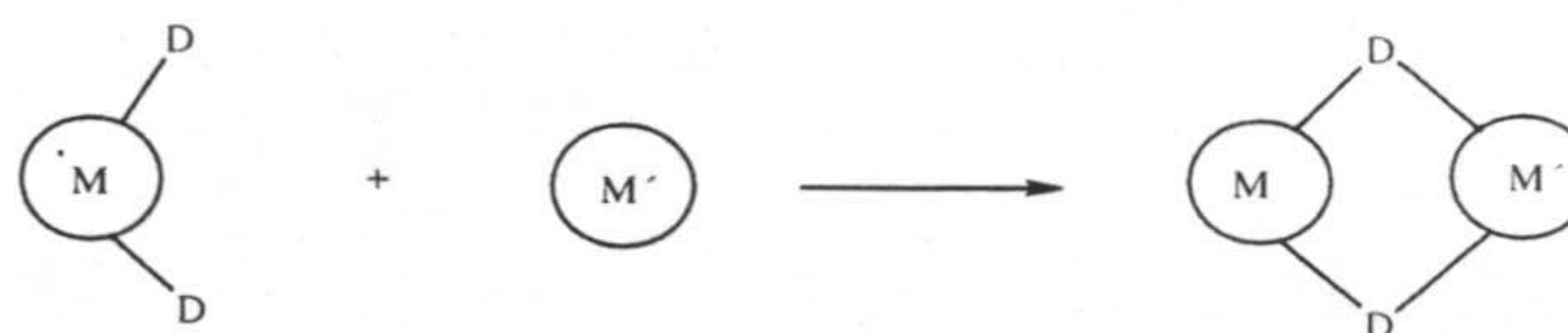


Figura 1.15.

ligandos. Dicha estrategia consiste en el uso de un ligando que permita acomodar un primer ion metálico, generalmente Cu(II), dando lugar a un complejo mononuclear que tiene átomos dadores, los cuales en una segunda reacción pueden coordinarse a un segundo ion metálico, libre o formando parte de un complejo, con posiciones de coordinación vacantes (figura 1.15).

Siguiendo este método sintético racional se han obtenido una gran variedad de complejos heteronucleares que van desde entidades moleculares discretas hasta estructuras tridimensionales.

Hay que señalar en este punto que uno de los temas de mayor interés en Química Inorgánica es la búsqueda de estos "ladrillos" para diseñar "edificios complejos" con propiedades electrónicas o catalíticas deseadas; principalmente

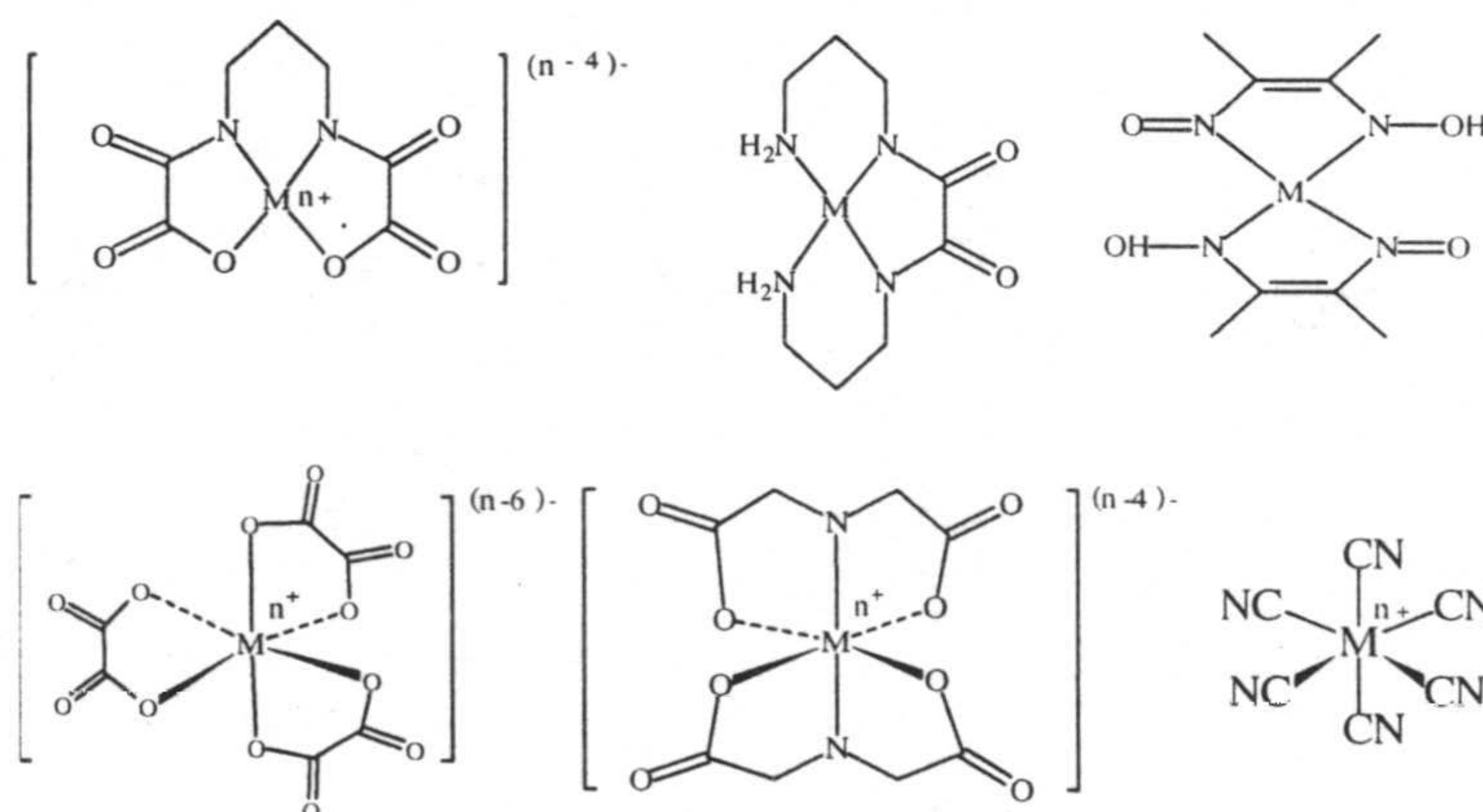


Figura 1.16. Algunos ligandos paramagnéticos utilizados frecuentemente para la preparación de los complejos heteropolimetálicos.

imanes moleculares y materiales inorgánicos con cavidades internas y canales, que mimeticen a las zeolitas [52]. Algunos ejemplos típicos de ligandos paramagnéticos, que pueden ser utilizados como ladrillos en la construcción de edificios heteropolimetálicos se indican en la figura 1.16.

Todos ellos han sido ampliamente investigados en los últimos años en el diseño de imanes moleculares [8]. Aunque la mayor parte de estos precursores actúan como agentes quelato frente al segundo ión metálico, los precursores monodentados se han utilizado también con éxito para este fin. Buenos ejemplos de este tipo de precursores son complejos metálicos que contienen grupos imidazol, carboxilato o cianuro, los cuales pueden dar lugar a complejos homo- y heterometálicos con ligandos puente imidazolato, carboxilato o cianuro, respectivamente.

A continuación, vamos a ofrecer una visión general de los compuestos homo y heteronucleares más relevantes que se han obtenido con cada uno de estos tipos de complejos precursores, con objeto de mostrar el estado actual de la investigación en este campo.

1.3. Complejos Polinucleares con Imidazolato Puente.

1.3.1. Implicaciones biológicas.

El imidazol (Him) es un ligando que se encuentra presente en una gran variedad de sistemas químicos y biológicos. Por ejemplo, en las proteínas forma parte del aminoácido histidina [53], en los ácidos nucleicos se encuentra formando parte de los anillos de purina, guanina y adenina [54], y en el coenzima de la vitamina B₁₂ como bencimidazol [55]. En estos sistemas el imidazol desarrolla diversos papeles: dador y aceptor de protones en enlaces de hidrógeno, catalizador, posición de coordinación a un ión metálico, etc. En relación con ello hay que señalar que los grupos imidazol de los restos de histidina constituyen, en un gran número de metaloproteínas, el punto de unión a varios iones metálicos tales como Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ [15, 16, 20]. Por todo ello, los estudios estructurales y espectroscópicos sobre el enlace entre imidazol e iones metálicos de transición son de gran interés.

Un hecho a destacar en este contexto es que se ha demostrado que la base conjugada del imidazol, el anión imidazolato, actúa como ligando puente entre Cu(II) y Zn(II) en la enzima superóxido dismutasa del eritrocito bovino Cu₂Zn₂SOD [56]. Experimentos de sustitución de metales han demostrado que el átomo de cinc puede ser remplazado por cobre (y otros metales) sin que la enzima pierda su función, por lo que la forma sustituida Cu₂Cu₂SOD ha sido bastante estudiada. Además esta sustitución proporciona información que no se puede obtener en la enzima nativa.

El puente imidazolato es muy importante en el mecanismo de la enzima. Dicho mecanismo depende de la preferencia del grupo imidazolato para unirse antes a Cu(II) que a los protones, mientras

que tiene preferencia por los protones antes que por el Cu(I) (figura 1.17). Las propiedades

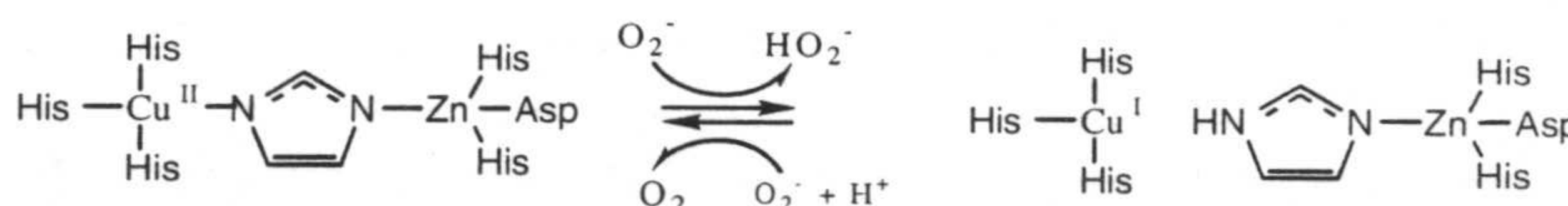


Figura 1.17. Centro activo y mecanismo de reacción de la superóxido dismutasa.

de este puente quedan reflejadas por la extensión del acoplamiento antiferromagnético en la Cu₂Cu₂SOD, donde $2J = -52 \text{ cm}^{-1}$.

1.3.1.1. Diseño de sistemas modelo.

Con objeto de estudiar las propiedades de los centros bimetálicos que contienen ligandos imidazolato puente, en sistemas más sencillos que las metaloproteínas, se han llevado a cabo diversos estudios encaminados hacia la síntesis y caracterización de sistemas modelo [M-im-M'].

Para preparar este tipo de compuestos se han seguido varias estrategias. Entre ellas cabrían destacarse las utilizadas por el grupo de Lippard, que fue pionero en esta línea de investigación:

1) Utilización de un ligando polidentado simétrico que contenga un imidazol funcionalizado en posiciones 4,5 y que obligue a los dos átomos metálicos a estar unidos por un grupo

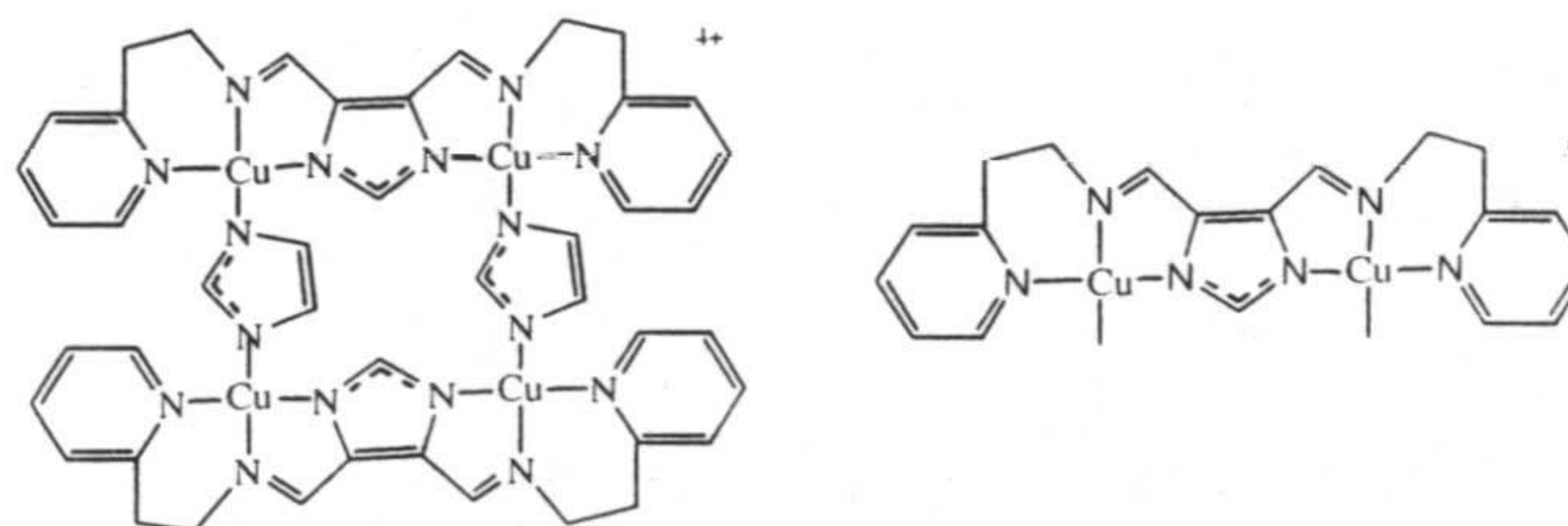


Figura 1.18.

imidazolato puente [57, 58]. En la figura 1.18 se recoge, a título de ejemplo, el ligando de este tipo, bpim, con el se prepararon complejos dinucleares y tetranucleares de Cu(II), estos últimos en presencia de un exceso de imidazolato.

2) Uso de un ligando tridentado que, por impedimento estérico, en su reacción con una sal metálica sólo pueda conducir al complejo 1:1. En este complejo, el resto de las posiciones de coordinación se encuentran ocupadas por moléculas de disolvente o aniones débilmente coordinados [59-61]. La reacción posterior con imidazol, en medio básico, da lugar al complejo polinuclear con imidazolato

puente. Por ejemplo, siguiendo este método Lippard y *col.* obtuvieron con el ligando 1,1,7,7-tetrametil-etilentriamina el compuesto que se indica en la figura 1.19 [59]. Mucho más recientemente, Chaudhuri y *col.*

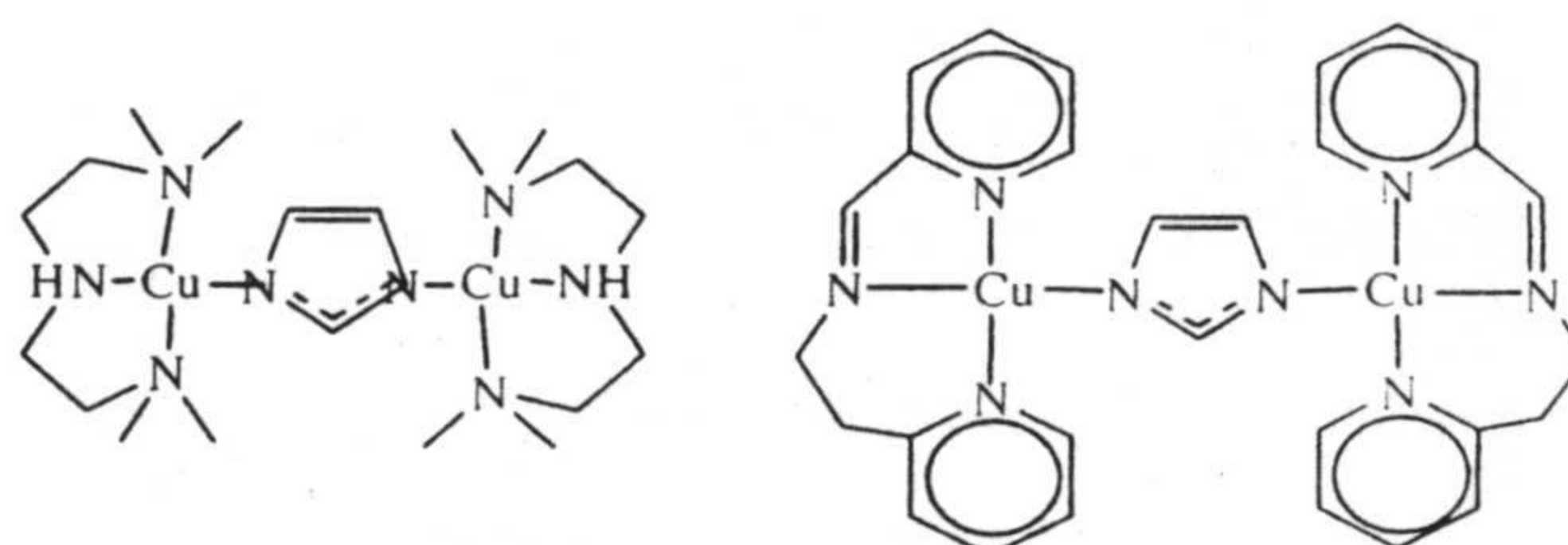


Figura 1.19.

han logrado preparar, por este método y utilizando el ligando tridentado macrocíclico 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononano, un complejo trinuclear (figura 1.20) [60] y otro tetranuclear (figura 1.21) [61].

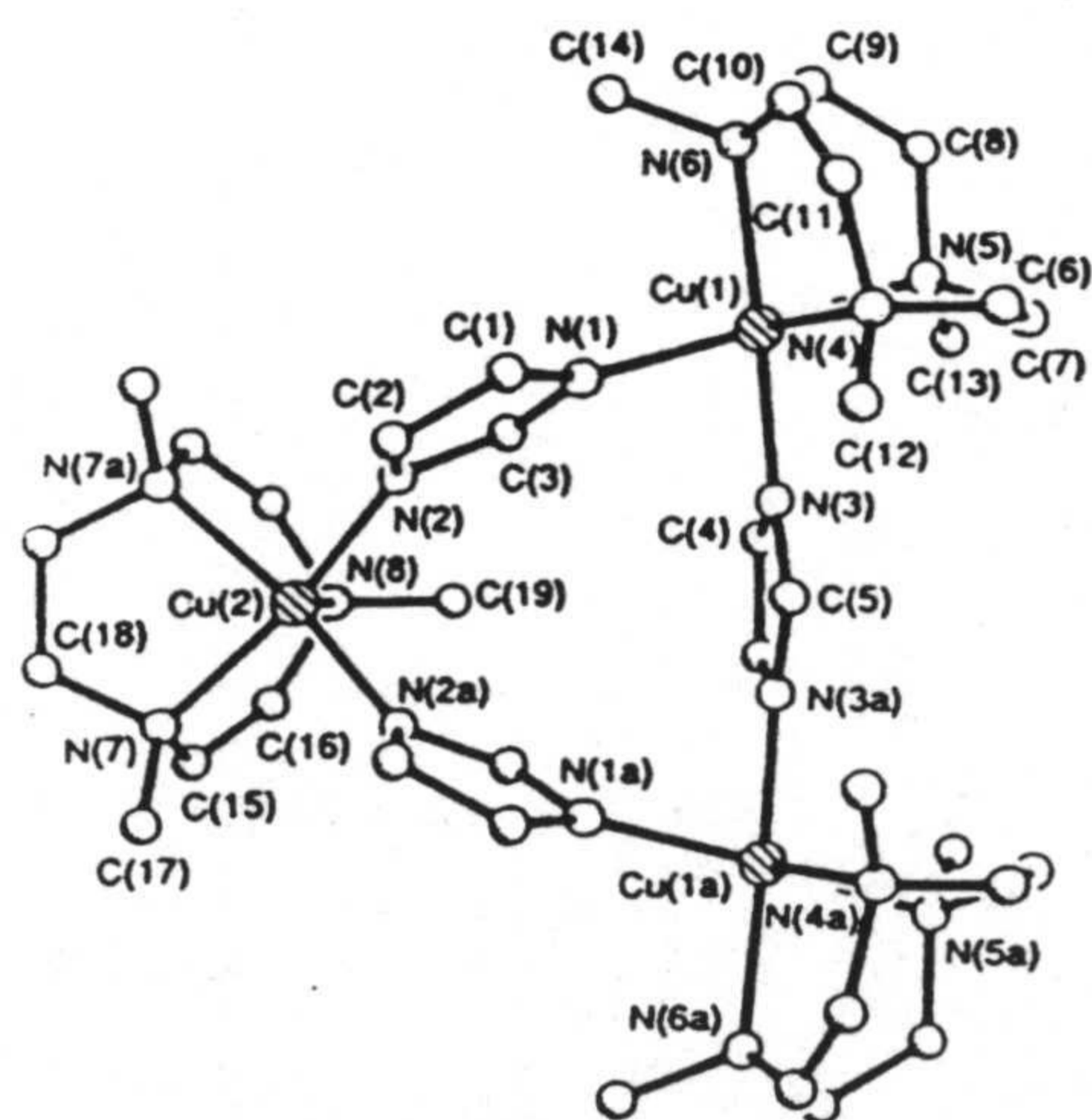


Figura 1.20. Estructura del compuesto $[L_3Cu_3(Im)_3]^{3+}$ (L= 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacyclononano)

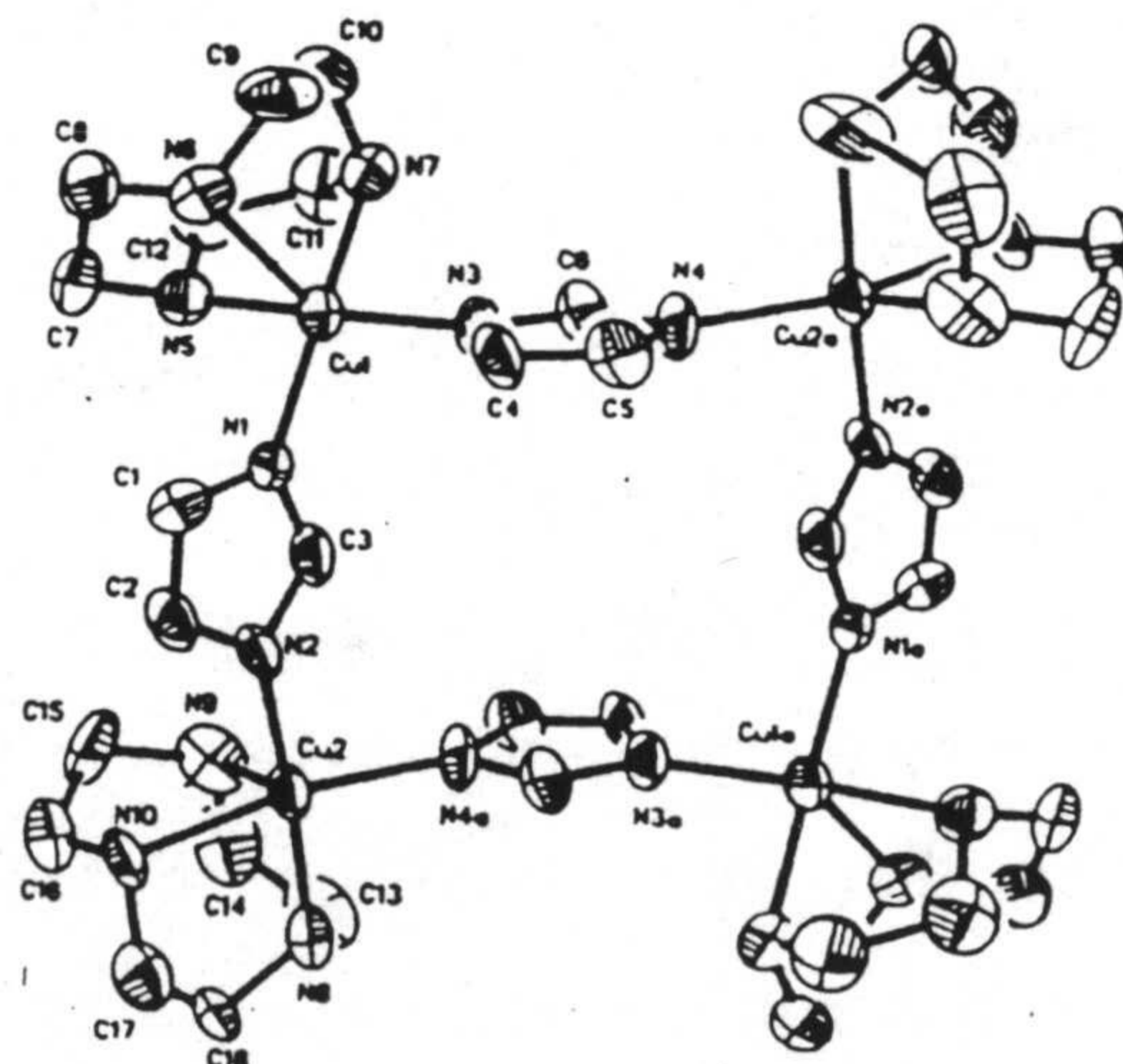


Figura 1.21. Estructura molecular del complejo catiónico $[L_4Cu_4(Im)_4]^{4+}$.

Hay que señalar que en el primero de ellos los iones Cu(II) forman un triángulo equilátero, conduciendo el acoplamiento antiferromagnético a través de los ligandos puente a un espín no compensado y al fenómeno conocido como de frustración de espín.

En las estrategias hasta aquí comentadas se han utilizado ligandos no macrocíclicos, obteniéndose complejos dinucleares en los que las unidades Cu-im-Cu tienen una estabilidad muy limitada en disolución. Sin embargo, la estabilidad aumenta drásticamente cuando se utilizan ligandos macrocíclicos, como en la siguiente estrategia.

3) Un ligando macrocíclico binucleante simétrico que tiene dos partes tridentadas bien separadas y que encapsule a la unidad M-im-M [62]. El método es análogo al anterior, pues primero se forma el complejo dinuclear en las dos partes tridentadas, completando la esfera de coordinación moléculas de disolventes o aniones débilmente enlazados. Posteriormente, por reacción con imidazolato sódico se obtiene el compuesto con el puente imidazolato.

Los compuestos dinucleares de Cu(II) preparados a partir de los ligandos macrocíclicos que se indican en la figura 1.22, son buenos ejemplos de la aplicación de este método y de compuestos modelo con gran estabilidad de la unión Cu-im-Cu. Este hecho, debe ser, al menos parcialmente, una manifestación del efecto macrocíclico.

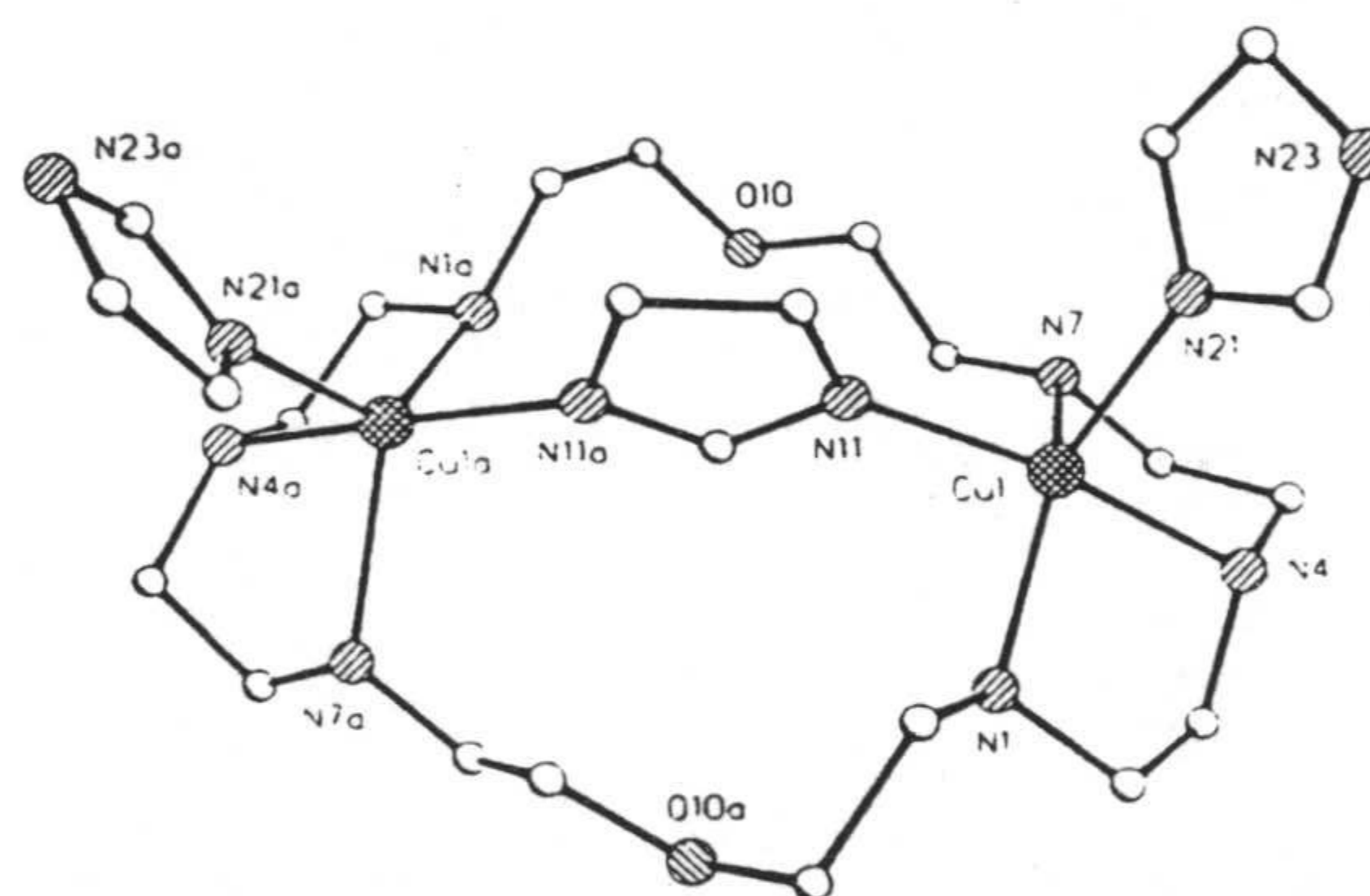


Figura 1.22. Estructura del complejo $[Cu_2(L)(im)_3]^{3+}$ (L= ligando macrocíclico binucleante).

Hay que remarcar que los complejos dinucleares preparados por el grupo de Lippard siguiendo los procedimientos 1-3, muestran acoplamientos antiferromagnéticos (entre -51 y -58 cm^{-1}) y espectros de RSE que son comparables a los de la enzima sustituida con Cu(II).

Cuando se hace reaccionar el ligando macrociclo del tipo antes indicado, en proporción equimolecular con Cu(II) se obtiene el compuesto mononuclear. Cuando éste se trata con un equivalente de imidazol se forma el compuesto dinuclear con un buen rendimiento. Esta reacción refleja la gran estabilidad del enlace Cu-im-Cu y el buen

acomodo entre esta unidad y la cavidad del macrociclo (o de la proteína en los sistemas biológicos). Siguiendo el trabajo de Lippard se han preparado otras unidades Cu-im-Cu encapsuladas en ligandos macrocíclicos [63], los cuales, en algunos casos, se han obtenido por efecto plantilla, tal como el indicado en la figura 1.23.

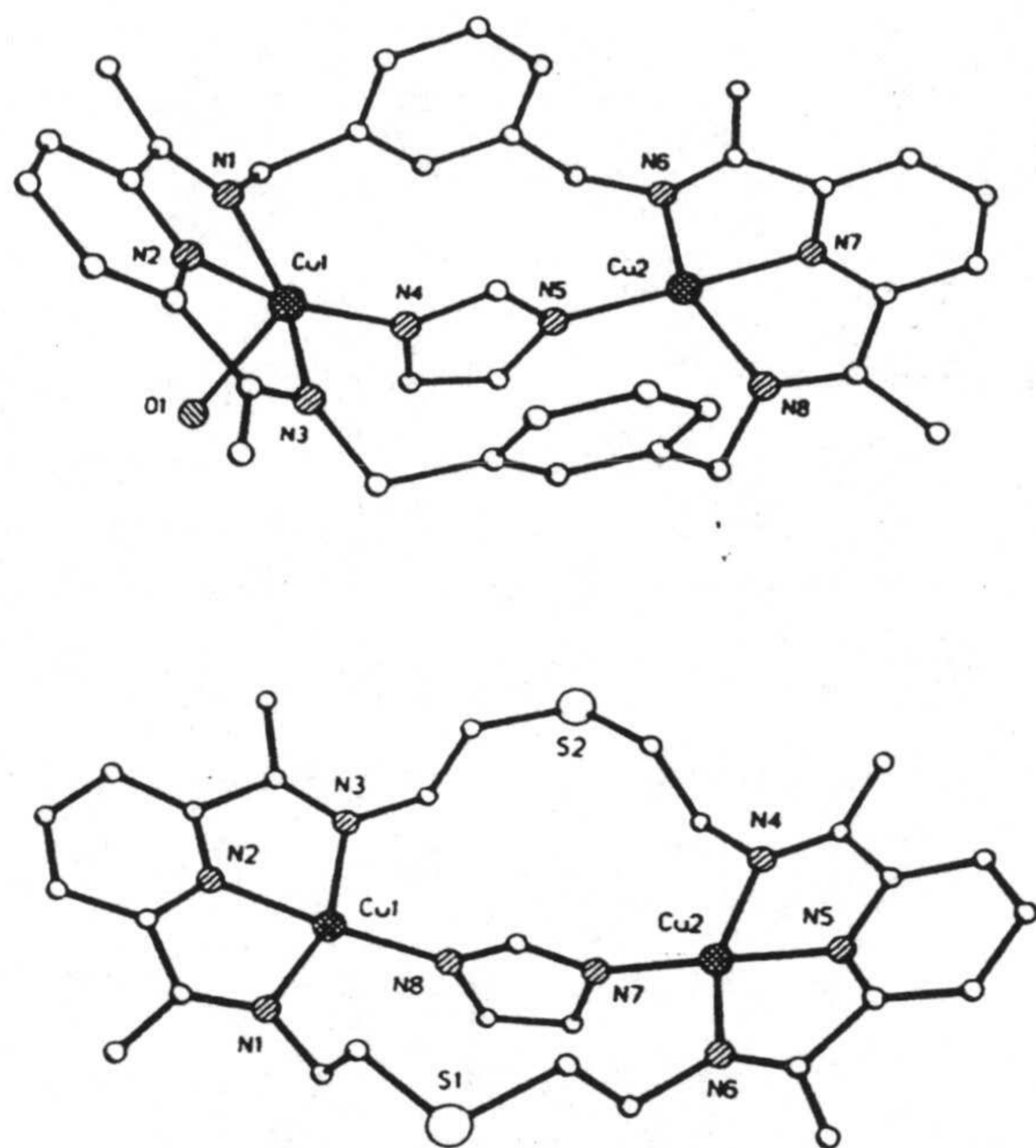


Figura 1.23. Estructura del compuesto $[Cu_2(L)(im)(H_2O)]^{3+}$ (arriba) y $[Cu_2(L)(im)]^{3+}$ (abajo).

con Cu(II) e imidazol, conduciendo al complejo heteronuclear Cu-Zn con un grupo imidazolato puente, modelo del centro activo de la Cu-Zn superóxido dismutasa (figura 1.24) [64]. Para preparar complejos bimetalicos dinucleares se utilizan preferentemente otros métodos que permiten construir fácilmente unidades M-im-M' con posibilidad de variar los centros metálicos y el entorno de coordinación de uno de ellos.

4) Utilizar un complejo precursor, generalmente de Cu(II), en el que bien uno de los ligandos sea imidazol, o bien el resto imidazol forma parte de un ligando tetradentado no simétrico. El átomo de nitrógeno del imidazol que no se encuentra coordinado, tras desprotonación si es necesario, puede unirse a otro ión metálico, conduciendo a un

Debido a que los ligandos utilizados en los métodos anteriores son simétricos, los complejos dinucleares obtenidos son homonucleares. No obstante, hay que señalar, tal como se indicó previamente, que, aunque los sitios de coordinación del ligando macrocíclico son equivalentes, es posible introducir sólo un átomo metálico para dar lugar al complejo mononuclear. Basándose en este hecho, recientemente, se ha logrado preparar con un ligando macrocíclico dinucleante un complejo mononuclear, que reacciona posteriormente

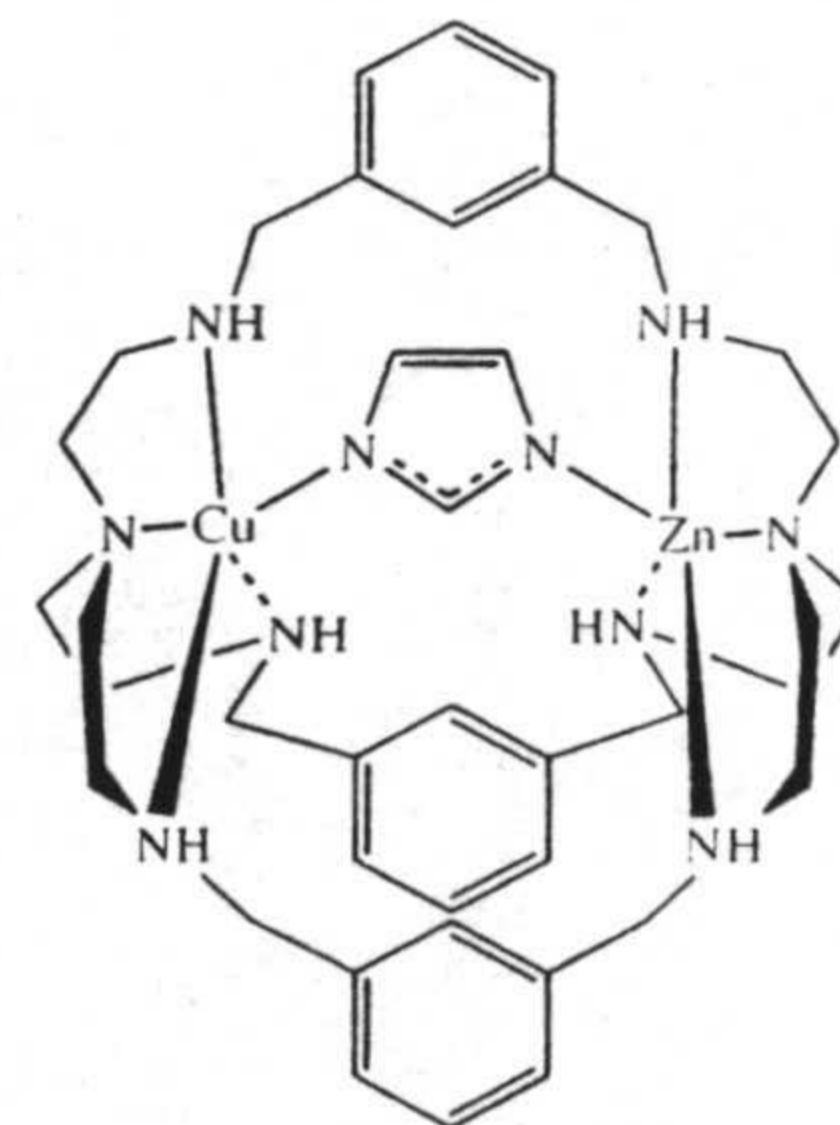


Figura 1.24.

complejo homo- o heteronuclear (figura 1.25).

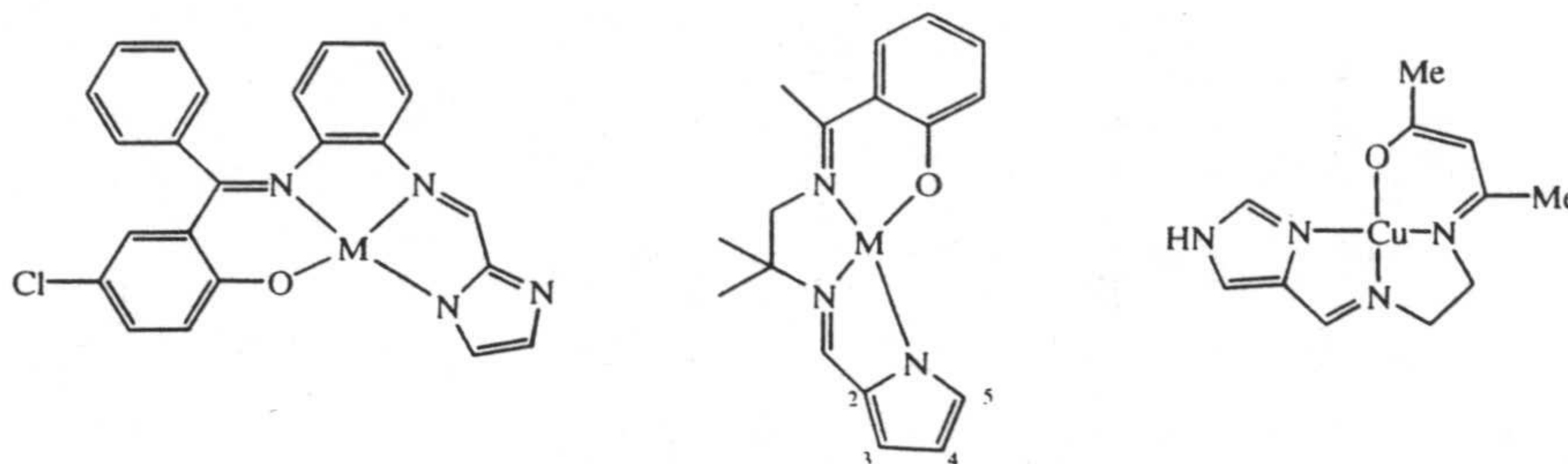


Figura 1.25.

Siguiendo este procedimiento Costes [65], Brewer [66] y sobre todo Matsumoto [67], entre otros [68-72], han preparado complejos di- y trinucleares con ligandos tetradentados de bases de Schiff derivadas de imidazol-2-carboxialdehído e imidazol-4-carboxialdehído. Los compuestos más relevantes de este tipo, cuya estructura ha sido resuelta por difracción de R-X se indican en la siguiente tabla 1.2 junto al valor del parámetro de canje. La gran actividad desarrollada en este área se ha debido, en parte, a las investigaciones relacionadas con la superóxido dismutasa y también en parte a que se había sugerido que el centro activo del citocromo c oxidasa contenía la unidad Cu-im-Fe. Este centro activo presenta un fuerte acoplamiento antiferromagnético, mientras que los complejos modelo Cu-imidazolato-Fe presentan un acoplamiento de débil a moderado. Esta fue la razón que contribuyó a abandonar este modelo.

Recientemente, basándose en estudios de RSE se ha sugerido que la histidina también actúa como ligando puente entre dos átomos de manganeso en el fotosistema PS II. En conexión con esto, Pecoraro [71] ha descrito el primer ejemplo de complejo dinuclear de Mn(IV) con imidazolato puente (figura 1.26), que puede ayudar a dilucidar si el grupo imidazolato hace de puente entre iones manganeso en alto estado de oxidación en el mencionado fotosistema.

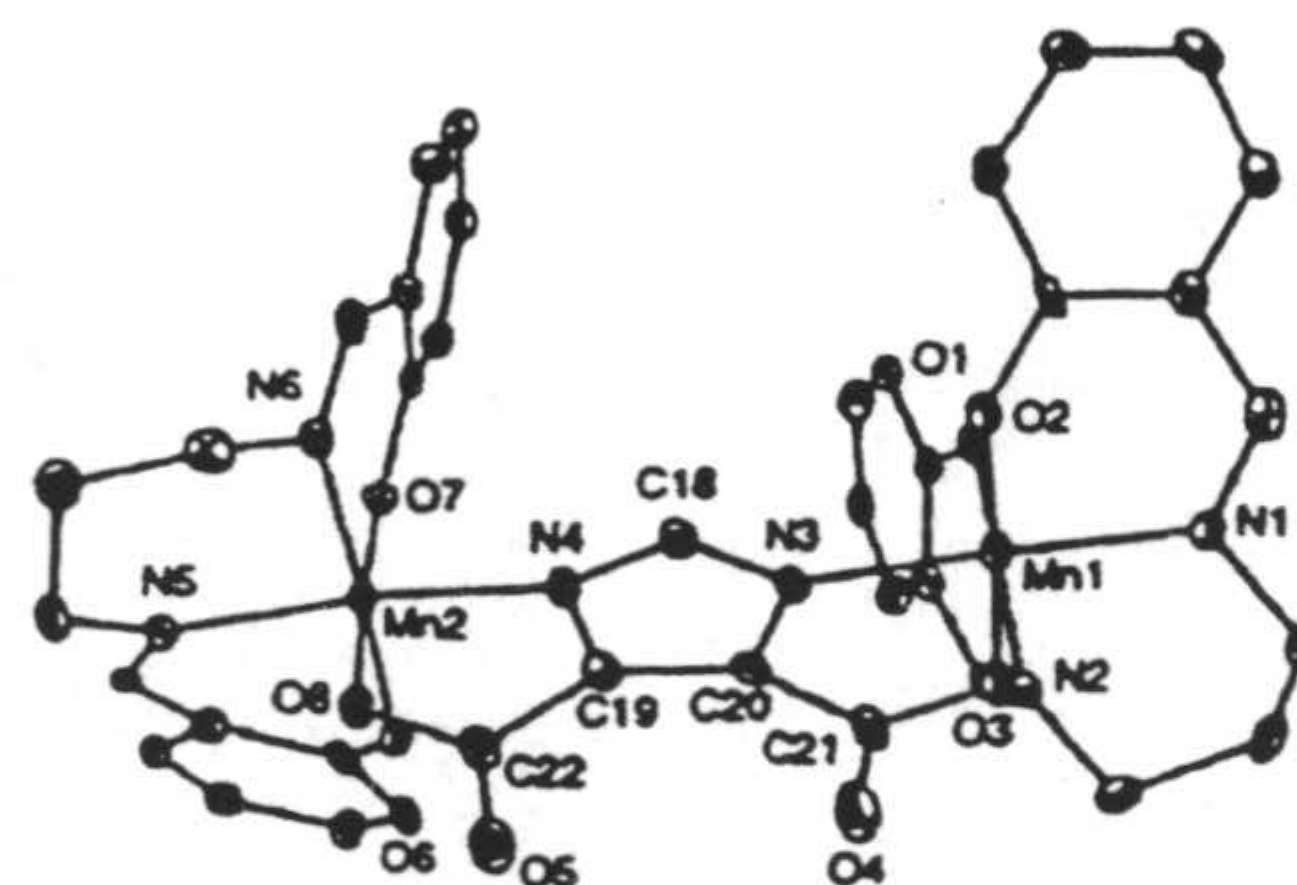
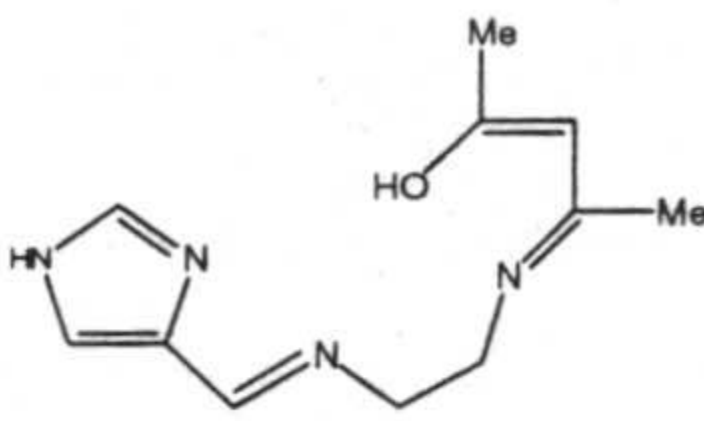
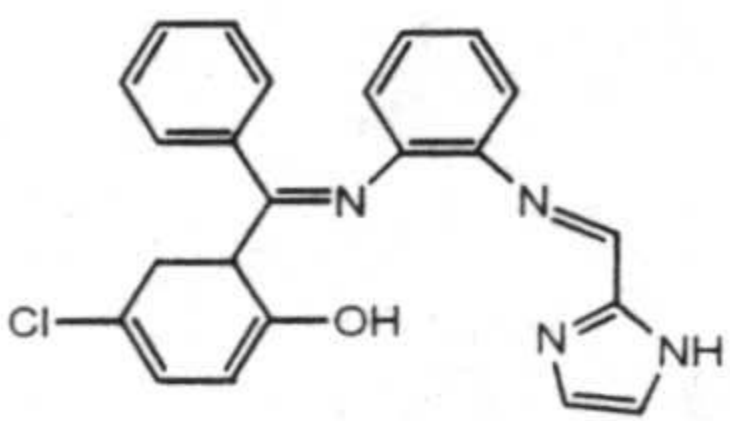


Figura 1.26. Complejo $[\text{Mn}(\text{IV})(\text{dtbsalpn})]_2$ DCBI^+ (dtbsalpn= 3,5-di-tert-butilsalicilidene)amino)propano, y $\text{H}_3\text{DCBI} =$ 4,5-dicarboxiimidazol).

Tabla 1.2. Complejos di- y trinucleares con ligandos tetradentados de bases de Schiff derivadas de imidazol-2- y 4-carboxialdehído.		
Compuesto	2J (cm ⁻¹)	Referencia
¹ [(dtma)CuImZn(dtma)]ClO ₄	----	[69]
² [Cu(L ¹)Cu(tfacac) ₂]	-112	[67-d]
³ [Cu(L ¹)Cu(tebima)](ClO ₄) ₂	-140	[67-d]
⁴ [(CuL ³) ₄][ClO ₄] ₄	-6000	[73-b]
⁵ [Cu(L ⁴)Mn(salen)]BPh ₄	?	[67-b]
⁶ [Fe(TPP)(CuL ⁵) ₂]B ₁₁ CH ₁₂ .3DMF.3H ₂ O	22	[66]
⁷ [(NiL ⁵) ₂ Ni(hfacac)]C ₆ H ₅ Me	----	[72]
⁸ [(trien)Cu(Im)Zn(trien)](ClO ₄) ₃ .H ₂ O	----	[70]
⁹ [(AE)CuImNi(AE)](ClO ₄)	----	[65-a]
¹ dtma=ácido-4-dietilentriamina-acético; Im=imidazolato. ^{2,3} H ₂ L ¹ (ver esquema-a); tebima=tris[2-(N-etilbenzimidazolil)metil]amina; tfacac=trifluoroacetilacetato. ⁴ HL ³ =N-imidazol-4-ilmetilen-N',N'-dimetilpropano. ⁵ H ₂ L ⁴ =4-(6-metil-8-oxo-2,5-diazanonane-1,5,7 trienil)imidazole; H ₂ Salen=N,N'-disalicilidenetilendiamina. ^{6,7} H ₂ L ⁵ (ver esquema-b); TPP=tetrafenilporfirina. ⁸ trien=trietilentetramina. ⁹ AE=N,N'-etilenbis(acetilacetona)imina.		
		
Esquema-a: (H ₂ L ¹)		
	Esquema-b: (H ₂ L ⁵)	

1.3.2. Implicaciones en Química supramolecular.

Los complejos con ligandos puente de tipo imidazolato presentan también un interés adicional en el área de la Química Supramolecular. Esto es así porque diversos complejos metálicos mononucleares, entre ellos los de imidazolato puente [73], son capaces de sufrir un proceso de interconversión reversible entre monómeros y oligómeros autoasociados al introducir una información externa en el sistema mediante, por ejemplo, protones, electrones, fotones etc. De esta forma se podrían obtener nuevos materiales con propiedades de "interruptores moleculares" y, en casos más específicos, con propiedades para

secuestrar/liberar moléculas o iones huésped en función de una determinada información externa. Para preparar estos sistemas es necesario diseñar un ligando polidentado que pueda formar complejos mononucleares precursores que cumplan los siguientes requisitos [72]:

- a) Capacidad potencial dadora a través de átomos dadores situados en lugares externos del ligando quelato.
- b) Capacidad aceptora en una posición vacante o fácilmente sustituible del ión metálico.
- c) Que se produzca el proceso de construcción de la especie oligomérica a partir de la monomérica y también que se pueda producir el proceso inverso de desmantelación, ambos inducidos por señales externas apropiadas.
- d) Para el caso específico de secuestro/liberación de especies huésped sería necesaria la presencia de una o más cavidades en la estructura del complejo oligomérico; cavidades que serían determinadas cooperativamente por las restricciones estéricas del ligando y por la geometría de coordinación del ión metálico.

Para preparar complejos metálicos capaces de presentar interconversión monómero-oligómero, a través de un proceso de autoasociación, se han utilizado recientemente ligandos polidentados que contienen un anillo de imidazol. La protonación y desprotonación del anillo de imidazol conduce a la especie monomérica u oligomérica, respectivamente. Por tanto, la interconversión se encuentra controlada por el pH. Hay que señalar que cuando el anillo de imidazol se encuentra incorporado a una base de Schiff tetradentada los oligómeros autoasociados, obtenidos por desprotonación del complejo monómero precursor, presentan una estructura en cadena infinita. En la figura 1.27 se recogen dos ejemplos de complejos mononucleares con bases de Schiff tetradentadas, uno derivado del 2-imidazolcarboxaldehído (figura 1.27a) y otro del 4(5)-imidazolcarboxaldehído (figura 1.27b), que sufren procesos reversibles de interconversión monómero-oligómero.

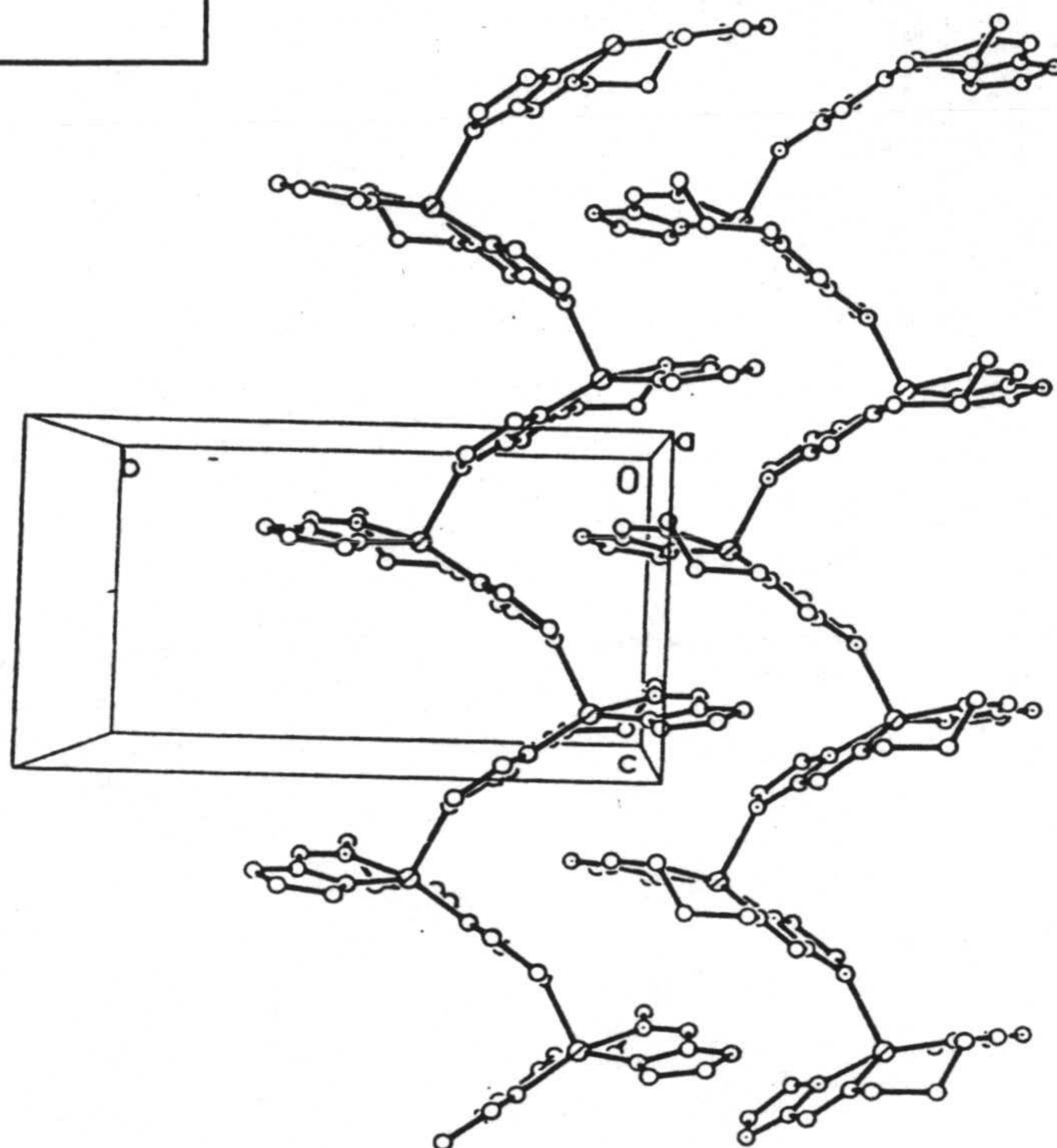
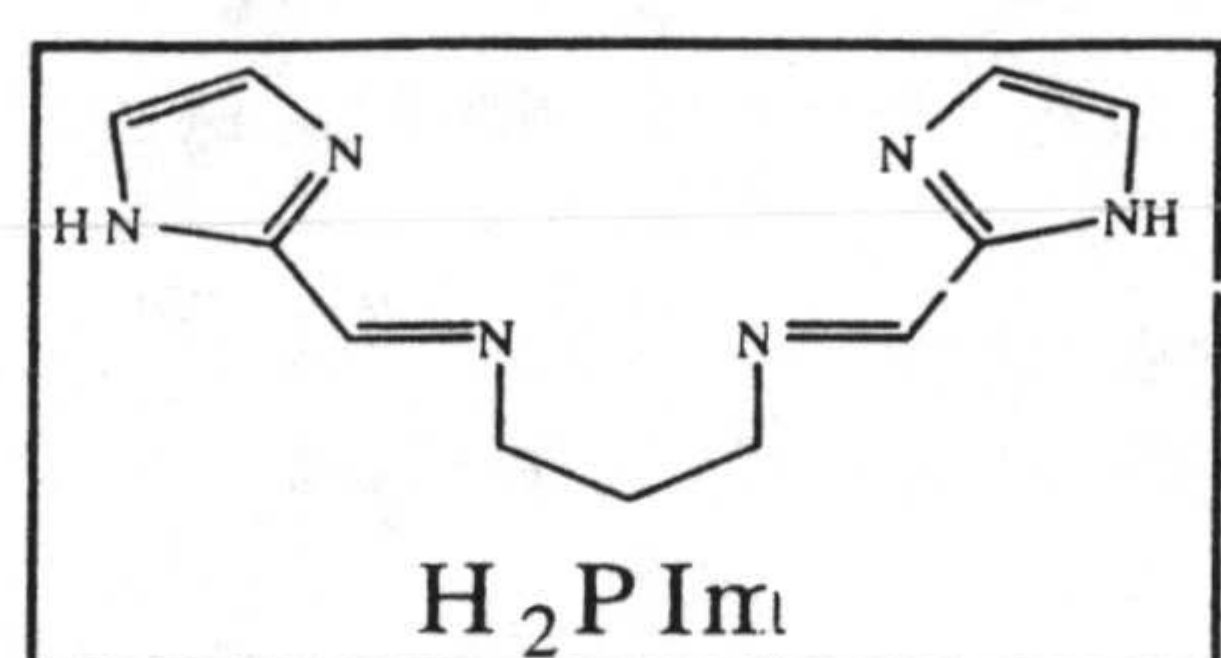


Figura 1.27a. Estructura del complejo $[Cu(HPIIm)(H_2O)]_n (ClO_4)$.

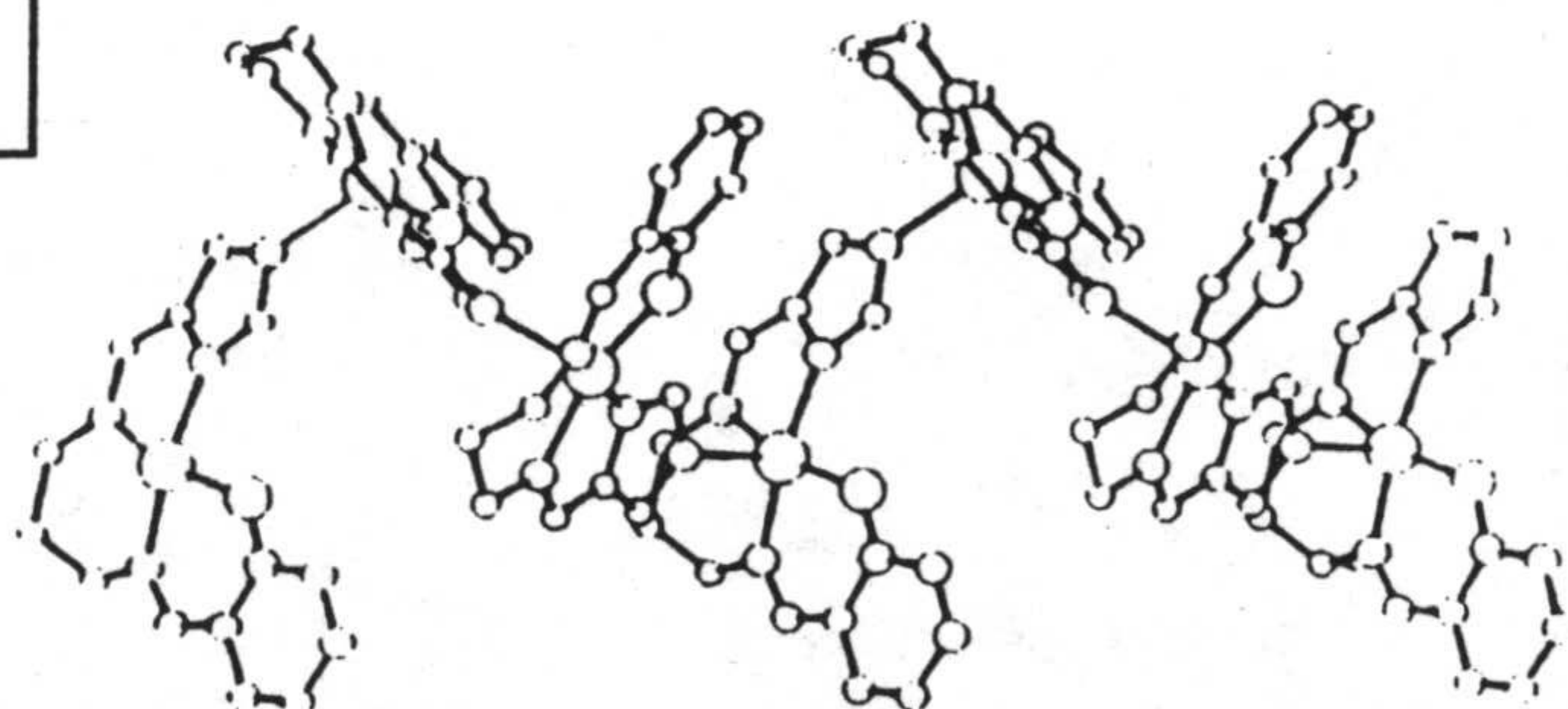
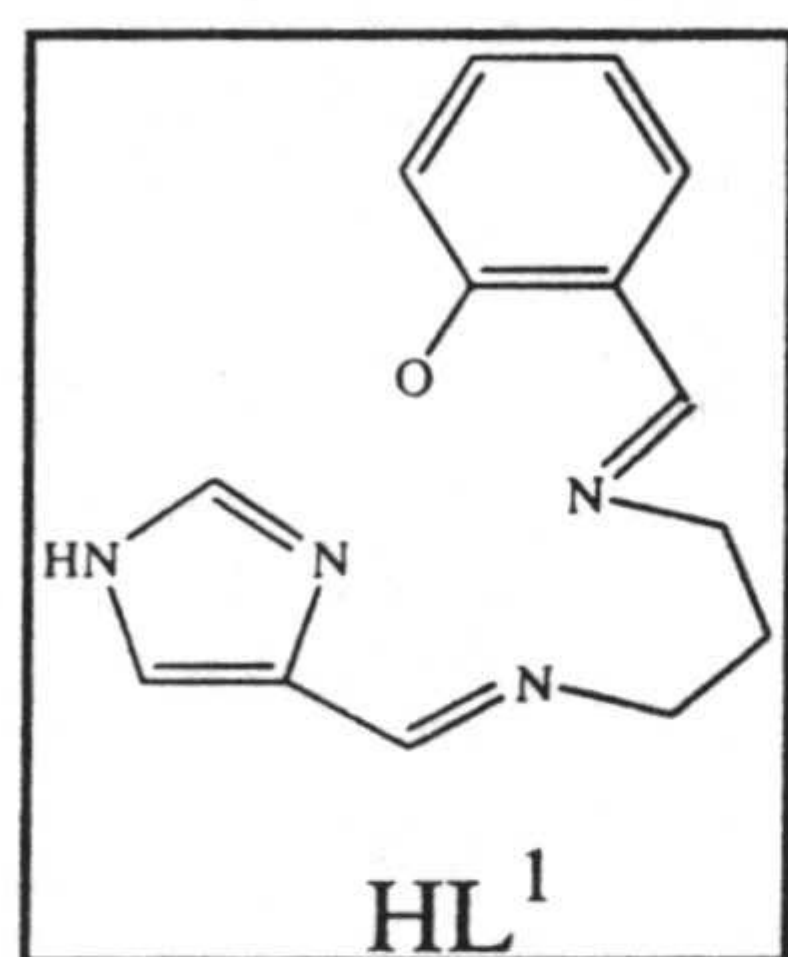


Figura 1.27b. Estructura del complejo $[Cu(L^1)]_n$.

Cuando se utiliza una base de Schiff tridentada, en el único ejemplo descrito en el que se ha resuelto la estructura de los complejos autoasociados, éstos tienen estructuras hexa -o tetranucleares [73d]. La estructura de los complejos precursores y autoasociados se indican en la figura 1.28.

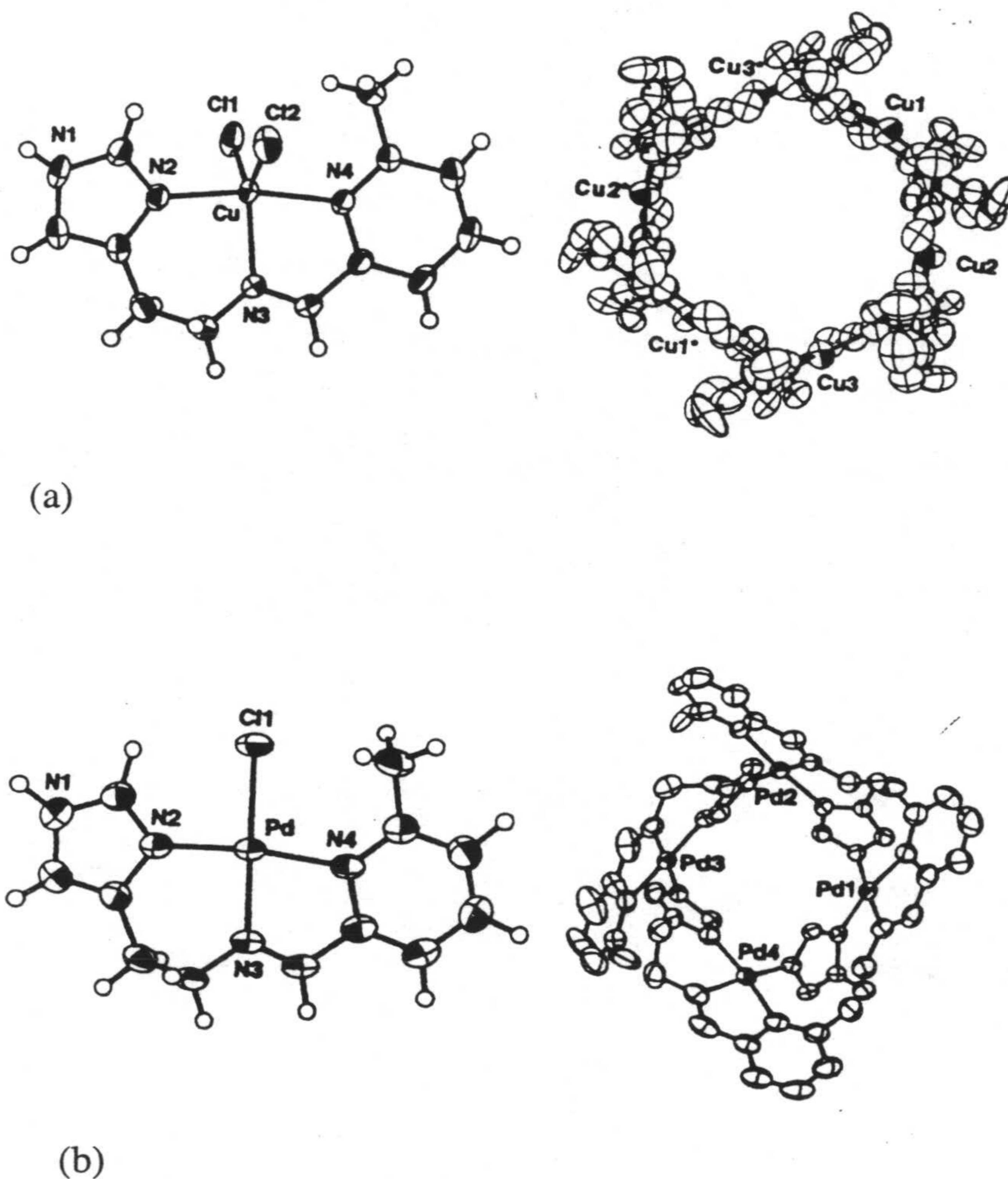


Figura 1.28. Estructura de los complejos autoasociados (a) $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Cl})]_4$ y (b) $[\text{Pd}(\text{L})(\text{Cl})]_4$.

Hay que resaltar que aunque en todos los casos el puente imidazolato transmite una interacción de tipo antiferromagnético entre los iones metálicos, no se ha encontrado una buena correlación entre la estructura y la interacción de canje magnético y , por tanto, son

necesarios más resultados sobre este tipo de sistemas. Además, con ligandos polidentados que contienen un resto imidazol se podrían preparar complejos bimetalícos, que por sus características ofrezcan la oportunidad de ensayar los modelos teóricos de interacción de canje. En este contexto, hay que señalar que recientemente se ha publicado un complejo trinuclear Ni-Cu-Ni con puentes imidazolato y una estructura irregular de estados de espín [74]. La estructura y propiedades magnéticas del compuesto se indican en la figura 1.29.

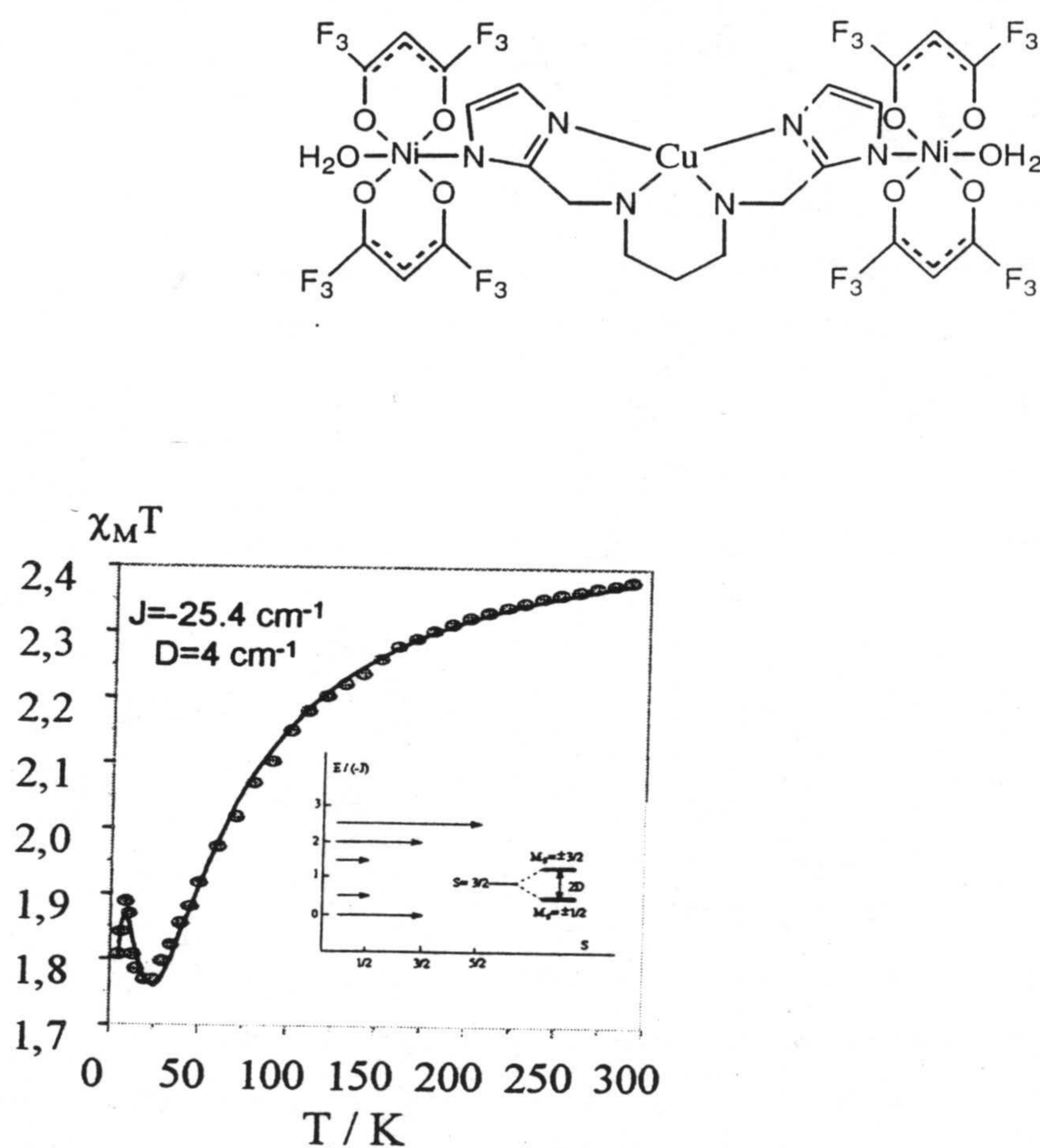


Figura 1.29. Representación esquemática del complejo $\{[\text{PImCu}][\text{Ni}(\text{hfac})_2]_2\}$, y de la curva $\chi_M T$ vs T .

Finalmente, hay que señalar que, recientemente, por reacción entre ferroceno e imidazol fundido se obtuvo un compuesto de fórmula $\text{Fe}_3(\text{im})_6(\text{ImH})_2$ [75], cuya estructura consiste en de cadenas de hierros(II) tetraédricos unidas a través de hierros(II) octaédricos,

para dar lugar a una disposición tridimensional (Figura 1.30).

Todos los iones hierro(II) se encuentran unidos a través de cuatro imidazolatos puente, ocupando las posiciones *trans*, en el caso de los iones octaédricos, dos moléculas de imidazol. Este compuesto exhibe acoplamiento antiferromagnético en las cadenas de hierros(II) tetraédricos. Hay que destacar que el compuesto presenta una transición de fase magnética a un estado ferromagnético a 17 K (figura 1.31). El ordenamiento ferromagnético se debe a un canting de espín del acoplamiento antiferromagnético. El compuesto presenta a

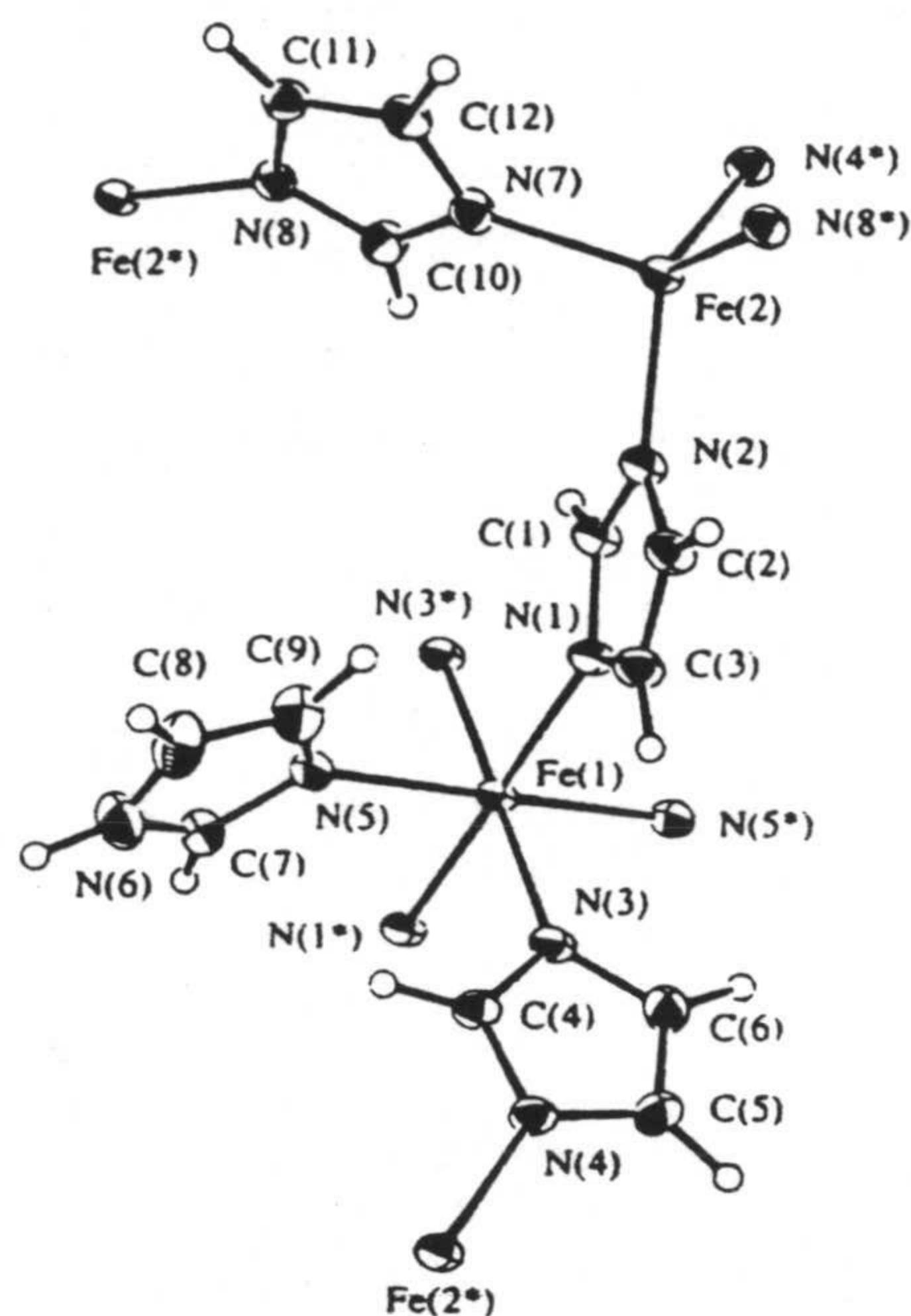


Figura 1.30. Estructura molecular de la unidad repetida $[\text{Fe}_3(\text{imid})_6-(\text{imidH})_2]_x$.

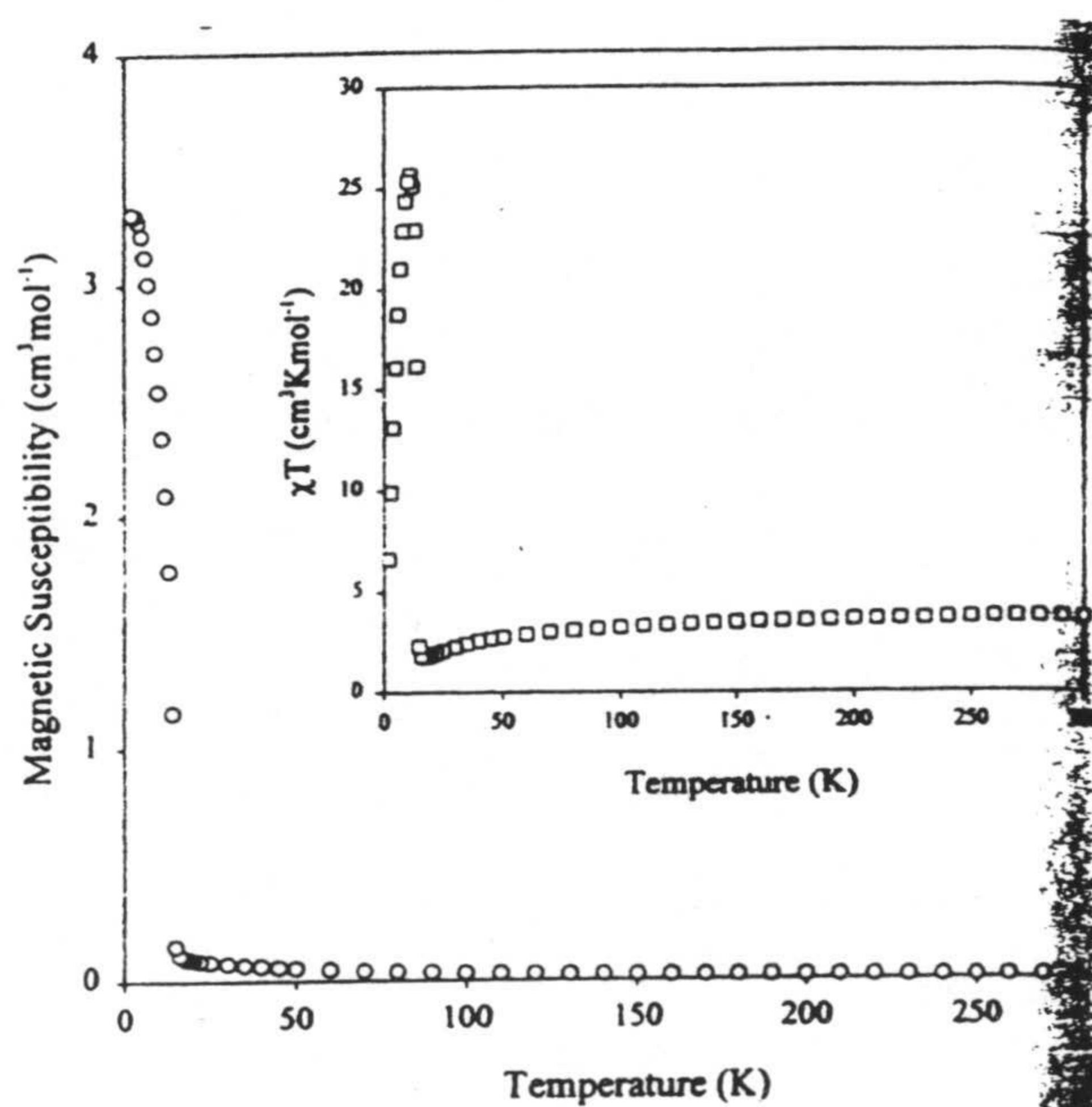


Figura 1.31. Susceptibilidad magnética (\circ) y $\chi_M T$ (\square) en función de la temperatura a 500 G de una muestra en polvo de $[\text{Fe}_3(\text{imid})_6-(\text{imidH})_2]_x$.

4.8 K un ciclo de histéresis, con un campo coercitivo de 200 G y una magnetización remanente de $2500 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$, comportándose por debajo de 17 K como un ferroimán débil.

1.4. Complejos Polinucleares con Puentes Carboxilato.

Los complejos polinucleares que tienen grupos carboxilato puente resultan de interés debido a que el grupo carboxilato se encuentra como ligando en los centros activos mono- y polimetálicos de diversos sistemas biológicos. Por otra parte, los complejos polinucleares con grupos carboxilatos puente han sido, y todavía son sistemas adecuados para el estudio de la interacción de canje entre iones metálicos. En este contexto, es bien conocido que en complejos de Cu(II) el grupo carboxilato proporciona un camino eficiente para la interacción de canje magnético cuando dicho grupo puente adopta la conformación triatómica *sin-sin* [78]. El paradigma de ello es el acetato de cobre hidratado, en el cual dos átomos de cobre(II) se encuentran unidos por cuatro grupos acetato puente (figura 1.32).

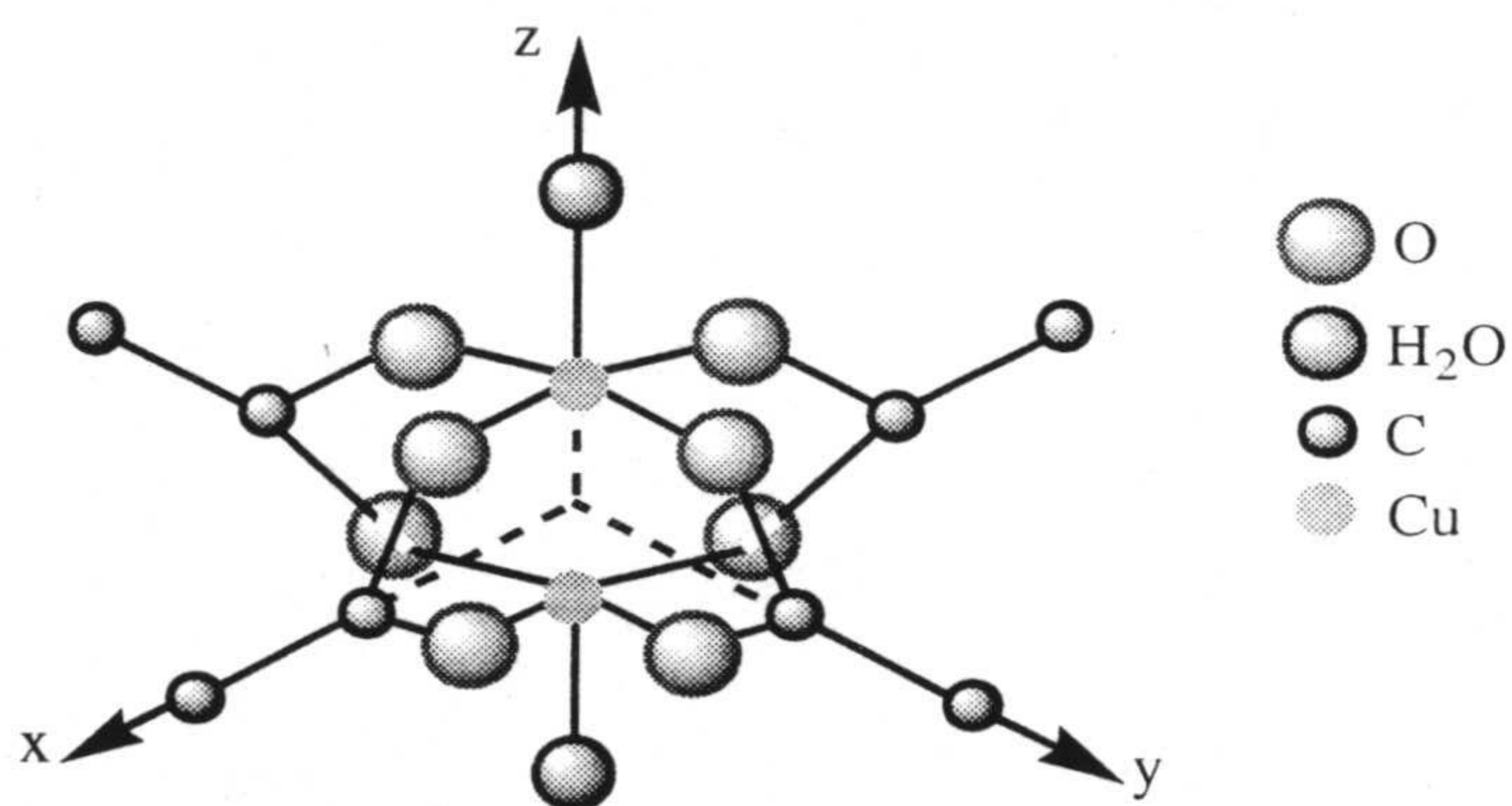


Figura 1.32. Estructura del acetato de cobre hidratado.

Este compuesto dinuclear exhibe una interacción antiferromagnética entre los iones cobre(II) caracterizada por un valor de J de aproximadamente 300 cm^{-1} . Sin embargo, el grupo carboxilato es muy versátil y puede adoptar otros tipos de conformación cuando actúa como ligando puente. Los fundamentales son: monoatómico [79] y triatómicos, *sin-anti* [80] y *anti-anti* [81] (figura 1.33).

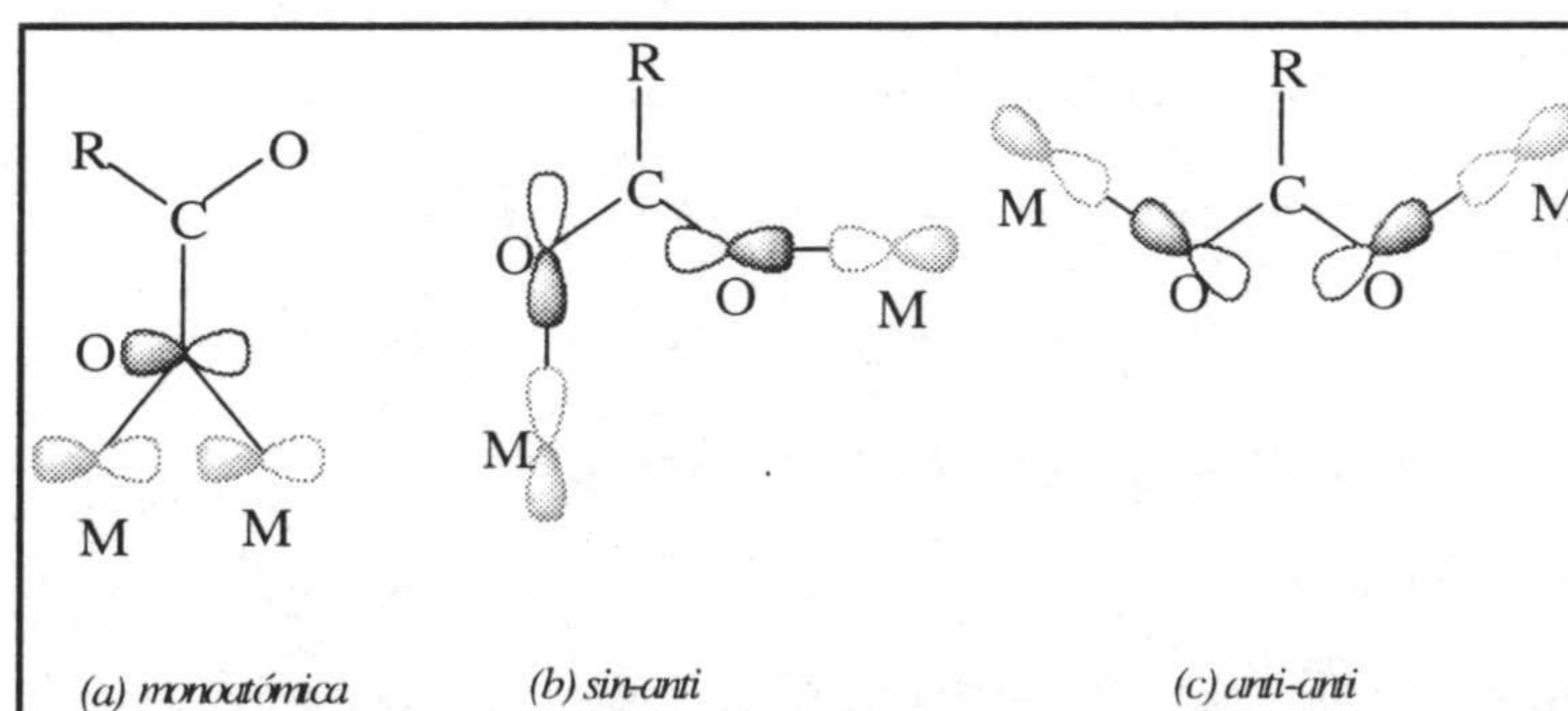


Figura 1.33. Principales conformaciones del puente carboxilato.

Como era de esperar a la vista de sus correspondientes geometrías, las conformaciones monoatómicas y triatómica *sin-sin* normalmente favorecen la formación de complejos dinucleares, mientras que las conformaciones triatómicas *anti-anti* y *sin-anti*

generalmente conducen a compuestos en cadena o en capas (figuras 1.34 y 1.35).

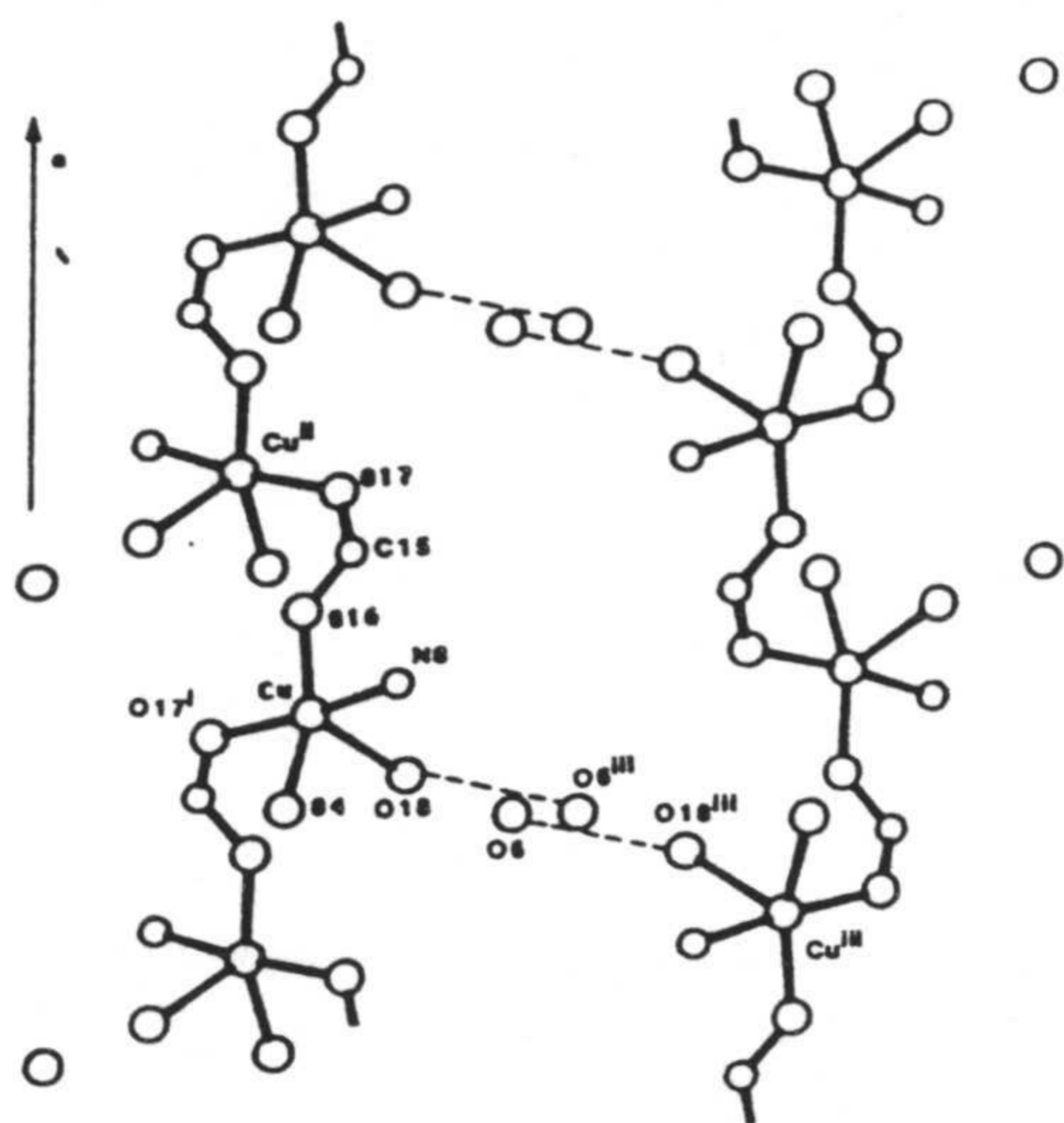


Figura 1.34. Estructura del complejo $[Cu(L)(H_2O)]_n$ ($H_2L=6$ -amino-1,3-dimetil-5-((-carboxifenil)azo)uracilo)

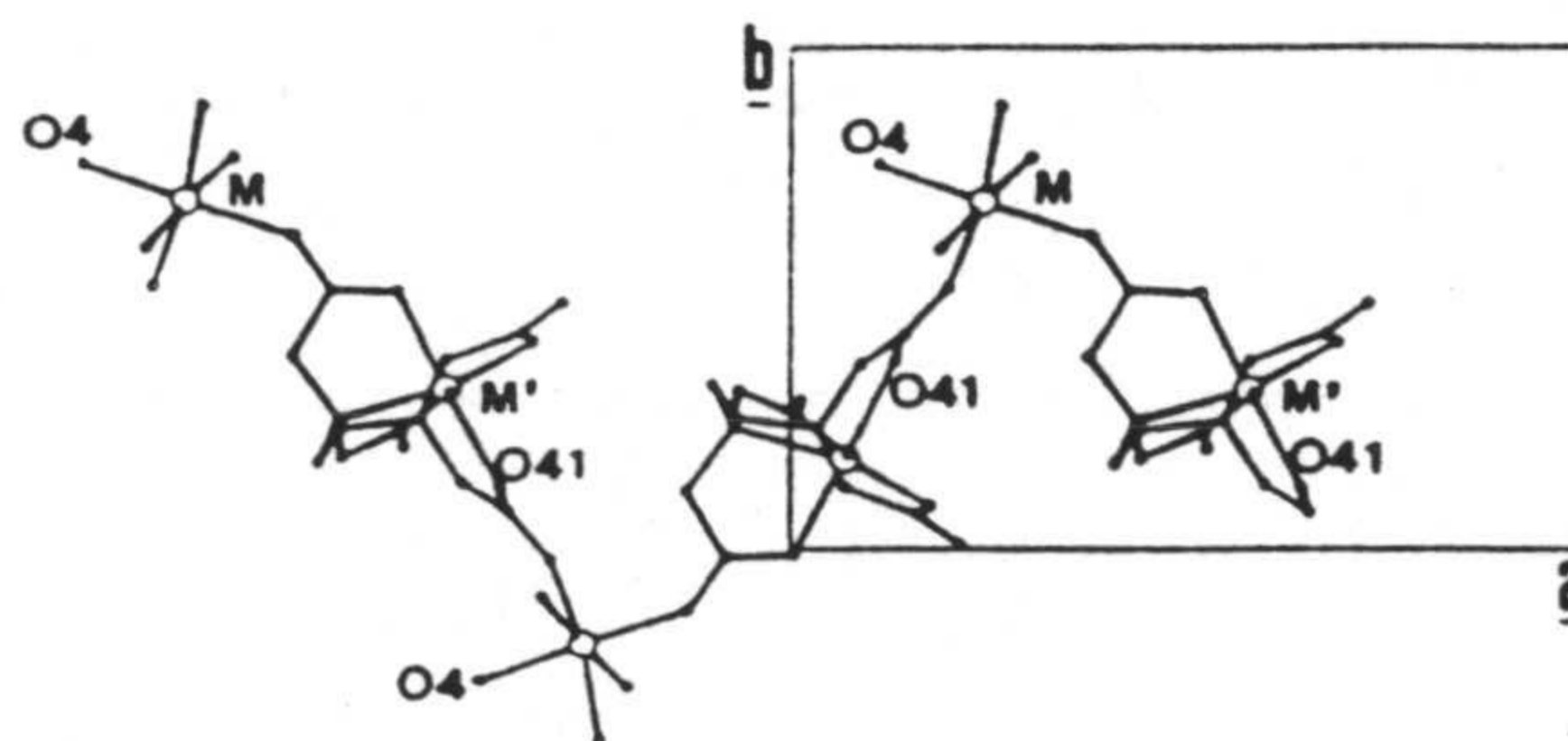


Figura 1.35. Estructura de la serie $MM'(EDTA) \cdot 6H_2O$ ($M, M' = Mn, Co, Ni, Cu$), donde se indican dos sitios metálicos diferentes.

Las propiedades magnéticas resultantes de estas distintas conformaciones es el aspecto más fascinante de la química de los complejos de cobre(II) con puentes carboxilato. En los pocos ejemplos de complejos de $Cu(II)$ caracterizados magnéticamente, que contienen puentes de tipo *sin-anti* la magnitud de la interacción magnética es mucho menor que en los de tipo *sin-sin* y el canje magnético es normalmente de tipo ferromagnético débil, con valores de $J < 8 \text{ cm}^{-1}$ [77c, 82]. En dos casos la interacción es débilmente antiferromagnética con valores de $J < \text{de } -3 \text{ cm}^{-1}$ [83]. La interacción relativamente débil en este tipo de sistemas se debe a que la simetría *sin-anti* del fragmento $Cu-O-C-O-Cu$ hace que las contribuciones de los orbitales "2p" pertenecientes a los orbitales magnéticos sobre los átomos de $Cu(II)$ estén desfavorablemente orientadas para dar un solapamiento fuerte. Sin embargo, cuando el fragmento puente $Cu-O-C-O-Cu$ es de tipo *anti-anti* el grupo carboxilato proporciona un camino eficiente para la interacción de canje, dando lugar a una interacción antiferromagnética en los dos únicos ejemplos caracterizados magnéticamente con valores de J de alrededor de 20 cm^{-1} [84]. Hay que señalar que, entre los complejos polinucleares con grupos carboxilato puente, aquellos que presentan una estructura en

cadena con un solo puente carboxilato son escasos [77c, 85] y mucho más aún en los que el grupo carboxilato adopta la conformación *anti-anti*. Por lo que nosotros conocemos, estos compuestos están limitados a tres complejos en cadena de Mn(III) [85b-86] con ligandos derivados de bases de Schiff y dos complejos bidimensionales de Fe(II) [87] y Cu(II)[88].

1.5. Complejos Moleculares Bimetálicos con Cianuro Puente.

Los compuestos bimetalicos con hexacianatometalatos que contienen iones metálicos 3d, análogos al azul de Prusia, son materiales que se encuentran en la frontera entre el estado sólido y la química molecular.

Estos materiales pueden ser considerados como moleculares porque : a) se sintetizan mediante técnicas de la química molecular y b) sus características magnéticas (naturaleza de la interacción entre vecinos más cercanos, magnetización de saturación, coercitividad) están de acuerdo con los modelos desarrollados en el magnetismo molecular, en particular con las reglas de simetría que afectan a los orbitales magnéticos [7]. Sin embargo, estos materiales se parecen más a los imanes iónicos en que sus propiedades magnéticas no se pueden modular. Hay que señalar que hasta hace muy poco tiempo, no se han podido hacer crecer cristales apropiados para su estudio por difracción de R-X y para la medida de otras propiedades físicas de este tipo de compuestos. Recientemente Kahn y *col.* [89] han logrado obtener cristales de los compuestos de fórmula $Mn_2(H_2O)Mo(CN)_7 \cdot nH_2O$ (formas α y β), que presentan estructuras tridimensionales (figuras 1.36 y 1.37) con ordenamiento ferromagnético a $T_c = 51$ K y una pronunciada anisotropía magnética.

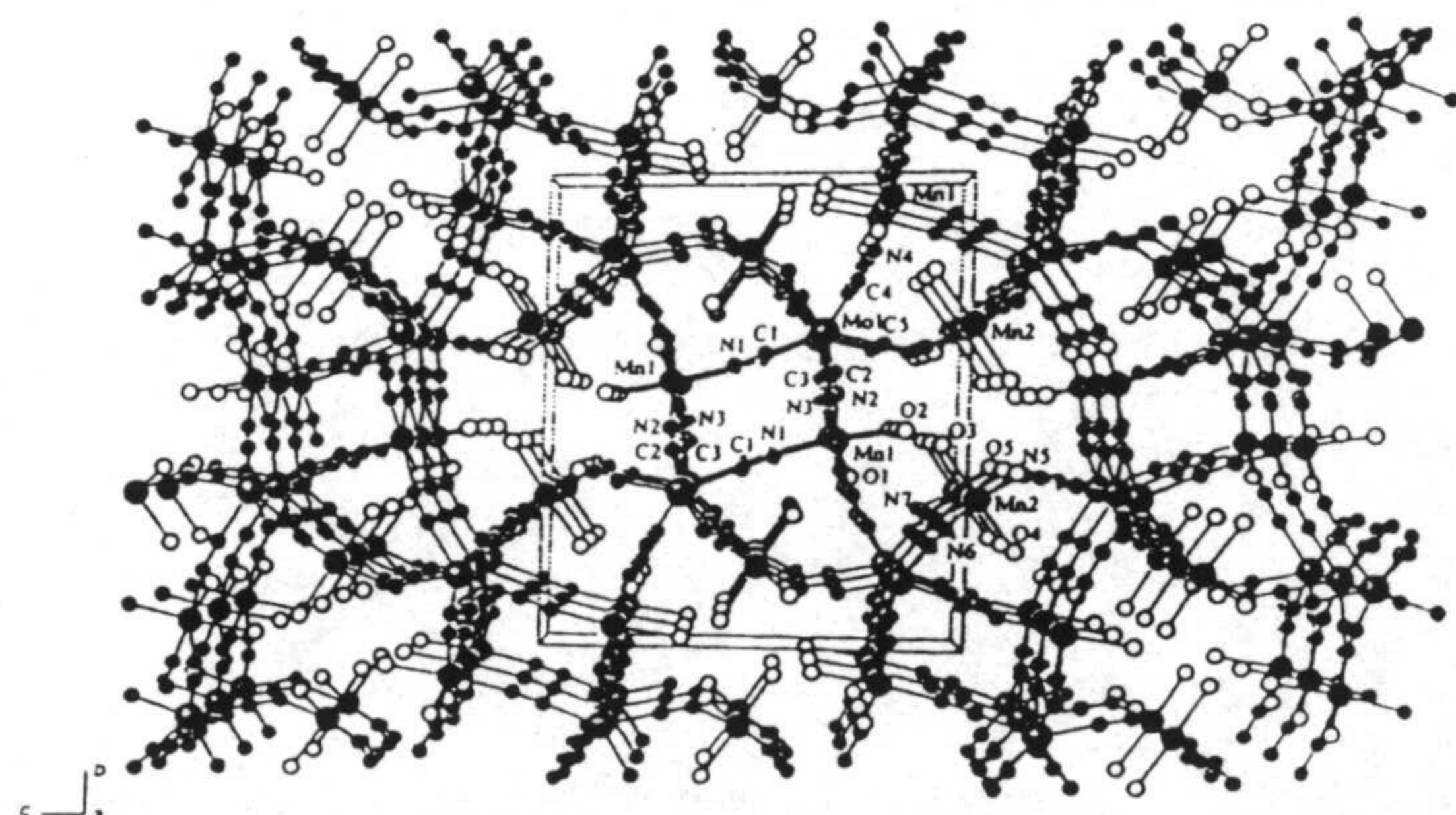


Figura 1.36. Estructura del complejo $Mn(H_2O)_5Mo(CN)_7 \cdot 4H_2O$

Los resultados obtenidos para estos dos compuestos representan un avance muy importante en la investigación de este tipo de compuesto bimetalicos con cianuro puente.

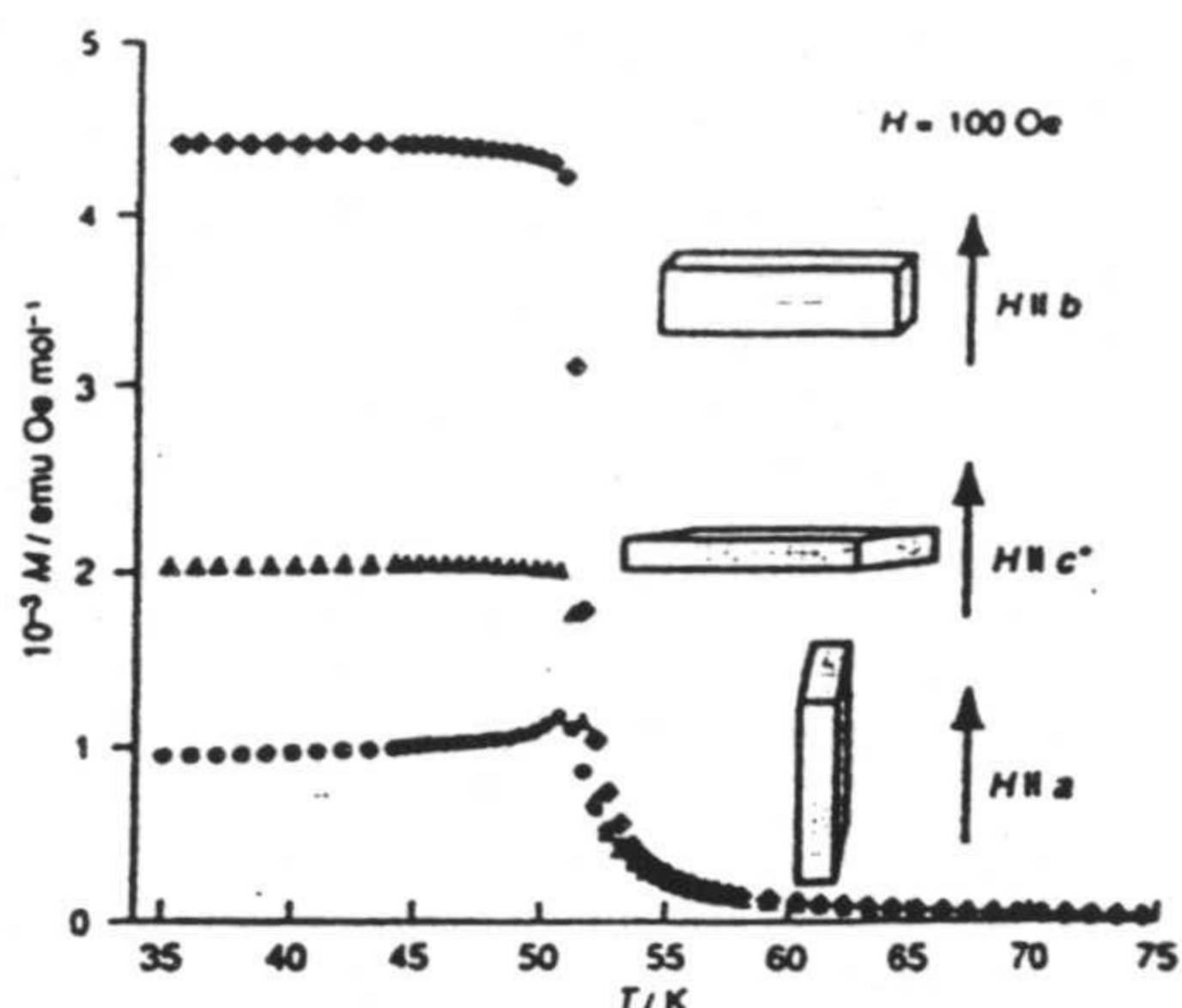
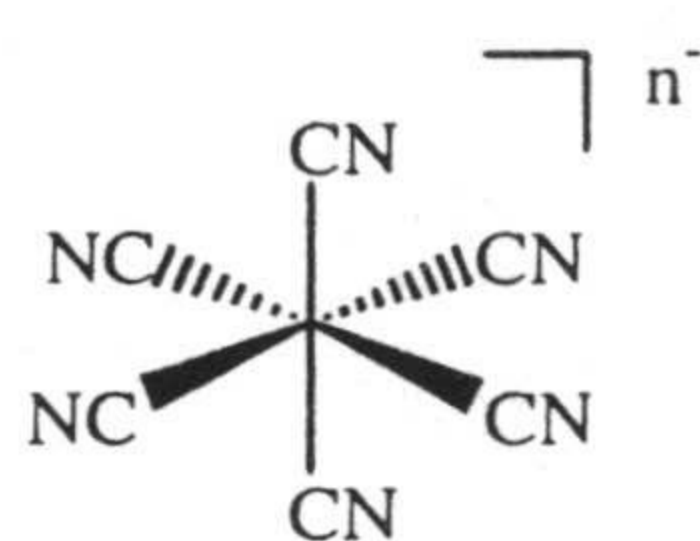
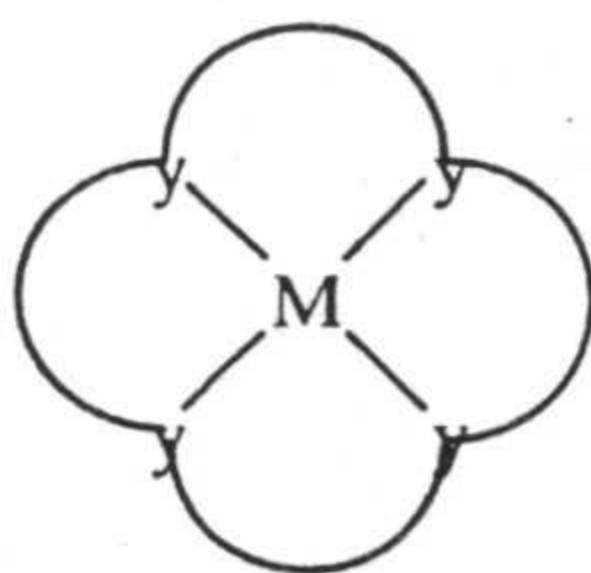


Figura 1.37. Curva de magnetización a lo largo de las direcciones a, b y c* de un monocristal de la fase α .



(A)



(B)

Esquema 1.1.

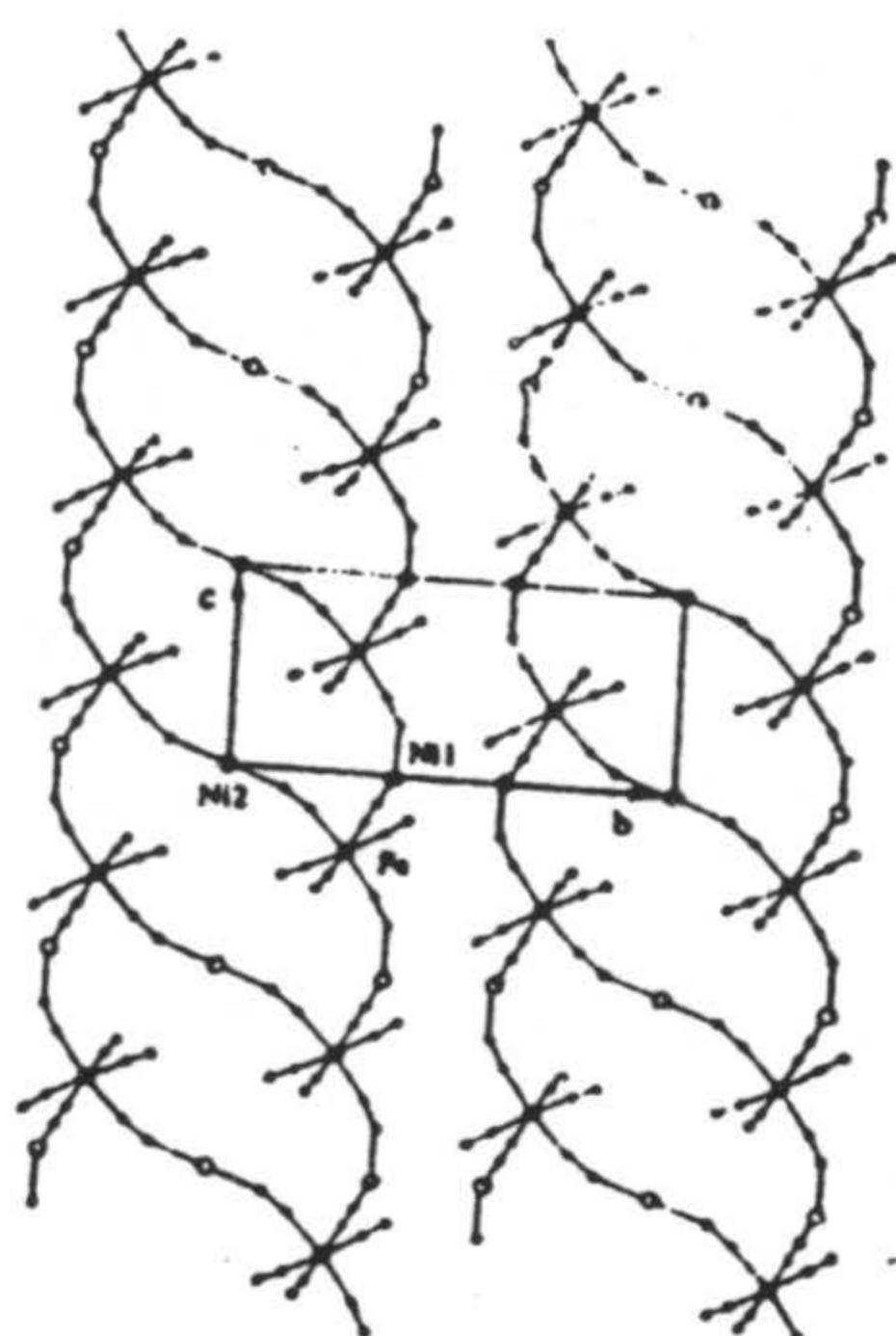


Figura 1.38. Estructura del complejo $[Ni(en)_3][Fe(CN)_6]_2 \cdot 2H_2O$.

Por otra parte hay que indicar que, además de esta nueva senda abierta por el grupo de Kahn, en los últimos cinco años se viene utilizando una estrategia híbrida para obtener sistemas bimetalicos extendidos con ligandos cianuro puente (esquema 1.1). Esta estrategia consiste en utilizar hexacianometalatos (A) y complejos con ligandos polidentados (B) que se pueden ensamblar de diferentes maneras según sea la naturaleza del bloque (B). Así se pueden obtener estructuras

mono- bi- y tridimensionales dependiendo de: a) los lugares disponibles de coordinación sobre M; b) el número de coordinación de M; c) el impedimento estérico del ligando polidentado o macrocíclico unido a M; y d) el estado de oxidación de M que determina la carga de la unidad que se repite en la estructura polimérica. En este

sentido la disposición del contraión entre las unidades poliméricas en la estructura puede ser crucial para la topología del sólido. Los compuestos obtenidos, como era de esperar, tienen menor simetría que los análogos del azul de Prusia. En el corto espacio de tiempo que va desde 1994, año en el que el grupo de Okawa publicó el primer compuesto bimetalico "molecular" con ligandos cianuro puente, hasta nuestros días, se han logrado preparar, siguiendo la estrategia anteriormente indicada, y caracterizar, magnética y estructuralmente, varios compuestos de este tipo los cuales se indican en la tablas

1.3 a 1.5, en función de su dimensionalidad.

Tabla 1.3. Datos Magneto-estructurales de complejos monodimensionales					
Complejo	Estructura	Int.	Ordenamiento	Ref.	Fig.
$[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Escalera	Ferro	No	[90]	1.38
$[\text{PPh}_4][\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Cadena (zig-zag)	Ferro	No	[91]	1.39
$[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Escalera	Ferro	No	[92]	
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Mn}(\text{acen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Cadena lineal	Ferro	$T_c = 1.9 \text{ K}$	[93]	1.40

en=etilendiamina, pn=Propanodiamina, NEt_4 =tetraetilenamonio, acen=N,N'-etilenebis(acetilacetoni
idene aminato, PPh_4 = tetafenilfosfonio.

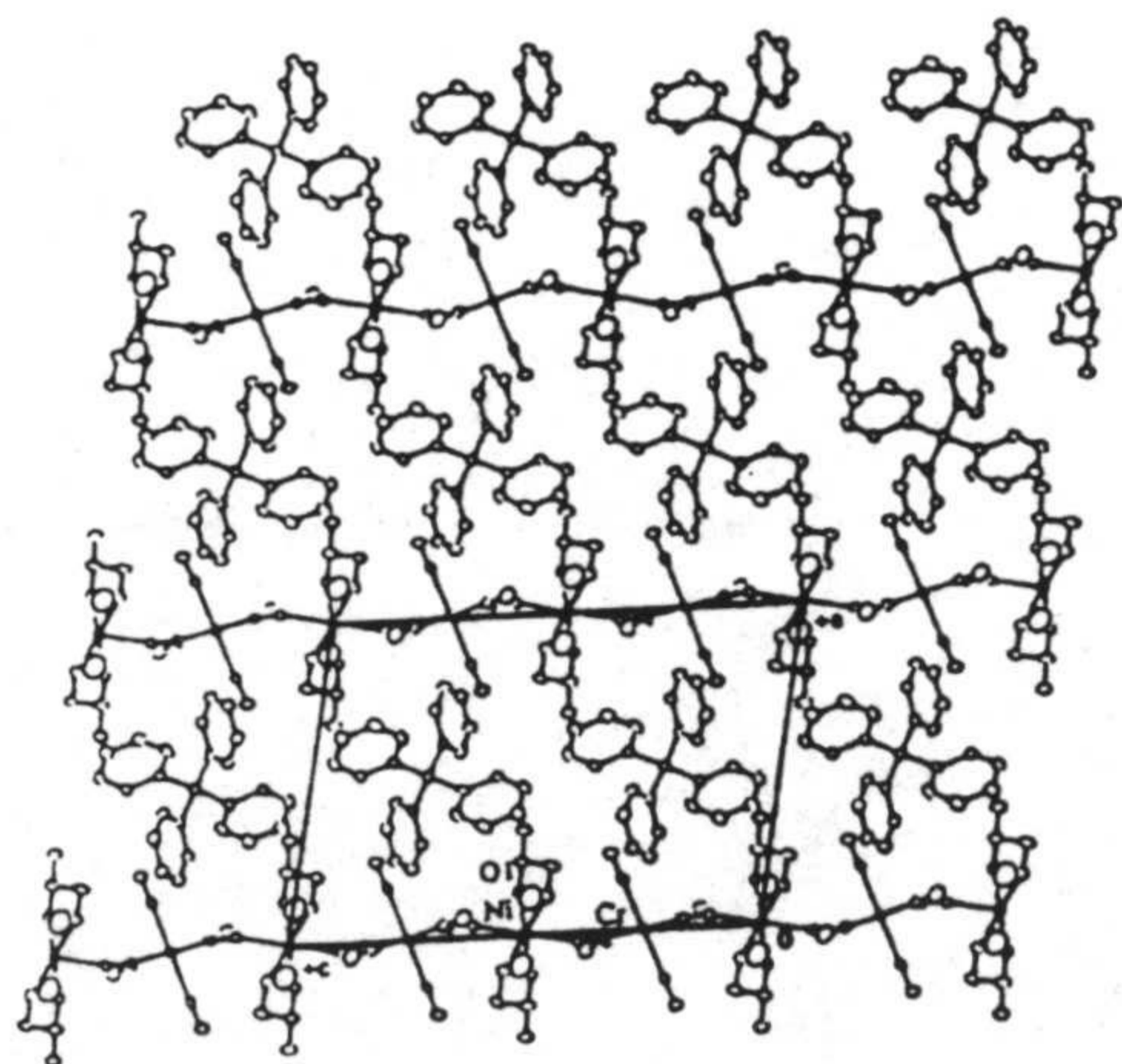


Figura 1.39. Estructura del compuesto $\text{PPh}_4[\text{Ni}(\text{pn})_2][\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

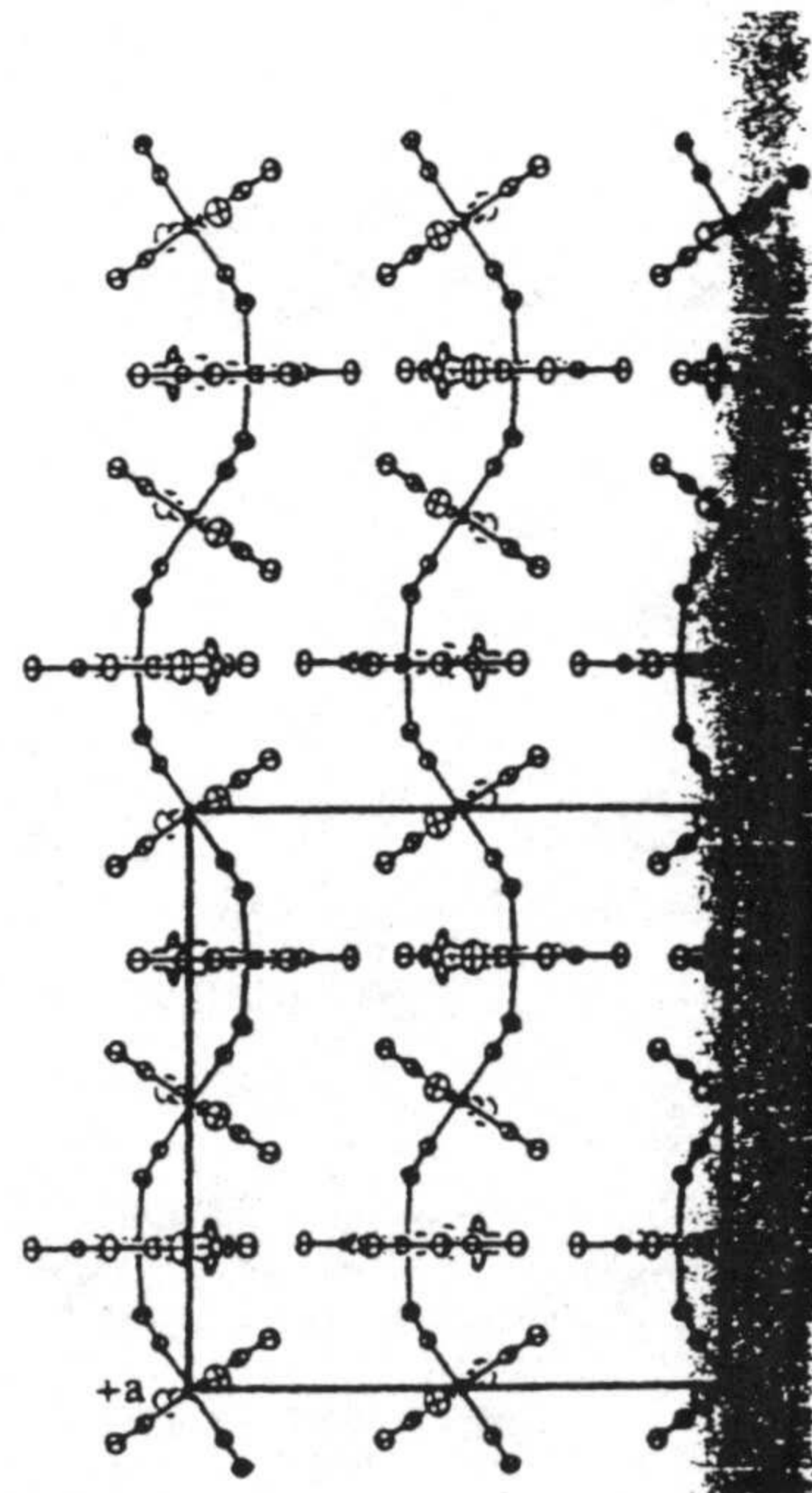


Figura 1.40. Estructura del compuesto $[\text{NEt}_4]_2[\text{Mn}(\text{acen})][\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Tabla 1.4. Datos Magneto-estructurales de complejos bidimensionales					
Bidimensionales		Prop. Magnéticas		Ref	Fig
Complejo	Estructura	Int.	Clase		
$[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cuadrados de ocho miembros Fe_4Ni_4	F	Metamán ($T_N=9.9$ K)	94	1.41
$[\text{Ni}(1,1\text{-dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	“	F	Ferroimán ($T_c=9.5$ K)	95	
$[\text{Ni}(1,1\text{dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{BzO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	“	F	Ferroimán ($T_c=9.3$ K)	95	
$[\text{Ni}(1,1\text{-dmen})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{N}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	“	F	Ferroimán ($T_c=9.7$ K)	95	
$[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Panal anillos Hexagonales Fe_6Ni_6	F	No	96	1.42
$\text{K}[\text{Mn}(3\text{-MeO-salen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{DMF}$	Capas de anillos Fe_4Mn_4	F	Metaimán ($T_N=9.2$ K)	97	1.43
$[\text{Net}_4][\text{Mn}(5\text{-Cl-salen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	“	AF	Metaimán ($T_N=4.0$ K)	98	
$[\{\text{Mn}(\text{saltmen})\}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Capas de anillos Fe_4Mn_4	F	Ferroimán ($T_c=4.5$ K)	99	

pn= 1,2-diaminopropano. 1,1-dmen= metilpropano-1,2-diamina. Cyclam= 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano. 3-MeOsalen= N,N'-etilenbis(3-metoxisalicilideniminato). 5-Cl-salen= N,N'-etilenebis(5-clorosalicilidene)iminato. Saltmen= N,N'-(1,1,2,2-tetrametiletlen)bis(salicilideniminato).

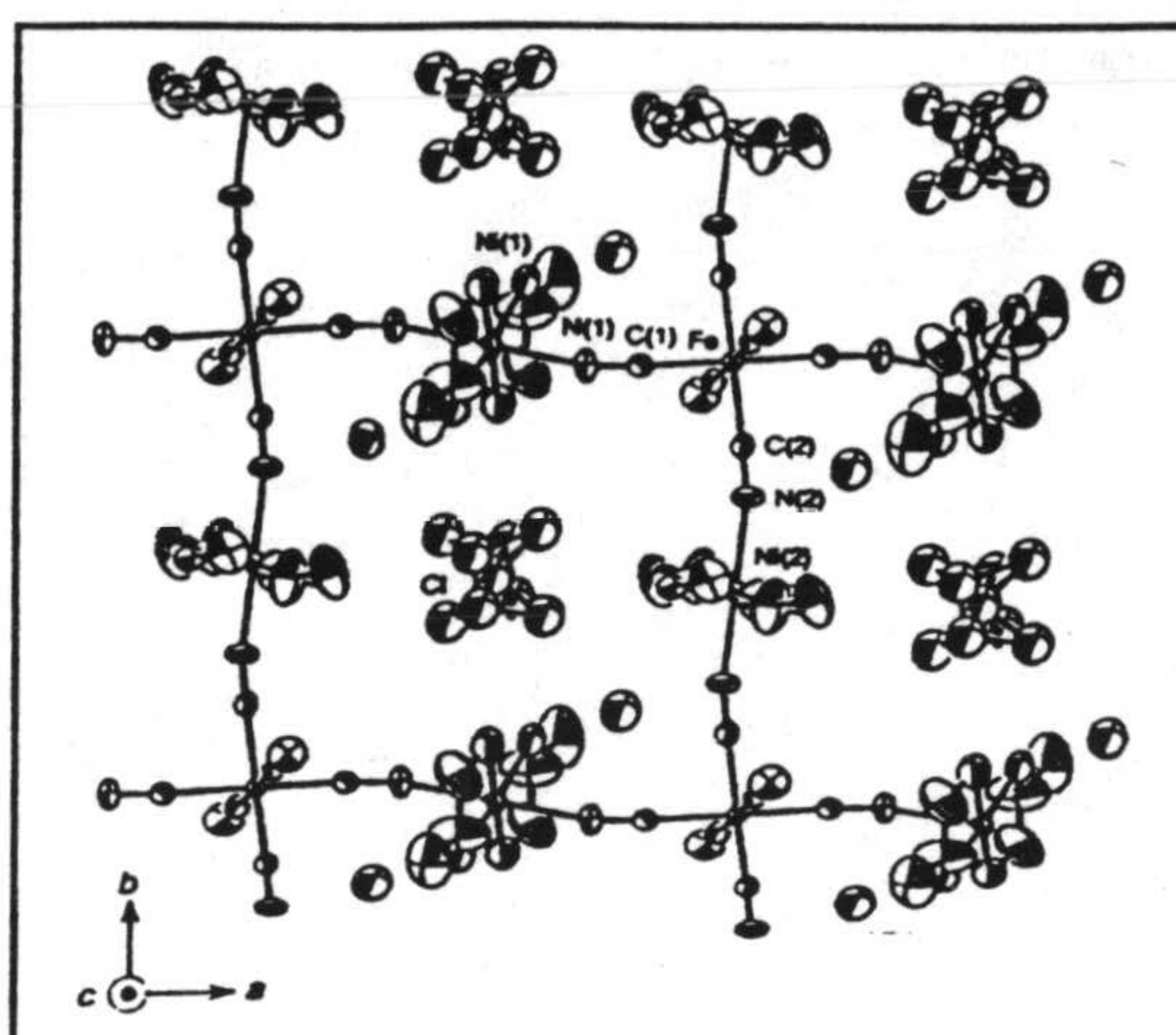


Figura 1.41. Estructura del complejo $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

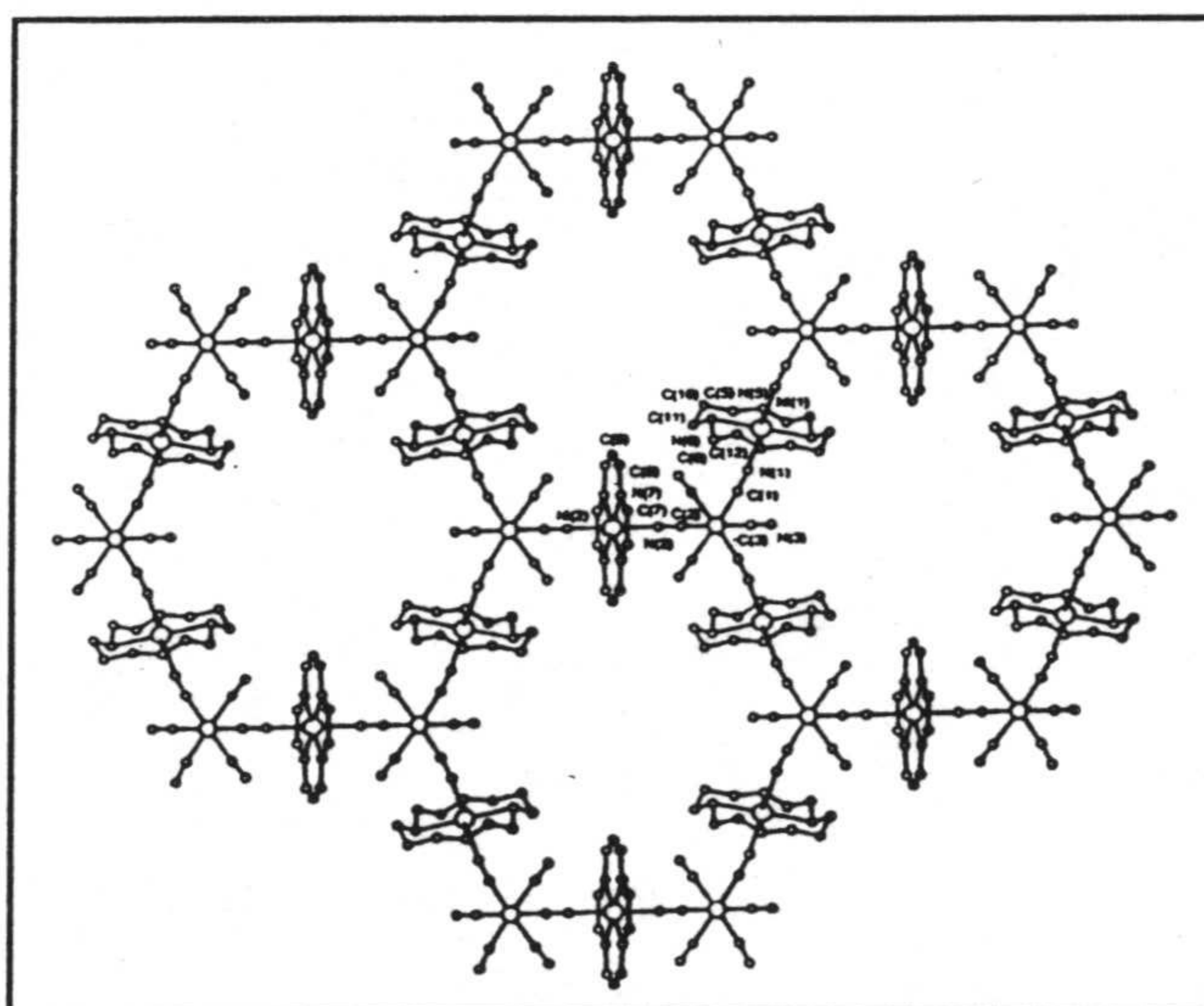


Figura 1.42. Estructura del complejo $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

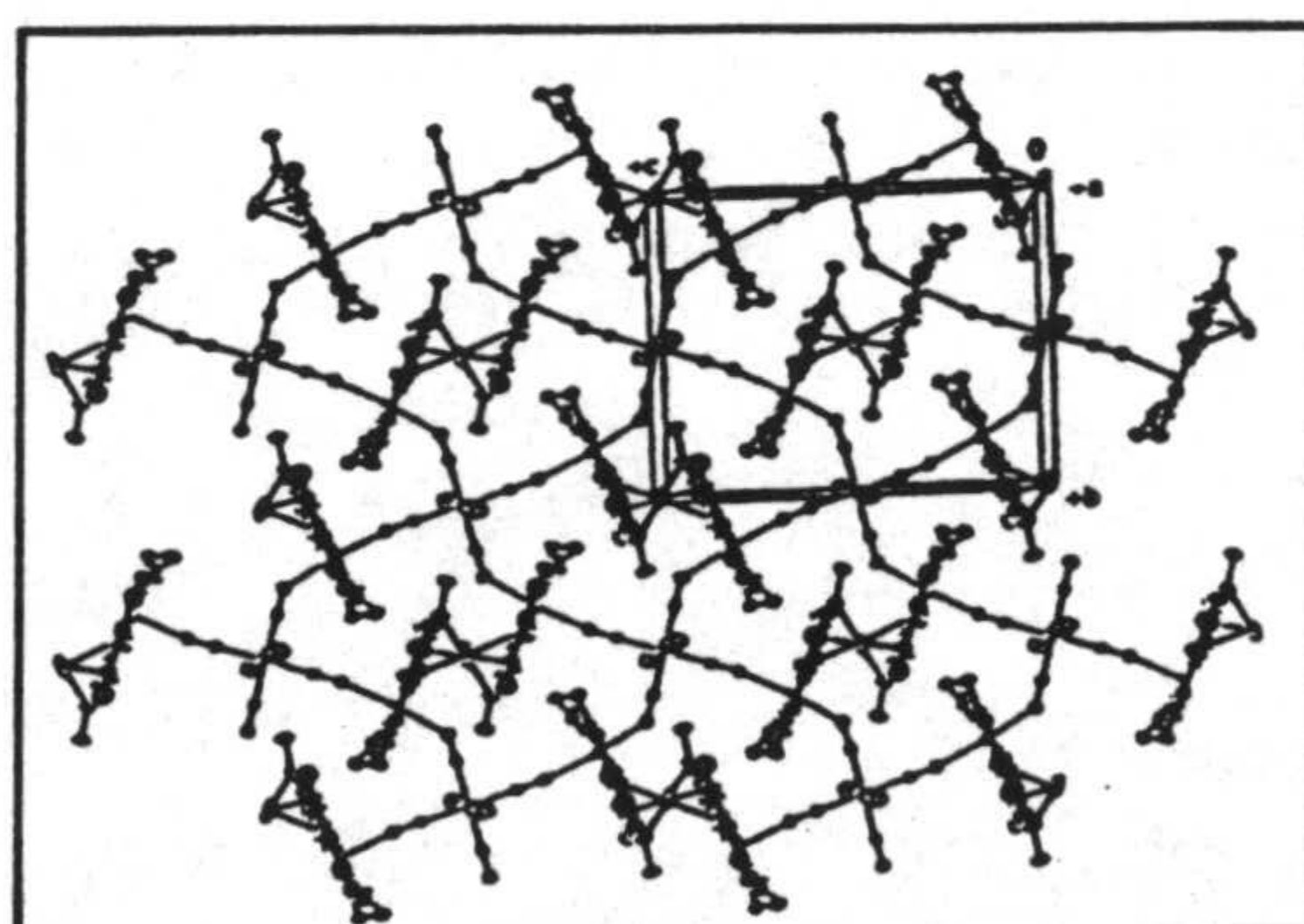


Figura 1.43. Estructura del complejo $\text{K}[\text{Mn}(3\text{-MeO-salen})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{DMF}$.

Tabla 1.5. Datos magneto-estructurales de complejos tridimensionales.				
Complejos	Estructura	Interacción	Ref.	Fig.
$[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ (a)	Cubos $\text{Fe}_8\text{Ni}_{12}$	Ferro	100	1.44
$[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ (b)	“	“	100	1.44
$[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{ClO}_4)_2$ (c)	“	“	100	---

en= etilendiamina. tn= trimetilendiamina.

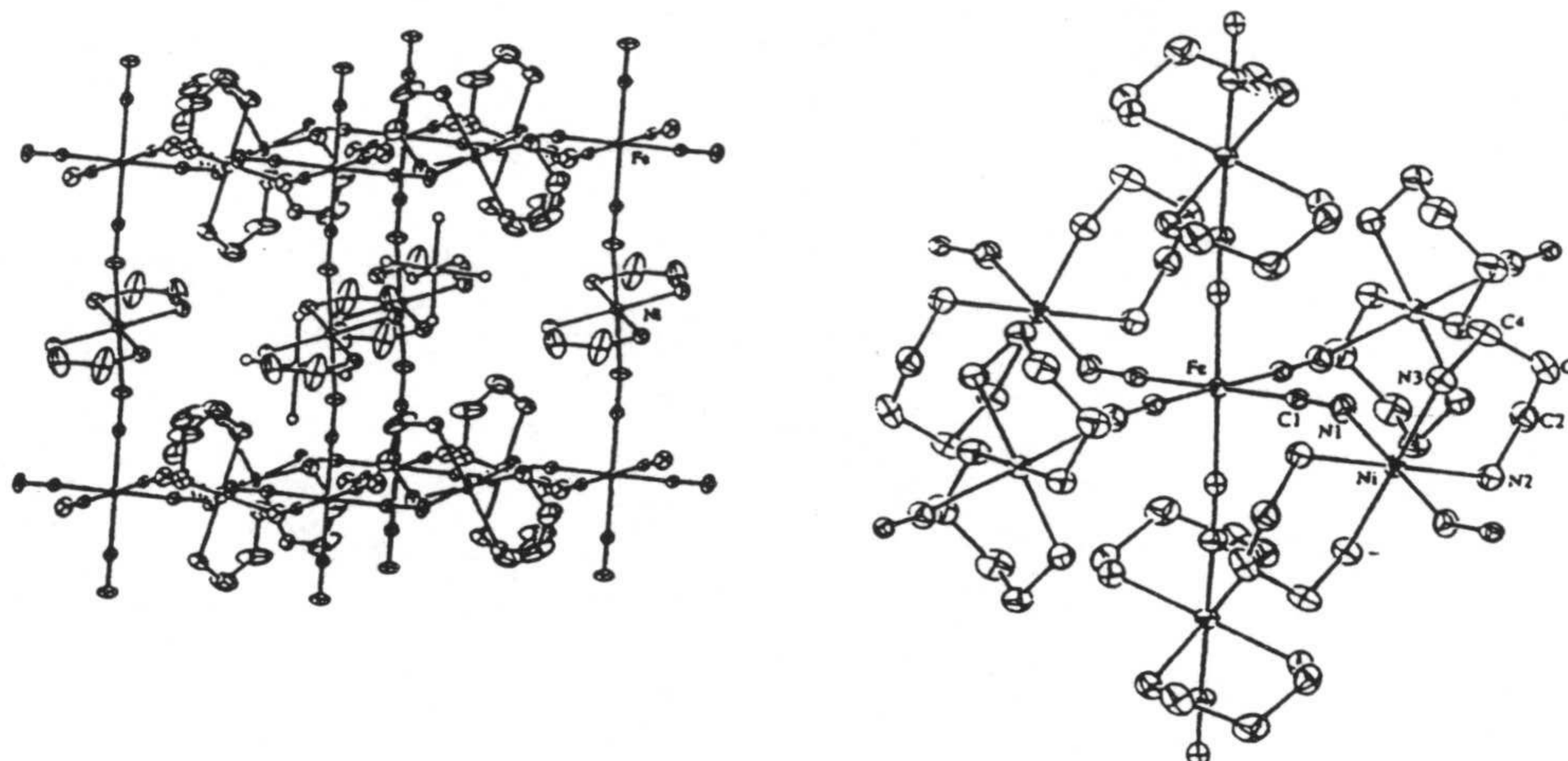


Figura 1.44. Estructuras de los complejos $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$ y $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{PF}_6)_2$.

Utilizando la misma estrategia también es posible preparar compuestos polinucleares discretos, $[\text{Fe}\{(\text{CN})\text{Cu}(\text{tpa})\}_6][\text{ClO}_4]_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [101] (tpa= tris(2-piridi(metil)amina), $[\text{Cu}(\text{dien})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [102], $[\text{Cr}\{(\text{CN})\text{Ni}(\text{tetren})\}_6](\text{ClO}_4)_6$ [103] (tetren= tetraetilenpentaamina), $\text{Cr}((\text{CN})\text{Mn}(\text{trispicMeen}))_6](\text{ClO}_4) \cdot \text{thf}$ [104] (trispicMeen= N, N, N'-tris(2-piridi(metil)-N'-metiletano-1,2-diamina y $[(\text{Ni}(\text{bpm})_2)_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [105] (bpm= Bis(1-pirazolil)metano); el último se ordena ferromagnéticamente a $T_c=23$ K, mientras que los dos anteriores tienen estados fundamentales de alto espín con $S=15/2$ y $27/2$, respectivamente.

Recientemente, se han logrado preparar clusters cúbicos homo y heterometálicos con puentes cianuro como el que se recoge en la figura 1.45. Para ello, se ha utilizado la siguiente reacción de ensamblaje, en la que las moléculas de agua coordinadas al ión metálico en el primer complejo son desplazadas por el átomo de nitrógeno del cianuro.



En estos ligandos el ligando tridentado 1,4,7-triazaciclono-nano (tacn) bloquea una cara de cada uno de los iones metálicos que reaccionan, impidiendo así la formación de la estructura tridimensional [106].

Cuando en lugar de un ligando tridentado, se utilizan dos ligandos bidentados que bloquean cuatro posiciones sobre el ion metálico es posible obtener clusters plano cuadrado por autoensamblaje. Este es el caso del complejo $[Fe_4(\mu-CN)_4(bpy)_8]^{4+}$ (figura 1.46). Tanto este compuesto como los clusters cúbicos son interesantes, aparte de por sus propiedades magnéticas y eléctricas, por sus propiedades de inclusión. Así, y debido a la cavidad bastante grande que presentan, son útiles en reconocimiento molecular, catálisis y para encapsular moléculas pequeñas.

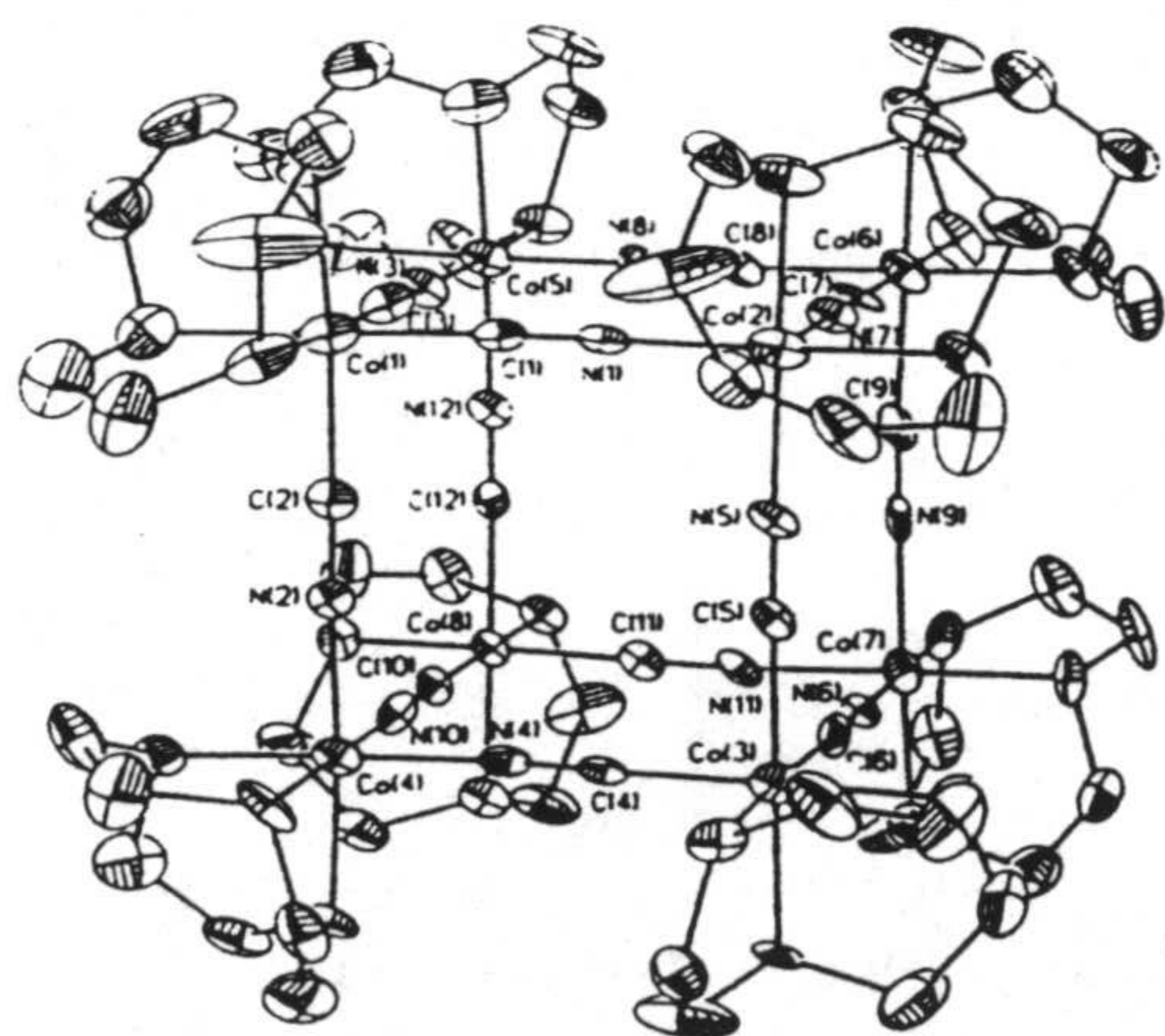


Figura 1.45. Estructura del cluster cúbico del complejo $[Co_8(CN)_{12}(tacn)_8]^{12+}$.

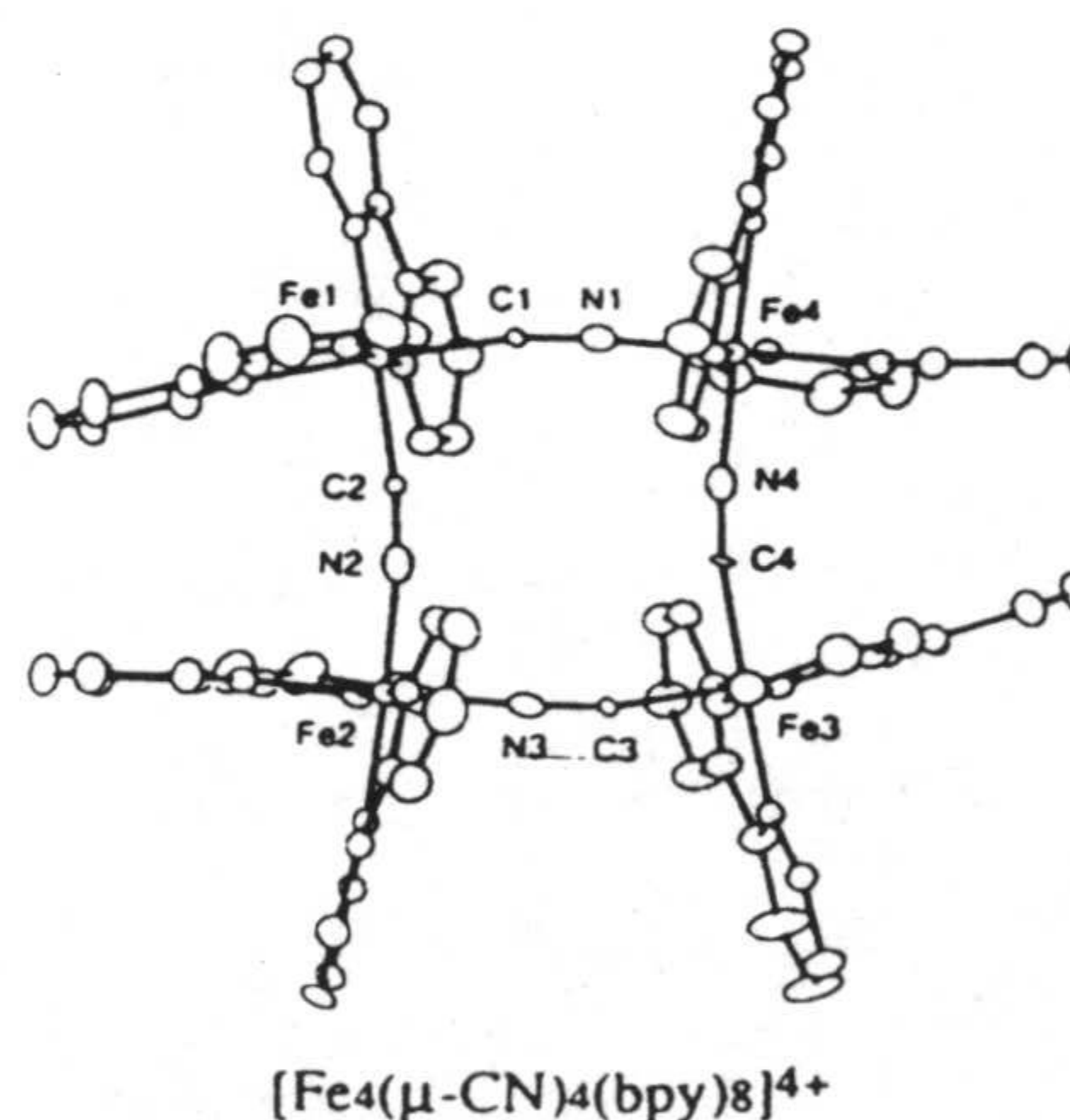


Figura 1.46. Estructura del cluster cúbico del complejo $[Fe_4(\mu-CN)_4(bpy)_8]^{4+}$.

1.6. Bibliografía.

- 1) O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24, 1985, 834.
- 2) R.L. Carlin (ed.), '*Magnetochemistry*'. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- 3) O. Kahn, *Struct. Bonding*, 68, 1987, 89.
- 4) R.D. Willet, O. Gatteschi, O. Kahn (eds.), '*Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*', Riedel, NATO ASI Series C, Vol 140, Dordrecht, 1985.
- 5) D. Gatteschi, O. Kahn, J.S Miller, F. Palacio (eds.) '*Magnetic Molecular Materials*', Academic Press, NATO ASI Series E, Vol 198, Dordrecht, 1991.
- 6) C.J. O'Connor (ed.), '*Research Frontiers in Magnetochemistry*'. World Scientific Publishing, Singapore, 1993.
- 7) O. Kahn (ed.), '*Molecular Magnetism*'. VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- 8) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, 43, 1995, 180.
- 9) O. Kahn (ed.), '*Magnetism: A Supramolecular Function*' Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series C, Vol 484, Dordrecht, 1996.
- 10) E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi, J.S. Miller (eds.), '*Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*' Kluwer academic Publishers, NATO ASI Series E, Vol 321, Dordrecht, 1996.
- 11) G. Blondin, J.J. Girerd. *Chem. Rev.*, 90, 1990, 1359.
- 12) I. Bertini, H.B. Gray, S.J. Lippard, J. S. Valentine, '*Bioinorganic chemistry*', 1st ed., University Science Books, Mill Valley, 1994.
- 13) J.A. Cowan, '*Inorganic Biochemistry. An Introduction*', 1st ed., VCH Publishers, New York, 1993.
- 14) S.J. Lippard, J.M. Berg, '*Principles of Bioinorganic Chemistry*', 1st ed., University Science Books, Mill Valley, 1994.
- 15) K.K. Anderson, A. Gräslund, '*Diiron-Oxygen Proteins*' *Adv. Inorg. Chem.*, Vol 43, 1995, 359.
- 16) A. Messerschmidt, '*Blue Copper Oxidases*', *Adv. Inorg. Chem.*, Vol 40, 1993, 121.
- 17) a) R.D. Ort., C.F. Yocum, (Eds.), Britt, '*Oxygenic Photosynthesis: The light Reaction*', Kluwer Academic Publishers, Holanda, 137, 1996. b) V.K. Yachandra,

- K. Sauer, M.P. Klein, *Chem. Rev.*, 96, 1996, 2927. c) W. Rüttinger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.*, 97, 1997, 1.
- 18) (a) V.K. Yachandra, V.J. Derose, M.J. Mukerji, K. Sauer, M.P. Klein, *Science*, 260, 1993, 675. (b) V.L. Pecoraro, 'Manganese Redox Enzymes', VCH Publishers, Nueva York 1992.
- 19) E.I. Solomon, M.J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.* 92, 1992, 521.
- 20) V. Mckee. *Adv. Inorg. Chem.*, Vol 40, 1994, 323.
- 21) K.D. Karlin, Z. Tyeklár, Chapman and Hall (eds.), 'Bioinorganic chemistry of copper', London, 1993.
- 22) I. Bertini, L. Banci, M. Piccioli, C. Luchinati, *Coord. Chem. Rev.*, 67, 100, 1990.
- 23) N. Stráter, T. Klabunde, P. Tucker, H. Witzel, B. Krebs, *Science*, 268, 1995, 1489.
- 24) R.C. Kissinger, E. H. Parge, R.D. Knighton, C.T. Lewis, L.A. Pelletier, A. Tempczyk, J.V. Kalisch, K.D. Tucker, R.E. Showalter, E.W. Moomaw, L.N. Gastinel, X. Chen, F. Maldonado, E.J. Barker, R. Bacquet, J. E. Villafranca, *Nature*, 378, 1995, 641.
- 25) M.P. Egloff, P.T.W. Cohen, P. Reinemer, J.D. Barford, *Mol. Biol.*, 254, 1995, 942.
- 26) T. Kitagawa and T. Ogura, *Prog. Inorg. Chem.*, Vol 45, 1997, 431.
- 27) A. Enlish and G. Tsaprailis 'Adv. Inorg. Chem.' Vol 43, 1995.
- 28) a) J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. Mclean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science*, 252, 1991, 1415. b) J.S. Miller, J.C. Calabres, R.S. Mclean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.*, 4, 1992, 498. c) H.O Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science*, 261, 1993, 447. d) H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, M. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 6974. e) T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veiller, *Science*, 262, 1993, 1554.
- 29) E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, and C.J Gomez-Garcia, 'Magnetism: a Supramolecular Function' O. Khan (ed.), Kluwer Academic Publisher, NATO ASI serie C, Vol 484, 1995, 281.
- 30) M. Kurmoo, A.W. Graham, P. Day, S.J. Coles, M.B. Hursthouse, J. L. Gaulfied, J. Singleton, F.L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, and P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 12209.

- 31) C. Gimenez-Saiz, Tesis Doctoral, '*Conductores Magnéticos Moleculares: Materiales Híbridos Formados Por Moléculas Orgánicas π -dadoras y Polioximetallatos Inorgánicos*', Burjassot-Valencia, 1996.
- 32) a) H.O Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Khan, *Science*, 261, 1993, 447.
b) H.O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Khan, *J. Am.Chem.Sco.*, 116, 1994, 3866.
- 33) K. Nakatami, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathionére, Y. Pei, O. Khan, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 3977.
- 34) J.Z. Zhong, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Lett.*, 1990, 87.
- 35) a) H. Okawa, N. Matsumoto, H. Tamaki, M. Ohba, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 233, 1993, 257. b) H. Tamaki, M. Mitsumi, K. Nakamura, N. Matsumoto, S. Kida, H. Okawa, S. Iijima, *Chem.Lett.*, 1992, 1975. c) S. Iijima, T. Katsura, H. Tamaki, M. Mutsumi,, N. Matsumoto, H. Okawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 233, 1993, 263.
- 36) H. Okawa, M. Mitsumi, K. Nakamura, N. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67, 1994, 2139.
- 37) a) S. Ducurtins, H.W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütlich, and A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta.*, 216, 1994, 65. b) L.O. Atovmyan, G.V. Shilov, R.N. Lyuboskaya, E.I. Zhilyaeva, N.S. Ovanesyan, S.I. Pirumova and I.G. Gusakovskaya, *JETP Lett.*, 58, 1993, 766.
- 38) F. Lloret, R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, I. Castro, M. Verdaguer, *Chem. Mater.*, 4, 1992, 1150.
- 39) F. Lloret, R. Ruiz, B. Cervera, I. Castro, M. Julve, J. Faus, A. Real, F. Sapína, y. Journaux, C.J. Colin, M. Verdaguer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2615.
- 40) A.Ludi, U.H. Güdel, '*Struct. Bonding*', Berlin, 1, 1973, 14.
- 41) M.R. Bozorth, J.H. Williams, E.D. Walsh, *Phys. Rev.*, 103, 572.
- 42) R. Klenze, B. Kanellakopoulos, G. Trageser, H.H. Eysel, *J.Chem. Phys.*, 72, 1980, 5819.
- 43) a) D.W. Griebler, D. Babel, *Z. Z. Naturforsch.,B: Anorg. Chem. Org.Chem.* 37, 1982, 832. b) D. Babel, *Comments Inorg. Chem.*, 5, 1986, 285. c) D. Babel, W. Kurtz, '*Solid State Chemistry*' R. Metselaar, M. J. H. Heijligers, J. Schoonman

- (eds.), Elsevier Amsterdam, 1983. d) W. Krutz, D. Babel, *Solid state Commun.*, 48, 1983, 277.
- 44) a) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet and, M. Verdaguer, *Nature. London*, 378, 1995, 701. b) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, and M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 9213.
- 45) a) W.R. Entley and G.S. Girolami, *Inorg. Chem.* 33, 1994, 5165. b) W.R. Entley and G.S. Girolami, *Science*, 268, 1995, 397.
- 46) a) A. Caneshi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 28, 1989, 1976; 28, 1989, 3314. b) A. Caneshi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.*, 22, 1989, 392.
- 47) J.M Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science*, 252, 1991, 1415.
- 48) E. Coronado, and C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.*, 98, 1998, 273.
- 49) E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gómez-García, C. Ruiz-Perez, and S. Triki, *Adv. Mater. Chem.*, 6, 1996, 1521.
- 50) M. Clemente-León, E. Coronado, J.R Galán-Mascarós, and C. J. Gómez- García, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1997, 1727.
- 51) J.S. Miller, J.C. Calabrese, A.J. Epstein, R.W. Bigelow, M.W. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commu.*, 1986, 1026.
- 52) a) F.B. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, 1546. b) M.K. Park, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1993, 884. c) M.O. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1995, 207. (d) R.S. Betten, F.B. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1995, 820.
- 53) E.T. Creighton, '*Protein Structure and Molecular Properties*', W.H. Freeman, New. York, 1984.
- 54) W. Saenger, '*Principles of Nuclei Acid structure*' Springer-Verlag, New York, 1984.
- 55) M.J. Pratt, '*Inorganic chemistry of Vitamin B₁₂*', Academic Press, New York, 1972.
- 56) S.J. Richardson, A.K. Thomas, H.B. Rubin, and C.D. Richardson, *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.* 72, 1975, 1349.

- 57) G. Kolks, C.R. Frihart, H.N. Rabinowitz, and S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1976, 5720.
- 58) J.C. Dewan, and S. J. Lippard, *Inorg. Chem*, 19, 1980, 2079.
- 59) C.L O'Young, J.C. Dewan, H.R. Lilienthal, and S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 8, 1978, 7291.
- 60) P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, C. Butzlaff, E. Bill, A.X. Trautwein, U. Flörke, and H.J. Haupt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 321.
- 61) P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, M. Lengen, C. Butzlaff, E. Bill, A.X. Trautwein, U. Flörke, and H. J. Haupt, *Inorg. Chem.*, 32, 1993, 888.
- 62) a) K.G. Strothkamp, and S.J. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, 15, 1982, 318. b) K. P. Coughlin, C.J. Dewan, S.J Lippard, E.I. Watanabe, and J.M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1979, 265. c) K.P. Coughlin, S.J. Lippard, A.E. Martin, and E.J. Bulkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 7617.
- 63) a) C.A. Salata, M-T. Youinou, and C.J. Burrows, *Inorg. Chem.* 30. 1991. 3454; C.A. Salata, M-T. Youinou, and C.J Burrows, 111, 1989, 9278. b) M.G.B. Drew, C. Cairns, A. Lavery, and M.S. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1122. c) M.G.B. Drew, S.M. Nelson, and J. Reedjik, *Inorg. Chim. Acta.*, 64, 1982, L 189. d) M.G.B. Drew, M. Mccann, and M.S. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 1868.
- 64) a) J.L. Pierre, P. Chautemps, S. Refaif, C.G. Beguin, A. El Marzouki, G. Serratrice, E. S. Aman, and P.Rey, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1995, 1965. b) J.L. Pierre, P. Chautemps, S. Refaif, C.G. Beguin, A. El Marzouki, G. Serratrice, P. Rey, and J. Laugier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1117.
- 65) a) J.P. Costes, J.F Serra, F. Dahan, and J.P. Laurent, *Inorg. Chem.* 25, 1986, 2790, b) J. P. Costes, and M.I. Fernandez-Garcia, *Inorg. Chim. Acta*, 173, 1990, 247. c) J.P. Costes, M.I. Fernandez-Garcia, *Inorg, Chim, Acta*, 237, 1995, 57. d) J.P. Costes, F. Dahan, and J.P. Laurent, *Inorg. Chem.* 30, 1991, 1887.
- 66) a) C. A. Koch, C.A. Reed, G.A. Brewer, N.P. Rath, W.R. Schiedt, G. Gupta, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, 7645. b) R. Wang, and G. Brewer, *Inorg. Chim. Acta*, 206, 1993, 117. c) C.T. Brewer, G. Brewer, G.B. Jameson, P. Kamaras, L.

- May, and M. Rapta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 37.
- 67) a) N. Matsumoto, K. Inoue, M. Ohba, H. Okawa, and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1992, 2283. b) N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, T. Ogawa, and, A. Ohyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 1989, 3812. c) N. Matsumoto, H. Tamaki, K. Inoue, M. Koikawa, Y. Maeda, H. Okawa, and S. Kida, *Chem. Lett.*, 1991, 1393. d) N. Matsumoto, T. Akui, H. Murakami, J. Kaneshaka, A. Ohyoshi, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 1021. e) N. Matsumoto, Y. Maeda, H. Okawa, T. Akui, T. Kawaji, A. Ohyoshi, M. Kodera, H. Oshic, and S. Kida. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.*, 1989. 943. f) N. Matsumoto, J. Kaneshaka, A. Ohyoshi, M. Nakamura, S. Kohata, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1987, 3056. g) N. Matsumoto, S. Yamashita, A. Ohyoshi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 1943. h) K. Inoue, N. Matsumoto. H. Okawa, *Chem. Lett.*, 1993, 1433. k) N. Matsumoto, T. Nozaki, U. Ushio, K. Motada, M. Ohba, G. Mago, H. Okawa. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2157.
- 68) G. Tabbi, W.L. Driessen, J. Reedijir, R.P. Bonomo, N. Veldman, and, A.L. Spek. *Inorg. Chem.*, 36, 1997, 1168.
- 69) M. Zongwan, C. Dong, T. Wenxia, Y. Kaibei, and L. Li, *Polyhedron*, 11, 1992, 191.
- 70) Z.W. Mao, M.Q. Chen, X.S. Tan, J. Liu., and W.X. Tang, *Inorg. Chem.*, 34, 1995, 2889.
- 71) M.T. Caudle, J.W. Kampf, M.L. Kirk, P.G. Rasmussen, and V.L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1997, 9297.
- 72) T. Thanyasiri, and E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1187.
- 73) a) N. Matsumoto, S. Yamashita, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 1943. b) N. Matsumoto, T. Nozaki, H. Ushio, Ken-ichiro Motoda, M. Ohba, G. Mago, and H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2157. c) T. Nozaki, H. Ushio, G. Mago, N. Matsumoto, H. Okawa, Y. Yamakawa, T. Anno, T. Nakashima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 2339. d) N. Matsumoto, Y. Mizuguchi, G. Mago, S. Eguchi, H. Miyasaka, T. Nakashima, and Jean- pierre Tuchagues, *Angew. Chem. Int. ed. Engl.* 36, 1997, 1860.
- 74) J.M. Dominguez-Vera, F. Camara, J.M. Moreno, E. Colacio, H. Stoeckli-Evans,

- Inorg. Chem.*, 1998, en prensa.
- 75) S.J. Rettig, A. Storr, D.A. Summers, R.C. Thompson, and J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 1997, 8675.
- 76) a) V.L Pecoraro (ed.), '*Manganese Redox Enzymes*', VCH, New York, 1992. b) K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1989, 1153. c) L.Jr. Que, A. True, *Prog. Inorg. Chem.* 38, 1990, 1153. d) M. Osawa, U.P. Singh, M. Tanaka, Y. Moro-Oka, N. Kitajima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 310. e) E. Bouwman, M.A. Bolcar, E. Libby, J.C. Huffman, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* 31, 1992, 5185.
- 77) a) D.N. Hendrickson '*Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*', R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (eds.), ASI Series, Reidel, Dordrecht, 1985, 523. b) E. coronado, '*Magnetic Molecular Materials*', R.D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn, (eds.), Nato ASI Series E, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1991, 267. c) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 774. y referencias. d) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.M. Moreno, A. Romerosa, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta.*, 212, 1993, 115. Y referencias. e) Z.N. Chen, S.X. Liu, J. Qiu, Z.M. Wang, J.L. Huang, W.X. Tang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 2989.
- 78) a) J. Lewis, E.F. Mabbs, L.K. Royston, R.W. Smail, *J. Chem. Soc. A.* 1969, 291. b) R.L. Martin, R. Watermann, *J. Chem. Soc.* 1957, 2545. c) H.U. Güdel, A. Stebler, A. Furrer, *Inorg. Chem.* 18, 1979, 1021.
- 79) J.P. Costes, F. Dahan, J.P. Laurent, *Inorg. Chem.*, 24, 1985, 1018, y referencias.
- 80) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs, J.M. Moreno, A. Romerosa, and J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta.* 212, 1993, 115. y referencias.
- 81) M. Inoue, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2310.
- 82) a) G. Kolks, S.L. Lippard, and J.V. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 4832. b) P.J. Corvan, W.E. Estes, R.R. Wesler, and W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, 1297. c) D.K. Towle, S.K. Hoffmann, W.E. Hatfield, P. Singh, and P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 27, 1988, 394. d) E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P.

- Laurent and J. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 29, 1990, 4240. e) A. Fuertes, C. Miravittles, E. Coronado, and D. Beltrán, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1795. d) M.J. Sanchis, P. Gomez-Romero, J.V. Folgado, S. Sapiña, R. Ibañez, A. Beltran, J. Garcia, and D. Beltran, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 2915.
- 83) a) P.R. Levstein, and R. Calvo, *Inorg. Chem.*, 29, 1990, 1581. b) F. Sapiña, E. Escrivá, J.V. Folgado, A. Beltrán, D. Beltrán, A. Fuentes and M. Drillon, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 3851. c) P.K. Caughlin, and S.L. Lipard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 2328. d) R.L. Carling, K. Kopinga, O. Kahn, and M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 25, 1986, 1786.
- 84) a) M. Inoue, and M. Kubo, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2310. b) R.L. Martin and H. Waterman, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1359.
- 85) a) D. K. Towle, S. K. Hoffmann, W.E. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 27, 1988, 394. b) J. E. Davies, B.M. Gatehouse, K.S. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2523. c) K.K. Nanda, A. W. Addison, E. Sinn, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 5966.
- 86) a) J.A. Bonadies, M.L. Kirk, M.S. Lah, D.P. Kessissoglou, W.E. Hatfield, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 28, 1989, 2037. b) N. Aurangzeb, C.E. Hulme, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, M. Watkinson, A. Garcia-Deibe, M.R. Bermejo, A. Sousa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 1524.
- 87) M.A. Martínez-Lorente, J.P. Tuchage, V. Pétrouléas, J.M. Savariault, R. Poinot, M. Drillon, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 3587.
- 88) M. Inoue, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2310.
- 89) J. Larionova, J. Sanchiz, S. Gohlen, L. Ouahab, O. Kahn, *Chem. Commun.* 1998, 953.
- 90) M. Ohba, N. Maruono, H. Okawa, T. Enoki, J.M. Latouk, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 11566
- 91) M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Okawa. *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 3349.
- 92) M. Ohba, N. Fukita, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton trans.*, 1997, 1733.
- 93) N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, and N. Matsumoto, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 6004.

- 94) M. Ohba, E. Okawa, T. Ito and A. Ohto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1545.
- 95) M. Ohba, H. Okawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1997, 1011.
- 96) S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaisserman; F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996, 2481.
- 97) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, and C. Floriani, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1995, 1446.
- 98) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.*, 36, 1997, 670.
- 99) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1996, 981.
- 100) N. Fukita, M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 842. Y referencias.
- 101) R.J. Parker, D.C.R. Hockless, B. Moubaraki, K.J.S. Murray and L. Spiccia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1996, 2789.
- 102) H.-Z. Kou, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1503.
- 103) T. Mallah, C. Auberger, M. Verdaguer and P. Veillet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 61.
- 104) A. Sculler, T. Mallah, M. Verdaguer, A. Nivorozkhin, J. Tholence and P. Veillet, *New J. Chem.*, 20, 1996, 1.
- 105) K. Van Langenberg, S. R. Batten, K.J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, 36, 1997, 5006.

Capítulo 2.

Complejos Mono- y Bimetálicos con Grupos Imidazolato Puente.

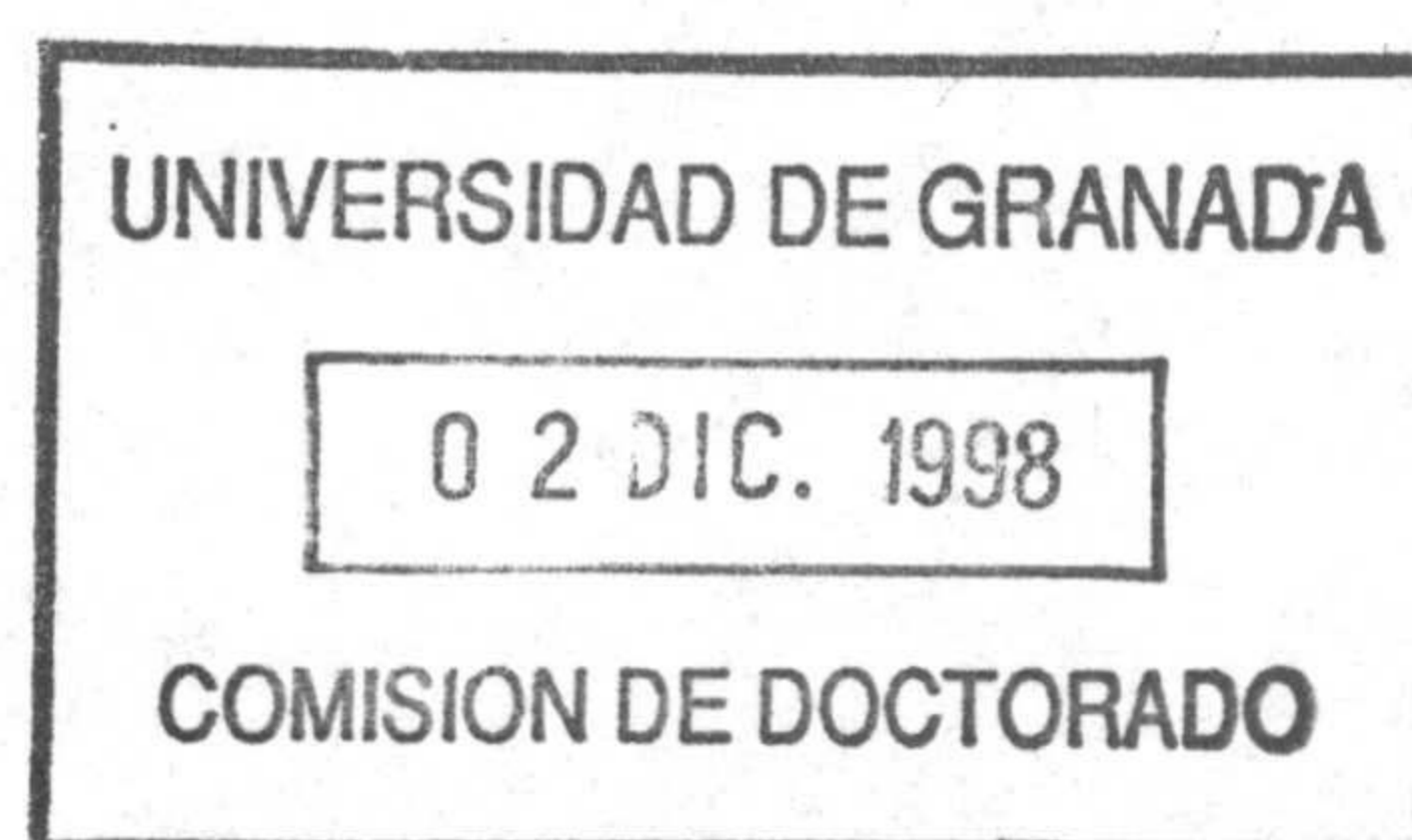


Tal y como quedó reflejado en el capítulo anterior la mejor estrategia, a la vez que la más empleada, para la preparación de complejos heteropolinucleares es la que utiliza complejos metálicos como “ligandos”. Dentro de los complejos metálicos que pueden actuar como “ligandos” se incluyen aquellos precursores que contienen un anillo de imidazol, el cual, tras ser desprotonado, puede coordinarse a un segundo ion metálico. Si este segundo ion metálico procede de otro complejo precursor nos encontramos con la formación de un complejo homopolinuclear a través de un proceso de autoasociación [1], que puede entrar en competición o incluso inhibir totalmente la formación de la especie heteropolinuclear, aunque en determinadas circunstancias este proceso de autoasociación resulta de interés en química supramolecular al poder actuar estos compuestos como “interruptores moleculares” [2].

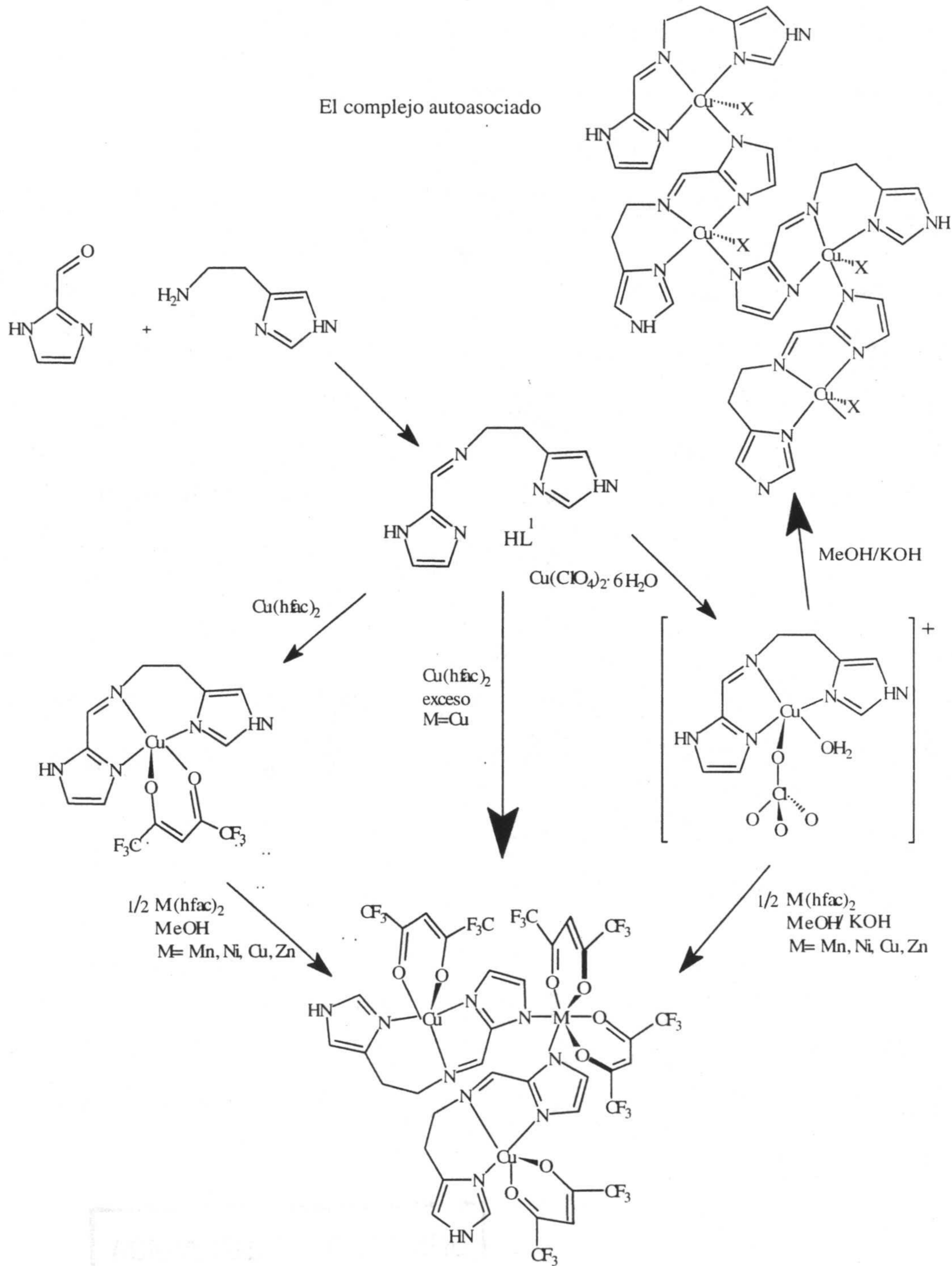
Por otra parte, si el segundo ion metálico procede de un complejo diferente al precursor de partida se obtiene un complejo heteropolinuclear con puentes imidazolato. A pesar del interés que presentan este tipo de compuestos, y que hemos discutido ampliamente en el capítulo anterior, sólo un limitado número de complejos heteropolinucleares con puentes imidazolato, han sido caracterizados estructuralmente [3-7], lo que probablemente se debe a la dificultad de su síntesis, por los motivos anteriormente indicados, entre otros. Además, con la excepción de un complejo trinuclear CuFeCu [7], todos los demás son compuestos dinucleares. De hecho hay que destacar que el número de complejos heterotrinucleares caracterizados estructuralmente es bastante pequeño [8-20]

2.1. Síntesis de los ligandos.

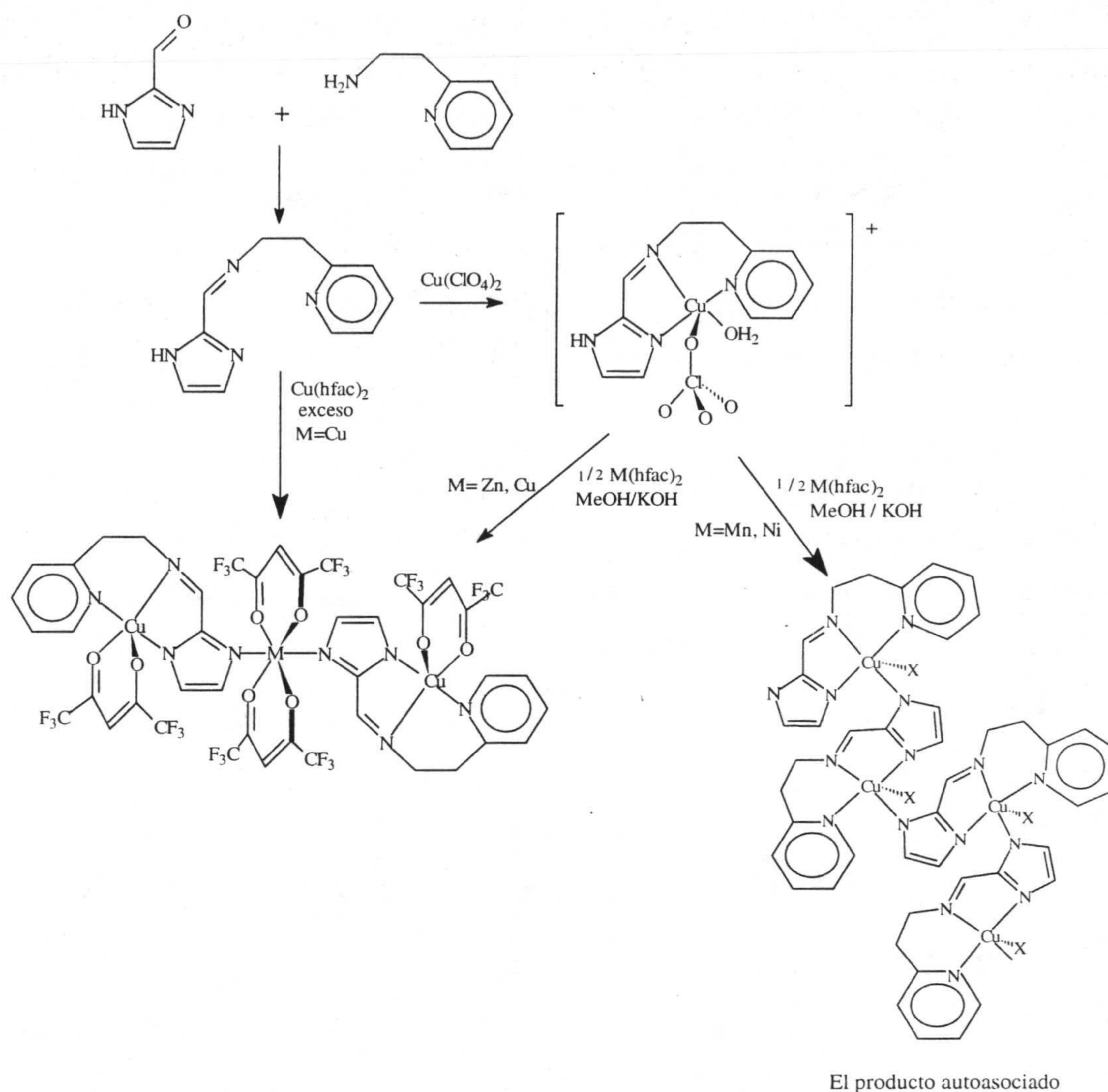
Los dos ligandos utilizados en la síntesis de los complejos polinucleares con puentes imidazolato son los que se muestran en los esquemas 2.1 y 2.2. Ambos ligandos fueron preparados mediante el efecto plantilla, ya que a partir de la condensación directa del 2-carboxialdehído-imidazol con histamina (HL¹) y con 2-aminoetipiridina (HL²) en MeOH



no pudieron ser aislados por lo que decidimos hacerlos reaccionar directamente con una sal metálica para obtener los complejos precursores.



Esquema 2.1



Esquema 2.2

2.2. Complejos trinucleares.

2.2.1. Síntesis de los complejos precursores.

[Cu(HL¹)(H₂O)](ClO₄)₂ (1): este complejo fue preparado manteniendo a reflujo durante una hora una disolución de MeOH/H₂O (30 ml, 3/1 v/v) conteniendo 2-carboxialdehídoimidazol (0.2 g, 2.08 mmol) e histamina (0.23 g, 2.08 mmol). Posteriormente, una vez filtrada y fría la disolución amarilla resultante, se adiciona con agitación y gota a gota una disolución metanólica de Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O (0.77g, 2.08 mmol). Tras dejar reposar la nueva disolución resultante durante varias horas comienza a precipitar un sólido pulverulento de color azul, que se filtró y se lavó con MeOH y Et₂O y se secó al

aire. Rendimiento 70 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 23.09; H, 2.81; N, 14.96. Calculado para $C_9H_{13}N_5Cl_2CuO_9$: C, 23.02; H, 2.9; N, 4.91. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{hy}-H)$ 3337; $\nu(N_{im}-H)$ 3150; $\nu(Cl-O)$ 1084, 1120, 1144.

$\{[Cu(L^1)(H_2O)](ClO_4)\}_n$ (**2**): este complejo fue preparado adicionándole gota a gota, a una disolución de (**1**) en MeOH/H₂O (3/1, v/v), la correspondiente cantidad de KOH en H₂O, apareciendo un compuesto microcristalino de color violáceo que se filtró, se lavó sucesivamente con MeOH y Et₂O y se secó al aire. Rendimiento 80 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 29.83; H, 3.51; N, 19.06. Calculado para $C_9H_{12}N_5ClCuO_5$: C, 29.35; H, 3.29; N, 19.03. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{hy}-H)$ 3350.

$[Cu(L^1)(hfac)]$ (**3**): este complejo se preparó añadiendo sobre la disolución amarilla de HL¹ (0.39g, 2.08 mmol), preparada como se indicó en el complejo (**1**), una disolución de Cu(hfac)₂ (1g, 2.08 mmol) en 30 ml de MeOH. La nueva disolución resultante de color azul se mantuvo a temperatura ambiente durante dos días al cabo de los cuales comenzó a precipitar un compuesto microcristalino de color azul, que se filtró y se lavó con MeOH y Et₂O. Rendimiento 50 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 36.23; H, 2.67; N, 15.04. Calculado para $C_{14}H_{11}N_5CuO_2F_6$: C, 36.63; H, 2.40; N, 15.26. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{hy}-H)$ 3308; $\nu(C=O)$ 1662; 1624; $\nu(F-C)$ 1255, 1204, 1143.

$[Cu(HL^2)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**4**): el complejo se preparó añadiendo lentamente y con agitación una disolución de $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.77g, 2.08 mmol) en 30 ml de MeOH sobre una disolución de HL² (1.07g, 2.08 mmol), la cual se preparó manteniendo a reflujo durante 1 hora una disolución de 2-carboxialdehídoimidazol (0.2g, 2.08 mmol) con 2-aminoetilopiridina (0.25 ml, 2.08 mmol) en 30 ml de una mezcla MeOH/H₂O (3/1 v/v). Tras varias horas de permanecer a temperatura ambiente comenzó a precipitar un sólido de color azul que se filtró, se lavo con MeOH y Et₂O y se secó al aire. Rendimiento 73 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 25.67; H, 3.04; N, 10.85. Calculado para $C_{11}H_{18}N_4Cl_2CuO_{11}$: C, 25.63; H, 3.52; N, 10.88. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3111; $\nu(Cl-O)$ 1089.

$[Cu(HL^2)Cl_2]$ (**5**): este complejo se sintetizó añadiendo una disolución de CuCl₂ (0.28g, 2.08 mmol) en 30 ml de MeOH sobre la correspondiente disolución de HL², preparada como se indicó en la síntesis del complejo (**4**), obteniéndose un compuesto cristalino de

color verde cuya estructura fue resuelta mediante difracción de rayos-X en monocristal.

$\{[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)\}_n$ (6): este compuesto se obtiene siguiendo un procedimiento totalmente análogo al anteriormente descrito para el complejo (2) a partir del (4) ó (5) (en este caso con Cl) pero con el ligando HL^2 en lugar de HL^1 . Rendimiento 90 %. Análisis Elemental (%): Experimental: C, 35.20; H, 3.02; N, 14.20. Calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{ClCuO}_5$: C, 34.83; H, 3.46; N, 14.78. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{Cl-O})$ 1090, 1115, 1144.

2.2.2. Síntesis de los complejos trinucleares.

$[\text{Cu}(\text{hfac})(\mu\text{-L}^1)\text{M}(\text{hfac})_2(\mu\text{-L}^1)(\text{hfac})\text{Cu}]$ (M(II)= Zn, Cu, Ni, Mn) (7-10):

Estos complejos trinucleares fueron preparados de forma similar siguiendo los métodos (a) y (b). La síntesis del trímero de Cu-Cu-Cu (7) se describe a continuación como ejemplo.

(a) Sobre una disolución de $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{hfac})]$ (0.15 g, 0.33 mmol) en 30 ml de metanol se añadió con agitación continua una disolución de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (0.08 g, 0.17 mmol) en 15 ml de metanol. El resultado fue una disolución verde oscura que se dejó evaporándose a temperatura ambiente durante unos tres días. Se obtuvieron unos cristales verdes apropiados para la difracción de rayos-X en monocristal, que se filtraron y se secaron en aire. Rendimiento 90 %.

(b) A una disolución de $[\text{Cu}(\text{HL}^1)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (0.15 g, 0.32 mmol) en MeOH/ H_2O (3:1, v/v), se añadió una disolución de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (0.16 g, 0.32 mmol) en 15 ml de metanol. Posteriormente se añadió una disolución de 0.32 mmol de KOH en metanol gota a gota con agitación continua a la mezcla, obteniéndose, después de unos dos días aproximadamente, de la disolución unos cristales verdes apropiados para la difracción de rayos-X en monocristal. Rendimiento 40 %. (7) Análisis elemental calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{F}_{24}\text{Cu}_2\text{Zn}$: C, 32.65; H, 1.74; N, 10.08. Experimental: C, 32.61; H, 1.72; N, 10.25. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{hy}}\text{-H})$ 3298; $\nu(\text{C=O})$ 1654; 1623; $\nu(\text{F-C})$ 1254, 1216, 1144. (8) Análisis elemental calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{F}_{24}\text{Cu}_3$: C, 32.74; H, 1.74; N, 10.05. Experimental: C, 32.52; H, 1.58; N, 9.67. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{hy}}\text{-H})$ 3308; $\nu(\text{C=O})$ 1654; 1621; $\nu(\text{F-C})$ 1255, 1216, 1149. (9) Análisis elemental calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{F}_{24}\text{Cu}_2\text{Ni}$: C, 32.81; H, 1.72; N, 10.07. Experimental: C, 32.36; H, 1.76; N,

9.81. IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N}_{\text{hy}}-\text{H})$ 3324; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1652; 1621; $\nu(\text{F}-\text{C})$ 1255, 1211, 1145. (10) Análisis elemental calculado para C₃₈H₂₄N₁₀O₈F₂₄Cu₂Mn: C, 32.89; H, 1.73; N, 10.10. Experimental: C, 33.35; H, 1.66; N, 9.78. IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N}_{\text{hy}}-\text{H})$ 3309; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1653; 1623; $\nu(\text{F}-\text{C})$ 1253, 1214, 1153.

[Cu(hfac)(μ -L²)M(hfac)₂(μ -L²)(hfac)Cu] (M(II)= Zn y Cu) (11 y 12):

Estos dos complejos trinucleares se prepararon siguiendo un procedimiento similar. La síntesis del trímero homonuclear de Cu(II) (12) se describe en detalle como ejemplo. (b) A una disolución de [Cu(HL²)(H₂O)](ClO₄)₂(H₂O)₃ (1.07 g, 2.08 mmol) en MeOH/H₂O (3/1, v/v), se añadió una disolución de Cu(hfac)₂ (1 g, 2.08 mmol) en 30 ml de metanol, y posteriormente 2.08 mmol de KOH en metanol se añadieron gota a gota con agitación continua a la mezcla, después de dos días se obtuvieron unos cristales verdes apropiados para la difracción de rayos-X en monocristal. Rendimiento 55 %. (11) Análisis elemental (%). Experimental: C, 35.43; H, 1.98; N, 8.09. Calculado para C₄₂H₂₆N₈O₈F₂₄Cu₂Zn: C, 35.53; H, 1.83; N, 7.89. IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1654; 1613; $\nu(\text{F}-\text{C})$ 1257, 1218, 1151. (12) Análisis elemental (%). Experimental: C, 35.5; H, 1.83; N, 8.31. Calculado para C₄₂H₂₆N₈O₈F₂₄Cu₃: C, 35.57; H, 1.83; N, 7.9. IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1654; 1612; $\nu(\text{F}-\text{C})$ 1257, 1218, 1150. Hay que indicar que cuando se añade directamente a una disolución agitada del ligando HL² (1.07g, 2.08 mmol) en MeOH /H₂O (3/1, v/v) otra disolución metanólica de Cu(hfac)₂ (1g, 2.08 mmol), se obtiene en polvo el complejo trinuclear de Cu-Cu-Cu (12).

[Ni(HL²)(hfac)(H₂O)](hfac) (13).

A una disolución del ligando HL² (1.07 g, 2.08 mmol) en MeOH/H₂O (3/1, v/v), se añadió un fuerte exceso de Ni(hfac)₂ (0.98 g, 2.08 mmol) en metanol. El resultado fue una disolución verde turbia que se filtra para separar el polvo verde no identificado. Por evaporación de la disolución filtrada se obtuvieron cristales de color verde claro que se filtraron y se secaron al aire. Rendimiento 63 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 36.28; H, 2.15; N, 8.27. Calculado para C₂₁H₁₅N₄O₅F₁₂Ni: C, 36.57; H, 2.19; N, 8.13. IR (KBr, cm⁻¹): $\nu(\text{N}_{\text{im}}-\text{H})$ 3124; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1663; 1647; $\nu(\text{F}-\text{C})$ 1262, 1212, 1151.

2.3 Resultados y discusión.

2.3.1. Complejos precursores y homopolinucleares con HL^1 , HL^2 .

Los complejos **1-6** pueden dividirse en dos grupos: los complejos mononucleares

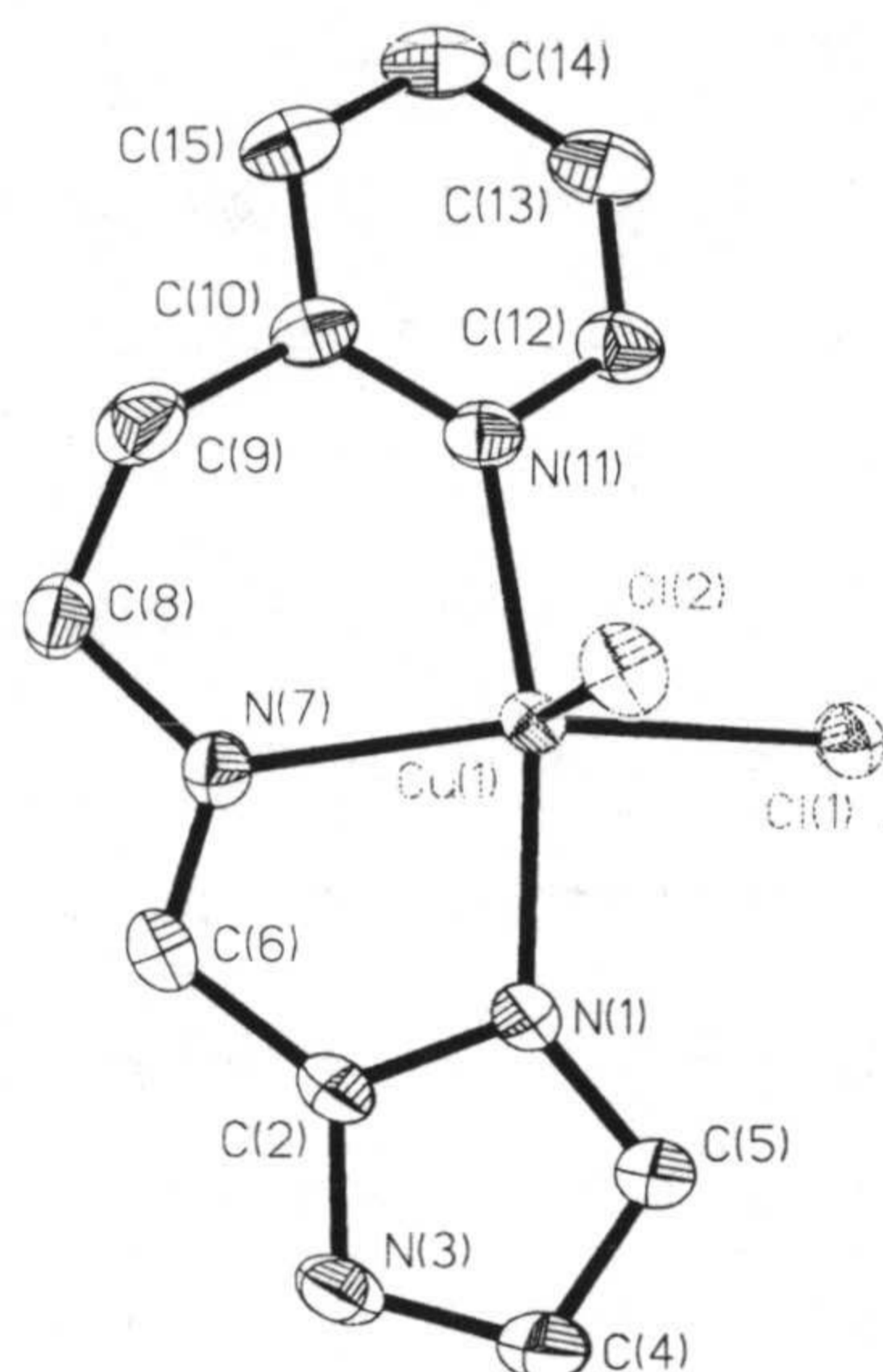


Figura 2.1. Estructura del complejo mononuclear **5**.

1, 2, 3, 4 y 5, precursores de los complejos trinucleares, y los complejos **2 y 6**, polinucleares por autoasociación. Con respecto a los primeros hay que señalar que se ha resuelto la estructura cristalina del $[Cu(HL^2)Cl_2]$ (**5**) (figura 2.1). La estructura de este complejo responde, como se esperaba, a entidades mononucleares en las que el ligando HL^2 actúa en forma tridentada a través de los átomos de nitrógeno N(1), N(7) y N(11), con distancias N-Cu de algo más de 2.0 Å, ocupando las posiciones ecuatoriales en una geometría de pirámide de base cuadrada alrededor del ion Cu(II). En esta geometría las dos restantes posiciones de coordinación están ocupadas por dos iones cloruro, siendo mayor la distancia Cu-Cl en la posición apical que en la ecuatorial (Tabla 2.1),

y con el ion metálico elevado 0.2643 Å respecto del plano ecuatorial, como suele ser habitual en los complejos de Cu(II) con geometría de pirámide de base cuadrada. El resto de las características estructurales de este complejo se recogen en el apéndice A y no merecen mayor discusión.

Tabla 2.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlaces para el compuesto **5**.

Cu(1)-Cl(1)	2.292 (1)	Cu(1)-Cl(2)	2.540(1)
Cu(1)-N(1)	2.011 (2)	Cu(1)-N(7)	2.048(2)
Cu(1)-N(11)	2.067 (2)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	102.1(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(1)	88.7(1)	Cl(2)-Cu(1)-N(1)	94.9(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(7)	159.5(1)	Cl(2)-Cu(1)-N(7)	95.8(1)
N(1)-Cu(1)-N(7)	79.7(1)	Cl(1)-Cu(1)-N(11)	97.0(1)
Cl(2)-Cu(1)-N(11)	95.5(1)	N(1)-Cu(1)-N(11)	166.9(1)
N(7)-Cu(1)-N(11)	91.2(1)		

Con respecto a los complejos polinucleares (**2** y **6**) indicar que, tal y como se muestra en el esquema 2.1, se obtienen a partir de los complejos **1**, **4**, y **5** al tratarlos con KOH mediante un proceso de auto-asociación. Este proceso no se produce en el caso del complejo **3** debido a que el ligando hfac satura las posiciones de coordinación del ion metálico, evitando así la posible coordinación del resto imidazolato de una unidad vecina. Aunque no se han podido obtener estructuras cristalinas de los complejos polinucleares, tanto los datos espectroscópicos como magnéticos están de acuerdo con estructuras del tipo de las propuestas en el esquema 2.1, en las que los complejos están constituidas por cadenas infinitas en zig-zag en las que el grupo puente entre los iones metálicos serían el imidazolato proveniente del fragmento 2-imidazolato. En efecto, los datos de IR del complejo **2** muestran la banda $\nu(\text{N}_{\text{his}}-\text{H})$ a 3300 cm^{-1} , indicando que en nuestras condiciones de trabajo el imidazol proveniente del resto de histidina no actúa como puente, mientras que no se observa la banda $\nu(\text{N}_{\text{im}}-\text{H})$ que aparecía a 3150 cm^{-1} en el compuesto **1**. La desaparición de esta banda, tanto en el complejo **2** como en el **6** indican que es precisamente éste el grupo imidazol que actúa de puente a lo largo de la cadena. Por otra parte cabría plantearse cual de las dos conformaciones puente, ecuatorial-axial o ecuatorial-ecuatorial, es la que realmente se adopta a lo largo de las cadenas. Para dilucidar este aspecto podemos acudir al análisis de las propiedades magnéticas de ambos complejos. Así, el producto $\chi_{\text{M}}T$ a temperatura ambiente para ambos compuestos es del orden del esperado para un sistema aislado con un $S = 1/2$. Conforme disminuye la temperatura disminuye el valor de $\chi_{\text{M}}T$ hasta 0.027 y $0.069\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$ a 5 y 10 K , para **2** y **6** respectivamente. Junto a ello en las curvas χ_{M} vs T para ambos compuestos se observa un máximo centrado a unos 50 K . Ambos comportamientos claramente ponen de manifiesto la existencia de una interacción de tipo antiferromagnética entre los iones cobre. Los datos experimentales de susceptibilidad magnética se analizaron utilizando un hamiltoniano de espín isotrópico $H = J \sum_i^{n-1} S_i \cdot S_{i+1}$ para un sistema monodimensional de cadena infinita [21]. Además, en la expresión teórica se incluyó un parámetro (p) con objeto de poder evaluar el porcentaje de impureza magnética mononuclear que aparece en la curva a bajas temperaturas.

El ajuste de los datos condujo a los siguientes valores: $J = -61.1$ y -55.3 cm^{-1} , $g = 2.15$ y 2.05 , y $p = 3$ y 5% , para **2** y **6** respectivamente. Así pues estos valores de la interacción

antiferromagnética indicarían que los puentes imidazolato se encontrarían ocupando posiciones ecuatorial-ecuatorial, puesto que los puentes imidazolato en estas conformaciones presentan valores que normalmente oscilan entre 40 y -100 cm^{-1} , mientras que cuando involucran posiciones axiales los valores típicamente van desde -1 a -15 cm^{-1} [22,23].

2.3.2. complejos trinucleares con HL¹.

Una vez que hemos analizado algunas de las propiedades más relevantes de los complejos precursores vamos a analizar a continuación los complejos trinucleares Cu-M-Cu (7-10). Como se indicó anteriormente estos compuestos pueden ser obtenidos mediante diferentes rutas sintéticas con una combinación sistemática en la que M(II)= Zn, Cu, Ni y Mn. Los compuestos son isoestructurales y su estructura cristalina consiste en moléculas

trinucleares discretas con una conformación angular en "V", tal y como se muestra en la figura 2.2 para el complejo Cu-Mn-Cu (10). Cada una de las unidades trinucleares está formada por un ion metálico central con una geometría octaédrica distorsionada al que se coordinan dos ligandos hfac en forma bidentada y con las dos restantes posiciones de coordinación ocupadas por anillos imidazolato provenientes de los

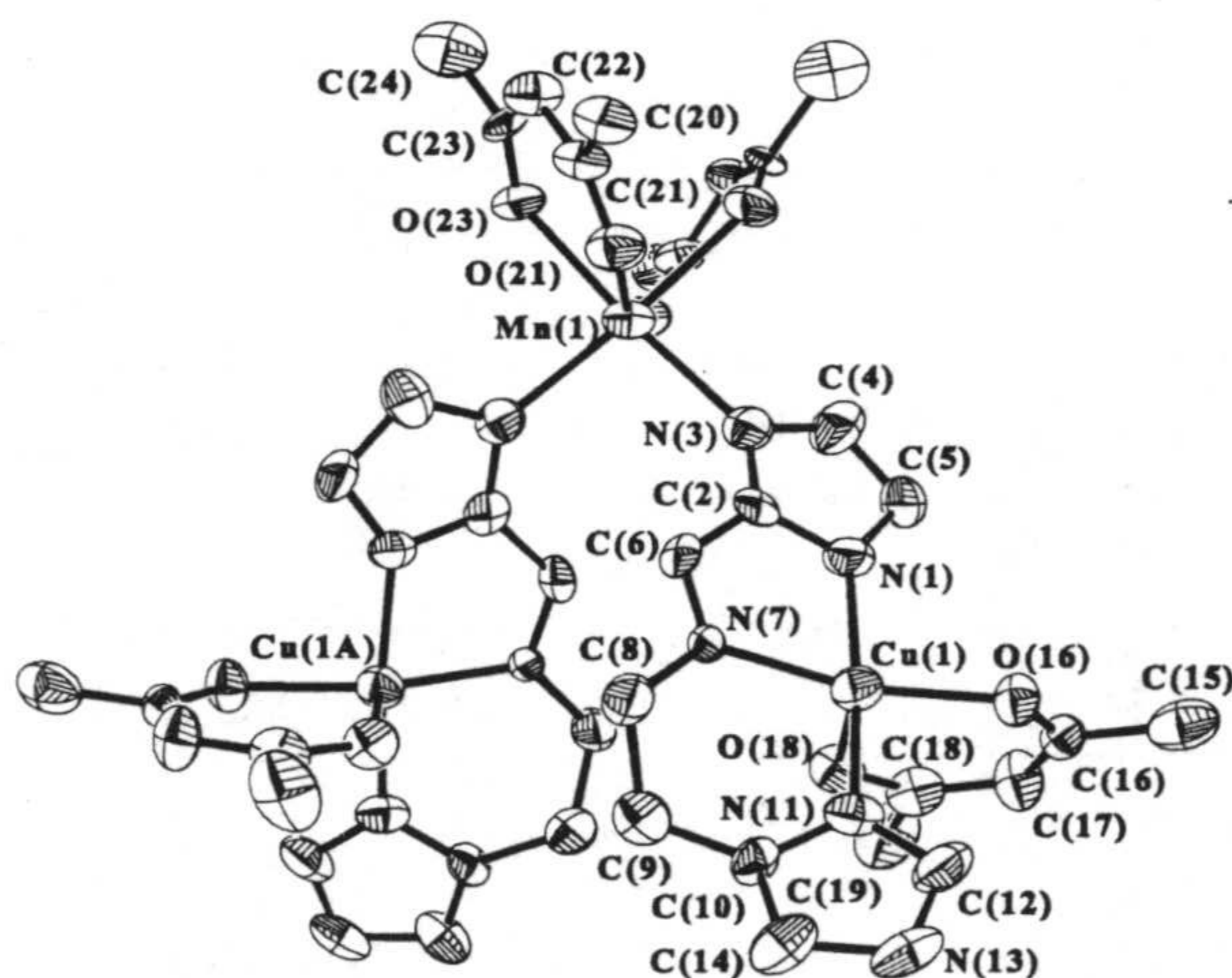


Figura 2.2. Estructura del complejo 10.

“ligandos” [Cu(L)(hfac)] dando lugar al isómero *cis*. Es importante señalar que este tipo de estructura no resulta completamente nueva ya que había sido descrita con anterioridad para un complejo homotrinuclear de Ni(II) con un ligando tipo base de Schiff conteniendo un grupo imidazolato [24].

Debido a que el ion metálico central se encuentra situado sobre un eje cristalográfico binario ambas unidades de la molécula son equivalentes, y por lo tanto la geometría octaédrica alrededor del ion central bastante regular con dos átomos de nitrógeno

de los imidazolatos y dos de los oxígenos de los hfac ocupando las posiciones ecuatoriales y los dos restantes átomos de oxígeno de los hfac situados en las posiciones axiales con una distancia $M-O_{ax}$ ligeramente superiores, ver tabla 2.2, hecho que como es lógico se acentúa en el caso del compuesto homonuclear de Cu(II). Debido a que la esfera de coordinación del ion Cu(II) en el “ligando” [Cu(L)(hfac)] puede describirse como de pirámide de base cuadrada. En esta geometría el plano basal está formado por los átomos N(1), N(7) y N(11) de la base de Schiff y el O(16) del hfac, con distancias de enlace que varían entre 1.857 (7) Å para la Cu-N(7) en **9** y 2.033 Å también para la Cu-N(7) en **8**, mientras que la posición apical se encuentra ocupada por el átomo O(18) a una distancia alrededor de 0.2 Å mayor.

Tabla 2.2. Distancias (Å) y ángulos (°) para 7-10.				
	7	8	9	10
	M = Zn(1)	M = Cu(2)	M = Ni(1)	M = Mn(1)
Cu(1)-N(11)	1.946(4)	1.953(6)	1.947(7)	1.976(7)
Cu(1)-N(1)	1.967(4)	1.944(6)	1.976(7)	1.975(7)
Cu(1)-O(16)	1.994(3)	1.997(6)	1.867(5)	1.982(6)
Cu(1)-N(7)	2.031(4)	2.033(6)	1.857(7)	2.008(7)
Cu(1)-O(18)	2.226(3)	2.235(5)	2.220(5)	2.229(6)
M-N(3)	2.059(4)	1.982(6)	1.951(7)	2.162(8)
M-O(21)	2.137(3)	2.349(4)	2.081(5)	2.198(6)
M-O(23)	2.172(3)	2.019(5)	2.019(6)	2.220(6)
N(11)-Cu(1)-N(1)	170.0(2)	170.3(2)	170.2(2)	170.4(3)
N(11)-Cu(1)-O(16)	92.2(2)	91.9(2)	90.4(3)	91.2(3)
N(1)-Cu(1)-O(16)	92.8(2)	92.7(2)	94.0(3)	93.8(3)
N(11)-Cu(1)-N(7)	91.4(2)	91.1(2)	93.4(3)	91.5(3)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.2(2)	81.7(3)	79.5(3)	81.3(3)
O(16)-Cu(1)-N(7)	162.07(14)	159.2(2)	159.7(3)	162.6(3)
N(11)-Cu(1)-O(18)	96.67(14)	97.3(2)	96.2(2)	96.3(3)
N(1)-Cu(1)-O(18)	92.2(2)	91.3(2)	92.4(2)	92.0(3)

O(16)-Cu(1)-O(18)	88.02(13)	88.4(2)	92.4(2)	88.8(2)
N(7)-Cu(1)-O(18)	108.98(14)	111.7(2)	107.0(3)	108.0(3)
N(3)-M-N(3) ⁱ	97.7(2)	94.4(4)	92.1(4)	95.2(4)
N(3)-M-O(21)	99.12(14)	100.5(2)	94.5(2)	100.4(3)
N(3)-M-O(21)	94.76(14)	93.8(2)	97.0(2)	96.9(2)
N(3)-M-O(21) ⁱ	94.76(14)	93.8(2)	97.0(2)	96.9(2)
N(3) ⁱ -M-O(21) ⁱ	99.12(14)	100.5(2)	94.5(2)	100.4(3)
O(21)-M-O(21) ⁱ	158.8(2)	158.9(3)	163.4(3)	154.1(3)
N(3)-M-O(23)	172.89(13)	174.6(2)	174.2(2)	175.1(3)
N(3) ⁱ -M-O(23)	88.64(13)	89.1(2)	91.8(3)	89.5(3)
O(21)-M-O(23)	83.44(12)	83.3(2)	89.2(2)	80.3(2)
O(21) ⁱ -M-O(23)	81.02(12)	81.5(2)	78.5(2)	80.8(2)
N(3)-M-O(23) ⁱ	88.64(13)	89.1(2)	91.8(3)	89.5(3)
N(3) ⁱ -M-O(23) ⁱ	172.89(13)	174.6(2)	174.2(2)	175.1(3)
O(21)-M-O(23) ⁱ	81.02(12)	81.5(2)	78.5(2)	80.8(2)
O(21) ⁱ -M-O(23) ⁱ	83.44(12)	83.3(2)	89.2(2)	80.3(3)
O(23)-M-O(23) ⁱ	85.2(2)	87.7(3)	84.6(3)	85.9(3)
<i>i</i> = - <i>x</i> , <i>y</i> , - <i>z</i> +3/2				

Por otra parte los fragmentos [Cu(L)(hfac)] se encuentran girados uno con respecto al otro con objeto de disminuir el impedimento estérico existente en la unidad trinuclear debido al volumen de ambos fragmentos. Finalmente indicar que dentro de las unidades trinucleares las distancias M...Cu para los cobres terminales oscilan desde un mínimo de 6.282 Å para el Cu-Ni-Cu hasta 6.558 Å para Cu-Mn-Cu.

Con respecto al empaquetamiento tridimensional de las unidades trinucleares en la estructura cristalina, éste se recoge en la figura 2.3. Tal y como se puede apreciar las unidades trinucleares se unen con sus vecinas, centrosimétricamente relacionadas, a través de dos enlaces de hidrógeno complementarios que involucran el grupo N(13)-H del anillo de imidazol del fragmento de histamina y el átomo O(23) de un ligando hfac de una unidad

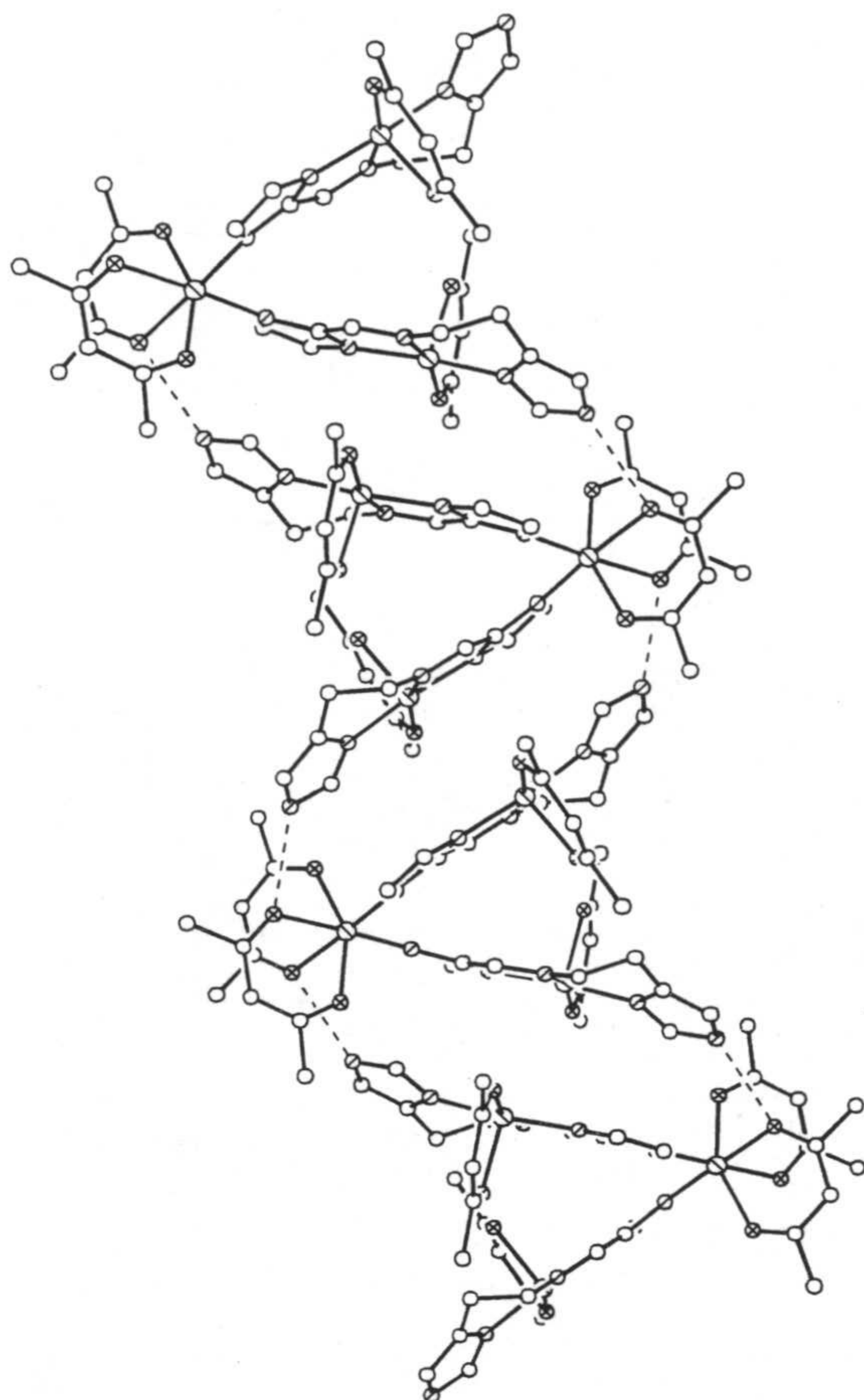


Figura 2.3. Empaquetamiento del complejo 10.

cambio sistemático del ion central, lo que nos permitirá establecer una correlación magneto-estructural, frente a otros estudios magnéticos pero sin análisis estructural [5].

Las curvas de los productos $\chi_M T$ en función de la temperatura correspondientes a los complejos 8-10 se muestran en la figura 2.4. El complejo Cu-Zn-Cu no ha sido incluido ya que las medidas magnéticas realizadas sobre este complejo han demostrado que el producto $\chi_M T$ es independiente de la temperatura con el

vecina con distancias dador-aceptor que oscilan entre 2.987 y 2.886 Å, para los complejos CuNiCu y CuMnCu, respectivamente. Este ordenamiento tridimensional de las unidades moleculares hace que este compuesto pueda también ser descrito, desde un punto de vista cristalográfico, como una cadena de unidades trinucleares.

Propiedades Magnéticas.

Una vez conocidos los aspectos estructurales más relevantes de esta serie de complejos vamos a pasar a continuación a estudiar sus propiedades magnéticas. El mayor interés de esta serie de compuestos isoestructurales es la posibilidad de estudiar la variación de las propiedades magnéticas en función del

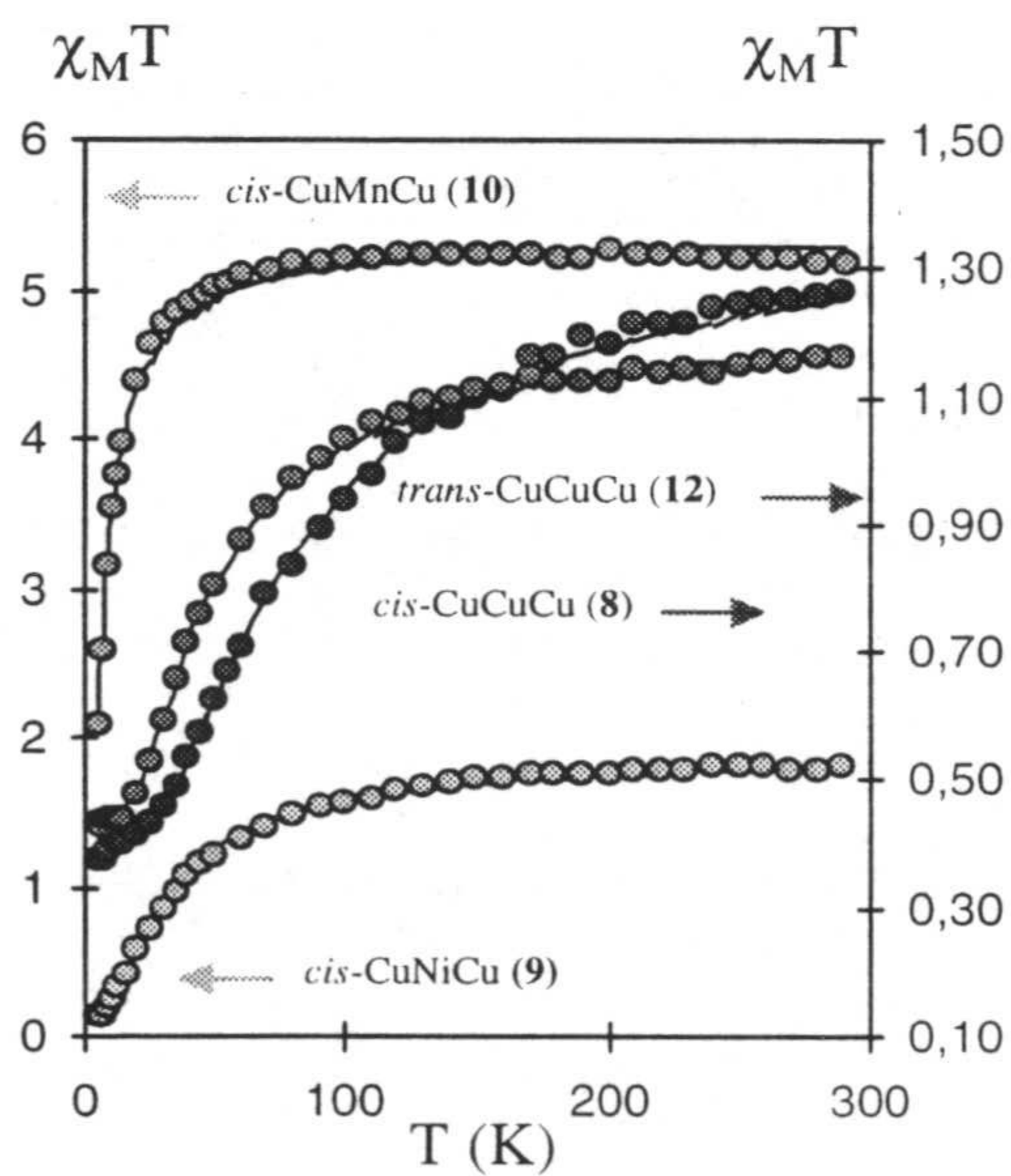


Figura 2.4. Curvas $\chi_M T$ vs T para 8-10 y 12.

valor de espín esperado para dos iones Cu(II) aislados, de acuerdo con los datos estructurales, lo que indica que el valor de J entre los iones terminales de las unidades trinucleares es despreciable.

Con respecto a los valores de $\chi_M T$ para los complejos **8-10** se corresponden con los valores esperados con tres espines aislados ($1/2, S_M, 1/2$). Conforme disminuimos la temperatura el producto $\chi_M T$ disminuye gradualmente hasta alcanzar el valor correspondiente a un estado de espín definido por $S_M - 1$, lo que pone de manifiesto claramente la existencia de una interacción antiferromagnética entre el ion metálico central y el ion cobre(II) terminal a través del grupo imidazolato. El análisis cuantitativo de la susceptibilidad magnética se llevó a cabo a través de las expresiones teóricas deducidas de aplicar un Hamiltoniano de espín para un sistema de tres espines simétrico $H = -J_{CuM}(S_{Cu1} \cdot S_M + S_M \cdot S_{Cu2}) - J' S_{Cu1} \cdot S_{Cu2}$, en el que se despreció J' , de acuerdo con los resultados obtenidos para el complejo Cu-Zn-Cu, y se incluyeron dos nuevos parámetros, θ y ρ , con objeto de evaluar las interacciones intermoleculares y la impureza paramagnética mononuclear, respectivamente. Las expresiones utilizadas fueron [3,25]:

$$\chi_M^{CuMnCu} = \frac{Ng^2\beta^2}{4k(T-\theta)} \left| \frac{84 + 35x^{-5J/kT} + 35x^{-7J/kT} + 10x^{-12J/kT}}{4 + 3x^{-5J/kT} + 3x^{-7J/kT} + 2x^{-12J/kT}} (1-\rho) + \frac{41\rho}{3} \right|$$

$$\chi_M^{CuNiCu} = \frac{Ng^2\beta^2}{k(T-\theta)} \left| \frac{10 + 2x^{-2J/kT} + 2x^{-4J/kT}}{5 + 3x^{-2J/kT} + 3x^{-4J/kT} + x^{-6J/kT}} (1-\rho) + \frac{7\rho}{6} \right|$$

$$\chi_M^{CuCuCu} = \frac{Ng^2\beta^2}{4k(T-\theta)} \left| \frac{10 + x^{-J/kT} + x^{-3J/kT}}{2 + x^{-J/kT} + x^{-3J/kT}} (1-\rho) + 3\rho \right|$$

En la tabla 2.3 se recogen los resultados que obtuvimos para los mejores ajustes junto con algunas parámetros estructurales de interés para la correlación magneto-estructural. El primer resultado a destacar es el la evidente disminución de la interacción antiferromagnética desde el Cu(II) hasta el Mn(II). Esta disminución de la interacción puede justificarse teniendo en cuenta que la constante de acoplamiento es el fruto de contribuciones individuales, cada una de las cuales involucra un par de orbitales magnéticos

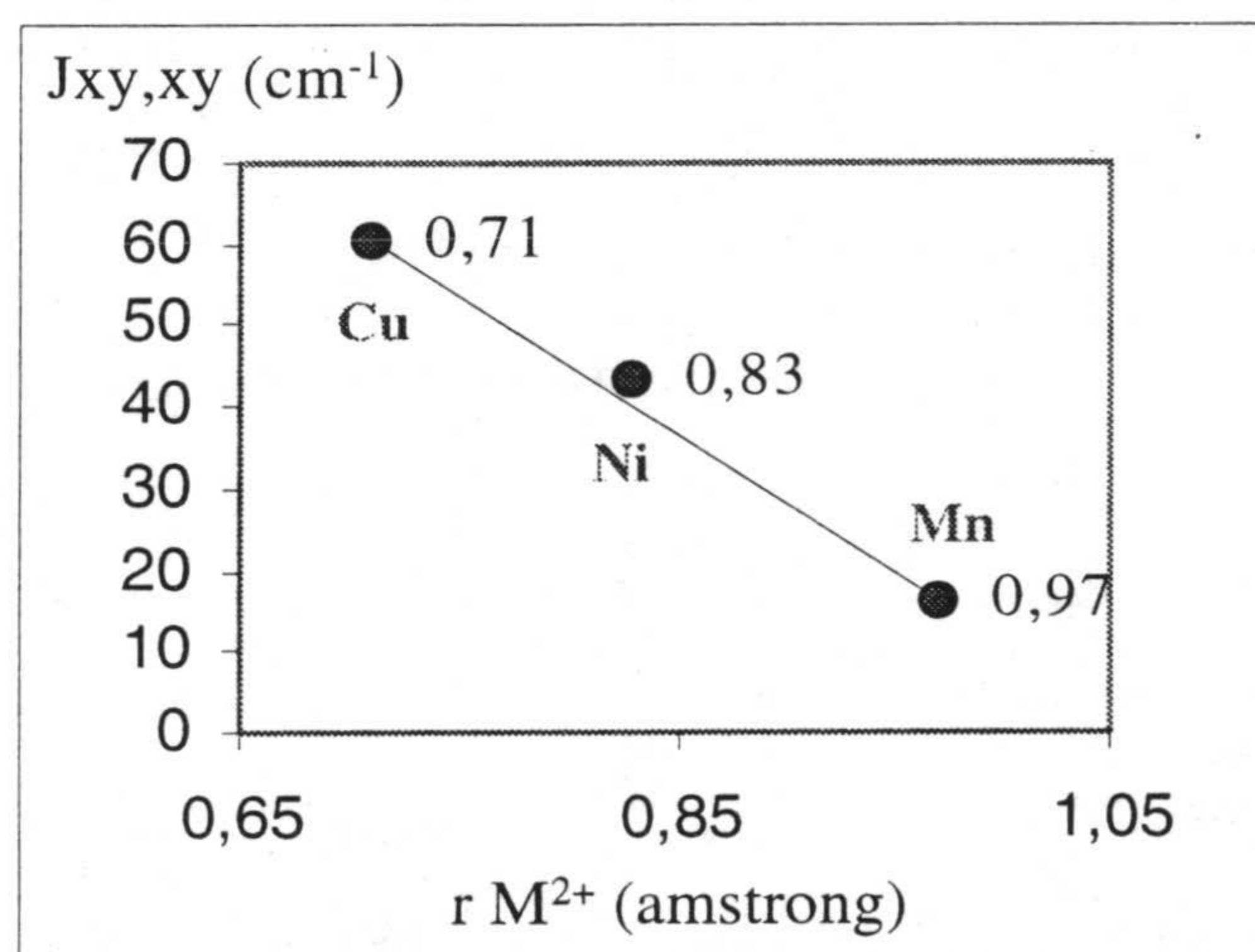
[3]. Teniendo en cuenta que un ion cobre(II) en un entrono de coordinación con geometría piramidal cuadrada posee un único electrón desapareado en un orbital d_{xy} (tomando como ejes "x" e "y" las direcciones de los enlaces con los ligandos situados en el plano ecuatorial), la constante de acoplamiento puede expresarse como $J = (1/n) \sum_p J_{xy,p}$ (donde n es el número de orbitales magnéticos p sobre el ion metálico central M). Además para poder obtener valores netos comparables de la interacción antiferromagnética es evidente que es necesario trabajar con los valores de nJ en lugar de J (ver tabla 2.3). Debido a la naturaleza extendida del puente imidazolato las contribuciones ferromagnéticas deben ser muy pequeñas, despreciables por tanto, de tal forma que los valores de nJ serían virtualmente iguales al valor de la contribución individual antiferromagnética que involucra a los orbitales d_{xy} en ambos centros metálicos ($J_{xy,xy}$). Por tanto, en base a lo ya comentado, el valor de $J_{xy,xy}$ en esta serie isoestructural de complejos sigue, como se esperaba, la tendencia Cu>Ni>Mn.

Tabla 2.3. Datos magnéticos y estructurales de los complejos 8 - 10 .						
	α_1 α_2 (°)	θ_1 θ_2 (°)	N-M (Å)	M...M (Å)	g	J, nJ (cm ⁻¹)
7	146.8 165.7	10.0 40.0	2026	5868	---	---
8^a	145.6 166.3	11.7 41.6	1983	5808	g(Cu)=2.19 g(Cu)=2.00	-60.6 -60.6
9^b	147.7 167.4	12.9 43.2	1953	5848	g(Cu)=2.11 g(Ni)=2.12	-21.6 -43.2
10	146.3 165.8	8.6 37.3	2162	6025	g(Cu)=2.00 g(Mn)=2.04	-3.2 -16.0

^a la constante de Weiss $\theta = -0.6$ K ha sido incluida en la ecuación para tener en cuenta la disminución de $\chi_M T$ a baja temperatura. ^b con un parametro de la impureza paramagnética $p = 0.06$.

Por otra parte, estudios realizados a partir de cálculos EHMO [26] han puesto de manifiesto que la interacción antiferromagnética en complejos metálicos con puentes

imidazolato vendría afectada fundamentalmente por el ángulo α (definido éste como el ángulo formado por los vectores Cu-N_{im} y N_{im}-N_{im}) y algo menos por el ángulo diédro θ (definido éste como el ángulo diédro formado por el plano ecuatorial de coordinación al ión metálico y el plano medio del anillo imidazolato). Teniendo en cuenta las similitudes estructurales en esta serie de compuestos (los parámetros α y θ son muy similares, como se puede observar en la tabla 2.3) puede concluirse que la disminución de los valores de $J_{xy,xy}$ al pasar de Cu(II) hasta Mn(II) puede atribuirse a la disminución de la deslocalización



de espín en el puente imidazolato al aumentar la energía de los respectivos orbitales 3d. De acuerdo con lo anterior, y con que un aumento del radio iónico de metal conlleva un aumento de la energía de sus orbitales 3d, hemos podido establecer una buena correlación entre $J_{xy,xy}$ y el radio iónico del metal central, figura 2.5.

Figura 2.5.

Para finalizar con el estudio de las propiedades magnéticas de esta serie de complejos debe destacarse que el valor de J para el complejo Cu-Cu-Cu está de acuerdo con los valores observados para otros complejos di- y trinucleares de Cu(II) con puentes imidazolato en posiciones ecuatorial-ecuatorial [27,28].

Con respecto a los espectros RSE indicar que tanto el registrado sobre polvo como en disolución de MeOH, para el complejo Cu-Zn-Cu, son muy similares y sólo presentan una sola señal centrada a $g=2.09$, indicando que la estructura de la unidad trinuclear se mantiene en disolución, aunque esta afirmación debe tomarse con precaución ya que debido a la prácticamente nula interacción de intercambio existente entre los iones Cu(II) terminales esta señal no tendría que ser muy diferente de la que presentarían los fragmentos mononucleares procedentes de la disolución de la unidad trinuclear.

El espectro de RSE en polvo del complejo **8**, homotrinuclear de Cu(II), a temperatura ambiente exhibe una señal quasi-isotrópica centrada a $g=2.07$ sin estructura

hiperfina o transición a campo-mitad. El espectro a 100 K permanece sin variación, mientras que el espectro registrado a 4.2 K presenta una señal que resulta típica de un sistema con un estado fundamental doblete con $g_{\parallel}=2.15$ y $g_{\perp}=2.07$, siendo éste el único estado poblado a esta temperatura. El espectro de una disolución congelada en MeOH parece consistir en dos espectros superpuestos; uno axial con $g_{\perp}=2.06$, casi idéntica a la ya comentada en estado sólido y que, por consiguiente, debe corresponder con la unidad trinuclear, y otro con menor intensidad y con estructura hiperfina en la región de g_{\parallel} , con valores de $g_{\parallel}=2.32$, $A_{\parallel}=0.013\text{ cm}^{-1}$ y $g_{\perp}=2.10$, sugiriendo que parte de la unidad trinuclear se disocia en disolución.

El espectro de RSE en banda X sobre una muestra en polvo del complejo **9** (Cu-Ni-Cu) a temperatura ambiente consiste en una única señal ancha quasi-isotrópica centrada a $g=2.06$. La señal se ensancha al disminuir la temperatura hasta 100 K a la vez que se desplaza hacia campo bajo ($g=2.12$). A 4.2 K no se observa ninguna señal en el espectro tal y como se espera si sólo está poblado el estado fundamental singlete. El espectro de una disolución congelada de **9** en MeOH a 100 K muestra una intensa señal centrada a $g=2.06$ y una pequeña y ancha a $g=4.90$, lo que es típico de un par Cu-Ni con un desdoblamiento a campo cero axial de moderado a intenso del estado fundamental cuartete [29]. Este espectro está de acuerdo con una disociación parcial de la unidad trinuclear Cu-Ni-Cu en disolución para dar unidades dinucleares Cu-Ni.

Por último, el espectro de **10** en polvo fue estudiado en la banda-X en el intervalo

de temperatura 4,2-300 K, tal y como se muestra en la figura 2.6. Como se puede observar los espectros exhiben una considerable dependencia con la temperatura, de acuerdo con los ya comentados datos magnéticos de este complejo que pusieron de manifiesto la población térmica de todos los estados de espín. Así, a alta temperatura el espectro resulta bastante complejo con varias

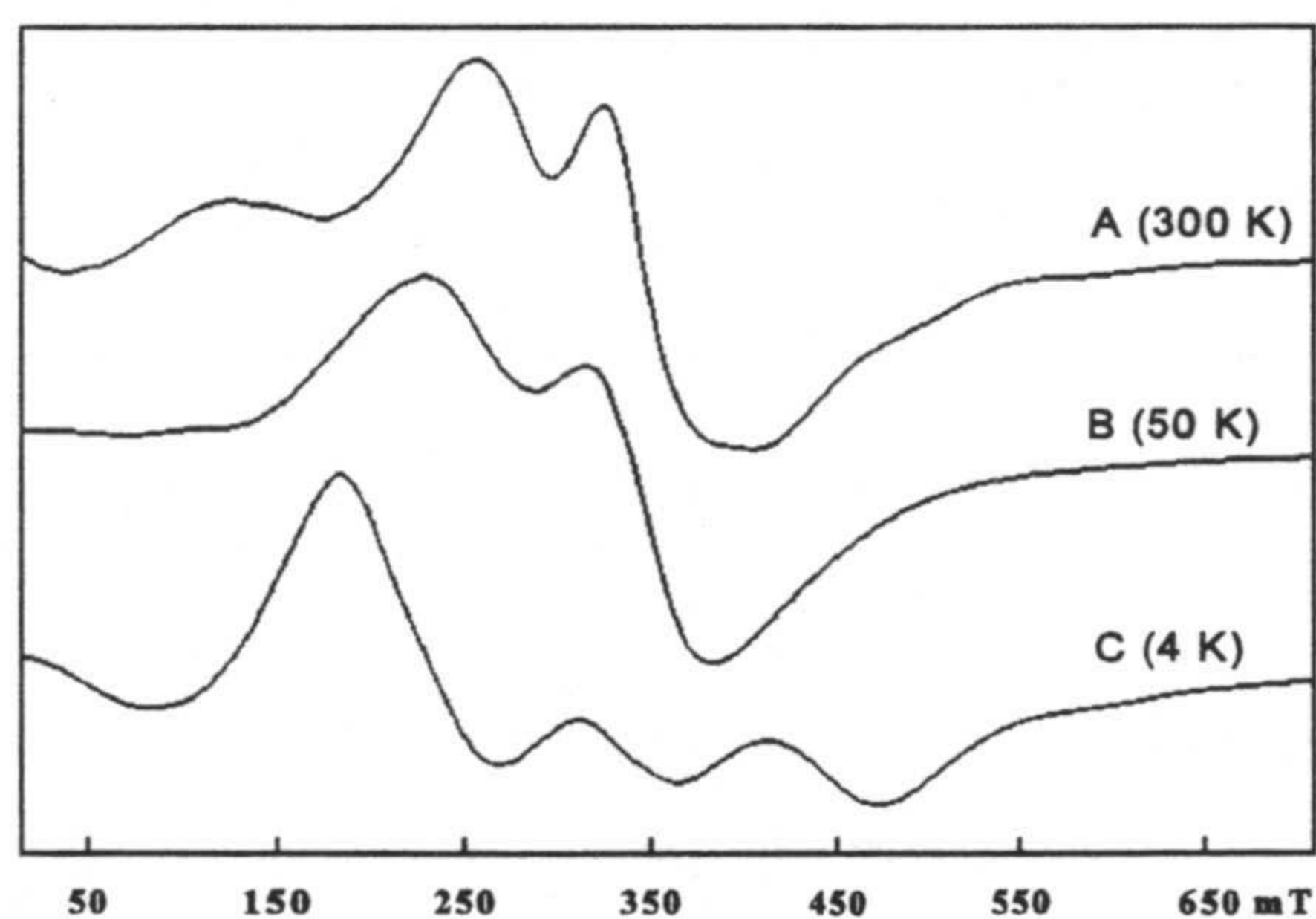


Figura 2.6. Espectro de RSE del complejo **10** a varias temperaturas.

señales anchas y solapados en el intervalo 75-590 mT.

Un espectro bastante similar a éste ha sido descrito en la bibliografía para el complejo $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{tempo})_2]$ (donde tempo es el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi), electrónicamente análogo a **10**, que también presenta una interacción antiferromagnética entre el Mn(II) y los radicales tempo ($S_{\text{Mn}}=5/2$, $S_r=1/2$) [3]. Al enfriar a 50 K las señales menos intensas a 120, 150, 500, 590 mT disminuyen significativamente su intensidad mientras que la más intensa, a 257 mT, se ensancha. Finalmente, a 4 K el espectro resulta totalmente diferente a los dos anteriores mostrando una señal intensa a 226 mT y dos débiles a 338 y 443 mT. A esta temperatura de 4 K, el primer estado excitado, un estado quintete que se encuentra a 8 cm^{-1} del estado fundamental según los datos magnéticos, estará prácticamente despoblado por lo que el espectro debe corresponder en gran medida al del estado fundamental cuartete. Así, las señales observadas en el espectro a 4 K podrían ser debidas a transiciones dentro del estado fundamental cuartete con un desdoblamiento a campo cero (D) de unos 0.05 cm^{-1} , que es menor que la energía en la región de las microondas empleadas. Por otro lado el espectro de una disolución en MeOH a 100 K contiene un sextetode señales hiperfinas centrado a $g= 1.97$ junto con señales hiperfinas correspondientes a transiciones prohibidas entre niveles con diferentes números cuánticos del momento magnético nuclear, lo que resulta típico de un complejo mononuclear de Mn(II) [23], indicando que la estructura trinuclear se disocia en disoluciones diluidas de MeOH. En el espectro anterior la señal correspondiente al complejo mononuclear de Cu(II), proveniente de la disociación de la especie trinuclear, aparece a $g= 2.10$.

2.3.3. Complejos trinucleares con HL^2 .

Una vez analizada la serie de compuestos trinucleares con el ligando HL^1 , pasamos a continuación a comentar los resultados obtenidos con el ligando HL^2 . Tal y como quedó reflejado en el apartado correspondiente a la síntesis de estos compuestos, al intentar obtener los complejos trinucleares análogos a los ya comentados lo primero que pudimos constatar es la diferente reaccionabilidad de este ligando, a pesar de la gran similitud química que presentan HL^1 y HL^2 . Así pues, siguiendo los métodos de síntesis ya

comentados y que se resumen en el esquema 2.2 pudimos aislar dos especies trinucleares con las siguientes fórmulas: $[\text{Cu}(\mu\text{-L}^1)(\text{hfac})\text{Zn}(\text{hfac})_2(\mu\text{-L}^1)(\text{hfac})\text{Cu}]$ (**11**) y $[\text{Cu}_3(\mu\text{-L}^1)_2(\text{hfac})_4]$ (**12**). Hay que señalar que todos los intentos para preparar los análogos de Ni(II) y Mn(II) resultaron infructuosos, obteniéndose siempre el complejo polinuclear autoasociado de cobre(II), (**6**).

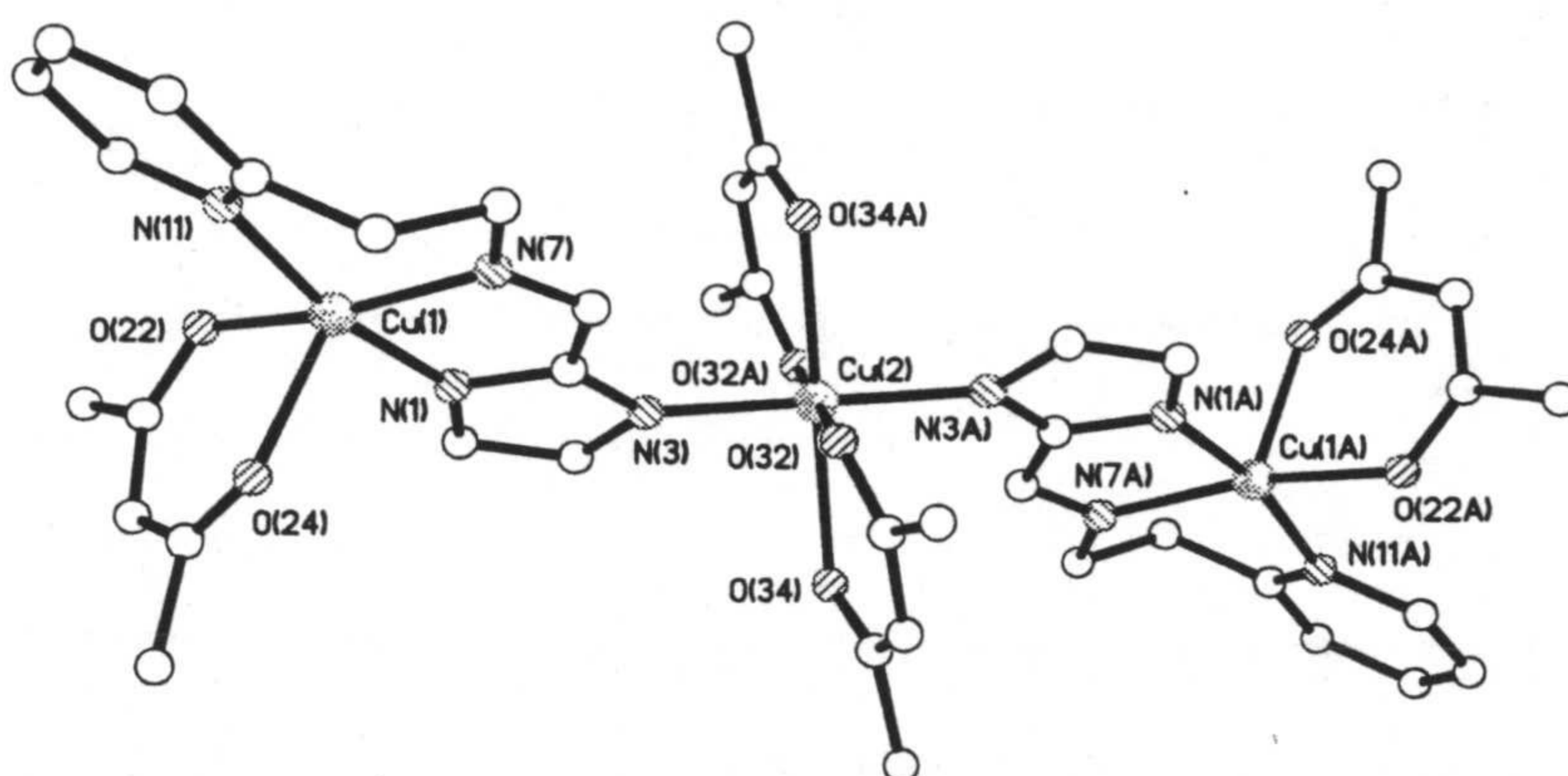


Figura 2.7. Estructura del complejo **12**.

Con respecto a las estructuras cristalinas de los dos complejos obtenidos lo primero que hay que resaltar es que, al igual que en la serie anteriormente comentada, ambos complejos son isoestructurales, con la estructura que se muestra en la figura 2.7 para el complejo homotrinuclear de cobre(II). Tal y como se puede apreciar la estructura consiste en moléculas trinucleares discretas formadas por un metal central, localizado sobre un centro de inversión, con dos ligandos hfac y dos “ligandos” $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{hfac})]$ que ocupan posiciones *trans*. Así pues, tanto la localización del ion metálico central como la formación del isómero *trans* fuerzan a que los átomos metálicos de la unidad trinuclear adopten una configuración lineal perfecta en lugar de la conformación en forma de “V” observada para los homólogos con HL^1 . Como se puede apreciar en la figura 2.7 la explicación a esta nueva disposición geométrica hay que buscarla en la sustitución del resto de histidina por la 2-aminoetilpiridina y, por consiguiente, a la imposibilidad de que se forme el enlace de hidrógeno $\text{N}(13)\text{-H}\cdots\text{O}(23)$ que hace que se obtenga la conformación lineal del isómero *trans*, que es la menos impedida estéricamente al situarse los voluminosos “ligandos” $[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{hfac})]$ lo más alejados posible entre sí.

Las principales distancias y ángulos de enlaces se encuentran recogidas en la tabla 2.4. Como se puede observar al comparar los valores de esta tabla con los de la tabla 2.2 la coordinación del ligando L^2 al ion Cu(II) terminal es muy similar a la observada con el ligando L^1 , obteniéndose un cromóforo CuN_3O_2 con geometría de pirámide de base

cuadrada casi perfecta, $\delta=0.07$ (según Addison *et al* [30] $\delta=1$ para una geometría perfecta de pirámide trigonal y $\delta=0$ para una pirámide de base cuadrada). Al igual que en el caso anterior el ligando L^2 ocupa tres de las cuatro posiciones del plano basal, mientras que el ligando hfac ocupa posición basal restante y la posición apical a una distancia aproximadamente 0.2 \AA más larga. Como suele ser habitual en este tipo de geometría, el Cu(II) se encuentra desplazado 0.2290 \AA hacia la posición axial.

Tabla 2.4. Distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace para 11-12.		
	11 M = Zn(1)	12 M = Cu(2)
Cu(1)-N(1)	1.977(3)	1.978(3)
Cu(1)-O(22)	1.978(2)	1.982(3)
Cu(1)-N(7)	2.001(2)	2.003(3)
Cu(1)-N(11)	2.019(3)	2.029(3)
Cu(1)-O(24)	2.231(2)	2.233(2)
M-N(3)	2.029(2)	1.977(3)
M-O(32)	2.071(2)	2.044(3)
M-O(34)	2.218(2)	2.296(3)
N(1)-Cu(1)-O(22)	91.10(10)	91.31(12)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.74(10)	81.44(12)
O(22)-Cu(1)-N(7)	163.51(9)	163.50(11)
N(1)-Cu(1)-N(11)	168.51(10)	167.91(12)
O(22)-Cu(1)-N(11)	92.58(10)	92.47(12)
N(7)-Cu(1)-N(11)	91.82(11)	91.86(12)
N(1)-Cu(1)-O(24)	97.74(9)	98.23(11)
O(22)-Cu(1)-O(24)	87.74(9)	87.45(10)
N(7)-Cu(1)-O(24)	107.86(9)	108.19(11)
N(11)-Cu(1)-O(24)	93.28(9)	93.41(11)

N(3) ⁱ -M-N(3)	180.0	180.0
N(3) ⁱ -M-O(32) ⁱ	91.38(9)	91.32(11)
N(3)-M-O(32) ⁱ	88.62(9)	88.68(11)
N(3) ⁱ -M-O(32)	88.62(9)	88.68(11)
N(3)-M-O(32)	91.38(9)	91.32(11)
O(32) ⁱ -M-O(32)	180.0	180.0
N(3) ⁱ -M-O(34) ⁱ	91.08(9)	90.90(11)
N(3)-M-O(34) ⁱ	88.92(9)	89.10(11)
O(32) ⁱ -M-O(34) ⁱ	87.04(9)	86.27(10)
O(32)-M-O(34) ⁱ	92.96(9)	93.73(10)
N(3) ⁱ -M-O(34)	88.92(9)	89.10(11)
N(3)-M-O(34)	91.08(9)	90.90(11)
O(32) ⁱ -M-O(34)	92.96(9)	93.73(10)
O(32)-M-O(34)	87.04(9)	86.27(10)
O(34) ⁱ -M-O(34)	180.0	180.0
i = -x,-y,-z		

La coordinación de estos “ligandos” terminales al átomo metálico central genera la unidad trinuclear, presentado el ion central una geometría octaédrica, al igual que en los complejos anteriores, pero en este caso casi perfecta con una ligera distorsión tetragonal como consecuencia de adoptar la disposición *trans*, menos impedida estéricamente, y estar situado el ion central en un centro de inversión, ver tabla 2.4. La distancia de los enlaces $M_{\text{central}}\text{-N}(3)$ están en el intervalo de las observadas para los complejos trinucleares *cis* (1.951 a 2.162 Å).

Finalmente, la estructura tridimensional de los compuestos **11** y **12** se produce como consecuencia de un apilamiento de las unidades trinucleares para dar lugar a cristales moleculares por fuerzas de van der Waals debido a la no existencia de enlace de hidrógeno en estos compuestos.

Propiedades Magnéticas.

Los valores experimentales de $\chi_M T$ vs T para el complejo *trans*-Cu-Zn-Cu demuestran que, tal y como se esperaba y al igual que su homólogo *cis*, el producto $\chi_M T$ es independiente de la temperatura con el valor esperado para dos iones Cu(II) aislados lo que nos permitirá de nuevo despreciar la interacción de intercambio entre los iones Cu(II) terminales en el complejo *trans*-Cu₃. Los datos de $\chi_M T$ vs T para este último se muestran en la figura 2.4, junto con los de su homólogo *cis*-Cu₃. Como se puede observar el comportamiento magnético resulta bastante parecido poniendo de manifiesto una interacción de tipo antiferromagnética entre el ion cobre central y los terminales. El ajuste de los datos magnéticos se realizó utilizando la misma ecuación teórica utilizada para el complejo *cis*-Cu₃, tomando $J'=0$ e incluyendo la impureza mononuclear paramagnética "p". Los datos obtenidos del mejor ajuste fueron $J=-37.2 \text{ cm}^{-1}$, $g(\text{Cu}_{\text{terminal}})=2.12$ y $g(\text{Cu}_{\text{central}})=2.19$. A partir de estos valores resulta evidente que se produce una disminución significativa de la interacción antiferromagnética en el complejo *cis*-Cu₃. En función de las descripciones estructurales para ambos complejos y tomando como base el estudio teórico realizado mediante EHMO por Bencini *et al.* [23] parece razonable suponer que la diferencia en la magnitud de J para ambos complejos debe venir ligada a una variación estructural que involucre al fragmento Cu-Im-Cu. Según los resultados obtenidos por Bencini *et al.*, el puente imidazolato propaga la interacción magnética mediante el solapamiento de sus orbitales de simetría σ con los orbitales magnéticos d_{xy} de los iones Cu(II), para estos complejos homonucleares, viniendo afectado el valor de la interacción por los parámetros α y θ , tal como ya han quedado definidos anteriormente, recogidos en la tabla 2.5 para ambos complejos.

Así pues hemos realizado nuevos cálculos de EH con el programa CACAO [31] al objeto de poder establecer una correlación entre el cuadrado de la diferencia energética de los orbitales moleculares unielectrónicos Δ^2 (meV) y los mencionados parámetros estructurales α y θ . Para ello hemos utilizado el modelo que se indica en la figura 2.8. Los resultados obtenidos por nosotros coinciden bastante bien con los publicados por Bencini *et al.* y se recogen en la figura 2.9 en la forma de gráfico tridimensional. Así, en ambos complejos los valores de α_1 , θ_1 , θ_2 (estos últimos afectan en menor medida al valor de J)

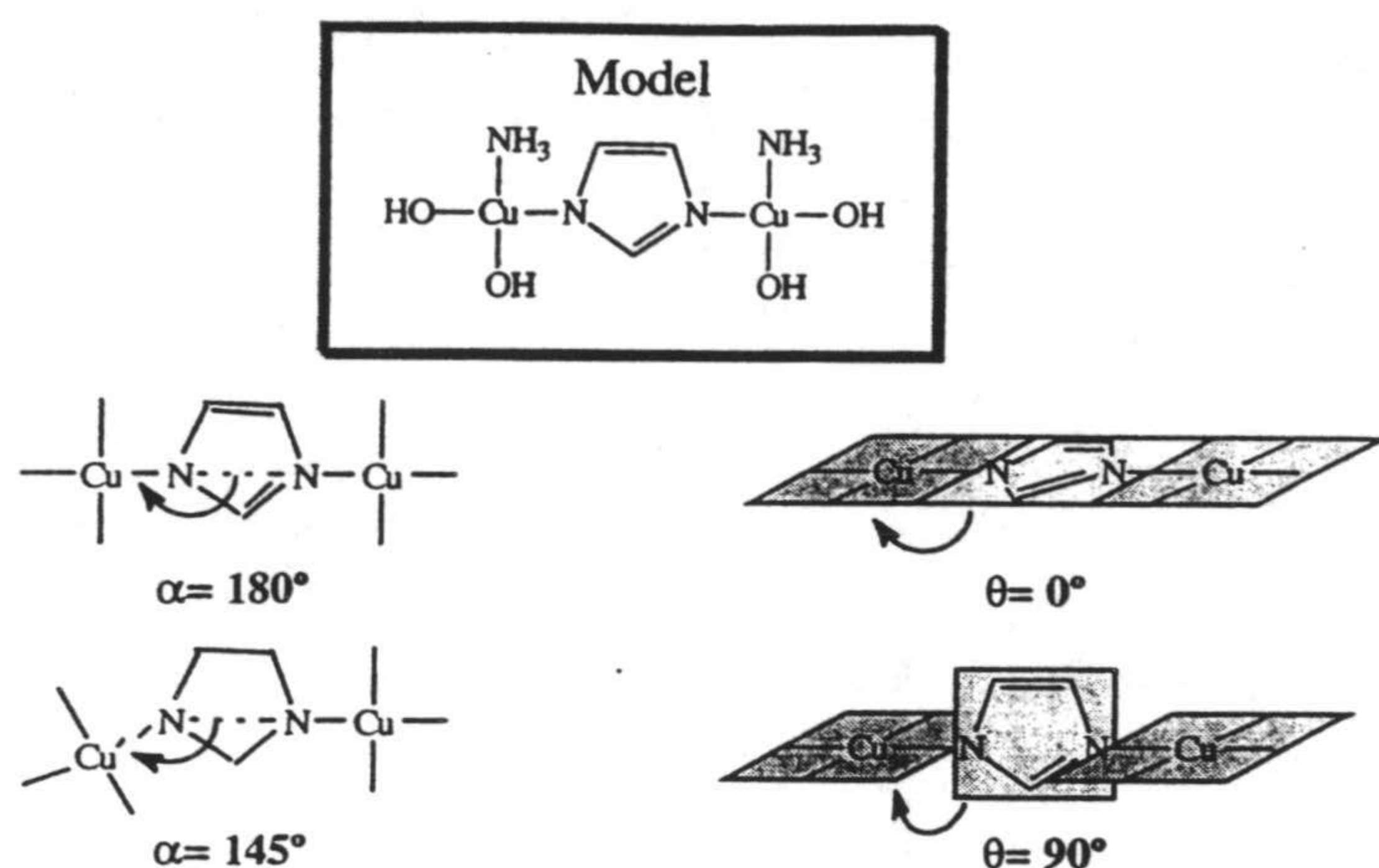


Figura 2.8. Modelo utilizado en los cálculos EH.

son bastante similares por lo que no se espera que afecten a J , mientras que el valor de α_2 es 4° mayor en el *cis*- Cu_3 que en el *trans*- Cu_3 . A partir de la gráfica tridimensional podemos claramente observar que para valores de θ de unas 45° existe una fuerte disminución de Δ^2 al disminuir α de 166 a 162° , y por tanto de la interacción antiferromagnética. Por consiguiente estos cálculos estarían de acuerdo con la evidencia experimental de que una pequeña variación en el valor del ángulo α produce una fuerte variación en la disminución de la interacción magnética entre los iones metálicos.

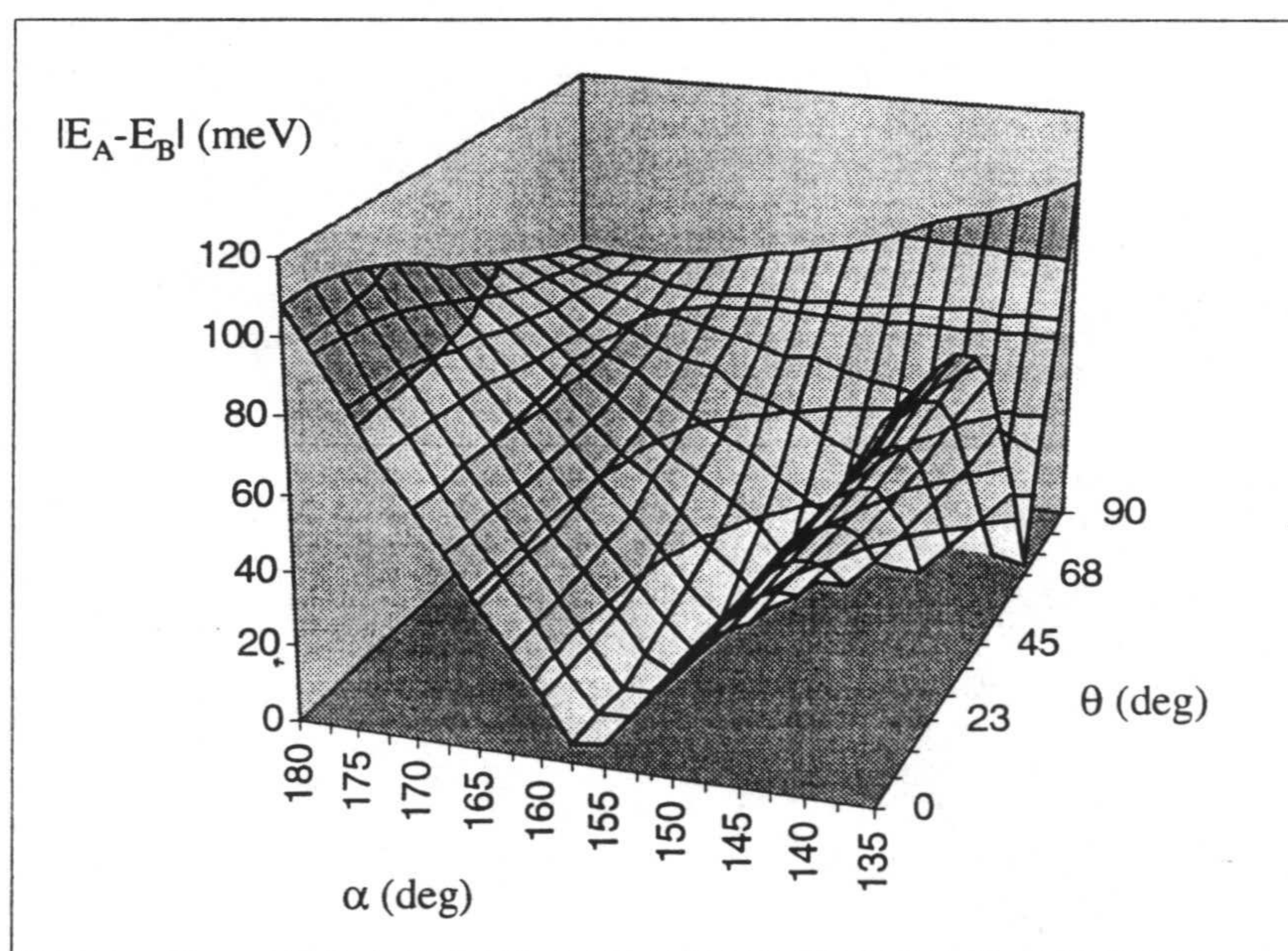


Figura 2.9.

Tabla 2.5. Datos magnéticos y estructurales de los complejos 11 y 12 .						
	α_1 α_2 (°)	θ_1 θ_2 (°)	N-M (Å)	M...M (Å)	g	J, nJ (cm ⁻¹)
11	144.8	10.0	2.029	5.809	---	---
	162.0	42.7				
12	145.2	10.5	1.977	5.782	g(Cu)=2.12	-37.2
	162.2	43.9			g(Mn)=2.19	

Para finalizar con el estudio de estos complejos nos falta realizar una breve referencia a los espectros de RSE, que por otra parte y como se espera son similares a los anteriormente comentados. Con respecto al espectro en polvo del complejo Cu-Zn-Cu en banda X a temperatura ambiente aparece una única señal pseudo-isotrópica centrada a $g=2.08$, que al ser enfriado hasta 100 K se transforma en axial con $g_{\parallel}=2.22$ y $g_{\perp}=2.08$. El espectro de una disolución metanólica a temperatura ambiente consta de un conjunto de cuatro señales mal resueltas, centradas a $g=2.09$, consecuencia del acoplamiento con el espín nuclear del Cu(II) ($I=3/2$), que desaparecen al registrar el espectro a 100 K, colapsándose en una señal pseudoisotrópica a 2.09.

Los espectros registrados en banda X para el complejo homotrinuclear de Cu(II) resultan muy similares a los obtenidos para el complejo anterior. Así, en estado sólido a T_{amb} aparece una única señal quasi-isotrópica centrada a $g=2.09$ que pasa a axial con $g_{\parallel}=2.23$ y $g_{\perp}=2.09$ al enfriar hasta 100 K. Con respecto a los espectros de una disolución en metanol, a temperatura ambiente aparecen nuevamente el conjunto de cuatro señales mal resueltas centradas a $g=2.09$ que se colapsan en una única señal con $g=2.10$ al enfriar hasta 100 K, tal como ocurría para su homólogo Cu-Zn-Cu. Si comparamos los resultados obtenidos con las ya descritos para los complejos **7** y **8** podemos concluir que los complejos obtenidos con L^2 parecen más robustos, frente a la disociación al disolverlos en metanol, que los análogos con L^1 , ya que no se observan señales que puedan atribuirse a la existencia de un equilibrio en disolución como se comentó para el complejo **8**.

Por otra parte hay que señalar que en un intento de obtener un complejo homotrinuclear de Ni(II) con el ligando HL^2 decidimos hacer reaccionar este último con un

exceso de $\text{Ni}(\text{hfac})_2$. Sin embargo, en lugar de obtener el complejo trinuclear, que tiene el interés de presentar un estado irregular de espín [32,33], lo que obtuvimos fue el complejo mononuclear iónico con fórmula $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{hfac})(\text{H}_2\text{O})](\text{hfac})$ (**13**) y con la estructura que se muestra en la figura 2.10.

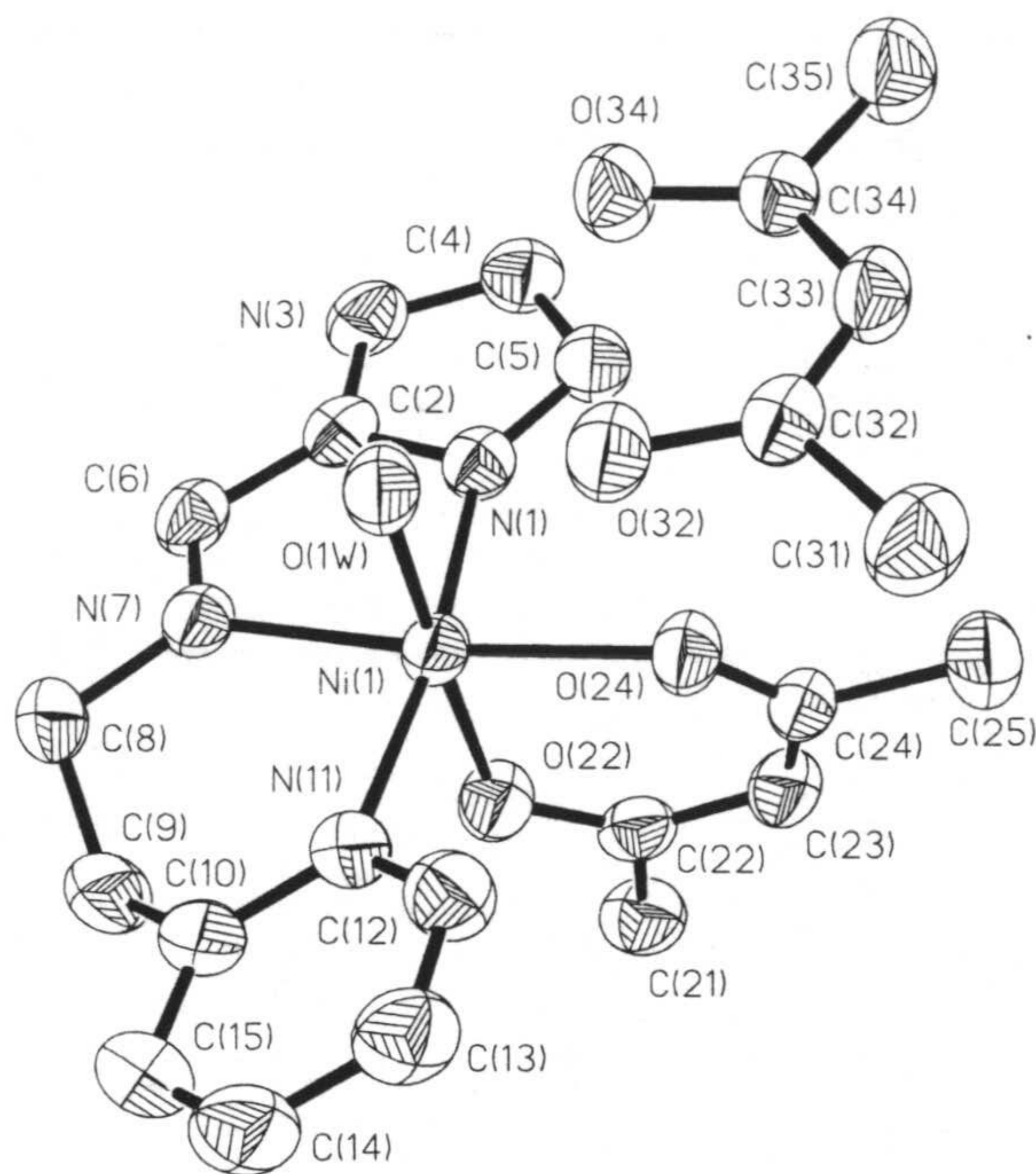


Figura 2.10. Estructura del complejo **13**.

anión hfac no coordinado. Es precisamente el carácter básico relativamente fuerte del hfac el que debería haber sido responsable de la desprotonación del anillo de imidazol.

Con respecto al resto de las propiedades estructurales, las distancias y ángulos más importantes se recogen en la tabla 2.6. Así, merece la pena destacarse la esfera de coordinación octaédrica casi perfecta para el ion $\text{Ni}(\text{II})$ con distancias de enlace de 2.0 \AA , ocupando los tres átomos de nitrógeno y tres de oxígeno dadores posiciones *mer*, respectivamente. Respecto al anión hfac no coordinado hay que resaltar que es totalmente plano, tal y como cabe esperar para un sistema de dobles enlaces conjugado. Su posición en el empaquetamiento tridimensional viene estabilizada por dos enlaces de hidrógeno muy efectivos que involucran a los átomos de oxígeno del hfac y a la molécula de agua coordinada, con los valores de distancias y ángulos dador-aceptor que se recogen en la tabla 2.6.

Como se puede observar en dicha figura el ion $\text{Ni}(\text{II})$ se encuentra hexacoordinado ocupando tres de las posiciones de coordinación un ligando HL^2 en forma neutra y las restantes posiciones un ligando hfac y una molécula de agua. Evidentemente lo más interesante de este complejo radica, por una parte, en su naturaleza mononuclear frente a la esperada polinuclear y, por otra, al hecho de que el anillo de imidazol permanezca sin desprotonar estando neutralizada la carga del fragmento catiónico $[\text{Ni}(\text{HL}^2)(\text{hfac})(\text{H}_2\text{O})]^+$ por un

Ni(1)-O(24)	2.032(2)	Ni(1)-N(7)	2.055(2)
Ni(1)-O(1W)	2.064(2)	Ni(1)-O(22)	2.063(2)
Ni(1)-N(1)	2.093(2)	Ni(1)-N(11)	2.091(2)
O(24)-Ni(1)-N(7)	172.37(8)	O(24)-Ni(1)-O(1W)	87.40(8)
N(7)-Ni(1)-O(1W)	92.60(8)	O(24)-Ni(1)-O(22)	89.46(8)
N(7)-Ni(1)-O(22)	90.79(8)	O(1W)-Ni(1)-O(22)	176.22(7)
O(24)-Ni(1)-N(1)	92.60(8)	N(7)-Ni(1)-N(1)	79.77(9)
O(1W)-Ni(1)-N(1)	92.27(9)	O(22)-Ni(1)-N(1)	89.96(9)
O(24)-Ni(1)-N(11)	95.69(8)	N(7)-Ni(1)-N(11)	91.94(9)
O(1W)-Ni(1)-N(11)	88.59(9)	O(22)-Ni(1)-N(11)	89.63(9)
N(1)-Ni(1)-N(11)	171.70(8)	C(32)-C(33)-C(34)	123.7(2)
O(1W)···O(34)	2.904	O(1W)-H···O(34)	159.5
O(1W)···O(32) ⁱ	2.780	O(1W)-H···O(32) ⁱ	166.1
i = 2-x, 1-y, 1-z			

2.3. Hacia la obtención de los complejos heteronucleares de mayor dimensionalidad.

Evidentemente la última finalidad de nuestra estrategia sintética era la obtención de compuestos heterometálicos de una mayor nuclearidad, tal y como pueden ser las cadenas bimetalicas alternadas, puesto que compuestos homopolinucleares ya han sido descritos: complejos **2** y **6**. De los dos ligandos hasta ahora utilizados HL¹ y HL² sólo el primero de ellos resulta adecuado para la obtención de las cadenas bimetalicas con puentes imidazolato ya que incluye dos grupos imidazol. No obstante, hay que recordar nuevamente que en este ligando ambos grupos imidazol no son químicamente equivalentes. De hecho una valoración potenciométrica del complejo **1**, [Cu(HL¹)(H₂O)](ClO₄)₂, indica que la desprotonación del imidazol proveniente del 2-carboximidazol se produce a un pH de 6.5, mientras que la desprotonación del imidazol de la histamina comienza a producirse a un pH de 10.5 acompañada de la aparición de un precipitado de Cu(OH)₂.

Así, todos los intentos de preparar cadenas bimetalicas mediante reacción de los

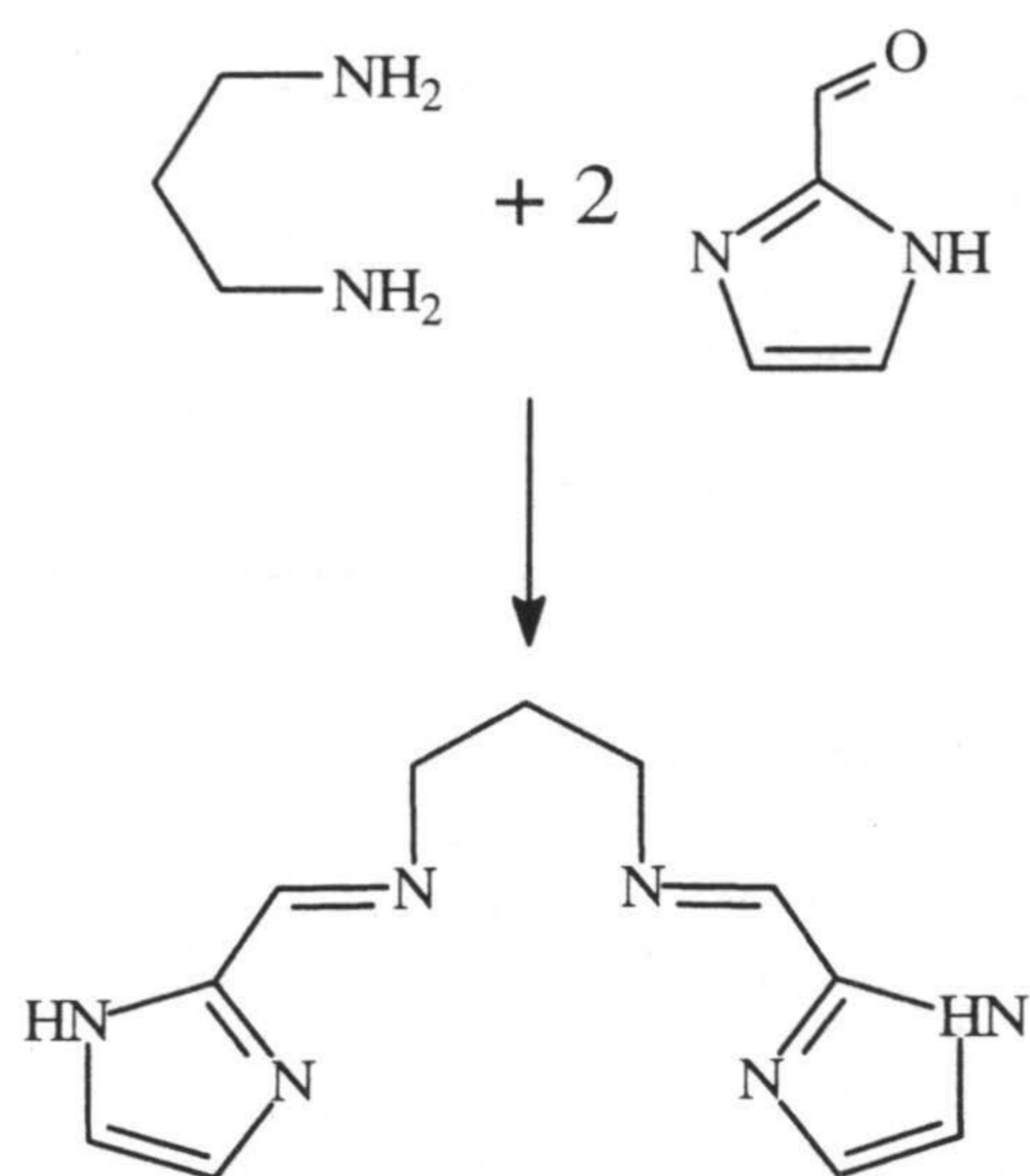


Figura 2.11. Base de Schiff tetradentada.

complejos **1** ó **3** con $M(\text{hfac})_2$ resultaron infructuosos obteniéndose una mezcla de productos. No obstante, este resultado, no es muy sorprendente a la luz del estudio potenciométrico ya comentado, así como otros resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación con ligandos relacionados como la base de Schiff tetradentada que se muestra en la figura 2.11, en la que, a pesar de ser ambos grupos imidazol totalmente equivalentes, todos los intentos realizados para la obtención de cadenas bimetalicas han resultado infructuosos [34].

Debido a que los intentos realizados hasta ahora para obtener cadenas bimetalicas a partir de complejos precursores que contienen un único ligando con dos grupos imidazol, equivalentes o no, han resultado fallidos decidimos variar la estrategia modificando para ello los complejos precursores a aquellos que contienen dos ligandos derivados de bases de Schiff tridentadas ya que presentan la siguientes ventajas sobre los anteriores: a) ocupan todas las posiciones de la esfera de coordinación del ion metálico central por lo que imposibilita las reacciones de auto-asociación, que eran una de las reacciones colaterales que dificultan la obtención de las cadenas bimetalicas, y b) al utilizar ligandos tales como HL^1 o HL^2 existen dos grupos imidazol totalmente equivalente por unidad mononuclear precursora, incluso si se trata de HL^1 .

Siguiendo esta estrategia se prepararon los correspondientes precursores de Ni(II) y Mn(II) con los ligandos HL^1 y HL^2 , mientras que los correspondientes precursores de Cu(II) no pudieron ser obtenidos. Estose debe a la menor tendencia que muestra este ion metálico a la coordinación octaédrica regular al sufrir distorsión Jahn-Teller, distorsión que en nuestro caso particular estaría impedida debido a la rigidez del ligando que imposibilita una distorsión tetragonal de la geometría octaédrica.

Así, los precursores con fórmula general $[\text{M}(\text{HL})_2](\text{ClO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M}=\text{Ni}(\text{II})$ y Mn(II), y $n=2$ y 3 para $\text{HL}=\text{HL}^1$ y HL^2 , respectivamente, se obtuvieron siguiendo el

procedimiento general que se detallan a continuación: sobre una disolución filtrada del ligando HL (2 mmol) se añadió 1 mmol de la correspondiente sal $M(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lentamente y con agitación continua. El resultado fueron disoluciones de color rojizo o amarillo, para los complejos de Ni y Mn respectivamente, que se filtraron para eliminar los residuos insolubles. Tras evaporar durante varias horas se obtuvieron productos cristalinos que se filtraron y se secaron al aire.

$[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento 95 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 32.25; H, 3.72; N, 20.63. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{NiO}_{10}$: C, 32.24; H, 3.91; N, 20.90. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{im}}-\text{H})$ 3175; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1628; $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ 1144, 1088.

$[\text{Mn}(\text{HL}^1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento 83 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 32.52; H, 3.35; N, 20.82. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Cl}_2\text{MnO}_{10}$: C, 32.38; H, 3.93; N, 20.82. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{im}}-\text{H})$ 3150; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1636; $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ 1089, 1143.

$[\text{Ni}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento 93 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 38.26; H, 4.02; N, 16.33. Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{NiO}_{11}$: C, 37.09; H, 4.21; N, 15.73. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{im}}-\text{H})$ 3122; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1637; $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ 1095.

$[\text{Mn}(\text{HL}^2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Rendimiento 95 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 37.90; H, 3.97; N, 16.03. Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{MnO}_{11}$: C, 37.55; H, 3.73; N, 15.93. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{im}}-\text{H})$ 3126; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1632; $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ 1091, 1143.

Una vez que los complejos precursores fueron obtenidos y caracterizados se estudió sistemáticamente su reactividad en medio básico frente a los complejos M(macrociclo), donde M= Cu(II), Ni(II) y Mn(II) y macrociclo=cyclam y CTH. Los resultados obtenidos indicaron que los dos complejos precursores de Mn(II) se destruían en medio básico precipitado MnO_2 , por lo que no pudieron ser utilizados. En el caso de los complejos de Ni(II) se obtuvieron, en forma cristalina apropiada para la difracción de rayos-X en monocristal, los dos complejos cuya síntesis se indica a continuación:

$\{[\text{Ni}(\text{L}^1)_2][\text{Ni}(\text{CTH})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ (14): A una disolución agitada del compuesto $[\text{Ni}(\text{HL}^1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se añadió otra disolución del monómero terminal

$[\text{Ni}(\text{CTH})](\text{ClO}_4)_2$ (CTH= d,1-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclohexano decano), y, posteriormente, dos moles de KOH sobre esta mezcla. El resultado fue una disolución de color rojo-rosa que se filtró para quitar cualquier residuo insoluble y se dejó cristalizando a temperatura ambiente. Después unos días aparecieron unos cristales de color rojo-rosa que se filtraron y se secaron en aire. Rendimiento 79 %. Análisis elemental (%): Experimental:C, 40.21; H, 5.85; N, 19.27. Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$: C, 40.39; H, 5.99; N, 19.41. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{his}}-\text{H})$ 3172; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1628; $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ 1087, 1149.

$\{[\text{Ni}(\text{L}^1)_2][\text{Cu}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2\}$ (**15**): Con respecto a la síntesis de este compuesto se siguió el procedimiento anteriormente indicado pero utilizando $[\text{Cu}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$, obteniéndose unos cristales apropiados para la difracción de rayos-X en monocristal. Rendimiento 81%. Análisis elemental (%): Experimental:C, 39.93; H, 4.56; N, 25.59. Calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_{14}\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Ni}_2$: C, 39.20; H, 4.02; N, 25.41. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{N}_{\text{his}}-\text{H})$ 3195; $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1616; $\nu(\text{Cl}-\text{O})$ 1109, 1141.

Lo primero que hay que señalar es que tanto los datos de análisis elemental como los espectroscópicos son concordantes con una hipotética estructura polinuclear en cadena, sin embargo, tal y como se puede observar en la figura 2.12 la estructura de estos

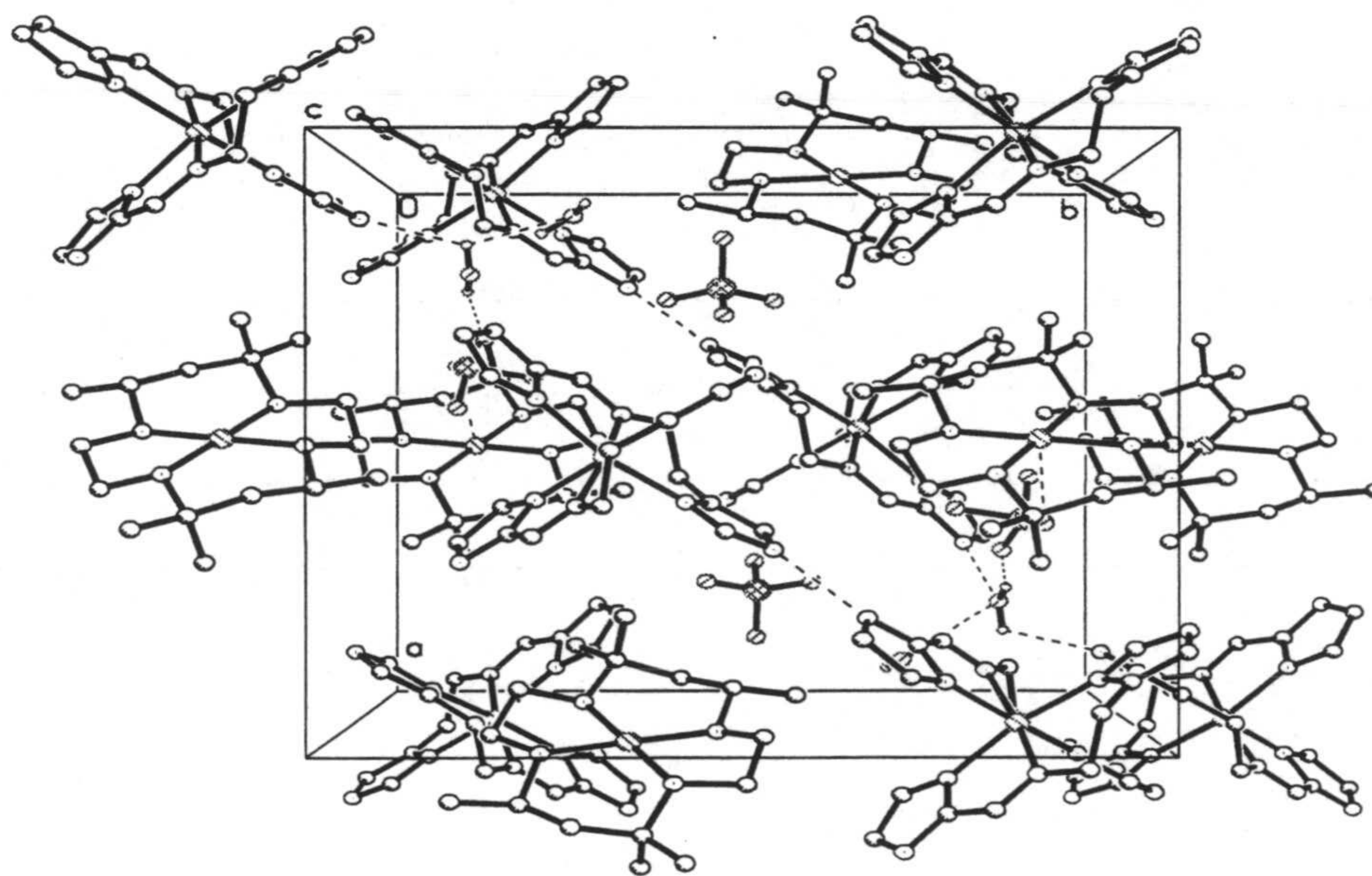


Figura 2.12. Empaquetamiento tridimensional del complejo 14.

compuestos consiste en complejos neutros de fórmula $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$, unidades catiónicas aisladas de fórmula $\text{M}(\text{macrociclo})$ y dos aniones perclorato. Además, en el caso del complejo **14** existen moléculas de agua de cristalización. Es, nuevamente, el hecho de no obtenerse la estructura polinuclear en cadena el dato más relevante de las estructuras de los complejos **14** y **15**. Esto podría deberse a que la formación de la cadena, tal y como comentaremos más adelante, se viera dificultada por impedimentos estéricos.

Tabla 2.7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el complejo **14**.

Ni(1)-N(5)	2.080(4)	Ni(1)-N(5A)	2.098(4)
Ni(1)-N(1)	2.101(4)	Ni(1)-N(1A)	2.125(5)
Ni(1)-N(3)	2.108(4)	Ni(1)-N(3A)	2.105(4)
Ni(2)-N(30)	1.948(5)	Ni(2)-N(40)	1.955(4)
Ni(2)-N(37)	1.957(5)	Ni(2)-N(33)	1.954(4)
N(5)-Ni(1)-N(5A)	88.9(2)	N(5)-Ni(1)-N(1)	167.9(2)
N(5A)-Ni(1)-N(1)	94.7(2)	N(5)-Ni(1)-N(3)	88.9(2)
N(5A)-Ni(1)-N(3)	94.1(2)	N(1)-Ni(1)-N(3)	79.4(2)
N(5)-Ni(1)-N(3A)	99.2(2)	N(5A)-Ni(1)-N(3A)	88.5(2)
N(1)-Ni(1)-N(3A)	92.5(2)	N(3)-Ni(1)-N(3A)	171.6(2)
N(5)-Ni(1)-N(1A)	87.9(2)	N(5A)-Ni(1)-N(1A)	166.9(2)
N(1)-Ni(1)-N(1A)	91.0(2)	N(3)-Ni(1)-N(1A)	98.5(2)
N(3A)-Ni(1)-N(1A)	79.5(2)	N(30)-Ni(2)-N(40)	95.5(2)
N(30)-Ni(2)-N(37)	178.4(2)	N(40)-Ni(2)-N(37)	86.1(2)
N(30)-Ni(2)-N(33)	86.2(2)	N(40)-Ni(2)-N(33)	178.2(2)
N(37)-Ni(2)-N(33)	92.3(2)		

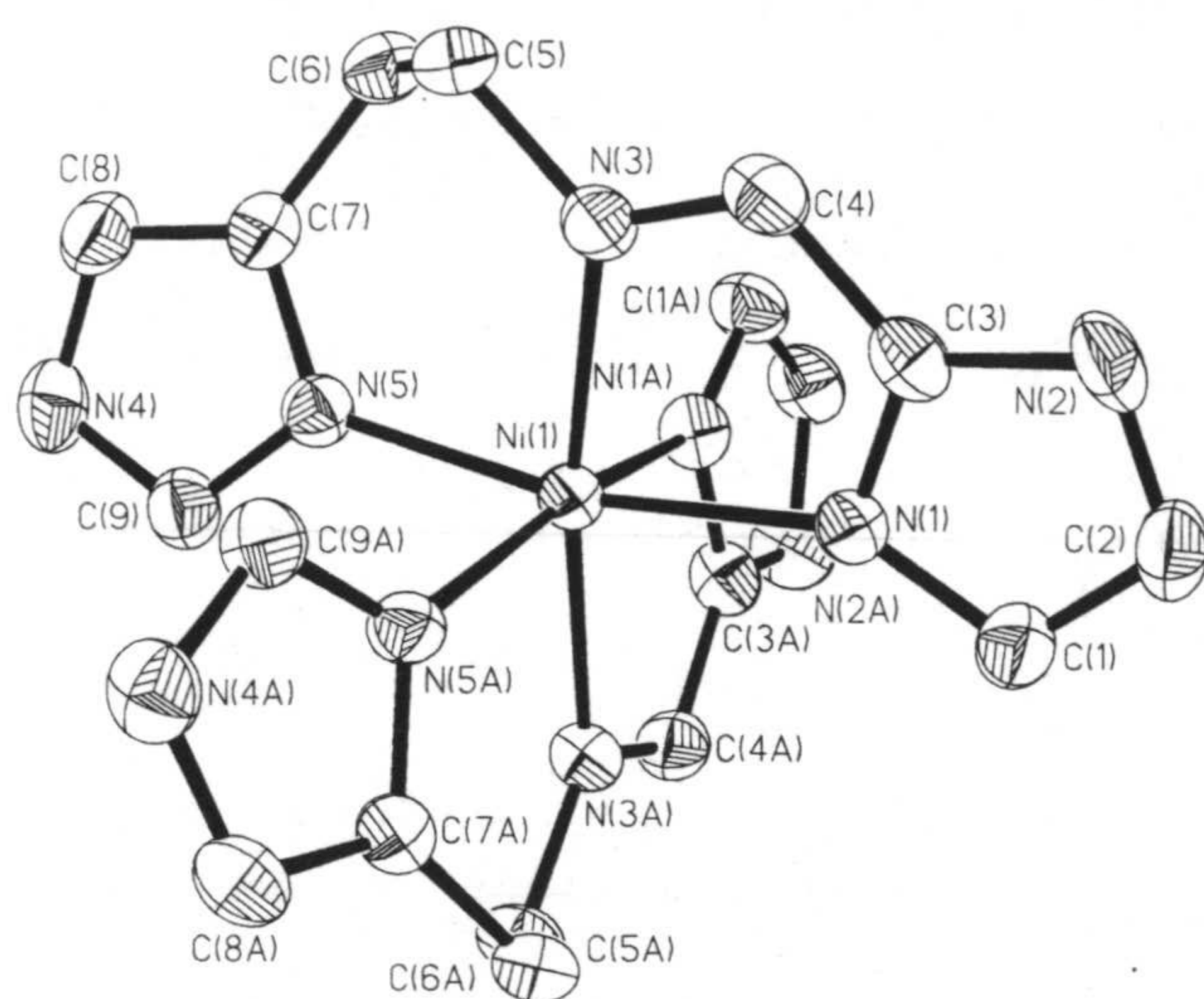


Figura 2.13. Estructura de la unidad neutra $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ de los complejos **14** y **15**.

Con respecto a la estructura cristalina de la unidad neutra $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2]$ (figura 2.13) hay que subrayar la gran similitud de la misma en ambos complejos, como por otra parte era de esperar. Las distancias y ángulos seleccionados se recogen en las tablas 2.7 y 2.8. La estructura de este fragmento responde al diseño previo con dos ligandos L^1 desprotonados y coordinados en la forma tridentada habitual. Así, el Ni(II) se encuentra hexacoordinado en un entorno octaédrico casi perfecto con distancias de enlace Ni-N de 2.1 Å. Lo más destacable de este fragmento radica en que los grupos imidazolato disponibles para actuar como puentes se encuentran formando un ángulo de 90.2 y 89.4° en los complejos **14** y **15**, respectivamente. Esto supone que la formación de la cadena hubiese conducido a una cadena en zig-zag en donde dos fragmentos M(macrociclo) consecutivos se encontrasen orientados a 90° uno con respecto a otro con el consiguiente impedimento estérico. Finalmente indicar que el resto de los parámetros estructurales que afectan a los ligandos L^1 son coincidentes a los comentados anteriormente para otros complejos.

Con respecto a los fragmento catiónicos, figura 2.14, $[\text{Ni}(\text{CTH})]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ para los complejos **14** y **15**, hay que indicar que presentan una estructura muy similar plano cuadrada con los ligandos macrocíclicos coordinando a través de sus átomos de nitrógeno sin desprotonar. No obstante, en el caso del complejo **15** la esfera de coordinación del ion Cu(II) también puede considerarse como octaédrica distorsionada tetragonalmente ocupando los átomos de oxígeno O(1) y O(1)ⁱ (i= -x, y, 1/2-z) las posiciones axiales a 2.588 Å. Esta coordinación conduce a la formación de cuatro anillos quelato de 5 y 6 miembros. Los anillos de 5 miembros presentan una conformación de sobre distorsionada mientras que los anillos de seis miembros adoptan una conformación de silla.

Por último, en el empaquetamiento tridimensional aparecen una serie de enlaces de hidrógeno que afectan fundamentalmente a los anillos de imidazol e imidazolato para el complejo **15** y para el **14**, además, a los aniones perclorato y a las moléculas de agua, tal y como se recoge en la tabla 2.9.

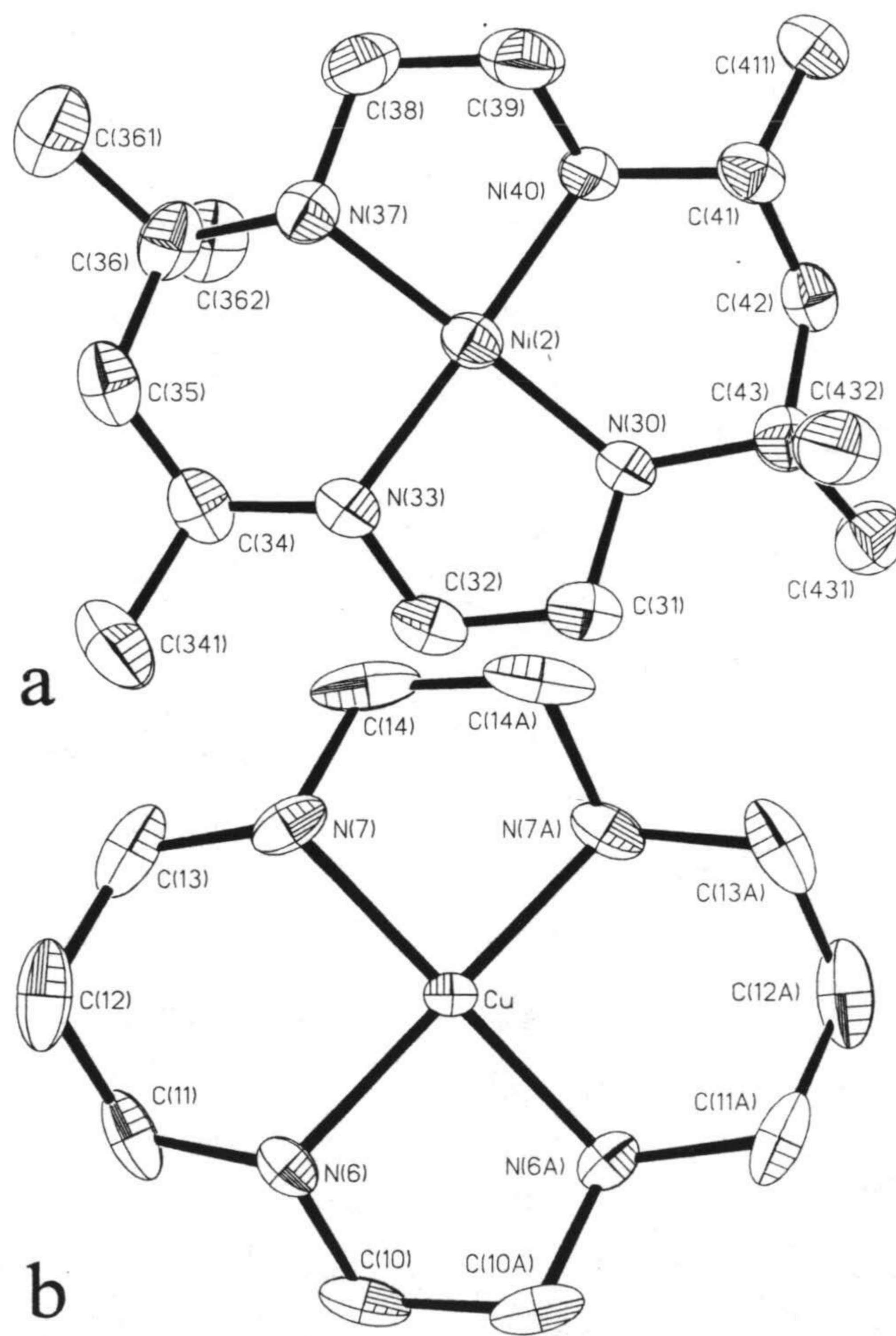


Figura 2.14. Estructuras de los fragmentos catiónicos (a) **(14)** $[\text{Ni}(\text{CTH})]^{2+}$ y (b) **(15)** $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$.

Ni-N(1)	2.090(4)	Ni-N(1) ⁱⁱ	2.090(4)
Ni-N(3)	2.097(4)	Ni-N(3) ⁱⁱ	2.097(4)
Ni-N(5)	2.084(4)	Ni-N(5) ⁱⁱ	2.084(4)
Cu-N(6)	2.015(5)	Cu-N(6) ⁱ	2.015(5)
Cu-N(7)	2.002(5)	Cu-N(7) ⁱ	2.002(5)
N(5) ⁱⁱ -Ni-N(5)	87.7(2)	N(5) ⁱⁱ -Ni-N(1) ⁱⁱ	169.32(16)
N(5)-Ni-N(1) ⁱⁱ	91.09(16)	N(5) ⁱⁱ -Ni-N(1)	91.09(16)
N(5)-Ni-N(1)	169.32(16)	N(1) ⁱⁱ -Ni-N(1)	92.0(2)
N(5) ⁱⁱ -Ni-N(3)	94.37(16)	N(5)-Ni-N(3)	90.01(16)
N(1) ⁱⁱ -Ni-N(3)	96.24(17)	N(1)-Ni-N(3)	79.49(17)
N(5) ⁱⁱ -Ni-N(3) ⁱⁱ	90.01(16)	N(5)-Ni-N(3) ⁱⁱ	94.37(16)
N(1) ⁱⁱ -Ni-N(3) ⁱⁱ	79.49(17)	N(1)-Ni-N(3) ⁱⁱ	96.24(17)
N(3)-Ni-N(3) ⁱⁱ	173.9(2)	N(7) ⁱ -Cu-N(7)	86.6(3)
N(7) ⁱ -Cu-N(6)	178.87(19)	N(7)-Cu-N(6)	93.8(2)
N(7) ⁱ -Cu-N(6) ⁱ	93.8(2)	N(7)-Cu-N(6) ⁱ	178.9(2)
N(6)-Cu-N(6) ⁱ	85.9(3)	ⁱ -x,y,-z+1/2	ⁱⁱ -x,y,-z+3/2

Complejo 14		
O(1W)-H...N(30)	2.867 Å	129.3 °
O(1W)-H...O(2W)	2.766 Å	179.4 °
O(2W)-H...N(2A)	2.595 Å	171.3 °
O(2W)-H...O(32B) ⁱⁱⁱ	2.737 Å	156.5 °
N(4A)-H...N(2) ^{iv}	2.793 Å	171.5 °
Complejo 15		
N(4)-H...N(2) ^v	2.858 Å	162.6 °
ⁱⁱⁱ x-1/2, 1 1/2-y, z+1/2, ^{iv} x-1/2, -y-1/2, z-1/2, ^v x-1/2, y+1/2, z		

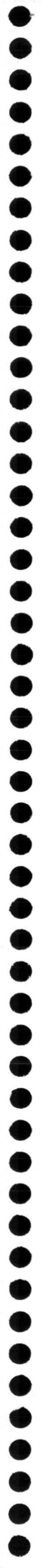
2.4. Bibliografía.

- 1) a) N. Matsumoto, S. Yamashita, A. Ohyoshi, S. Kohata, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 1943. b) N. Matsumoto, T. Nozaki, H. Ushio, Ken-ichiro Motoda, M. Ohba, G. Mago, and H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2157. c) T. Nozaki, H. Ushio, G. Mago, N. Matsumoto, H. Okawa, Y. Yamakawa, T. Anno, T. Nakashima, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 2339. d) N. Matsumoto, Y. Mizuguchi, G. Mago, S. Eguchi, H. Miyasaka, T. Nakashima, and Jean-pierre Tuchagues, *Angew. Chem. Int. ed. Engl.* 36, 1997, 1860.
- 2) T. Thanyasiri, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1989, 1187.
- 3) O. Kahn, *Molecular Magnetism*; VCH publishers; Weinheim, Germany, 1993.
- 4) J.P. Costes, J.F. Serra, F. Dahan, J.P. Laurent, *Inorg. Chem.* 25, 1986, 2790.
- 5) Z.W. Mao, M.Q. Chen, X.S. Tan, J. Liu, W.X. Tang, *Inorg. Chem.* 34, 1995, 2889.
- 6) N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kida, T. Ogawa, A. Ohyoshi, *Bull. Soc. Chem. Soc. Jpn.* 62, 1989, 3812.
- 7) C.A. Koch, C.A. Reed, G.A. Brewer, N.P. Rath, W.R. Scheidt, G. Gupta, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, 7645.
- 8) Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 25, 1986, 439.
- 9) Y. Pei, Y. Journaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 27, 1988, 399.
- 10) A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* 24, 1985, 695.
- 11) J. Ribas, C. Diaz, R. Costa, Y. Journaux, C. Mathionière, O. Kahn, A. Gleizes, *Inorg. Chem.* 29, 1990, 2042.
- 12) K.M. Corbin, J. Glerup, D. J. Hogdson, M.H. Lynn, K. Michelsen, K.M. Nielsen, *Inorg. Chem.* 32, 1993, 18 y referencias.
- 13) P. Chaudhuri, M. Winter, B.P.C. Della Védova, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, H.J. Haupt, *Inorg. Chem.* 30, 1991, 4777 y referencias.
- 14) P. Chaudhuri, M. Winter, F. Birkelbach, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, H.J. Haupt, *Inorg. Chem.* 30, 1991, 4239 y referencias.
- 15) A.C. Fabretti, A. Giusti, V.G. Albano, C. Castellari, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 2133.
- 16) M. Andruh, R. Melanson, C.V. Stager, F.D. Rochon, *Inorg. Chim. Acta* 251, 1996,

- 309.
- 17) F.D. Rochon, R. Melanson, M. Andruh, *Inorg. Chem.* 35, 1996, 6086.
 - 18) D. Sekutowski, R. Jungst, G.D. Stucky, *Inorg. Chem.* 17, 1978, 1848.
 - 19) KV.P.M. Shafi, M. Nethaji, D.N. Sathyanarayana, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 3179.
 - 20) P. van Koningsbruggen, J.G. Haasnoot, W. Vreugdenhill, J. Reedijk, O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* 239, 1995, 5.
 - 21) W.E. Estes, D.P. Gavel, W.E. Hatfield, D. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 17, 1978, 1415.
 - 22) T. Nozaki, H. Ushio, G. Mago, N. Matsumoto, H. Okawa, Y. Yamakawa, T. Anno, T. Nakashima, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1994. 2339, y referencias.
 - 23) C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, R.J. Doedens, M.H. Dickman, L.C. Porter, *Inorg. Chem.*, 25, 1986, 3453.
 - 24) P. Thanyasiri, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1989, 1187.
 - 25) N. Matsumoto, K. Inoue, M. Ohba, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, 1992, 2283, y referencias.
 - 26) A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, 25, 1986, 398.
 - 27) N. Matsumoto, T. Nozaki, H. Ushio, K. Motoda, M. Ohba, G. Mago, H. Okawa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 2157, y referencias.
 - 28) P. Chaudhuri, I. Karpenstein, M. Winter, M. Lengen, C. Butzlaff, E. Bill, A.X. Trautwein, U. Flörke, H.J. Haupt, *Inorg. Chem.*, 32, 1993, 888, y referencias.
 - 29) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, A. Escuer, R. Kivekäs, A. Romerosa, *Inorg. Chem.* 33. 1994. 3914.
 - 30) A.W. Addison, P.J. Burke, K. Henrik, *Inorg. Chem.* 21, 1982, 60.
 - 31) CACAO, PC Version. C. Mealli, D.M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* 67, 1990, 399.
 - 32) A.P. Ginsberg, R.L. Martin, R.C. Sherwood, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, 932.
 - 33) O. Kahn, *Structure and Bonding*, 68, 1987, 91.
 - 34) J.M. Domínguez-Vera, F. Cámara, J.M. Moreno, E. Colacio, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 3046.

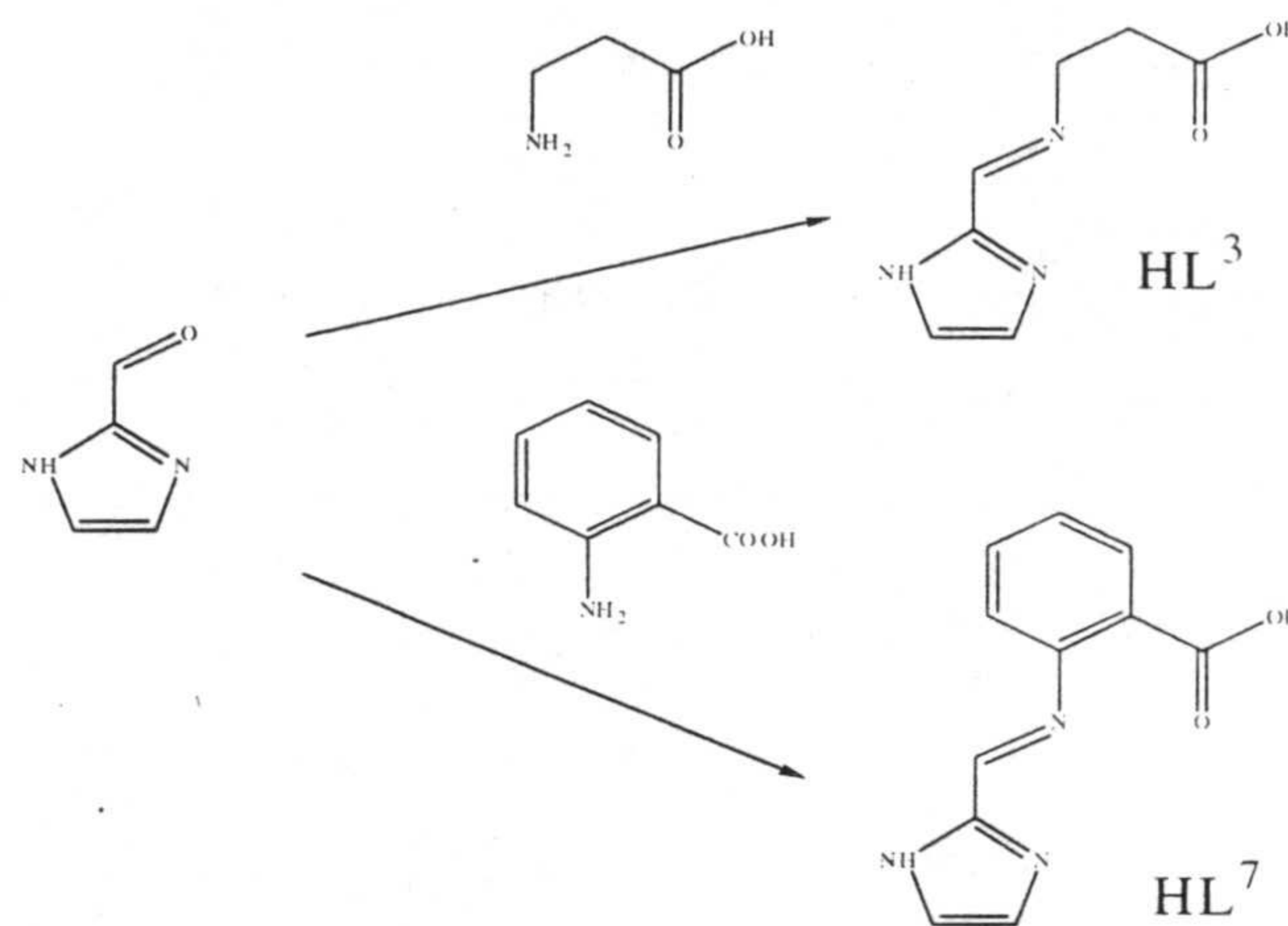
Capítulo 3.

Complejos Homopolinucleares con Ligandos de Bases de
Schiff Tridentados conteniendo un grupo carboxilato.



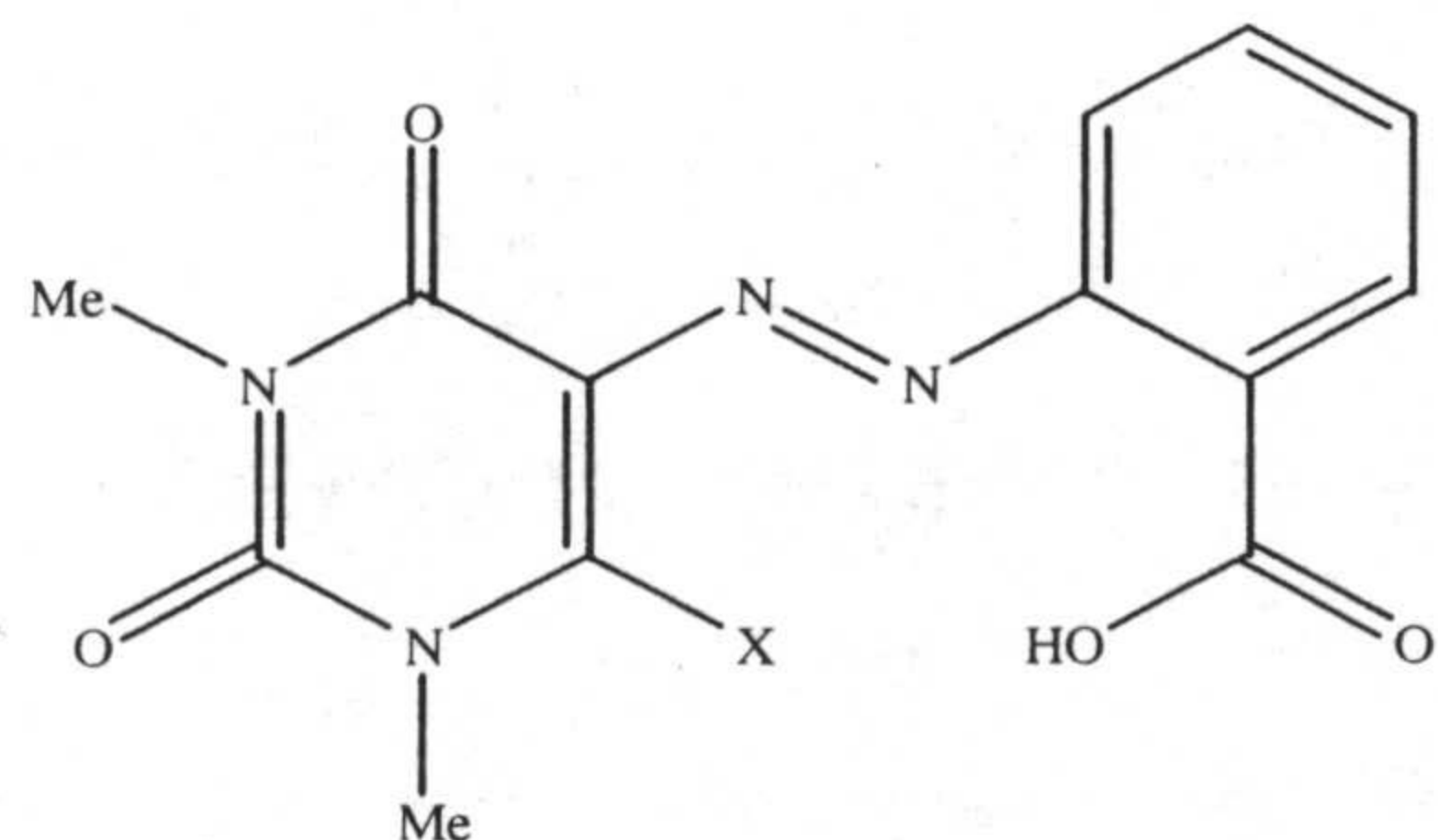
3.1. Complejos polinucleares de cobre(II) con puentes carboxilato en conformación *sin-anti*.

En el capítulo anterior comentamos como con el ligando HL¹, conteniendo dos grupos imidazol, no pudimos obtener compuestos heteropolinucleares monodimensionales debido a la falta de eficacia de uno de los grupos imidazol para actuar como grupo puente así como a los procesos de autoasociación. Este hecho nos llevó a considerar la posibilidad de sustituir dicho resto imidazol por un grupo diferente, como por ejemplo el grupo carboxilato, de tal forma que pudiéramos obtener los complejos heteropolinucleares que veníamos de buscando. En base a dicha filosofía decidimos preparar complejos con los ligandos que se indican en el esquema 3.1.



Esquema 3.1.

Basándonos en la experiencia previa de nuestro grupo de investigación con los ligandos de tipo carboxifenilazopirimidina que se indican en el esquema 3.2, una familia de ligandos tridentados que incorporan un grupo carboxilato, se puede inferir que incorporar un grupo carboxilato en un ligando tridentado, como ocurre en los ligandos que



X= NH₂, OH, NHMe

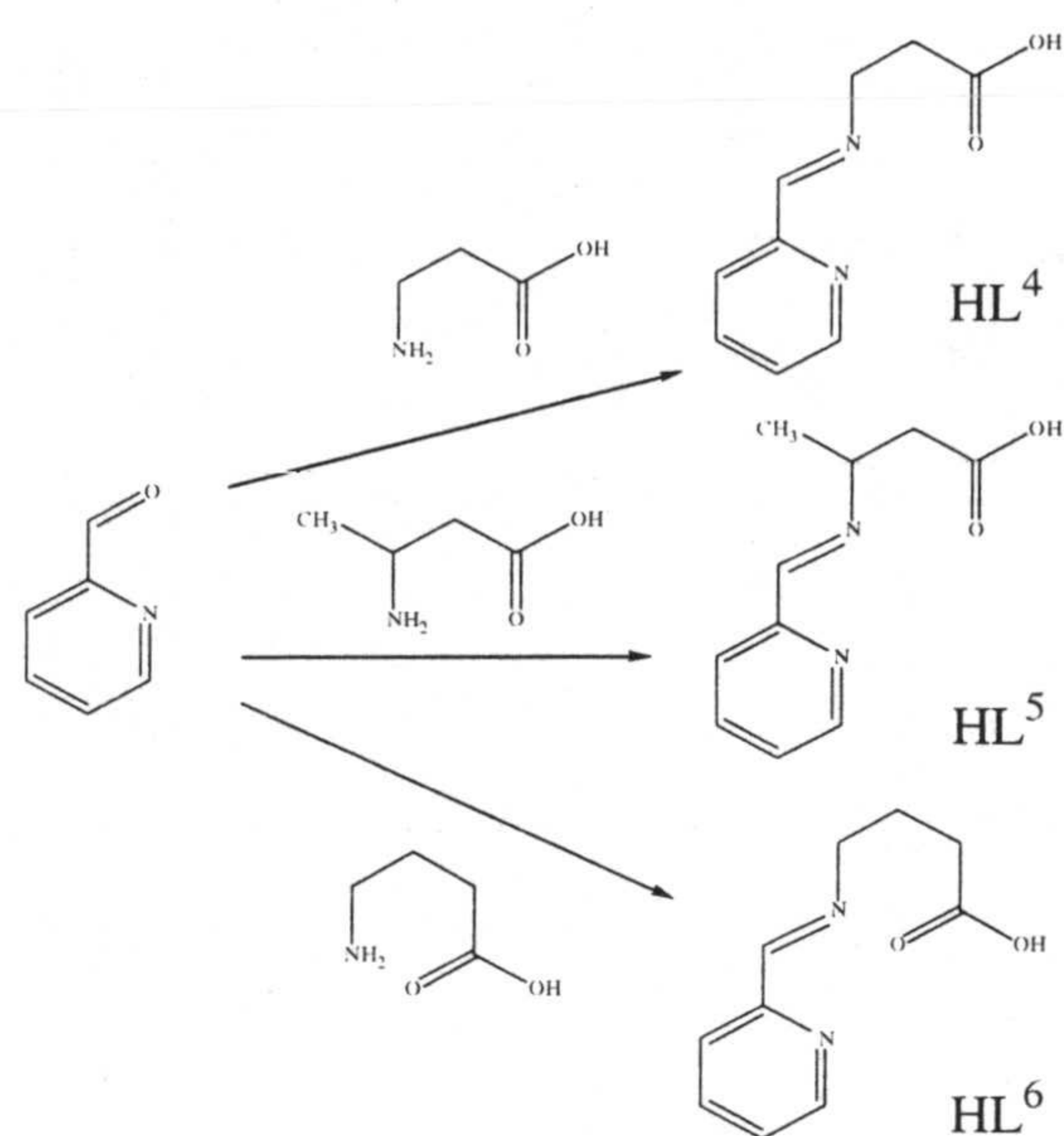
Esquema 3.2.

se van a utilizar, es la mejor estrategia para forzar al grupo carboxilato a adoptar una conformación *sin-anti*. Así, cuando este tipo de ligandos al ion metálico, al grupo carboxilato le queda un átomo de oxígeno libre que puede unirse a un ion metálico vecino dando lugar, mediante un proceso de autoasociación, a un complejo polinuclear con puentes carboxilato, lo que ocurre siempre que el

anión del complejo tenga poco poder coordinante como ocurre por ejemplo con el anión perclorato. Con los ligandos del tipo carboxifenilazopirimidinas, esquema 3.2, se obtuvieron un serie de complejos de una nuclearidad muy diferente, $n= 2$ [1], 3 [2], 4 [3], 6 [4], ∞ [5], en los que el grupo carboxilato actúa de puente adoptando la conformación *sin-anti*. Desde el punto de vista de la síntesis de los complejos polinucleares de cobre(II) preparados por nuestro grupo de investigación con los ligandos derivados de carboxifenilazo pirimidina, la única dificultad que encontramos fue la del control de su nuclearidad, lo que, en gran medida, se debe al gran número de átomos potencialmente dadores presentes en el sistema. Este hecho convierte a estos compuestos en ligandos de gran versatilidad [6] pero de difícil control para la química de diseño.

Por todo lo anteriormente expuesto, los nuevos ligandos que se van a utilizar son buenos candidatos para obtener complejos polinucleares con grupos carboxilato puente en conformación *sin-anti*. En principio estos complejos, que contienen un hidrógeno protonizable en el anillo de imidazol, podrían ser desprotonados y reaccionar con un ion o complejo metálico para dar complejos heteropolinucleares de alta dimensionalidad.

Por otra parte, con respecto al estado actual de este tema hay que indicar que existen un número pequeño, aunque razonable, de complejos de Cu(II) polinucleares con grupos carboxilato en conformación *sin-anti*, como únicos grupos puente entre los iones metálicos, caracterizados estructuralmente [7-24], comparado con el número de complejos de cobre(II) con grupos carboxilato puente con conformaciones *sin-sin* o *anti-anti*. Evidentemente el número de estos compuestos que han sido caracterizados desde el punto de vista de su comportamiento magnético resulta sensiblemente inferior. Así, a nuestro entender, sólo un total de siete han sido caracterizados presentando todos ellos interacciones magnéticas de canje ferromagnéticas [7-10] o antiferromagnéticas [11-13] pero muy débiles, tal y como ocurre con los compuestos obtenidos por nosotros. Aunque la magnitud débil de la interacción puede justificarse satisfactoriamente en base a la desfavorable orientación de los orbitales "2p" de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato para dar un buen solapamiento, sin embargo los factores estructurales que conducen a una interacción de naturaleza ferro- o antiferromagnética no están bien determinados. En consecuencia sería necesario disponer de más ejemplos de este tipo de compuestos para tratar de aclarar dicho



Esquema 3.3.

aspecto.

Por todo ello hemos decidido preparar también complejos polinucleares con puentes carboxilato *sin-anti* con los ligandos derivados de 2-carboxipiridina que se recogen en el esquema 3.3.

Finalmente ensayaremos la influencia que ejerce en el proceso de autoasociación la presencia de un anión que tenga mejor poder coordinante que el perclorato.

3.1.1. Síntesis de los complejos.

Los ligandos que se van a utilizar, que se recogen en los esquemas 3.1 y 3.3, en ningún caso se aislaron sino que, al igual que sus homólogos descritos en el capítulo anterior, los complejos se prepararon mediante el efecto plantilla por reacción directa entre una disolución que contiene el aldehído y el correspondiente aminoácido y una disolución de la sal metálica.

Todos los complejos se sintetizaron siguiendo el mismo método. Como ejemplo se indica el correspondiente al complejo **1** con el ligando HL³.

$\{[Cu(HL^3)(H_2O)](ClO_4)\}_n$ (**1**). Este complejo fue preparado manteniendo a reflujo durante 1 hora una disolución de MeOH/H₂O (30 ml, 3/1 v/v) conteniendo 2-carboxialdehído-imidazol (0.2 g, 2.08 mmol) y β-alanina (0.185 g, 2.08 mmol). Posteriormente, una vez filtrada y fría la disolución amarilla resultante se adiciona con agitación y gota a gota una disolución metanólica de Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.77 g, 2.08 mmol) en 30 ml de metanol. El resultado fue una disolución azul oscura que se filtró con papel de filtro para separar

cualquier residuo insoluble, y luego se dejó evaporándose a temperatura ambiente, después varios días se obtuvieron unos cristales de color azul apropiados para la difracción de rayos-X en monocristal. Rendimiento 90%. Análisis elemental (%): Experimental: C, 23.45; H, 3.00; N, 12.04. Calculado para $C_7H_9N_3ClCuO_7$: C, 23.01; H, 3.28; N, 11.04. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3122; $\nu(CH=N)$ 1625; $\nu(Cl-O)$ 1086, 1179.

$\{[Cu(L^4)(H_2O)](ClO_4)\}_n$ (2). Cristales de color azul verdoso. Rendimiento 85 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 31.10; H, 3.13; N, 7.96. Calculado para $C_9H_{11}N_2ClCuO_7$: C, 30.16; H, 3.63; N, 7.82. IR (KBr, cm^{-1}): vibraciones esqueleto del anillo piridina 1589, 1471, 1433; $\nu(CH=N)$ 1647; $\nu(Cl-O)$ 1093, 1120.

$\{[Cu(L^5)(H_2O)](ClO_4)\}_n$ (3). Cristales de color azul. Rendimiento 92 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 31.22; H, 3.7; N, 7.53. Calculado para $C_{10}H_{11}N_2ClCuO_8$: C, 30.85; H, 3.89; N, 7.20. IR (KBr, cm^{-1}): vibraciones esqueleto del anillo piridina 1586, 1472, 1430; $\nu(CH=N)$ 1637; $\nu(Cl-O)$ 1094, 1121.

$\{[Cu(L^6)(H_2O)](ClO_4)\}_4$ (4). Cristales de color azul. Rendimiento 83 %. Análisis elemental (%): Experimental: C, 32.75; H, 3.24; N, 7.67. Calculado para $C_{10}H_{13}N_2ClCuO_7$: C, 33.79; H, 3.66; N, 7.88. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(CH=N)$ de la condensación 1552; vibraciones esqueleto del anillo de la piridina 1606, 1467, 1433; $\nu(Cl-O)$ 1090.

$[Cu(L^7)(H_2O)](ClO_4) \cdot 1/2(H_2O)$ (5). Cristales de color verde oliva oscuro. Rendimiento 60 %, Análisis elemental (%). Experimental. C, 32.12; H, 2.97; N, 10.08. Calculado para $C_{11}H_{12}N_3ClCuO_3$: C, 31.95; H, 2.90; N, 10.16. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3145; $\nu(HC=N)$ 1591; $\nu(Cl-O)$ 1087, 1120.

$[Cu(L^3)(\mu-Cl)]_2$ (6). Cristales de color azul claro. Rendimiento 90%. Análisis elemental (%). Experimental. C, 31.46; H, 2.91; N, 15.71. Calculado para $C_7H_8N_3ClCuO_2$: C, 31.7; H, 3.00; N, 15.80. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3149; $\nu(C=O)$ 1628.

3.1.2. Resultados y discusión.

Una vez conocidos los antecedentes y el interés de este tema de investigación, pasamos a continuación a comentar los resultados obtenidos en nuestra investigación. Se prepararon cinco ligandos (HL³-HL⁷), esquemas 3.1 y 3.3, que se hicieron reaccionar con sales de cobre(II) para obtener los complejos indicados en el punto anterior. De los complejos obtenidos con esta familia de ligandos al hacerlos reaccionar con perclorato de cobre(II) tres de ellos (**1-3**) los correspondientes a los ligandos HL³, HL⁴ y HL⁵, son cadenas infinitas, el obtenido con HL⁶ (**4**) es un complejo tetranuclear y por último el obtenido con HL⁷ (**5**) que es un compuesto mononuclear. Además, cuando se hace reaccionar el ligando HL³ con cloruro de cobre se obtiene un complejo dinuclear por puentes de cloro (**7**). Debido a las similitudes estructurales de los complejos **1-3** vamos a realizar la discusión estructural conjuntamente y posteriormente la del complejo tetranuclear. En este punto conviene indicar que del complejo **2** se obtuvieron dos especies, con fórmulas [Cu(L⁴)(H₂O)]ClO₄·2H₂O (**2**) y [Cu(L⁴)(H₂O)]ClO₄ (**2bis**). Ambos complejos son isoestructurales, aunque con ligeras diferencias estructurales que podrían afectar a sus propiedades magnéticas. Por desgracia no hemos podido obtener una cantidad suficiente de muestra como para realizar las correspondientes medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Por ello en adelante en nos referiremos exclusivamente al primero de ellos, no obstante en el apéndice B se recogen los datos estructurales de este compuesto.

Como hemos comentado las estructuras de los complejos **1-3** son muy similares y responden a cadenas infinitas helicoidales con puentes carboxilato en conformación *sin-anti*. En las figuras 3.1 a 3.3 se recogen vistas en perspectiva de las unidades mononucleares así como de las cadenas infinitas, para los complejos **1-3** respectivamente, mientras que en las tablas 3.1 a 3.3 se incluye un listado de distancias y de ángulos de enlace seleccionados para estos mismos compuestos.

Tabla 3.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **1**.

Cu(1)-N(1)	1.989(3)	Cu(1)-O(1W)	2.519(3)
Cu(1)-N(7)	2.005(2)	C(10)-O(11)	1.265 (4)
Cu(1)-O(11)	1.943(3)	C(10)-O(12)	1.266 (4)
Cu(1)-O(12A)	1.962(2)	O(12)-Cu(1A)	1.962 (2)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.9(1)	N(1)-Cu(1)-O(11)	171.5(1)
N(7)-Cu(1)-O(11)	91.3(1)	N(1)-Cu(1)-O(12A)	98.3(1)
N(7)-Cu(1)-O(12A)	171.8(1)	O(11)-Cu(1)-O(12A)	87.7(1)
O(11)-C(10)-O(12)	121.1(3)	Cu(1)-O(11)-C(10)	128.0(2)
C(10)-O(12)-Cu(1A)	120.3(2)		

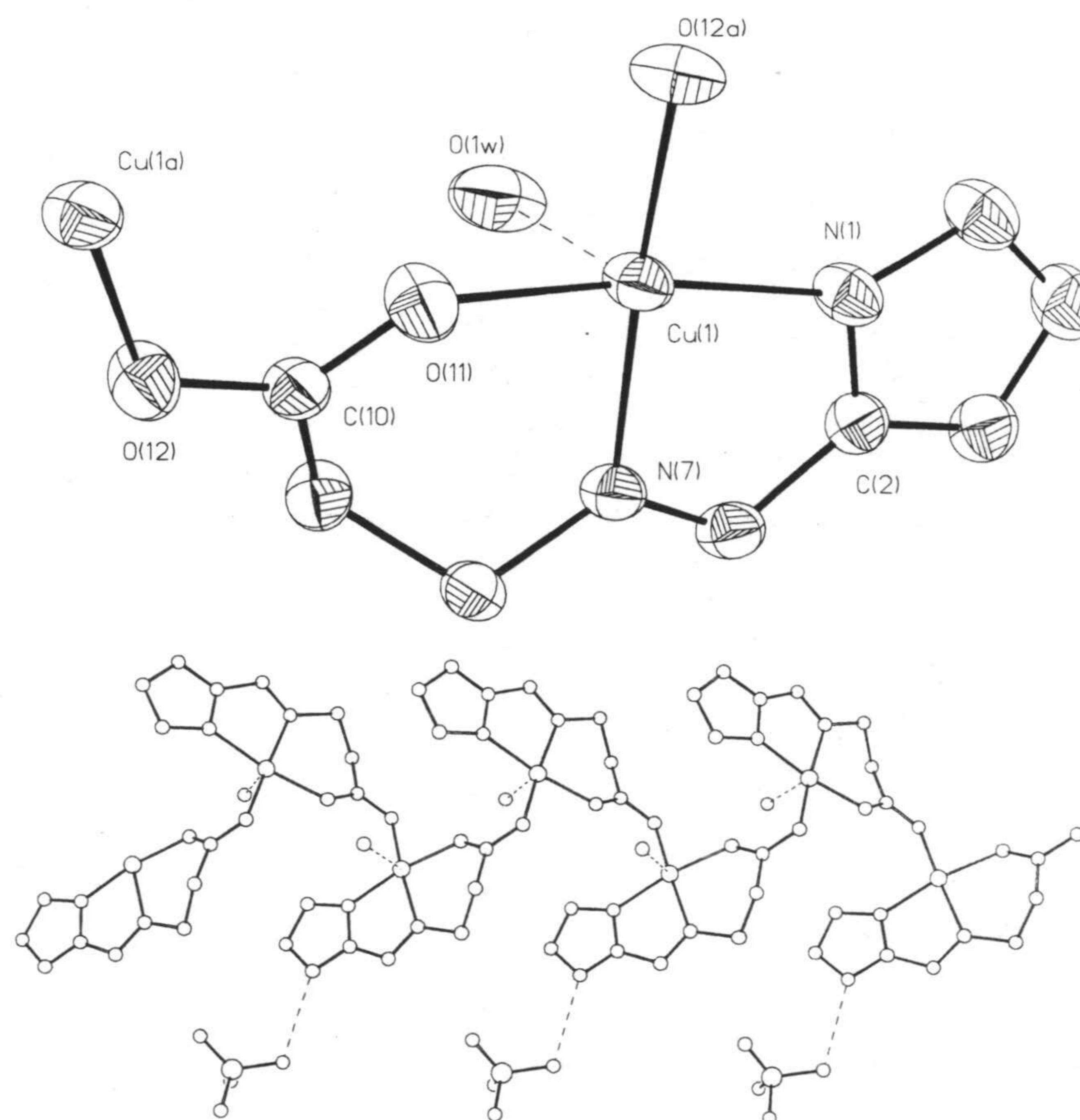


Figura 3.1. Estructura del complejo **1**.

Cu(1)-N(8)	1.968(3)	Cu(1)-O(12)	1.972(3)
Cu(1)-O(13)	1.981(3)	Cu(1)-N(1)	2.007(3)
Cu(1)-O(1W)	2.309(3)		
N(8)-Cu(1)-O(12)	92.40(12)	N(8)-Cu(1)-O(13)	179.11(13)
O(12)-Cu(1)-O(13)	87.70(12)	N(8)-Cu(1)-N(1)	81.50(13)
O(12)-Cu(1)-N(1)	173.30(12)	O(13)-Cu(1)-N(1)	98.36(13)
N(8)-Cu(1)-O(1W)	96.23(13)	O(12)-Cu(1)-O(1W)	95.19(13)
O(13)-Cu(1)-O(1W)	84.64(12)	N(1)-Cu(1)-O(1W)	88.26(13)

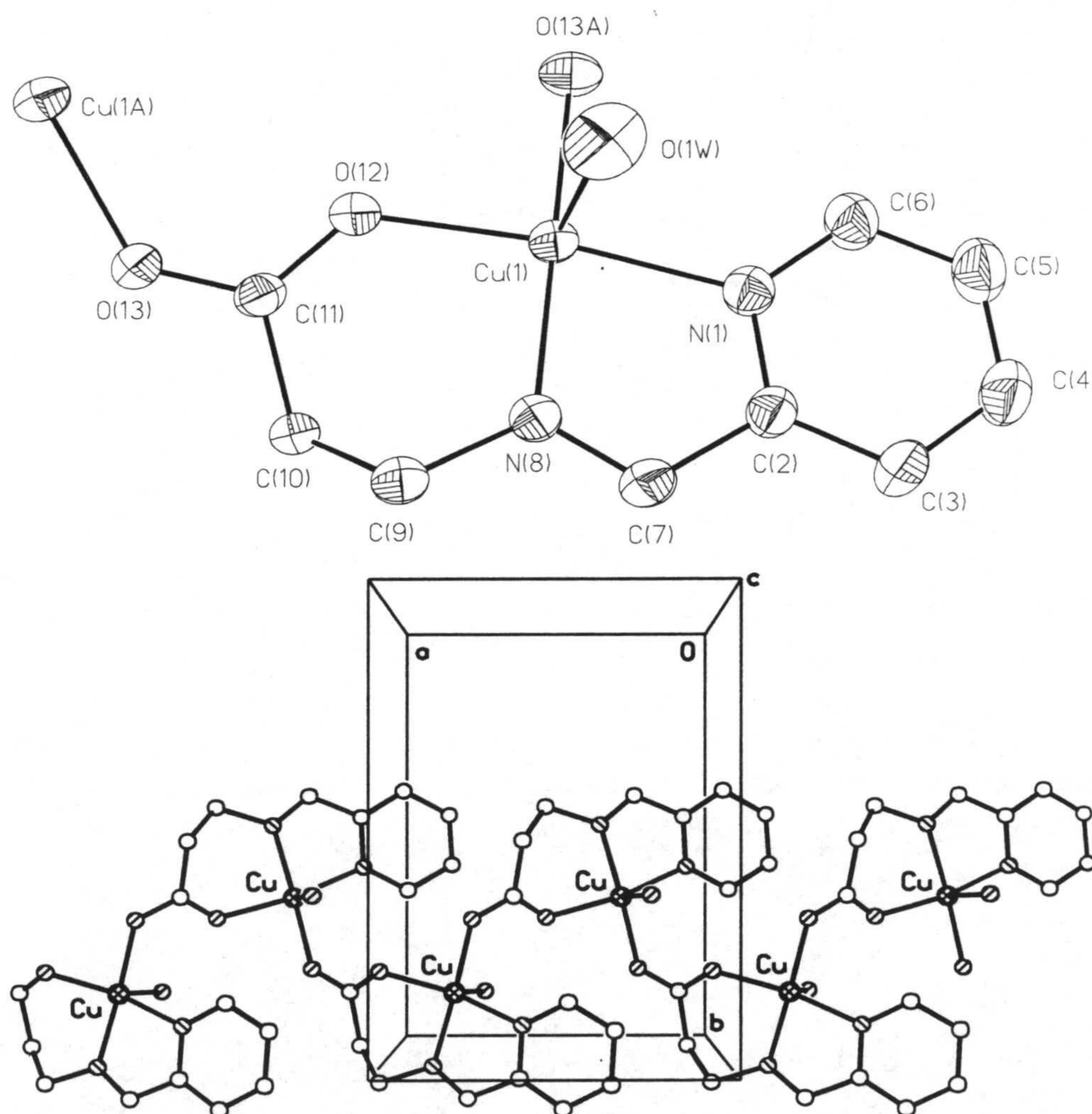


Figura 3.2. Estructura del complejo 2.

Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para **3**.

Cu(1)-O(13)	1.970(2)	Cu(1)-O(12)	1.968(2)
Cu(1)-N(8)	1.981(2)	Cu(1)-N(1)	2.005(3)
Cu(1)-O(1W)	2.353(3)	C(11)-O(13)	1.257(4)
C(11)-O(12) ⁱⁱ	1.259(4)	O(12)-C(11) ⁱ	1.259(4)
O(13)-Cu(1)-O(12)	88.18(9)	O(13)-Cu(1)-N(8)	178.60(11)
O(12)-Cu(1)-N(8)	93.04(10)	O(13)-Cu(1)-N(1)	97.03(10)
O(12)-Cu(1)-N(1)	174.78(9)	N(8)-Cu(1)-N(1)	81.74(11)
O(13)-Cu(1)-O(1W)	85.04(10)	O(12)-Cu(1)-O(1W)	92.49(11)
N(8)-Cu(1)-O(1W)	95.59(12)	N(1)-Cu(1)-O(1W)	87.90(12)
O(13)-C(11)-O(12) ⁱⁱ	122.6(2)	C(11) ⁱ -O(12)-Cu(1)	127.7(2)
C(11)-O(13)-Cu(1)	129.8(2)		

i = -x+1, y+1/2, -z+1/2; *ii* = -x+1, y-1/2, -z+1/2

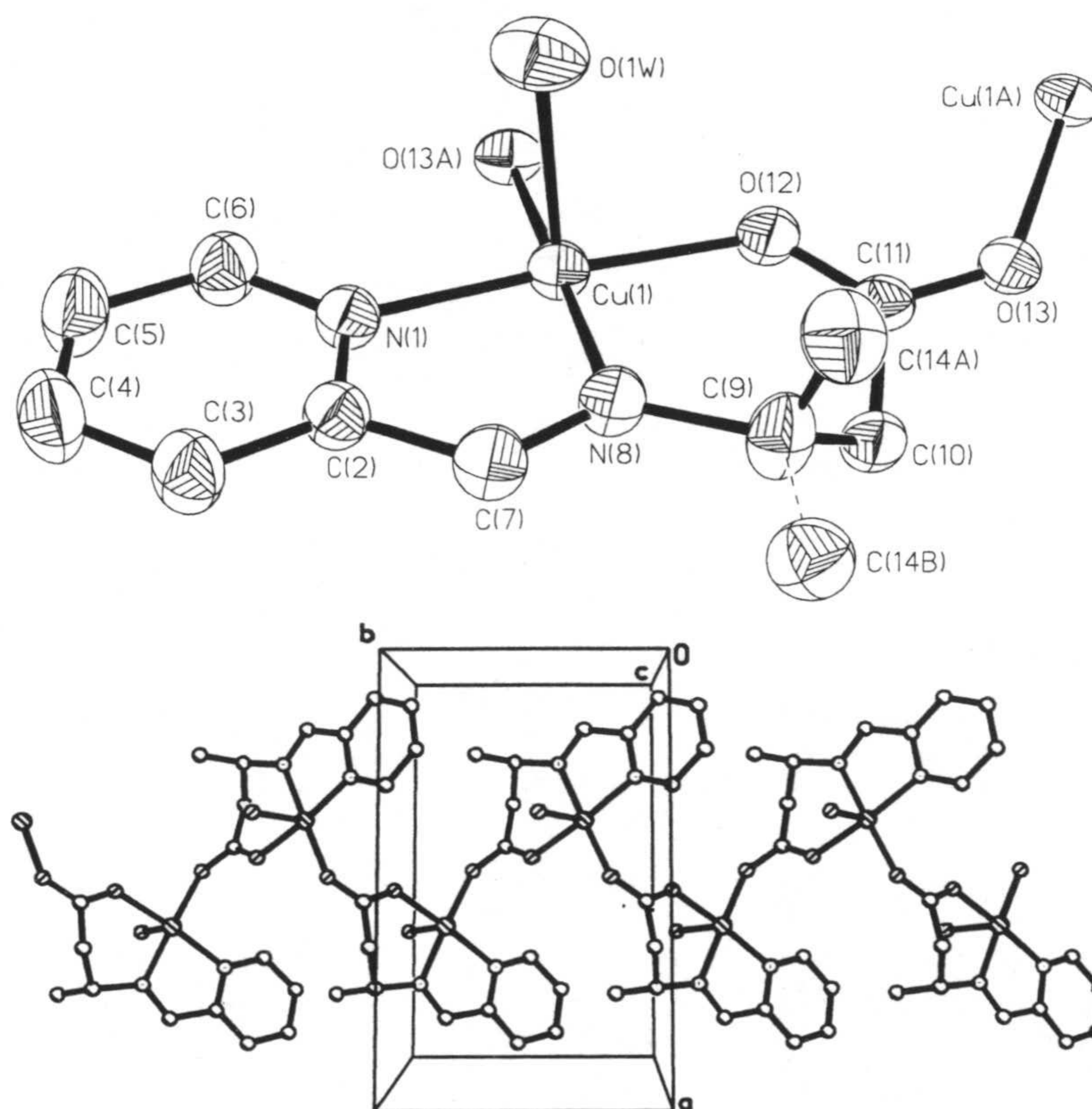


Figura 3.3. Estructura del complejo **3**.

En la unidad mononuclear los ligandos actúan en forma tridentada a través del átomo de nitrógeno N(1) del anillo heterocíclico, el átomo de nitrógeno de la base de Schiff, N(7) en L³ y N(8) en L⁴ y L⁵, y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato, ocupando posiciones ecuatoriales de la esfera de coordinación (4+1) del ion cobre, con geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Completan la esfera de coordinación del ion cobre una molécula de agua en posición axial, con distancias de enlace Cu-O > 2.35 Å, y la posición ecuatorial restante el átomo de oxígeno del grupo carboxilato de una unidad vecina, con distancias de enlace Cu-O sensiblemente inferior a los 2 Å. En efecto la geometría alrededor del ion cobre puede considerarse de pirámide de base cuadrada ya que la distorsión entre las geometrías ideales para complejos pentacoordinados D_{3h} y C_{4v}, calculada según el procedimiento propuesto por Addison *et al.* [25], fue de τ = 0.01, 0.16 y 0.06 para los complejos **1-3**, respectivamente (τ es 1 para una geometría de bipirámide trigonal y 0 para una geometría piramidal cuadrada). Así pues el grupo carboxilato actúa de puente entre los iones metálicos en conformación *sin-anti* uniendo posiciones ecuatorial-ecuatorial. En todos los casos, y como es de esperar en este tipo de geometrías, el ion metálico se encuentra desplazado hacia la posición apical, 0.1181, 0.1445 y 0.005 Å para **1-3** [26].

La coordinación tridentada del ligando conduce a la formación de dos anillos de 5 y 6 miembros que tienen en común el enlace Cu(1)-N_{Schiff}. En los tres complejos el anillo de cinco miembros resulta bastante plano de tal forma que la máxima desviación es de 0.0027, 0.0046 y 0.0163 Å para los complejos **1-3**, respectivamente. Con respecto al anillo de seis miembros, éste muestra un mayor impedimento estérico que el anterior lo que resulta evidente en la conformación de semibote que adopta. En esta conformación el átomo que ocupa la posición desplazada es el átomo central de la cadena alifática con desviaciones del planode 0.4019 Å C(9), 0.3819 y 0.4067 Å C(10), para los complejos **1-3**, respectivamente.

Del resto de los parámetros estructurales evidentemente son los que afectan al fragmento Cu-OCO-Cu los que merecen un análisis más detallado. De ellos merece destacarse en primer lugar el ángulo OCO, ligeramente superior en todos ellos a los 120° pero muy cercano al valor esperado para una hibridación sp² con ambos enlaces C-O

prácticamente iguales y con valores concordantes con la esperada deslocalización de cargas y el correspondiente orden de enlace 1.5. Junto a ello hay que indicar que ambos enlaces Cu-O resultan bastante simétricos, siendo las diferencias de enlace de 0.019, 0.015 y 0.002 Å para los complejos **1-3**, respectivamente. Otros ángulos que merecen nuestra atención son los ángulos Cu-O-C tanto el *sin* como el *anti*, siendo este último superior en los tres casos, tal y como se recogen en las tablas 3.1-3.3. Para finalizar con el fragmento Cu-OCO-Cu hemos analizado las desviaciones de los iones Cu(II) con respecto al plano del carboxilato. Así, en dos, **1** y **3**, de los tres ejemplos analizados se observa que ambos iones metálicos se encuentran desplazados hacia la misma cara del plano del carboxilato con los siguientes valores: 0.191 y 0.043 Å para el **1** y 0.193 y 0.163 Å para el **3**, mientras que en **2** las desviaciones son de 0.283 y 0.068 Å, pero en este caso referidas a ambas caras del plano del carboxilato. Ambos tipos de desviaciones han sido observadas por nosotros previamente en los complejos trinuclear $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]_2\}^{2+}$ [2] y $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_n]$ [5], respectivamente. No obstante volveremos sobre esta cuestión al analizar el comportamiento magnético de estos complejos.

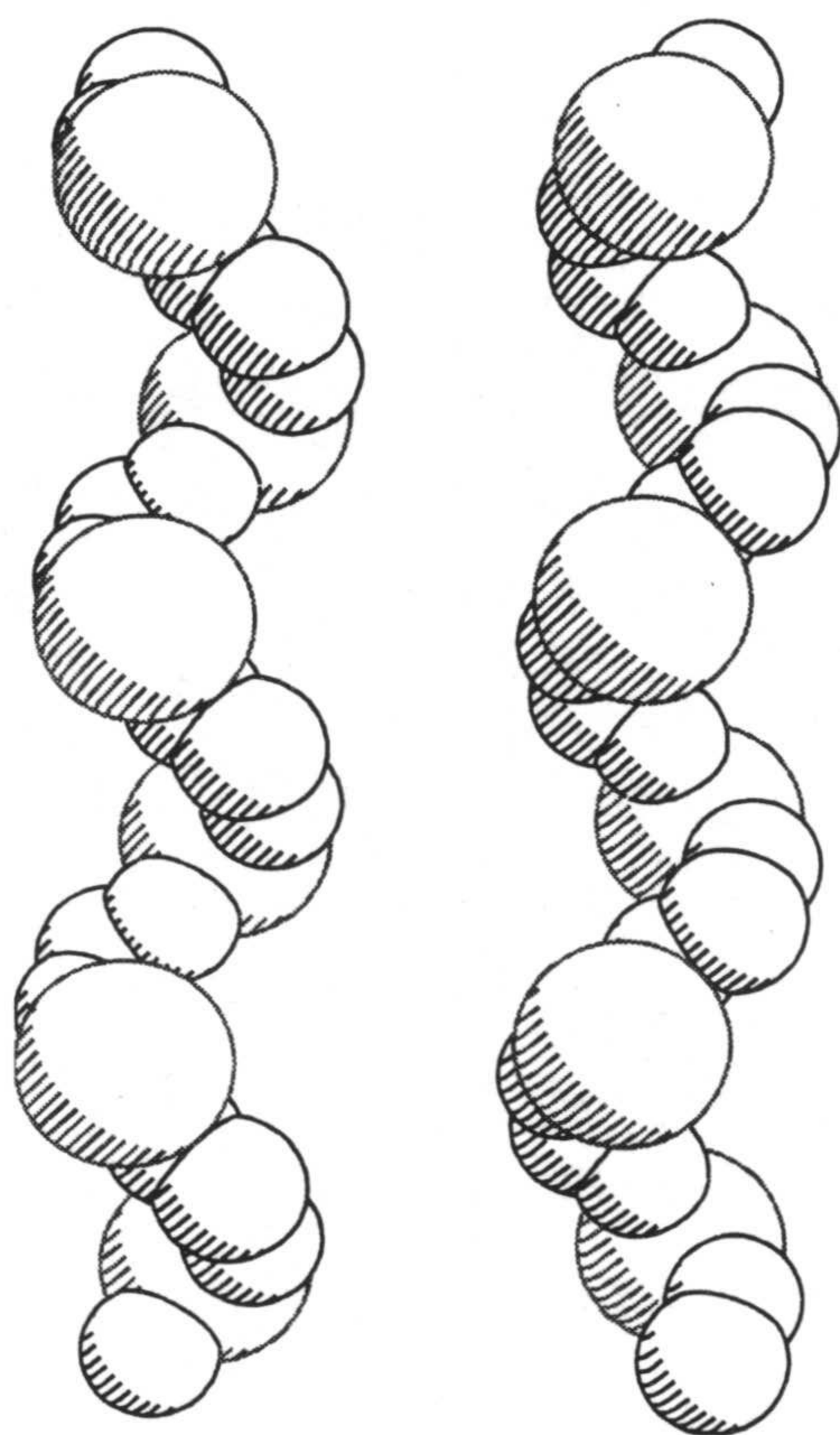


Figura 3.4. Hélices Δ y Λ CuOCOCu.

En la formación de la cadena el grupo carboxilato enlaza los iones metálicos de tal manera que si consideramos el fragmento Cu-OCO-Cu lo que se obtiene es una cadena helicoidal alrededor de un eje central, tal y como se puede apreciar en la figura 3.4 en la que únicamente se ha representado en forma de bolas el fragmento CuOCOCu de la cadena. Esta conformación de las cadenas conduce a distancias Cu...Cu intracadenas de 4.844, 5.186 y 5.158 Å, para **1**, **2** y **3**, respectivamente. Con respecto a esta geometría helicoidal de las cadenas hay que comentar que fue descrito por vez primera por Thompson *et al.* [13], lo que este autor denomina literalmente “cadenas con motivo estructural del colágeno” ya que este fenómeno es

de particular interés en esta proteína [27]. Además, resulta interesante el que estas cadenas se empaquetaban en la estructura cristalina agrupadas por parejas de enantiómeros. Este hecho nos motivó a realizar una detenida inspección de nuestros complejos que puso de manifiesto que no sólo este fenómeno ocurría también en los complejos **1-3**, sino que también ocurría en la cadena obtenida anteriormente por nuestro grupo [5]. En la figura 3.4 se muestran dos parejas de enantiómeros en la que se puede observar como en una de ellas la hélice va siguiendo las agujas del reloj mientras que en la enantiómera se produce al contrario.

Para terminar con el estudio estructural de estos complejos hay que señalar que en el empaquetamiento cristalino se producen enlaces de hidrógeno entre las cadenas que afectan; en el complejo **1** a la molécula de agua coordinada, al anión perclorato y al hidrógeno imidazólico (N(3)-H), en el complejo **2** los enlaces de hidrógeno involucran a las tres moléculas de agua y al anión perclorato formando una red extendida, mientras que en el complejo **3** los enlaces de hidrógeno afectan exclusivamente a la molécula de agua coordinada y al anión perclorato. En este punto queremos nuevamente insistir en que para el complejo **2** se obtuvieron dos especies con tres (**2**) y una molécula de agua (**2bis**), y que en este último compuesto los enlaces de hidrógeno son análogos a los observados en el complejo **3**. De todos ellos es el complejo **2** el que presenta enlaces de hidrógeno que

podrían ser, de alguna manera, relevantes desde el punto de vista magnético. Dichos enlaces de hidrógeno se muestra en la figura 3.5. El empaquetamiento de las cadenas en la estructura cristalina conduce a que las distancias Cu...Cu más pequeñas intercadenas alcancen los siguientes valores: 8.037, 10.601 y

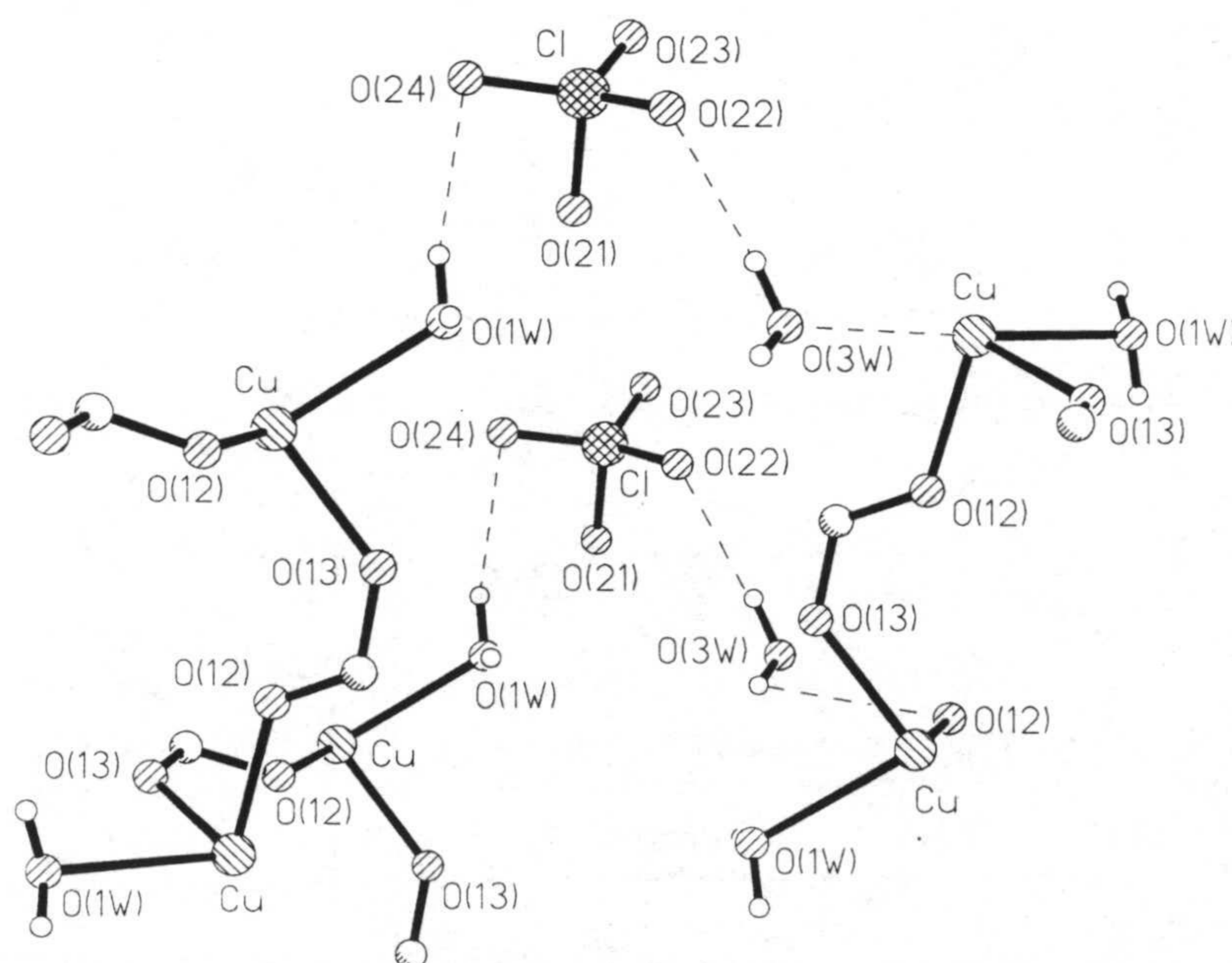


Figura 3.5. Enlaces de hidrógeno en **2**.

8.091 Å para los complejos **1-3**, respectivamente. Evidentemente este mayor valor observado para el complejo **2** se debe a la disposición de las moléculas de agua de cristalización situadas entre las cadenas, ya que en el complejo análogo **2bis** la distancia Cu...Cu intercadenas resulta ser de 8.582 Å, más cercana a las observadas en los complejos **1 y 3**.

Cu(1)-O(141)	1.957(9)	Cu(1)-O(13)	1.949(9)
Cu(1)-N(1)	2.002(13)	Cu(1)-N(8)	1.999(12)
Cu(1)-O(44) ⁱ	2.423(12)	Cu(2)-O(131)	1.946(9)
Cu(2)-O(14)	1.959(9)	Cu(2)-N(81)	1.969(12)
Cu(2)-N(11)	1.990(12)	Cu(2)-O(32B)	2.46(7)
C(12)-O(13)	1.26(2)	C(12)-O(14)	1.29(2)
C(121)-O(141) ⁱⁱ	1.26(2)	C(121)-O(131)	1.29(2)
O(141)-Cu(1)-O(13)	92.0(4)	O(141)-Cu(1)-N(1)	92.0(5)
O(13)-Cu(1)-N(1)	174.0(5)	O(141)-Cu(1)-N(8)	171.5(5)
O(13)-Cu(1)-N(8)	93.6(5)	N(1)-Cu(1)-N(8)	82.0(5)
O(141)-Cu(1)-O(44) ⁱ	99.1(5)	O(13)-Cu(1)-O(44) ⁱ	92.0(4)
N(1)-Cu(1)-O(44) ⁱ	91.9(5)	N(8)-Cu(1)-O(44) ⁱ	87.1(5)
O(131)-Cu(2)-O(14)	91.9(4)	O(131)-Cu(2)-N(81)	94.7(5)
O(14)-Cu(2)-N(81)	172.5(5)	O(131)-Cu(2)-N(11)	175.7(5)
O(14)-Cu(2)-N(11)	92.4(4)	N(81)-Cu(2)-N(11)	81.0(5)
O(131)-Cu(2)-O(32B)	81.4(14)	O(14)-Cu(2)-O(32B)	94(2)
N(81)-Cu(2)-O(32B)	91(2)	N(11)-Cu(2)-O(32B)	98.1(14)
O(13)-C(12)-O(14)	119.8(13)	O(141) ⁱⁱ -C(121)-O(131)	119.5(13)
C(12)-O(14)-Cu(2)	109.4(8)	C(12)-O(13)-Cu(1)	125.4(10)
C(121)-O(131)-Cu(2)	126.9(10)	C(121) ⁱⁱⁱ -O(141)-Cu(1)	113.2(8)
i= x+1/2,y-1/2,z; ii= -x+1,y,-z+1/2; iii= x-1/2,y+1/2,z			

Por otra parte, y tal y como ya indicamos, cuando el ligando utilizado es el HL⁶ (ver esquema 3.3) en lugar de obtener un complejo polinuclear en forma de cadena helicoidal infinita lo que se obtiene es el complejo tetranuclear (**4**) que se muestra en la figura 3.6, y que en cierta manera nos recuerda al obtenido previamente por nuestro grupo [3]. En la tabla 3.4 se incluye un listado recogiendo las principales distancias y ángulos de enlace.

Con respecto a la estructura de este compuesto lo primero que hay que indicar es que la unidad asimétrica esta constituida por el fragmento de fórmula [Cu₂L⁶₂(ClO₄)₂] lo que implica que los átomos de Cu son equivalentes dentro de la unidad tetranuclear por parejas, situándose los átomos equivalentes en

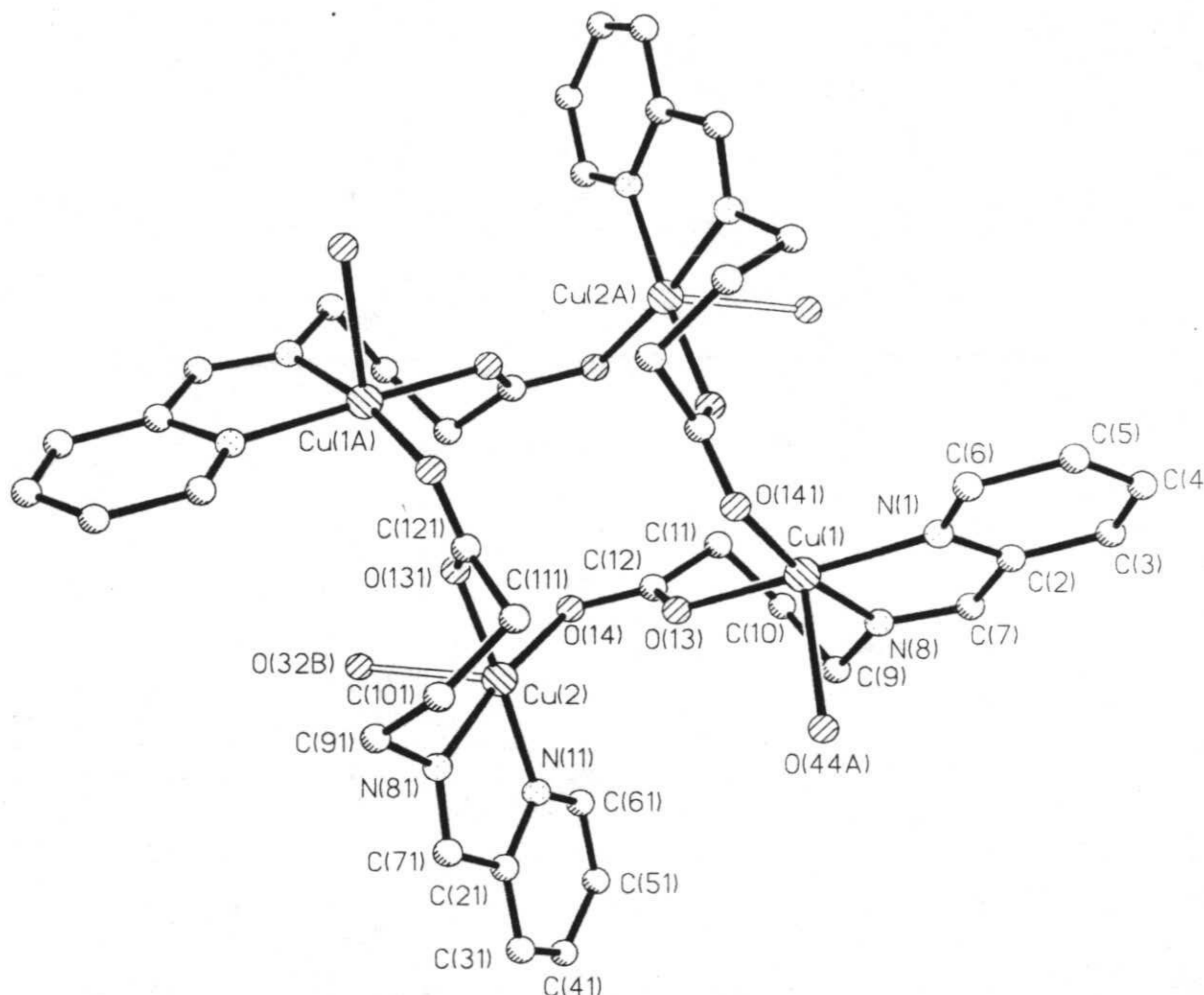


Figura 3.6. Estructura del complejo **4**.

posiciones *trans* con respecto a una geometría plano cuadrada para la unidad tetranuclear. Esta asunción está plenamente justificada ya que un estudio de la geometría de la agrupación Cu₄ según el procedimiento propuesto por Muetterties y Guggenberg [28] indica que ésta se encuentra al 62.4 % entre las geometrías límite T_d→D_{4h}, tal y como se puede apreciar en el valor de los ángulos diedros recogidos en la tabla 3.5. Esta geometría *quasi*-plano cuadrada del Cu₄ contrasta con la geometría prácticamente tetraédrica encontrada por nosotros en el complejo tetranuclear recogido en la referencia 3.

Dentro de la unidad tetranuclear los iones se encuentran pentacoordinados en un entorno de coordinación 4+1. En esta descripción de pirámide cuadrada las posiciones basales se encuentran ocupadas por el ligando L⁶ que coordina en forma tridentada a través del anillo de piridina, del nitrógeno de la base de Schiff y de un oxígeno del grupo

carboxilato, mientras que la restante posición de coordinación está ocupada por el correspondiente átomo de oxígeno del grupo carboxilato de una unidad vecina. En ambas unidades mononucleares las distancias de enlace en el plano basal oscilan entre 1.95 y 2.0 Å, mientras que las posiciones apicales están ocupadas por átomos de oxígeno de los aniones perclorato a distancias de enlace mayores que las basales, del orden de unos 2.4 Å. Como es normal en esta geometría 4+1 los iones Cu(II) se encuentran elevados respecto del plano basal hacia las posiciones apicales 0.090(5) y 0.027(3) Å para el Cu(1) y Cu(2), respectivamente.

ángulo	T _d	Cu ₄	D _{4h}
δ _{a1}	109.5	153.0	180
δ _{a2}	109.5	152.5	180
δ _{a3}	109.5	39.0	0
δ _{a4}	109.5	152.5	180
δ _{a5}	109.5	38.9	0
δ _{a6}	109.5	153.0	180

Evidentemente la principal diferencia entre el ligando L⁶ y los L³, L⁴ y L⁵, y que podría justificar que en el caso de los últimos se obtengan cadenas infinitas y para el primero un tetrámero, radica en la longitud de la cadena alifática entre el nitrógeno de la base de Schiff y el grupo carboxilato. Así, mientras que para los ligandos L³, L⁴ y L⁵ la coordinación tridentada conducía a la formación de dos anillos quelato de 5 y 6 miembros, en el caso del L⁶ se obtienen dos anillo de 5 y 7 miembros. En el caso del complejo **4** los anillos quelato de cinco miembros son bastante planos con máximas desviaciones de 0.0030 C(7) y 0.0121 N(11) Å, las cuales son del orden de las observadas en los complejos **1-3**. Respecto a los anillos quelato de siete miembros la conformación de los mismos es indicativa del mayor impedimento estérico presente en éstos con respecto a los anillos de seis miembros de los complejos **1-3**. Este hecho se refleja muy claramente en el ángulo diedro que forma el plano del grupo carboxilato puente con respecto al plano basal de

coordinación que en el complejo **4** es de 125.0 y 1126.1° para el Cu(1) y Cu(2), respectivamente, mientras que los mismos ángulos para los complejos **1-3** tenían, respectivamente, 161.2, 159.4 y 159.5°. Con respecto a los planos de los carboxilatos, para el O(13)C(12)O(14) las desviaciones de los iones son Cu(1)= +0.1393 Å y Cu(2)= -0.0657 Å, mientras que para el O(131)C(121)O(141) ambos iones se desplazan hacia el mismo lado en 0.0622 y 0.0097 Å, Cu(1) y Cu(2), respectivamente. En la unidad tetranuclear, al igual que en los complejos **1-3**, los grupos carboxilato puente involucran posiciones ecuatoriales, encontrándose los oxígenos de los grupos carboxilato situados en posición *cis* dentro del plano basal de coordinación. La existencia de dos puentes carboxilato dentro de la unidad tetranuclear hace que, considerando que la agrupación Cu₄ presenta una geometría D_{4h}, las distancias Cu...Cu correspondientes a los lados del rectángulo sean muy parecidas pero no iguales, Cu(1)...Cu(2)= 4.541 Å y Cu(1)...Cu(2a)= 4.616 Å (ver figura 3.6). En consecuencia las distancias de las diagonales son también ligeramente diferentes con valores de 6.445 y 6.114 Å, para Cu(1)...C(1a) y Cu(2)...Cu(2a) respectivamente.

Por otra parte la no existencia de hidrógenos susceptibles de participar en la formación de enlaces de hidrógeno implica que las unidades tetranucleares se encuentren bien aisladas en la estructura cristalina, resultando la distancia Cu...Cu intermolecular más corta de 7.375 Å.

Propiedades Magnéticas.

Una vez que hemos descrito las estructuras cristalinas de estos compuestos procede a continuación describir sus propiedades magnéticas. Los espectros de RPE de los complejos **1-3** en estado sólido fueron registrados a 100 K (**1** y **2**) y a temperatura ambiente (**3**), siendo todos ellos muy parecidos y del tipo esperado para un ion cobre(II) con simetría rómbica. Las principales señales asignadas fueron las siguientes: $g_1 = 2.23$, $g_2 = 2.11$ y $g_3 = 2.06$ (**1**); $g_1 = 2.25$, $g_2 = 2.10$ y $g_3 = 2.05$ (**2**); $g_1 = 2.20$, $g_2 = 2.11$ y $g_3 = 2.06$ (**3**). Los espectros de una disolución en MeOH de los complejos **1** y **2** a 100 K y de **3** a 77 K son, también, todos ellos muy similares y característicos de un doblete axial con las siguientes asignaciones: $g_{\parallel} = 2.30$ y $g_{\perp} = 2.07$, $g_{\parallel} = 2.27$ y $g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.29$ y $g_{\perp} = 2.05$, para los complejos **1-3**, respectivamente. En todos ellos en la región correspondiente a la g_{\parallel} se observa la estructura hiperfina con valores de A_{\parallel} de $160 \cdot 10^{-3}$, $174 \cdot 10^{-3}$ y $177 \cdot 10^{-3}$ cm⁻¹,

respectivamente. Todos estos espectros estarían de acuerdo con el hecho de que la estructura en cadena no se mantiene en disolución, lo que parece bastante probable, o bien con que la magnitud de la interacción magnética entre los iones metálicos no es suficiente para modificar apreciablemente el espectro de RPE.

Con respecto al complejo tetranuclear **4**, sus espectros de RPE en estado sólido a 298 y 4 K muestran una única señal isotrópica centrada a 2.14 y 2.12, respectivamente, variando la altura de la señal, medida a la altura mitad, desde 140 a 85 G. A diferencia del complejo tetranuclear obtenido anteriormente por nuestro grupo [3] no se observa ninguna señal correspondientes a transiciones prohibidas $\Delta M = \pm 2$. Además, la forma isotrópica de la señal sugiere la no existencia de un desdoblamiento a campo cero apreciable. Por último indicar que en el espectro de una disolución metanólica a 100 K aparece una señal *pseudo*-isotrópica muy ancha centrada a $g = 2.12$.

Por otra parte, para los complejos **1**, **3** y **4** se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética en el intervalo de temperatura de 300 a 2 K con un SQUID, mientras que para el complejo **2** el intervalo de temperaturas estudiado va hasta los 4 K. Con respecto a los complejos de cadenas helicoidales infinitas **1-3**, sus propiedades magnéticas se muestran en la figura 3.7 en la forma $\chi_M T$ versus T.

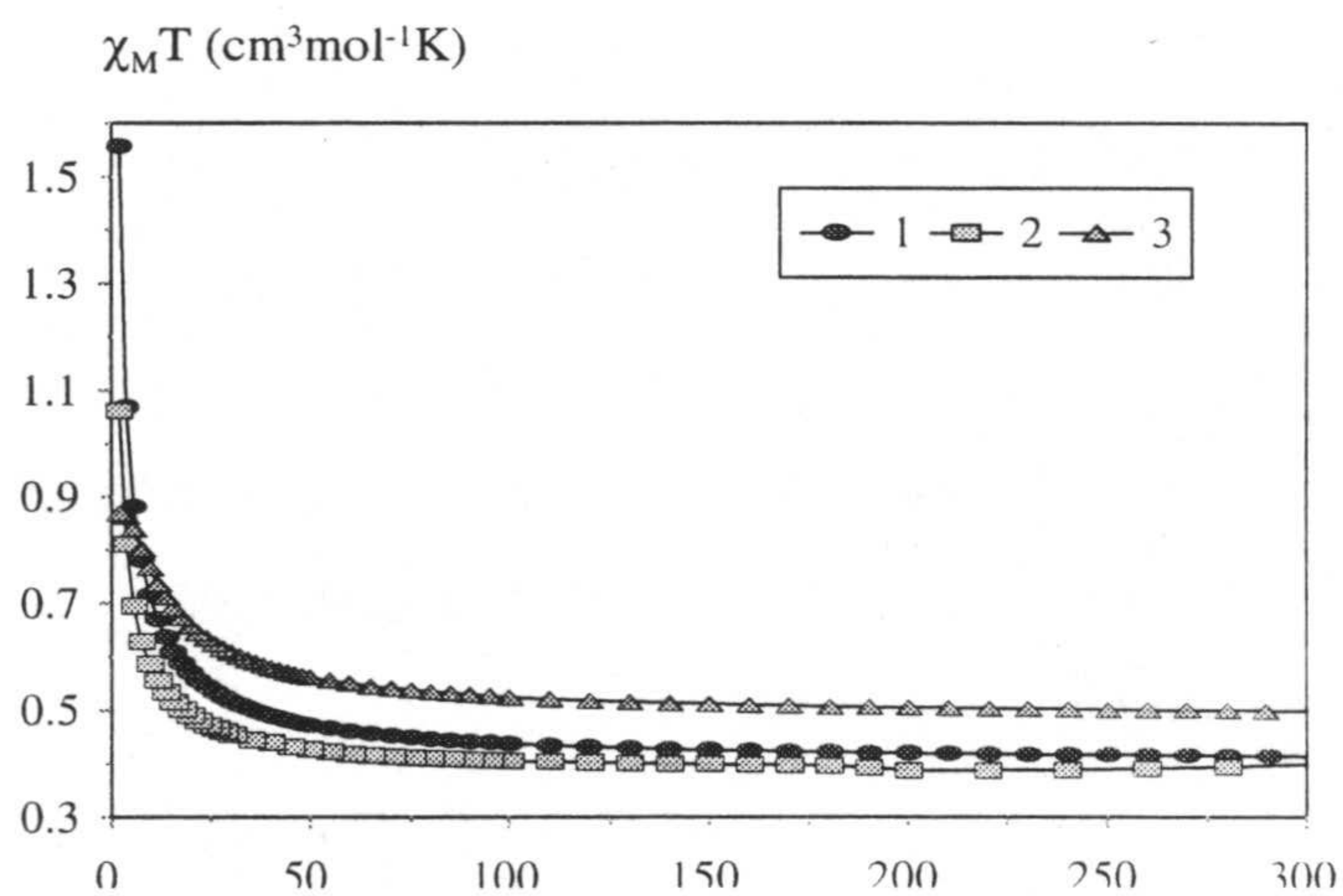


Figura 3.7. Datos magnéticos de los complejos 1-3.

En todos ellos se puede observar que a temperatura ambiente el valor del producto $\chi_M T$ corresponde bastante bien con el valor esperado para un ion Cu(II) aislado. Conforme disminuye la temperatura el valor de $\chi_M T$ permanece prácticamente constante hasta alcanzar una temperatura de unos 100 K a partir de la cual $\chi_M T$ aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor máximo a la T_{min} (2 ó 4 K). Este comportamiento resulta característico

de una interacción de intercambio ferromagnética entre los iones metálicos. La magnitud de estas interacciones, de acuerdo con las estructuras cristalinas de estos complejos, fue estimada mediante el análisis de los datos mencionados con la fórmula propuesta por Baker y col. [29], basada en el método de expansión de alta temperatura de Padé, para un sistema con un Hamiltoniano isotrópico $H = -2J \sum S_i \cdot S_{i+1}$:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \left[\frac{(1 + A + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + E^5)}{(1 + A' + B'x^2 + C'x^3 + D'x^4)} \right]^{2/3}$$

en donde, además de las magnitudes habituales, $x = J/2k$, $A = 5.7979916$, $B = 16.902653$, $C = 29.376885$, $D = 29.832956$, $E = 14.036918$, $A' = 2.7979916$, $B' = 7.0086780$, $C' = 8.6538644$ y $D' = 4.5743114$. Asimismo, y con objeto de poder evaluar la existencia de interacciones intermoleculares, se utilizó en el ajuste de los datos de la susceptibilidad magnética la aproximación del campo molecular [30], con lo que finalmente la ecuación teórica ajustada fue la siguiente:

$$\chi = \frac{\chi_M}{1 - \left(\frac{2zJ'\chi_M}{Ng^2\beta^2} \right)}$$

en donde χ se calcula por la ecuación anteriormente indicada, J' es la constante de intercambio intermolecular, en este caso intercadenas, y z el número de vecinos interaccionantes. Así, de los mejores ajustes los valores que se obtuvieron son los que se recogen en la tabla 3.6. Como se puede observar en dicha tabla los datos cuantitativos coinciden con el análisis cualitativo y con lo esperado en virtud de los resultados ya obtenidos por nuestro grupo para este tipo de compuestos con grupos puente carboxilatos en conformación *sin-anti* [1-5].

Compuesto	J (cm ⁻¹)	g	zJ' (cm ⁻¹)
1	5.8	2.08	-0.3
2	4.3	2.01	-0.1
3	6.3	2.27	-1.1

No obstante, debido al carácter muy débil de estas interacciones y al objeto de despejar cualquier duda que pudiera existir acerca de la naturaleza ferromagnética de las mismas decidimos realizar las correspondientes medidas de magnetización a una temperatura de 5 K. En la figura 3.8 se incluyen las curvas experimentales de los complejos **1** y **2** (hasta ahora no disponemos de los datos del complejo **3**) así como la función teórica de Brillouin para un sistema con $S = 1/2$, y como se puede observar claramente los datos experimentales son siempre superiores a los de la función de Brillouin, confirmando la naturaleza ferromagnética de la interacción.

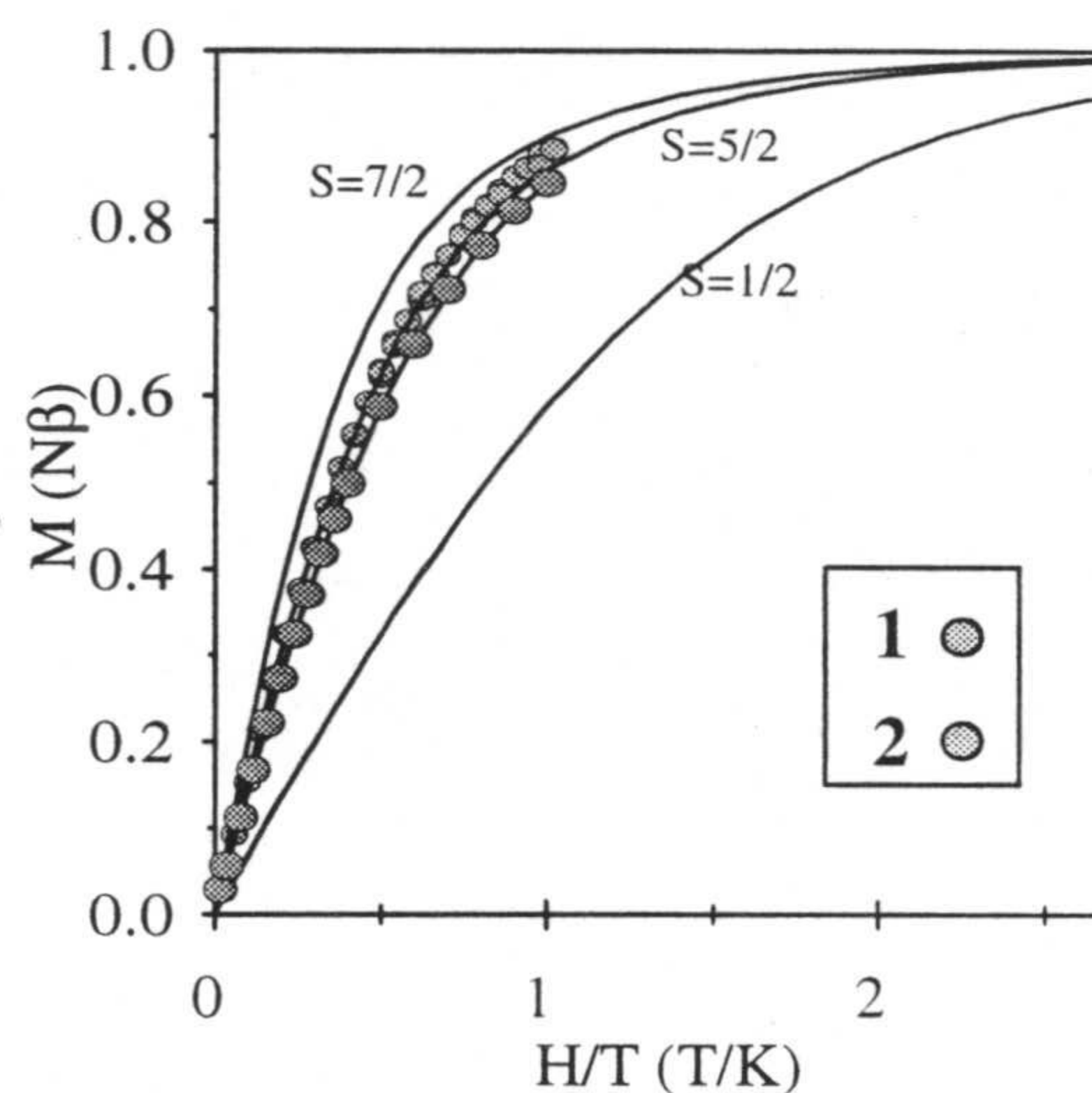


Figura 3.8. Magnetizaciones de 1 y 2.

Por otra parte los datos magnéticos del compuesto tetranuclear **4** se recogen en la figura 3.9, en la forma usual de $\chi_M T$ versus T. En estos datos se puede igualmente observar que a alta temperatura el valor del producto $\chi_M T$ corresponde con el esperado para un ion cobre(II) aislado, aumentando el valor conforme se disminuye la temperatura hasta alcanzar $0.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. Dicho valor es

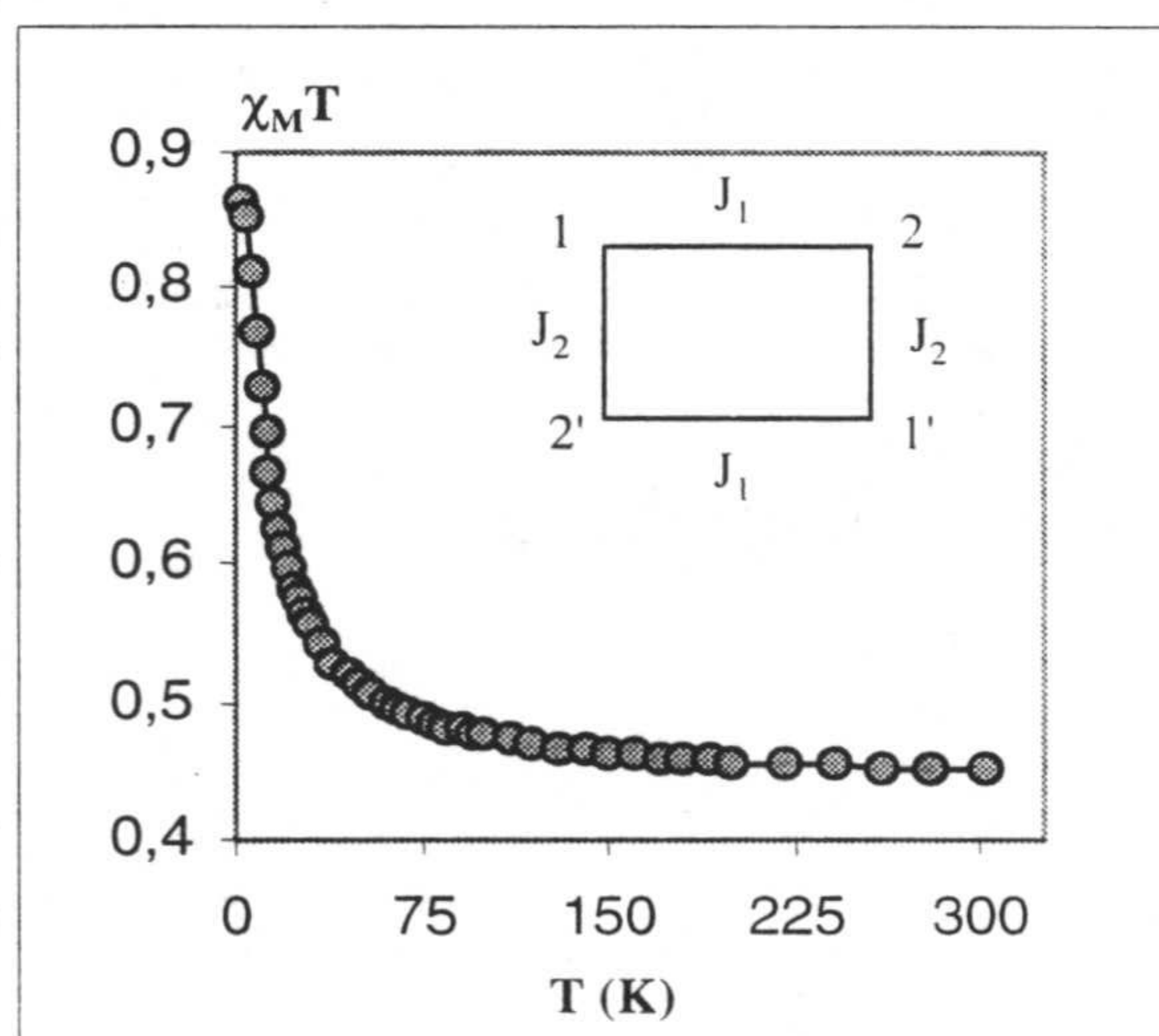


Figura 3.9. Datos magnéticos del complejo 4.

coincidente con el calculado mediante la expresión $\chi_M T = (Ng^2\beta^2/3k)S(S+1)$ con $S=2$ y $g=2.14$ de $3.43 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ por unidad Cu_4 ($0.86 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ por átomo de Cu).

A la hora de abordar el análisis teórico de los datos lo primero que hay que elegir es el modelo estructural al que responde la unidad Cu_4 . Tal y como comentamos al abordar su estudio estructural existen dos geometrías límite a las que puede ajustarse: T_d y D_{4h} . En nuestro caso, y de acuerdo con el análisis realizado siguiendo el método propuesto por Muetterties [28], el complejo se encuentra más cercano a la geometría D_{4h} que a la T_d . Así, y a diferencia del complejo Cu_4 relacionado [3], el Hamiltoniano utilizado para describir el sistema recogido en la figura 3.9 es $H = 2[J_1(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_2) + J_2(S_1 \cdot S_2 + S_1 \cdot S_2)]$ [31].

Del mejor ajuste de los datos se obtuvieron los siguientes valores: $J_1 = 4.2 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 =$

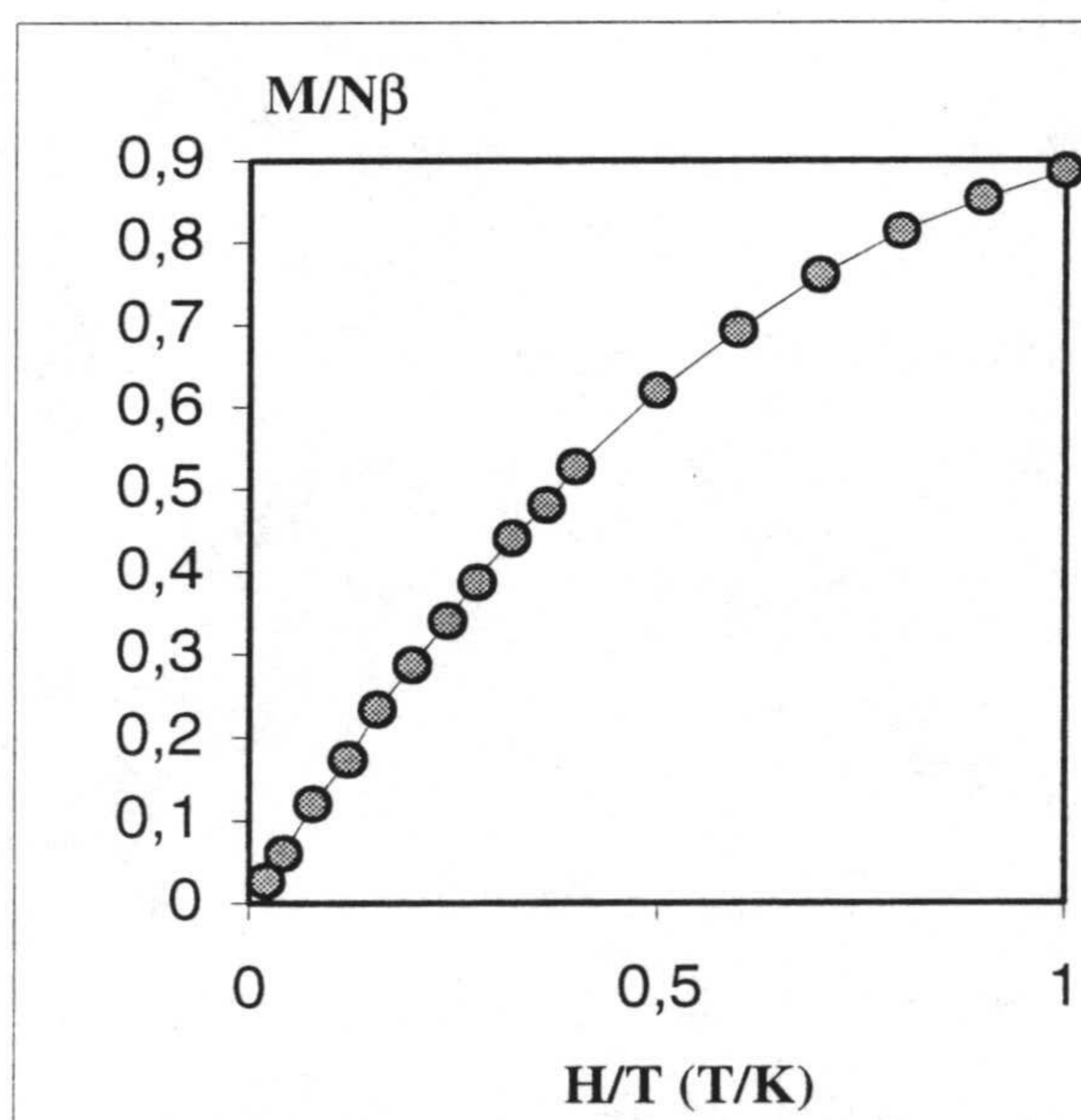


Figura 3.10. Curva de magnetización del complejo 4.

7.8 cm^{-1} y $g = 2.14$. En este caso no se incluyó una corrección para tener en cuenta las posibles interacciones intermoleculares ya que la estructura cristalina muestra que los diferentes clusters Cu_4 se encuentran bien aislados unos de otros. Las medidas de magnetización a 2 K se recogen en la figura 3.10. Los datos se ajustaron a la expresión teórica para un sistema con $S=2$, obteniéndose un valor para el parámetro g de 2.10, confirmando la naturaleza de

quintuplete del estado fundamental, y por tanto la naturaleza ferromagnética de la interacción.

Una vez conocidos los datos estructurales y magnéticos de estos complejos y teniendo en cuenta los datos existentes para otros compuestos con este tipo de puente, ya comentados al inicio de esta sección, cabría plantearse si es posible aclarar en alguna

medida la cuestión que nos planteamos con este estudio, esto es, ¿es posible establecer algún tipo de correlación magneto-estructural en complejos polinucleares con grupos carboxilato puente en conformación *sin-anti*?

Para ello la estrategia seguida ha sido la de escoger una serie de datos estructurales sobre el fragmento CuOCOCu, para aquellos compuestos caracterizados inequívocamente tanto desde el punto de vista estructural como magnético. Dichos datos se recogen en la tabla 3.7. Como indicamos anteriormente existen una serie de ejemplos [11-13] en los que se ha descrito una interacción de tipo antiferromagnético entre los iones cobre(II), aunque sin embargo sólo uno de ellos [11] se incluye en la tabla anterior, debido a que en los otros dos ejemplos la justificación de la interacción antiferromagnética es, en nuestra opinión, menos fiable, bien porque el compuesto pueda ser descrito mejor como un complejo *pseudo*-dinuclear [12] o porque existen otros factores como una mayor distancia de uno de los enlaces Cu-O [13], además de escasa información sobre posibles enlaces de hidrógeno. Esto último pudiera resultar de gran importancia debido a la conocida capacidad de estos enlaces para transmitir interacciones antiferromagnéticas relativamente fuertes a distancias considerables [32]. Análogamente a lo ya indicado para los complejos con interacciones antiferromagnéticas, para los que presentan interacciones ferromagnéticas hemos seleccionado los más fiables, de tal forma que no se incluyen los complejos dinuclear [1] (con gran distancia de enlace Cu-O), tetranuclear [3] (debido a las dificultades encontradas en la resolución de su estructura) y hexanuclear [4]. En resumen, se han incluido los complejos **1-4**, un complejo trinuclear [2] y dos complejos en cadena infinita [5, 11], y para cada uno de ellos se han recogido los siguientes parámetros: distancias de enlace Cu-O, ángulo OCO, ángulo CuOC para el enlace en conformación *sin* y *trans*, dirección de los desplazamientos de los átomos de Cu respecto del plano OCO, valor absoluto de la suma de los desplazamientos de los átomos de Cu respecto del plano OCO, distancia Cu...Cu y disposición *cis* o *trans* de los grupos carboxilato en el plano ecuatorial, además de los datos magnéticos de cada uno.

Tabla 3.7. Datos magneto-estructurales del fragmento Cu-O-C-O-Cu.							
Comp	Cu-O ^a	OCO ^b	CuOC ^b <i>sin/anti</i>	Cu ↑ ^c	Σ Cu ↑ ^d	Cu...Cu ^a <i>cis/trans</i>	J ^e
1	1.943	121.0	120.3	↑ ↑	0.234	5.186	5.8
	1.962		128.0			<i>cis</i>	
2	1.950	123.5	124.3	↑ ↓	0.315	4.844	4.3
	1.965		127.5			<i>cis</i>	
3	1.968	122.6	127.7	↑ ↑	0.356	5.158	6.3
	1.970		129.8			<i>cis</i>	
4	1.946-	119.8	<113.2	↑ ↓	0.205	<4.616	4.2
	1.959	119.5	>125.4	↑ ↑	0.072	<i>cis</i>	7.8
Cu ₃ [2]	1.880	121.4	123.0	↑ ↑	0.655	4.797	2.7
	1.941		126.5			<i>trans</i>	
Cu _n [5]	1.902	120.9	127.0	↑ ↓	0.366	4.962	3.4
	1.995		131.8			<i>cis</i>	
Cu _n [11]	1.995	120.0	117.9	- -	0.000	4.879	-3.0
	2.001		123.3			<i>cis</i>	

^a (Å), ^b (°), ^c desviación positiva o negativa respecto del plano OCO, ^d suma de las desviaciones en valor absoluto, ^e (cm⁻¹).

Antes de comentar las conclusiones que se pueden obtener del análisis de dicho conjunto de datos hay que indicar que la naturaleza de la interacción no depende de los orbitales magnéticos implicados de los iones metálicos, ya que en todos ellos, debido a la geometría de sus esferas de coordinación, el orbital magnético sería del tipo dx^2-y^2 ; además en todos los casos estudiados el grupo puente involucra posiciones ecuatorial-ecuatorial. Con respecto al resto de los parámetros analizados un simple análisis visual nos revela claramente que ni los valores de enlace Cu-O ni los diferentes ángulos analizados nos sugieren ningún tipo de dependencia. Tampoco para las distancias Cu...Cu ni para la disposición *cis-trans* ya que el complejo Cu₃ inhabilita este posible factor. Mención aparte merece el análisis de la desviación de los átomos de cobre respecto del plano del

carboxilato puente; ya que evidentemente con el conjunto de datos de que disponemos hasta la fecha este es el único parámetro que parece diferir del complejo con interacción antiferromagnética de los de interacciones ferromagnéticas.

Con lo indicado hasta ahora podríamos dibujar como conclusión el que el grupo carboxilato puente en conformación *sin-anti* se encuentra desfavorablemente orientado respecto a los orbitales magnéticos de los metales para transmitir una interacción magnética fuerte por lo que en principio cabe esperar que sea cual sea su naturaleza ésta sea débil. Respecto a su naturaleza parece ser que el factor clave es el desplazamiento de los átomos metálicos respecto del plano del carboxilato, de tal manera que la no planaridad del esqueleto CuOCOCu reduce el solapamiento de los orbitales magnéticos en la región puente y por tanto la contribución antiferromagnética en una extensión suficiente como para hacer que la contribución ferromagnética sea la predominante. En efecto los nuevos datos obtenidos con los complejos 1-4, apoyan esta hipótesis, la cual, por otra parte, fue propuesta por nosotros en 1992. Pero si esto fuera así cabría esperar que existiera algún tipo de tendencia entre la magnitud de la interacción ferromagnética y la no planaridad del fragmento CuOCOCu. Así, en la figura 3.11 se muestra la representación de la desviación de los átomos de cobre *versus* el valor absoluto

de la constante de acoplamiento J . Como se puede observar en esta representación parece existir una tendencia que correlaciona ambos factores, de tal forma que $|J|$ disminuye al aumentar la desviación de los iones metálicos sobre el plano de carboxilato. No obstante, esta última hipótesis debe tomarse con precaución debido al relativamente escaso número de ejemplos bien caracterizados así como a las posibles desviaciones de los ajustes que magnifican su importancia cuando se refieren a interacciones tan pequeñas.

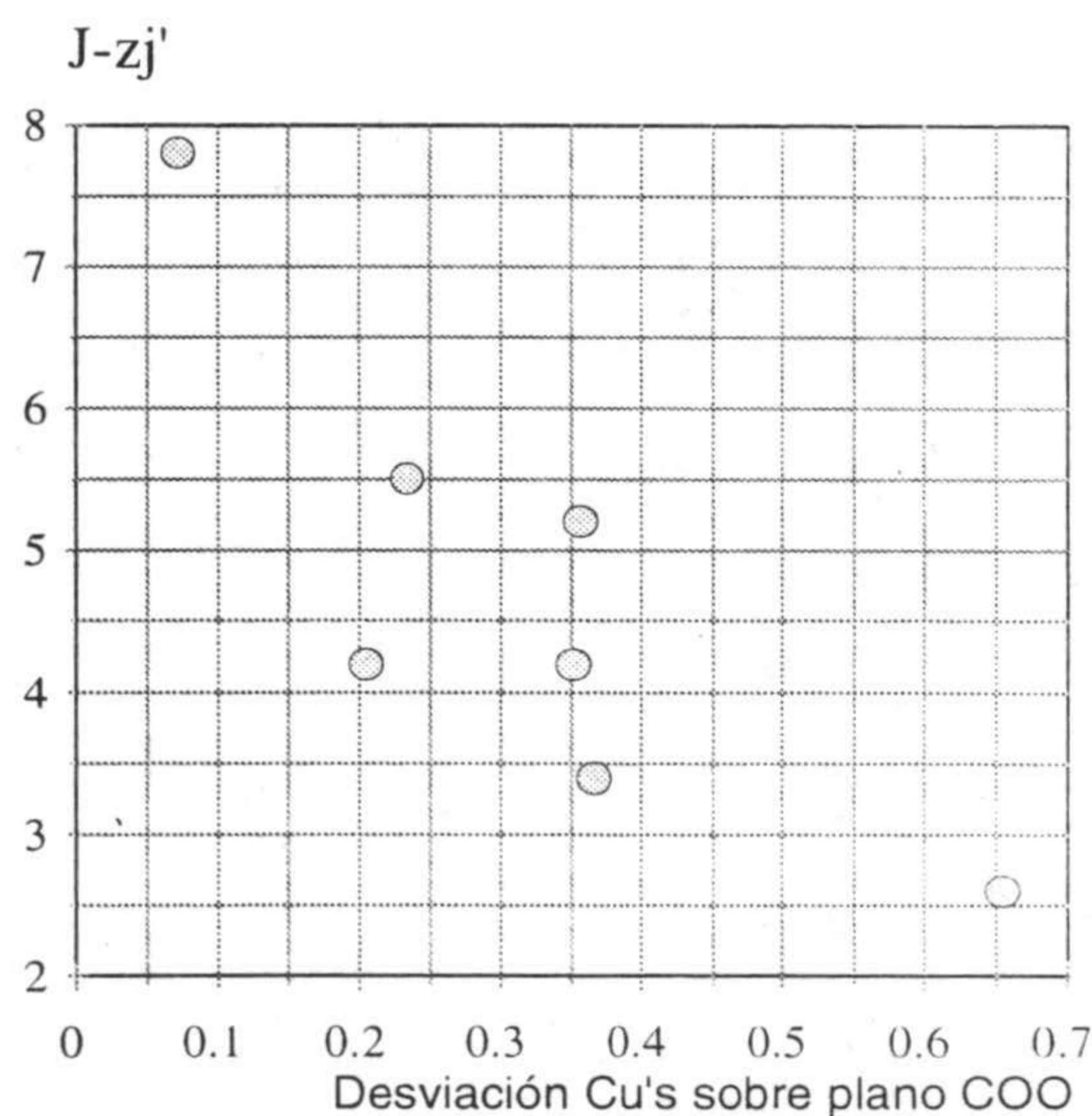


Figura 3.11. Correlación

Abordamos, a continuación el estudio de otros complejos que tienen en común con los anteriores únicamente el hecho de el ligando presenta un grupo carboxilato en su estructura, y de que su síntesis respondió a intentos de obtener compuestos polinucleares de cobre(II) autoasociados con puentes carboxilato *sin-anti*. El primero de estos complejos es un complejo mononuclear de fórmula $[\text{Cu}(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**) que, sorprendentemente, no sufre proceso de autoasociación y el segundo un complejo dinuclear por cloros puente $[\text{Cu}(\text{L})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**6**).

El complejo **5** fue sintetizado siguiendo un procedimiento totalmente análogo a los descritos para los complejos **1-4**, pero utilizando el ligando HL^7 (ver esquema 3.3). Sorprendentemente, de todos los ligandos utilizados en la preparación de los complejos polinucleares de cobre(II) con puentes carboxilato en conformación *sin-anti* resulta ser precisamente el ligando HL^7 el que presenta una mayor similitud con los carboxifenilazo derivados de pirimidinas (ver esquema 3.2) utilizados por nuestro grupo en la síntesis de los primeros complejos de este tipo.

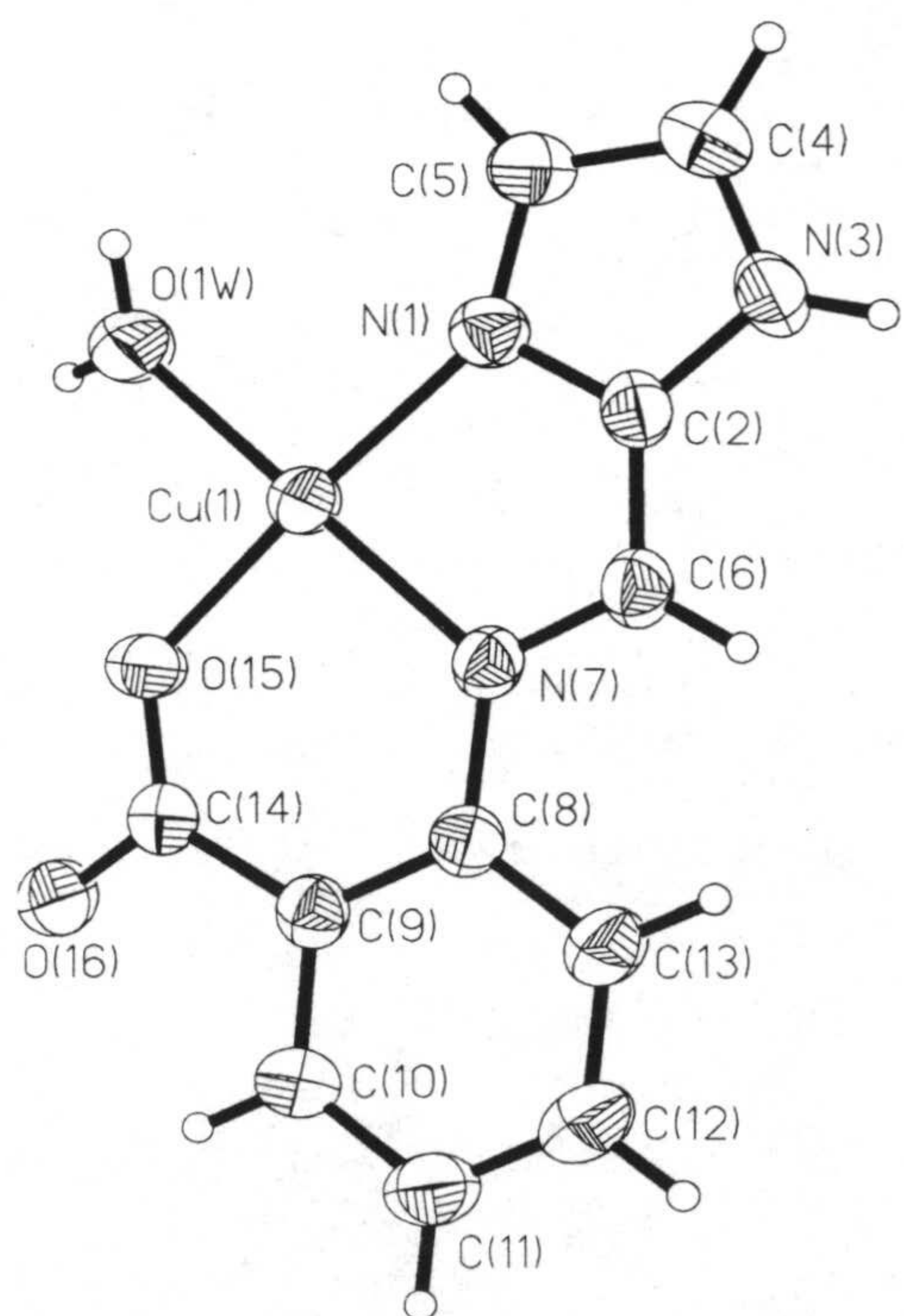


Figura 3.12. Estructura del complejo **5**.

La estructura del complejo consiste en unidades mononucleares de fórmula $[\text{Cu}(\text{L}^7)(\text{H}_2\text{O})]^+$, junto a aniones perclorato desordenados y moléculas de agua. En la figura 3.12 se muestra una vista en perspectiva de la unidad mononuclear, mientras que en la tabla 3.8, se recogen los principales valores de ángulos y distancias de enlace.

Evidentemente la principal diferencia con respecto a los complejos polinucleares viene reflejada en la esfera de coordinación del ión metálico, en este caso tetracoordinado frente a la pentacoordinación (4+1) de los complejos polinucleares. En esta tetracoordinación el

complejo puede ser considerado como plano cuadrado, ya que según el criterio propuesto por Muetterties [28] la geometría se encontraría al 4.8% de deformación $T_d \rightarrow D_{4h}$, aunque también se podría considerar como una geometría (4+1) muy alargada tetragonalmente, con una distancia Cu(1)-O(16) de 2.781 Å.

Tabla 3.8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para (5).

Cu(1)-O(15)	1.883(3)	Cu(1)-O(1W)	1.944(4)
Cu(1)-N(1)	1.969(4)	Cu(1)-N(7)	2.010(4)
O(15)-Cu(1)-O(1W)	87.8(2)	O(15)-Cu(1)-N(1)	174.8(2)
O(1W)-Cu(1)-N(1)	95.5(2)	O(15)-Cu(1)-N(7)	92.8(2)
O(1W)-Cu(1)-N(7)	178.9(2)	N(1)-Cu(1)-N(7)	84.0(2)

No obstante, existen ciertas particularidades estructurales dignas de ser comentadas a este respecto: i) la primera variación estructural con respecto a los complejos **1-4** es que el grupo carboxilato actuaría involucrando posiciones ecuatorial-axial, ii) el átomo metálico es prácticamente coplanar con el plano definido por los átomos dadores, y iii) la pequeña desviación del plano, 0.0258 Å, se produce en dirección contraria a la del átomo en posición apical. Una situación similar a la aquí descrita fue encontrada por nosotros para el complejo dinuclear descrito en la referencia [1]. En dicho complejo parece ser que la gran distancia Cu-O apical se debe al impedimento estérico ocasionado por la formación de la unidad dinuclear, mientras que en el complejo **5** el factor que parece ser responsable de evitar el proceso de autoasociación es la formación de un fuerte enlace de hidrógeno O(16)⋯H-O(1W) con una distancia de 2.672 Å y un ángulo de 115.5°. Este hecho por el cual un átomo potencialmente dador no se coordina, en contra de lo esperado, como consecuencia de la formación de un fuerte enlace de hidrógeno ha sido previamente observado por nosotros [33].

Además de lo anteriormente indicado este complejo presenta la particularidad de ser un sistema de dobles enlaces conjugados como consecuencia de la presencia de los anillos de imidazol y fenilo, por lo que el conjunto de la unidad resulta prácticamente plano.

Así, considerados los siguientes planos: plano de los átomos dadores, anillo de imidazol, anillo de fenilo, anillo quelato de 5 miembros, anillo quelato de 6 miembros y plano del carboxilato, el mayor ángulo diedro corresponde al de los planos de los anillos de imidazol y de fenilo con un valor de sólo 7.1°. El resto de las propiedades estructurales de este complejo son similares a las de los complejos relacionados **1-4** y no merecen mayor comentario.

Por otra parte, cuando se hace reaccionar el ligando HL³ con CuCl₂ se obtiene el complejo dinuclear por puentes de cloro (**6**) en lugar del complejo **1** polinuclear en cadena

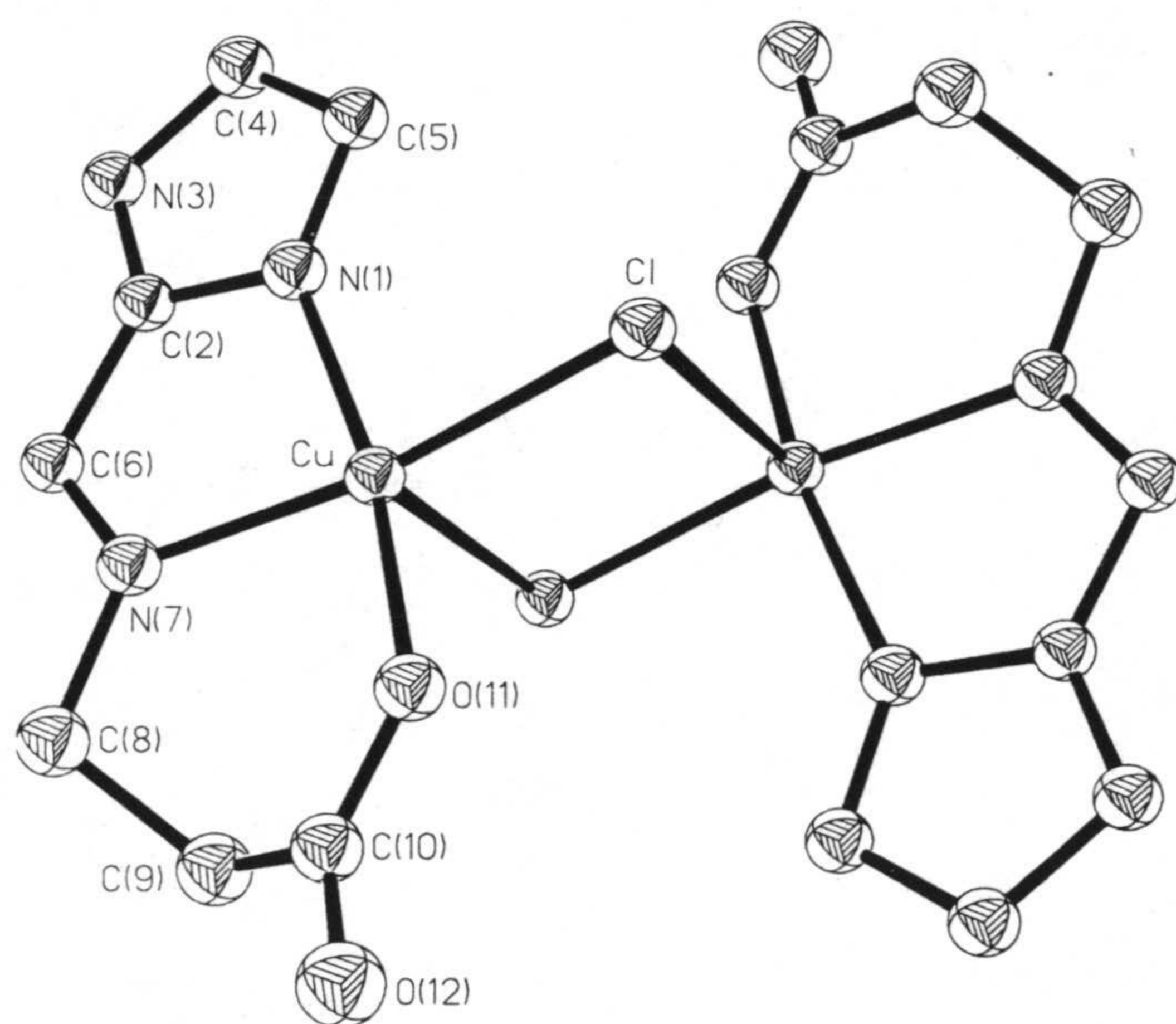


Figura 3.13. Estructura del complejo **6**.

que se obtenía al realizar la reacción con Cu(ClO₄)₂. Evidentemente esto es consecuencia de la menor labilidad como ligando del ion cloruro frente al ión perclorato. La estructura del complejo se muestra en la figura 3.13, y consiste en unidades dinucleares discretas y neutras con fórmula [Cu(L³)(μ-Cl)]₂, estando relacionados ambos fragmentos mononucleares mediante un centro de inversión. Los iones metálicos se encuentran pentacoordinados con una geometría

de pirámide de base cuadrada, distorsionada un 6 % hacia la de bipirámide trigonal según el criterio de Addison *et al.* [25]. En esta geometría C_{4v} las posiciones basales están ocupadas por los tres átomos dadores del ligando, N(1), N(7) y O(11) y uno de los átomos de cloro puente mientras que la posición apical está ocupada por el otro cloro puente a una distancia superior en 0.4 Å a la ecuatorial, tal y como se recoge en la tabla 3.9. Como es normal en esta geometría el átomo de cobre se encuentra ligeramente desplazado, 0.140 Å hacia la posición apical.

Cu-O(11)	1.935(2)	Cu-N(1)	1.978(3)
Cu-N(7)	2.019(3)	Cu-Cl	2.288(2)
Cu-Cl ⁱ	2.724(2)	Cl-Cu ⁱ	2.724(2)
O(11)-Cu-N(1)	168.09(10)	O(11)-Cu-N(7)	92.48(11)
N(1)-Cu-N(7)	80.93(11)	O(11)-Cu-Cl	93.07(8)
N(1)-Cu-Cl	92.52(9)	N(7)-Cu-Cl	171.72(8)
O(11)-Cu-Cl ⁱ	97.16(8)	N(1)-Cu-Cl ⁱ	93.05(9)
N(7)-Cu-Cl ⁱ	92.42(9)	Cl-Cu-Cl ⁱ	92.97(6)
Cu-Cl-Cu ⁱ	87.03(6)	i= -x,-y+1,-z	

Del resto de las características estructurales de este complejo sólo merece la pena detenernos en algunos de los valores que afectan al puente Cu-Cl-Cu. Tal y como hemos indicado los aniones cloruro involucran posiciones ecuatorial-axial con distancias de enlace Cu-Cl bastante diferentes, como resulta habitual en este tipo de compuestos [34]. Por otro lado la geometría C_{4v} casi perfecta hace que los ángulos se acerquen bastante a los valores teóricos de 90° , de tal forma que el ángulo Cu-Cl-Cuⁱ = 87.03° y el Cl-Cu-Clⁱ = 92.97° (i= -x, -y+1, -z). Esta disposición de los puentes cloruro conduce finalmente a que ambos iones cobre(II) se encuentren a una distancia Cu...Cuⁱ = 3.466 \AA y con un ángulo diedro entre los planos Cu-Cl-Cuⁱ/Cl-Clⁱ-Cuⁱ de 0° , consecuencia de la existencia del centro de inversión.

Los datos magnéticos de este complejo han sido investigados en el intervalo de temperaturas 300-5 K. En la figura 3.14 se muestran los datos en la forma $\chi_M T$ versus T.

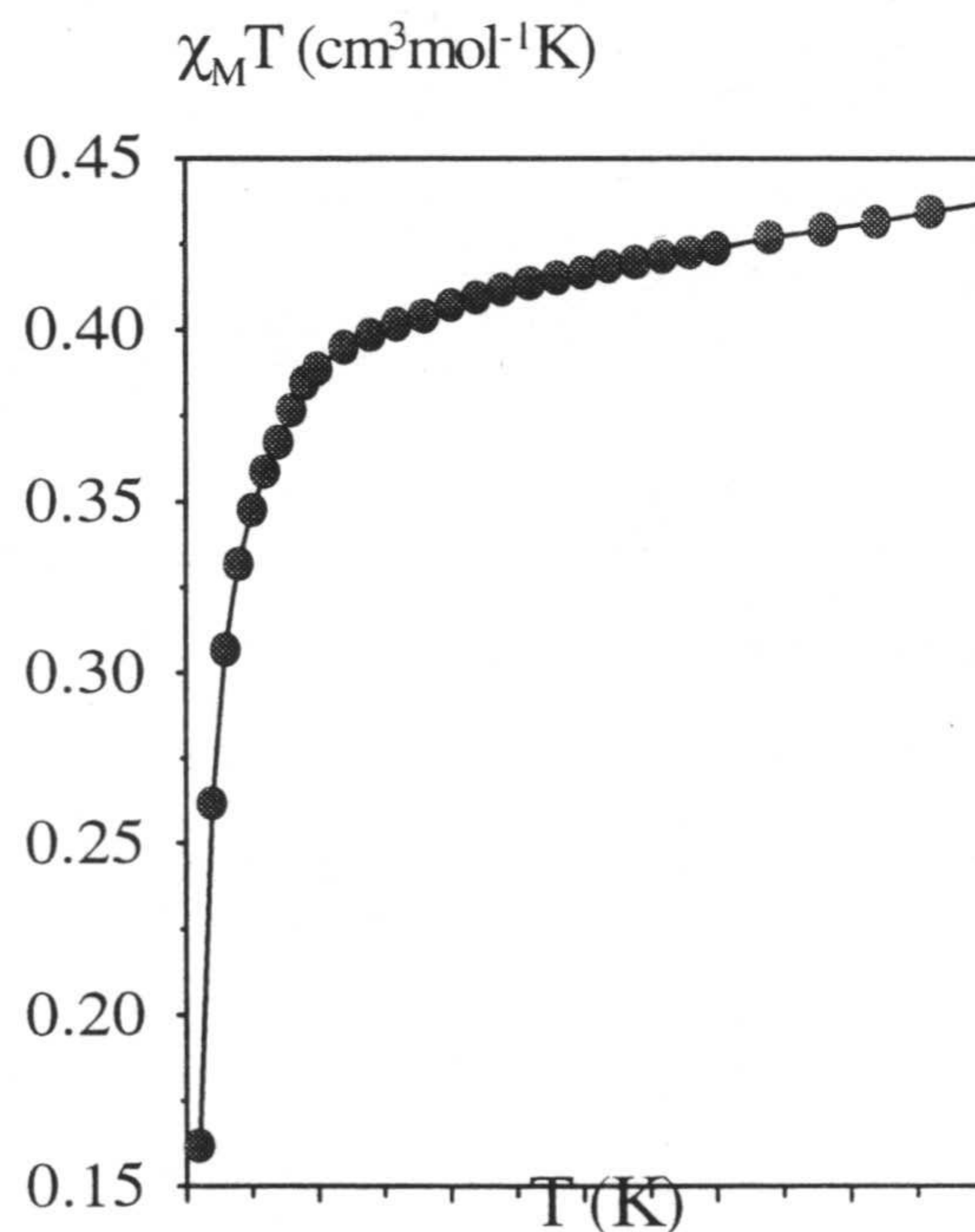


Figura 3.14. Datos magnéticos del complejo **6**.

Como se observa en dicha figura el valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente coincide con el esperado para un ion cobre(II) aislado, y disminuye a medida que lo hace la temperatura hasta alcanzar un valor de $0.16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 5 K, exhibiendo de este modo un comportamiento antiferromagnético débil. En vista de la estructura dinuclear de complejo el ajuste de los datos experimentales se llevó a cabo con la ecuación de Bleaney-Bowers [35]:

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left(\frac{1}{3 + e^{-2J/kT}} \right)$$

en donde $2J$ es la separación singlete-triplete si usamos un hamiltoniano $H = -2JS_1S_2$. Del mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvieron los siguientes valores; $2J = -3.27 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.01$. El espectro de RPE de una muestra sólida de este compuesto a 100 K es típico de un ion cobre(II) con simetría axial, $g_{\parallel} = 2.24$ y $g_{\perp} = 2.06$, sin señales del estado triplete a campo mitad.

Dichos valores son cualitativa y cuantitativamente esperables en vista de la estructura cristalina del compuesto, ya que por una parte el puente cloruro involucra posiciones ecuatorial-axial y la densidad electrónica del electrón desapareado en esta última posición, en una geometría C_{4v} poco distorsionada, debe ser muy pequeña ya que el orbital magnético de un ion Cu(II) en dicha geometría es el dx^2-y^2 con una pequeña mezcla del dz^2 . Además el ángulo Cu-Cl-Cu se aproxima a los 90° por lo que, a priori, podríamos esperar una interacción débil si bien ferro- o antiferromagnética en virtud del concepto de ortogonalidad accidental [36]. Afortunadamente, desde hace más de una década se dispone de correlaciones magneto-estructurales sobre complejos dinucleares de cobre(II) con diferentes ligandos puente [36, 37], y en particular, para cloruros puente, la de Willet [38] para complejos tetracoordinados y la de Hatfield [34] para complejos pentacoordinados. En este último estudio se correlaciona el signo y la magnitud de la separación singlete-triplete con el la relación ϕ/R_0 , donde ϕ es el ángulo Cu-Cl-Cu y R_0 es la distancia Cu-Cl axial. De dicha correlación se deduce que para valores de ϕ/R_0 comprendidos entre $32.0-33.5 \text{ }^\circ\text{Å}^{-1}$ las interacciones son de tipo ferromagnético débil y que para valores <32.0 y >33.5 las

interacciones son de tipo antiferromagnético y tanto más intensa conforme el valor ϕ/R_0 se aparta de los valores anteriormente indicados. En el caso de nuestro complejo el valor de ϕ/R_0 es $34.1^\circ \text{\AA}^{-1}$, ligeramente mayor de $33.5^\circ \text{\AA}^{-1}$ por lo que cabe esperar una interacción antiferromagnética débil, tal y como se observa en la práctica.

3.3. Complejos polinucleares en cadenas con puentes carboxilato en conformación *anti-anti*.

3.3.1 Síntesis de los complejos.

$\{[M(HL^3)(hfac)]\}_n$ ($M = Mn^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$) (7-9).

Estas cadenas homonucleares fueron preparadas siguiendo un procedimiento similar. Describimos detalladamente la síntesis de la cadena del cobre (9) como ejemplo:

A una disolución agitada del ligando HL^3 (0.34 g, 2.08 mmol) en MeOH/H₂O (30 ml, 3/1 v/v), se adiciona con agitación y gota a gota una disolución metanólica de $Cu(hfac)_2$ (1 g, 2.08 mmol). Se obtuvo una disolución verde que se filtró para separar cualquier residuo insoluble, tras dejar reposar la disolución filtrada durante varias horas se obtuvieron unos cristales de color verde apropiados para la difracción de rayos-X en monocristal, se filtraron y se secaron al aire. Rendimiento 90 %. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_9N_3O_4F_6Cu$: C, 33.03; H, 2.08; N, 9.64. Experimental: C, 32.98; H, 2.09; N, 9.53. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3142; $\nu(C=O)$ 1664; 1625; $\nu(F-C)$ 1259, 1209, 1141.

Análisis elemental calculado para (7) $C_{12}H_9N_3O_4F_6Mn$: C, 33.66; H, 2.12; N, 9.81. Experimental: C, 33.49; H, 1.96; N, 10.15. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3141; $\nu(C=O)$ 1651; 1603; $\nu(F-C)$ 1257, 1217, 1144

Análisis elemental calculado para (8) $C_{12}H_9N_3O_4F_6Ni$: C, 33.41; H, 2.10; N, 9.75. Experimental: C, 34.12; H, 1.91; N, 9.45. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N_{im}-H)$ 3137; $\nu(C=O)$ 1649; 1593; $\nu(F-C)$ 1259, 1219, 1144.

3.3.2 Resultados y discusión.

El proceso de autoasociación que conduce a la obtención de los complejos **1-4** no ocurre en el complejo dinuclear (**6**) debido a la formación de los puentes de cloro, tal y como acabamos de discutir. En este caso es la formación preferente del puente de cloro frente a la posible del puente carboxilato lo que dificulta el proceso de autoasociación a través de estos últimos. En vista de ello, decidimos investigar como afectaba a estos procesos de autoasociación el bloquear dos de las posiciones de coordinación de los iones metálicos con un ligando bidentado, en este caso el hfac (hexafluoro acetilacetato). Así, tal y como discutimos a continuación, se mantuvo un proceso de autoasociación que condujo a productos polinucleares en cadena en zig-zag pero modificando la conformación del puente carboxilato de *sin-anti* a *anti-anti*.

Cuando se hacen reaccionar los complejos plano-cuadrados $M(\text{hfac})_2$ ($M(\text{II})=\text{Mn}$, Ni y Cu) con el ligando HL^3 , éste se desprotona en el grupo carboxilato, desplaza a uno de los ligandos hfac del complejo precursor dando lugar, en principio, a un complejo mononuclear pentacoordinado que, posteriormente, es capaz de aceptar el oxígeno no coordinado del grupo carboxilato de una unidad vecina para, a través de un proceso espontáneo de autoasociación, conducir a los complejos de fórmula $[M(\text{L}^3)(\text{hfac})]_n$ ($M(\text{II})=\text{Mn}$, Ni y Cu). A este respecto hay que señalar que sólo han podido ser resueltas mediante difracción de rayos-X en monocristal las estructuras de los complejos de

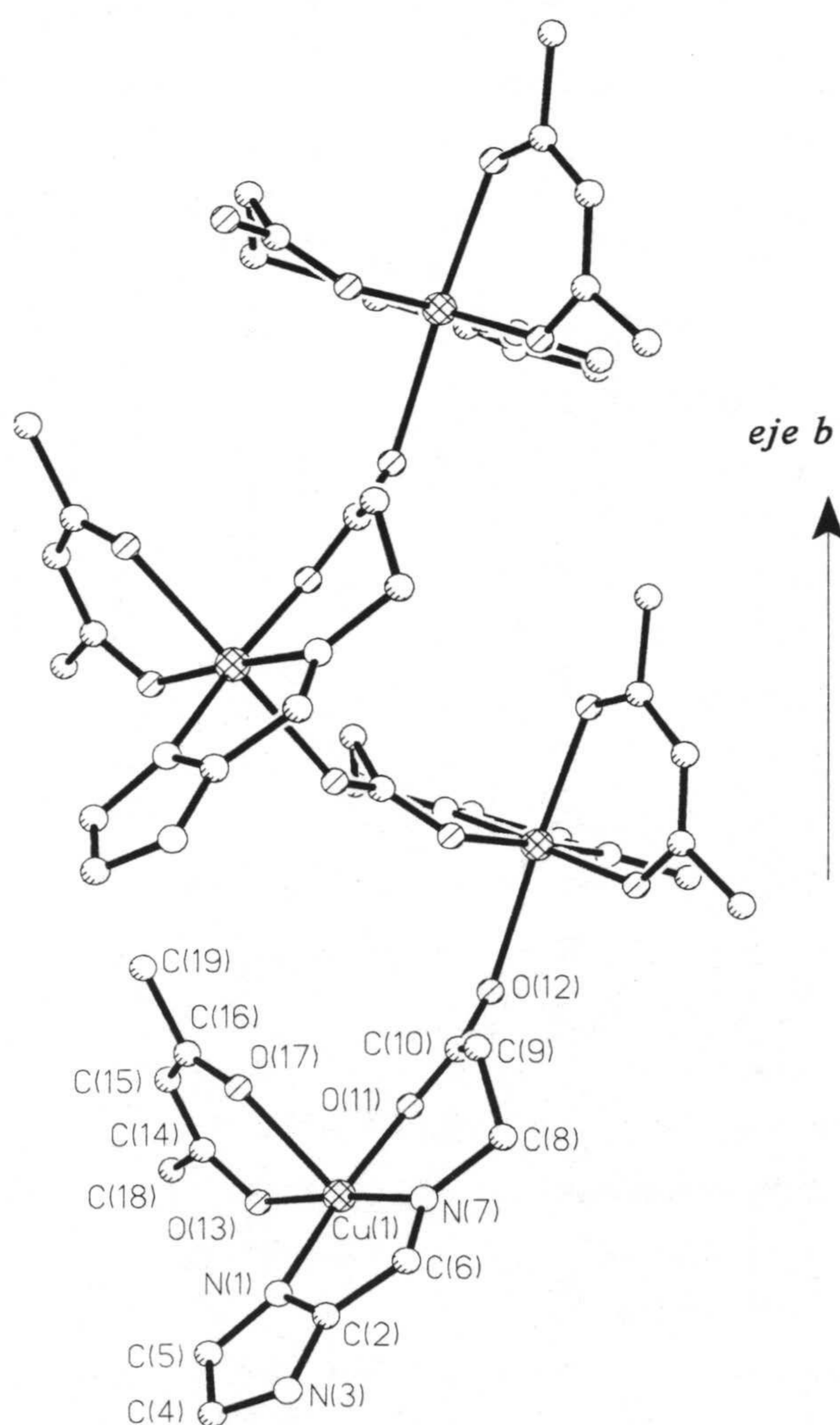


Figura 3.15. Estructura del complejo **9**.

Mn(II) y Cu(II). No obstante tanto los datos de análisis elemental, espectroscópicos y de difracción de rayos-X en polvo, recogidos en el punto 3.3.1, ponen claramente de manifiesto que el complejo de Ni(II) es isomorfo e isoestructural al los de Mn(II) y Cu(II).

Tal y como acabamos de indicar los complejos **7** y **9** son isoestructurales y consisten en cadenas en zig-zag dispuestas a lo largo de eje cristalográfico "b" en los que los grupos carboxilato actúan de puente entre los iones metálicos adoptando una conformación *anti-anti*. En la figura 3.15 se recoge una vista de una de estas cadenas para el complejo **9**, a título de ejemplo. Cada ligando L³ se encuentra desprotonado y coordina en forma tetradentada puente: tridentada frente a uno de los iones metálicos y monodentada frente a uno de los iones metálicos de una unidad vecina. Cada ion metálico exhibe una esfera de coordinación octaédrica distorsionada formada por los dos átomos de oxígeno del ligando hfac, tres átomos del ligando L³ y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato de una unidad vecina. En la tabla 3.10 se recogen algunas distancia y ángulos de enlace seleccionados.

Tal y como se podría esperar los tres átomos dadores del ligando ocupan posiciones del plano ecuatorial de un octaedro distorsionado tetragonalmente por lo que los puentes carboxilato se ven forzados a orientarse mutuamente en posiciones *cis*. Además, la coordinación tridentada del ligando conduce a la formación de los anillos de cinco y seis que tienen en común el enlace M-N(7).

Con respecto al complejo de Cu(II) (**9**) hay que reseñar que el grupo carboxilato puente involucra posiciones ecuatorial-axial de los iones Cu(II), con estos situados en una esfera de coordinación 4+2 típica de un octaedro distorsionado tetragonalmente a lo largo del eje definido por los enlaces O(17)-Cu(1)-O(12)ⁱ (i= 1-x, 1/2+y, 1/2-z). La desviación máxima del plano ecuatorial a través de los átomos N(1),N(7), O(11), O(13) y Cu(1) es de 0.081 Å, estando el átomo de cobre desplazado 0.033 Å hacia el átomo O(17). En el complejo **7** los átomos metálicos también se encuentran desplazados respecto a los planos de carboxilato en 0.620 y 0.652 Å.

Tabla 3.10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para 7 (M=Mn) y 9 (M=Cu).					
	Mn	Cu		Mn	Cu
M–O(12) ^a	2.111(5)	2.446(3)	M–O(17)	2.218(5)	2.359(3)
M–O(13)	2.134(4)	1.969(3)	M–N(1)	2.230(5)	1.984(3)
M–O(11)	2.142(5)	1.933(3)	M–N(7)	2.262(5)	2.007(3)
O(12) ^a –M–O(13)	91.90(17)	88.89(11)	O(11)–M–N(1)	156.59(18)	173.05(12)
O(12) ^a –M–O(11)	89.15(18)	89.06(12)	O(17)–M–N(1)	93.42(18)	94.41(13)
O(13)–M–O(11)	101.64(17)	91.80(12)	O(12) ^a –M–N(7)	92.39(19)	89.64(12)
O(12) ^a –M–O(17)	172.84(17)	173.81(9)	O(13)–M–N(7)	174.24(18)	175.92(13)
O(13)–M–O(17)	81.61(16)	85.48(11)	O(11)–M–N(7)	82.28(18)	91.99(12)
O(11)–M–O(17)	89.21(19)	88.55(14)	O(17)–M–N(7)	94.29(18)	96.15(12)
O(12) ^a –M–N(1)	90.85(18)	88.60(12)	N(1)–M–N(7)	74.33(18)	81.46(13)
O(13)–M–N(1)	101.76(18)	94.70(13)			

^a Mn: $i = 1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; Cu ii: $i = 1 - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$

Con respecto a los anillos quelato de cinco miembros M–N(1)–C(2)–C(6)–N(7)–M formados como consecuencia de la coordinación del ligando L³ hay que señalar que ambos complejos se desvían de la geometría ideal esperada para un anillo de este tipo como consecuencia del agudo ángulo N(1)–M–N(7), que presenta valores de 74.33° para el complejo de Mn(II) y 81.45° para el de Cu(II).

Por otra parte, los anillos quelato de seis miembros formados por el ligando hfac son prácticamente planos con desviaciones máximas de 0.101 y 0.130 Å para los complejos **7** y **9**, respectivamente, mientras que las distancias de enlace M(hfac) son del orden de las normalmente encontradas para complejos de estos metales con hfac [39].

Por otra parte es conocido que las distancias metal-metal en complejos con ligandos carboxilato puente varían en función de la conformación adoptada por este último. Así, para complejos de Cu(II) en los que el único puente es un grupo carboxilato, la conformación *sin-anti* origina distancias metal-metal (4.6 a 5.6 Å) mayores que la conformación *sin-sin*

UNIVERSIDAD DE GRANADA

02/01/1998

COMISION DE DOCTORADO 3

(2.7 a 3.1 Å), mientras que es la conformación *anti-anti* la que produce la mayor separación (5.6 a 6.2 Å). De acuerdo con esto en el complejo de Cu(II) se observa una separación intracadena Cu...Cu de 6.239 Å. Para el complejo de Mn(II) las distancia intracadenas es de 6.134 Å, también similar a las descritas para complejos con grupos carboxilato puente en conformación *anti-anti* de Mn(III) [40-42] y Fe(III) [43]. Con respecto a las distancias metal-metal intracadenas simplemente indicar que son de 7.412 y 6.854 Å para el complejo de Mn(II) y de Cu(II), respectivamente. Las cadenas se mantienen unidas para formar el empaquetamiento tridimensional mediante la formación de enlaces de hidrógeno complementarios que involucran al N(3)-H y al grupo carboxilato de una cadena vecina.

Propiedades Magnéticas.

Una vez que hemos analizado las principales características estructurales de estos complejos y teniendo en cuenta que los complejos **7-9** son isoestructurales pasamos a continuación a estudiar sus propiedades magnéticas.

El complejo de RPE del complejo **7** exhibe una resonancia muy ancha a $g=2.00$ con una anchura de 400 G medida a la altura-mitad característica de complejos polinucleares

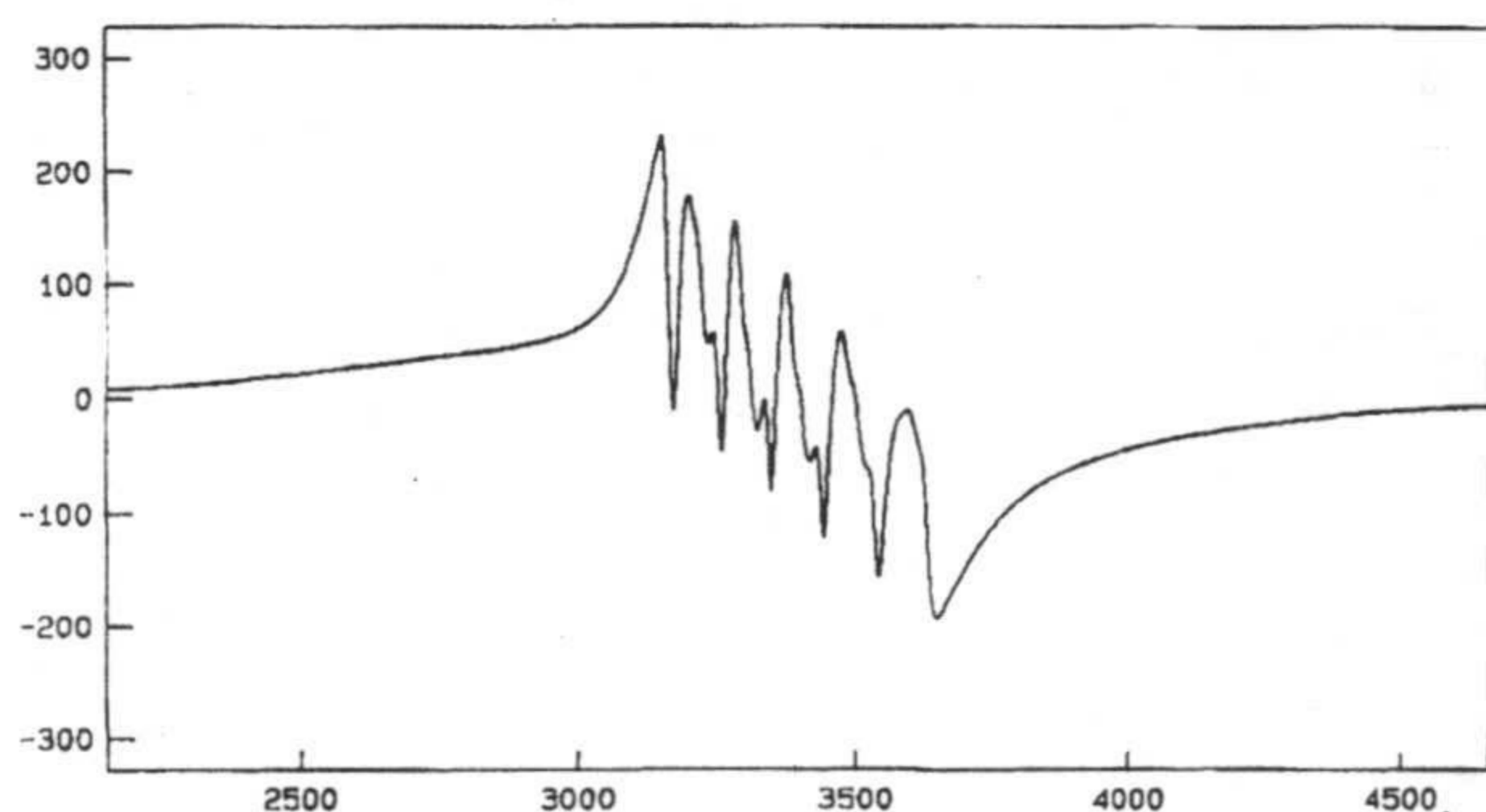


Figura 3.16. Espectro de RSE de una disolución de **7** en MeOH a 100 K.

de Mn(II). El espectro de una disolución de metanol congelada a 100 K (figura 3.16) muestra un sexteto hiperfino permitido centrado a $g=2.00$ ($A=88.10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) junto a líneas hiperfinas correspondientes a transiciones prohibidas entre niveles con diferentes números cuánticos nucleares magnéticos (figura 3.16). Este espectro resulta típico de complejos de Mn(II)

magnéticamente aislados lo que sugiere que o bien la estructura polinuclear del complejo **7** no se mantiene en disolución o bien que la pequeña interacción antiferromagnética que actúa entre los iones Mn(II) no es capaz de modificar apreciablemente el espectro del complejo. Con respecto al complejo de Ni(II) (**8**) hay que subrayar que no se observaron

señales en el espectro de RSE, tanto en estado sólido como en disolución. Por último, el complejo de Cu(II) exhibe a 100 K un espectro del tipo del esperado para un ion Cu(II) en un estado fundamental del tipo dx^2-y^2 . Las dos señales principales han sido asignadas a las componentes paralela ($g_{\parallel} = 2.24$) y perpendicular ($g_{\perp} = 2.11$) de un espectro de simetría axial. En el espectro de una disolución en metanol a 110 K aparecen señales atribuidas al espectro de un doblete axial ($g_{\parallel} = 2.27$ y $g_{\perp} = 2.07$) con una estructura hiperfina bien resuelta en la región correspondiente a la g_{\parallel} ($A_{\parallel} = 160 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$). Lo que sugiere que, al igual que comentamos para el complejo **7**, la estructura de la cadena no se mantiene en disolución o que la magnitud de la interacción magnética entre los iones metálicos no es suficiente para modificar apreciablemente el espectro de RPE.

Las propiedades magnéticas de los complejos **7-9** se muestran en la figura 3.17 en la forma $\chi_M T$ frente a T. Los productos $\chi_M T$ por átomo metálico a 290 K para los diferentes complejos son de 4.41, 1.15, 0.425 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, para los complejos **7-9** respectivamente, que se corresponden bastante bien con aquellos esperados para iones metálicos aislados. Para los complejos **7** y **8**, $\chi_M T$ disminuye continuamente al enfriar hasta alcanzar, a 4.2 K,

valores de 1.225 y 0.056 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, respectivamente, poniendo de manifiesto la existencia de una interacción antiferromagnética que se propaga a través del grupo carboxilato puente. Esta naturaleza antiferromagnética de la interacción también puede ser inferida de la aparición de un máximo, a 5 y 25 K respectivamente para **7** y **8**, en las respectivas curvas de χ_M vs T. Además, la ausencia de una "cola" del tipo Curie permite suponer la ausencia

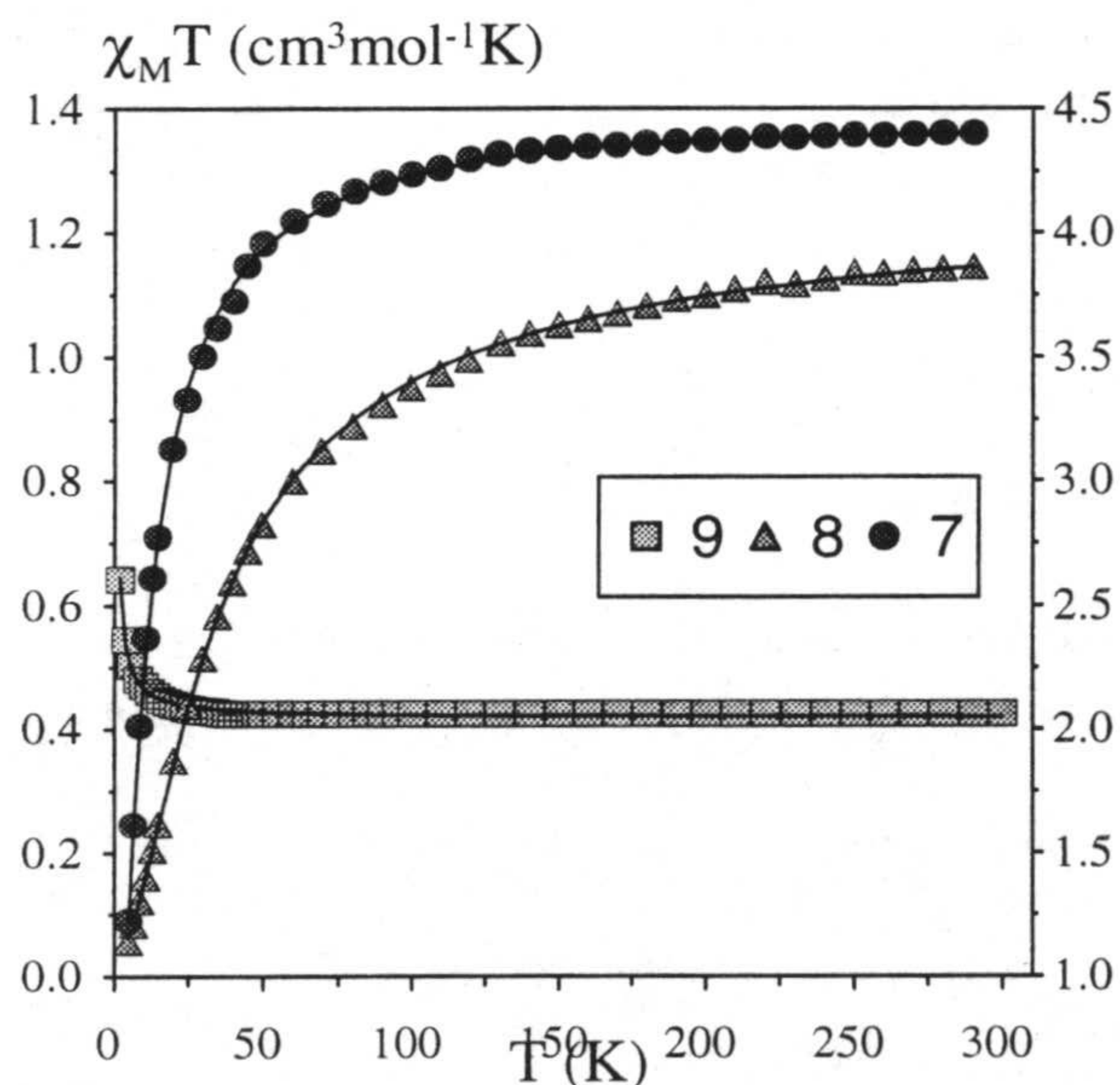


Figura 3.17. Datos magnéticos de los complejos **7-9**.
de impurezas magnéticas en estos compuestos.

Para el complejo de Cu(II) (9), el producto $\chi_M T$ aumenta continuamente conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar un valor de $0.63 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, lo que estaría de acuerdo con una interacción de tipo ferromagnético débil entre los iones Cu(II).

Los datos de susceptibilidad magnética se analizaron usando el Hamiltoniano de espín isotrópico $H = -J \sum_i^{n-1} S_i \cdot S_{i+1}$ para un sistema en cadena monodimensional, donde J es la constante de acoplamiento intracadena y la sumatoria se extiende a todos los miembros de la cadena.

Para ajustar los datos del complejo 7 hemos empleado la expresión analítica derivada por Fisher [44] para una cadena infinita con un espín clásico $S = 5/2$:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2 S(S+1)}{3kT} \frac{1+u}{1-u}$$

$$u = \coth\left[\frac{S(S+1)}{kT}\right] - \left[\frac{kT}{JS(S+1)}\right]$$

En el caso del complejo 8 la expresión utilizada fue la derivada por Weng [44] a partir de cálculos realizados sobre sistemas cíclicos de longitudes crecientes, donde se asume que el ion níquel es magnéticamente isotrópico:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \frac{2 + 0.019x + 0.777x^2}{3.0 + 4.346x + 3.232x^2 + 5.834x^3} ; \quad x = \frac{|J|}{kT}$$

Por último la ecuación utilizada para ajustar los datos del complejo de Cu(II) (9) fue la desarrollada por Baker *et al.* [44] desarrollada en base a la técnica de expansión de Padé a alta temperatura. La ecuación para una cadena ferromagnética con $S = 1/2$ es la siguiente:

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{4kT} \left[\frac{A}{B}\right]^{2/3}$$

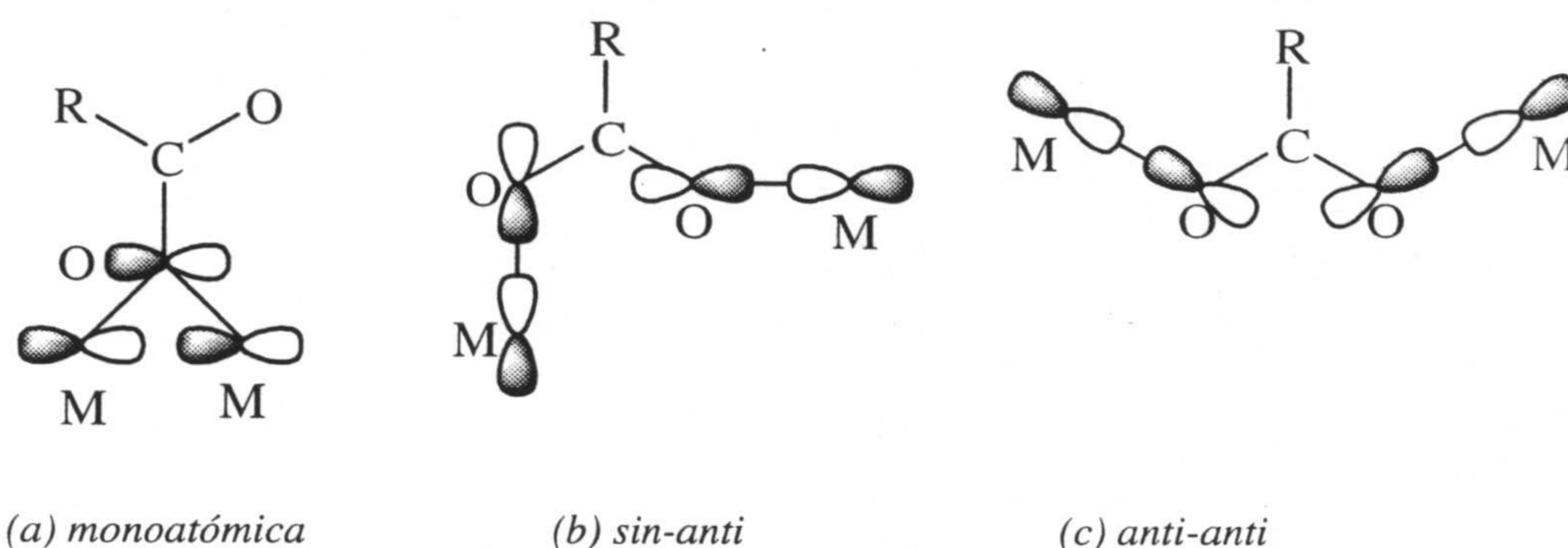
en donde $A = 1.0 + 5.7979916x + 16.902653x^2 + 29.376885x^3 + 29.832959x^4 + 14.036918x^5$ y $B = 1.0 + 2.797991x + 7.0086780x^2 + 8.6538644x^3 + 4.5743114x^4$, con $x = J/2kT$.

La aplicación de estas ecuaciones condujo a muy buenos ajustes de los complejos ($R_{obj} \leq 10^{-5}$), obteniéndose los valores que se indican en la tabla 3.11.

Complejo	J(cm ⁻¹)	g
7	-0.91	2.03
8	-13.2	2.24
9	0.40	2.11

Las diferencias en la magnitud y signo de las interacciones magnéticas de intercambio encontradas para estos complejos pueden explicarse en función de la conformación adoptada por el grupo puente así como por la interacción entre los orbitales “d” del ion metálico con los del ligando puente. En primer lugar merece la pena destacar que, a pesar de la considerable separación metal-metal existente en los complejos con grupos puente carboxilato en conformación *anti-anti*, esta última es más favorable para transmitir la interacción magnética que la *sin-anti*. De acuerdo con esto último, mientras que la gran mayoría de los complejos de Cu(II) con puentes carboxilato *sin-anti* normalmente presentan interacciones ferromagnéticas débiles con $J < 8 \text{ cm}^{-1}$, tal y como hemos discutido ampliamente en el apartado anterior, existen varios ejemplos de complejos de Cu(II) con el puente carboxilato en conformación *anti-anti* que exhiben interacciones antiferromagnéticas con valores de J del orden de -20 cm^{-1} [40-43,45]. La razón de por qué se produce esta diferencia en el comportamiento magnético radica en el hecho de que las contribuciones de los orbitales “2p” de los átomos de oxígeno están mucho mejor orientadas para solapar efectivamente con los orbitales magnéticos de los centros metálicos en la conformación *anti-anti* que en la *sin-anti* (ver esquema 3.4), lo que, a su vez, ocasiona que el acoplamiento magnético sea más fuerte en la primera conformación que en la

segunda.



Esquema 3.4. Principales tipos de conformaciones del puente carboxilato.

Así, de acuerdo con lo indicado anteriormente, los complejos **7** y **8** exhiben un comportamiento magnético de naturaleza antiferromagnética con valores de J que son significativamente mayores que las normalmente encontradas para complejos de Mn(II) con puentes carboxilato *sin-anti* [46,47] y cadenas de Mn(II) y Ni(II) con puentes alternados *sin-anti* y *anti-anti* [48,49]. El valor de J para el complejo **7** es mucho menor que para el complejo **8**, sin embargo una comparación entre ambos compuestos debe de realizarse no con los valores de J sino de $n^2|J|$ (donde n representa el número de electrones desapareados sobre cada centro paramagnético). Así, a partir de los valores de J incluidos en la tabla 3.11 y de la anterior relación se obtiene que $|J_{Ni}|$ (13.2 cm^{-1}) \gg $25/4 |J_{Mn}|$ (5.7 cm^{-1}), lo que nos indica que, siempre que el resto de los parámetros sean iguales, el Ni(II) presenta una mayor capacidad para producir una interacción antiferromagnética comparado con el Mn(II). De hecho se han descrito valores de J similares a los ya comentados para complejos de Mn(II) (-1.1 cm^{-1}) y Ni(II) (-14 cm^{-1}) con la 2,2'-bipirimidina, un ligando que ha demostrado transmitir interacciones magnéticas de intensidad intermedia [50,51].

Varias son las razones que contribuyen a la mayor eficiencia del canje magnético en el complejo de níquel: i) la mayor deslocalización de espín en el ligando puente como consecuencia de que tanto energías de los orbitales $3d_{Ni}$ como las distancias de enlace M-O son menores que para el Mn(II), ii) las pequeñas diferencias estructurales que puedan existir

entre ambos complejos y que afecten a los grupos carboxilato puente o a las esferas de coordinación de los iones metálicos, y iii) la existencia de más contribuciones ferromagnéticas en el caso del Mn(II).

Por otra parte, el débil ferromagnetismo observado para el complejo **9** puede explicarse adecuadamente sobre la base de la topología de los puentes carboxilato entre los iones cobre. Éstos exhiben una geometría tetragonal alargada por lo que el electrón desapareado se localiza en el orbital dx^2-y^2 que se encuentra a su vez dirigido hacia los átomos de nitrógeno y de oxígeno del plano ecuatorial, O(11), N(1), O(13) y N(7). Así, y en vista de las características estructurales de este complejo resulta evidente que los orbitales magnéticos de los iones Cu(II) se encuentran desfavorablemente orientados para interactuar entre sí a través del grupo carboxilato puente ya que el camino de la interacción Cu-O-C-O-Cu involucra una posición ecuatorial de la esfera de coordinación de uno de los iones Cu(II) (dx^2-y^2) y una posición axial del segundo de los iones Cu(II) (dz^2). Aunque las desviaciones de esta geometría ideal podrían permitir alguna mezcla con el dz^2 en cualquier caso el solapamiento debe ser suficientemente pequeño como para que la componente antiferromagnética de la interacción sea despreciable y el comportamiento neto sea ferromagnético, como es el caso que nos ocupa. En este sentido cabe señalar que otros complejos de cobre(II) con grupos carboxilato puente y una topología similar a la comentada también presentan interacciones ferromagnética débiles [52,53].

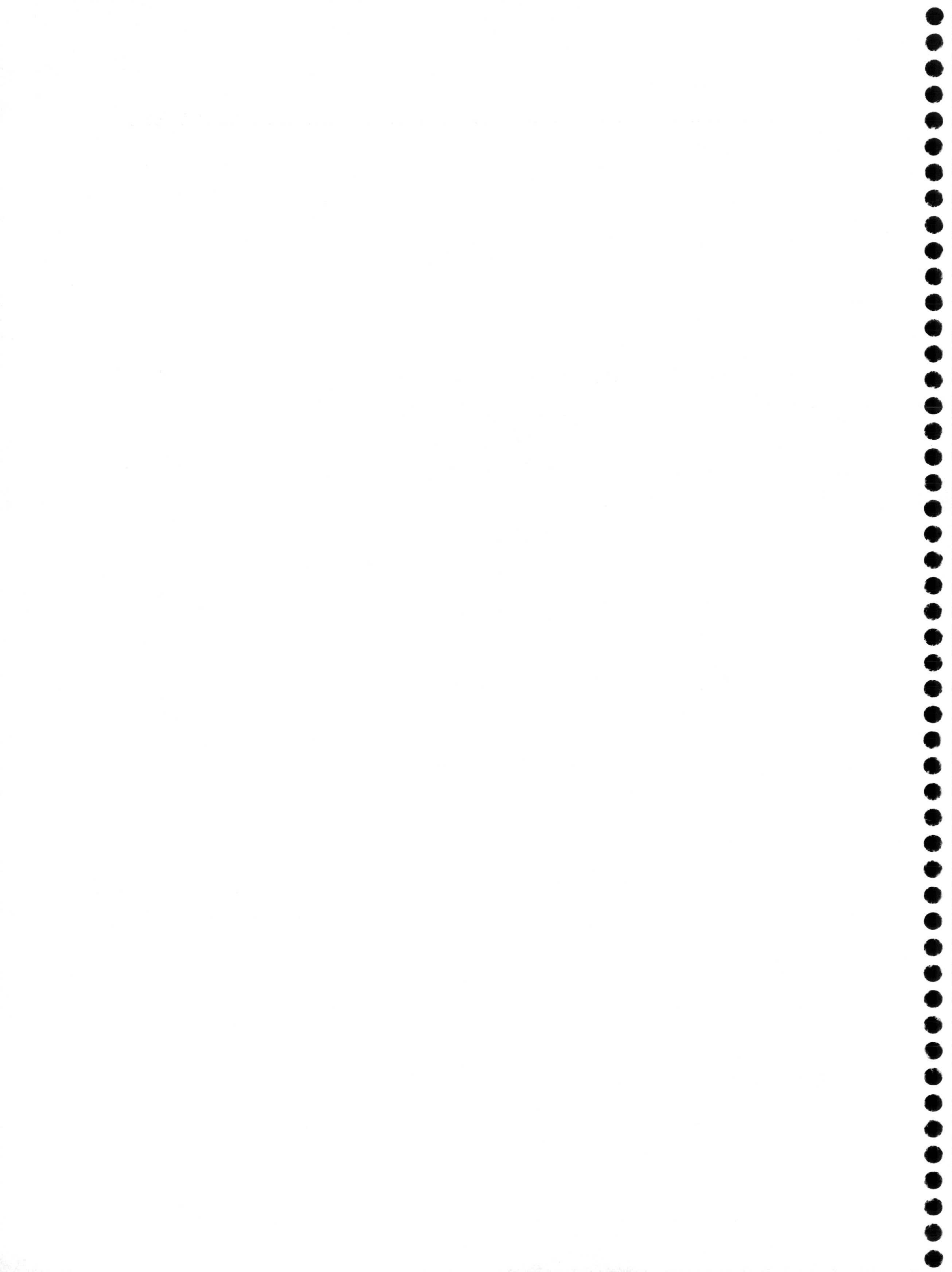
3.4. Bibliografía.

- 1) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, 218, 1994, 109.
- 2) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J.M. Moreno, A. Romerosa, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, 212, 1992, 115.
- 3) E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz, *Inorg. Chem.*, 29, 1990, 4240.
- 4) Resultados sin publicar.
- 5) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 774.
- 6) a) E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 1476. b) E. Colacio, J.M. Dominguez-Vera, R. Kivekäs, J.M. Moreno, J. Ruiz, *Inorg. Chim. Acta*, 219, 1994, 127. c) M. Sundberg, R. Kivekäs, J. Ruiz, J.M. Moreno, Kive, E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 1062. d) J.M. Moreno, J. Ruiz, J.M. Dominguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta*, 208, 1993, 111. e) E. Colacio, J. Ruiz, J.M. Moreno, R. Kivekäs, M. Sundberg, J.M. Dominguez-Vera, J.P. Laurent, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 157.
- 7) P.J. Corvan, W.E. Estes, R.R. Weller, E.W. Hatfield, *Inorg. Chem.* 19, 1980, 1297.
- 8) D.K. Towel, S.K. Hoffman, E.W. Hatfield, P. Singh, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 27, 1988, 394.
- 9) J.A. McClearney, S. Merchant, R.L. Carlin, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, 906.
- 10) G. Kolks, J.S. Lippard, J.V. Waszczak, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 4832.
- 11) R.L. Carling, K. Kopinga, O. Khan, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, 25, 1986, 1786.
- 12) P.K. Coughlin, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1984, 2328.
- 13) K.K. Nanda, A.W. Addison, E. Sinn, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 5966.
- 14) M.B. Ferrari, L.C. Capacchi, G.G. Fava, M. Nardelli, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 2, 1972, 291.
- 15) K. Korhonen, R. Hamalainen, U. Turpeinen, *Acta Crystallogr., Sect.-C (Cr.Str.Comm.)*, 40, 1984, 1175.

- 16) T.N. Polynova, T.V. Filippova, M.A. Porai-Koshits, V.K. Bel'skii, A.N. Sobolev, L.I. Myachina, *Koord.Khim.*, 14, 1988, 405.
- 17) F.G. Kramarenko, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits, V.P. Chalyi, G.N. Kupriyanova, L.I. Martynenk, *Zh. Strukt. Khim.*, 14, 1973, 744.
- 18) A. Podder, J.K. Dattagupta, N.N. Saha, W. Saenger, *Acta Crystallogr., Sect.B*, 35, 1979, 53.
- 19) L. Antolini, L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Marcontrigiano, L. Menabue, G.C. Pellacani, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1985, 1369.
- 20) C.H.L. Kennard, G. Smith, E.J. O'Reilly, *Inorg.Chim.Acta*, 112, 1986, 47.
- 21) V.V. Fomenko, T.N. Polynova, M.A. Porai-Koshits, *Zh.Strukt.Khim.*, 16, 645, 1975.
- 22) I. Bkouche-Waksman, J.M. Barbe, A. Kvick, *Acta Crystallogr., Sect.B (Str.Sci.)*, 44, 1988, 595.
- 23) N.-H. Dung, B. Viossat, A. Busnot, E. A. Garcia, J. N. Gutierrez, M. F. Gardette, *Inorg. Chim. Acta*, 175, 1990, 155.
- 24) R. Schmiedgen, F. Huber, H. Preut, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48, 277, 1993.
- 25) A.W. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. Van Riju y G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 26) B.J. Hathaway, "Struct. Bonding" (Berlin), 57 (1984) 55.
- 27) L. Stryer "Biochemistry", 3rd. ed., W. H. Freeman and Co., New York, 1988.
- 28) E.L. Muetterties y L.J. Guggenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1974, 1748.
- 29) G.A. Baker, G.S. Rushbrooke y H.E. Gilbert, *Phys. Rev.*, 135, 1964, A1272.
- 30) J.A. McClearney, S. Merchant y R.L. Carling, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, 906.
- 31) R.W. Jotham y S.F.A. Kettle, *Inorg. Chim. Acta.*, 4, 1970, 145.
- 32) a) J.A. Bertrand, P.G. Eller, E. Fujita, M.O. Lively y D.G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, 18, 1979, 2419; b) J.A. Bertrand, E. Fujita y D.G. VanDerveer, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, 2022; c) L. Waltz, H. Paulus y W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 913 y 1243; d) H. Muhonen, *Inorg. Chem.*, 25, 1986, 4692; e) F. Nepveu, S. Gehring y L. Walz, *Chem. Phys. Lett.*, 128, 1986, 300; f) E. Hilms, H. Elias, H. Paulus y L. Walz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2169; g) G. Nieuwpoort, G.C. Verschoor y J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 531;

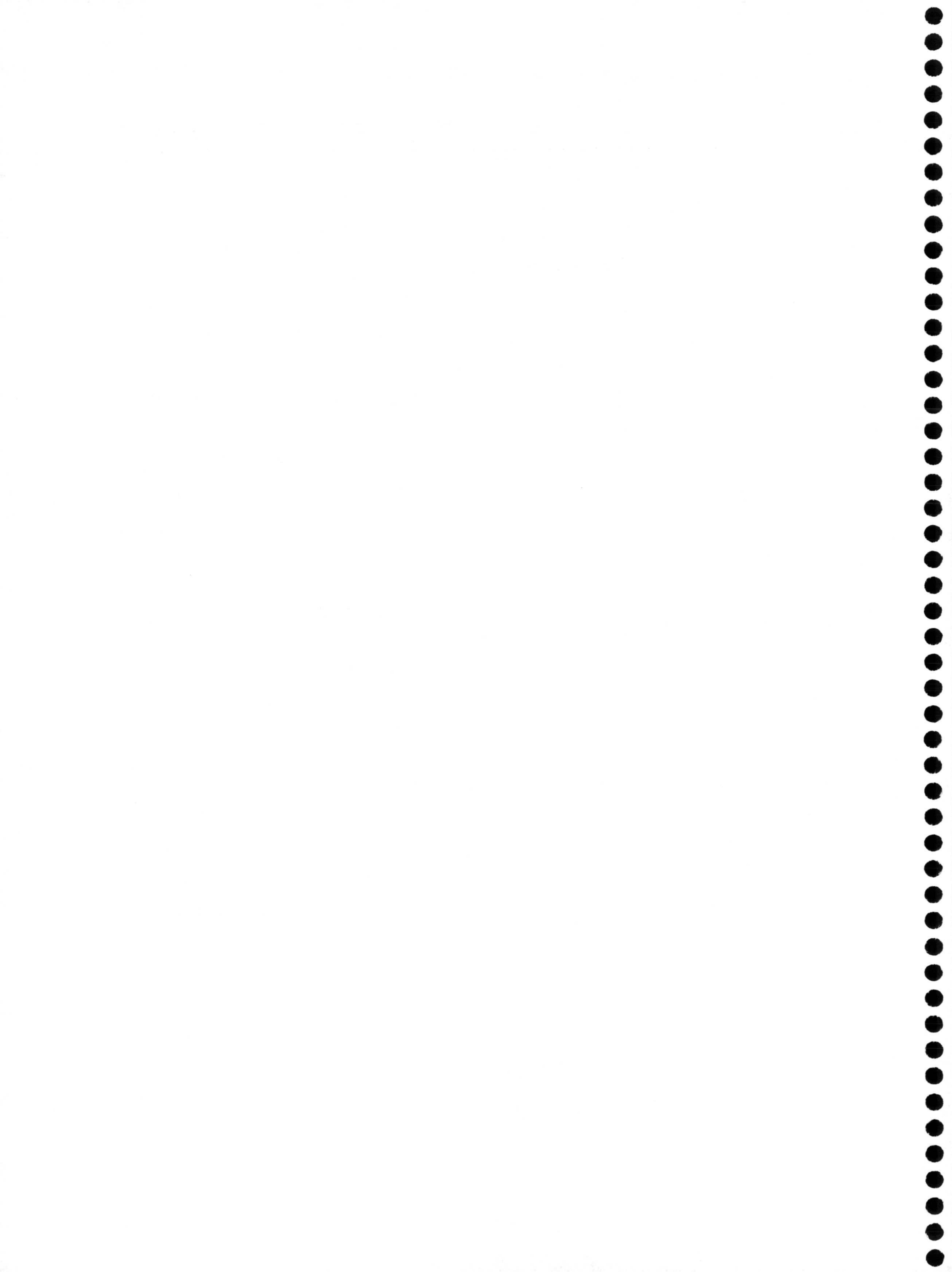
- h) E. Colacio, J.P. Costes, R. Kivekäs, J.P. Laurent, J. Ruiz y M. Sundberg, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1475.
- 33) E. Colacio, J. Suarez-Varela, J.M. Domínguez-Vera, J.C. Avila-Rosón, M.A. Hidalgo y D. Martín-Ramos, *Inorg. Chim. Acta*, 202, 1992, 219; R. Cuesta, J. Ruiz, J.M. Moreno y E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta*, 227, 1994, 43.
- 34) W.E. Hatfield, en *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Reidel Publishing Company, 1985, 555, y referencias allí citadas.
- 35) B. Bleany y K.D. Bowers, *Proc. Royal Soc. Ser. A*, 214, 1952, 451.
- 36) O. Kahn, *Structure and Bonding*, 68, 1987, 89.
- 37) R.D. Willet *et al.* (eds); *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Reidel Publishing Company, 1985.
- 38) *Ibidem*, 389.
- 39) E. Colacio, J.M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekäs, M. Klinga, J.M. Moreno, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 3040.
- 40) J.E. Davies, B.M. Gatehouse, K.S. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2523.
- 41) J.A. Bonadies, M.L. Kirk, M.S. Lah, D.P. Kessissoglou, W.E. Hatfield, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 28, 1989, 2037.
- 42) N. Aurangzeb, C.E. Hulme, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, M. Watkinson, A. García-Deibe, M.R. Bermejo, Sousa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 1524.
- 43) M.A. Martínez-Lorente, J.P. Tuchagues, V. Pétrouléas, J.M. Savariault, R. Poinot, y M. Drillon, *Inorg. Chem.*, 30, 1991, 3589.
- 44) O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- 45) M. Inoue, M. Kubo, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, 2310.
- 46) X.M. Chen, Y. X. Tong, Z.T. Xu and T.C.W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 4001.
- 47) V. Tangoulis, G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, D.P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 7655.
- 48) E. Coronado 'Magnetic Molecular Materials' D. Gatteschi, O. Khan, J.E. Miller, F. Palacio, (Eds.), Nato ASI Series, E1998, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht,

- 1991, 267.
- 49) J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, C.J. Gómez-García, L. Ouahab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1993,561.
- 50) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, m. Julve, *Inorg. Chem.* 34, 1995, 408.
- 51) G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.*, 34, 1995, 408.
- 52) J.M. Sanchis, P. Gómez-Romero, J.V. Folgado, F. Spiña, R. Ibáñez, A. Beltrán, J. García, D.Beltrán, *Inorg. Chem.*, 31, 1992, 2915.
- 53) J. Suárez-Varela, J.M. Dominguez-Vera, E. Colacio, J.C. Avila-Rosón, M.A. Hidalgo, Martín-Ramos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 2143.



Capítulo 4.

Complejos Metálicos Polinucleares con Puentes Cianuro.



4. Complejos metálicos polinucleares con puentes cianuro.

Uno de los objetivos que se pretendían alcanzar con este trabajo de Tesis Doctoral, tal como se indicó previamente en esta Memoria, era la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades magnéticas de nuevos sistemas bimetalicos extendidos con grupos cianuro puente, que pudieran presentar propiedades magnéticas singulares derivadas de ordenamientos magnéticos tridimensionales.

Para construir estos edificios moleculares hemos decidido utilizar como bloques precursores $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y complejos metálicos con ligandos macrocíclicos, $[\text{M}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$, donde $\text{M} = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{L} = \text{cyclam}, \text{CTH}$ y $\text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-piridilmetilen})\text{-}1,3\text{-propanodiamina}$.

Como es bien conocido, con este tipo de ligandos se forman complejos con una gran estabilidad termodinámica [1], por lo que, en principio serán inertes a la sustitución por grupos cianuro, de modo que sólo las posiciones vacantes en la esfera de coordinación del metal podrán ser ocupadas por los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro de la unidad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Los complejos precursores con cyclam, CTH y $\text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-piridilmetilen})\text{-}1,3\text{-propanodiamina}$ presentan dos posiciones de coordinación vacantes. En el caso del cyclam y CTH que es muy flexible, los grupos cianuro podrán entrar en posiciones *cis* o *trans* [1] (figura 4.1), mientras que en los complejos con el ligando $\text{N,N}'\text{-bis}(2\text{-piridilmetilen})\text{-}1,3\text{-propanodiamina}$ mucho más

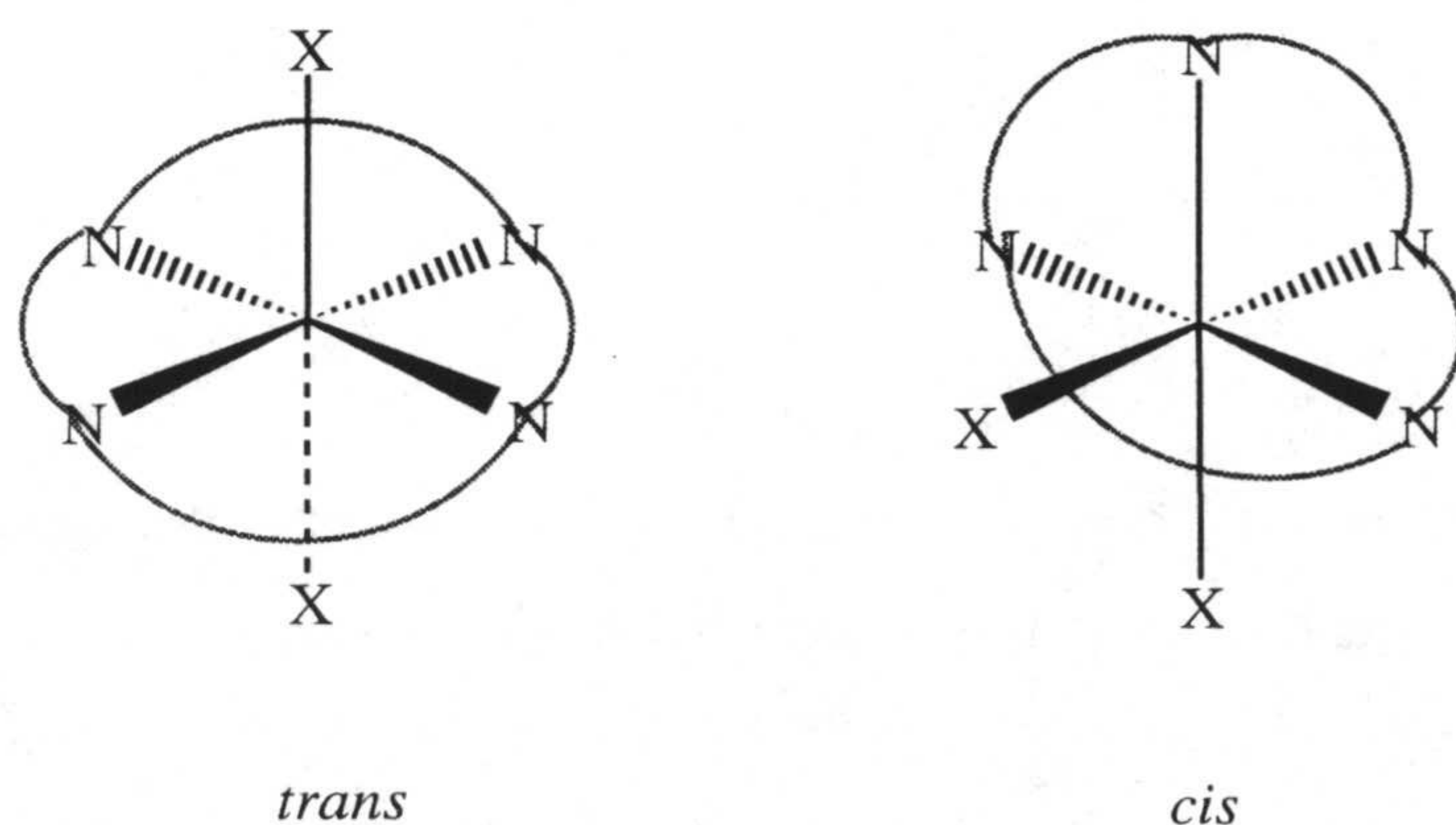


Figura 4.1. Conformaciones *cis* y *trans* de los complejos terminales $[\text{M}(\text{cyclam})]\text{X}_2$.

rígido sólo podrán entrar en posiciones *trans*. En ambos casos la topología de los sistemas moleculares extendidos que se pueden obtener, dependiendo de la relación Fe/M , es muy amplia. A continuación se recogen los resultados obtenidos en este estudio.

4.1. Síntesis de los complejos.

$\{K[Cu(\text{cyclam})Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O\}_n$ (1).

Sobre una disolución de $[Cu(\text{cyclam})](ClO_4)_2$ [2] (0.1 g, 0.21 mmol) en 30 ml de agua, se añadió una disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.071 g, 0.21 mmol) en 15 ml de agua, produciéndose inmediatamente la precipitación de un polvo microcristalino de color marrón que se filtró, se lavó con agua alcohol y se secó con éter dietílico. Tras dejar la disolución del filtrado evaporando a temperatura ambiente se obtuvieron unos cristales de color marrón, que resultaron apropiados para su estudio por difracción de rayos-X. Rendimiento 70 %. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3370, 3244; $\nu(C-H)$ 2934, 2858; $\nu(CN)$ 2119, 2105. Análisis elemental (%): Experimental: C, 32.61; H, 5.50; N, 24.41. Calculado para $C_{16}H_{32}N_{10}O_4 K CuFe$: C, 32.74; H, 5.45; N, 23.87.

$\{[Cu(^1L)Fe(CN)_6Cu(^1L)Fe(CN)_6][Cu(^2L)]_2\} \cdot 6.5H_2O\}_n$ (2).

Sobre una disolución del complejo $[Cu(^2L)](ClO_4)_2$ [3] (0.1 g, 0.2 mmol) en 20 ml de agua, se añadió $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.067 g, 0.2 mmol) disuelto en agua, produciéndose la precipitación de un polvo no identificado de color verde, que se filtró. Después de varios días de evaporación a temperatura ambiente, se obtuvieron, de la disolución del filtrado, unos cristales negros apropiados para ser estudiados por difracción rayos-X. Rendimiento 20 %. Análisis elemental (%). Experimental: C, 41.22; H, 4.20; N, 20.40. Calculado para $C_{30}H_{42}N_{13}O_{6.5}FeCu_2$: C, 41.33; H, 4.8; N, 20.8. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(CN)$ 2077, 2116; $\nu(CH=N)$ 1648; vibraciones de esqueleto del anillo de piridina 1603, 1481, 1448.

$\{[Fe(\text{cyclam})Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O\}_n$ (3).

A una disolución acuosa del compuesto $[Ni(\text{cyclam})](ClO_4)_2$ [4] (0.1 g, 0.22 mmol), se añadió un gran exceso de $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.73 g, 2.2 mmol). La disolución obtenida de color marrón oscuro se dejó evaporando a temperatura ambiente, obteniéndose, después de varios días, unos cristales de color verde oliva que se filtraron y se secaron al aire. Rendimiento 73 %. Análisis elemental (%). Experimental: C, 33.29; H, 6.38; N, 24.04. Calculado para $C_{16}H_{36}N_{10}O_6Fe_2$: C, 33.32; H, 6.30; N, 24.30. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(O-H)$ 3583,

3480; $\nu(\text{N-H})$ 3349 y 3100; $\nu(\text{CN})$ 2151 y 2125. $\nu(\text{C-H})$ 2888.

$\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) ($x=12$ y 22.5).

Sobre una disolución de $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ (0.1 g, 0.22 mmol) en 20 ml agua, se añadió una disolución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.072 g, 0.22 mmol) en 15 ml de agua, produciéndose inmediatamente la precipitación de un polvo de color marrón, que se filtró y se lavo con metanol, éter y se seco al aire. Rendimiento 80 %. Análisis elemental (%). Experimental: C, 35.29; H, 6.48; N, 24.18. Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{96}\text{N}_{24}\text{O}_{12}\text{Fe}_2\text{Ni}_3$: C, 35.59; H, 6.70; N, 23.73. IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{N-H})$ 3272; $\nu(\text{C-H})$ 2942, 2870; $\nu(\text{CN})$ 2147, 2119.

Hay que señalar que se ha logrado cristalizar este complejo siguiendo el método de difusión lenta en gel de sílice (1%) en un tubo de forma "U". Se utilizan disoluciones acuosas de los reactivos para llenar los extremos a y b del tubo. Después varios días y por difusión lenta se obtuvieron unos cristales apropiados para difracción de rayos-X de color marrón (figura 4.2).

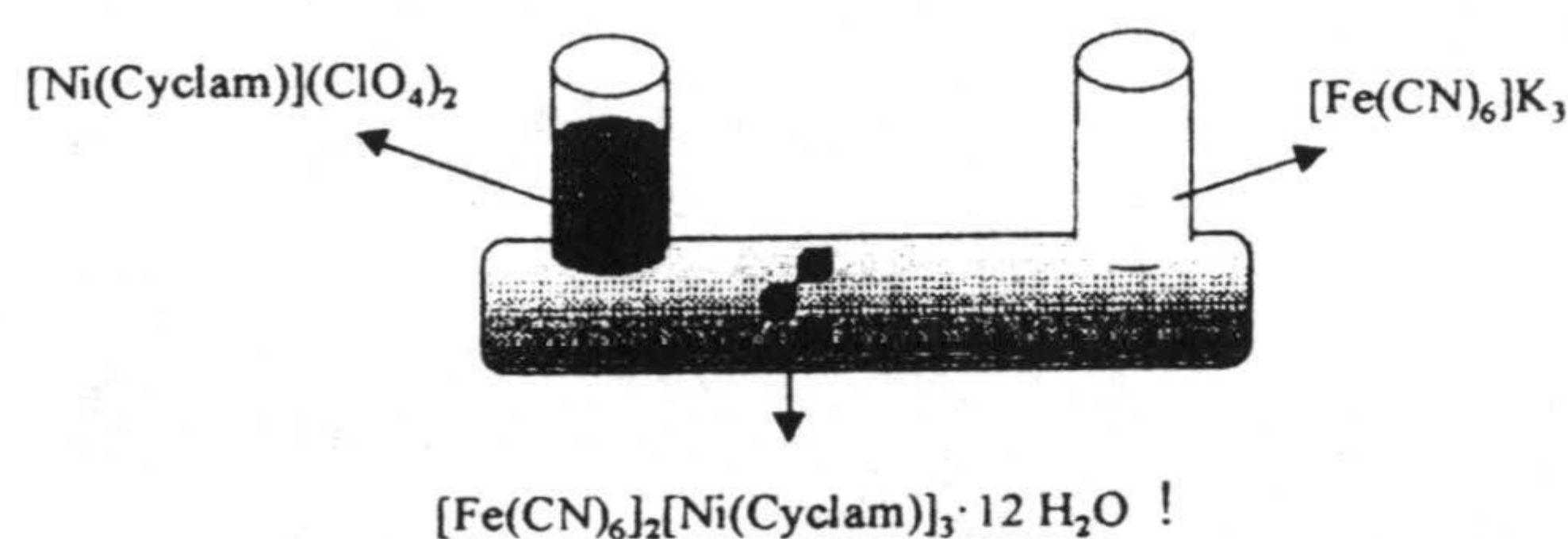


Figura 4.2. Método de cristalización.

$\{[\text{Ni}(\text{CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5).

Sobre una disolución de $\text{Ni}(\text{CTH})(\text{ClO}_4)_2$ [5] (0.1 g, 0.21 mmol) en 20 ml de agua, se añadió una disolución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.068 g, 0.21 mmol) en 15 ml de agua, produciéndose inmediatamente la precipitación de un polvo de color marrón claro que se filtró y se lavo con metanol y éter y se seco en aire. Rendimiento 85 %. Análisis elemental (%). Experimental: C, 38.43; H, 7.22; N, 18.58. Calculado para $\text{C}_{60}\text{H}_{129}\text{N}_{24}\text{O}_{24}\text{Fe}_2\text{Ni}_3$: C, 38.77; H, 6.94; N, 18.09. IR ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): $\nu(\text{N-H})$ 3266; $\nu(\text{C-H})$ 2970, 2881; $\nu(\text{CN})$ 2143. 2115. Se obtuvieron cristales para difracción rayos-X siguiendo el método de cristalización por difusión lenta en gel de agarosa en tubo en U, ya comentado.

$\{[Zn(cyclam)Fe(CN)_6Zn(cylam)][Zn(cyclam)Fe(CN)_6] \cdot 22H_2O \cdot EtOH\}_n$ (6).

A una disolución del ligando cyclam (0.097 g, 0.48 mmol) en 15 ml de etanol se le añade $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.14 g, 0.48 mmol) disuelto en 10 ml de etanol. A la disolución resultante se le añadió una disolución acuosa del $K_3[Fe(CN)_6]$ (0.1 g, 0.3 mmol), produciéndose inmediatamente la precipitación de un polvo de color amarillo que se filtró. Del agua del filtrado se obtuvieron una agujas cristalinas amarillas apropiadas para difracción de rayos-X. Rendimiento 85 %. Análisis elemental (%). Experimental: C, 35.79; H, 6.78; N, 23.12. Calculado para $C_{44}H_{102}N_{24}O_{13}Zn_3Fe_2$: C, 35.63; H, 6.88; N, 22.67. IR (KBr, cm^{-1}). $\nu(CN)$ 2123, 2110; $\nu(N-H)$ 3271, 3234; $\nu(C-H)$ 2933, 2883, 2862.

4.2. Resultados y Discusión.

4.2.1. $\{K[Cu(cyclam)Fe(CN)_6]\}_n \cdot 4H_2O$ (1).

La reacción entre los bloques precursores $[Cu(cyclam)]^{2+}$ y $K_3[Fe(CN)_6]_2$ en disolución acuosa condujo a la obtención del compuesto de fórmula $\{K[Cu(cyclam)Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O\}_n$ (1). El espectro infrarrojo del compuesto muestra claramente la presencia de ambas unidades precursoras en el compuesto. Así, se observan bandas a 2119 y 2105 cm^{-1} asignables a las vibraciones de tensión (CN) de grupos cianuro puente y terminales [6], respectivamente, así como bandas $\nu(N-H)$ (3370 y 3244 cm^{-1}) y $\nu(C-H)$ (2942 y 2870) del ligando cyclam.

Estructura cristalina.

La estructura consiste en cadenas de unidades $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y $[Cu(cyclam)]^{2+}$ alternadas, iones K^+ y moléculas de agua de cristalización. Una vista en perspectiva de una de las cadenas se recoge en la figura 4.3,

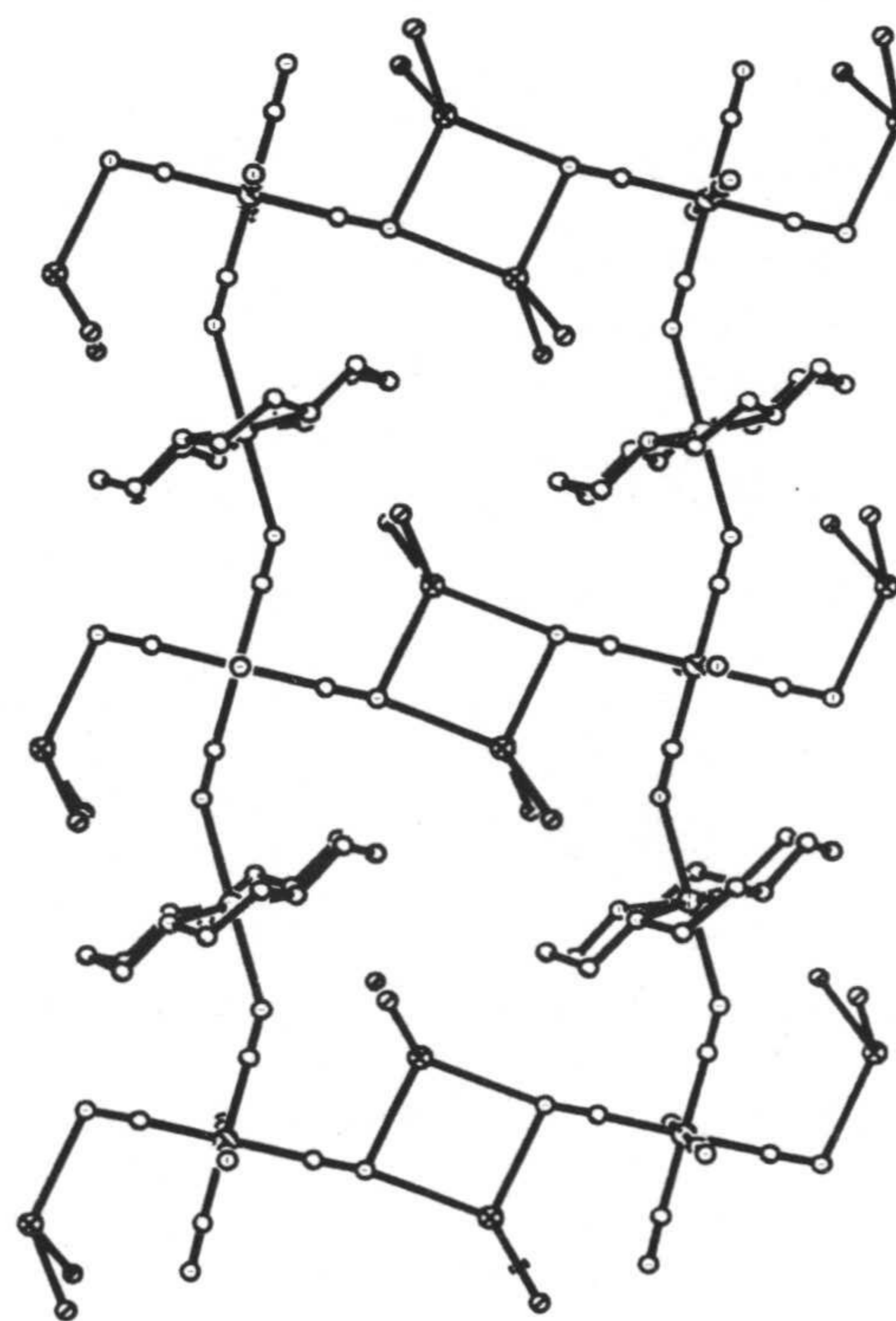


Figura 4.3. Estructura del complejo 1.

mientras que en la tabla 4.1 se dan las distancias y ángulos de enlace más significativos del compuesto. En la cadena dos grupos CN⁻ de cada unidad [Fe(CN)₆]³⁻ hacen de puente entre los iones Fe(III) y Cu(II) con una distancia Fe...Cu de 6.69 Å. Tanto los iones Fe(III) como Cu(II) se encuentran localizados en los elementos de simetría 2/m. El ángulo de enlace Fe-C(1)-N(1) para el ligando puente es 178.20(10)°, mientras que el ángulo Cu-N(1)-C(1) presenta un valor de 151.4(9)°, indicando que las cadenas no se desvían mucho de la linealidad. Los grupos cianuros terminales son unos lineales y otros prácticamente lineales con ángulos N(2)-C(2)-Fe de 177.8(7)°.

Cu-N1	2.492(9)	Cu-N4	2.012(6)
Fe-C2	1.933(8)	Fe-C3	1.895(9)
O-K	2.782(9)	Fe-C1	1.952(9)
N1-C1	1.124(12)	K-N2	2.829(12)
C2-N2	1.151(8)	N4 ⁱⁱ -Cu-N4	86.2(4)
N4 ⁱ -Cu-N4	93.8(4)	N4 ⁱⁱⁱ -Cu-N4	180.0
N4 ⁱⁱ -Cu-N1	91.4(2)	N4-Cu-N1	88.6(2)
N4 ⁱⁱ -Cu-N1 ⁱⁱⁱ	88.6(2)	N4-Cu-N1 ⁱⁱⁱ	91.4(2)
N1-Cu-N1 ⁱⁱⁱ	180.0	C2-Fe-C2 ^{iv}	180.000(3)
C2-Fe-C3 ^{iv}	90.000(2)	C3 ^{iv} -Fe-C1 ^{iv}	90.000(2)
C2-Fe-C3	90.000(3)	C2-Fe-C1	89.5(4)
C3 ^{iv} -Fe-C3	180.000(2)	C2 ^{iv} -Fe-C1	90.5(4)
C3 ^{iv} -Fe-C1	90.000(7)	C1 ^{iv} -Fe-C1	180.000(1)
C3-Fe-C1	90.0	N3-C3-Fe	180.000(4)
N2-C2-Fe	177.8(7)	O-K-N2	112.7(3)
O-K-O ⁱ	102.8(4)	C1-N1-Cu	151.4(9)
O ⁱ -K-N2	112.7(3)	i = x, -y+1, z; ii= -x, y, -z+1	
iii= -x, -y+1, -z+1; iv= -x+1, -y+1, -z+2			

El ion Fe(III) en la unidad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ presenta una geometría octaédrica, pues todos los ángulos de enlace C-Fe-C *trans* son iguales a 180° , mientras que los ángulos C-Fe-C *cis* son de 90° , a excepción los ángulos C(2)-Fe-C(1) que son de $89.5(4)^\circ$ y $90.5(4)^\circ$. Sí se aprecian mayores diferencias en las distancias de enlace, con valores de $1.895(9)$ y $1.933(8)$ Å para los grupos cianuro terminales y $1.952(9)$ Å para los grupos cianuros puente. Debido al efecto Jahn-Teller para Cu(II), el poliedro de coordinación CuN_6 presenta una geometría octaédrica distorsionada axialmente. En las posiciones axiales se sitúan los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente a una distancia de $2.492(9)$ Å, mientras que las posiciones ecuatoriales se encuentran ocupadas por átomos de nitrógeno del ligando cyclam a una distancia de $2.012(2)$ Å. Los ángulos de enlace N-Cu-N *cis* se encuentran muy próximos a 90° mientras los *trans* son de 180° .

Las cadenas se encuentran unidas en el cristal a través de las interacciones K-N(2) (de un grupo cianuro terminal) y K-O (de las moléculas de agua), con distancias de $2.83(1)$ y $2.782(9)$ Å, respectivamente, las cuales están de acuerdo con las encontradas en bibliografía para estos tipos de interacciones [7,8].

Propiedades magnéticas.

La dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ en el intervalo 2-300 K se recoge en la figura 4.4. A 300 K el producto $\chi_M T$ tiene un valor de $1.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, que es mucho más alto que el esperado para dos electrones aislados ($0.75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para $g_{\text{Cu}} = 2.00$ y $g_{\text{Fe}} = 2.00$). Esto se debe probablemente a la contribución orbital del Fe(III) de bajo espín. A partir de 300

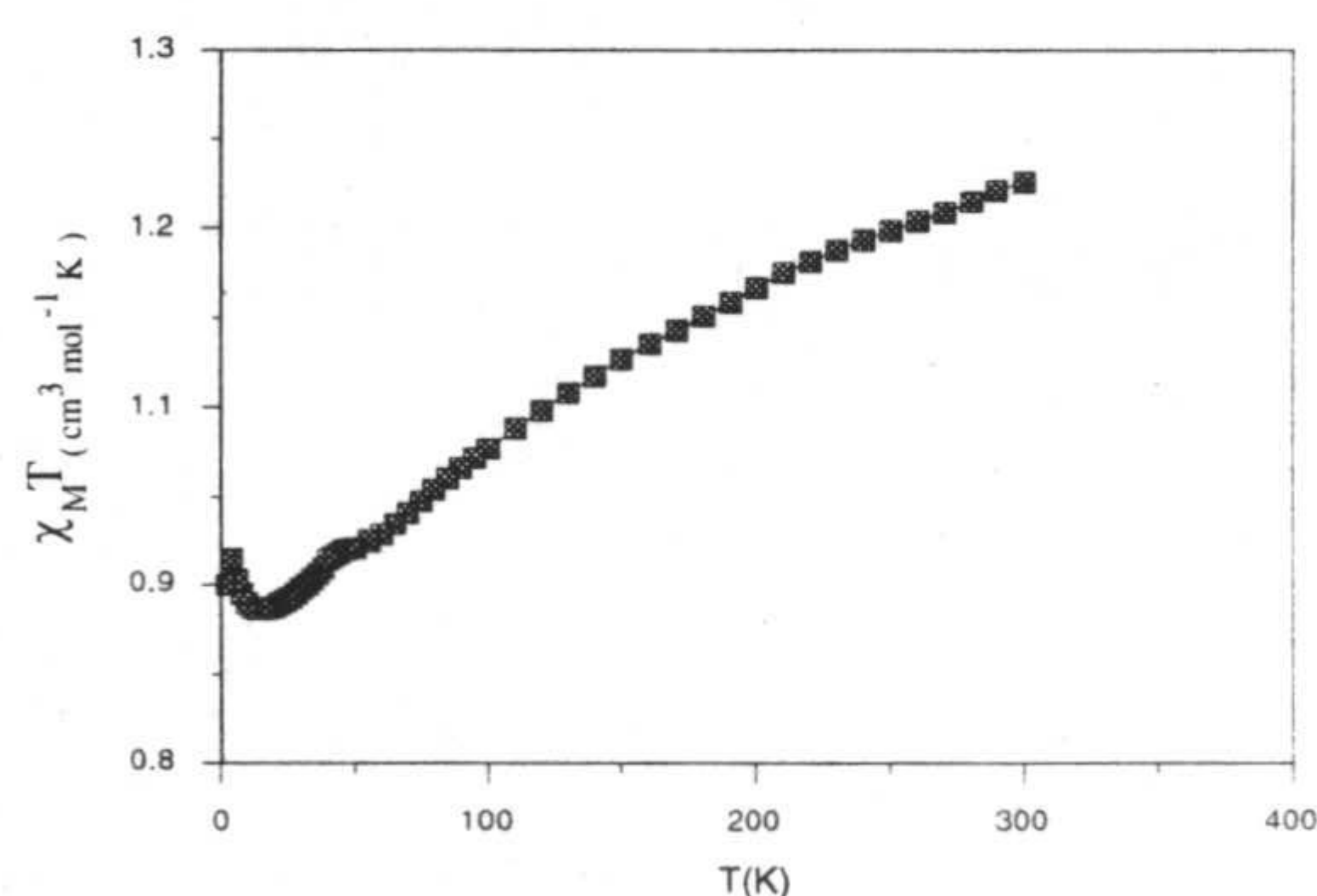


Figura 4.4. Datos magnéticos de 1.

K, $\chi_M T$ disminuye con la temperatura hasta alcanzar un valor mínimo de $0.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 14 K; variación que está de acuerdo con lo esperado para un término fundamental ${}^2T_{2g}$ con acoplamiento spin-órbita de un Fe(III) de bajo espín en geometría octaédrica. Al disminuir más la temperatura $\chi_M T$ aumenta, alcanza un máximo a 4 K con un valor de 0.94

$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, y posteriormente, disminuye hasta $0.92 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ a 2 K. Este comportamiento está de acuerdo con la existencia de una débil interacción ferromagnética entre los átomos de Cu(II) y Fe(III) en la cadena y con una interacción antiferromagnética entre las cadenas. La interacción ferromagnética intracadena se justifica en base a la ortogonalidad entre los orbitales t_{2g} del Fe(III), con una configuración $(t_{2g})^5$ en simetría O_h , y el orbital b_{1g} del Cu(II) con simetría D_{4h} (figura 4.5). Interacciones análogas en signo y magnitud se han observado para otros compuestos heterometálicos Cu(II)-Fe(III) con ligandos puente cianuro [9].

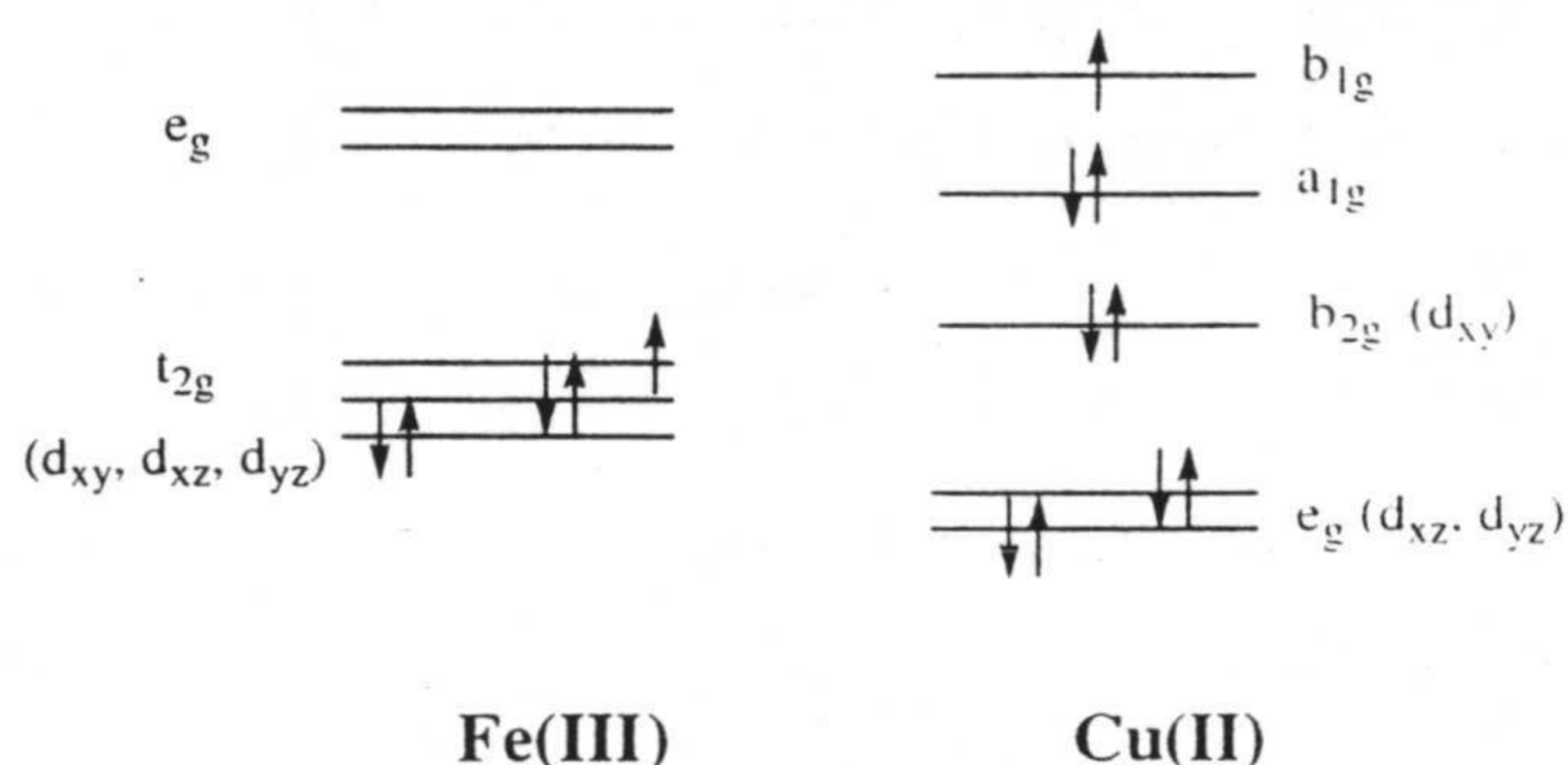


Figura 4.5.

Hay que señalar que a pesar de la relativa larga distancia entre el nitrógeno del cianuro puente y el ión Cu(II), como consecuencia del efecto Jahn-Teller del Cu(II), existe una significativa interacción de canje, interacción que es del mismo orden que la encontrada en otros compuestos Fe(III)-Cu(II) (5.034 \AA , 5.011 \AA) en los que dicha distancia es mucho menor [9].

El espectro Mössbauer a 293 K (figura 4.6) presenta un doblete con parámetros I.S.= -0.244 mms^{-1} y Q.S.= 0.630 mms^{-1} , que es típico de especies que contienen unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de un solo tipo estructural. Hay que señalar que se han obtenido valores análogos para otros compuestos que contienen grupos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ puente [6b,10]. El alto valor de Q.S. refleja la asimetría alrededor de los iones de Fe(III) de bajo espín, con una configuración t_{2g}^5 .

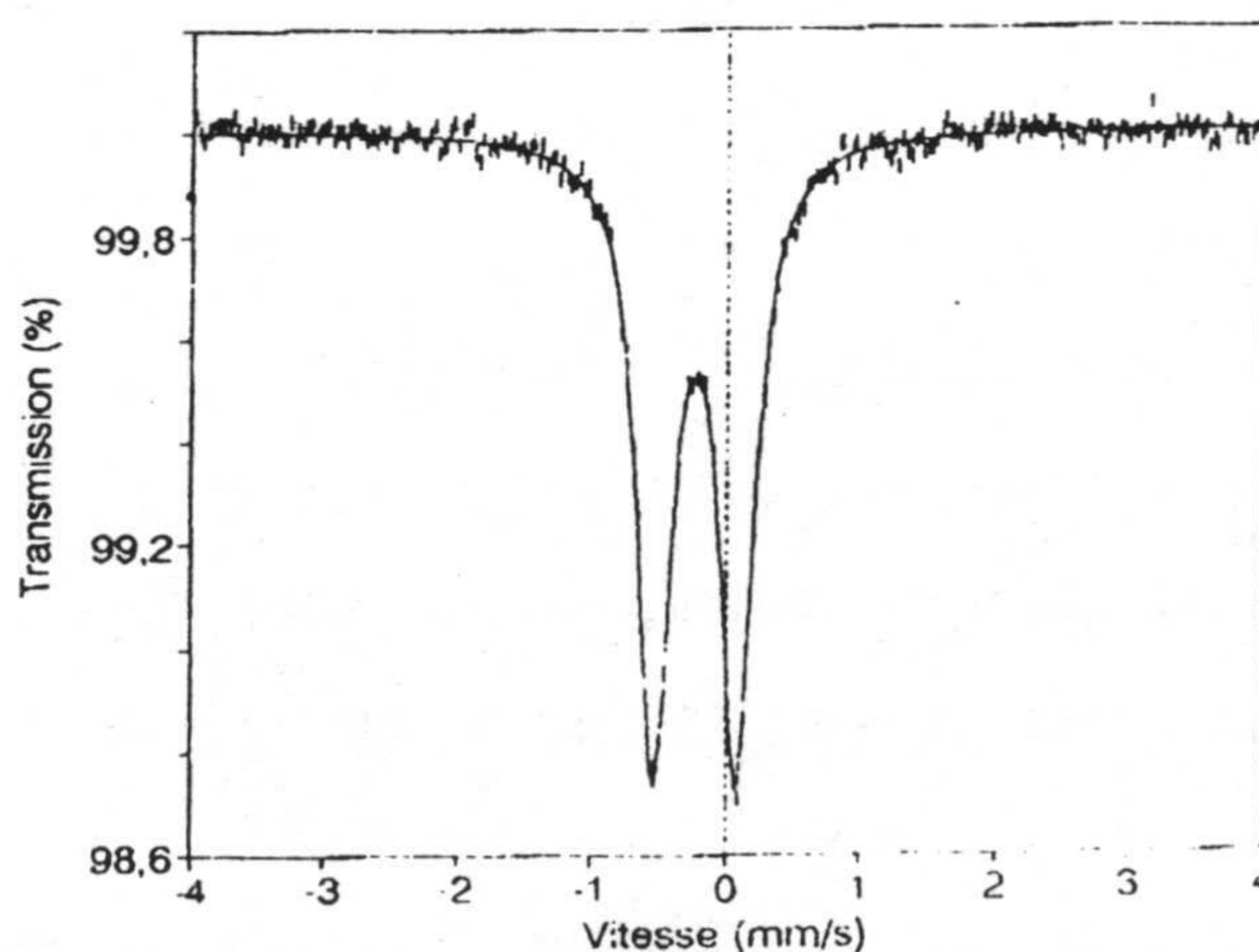


Figura 4.6. Espectro Mössbauer de 1.

4.2.2. $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2).

La reacción entre $[\text{Cu}(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ y $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dió lugar a la precipitación inmediata de un compuesto de color verdoso. De la disolución verde obtenida del filtrado, después de varios días de reposo a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales negros del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) con un rendimiento muy bajo. El espectro infrarrojo muestra bandas de vibración de tensión CN a 2116 y 2077 cm^{-1} . La primera ha sufrido un importante desplazamiento hipsocrómico con respecto a su posición en el ferrocianuro potásico (2042 cm^{-1}), lo cual está de acuerdo con la presencia de grupos cianuro puente, mientras que la segunda corresponde a grupos cianuro terminales. La presencia de los ligandos L^1 y L^2 se pone de manifiesto por las bandas debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH}=\text{N})$ de la condensación a 1648 cm^{-1} , las bandas debidas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{CH})$ de los grupos metileno a 2894-3160 cm^{-1} y las bandas debidas a las vibraciones de esqueleto del anillo piridina a 1603, 1481 y 1448 cm^{-1} . Dos aspectos hay que destacar de este compuesto. En primer lugar, la coexistencia del ligando de partida L^2 pseudomacrocíclico tetradentado y del ligando L^1 tridentado de monocondensación. Parece ser que durante el transcurso de la reacción se ha producido la hidrólisis parcial del ligando L^2 . En segundo lugar, se produce la reducción de Fe(III) a Fe(II). Aunque por el momento no se conoce el origen de esta reducción, hay que resaltar que procesos de reducción análogos se han observado en la formación de otros complejos de Fe(II)-Cu(II) con grupos cianuro puente, a partir de complejos precursores de Cu(II) y $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Este es el caso del complejo heptanuclear $[\text{Fe}\{(\text{CN})\text{Cu}(\text{tpa})\}_6][\text{ClO}_4]_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (tpa= tris(2-piridilmetil)amine). Hay que señalar que la reacción en medio acuoso del ferricianuro con una mezcla (1:1) de los complejos $[\text{Cu}(\text{L}^1)](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Cu}(\text{L}^2)](\text{ClO}_4)_2$, da lugar al mismo compuesto $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) con un rendimiento similar al del procedimiento anterior.

Estructura cristalina.

La estructura del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) consiste en unidades $[\text{Cu}(\text{L}^1)]^{2+}$ unidas de forma alternada por unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y

[Cu(L²)Fe(CN)₆Cu(L²)] a través de grupos puente cianuro, dos por cada una de estas unidades, para dar lugar a cadenas en zig-zag paralelas al eje cristalográfico “c”. En la tabla 4.2 se dan las distancias y ángulos de enlace más significativos para este compuesto, mientras que en la figura 4.7 se recoge una vista en perspectiva de la cadena junto al sistema de numeración empleado.

Fe(1)-C(1)	1.892(8)	Fe(1)-C(3)	1.925(9)	Fe(1)-C(2)	1.925(8)
Fe(2)-C(5)	1.893(7)	Fe(2)-C(6)	1.913(8)	Fe(2)-C(4)	1.904(8)
Cu(1)-N(4)	1.975(7)	Cu(1)-N(9)	2.007(7)	Cu(1)-N(7)	2.011(7)
Cu(1)-N(8)	2.041(6)	Cu(1)-N(1)	2.162(6)	Cu(2)-N(12)	1.981(6)
Cu(2)-N(11)	2.015(6)	Cu(2)-N(10)	2.021(6)	Cu(2)-N(13)	2.110(6)
Cu(2)-N(5)	2.127(6)	C(1) ⁱ -Fe(1)-C(1)	180.0	C(1) ⁱ -Fe(1)-C(2)	89.1(3)
C(1)-Fe(1)-C(2)	90.9(3)	N(11)-Cu(2)-N(5)	108.6(2)	C(1)-Fe(1)-C(2) ⁱ	89.1(3)
C(2)-Fe(1)-C(2) ⁱ	180.00(2)	C(1) ⁱ -Fe(1)-C(3)	91.5(3)	C(1)-Fe(1)-C(3)	88.5(3)
C(2)-Fe(1)-C(3)	89.3(3)	C(2) ⁱ -Fe(1)-C(3)	90.7(3)	C(1) ⁱ -Fe(1)-C(3) ⁱ	88.5(3)
C(1)-Fe(1)-C(3) ⁱ	91.5(3)	C(2)-Fe(1)-C(3) ⁱ	90.7(3)	N(13)-Cu(2)-N(5)	94.6(2)
C(3)-Fe(1)-C(3) ⁱ	180.0	C(5)-Fe(2)-C(5) ⁱⁱ	180.0	C(5)-Fe(2)-C(4)	90.4(3)
C(5) ⁱⁱ -Fe(2)-C(4)	89.6(3)	C(5)-Fe(2)-C(6) ⁱⁱ	88.6(3)	C(5)-Fe(2)-C(6)	91.4(3)
C(4)-Fe(2)-C(4) ⁱⁱ	180.0	C(4)-Fe(2)-C(6) ⁱⁱ	90.6(3)	C(4) ⁱⁱ -Fe(2)-C(6)	90.6(3)
C(5) ⁱⁱ -Fe(2)-C(6)	88.6(3)	C(4)-Fe(2)-C(6)	89.4(3)	N(4)-Cu(1)-N(7)	92.9(3)
C(6) ⁱⁱ -Fe(2)-C(6)	180.0	N(4)-Cu(1)-N(9)	90.6(3)	N(9)-Cu(1)-N(8)	94.1(3)
N(9)-Cu(1)-N(7)	173.9(3)	N(4)-Cu(1)-N(8)	151.8(3)	N(9)-Cu(1)-N(1)	92.3(3)
N(7)-Cu(1)-N(8)	80.5(3)	N(4)-Cu(1)-N(1)	109.8(2)	N(12)-Cu(2)-N(11)	92.0(2)
N(7)-Cu(1)-N(1)	91.2(3)	N(8)-Cu(1)-N(1)	97.8(3)	N(12)-Cu(2)-N(13)	81.1(2)
N(12)-Cu(2)-N(10)	167.3(2)	N(11)-Cu(2)-N(10)	80.8(2)	N(12)-Cu(2)-N(5)	93.8(2)
N(11)-Cu(2)-N(13)	156.3(2)	N(10)-Cu(2)-N(13)	101.3(2)	N(10)-Cu(2)-N(5)	98.4(2)
i = -x+1,-y,-z+1 ii = -x,-y,-z iii = -x+1,-y+1,-z					

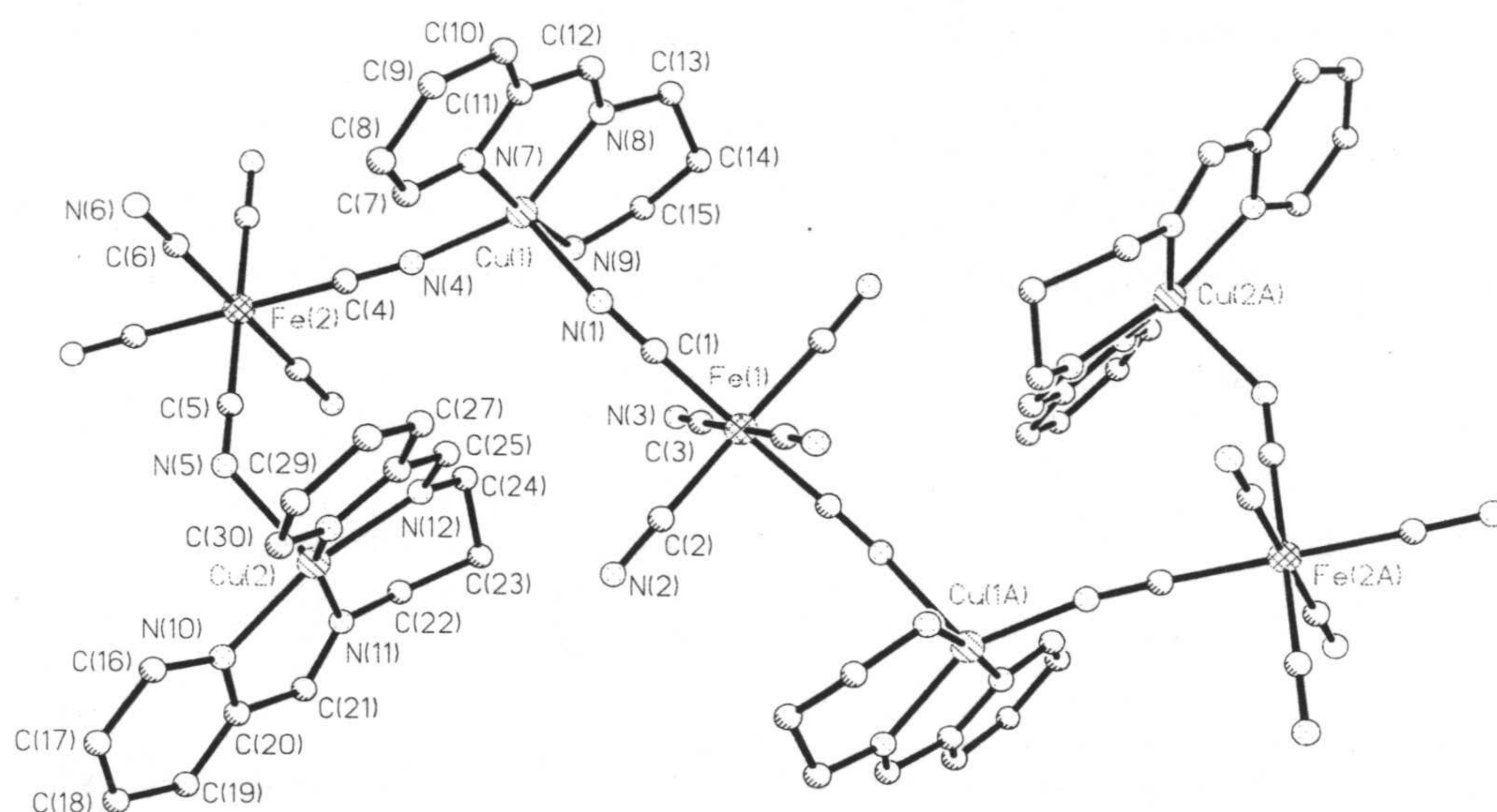


Figura 4.7. Estructura del complejo 2.

En la unidad $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^2)]$ dos grupos cianuro en posición *trans* hacen de puente entre el ión Fe(II) y los átomos de Cu(II) de los fragmentos $[\text{Cu}(\text{L}^2)]^{2+}$. Los átomos Cu(1) y Cu(2) se encuentran pentacoordinados con geometrías intermedias entre piramidal cuadrada y bipirámide trigonal. Los valores del parámetro τ , 0.37 y 0.18 para Cu(1) y Cu(2), respectivamente, indican que el poliedro de coordinación CuN_5 está más cercano a la geometría piramidal de base cuadrada, encontrándose menos distorsionado el cromóforo correspondiente al Cu(2). En el poliedro $\text{Cu}(1)\text{N}_5$, las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los átomos de nitrógeno del ligando tridentado N(7), N(8), N(9) y por el átomo de nitrógeno N(4) del grupo cianuro puente unido al átomo Fe(2), con distancias en el intervalo 1.975-2.041 Å, mientras que en posición axial, a una distancia mayor de 2.162(6) Å, se coloca el átomo de N(1) perteneciente al grupo cianuro puente del átomo Fe(1). En el entorno de coordinación piramidal cuadrado del Cu(2), las cuatro posiciones ecuatoriales, con distancias Cu-N en el intervalo 1.981-2.140 Å, se encuentran ocupadas por los átomos de nitrógeno del ligando tetradentado, mientras que en posición axial se sitúa el átomo de nitrógeno N(5) del grupo cianuro puente unido a Fe(2), a una distancia de 2.127(6) Å. En ambos poliedros, como era de esperar, el átomo de Cu se encuentra

desplazado del plano basal hacia el átomo en posición axial 0.275 y -0.310 Å, para el Cu(1) y Cu(2), respectivamente. Los átomos de Fe se encuentran situados en centros de simetría. El átomo de hierro Fe(1) presenta una geometría octaédrica muy poco distorsionada axialmente por compresión con simetría D_{4h} . Los átomos de C en posición ecuatorial se encuentran a una distancia de 1.925 Å, mientras que los átomos de C de los grupos cianuro puente en posición axial se encuentran a 1.892 Å. Los ángulos de enlace C-Fe-C (*cis*) son muy próximos a 90° y mientras que los *trans* son 180°, como era de esperar si el átomo de Fe se encuentra en un centro de simetría. Las distancias Fe-C se encuentran en el intervalo observado para otros complejos que contienen aniones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [10,11]. Los ángulos Fe(1)-C-N se desvían muy poco de la linealidad con valores en el intervalo 177.1(6)-179.1(7)°. Sin embargo, los ángulos Cu(1)-N(1)-C(1) si se desvían significativamente de la linealidad (140.8(6)) probablemente como consecuencia de las interacciones estéricas entre los ligandos L^1 y L^2 unidos a iones Cu(II) vecinos. El entorno del Fe(2) es también octaédrico mínimamente distorsionado, con simetría D_{3h} , y distancias de enlace Fe-C en el intervalo 1.893(7)-1.913(8) Å. Como en el caso del Fe(1), en el Fe(2) los ángulos C-Fe-C (*cis*) se encuentran muy cercanos a 90° mientras que los *trans*, son iguales a 180°, al encontrarse también el Fe(2) en un centro de simetría. Los ángulos Fe-C-N se desvían poco de la linealidad (178.2(7), 179.5(8)°) mostrando una menor desviación, al igual que para el Fe(1), los grupos cianuro terminales. Por el contrario como era de esperar, los ángulos C(4)-N(4)-Cu(1) y C(5)-N(5)-Cu(2) se encuentran bastante desviados de la linealidad con valores de 169.0(6) y 136.4(6)°, respectivamente. Las distancias intracadena Cu(1)-Fe(1), Cu(1)-Fe(2) y Fe(2)-Cu(2) son 4.899, 5.023 y 4.811 Å, respectivamente. En el cristal las cadenas y las moléculas de agua se encuentran unidos por un complicado entramado de enlaces de hidrógeno.

Propiedades magnéticas.

El producto $\chi_M T$ por unidad Fe_2Cu_2 a temperatura ambiente es $0.875 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, que está de acuerdo con lo esperado para dos átomos de Cu(II) independientes y para los átomos de Fe(II) en unidades diamagnéticas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Al bajar la temperatura el producto

$\chi_M T$ prácticamente se mantiene constante (figura 4.8).

Estos resultados demuestran que la interacción entre los átomos de Cu(II) a través de las unidades diamagnéticas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ es prácticamente despreciable. Hay que señalar que un resultado similar se ha observado en el compuesto heptanuclear

$[\text{Fe}\{(\text{CN})\text{Cu}(\text{tpa})\}_6][\text{ClO}_4]_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10], en el

que también las unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hacen de puente entre los iones Cu(II). Estos resultados contrastan con los obtenidos recientemente por Ohba y *col.* para los compuestos $[\text{Ni}(\text{L})_2]_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{X}_2$ (L= etilendiamina y 1,3-propanodiamina), los cuales presentan una débil interacción ferromagnética entre los Ni(II) a través las unidades diamagnéticas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

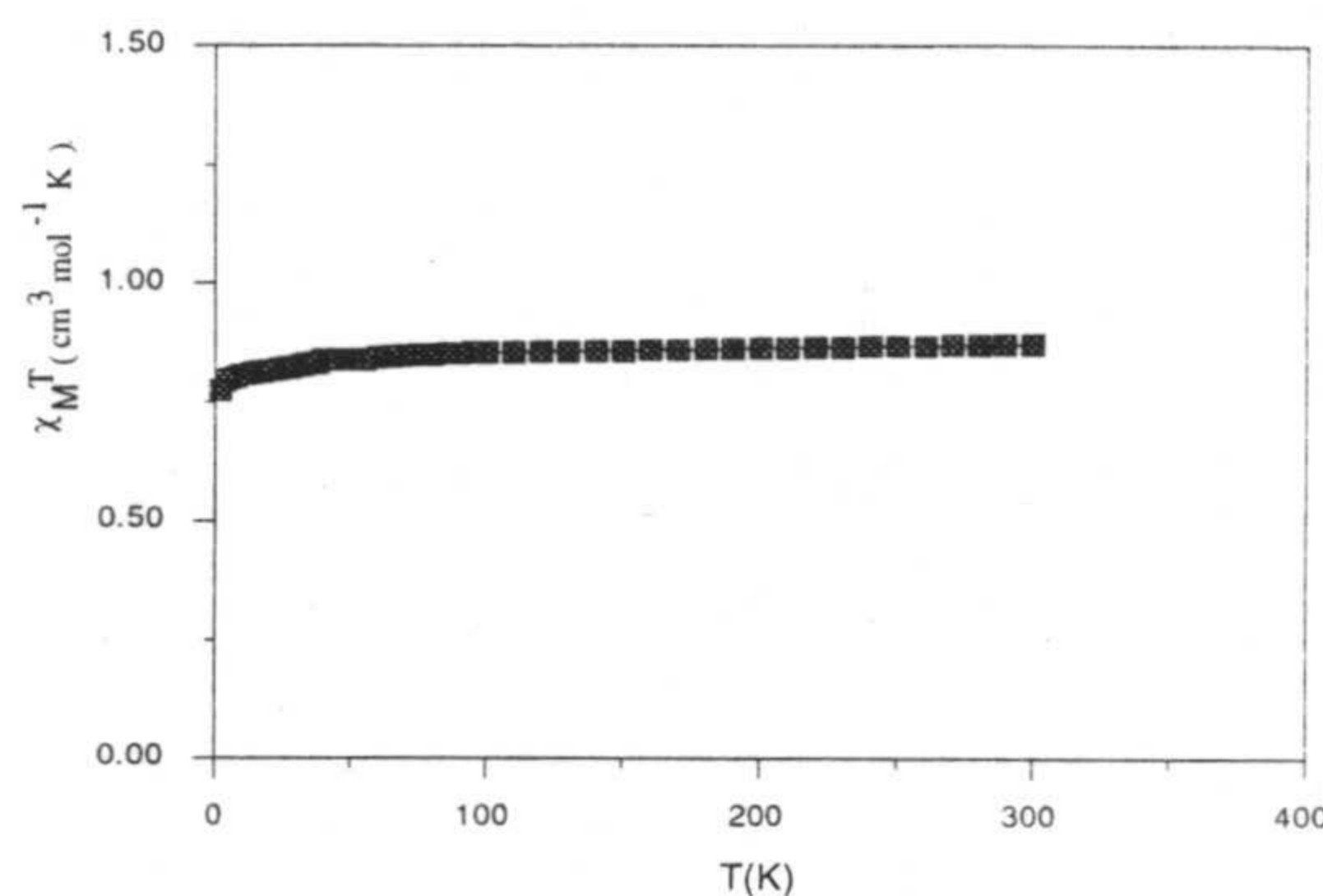


Figura 4.8. $\chi_M T$ vs. T para el compuesto 2.

4.2.3. $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3) y $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) ($x=12$ y 22.5).

Cuando se utilizan $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como complejos precursores se obtienen dos complejos diferentes con grupos cianuro puente, dependiendo de la relación estequiométrica de los reactivos. Así, cuando se añade gota a gota una disolución acuosa de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sobre una disolución acuosa de $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ se obtiene un precipitado marrón que corresponde al compuesto de fórmula $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$. Hay que señalar que el precipitado se disuelve cuando se añade un gran exceso de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (10:1 en relación molar), dando lugar a una disolución de color marrón oscuro a partir de la cual, al cabo de una semana, se obtienen cristales prismáticos, del mismo color, correspondientes al compuesto $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$. Así, el gran exceso de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ provoca la sustitución de Ni(II) por Fe(III) en el catión $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$. En consecuencia, al complejo $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ también se puede obtener a partir de cyclam y $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Por difusión lenta de dos disoluciones acuosas de los reactivos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ en un tubo de forma U que contiene gel de sílice, se obtuvieron cristales marrones oscuros que resultaron apropiados para su estudio por difracción de rayos-X. Una cuidadosa observación de estos cristales reveló que en el gel hay dos tipos de cristales, que responden a las fórmulas $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$, igual al polvo, y $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}\}_n$.

[Fe(cyclam)][Fe(CN)₆] \cdot 6H₂O (3):

Los espectros IR de **3** y **4** muestran la presencia de bandas debidas a grupos ciano puentes (2151 cm^{-1} y 2147 cm^{-1} , respectivamente) y terminales (2125 cm^{-1} y 2119 cm^{-1} , respectivamente), bandas $\nu(\text{N-H})$ (3100, 3349 y 3272 cm^{-1} , respectivamente) y $\nu(\text{CH})$ (2888, 2925 y 2942, 2870 cm^{-1} , respectivamente) debidas al ligando cyclam y bandas $\nu(\text{OH})$ de las moléculas de H_2O (3583, 3480 y 3588, 3422 cm^{-1} , respectivamente)

Estructura cristalina.

La estructura del compuesto $\{[\text{Fe}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**3**) se determinó por difracción de rayos-X. En la figura 4.9 se da una vista en perspectiva de la estructura mientras que en la tabla 4.3 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos. La estructura consiste en cadenas paralelas al eje cristalográfico a, en las que se alternan unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$, y moléculas de H_2O de cristalización. En las cadenas, dos grupos cianuros de la unidad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ hacen de puente entre los átomos de hierro(III), con una distancia $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ de 5.129(1) Å. Ambos tipos

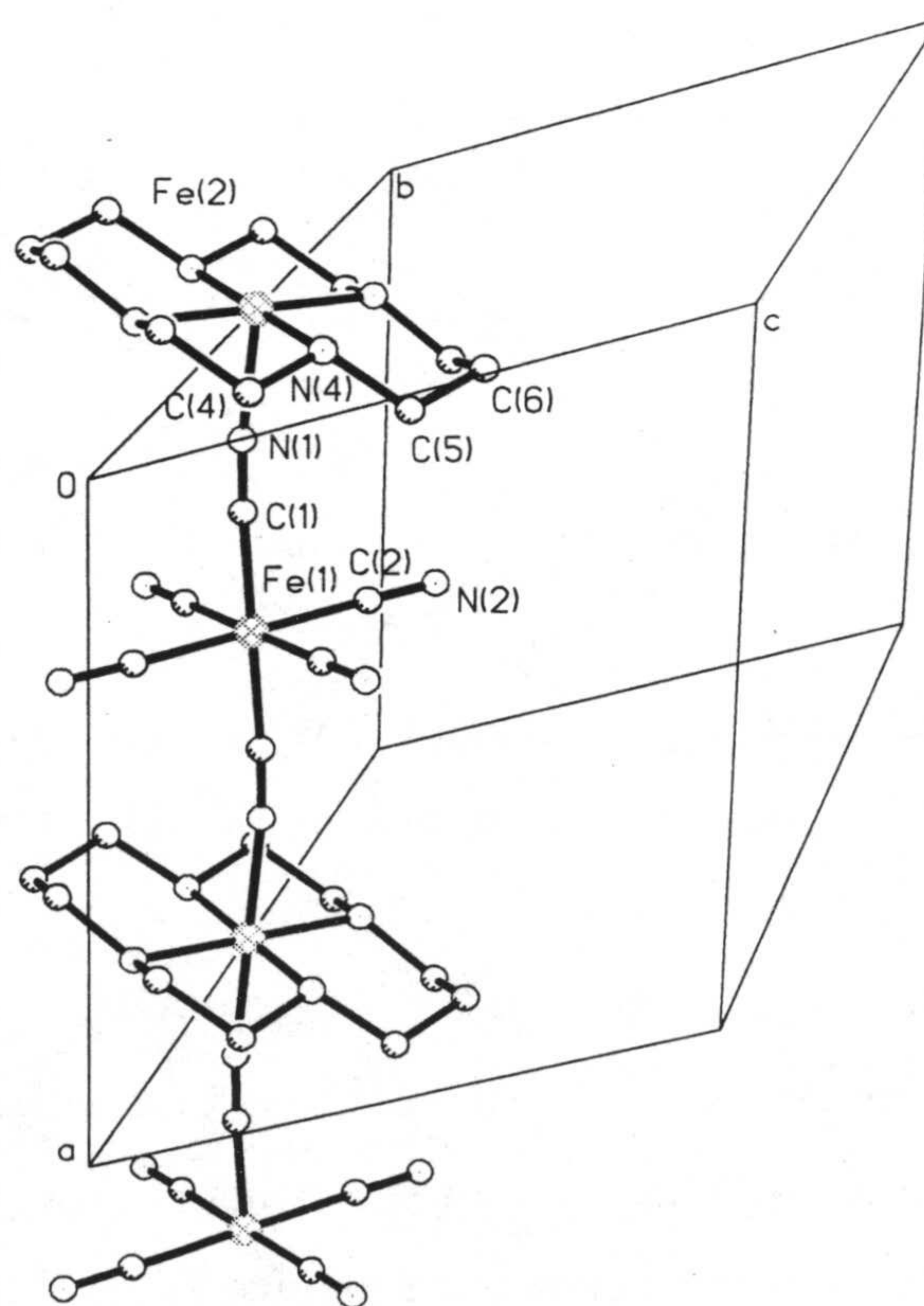


Figura 4.9. Estructura del complejo **3**.

de átomos de hierro se encuentran localizados sobre elementos de simetría de tipo 2/m, mientras que los grupos cianuro puente y el átomo de carbono C(6) del ligando cyclam se encuentran en un plano de simetría.

Tabla 4.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para 3 .			
Fe(1)-C(1) ⁱ	1.925(8)	Fe(2)-N(4) ^{iv}	1.963(5)
Fe-C(1)	1.925(8)	Fe(2)-N(4) ⁱⁱ	1.963(5)
Fe(1)-C(2) ⁱ	1.936(6)	Fe(2)-N(4)	1.963(5)
Fe(1)-C(2)	1.936(6)	Fe(2)-N(4) ^v	1.963(5)
Fe(1)-C(2) ⁱⁱ	1.936(6)	Fe(2)-N(1)	2.069(6)
Fe(1)-C(2) ⁱⁱⁱ	1.936(6)	Fe(2)-N(1) ^v	2.069(6)
C(1) ⁱ -Fe(1)-C(1)	180.0	N(4)-Fe(2)-N(1)	90.5(2)
C(1) ⁱ -Fe-C(2) ⁱ	88.4(2)	N(4) ^{iv} -Fe(2)-N(4)	86.0(3)
C(1)-Fe(1)-C(2) ⁱ	91.6(2)	N(4) ⁱⁱ -Fe(2)-N(4)	94.0(3)
N(4) ^{iv} -Fe(2)-N(1)	89.5(2)	i= -x+1, -y+1, -z; ii= x, -y+1, z	
iii= -x+1, y, -z; iv= -x, y, -z; v= -x, -y+1, -z			

Las cadenas son casi lineales, pues el ángulo de enlace para los grupos cianuro puente es de 175°. Los ángulos Fe-C-N para los grupos cianuro terminales de la unidad [Fe(CN)₆]³⁻ tampoco se desvían significativamente de la linealidad. El átomo de hierro en la unidad [Fe(CN)₆]³⁻ adopta un entorno de coordinación octaédrico muy poco distorsionado, en el que los ángulos *cis* C-Fe-C tienen valores próximos a 90°. Las distancias Fe-C para los grupos terminales y puente son 1.936(6) y 1.925(8) Å, respectivamente. Debido a la coordinación de los grupos cianuro, el átomo de hierro de la unidad [Fe(cyclam)]³⁺ presenta un cromóforo FeN₆ octaédrico distorsionado axialmente. Las posiciones axiales se encuentran ocupadas por los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente con distancias Fe-N de 2.069(6) Å, mientras que en las posiciones ecuatoriales se sitúan los cuatro átomos de nitrógeno del ligando cyclam con distancias Fe-

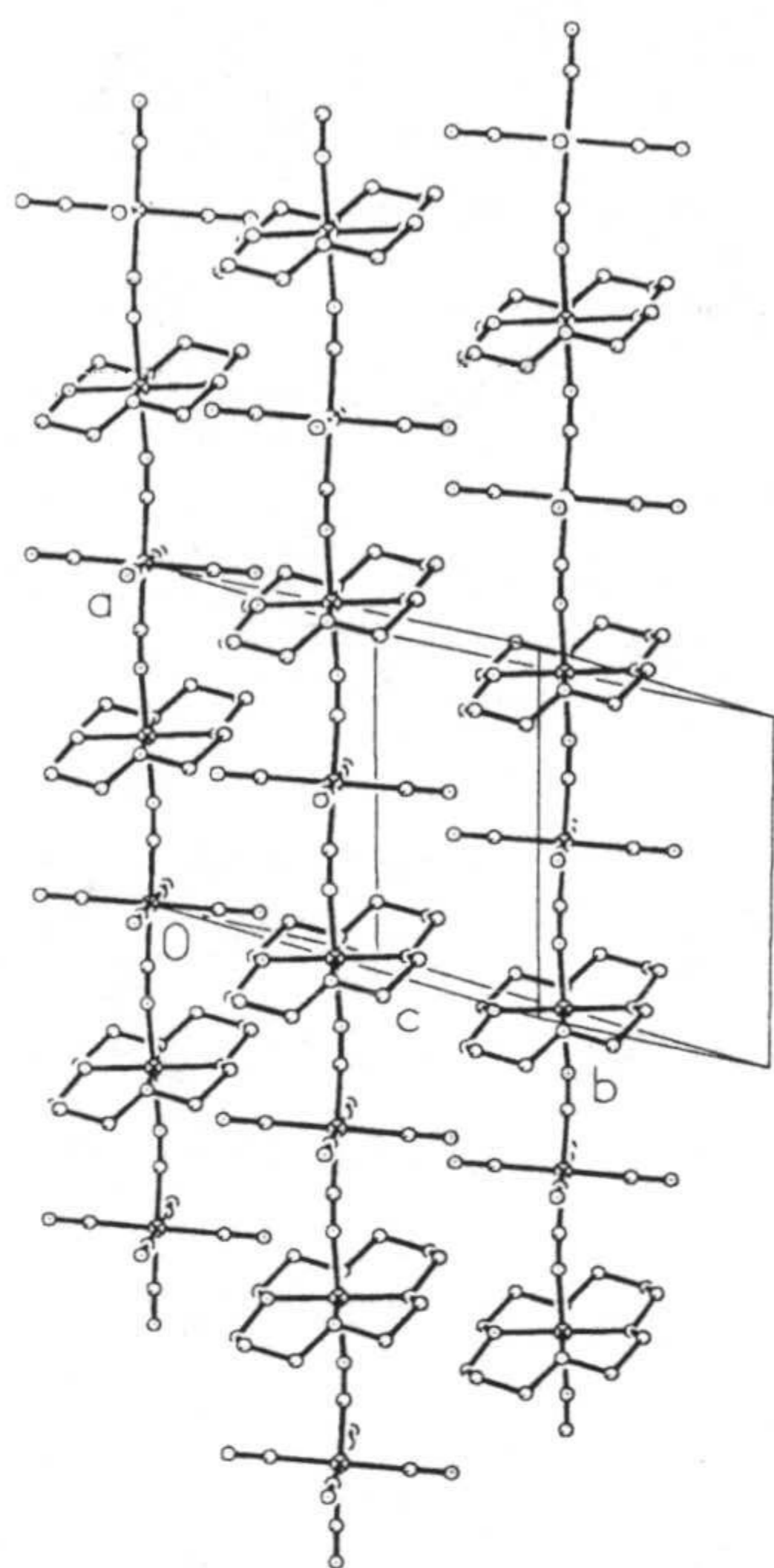


Figura 4.10.

N de 1.963(5) Å. Los planos de coordinación ecuatoriales de Fe(1) y Fe(2) no son paralelos, sino que forman un ángulo diedro de 10.7(1)°. En el cristal (figura 4.10) las cadenas se encuentran unidas por enlaces de hidrógeno que involucran a las moléculas de agua de la red y los átomos de nitrógeno N(2) y N(4) de las unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{3+}$, respectivamente, dando así lugar a una estructura bidimensional en capas.

Las distancias dador-aceptor se encuentran en el intervalo 2.738(8)–2.836(7) Å, mientras que la distancia Fe...Fe más corta entre cadenas es 8.101(1) Å. Hay que resaltar que, entre los compuestos poliméricos de Fe(III), aquéllos en cadena que se encuentran bien caracterizados estructuralmente son escasos, y más escasos lo son aún los que presentan dos centros de hierro diferentes que se

colocan de forma alternada a lo largo de la cadena [12]. El compuesto **3** representa el primer ejemplo de una cadena de hierro(III) que contiene centros de Fe(III) diferentes y alternados a lo largo de la cadena, pero no ligandos puente alternados.

Propiedades magnéticas.

La dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ por unidad de Fe_2 en el intervalo 2–295 K (a 50 G en la zona de bajas temperaturas y 1 T en la de altas) se encuentra en la figura 4.11. El producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente, 1.06 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, es significativamente más grande que el valor esperado para dos iones Fe(III) de bajo espín ($S=1/2$) aislados, 0.75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (asumiendo $g=2.00$), lo cual es probablemente

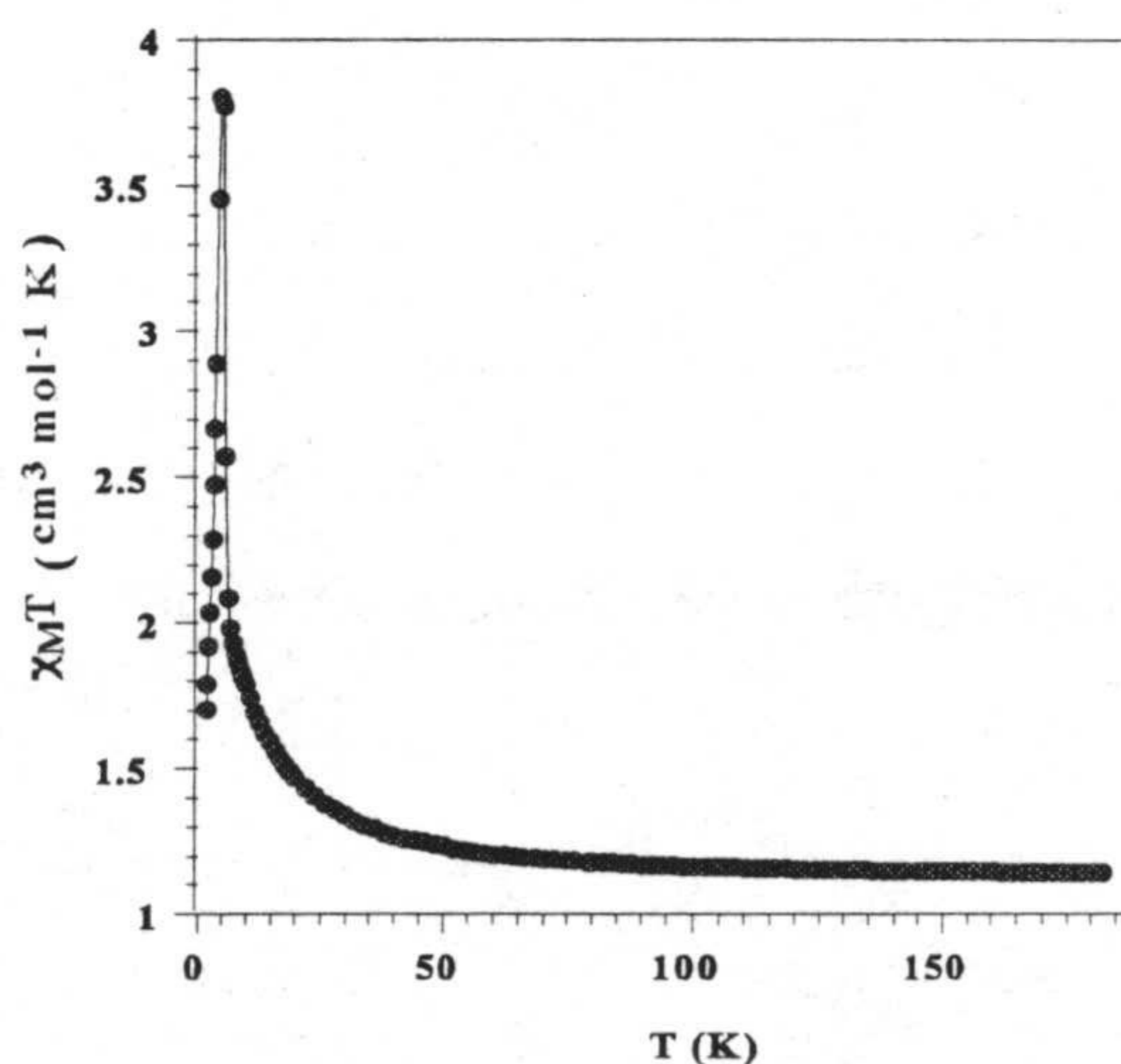


Figura 4.11.

debido a la contribución orbital al momento magnético de los iones Fe(III) de bajo espín. A medida que la temperatura disminuye $\chi_M T$ aumenta continuamente hasta alcanzar un máximo de $3.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ alrededor de 6 K y finalmente disminuye hasta un valor de $1.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K.

Este comportamiento está de acuerdo con una interacción ferromagnética intracadena e interacciones antiferromagnéticas entre cadenas, por lo que finalmente se observa un orden antiferromagnético a 5.5 K. Este se pone de manifiesto en las medidas de susceptibilidad ac en fase (figura 4.12), las cuales muestran un máximo a 5.5 K y en las medidas de magnetización en función de la temperatura (figura 4.13), en las que aparece un máximo alrededor de 5 K que a medida que aumenta el campo, se va ensanchando y desplazándose a temperaturas más bajas, para desaparecer finalmente a campos mayores de 1 T. Por tanto, presenta un comportamiento metamagnético, con un campo crítico de 1 T.

Las curva de magnetización en función del campo a 2 K (figura 4.14) muestra claramente la forma sigmoïdal característica de los sistemas metamagnéticos. Como se puede observar en dicha figura, el compuesto presenta histéresis en la fase ferromagnética, para campos mayores de 1 T. Debido a esta

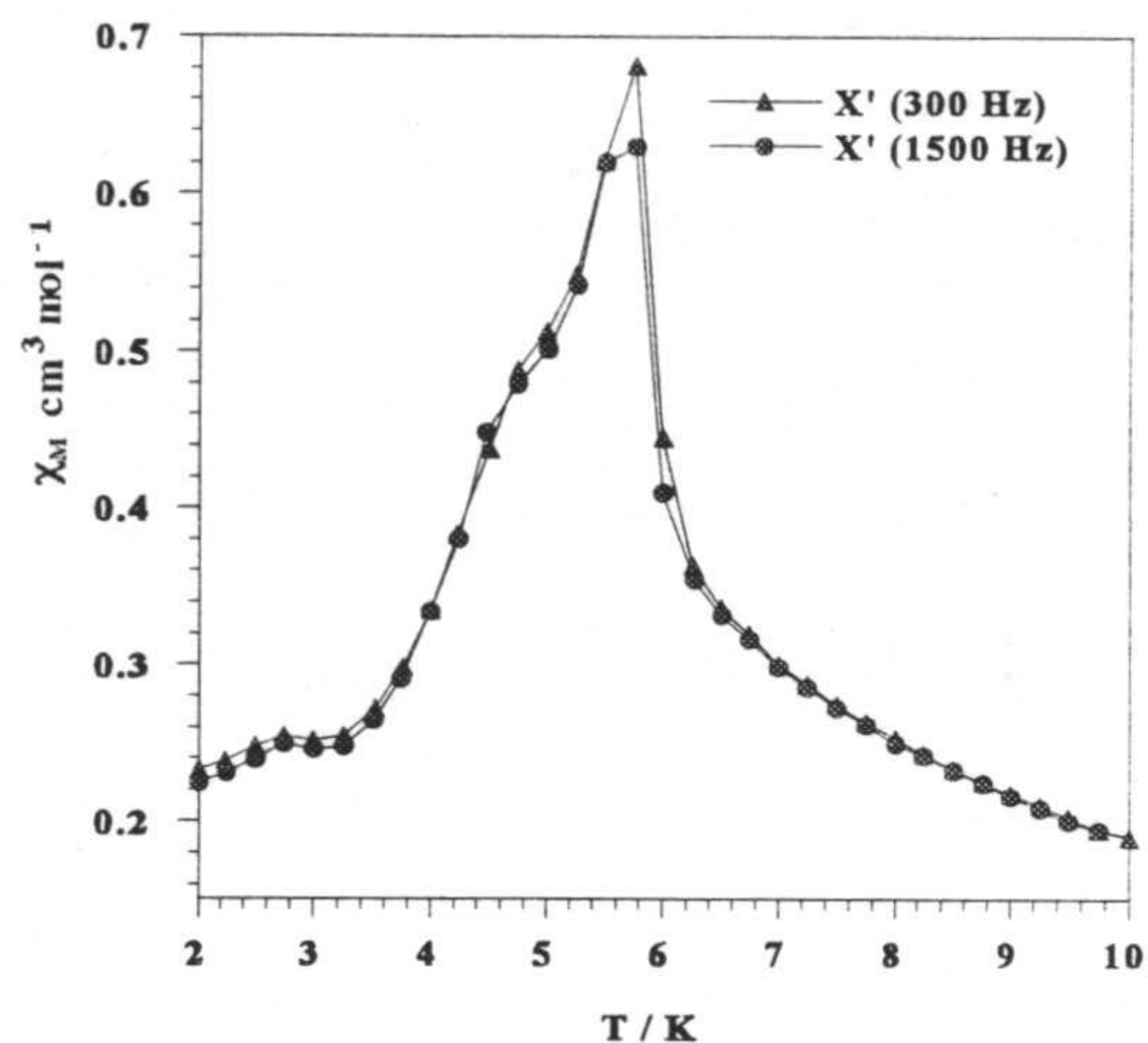


Figura 4.12.

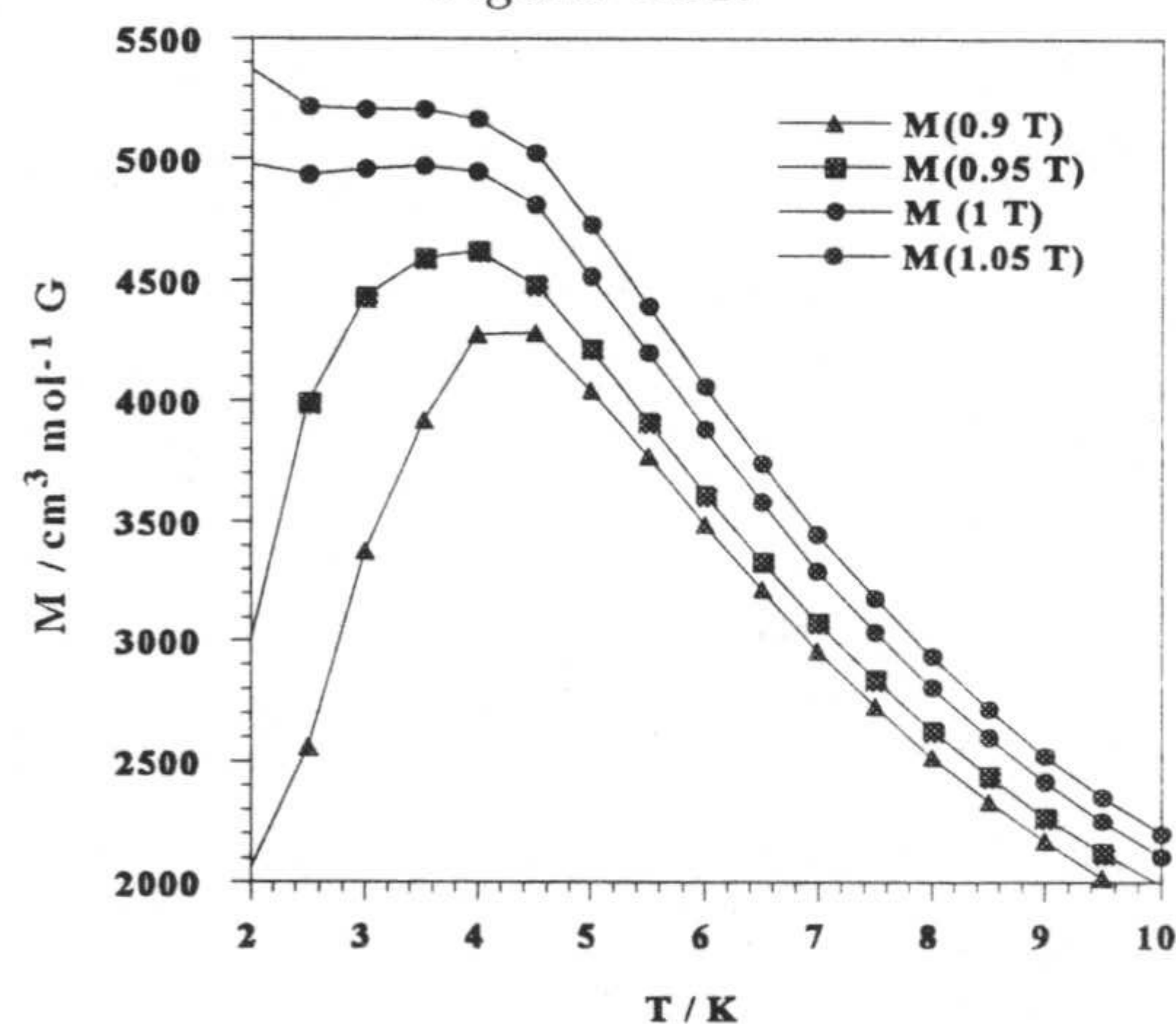


Figura 4.13.

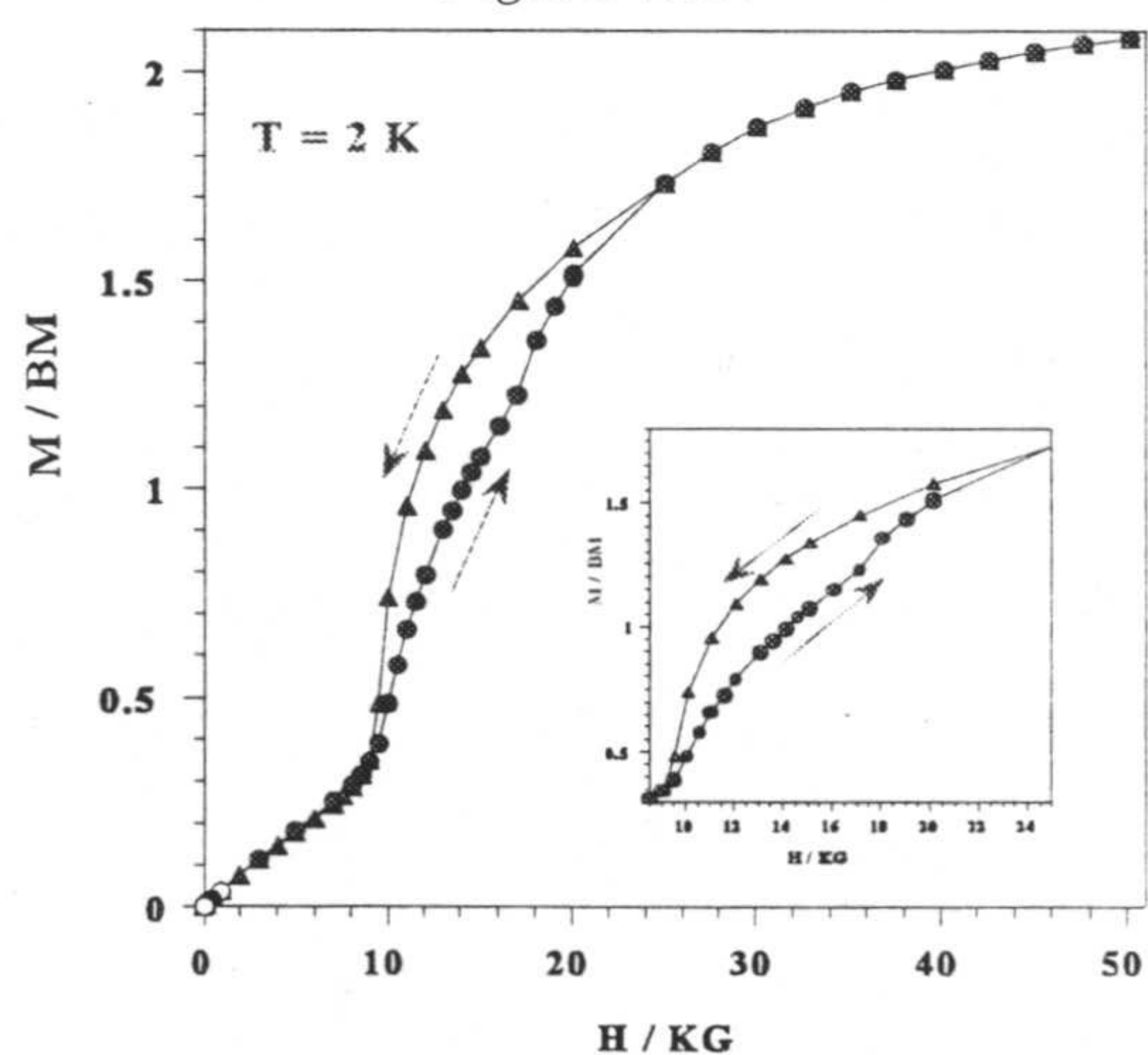


Figura 4.14.

histéresis, en la fase ferromagnética las curvas de magnetización a diferentes temperaturas no presentan un punto de corte en común (figura 4.15). La magnetización al campo más alto aplicado de 5 T y a 2 K tiene un valor de 2.1 MB, que está de acuerdo con el valor esperado para la saturación de magnetización por unidad de Fe_2 , $N\beta(1/2g_{\text{Fe1}} + 1/2g_{\text{Fe2}}) = 2N\beta$, para una interacción ferromagnética entre los iones de Fe(III) en las cadenas con $g_{\text{Fe1}} = g_{\text{Fe2}} = 2.00$. Para

estimar la magnitud del acoplamiento ferromagnético, los datos de susceptibilidad magnética para $T > 6$ K se ajustaron a la expresión de Baker ($H = -J \sum_i^{n-1} S_i \cdot S_{i+1}$) [13] para

una cadena ferromagnética uniforme con $S = 1/2$. A partir del mejor ajuste se obtuvieron los parámetros $J = 6.8 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.38$. A campos bajos las curvas de magnetización a 2 K muestran también una pequeña histéresis con una magnetización remanente de 0.003 MB y un campo coercitivo de 50 G (figura 4.16). En la fase antiferromagnética debe existir un momento magnético no nulo responsable de la histéresis observada y de la señal fuera de fase en la susceptibilidad ac a 5.5 K, señal que no depende de la frecuencia (figura 4.17). El origen de este débil momento magnético puede residir en un ferrimagnetismo debido a la no compensación de los valores de g de los centros férricos diferentes de cadenas vecinas; centros férricos que se encuentran cercanos al

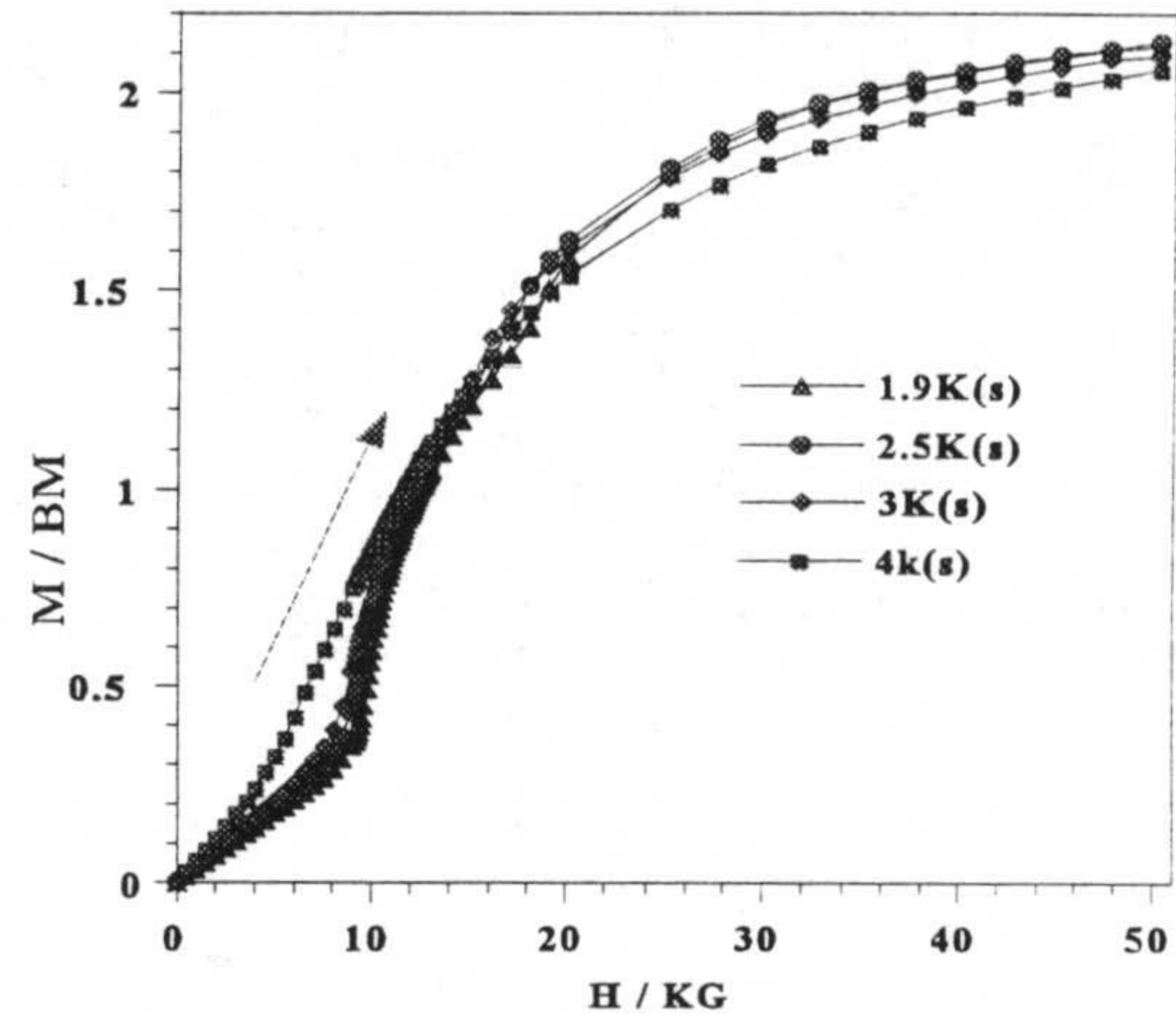


Figura 4.15.

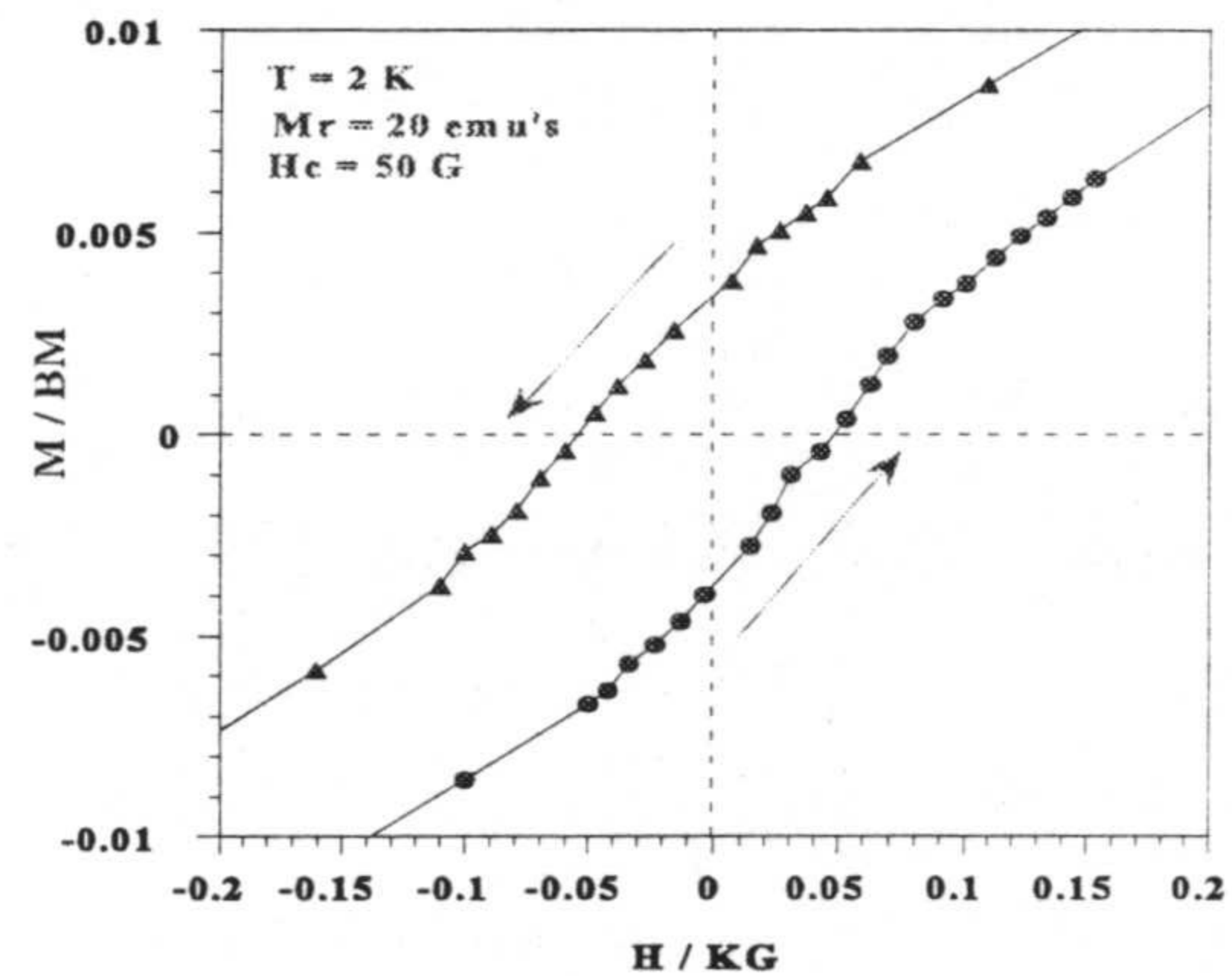


Figura 4.16.

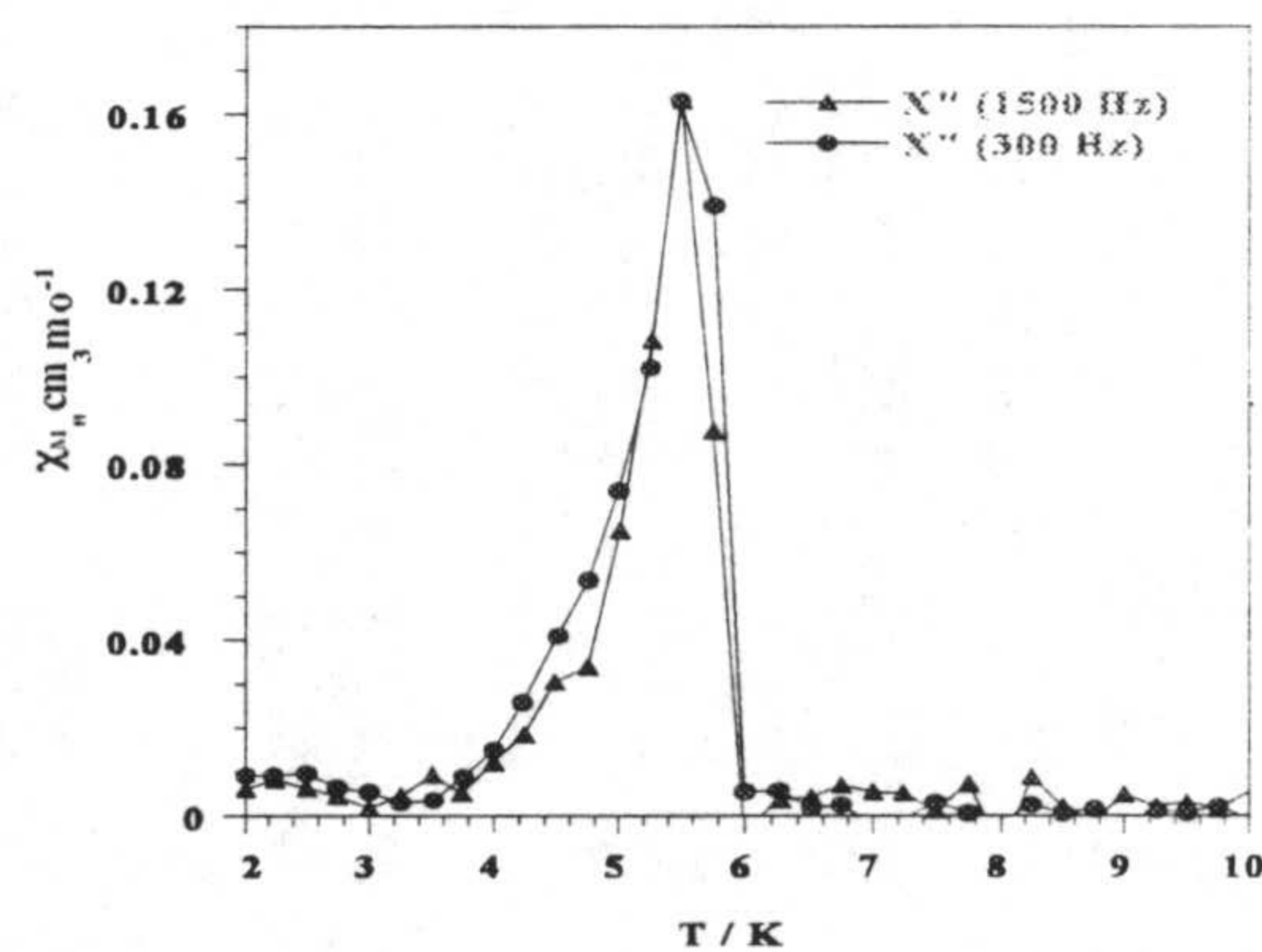


Figura 4.17.

estar las cadenas adyacentes desplazadas un semiperiodo unas con respecto a otras (figura 4.10).

El espectro de RSE sobre una muestra policristalina a 100 K parece ser axial con $g_{\perp} = 2.21$ y $g_{\parallel} = 2.03$. A pesar de los dos tipos de Fe(III) diferentes que se observan en el compuesto **3**, los espectros Mössbauer a temperatura ambiente y 90 K (figura 4.18), muestran un doblete con parámetros I.S. y Q.S. que se indican a continuación:

	I.S.(mm/S)	Q.S. (mm/S)	T(K)
3	-0.141	2.246	295
	-0.06	2.447	90

El relativo alto valor de Q.S. refleja la asimetría alrededor de los centros de Fe(III) de bajo espín y la deslocalización a lo largo de la cadena.

A primera vista el comportamiento magnético que se observa para **3** es bastante sorprendente si se tienen en cuenta los orbitales magnéticos involucrados en la interacción de canje. El ión hierro(III) de bajo espín en un entorno octaédrico (t_{2g}^5) tiene la densidad del electrón desapareado sobre los orbitales xy , xz e yz , que se encuentran degenerados. Si el fragmento Fe(1)-CN-Fe(2) se considera situado a lo largo del eje z , con los ejes x e y dirigidas hacia los grupos cianuro

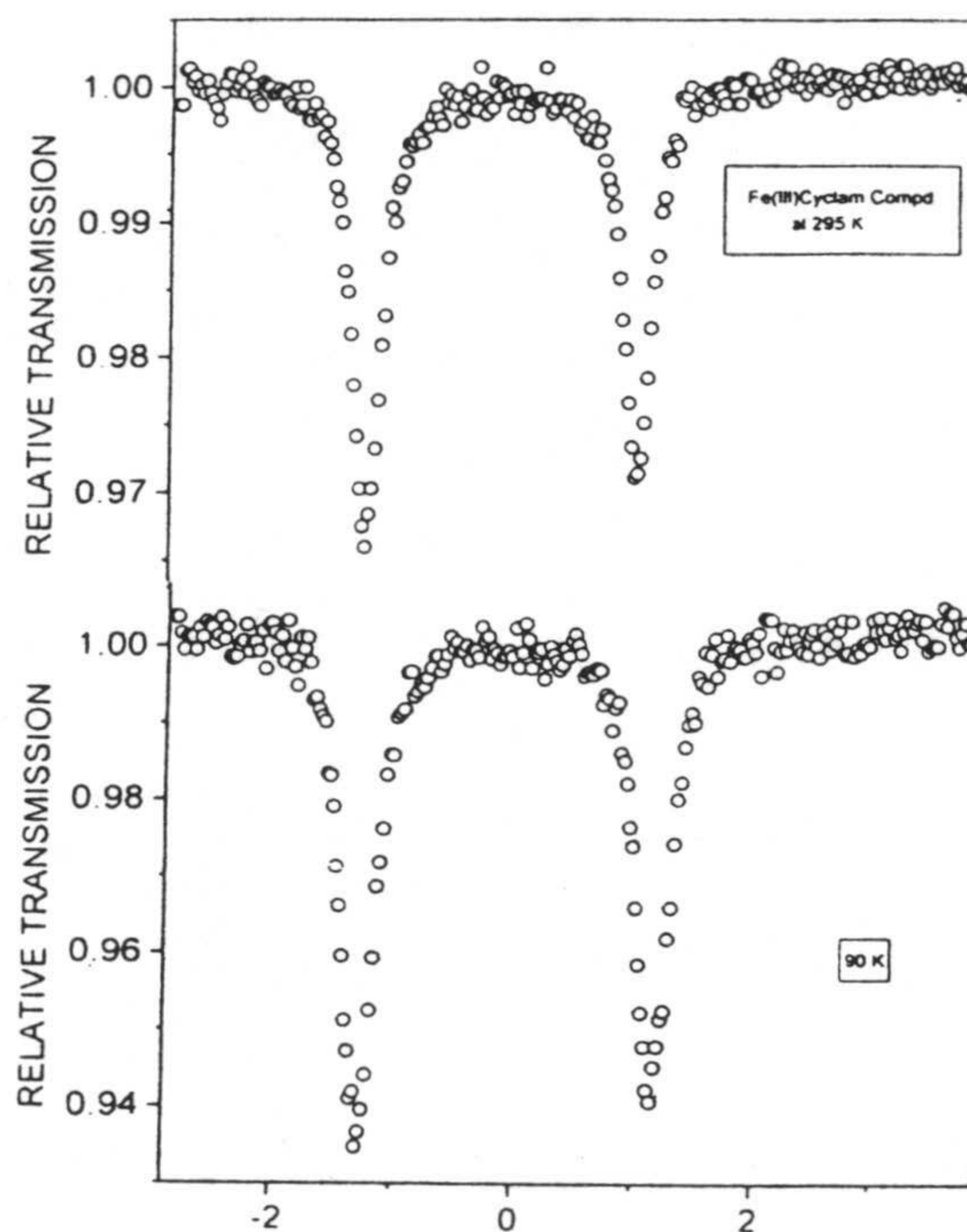


Figura 4.18. Espectro Mössbauer **3**.

ecuatoriales en el caso del Fe(1) y hacia los átomos de nitrógeno del macrociclo en el caso del Fe(2), los orbitales xz e yz sobre ambos iones hierro(III) solaparían a través de los orbitales π del grupo cianuro para dar lugar a contribuciones antiferromagnéticas. Sin embargo, si examinamos más detenidamente la estructura del compuesto, permite una posible explicación para el acoplamiento ferromagnético observado. Así, mientras el

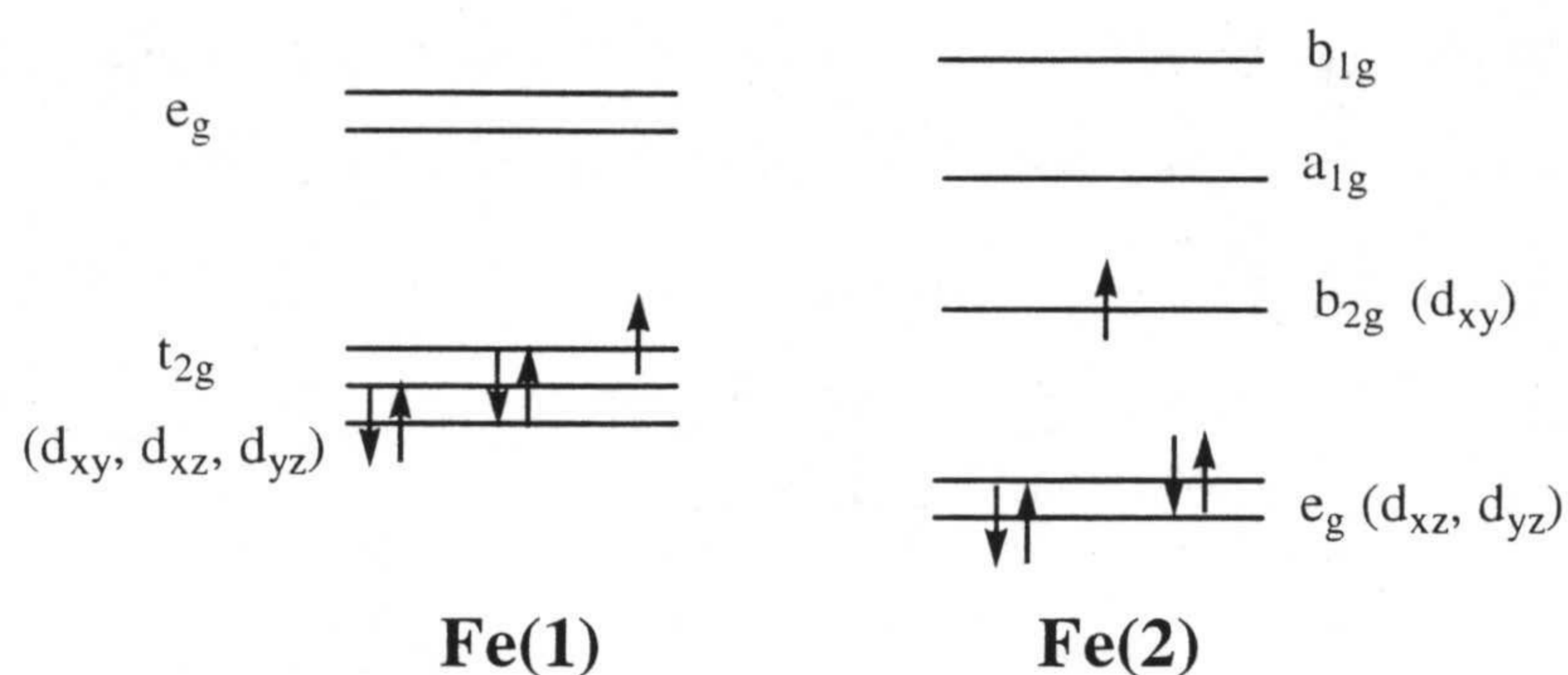


Figura 4.19.

poliedro de coordinación del Fe(1) es prácticamente perfecto (grupo puntual O_h), el correspondiente al Fe(2) se encuentra elongado a lo largo de la dirección CN-Fe(2)-CN (D_{4h}). Para esta distorsión tetragonal, la configuración

del estado fundamental es $(xz, yz)^4 (xy)^1$. En vista de ello, la interacción ferromagnética podría producirse como consecuencia de la ortogonalidad entre el orbital $(xy)^1$, de simetría b_{2g} , del Fe(2) y los orbitales xz e yz (t_{2g}) del Fe(1) (figura 4.19). La interacción entre los orbitales xy sobre Fe(1) y Fe(2), de tipo δ , tendría mucho menor peso que las indicadas anteriormente. Hay que significar que un comportamiento magnético similar se ha observado entre dos iones Cr(III) [$d^3, (t_{2g})^3$] en el compuesto catena-ciano (ftalocianinato)cromo(III) [14]. Aunque la estructura del compuesto no se ha podido determinar por difracción de rayos-X, los iones Cr(III) en la cadena deben tener un entorno octaédrico distorsionado. Por tanto, se podría explicar su comportamiento de una forma similar a como se ha hecho para 3.

[Ni(cyclam)]₃[Fe(CN)₆]·xH₂O (4) (x=12 ó 22.5):

El análisis de rayos-X para el compuesto $\{[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O\}_n$ (4) (x=12 ó 22.5) revela que los dos tipos de cristales, que se obtienen por difusión lenta en gel, presentan estructuras muy similares que sólo se diferencian en el número de moléculas de agua de cristalización, 12 en un caso y 22.5 en otro. Por otra parte, hay que señalar que las difractogramas de rayos-X de los compuestos cristalino y en polvo, que contienen 12 moléculas de agua, son idénticos.

Estructura cristalina.

Vamos a discutir a continuación la estructura del compuesto con 22.5 moléculas de agua, que es la que se encuentra determinada de una forma más precisa.

La estructura consiste en capas en forma de panal y moléculas de agua que ocupan el espacio entre las capas (figura 4.20). En la tabla 4.4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos correspondientes a este compuesto.

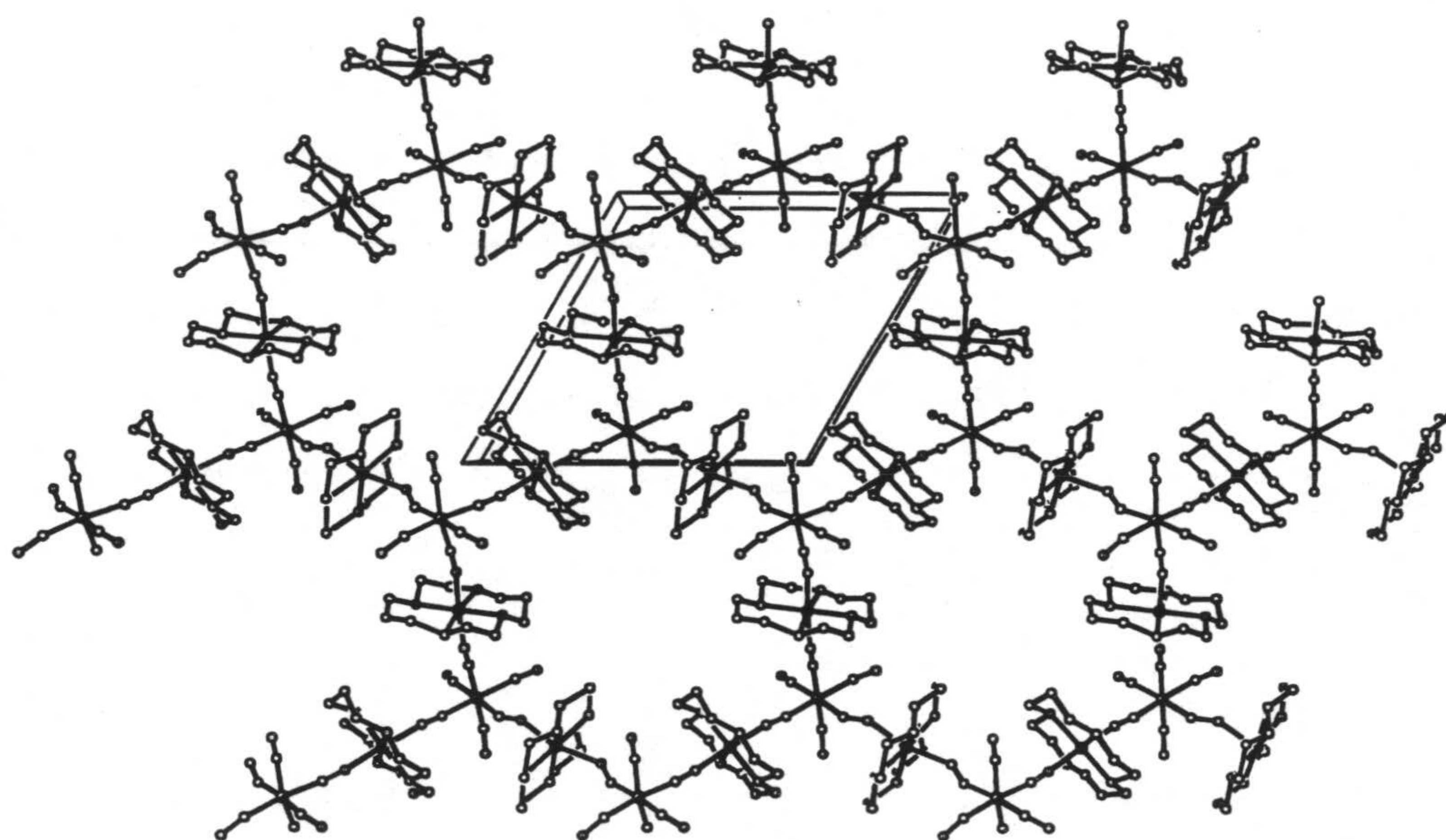


Figura 4.20. Estructura del complejo 4.

Para formar las capas, cada unidad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se coordina a tres unidades $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ a través de puentes cianuro, con distancias $\text{Fe}\cdots\text{Ni}$ en el intervalo 5.202 a 5.037 Å, mientras que cada catión $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ se une a dos unidades de hexacianoferrato(III) en posiciones *trans* (figura 4.21).

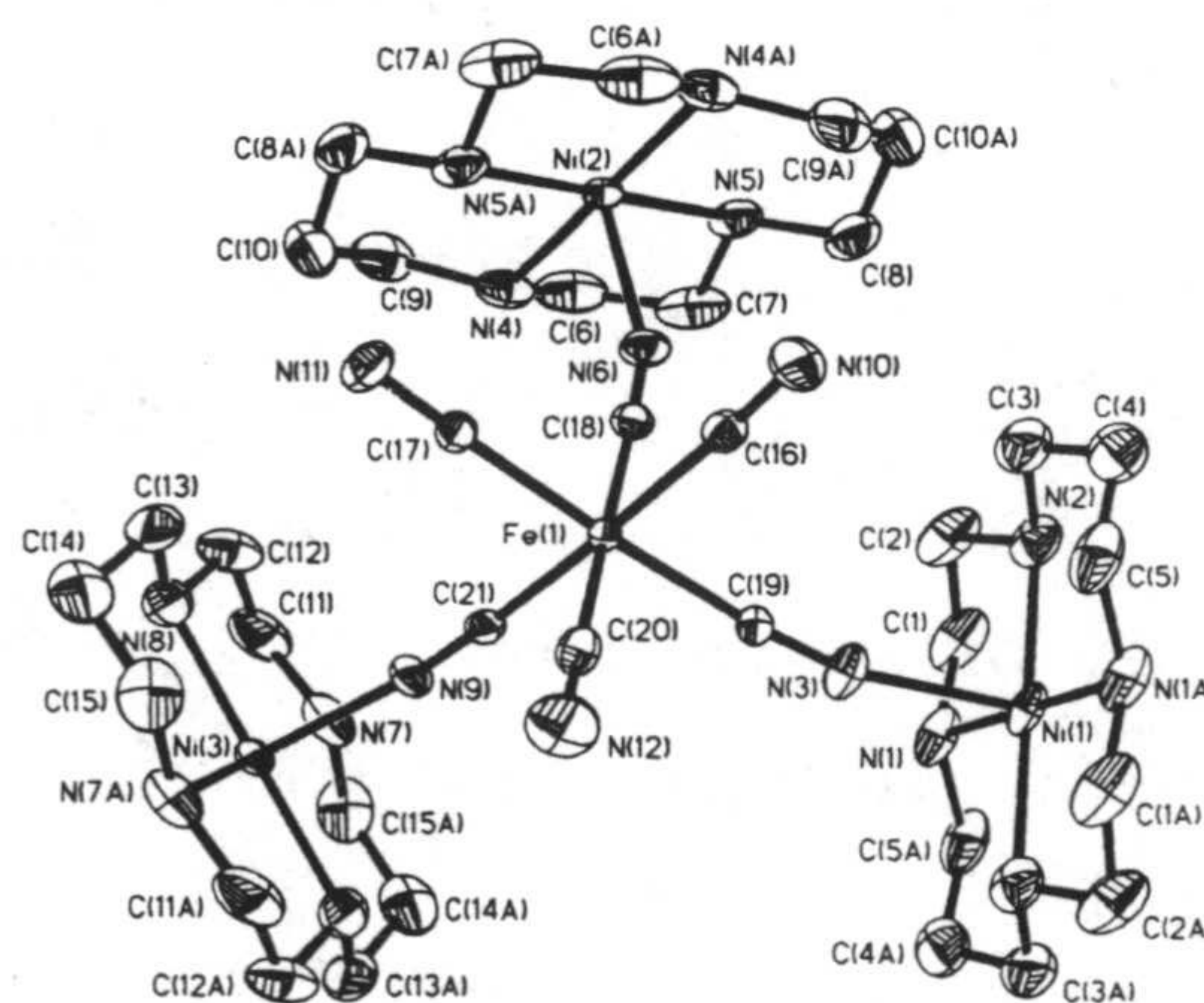


Figura 4.21.

Fe(1)-C(20)	1.934(4)	Fe(1)-C(18)	1.937(4)	Fe(1)-C(17)	1.945(4)
Fe(1)-C(19)	1.945(4)	Fe(1)-C(16)	1.946(4)	Fe(1)-C(21)	1.954(4)
Ni(2)-N(5)	2.069(3)	Ni(1)-N(1)	2.059(4)	Ni(1)-N(2)	2.068(4)
Ni(2)-N(6)	2.123(3)	Ni(1)-N(3)	2.134(3)	Ni(3)-N(7)	2.070(4)
Ni(3)-N(8)	2.061(4)	Ni(2)-N(4)	2.066(3)	Ni(3)-N(9)	2.144(3)
Ni(3)-N(7) ⁱⁱⁱ	2.070(4)	N(9) ⁱⁱⁱ -Ni(3)-N(9)	180.0	N(7)-Ni(3)-N(7) ⁱⁱⁱ	180.0
C(20)-Fe(1)-C(18)	177.5(2)	C(20)-Fe(1)-C(17)	92.5(2)	C(18)-Fe(1)-C(17)	86.7(2)
C(20)-Fe(1)-C(19)	89.9(2)	C(18)-Fe(1)-C(19)	90.9(2)	C(17)-Fe(1)-C(19)	177.07(14)
C(20)-Fe(1)-C(16)	91.0(2)	C(18)-Fe(1)-C(16)	86.7(2)	C(17)-Fe(1)-C(16)	89.4(2)
C(19)-Fe(1)-C(16)	88.9(2)	C(20)-Fe(1)-C(21)	89.0(2)	C(18)-Fe(1)-C(21)	93.30(14)
C(17)-Fe(1)-C(21)	87.7(2)	C(19)-Fe(1)-C(21)	94.07(14)	C(16)-Fe(1)-C(21)	177.0(2)
N(1) ⁱ -Ni(1)-N(1)	180.0	N(1) ⁱ -Ni(1)-N(2)	95.2(2)	N(1)-Ni(1)-N(2)	84.8(2)
N(2) ⁱ -Ni(1)-N(3)	89.93(14)	N(4) ⁱⁱ -Ni(2)-N(4)	180.0	N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0
N(1) ⁱ -Ni(1)-N(3)	88.73(14)	N(1)-Ni(1)-N(3)	91.27(14)	N(2)-Ni(1)-N(3)	90.07(14)
N(4)-Ni(2)-N(5)	84.6(2)	N(2) ⁱ -Ni(1)-N(3) ⁱ	90.07(14)	N(3)-Ni(1)-N(3) ⁱ	180.0
N(5)-Ni(2)-N(6)	87.57(13)	N(6)-Ni(2)-N(6) ⁱⁱ	180.0	N(4)-Ni(2)-N(5) ⁱⁱ	95.4(2)
N(7)-Ni(3)-N(9)	90.16(13)	N(8)-Ni(3)-N(9) ⁱⁱⁱ	91.57(13)	N(5) ⁱⁱ -Ni(2)-N(5)	180.0
N(4) ⁱⁱ -Ni(2)-N(6)	87.72(13)	N(4)-Ni(2)-N(6)	92.28(13)	N(5) ⁱⁱ -Ni(2)-N(6)	92.43(13)
N(8) ⁱⁱⁱ -Ni(3)-N(8)	180.0	N(8) ⁱⁱⁱ -Ni(3)-N(7)	94.3(2)	N(8)-Ni(3)-N(7)	85.7(2)
N(7)-Ni(3)-N(9) ⁱⁱⁱ	89.84(13)	N(8)-Ni(3)-N(9)	88.43(13)	i= -x, -y, -z;	
ii= -x, -y+1/2, -z+1/2; iii= -x, -y+1, -z					

El ion Fe(III) en el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ adopta un entorno de coordinación octaédrico mínimamente distorsionado con las unidades de $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ situadas en configuración facial. Los ángulos C-Fe-C *cis* están próximos a 90° , mientras que las distancias Fe...C para los grupos terminales y puente se encuentran en los intervalos 1.934(4)-1.946(4) y 1.937(4)-1.954(4) Å, respectivamente. Los iones Ni(II) se encuentran situados en centros de simetría,

exhibiendo una geometría *trans* octaédrica con los grupos cianuro puente en posiciones axiales. Las distancias Ni-CN (2.123(3)-2.144(3) Å) son más largas que las ecuatoriales, las cuales se encuentran en el intervalo (2.059(4)-2.070(4) Å). Los ángulos de enlace Fe-C-N solo varían en un pequeño intervalo entre 174.0(3) y 179.1(3)°, mientras que los ángulos de enlace Ni-N-C (165.4(3) y 154.9(3)°) se desvían significativamente de 180°.

Las capas no son planas, sino que están arrugadas, dando lugar a una escalera infinita a lo largo del eje cristalográfico "a". En el borde de cada escalón se encontrarían los átomos de Fe(III), mientras que en la unión de dos escalones se encontrarían los átomos de Ni(II) (figura 4.22).

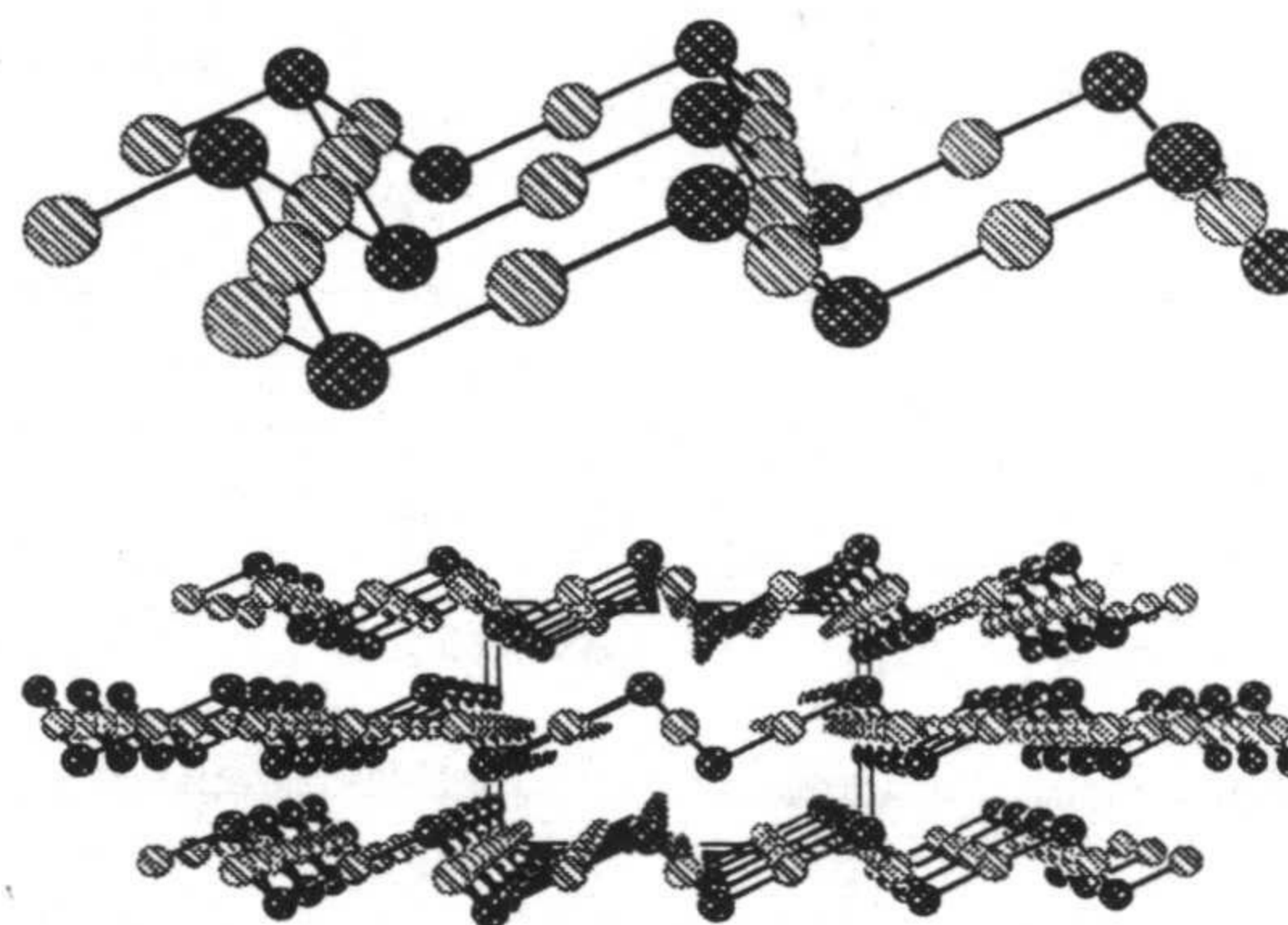


Figura 4.22. Vista de las capas plegadas.

Las distancias Fe...Fe, Fe-Ni(1), Fe-Ni(2), Fe-Ni(3) y Ni...Ni, dentro de las capas, son 8.969, 8.078, 7.688, 8.395 y 8.969 Å, respectivamente. Las capas están unidas por un complejo entramado de enlaces de hidrógeno que involucran las moléculas de agua y a grupos cianuro terminales, con distancias dador aceptor que se encuentran en el intervalo 2.774 a 2.924 Å. Hay que señalar que la estructura en panal del compuesto **4** es muy parecida a la recientemente publicada por T.Mallah para el complejo análogo con hexacianocromato(III) [15].

Las distancias y ángulos de enlace más relevantes para el compuesto con doce moléculas de agua se recogen en el apéndice C.

Propiedades magnéticas.

El estudio de las propiedades magnéticas se ha llevado a cabo sobre una muestra policristalina del compuesto $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**). La dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ por unidad Fe_2Ni_3 en el intervalo de temperatura 2-295 K a un campo de 50 G (en la zona de baja temperatura) y a 1 T (en la zona de alta temperatura) se muestra en la figura 4.23.

A temperatura ambiente el producto $\chi_M T$ es igual a $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, un valor que es significativamente mayor que el valor esperado de $5.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para dos iones Fe(III) de bajo espín ($S= 1/2$, $g= 2.00$) y tres Ni(II) ($S= 1$, $g= 2.00$) aislados. Este hecho es bastante usual y se debe a la contribución orbital al momento magnético de los iones Fe(III) de bajo espín.

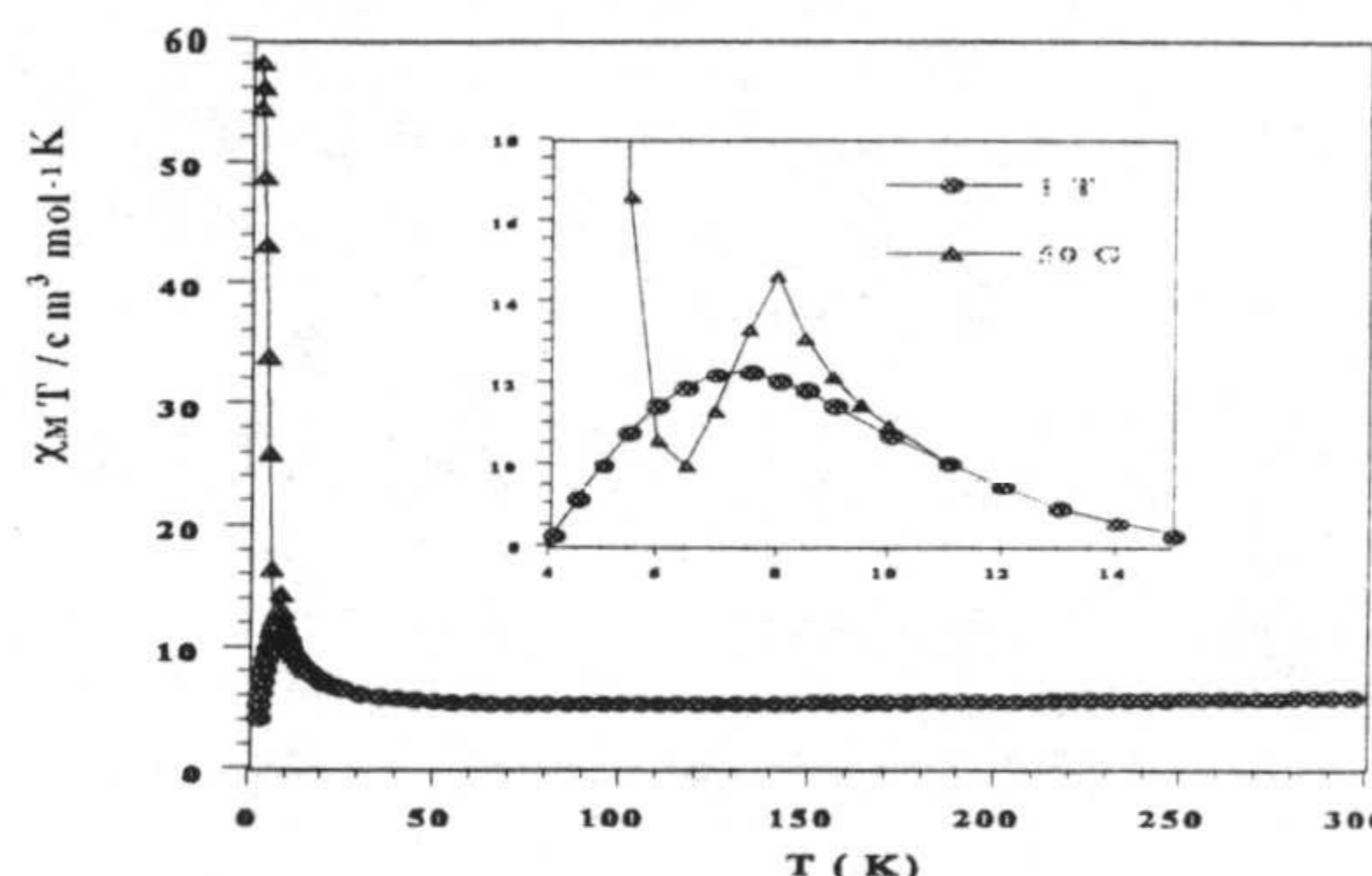


Figura 4.23.

Aunque entre 30 K y 295 K hay un mínimo en $\chi_M T$ centrado alrededor de 70 K ($5.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$), los valores de $\chi_M T$ son prácticamente independientes de la temperatura. Este mínimo, que también se ha observado para otros sistemas Fe_2Ni_3 [6b], se puede asociar al bien conocido acoplamiento espín-órbita del estado fundamental ${}^2T_{2g}$ para el caso de iones hierro(III) octaédricos de bajo espín. Esto se ha confirmado al hacer la diferencia entre la curva de la dependencia con la temperatura de $\chi_M T$ para el compuesto $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ y la correspondiente al compuesto $[\text{Zn}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22.5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$, que analizamos más adelante. La curva para este último compuesto, que es muy similar a la del $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, representa la variación de $\chi_M T$ para la unidad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, pues el ion Zn(II) es diamagnético. La curva correspondiente a la diferencia $\chi_M T(\text{Fe/Ni}) - \chi_M T(\text{Fe/Zn})$ (figura 4.24) está de acuerdo con lo esperado para tres iones de Ni(II) aislados en la zona de altas temperaturas, indicando que el mínimo en $\chi_M T$ para 4 es debido al acoplamiento espín-órbita. Al bajar la temperatura por debajo de 30 K, el producto $\chi_M T$ aumenta rápidamente a partir de 15 K, alcanzando un valor máximo de $15 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 8 K. Este comportamiento está de acuerdo con una interacción de tipo ferromagnético entre Fe(III) (t_{2g}^5) y Ni(II) (e_g^2) a través del puente cianuro, debido

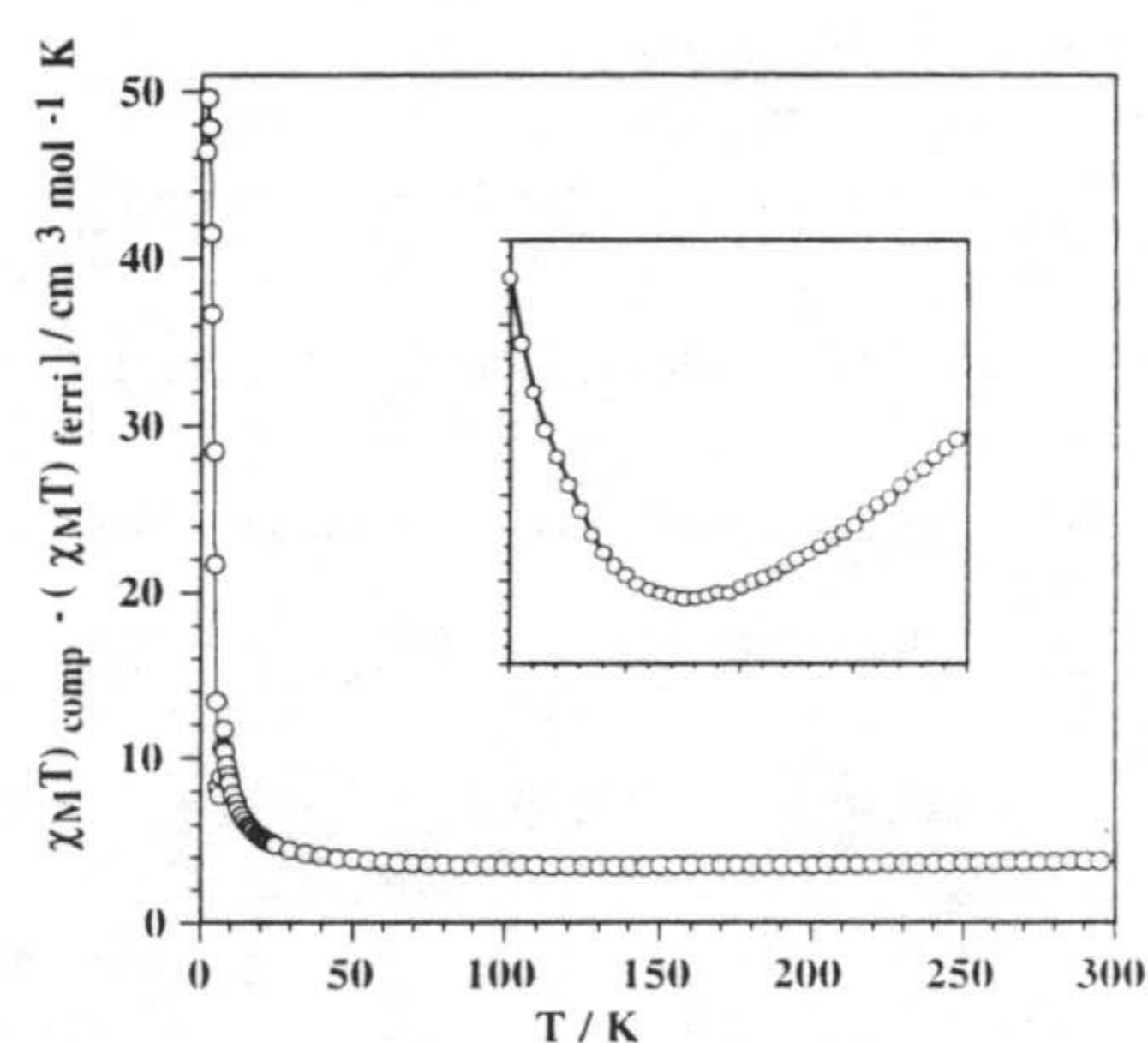


Figura 4.24.

a la ortogonalidad de los orbitales magnéticos de los iones metálicos (figura 4.25).

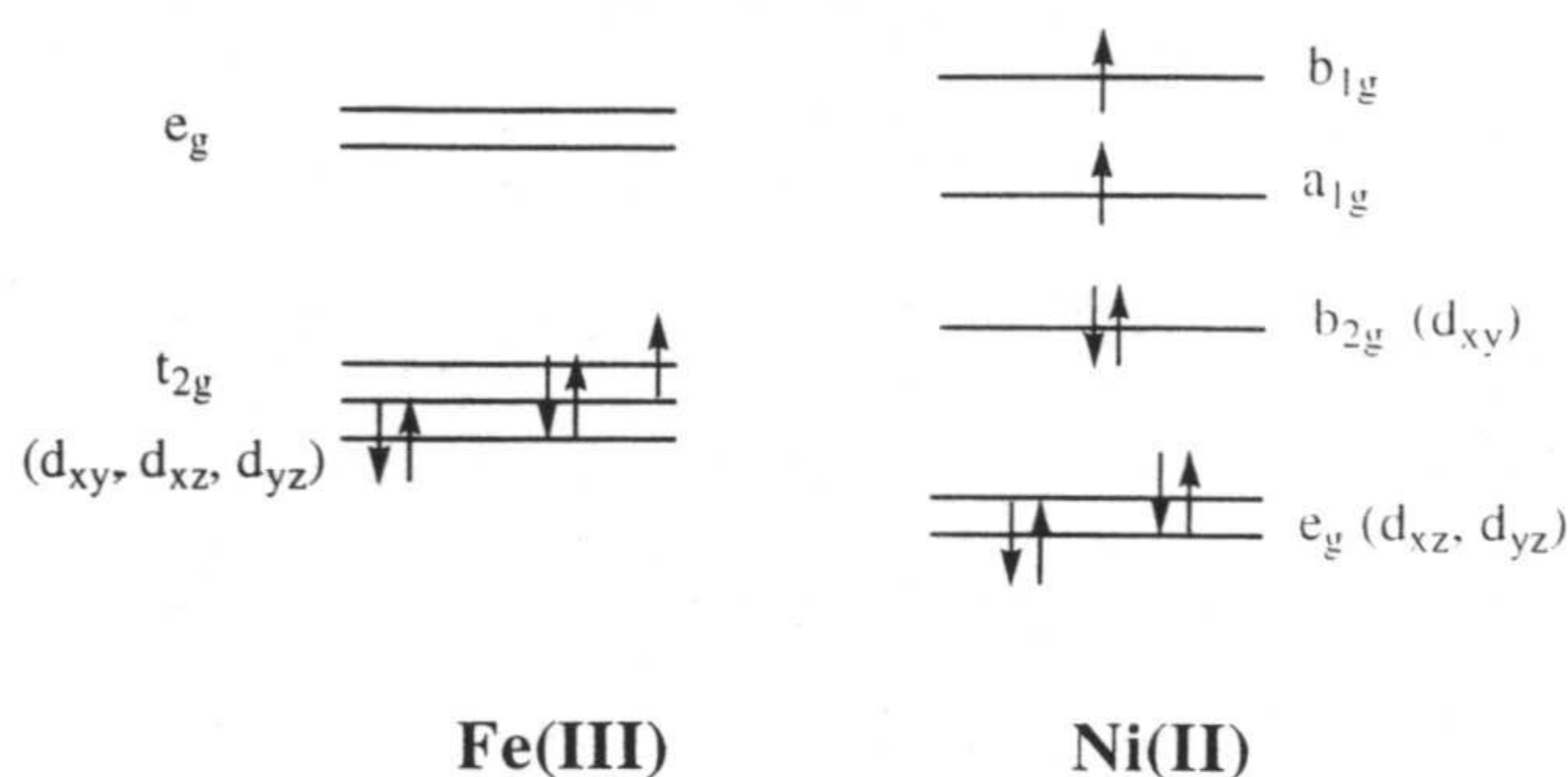


Figura 4.25.

Las medidas de magnetización hasta 5 T a 2 K (figura 4.26), muestra que la saturación no se ha alcanzado, pues la magnetización continúa subiendo al

campo más alto empleado. El valor a este campo, de máximo $6.2 N\beta$, se aproxima al valor teórico de la magnetización de saturación para la unidad Fe_2Ni_3 , $N\beta(g_{Fe} + g_{Ni}) = 8 N\beta$, con

acoplamiento ferromagnético entre los iones Fe(III) y Ni(II) en las capas, pues para un acoplamiento antiferromagnético la magnetización de saturación tendría un valor mucho mas pequeño ($M_s = 4 N\beta$). Por debajo de 8 K, $\chi_M T$ disminuye, alcanza un mínimo y, por debajo de 6 K, (a un campo de 50 G) $\chi_M T$ aumenta de nuevo alcanzado un valor de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. La dependencia de χ_M con la temperatura (figura 4.27) muestra un

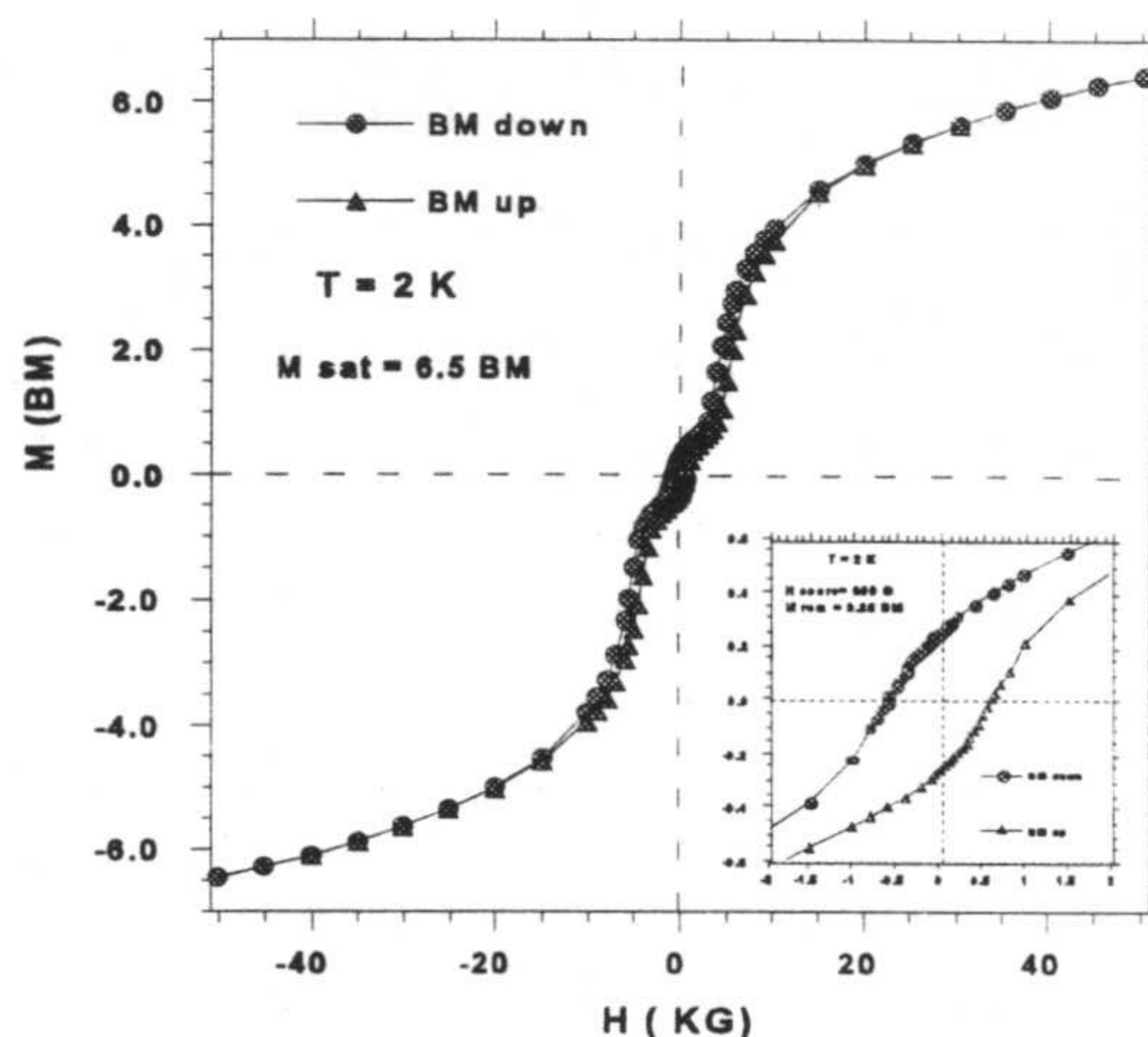


Figura 4.26.

comportamiento similar con un máximo alrededor de 8 K (para campos menores de 5000 G), lo cual indica claramente la existencia de un orden tridimensional antiferromagnético entre las capas. El aumento de $\chi_M T$ por debajo de 6 K sugiere un ordenamiento ferromagnético tridimensional probablemente debido a un "canting" de los espines locales, promovido por la anisotropía del Ni(II) y de los iones de Fe(III) de bajo espín.

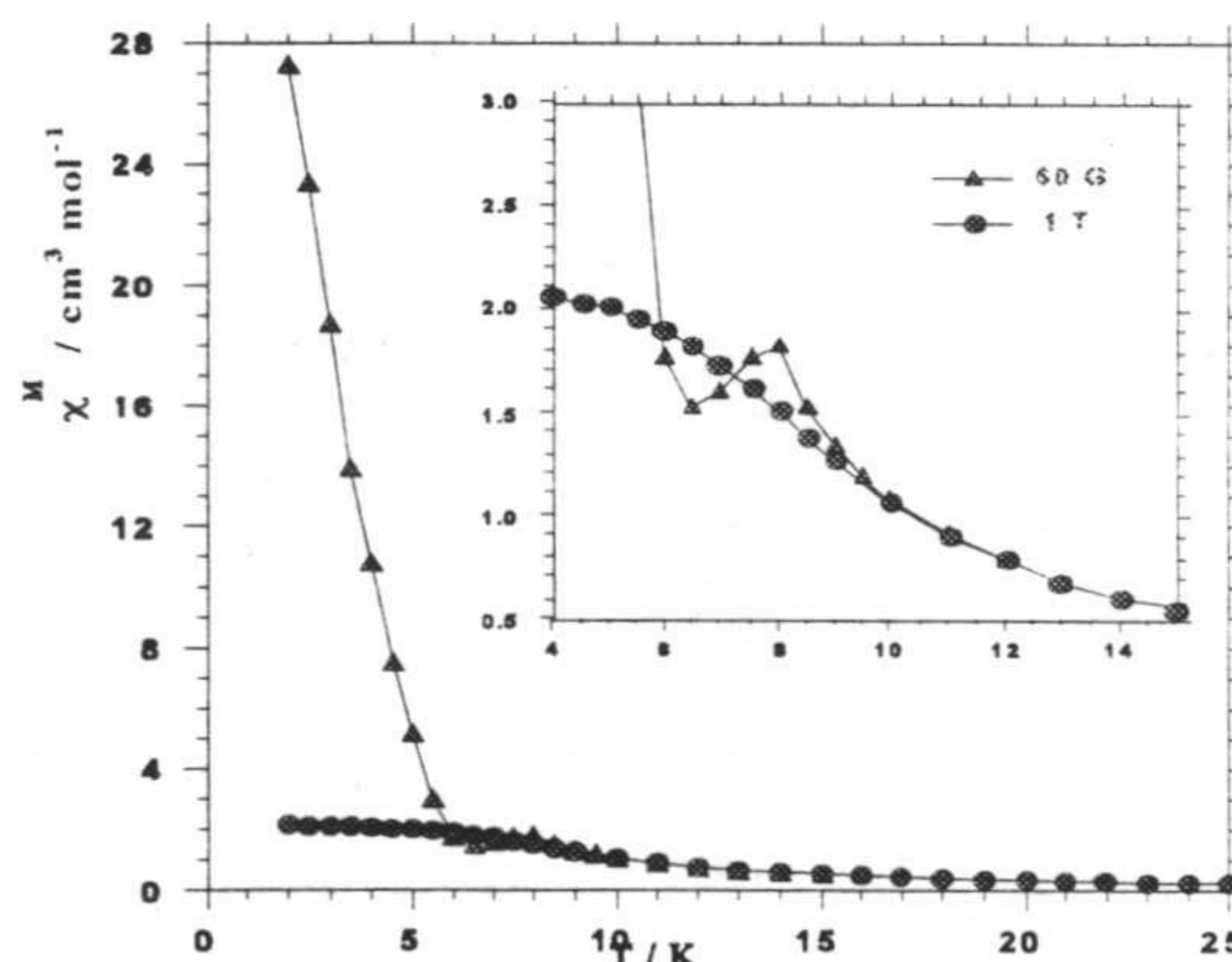


Figura 4.27.

Las medidas de susceptibilidad ac en el

intervalo de temperatura 2-15 K muestran una señal débil fuera de fase a la temperatura de 7.7 K y otra mucho más intensa a 3 K (figura 4.28). La componente fuera de fase χ'' se considera que es proporcional a la energía absorbida por la sustancia a partir del campo oscilante, de modo que cuando los efectos de relajación lleguen a ser apreciables el valor de esta componente es distinto de cero. Por tanto, un valor de χ'' distinto de cero indica la presencia de un momento magnético neto. Un máximo en χ'' corresponde al máximo de absorción de energía por la muestra cuando el vector magnetización sufre el campo alterno, lo cual ocurre cuando la correlación es máxima y los momentos magnéticos locales se estabilizan en la escala de tiempos. La primera señal debe corresponder al ordenamiento antiferromagnético aún cuando para estos sistemas las señales fuera de fase no suelen observarse. En este caso el momento magnético de las capas ferromagnéticas es lo suficiente grande como para no seguir el campo alterno. La señal intensa a 3 K se debe a un ordenamiento ferromagnético que conduce a un momento magnético neto y a magnetización espontánea por debajo de $T_c = 3$ K.

Por encima de 3 K, las propiedades magnéticas son típicas de un compuesto metamagnético con un campo crítico de 5000 G. La dependencia con la temperatura de la magnetización a varios campos (figura 4.29) indica que, para campos mayores de 5000 G, las curvas presentan un máximo que se ensancha a medida que el campo aumenta y finalmente desaparece para $H > 5000$ G. Esto pone claramente de manifiesto que el campo

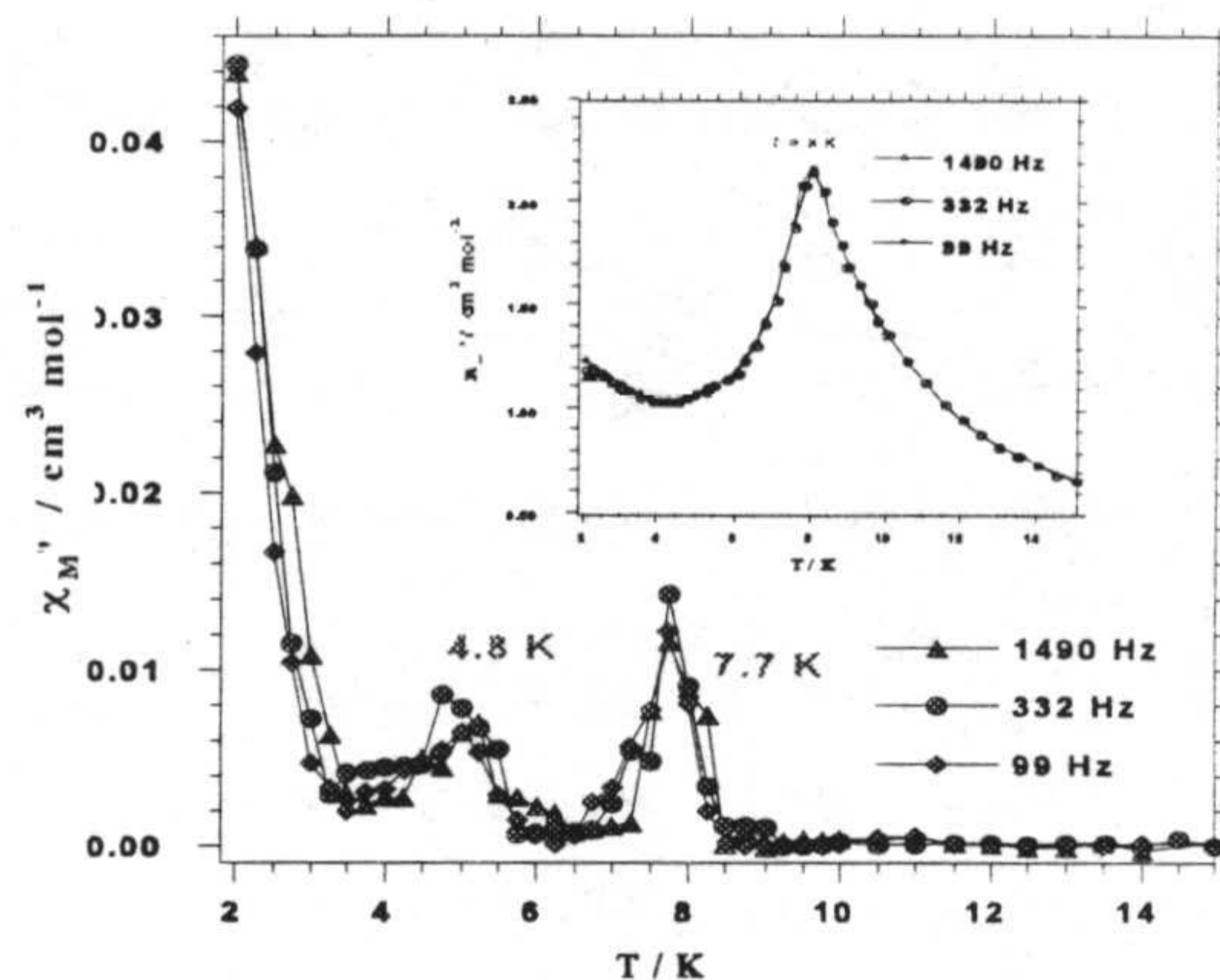


Figura 4.28.

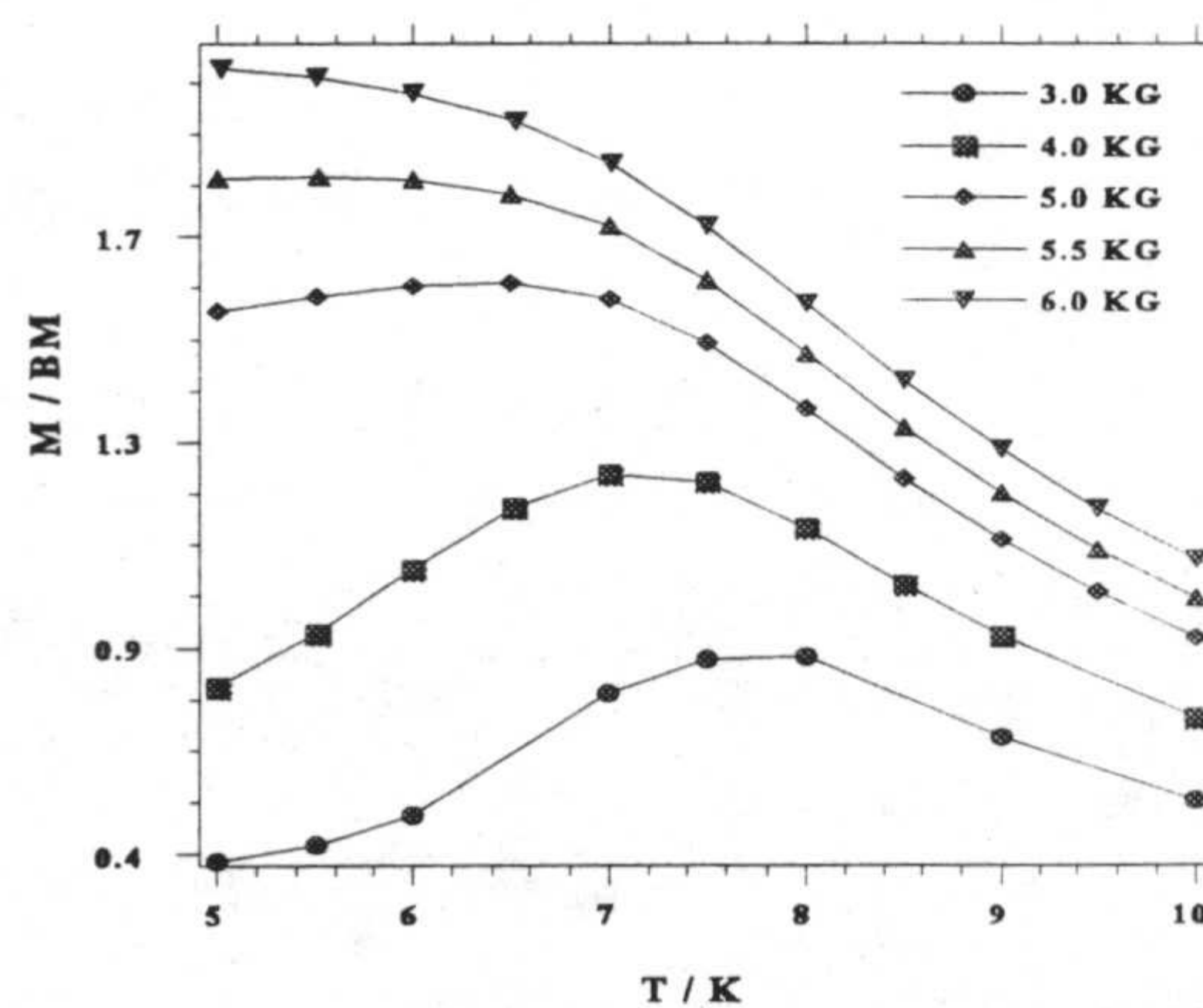


Figura 329.

magnético induce la transición de un estado fundamental antiferromagnético a un estado ferromagnético. Para confirmar este comportamiento metamagnético, se ha medido la magnetización en función del campo aplicado a varias temperaturas (figura 4.30). Como se puede observar en la figura, a medida que la temperatura disminuye, las isothermas se hacen mas sigmoidales y presentan un punto de cruce a 5000 G, que corresponde al campo crítico. Por

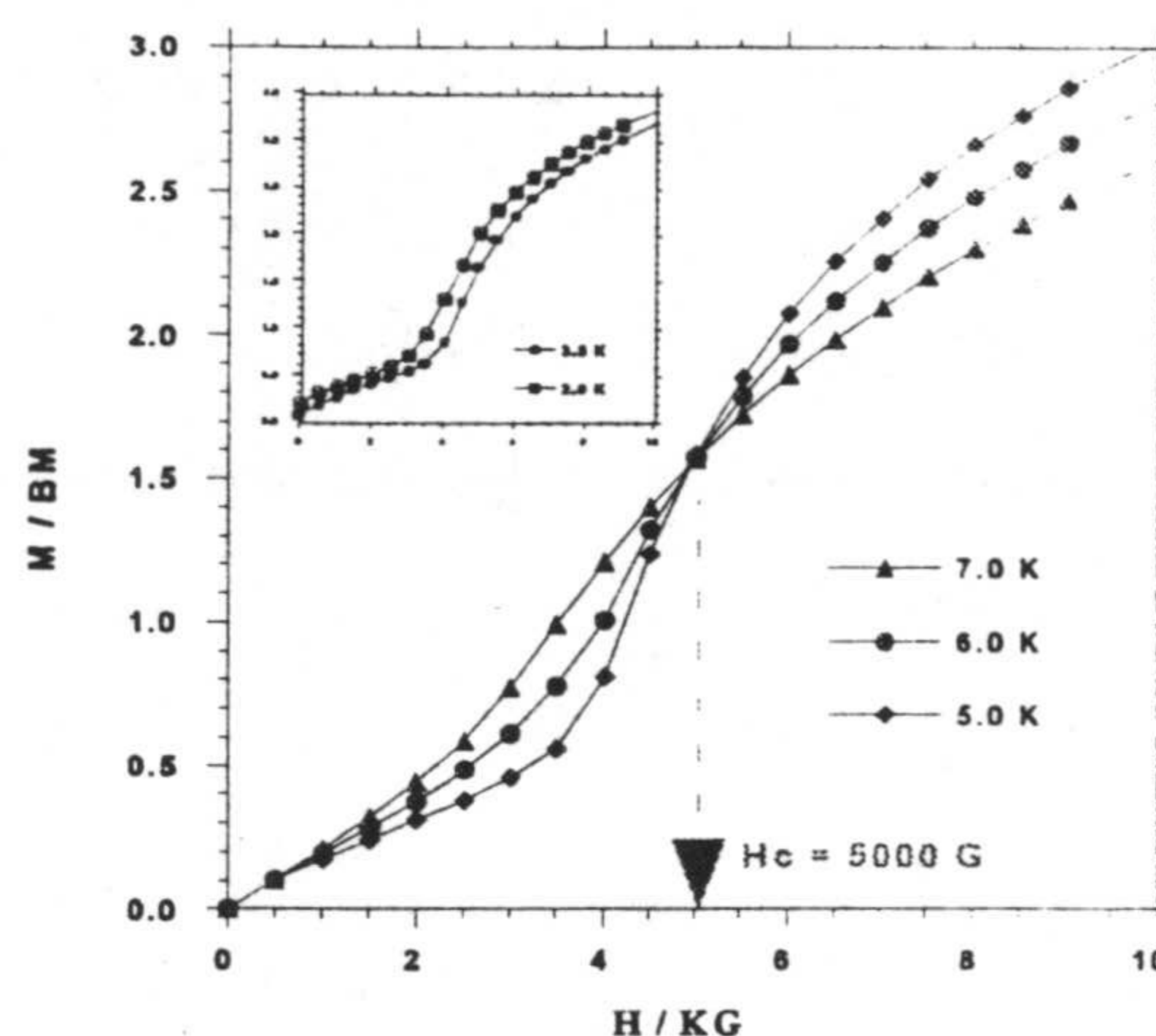


Figura 4.30.

debajo de 3 K, se forma una estructura de espín inclinada (*canting*). Las curvas de magnetización presentan el característico ciclo de histéresis con una magnetización remanente de $0.26 \mu\text{B}$ y un campo coercitivo de 600 G a 2 K (figura 4.26-cuadro pequeño). Esta estructura de espín "*canting*" también se rompe cuando el campo aplicado es mayor de 5000 G, campo crítico que es suficiente para superar las interacciones antiferromagnéticas entre capas que son responsables del estado fundamental de espín *canting*.

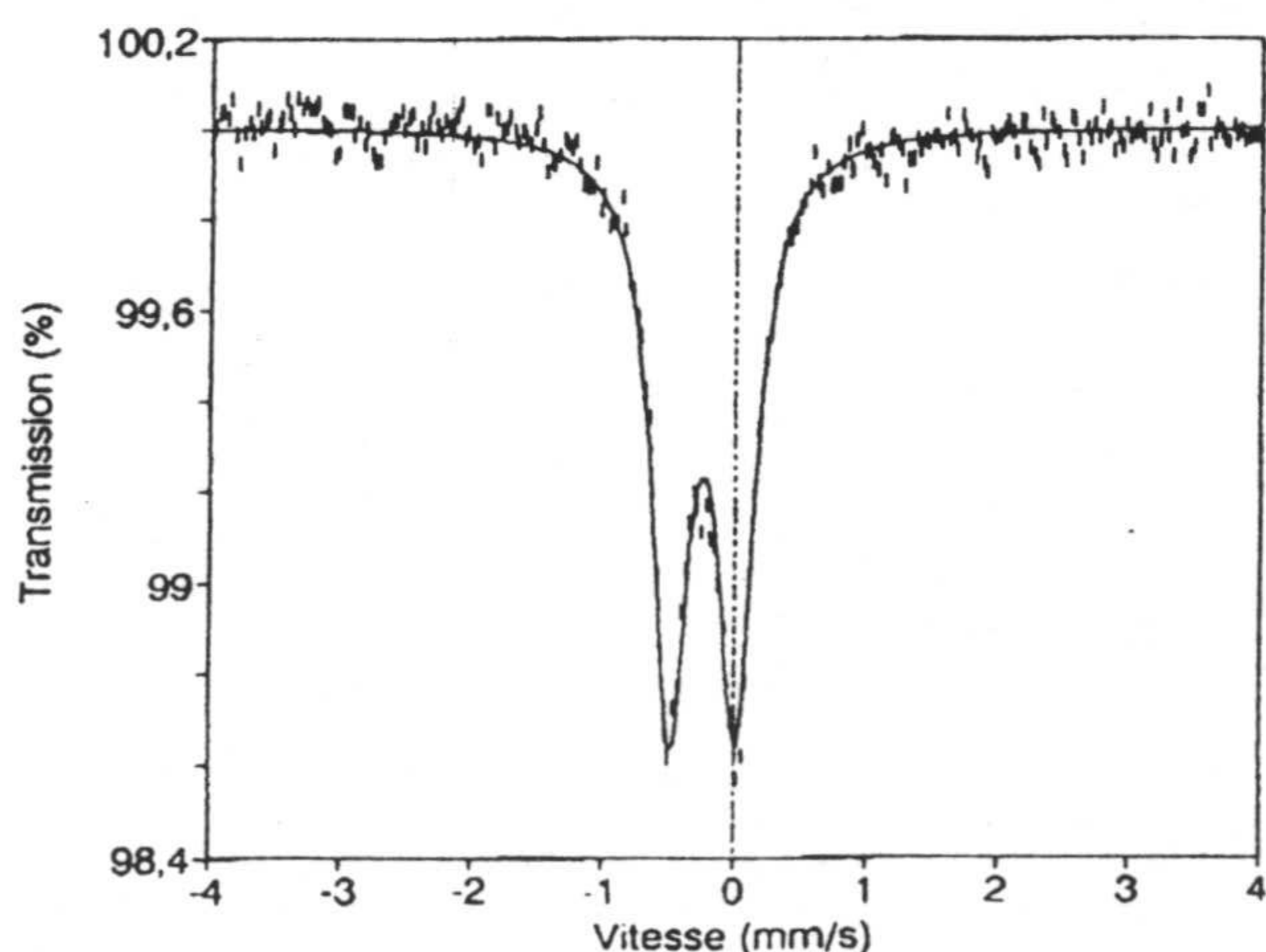


Figura 4.31. Espectro Mössbauer de 4.

El espectro de Mössbauer a 293 K (figura 4.31) muestra un doblete con parámetros I.S.= -0.258 y Q.S.= 0.524 mms^{-1} . Parámetros muy similares a los observados para el compuesto $\{\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Cu}(\text{cyclam})]\}_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I).

El espectro de RSE a 4K, temperatura muy cercana a la del ordenamiento ferromagnético debido al

"*canting*", muestra una señal a campo cero, que es indicativa de un estado magnéticamente ordenado. Señales similares se han observado para el compuesto

$[\text{Ni}(\text{pn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ por debajo de la temperatura de ordenamiento ferromagnético [16].

4.2.4 $\{[\text{Ni}(\text{CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}_n$ (5).

Con objeto de analizar el efecto de la variación de la distancia entre capas sobre las propiedades magnéticas, se preparó el compuesto $[\text{Ni}(\text{CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, por reacción entre los precursores $[\text{Ni}(\text{CTH})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. El ligando CTH, al tener grupos metilo en las posiciones del macrociclo, puede hacer que la distancia entre capas aumente. Hay que señalar que los cristales que se obtienen por difusión en gel no tienen el tamaño adecuado para realizar un estudio preciso por difracción de rayos-X. No obstante, los datos que se han recogido han permitido resolver la estructura con un valor de $R = 0.13$.

Estructura cristalina.

La estructura de este compuesto es muy similar a la encontrada para el análogo con cyclam. Una vista en la perspectiva de la unidad asimétrica del compuesto se indica en la figura 4.32, mientras que en la tabla 4.5 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos. Como se puede observar los parámetros estructurales son análogos a los encontrados en el compuesto $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}$. La menor distancia entre capas $\text{Fe} \cdots \text{Ni}$ presenta un valor de 8.989 Å.

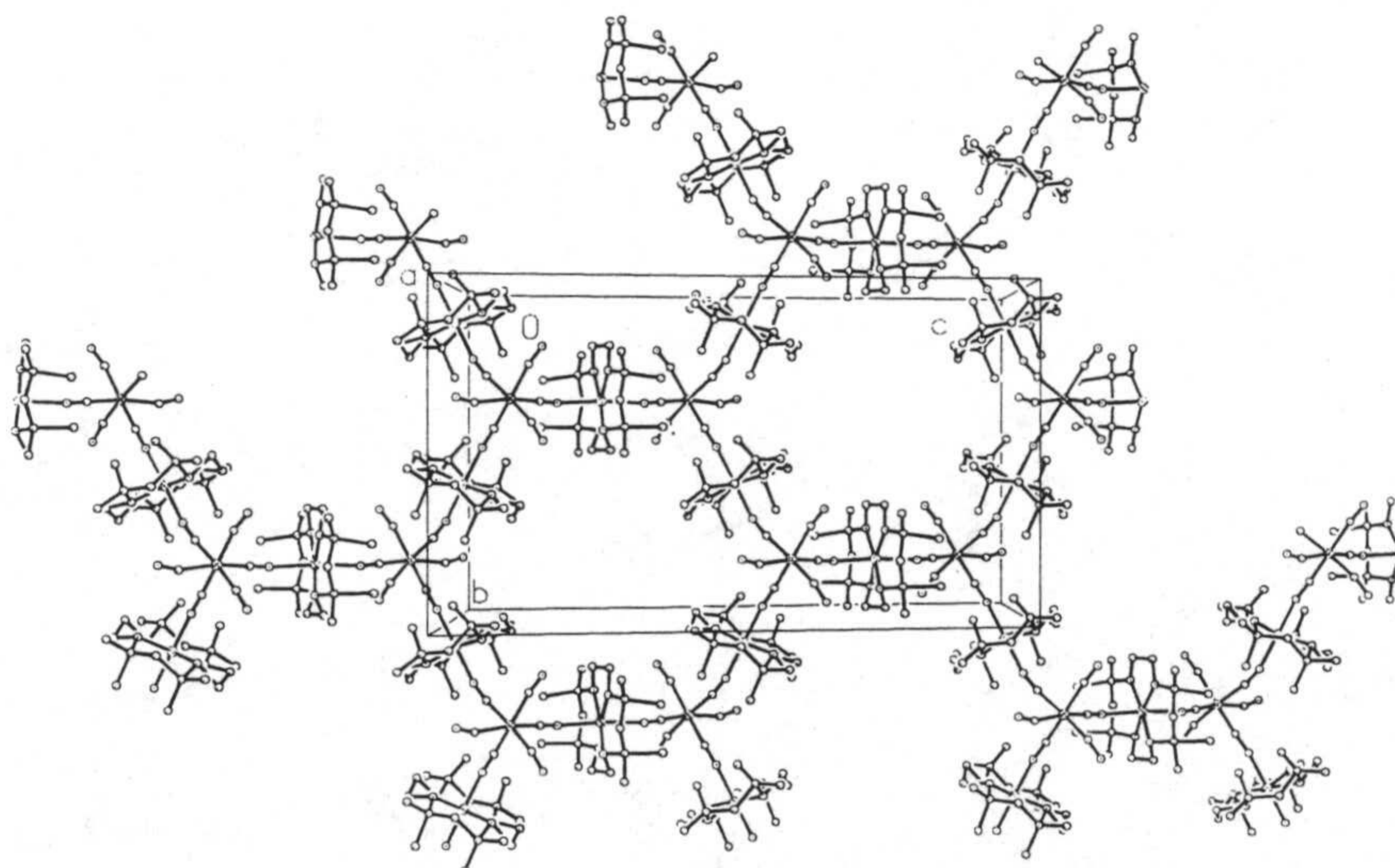


Figura 4.32. Estructura cristalina de 5.

Fe(1)-C(20)	1.934(4)	Fe(1)-C(18)	1.937(4)	Fe(1)-C(17)	1.945(4)
Fe(1)-C(19)	1.945(4)	Fe(1)-C(16)	1.946(4)	Fe(1)-C(21)	1.954(4)
Ni(2)-N(5)	2.069(3)	Ni(1)-N(1)	2.059(4)	Ni(1)-N(2)	2.068(4)
Ni(2)-N(6)	2.123(3)	Ni(1)-N(3)	2.134(3)	Ni(3)-N(7)	2.070(4)
Ni(3)-N(8)	2.061(4)	Ni(2)-N(4)	2.066(3)	Ni(3)-N(9)	2.144(3)
Ni(3)-N(7) ⁱⁱⁱ	2.070(4)	N(9) ⁱⁱⁱ -Ni(3)-N(9)	180.0	N(7)-Ni(3)-N(7) ⁱⁱⁱ	180.0
C(20)-Fe(1)-C(18)	177.5(2)	C(20)-Fe(1)-C(17)	92.5(2)	C(18)-Fe(1)-C(17)	86.7(2)
C(20)-Fe(1)-C(19)	89.9(2)	C(18)-Fe(1)-C(19)	90.9(2)	C(17)-Fe(1)-C(19)	177.07(14)
C(20)-Fe(1)-C(16)	91.0(2)	C(18)-Fe(1)-C(16)	86.7(2)	C(17)-Fe(1)-C(16)	89.4(2)
C(19)-Fe(1)-C(16)	88.9(2)	C(20)-Fe(1)-C(21)	89.0(2)	C(18)-Fe(1)-C(21)	93.30(14)
C(17)-Fe(1)-C(21)	87.7(2)	C(19)-Fe(1)-C(21)	94.07(14)	C(16)-Fe(1)-C(21)	177.0(2)
N(1) ⁱ -Ni(1)-N(1)	180.0	N(1) ⁱ -Ni(1)-N(2)	95.2(2)	N(1)-Ni(1)-N(2)	84.8(2)
N(2) ⁱ -Ni(1)-N(3)	89.93(14)	N(4) ⁱⁱ -Ni(2)-N(4)	180.0	N(2)-Ni(1)-N(2) ⁱ	180.0
N(1) ⁱ -Ni(1)-N(3)	88.73(14)	N(1)-Ni(1)-N(3)	91.27(14)	N(2)-Ni(1)-N(3)	90.07(14)
N(4)-Ni(2)-N(5)	84.6(2)	N(2) ⁱ -Ni(1)-N(3) ⁱ	90.07(14)	N(3)-Ni(1)-N(3) ⁱ	180.0
N(5)-Ni(2)-N(6)	87.57(13)	N(6)-Ni(2)-N(6) ⁱⁱ	180.0	N(4)-Ni(2)-N(5) ⁱⁱ	95.4(2)
N(7)-Ni(3)-N(9)	90.16(13)	N(8)-Ni(3)-N(9) ⁱⁱⁱ	91.57(13)	N(5) ⁱⁱ -Ni(2)-N(5)	180.0
N(4) ⁱⁱ -Ni(2)-N(6)	87.72(13)	N(4)-Ni(2)-N(6)	92.28(13)	N(5) ⁱⁱ -Ni(2)-N(6)	92.43(13)
N(8) ⁱⁱⁱ -Ni(3)-N(8)	180.0	N(8) ⁱⁱⁱ -Ni(3)-N(7)	94.3(2)	N(8)-Ni(3)-N(7)	85.7(2)
N(7)-Ni(3)-N(9) ⁱⁱⁱ	89.84(13)	N(8)-Ni(3)-N(9)	88.43(13)	i= -x, -y, -z;	
ii= -x, -y+1/2, -z+1/2; iii= -x, -y+1, -z					

Propiedades magnéticas.

La dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ en el intervalo de temperatura 2-295 K se muestra en la figura 4.33. A temperatura ambiente, $\chi_M T$ es igual a $5.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, que es mayor que el esperado para dos iones Fe(III) de bajo espín ($S= 1/2$, $g= 2.00$) y tres iones de Ni(II) ($S= 1/2$, $g= 2.0$) que no interaccionan, y que se debe, como en el caso de $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 22.5\text{H}_2\text{O}\}_n$,

a la contribución orbital al momento magnético de los iones Fe(III) de bajo espín. Al bajar la temperatura $\chi_M T$ disminuye y presenta un mínimo alrededor de 60 K. Este mínimo se debe al acoplamiento spin-órbita en el termino fundamental ${}^2T_{2g}$ del Fe(III) de bajo espín.

Cuando se hace la diferencia $\chi_M T(\text{Fe/Ni}) - \chi_M T(\text{Fe/Zn})$ (figura 4.33, dentro), el producto $\chi_M T$ en el intervalo 295-100 K, corresponde al esperado para tres iones de Ni(II) aislados, indicando claramente que el acoplamiento spin-órbita es el responsable del comportamiento observado en el compuesto $\{[\text{Ni}(\text{CTH})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}_n$. Por debajo de 6 K, $\chi_M T$ aumenta continuamente hasta alcanzar un valor de $15.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K, de acuerdo con una interacción ferromagnética en las capas. La magnetización en función del campo a 2 K (figura 4.34), muestra que la magnetización continua aumentando al campo mas alto empleado de 5 T, indicando que la saturación no se ha alcanzado todavía. El valor máximo de 6.1 MB se aproxima al esperado a 8 MB para una interacción ferromagnética de las capas, pues para un comportamiento antiferromagnético la magnetización de saturación presentaría un valor $M_s = 4 \text{ MB}$. El

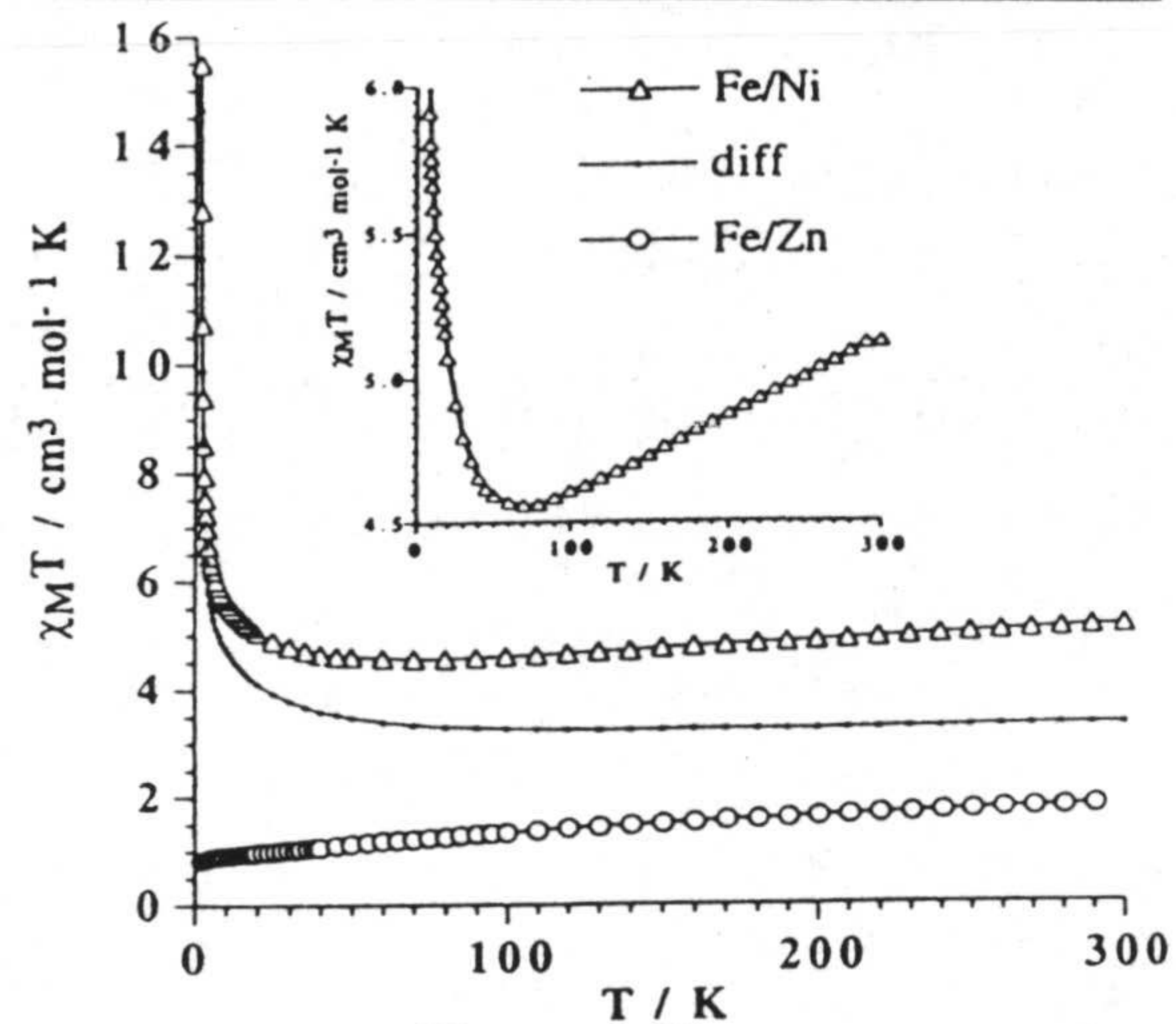


Figura 4.33.

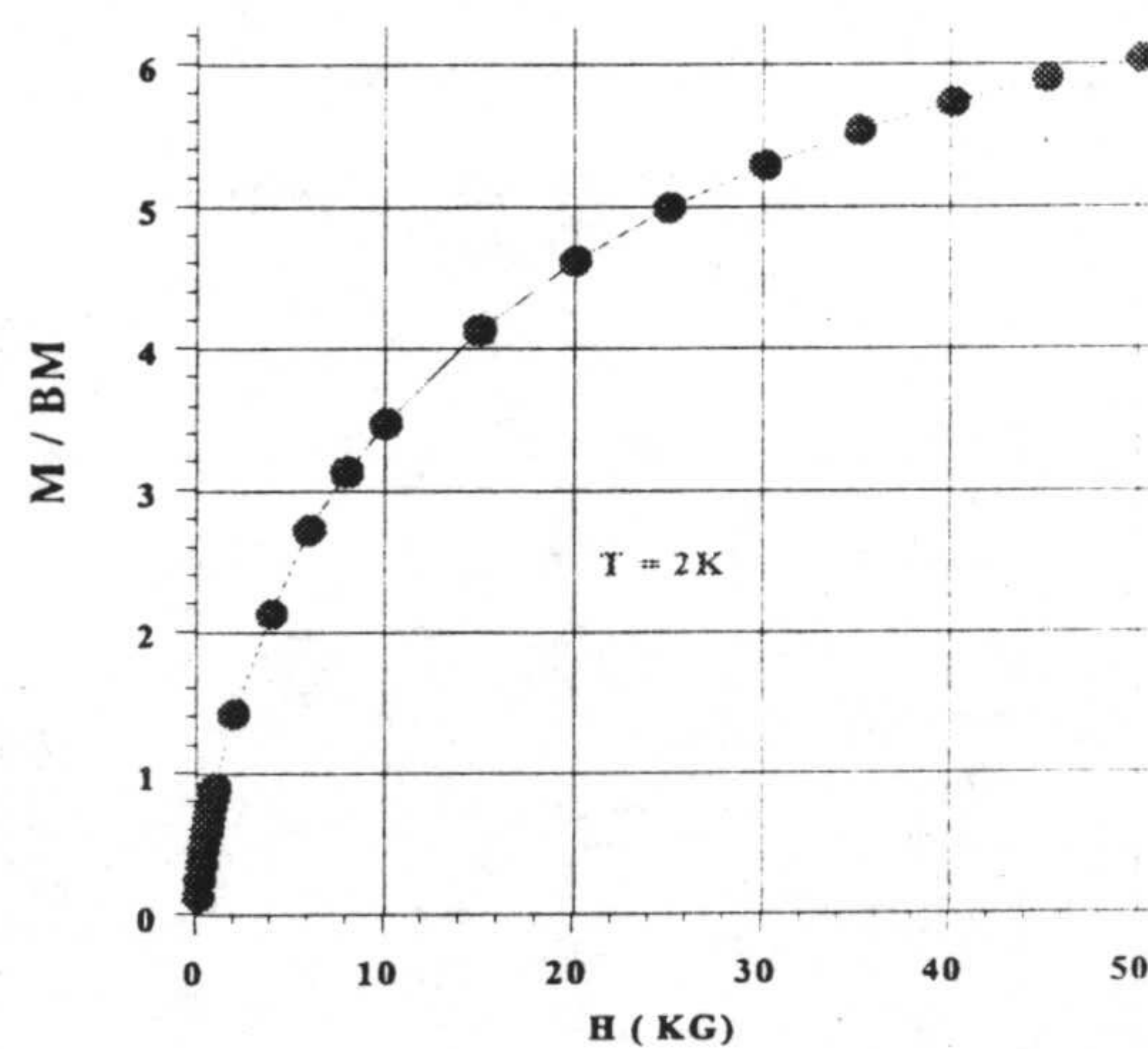


Figura 4.34.

compuesto no se ordena ferromagnéticamente, pues la susceptibilidad ac no presenta señales fuera de fase.

4.2.5. $\{[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}(\text{cylam})][\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}\}_n$ (6).

Por reacción en disolución hidroalcohólica entre los precursores $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, en proporción 3:2, se obtuvieron unas agujas cristalinas amarillas del compuesto de fórmula $\{[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}(\text{cylam})][\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 22\text{H}_2\text{O}\cdot \text{EtOH}\}_n$. El espectro IR muestra bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{CN})$ a 2123 y 2110 cm^{-1} , que están de acuerdo con la presencia en el compuesto de grupos cianuro puente y terminales, respectivamente, y bandas $\nu(\text{N-H})$ (3264 cm^{-1}) y $\nu(\text{CH})$ (2978, 2886 cm^{-1}) del ligando cyclam.

Estructura cristalina.

La estructura de este compuesto consiste en cadenas aniónicas de unidades alternadas $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ paralelas al eje cristalográfico "c", análogas a las observadas en el compuesto $\text{K}[\text{Cu}(\text{cylam})][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), cuya carga se encuentra neutralizada por cationes $[\text{Zn}(\text{cylam})]\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}(\text{cyclam})$. Una vista en perspectiva de la estructura junto con el sistema de numeración empleado se indica en la figura 4.35.

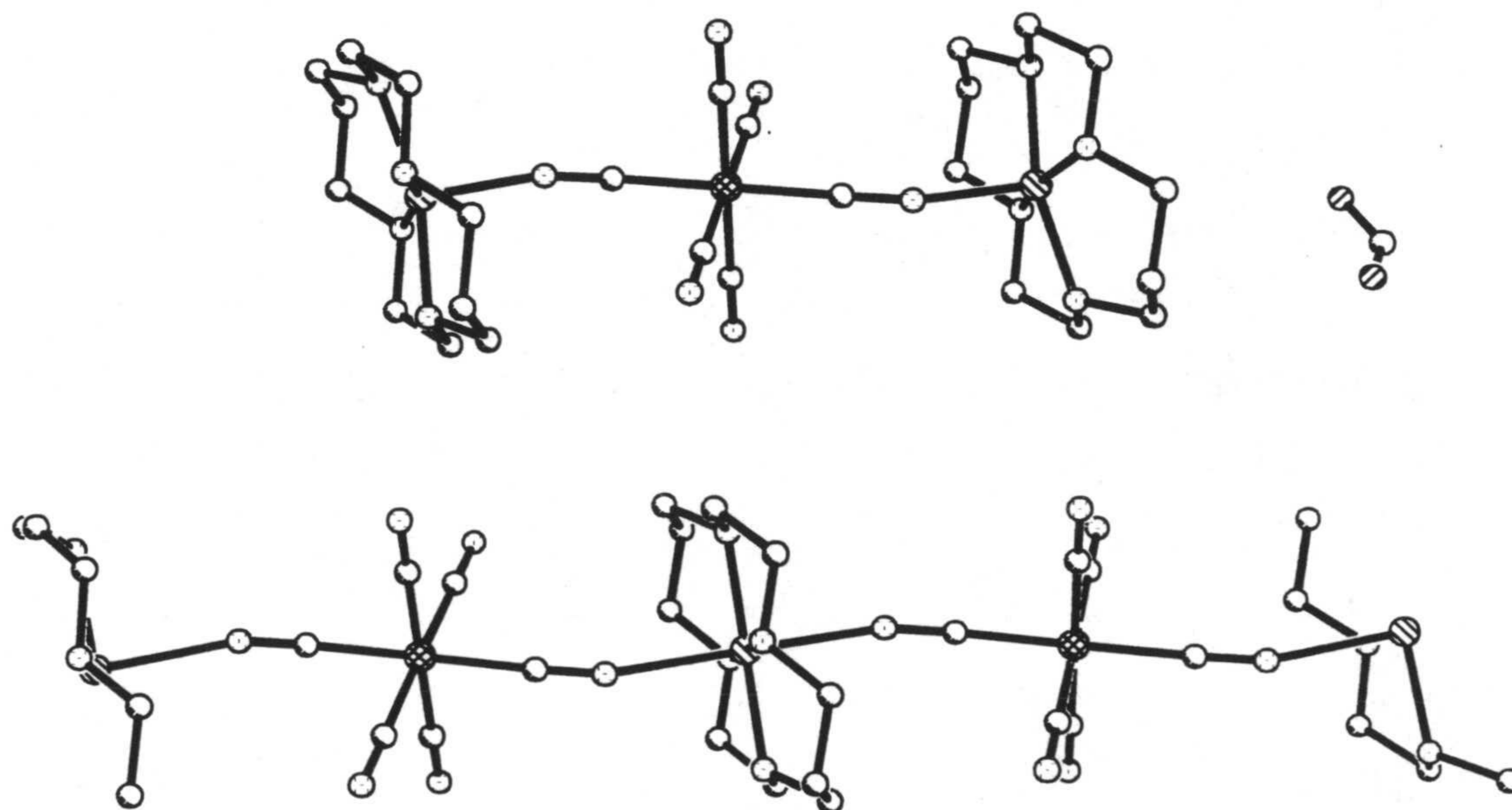


Figura 4.35. Estructura del complejo 8.

En la tabla 4.6 se recogen los ángulos y distancias de enlace más relevantes para este compuesto.

Zn(1)-N(5)	2.078(3)	Zn(1)-N(1)	2.084(5)	Zn(1)-N(4)	2.089(5)
Zn(1)-N(3)	2.100(5)	Zn(1)-N(2)	2.107(5)	Zn(2)-N(7)	2.071(4)
Zn(2)-N(7) ⁱⁱ	2.071(4)	Zn(2)-N(6)	2.098(5)	Zn(2)-N(6) ⁱⁱ	2.098(5)
Zn(2)-N(8)	2.365(3)	Zn(2)-N(8) ⁱⁱ	2.365(3)	Fe(1)-C(16)	1.913(7)
Fe(1)-C(18)	1.931(8)	Fe(1)-C(19) ⁱ	1.932(3)	Fe(1)-C(19)	1.932(3)
Fe(1)-C(17) ⁱ	1.948(4)	Fe(1)-C(17)	1.948(4)	Fe(2)-C(21)	1.934(7)
Fe(2)-C(22)	1.939(7)	Fe(2)-C(20) ⁱⁱⁱ	1.945(4)	Fe(2)-C(20)	1.945(4)
Fe(2)-C(23)	1.952(3)	Fe(2)-C(23) ⁱⁱⁱ	1.952(3)		
N(5)-Zn(1)-N(1)	99.3(2)	N(5)-Zn(1)-N(4)	99.0(2)	N(1)-Zn(1)-N(4)	95.66(16)
N(5)-Zn(1)-N(3)	97.1(2)	N(1)-Zn(1)-N(3)	163.45(14)	N(4)-Zn(1)-N(3)	84.23(17)
N(5)-Zn(1)-N(2)	97.16(19)	N(1)-Zn(1)-N(2)	84.74(17)	N(4)-Zn(1)-N(2)	163.55(14)
N(3)-Zn(1)-N(2)	90.74(14)	N(7)-Zn(2)-N(7) ⁱⁱ	180.000(1)	N(7)-Zn(2)-N(6)	85.20(14)
N(7) ⁱⁱ -Zn(2)-N(6)	94.80(14)	N(7)-Zn(2)-N(6) ⁱⁱ	94.80(14)	N(7) ⁱⁱ -Zn(2)-N(6) ⁱⁱ	85.20(14)
N(6)-Zn(2)-N(6) ⁱⁱ	180.000(1)	N(7)-Zn(2)-N(8)	91.11(16)	N(7) ⁱⁱ -Zn(2)-N(8)	88.89(16)
N(6)-Zn(2)-N(8)	88.07(17)	N(6) ⁱⁱ -Zn(2)-N(8)	91.93(17)	N(7)-Zn(2)-N(8) ⁱⁱ	88.89(16)
N(7) ⁱⁱ -Zn(2)-N(8) ⁱⁱ	91.11(16)	N(6)-Zn(2)-N(8) ⁱⁱ	91.93(17)	N(6) ⁱⁱ -Zn(2)-N(8) ⁱⁱ	88.07(17)
N(8)-Zn(2)-N(8) ⁱⁱ	180	C(16)-Fe(1)-C(18)	180.000(1)	C(16)-Fe(1)-C(19) ⁱ	90.01(13)
C(18)-Fe(1)-C(19) ⁱ	89.99(13)	C(16)-Fe(1)-C(19)	90.01(13)	C(18)-Fe(1)-C(19)	89.99(13)
C(19) ⁱ -Fe(1)-C(19)	180.0(3)	C(16)-Fe(1)-C(17) ⁱ	90.02(18)	C(18)-Fe(1)-C(17) ⁱ	89.98(18)
C(19) ⁱ -Fe(1)-C(17) ⁱ	89.74(14)	C(19)-Fe(1)-C(17) ⁱ	90.26(14)	C(16)-Fe(1)-C(17)	90.02(18)
C(18)-Fe(1)-C(17)	89.98(18)	C(19) ⁱ -Fe(1)-C(17)	90.26(14)	C(19)-Fe(1)-C(17)	89.74(14)
C(17) ⁱ -Fe(1)-C(17)	180.0(4)	C(21)-Fe(2)-C(22)	180.000(1)	C(21)-Fe(2)-C(20) ⁱⁱⁱ	89.46(18)
C(22)-Fe(2)-C(20) ⁱⁱⁱ	90.54(18)	C(21)-Fe(2)-C(20)	89.46(18)	C(22)-Fe(2)-C(20)	90.54(18)
C(20) ⁱⁱⁱ -Fe(2)-C(20)	178.9(4)	C(21)-Fe(2)-C(23)	89.60(11)	C(22)-Fe(2)-C(23)	90.40(11)
C(20) ⁱⁱⁱ -Fe(2)-C(23)	88.79(14)	C(20)-Fe(2)-C(23)	91.21(14)	C(21)-Fe(2)-C(23) ⁱⁱⁱ	89.60(11)
C(22)-Fe(2)-C(23) ⁱⁱⁱ	90.40(11)	C(20) ⁱⁱⁱ -Fe(2)-C(23) ⁱⁱⁱ	91.21(14)	C(20)-Fe(2)-C(23) ⁱⁱⁱ	88.79(14)
C(23)-Fe(2)-C(23) ⁱⁱⁱ	179.2(2)	i= -x+3/2, y, -z+1/2; ii= -x+2, -y+1, -z+1; iii= -x+3/2, y, -z+3/2.			

Hay que señalar que, por lo que nosotros conocemos, no hay en la base de datos CSD (Cambridge Crystallographic Structural Database) ningún compuesto que presente este tipo de estructura.

En la cadena el ion Zn^{2+} se encuentra situado en un centro de simetría. El poliedro de coordinación ZnN_6 presenta una geometría octaédrica distorsionada axialmente, con los átomos de nitrógeno del macrociclo ocupando las posiciones ecuatoriales con distancias de enlace 2.071(1) y 2.098(5) Å, mientras que en posiciones axiales se coordinan los átomos de nitrógeno de los grupos cianuro puente a una distancia de 2.365(3) Å. Los ángulos de enlace N-Zn-N *cis* se encuentran en el intervalo 88.1(2)-91.9(2)°. El entorno de coordinación de la unidad $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en la cadena se desvía mínimamente de la geometría octaédrica con ángulos de enlace C-Fe-C *cis* y *trans* en los intervalos 88.80(1)-91.2(1)° y 178.9(4)-180(0)°, respectivamente, y distancias Fe(2)-C en el intervalo 1.934(7)-1.952(3) Å. Los grupos cianuro son prácticamente lineales con valores en el intervalo 179.2(2)-180° para los CN^- terminales y de 176.6(3)° para los grupos CN^- puente. Las cadenas se desvían poco de la linealidad, ya que el ángulo C-N-Zn del grupo cianuro puente es de 158.3(3)°, una desviación similar a la observada en el compuesto $\{K[Cu(cylam)][Fe(CN)] \cdot 4H_2O\}_n$.

El catión $[Zn(cyclam)Fe(CN)_6Zn(Cyclam)]^+$ se desvía también poco de la linealidad, pues el ángulo C-N-Zn es de 158.7(3)°, valor muy parecido al observado en la cadena. El ion Fe(1) de la unidad $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se encuentra en un C_2 que contiene también a C(16) y C(18). El poliedro de coordinación FeC_6 es octaédrico mínimamente distorsionado con distancias Fe-C en el intervalo 1.913(7)-1.948(4) Å. Con excepción de los ángulos para el CN^- terminal N(17)-C(17)-Fe(1) y para el puente de 178.9(3) y 177.6(3), los demás ángulos Fe-C-N son de 180.0(0)°. En lo que respecta al ión Zn(1), presenta un entorno de coordinación ZnN_5 , con geometría piramidal de base cuadrada ($\tau=1.0$, $\tau = \Delta(\alpha_1 - \alpha_2)/60$, α_1 y $\alpha_2 =$ ángulos N-Zn-N mayores). En la base de la pirámide se sitúan los átomos de nitrógeno del ligando macrocíclico, con distancias Zn-N en el intervalo 2.078(3)-2.084(5) Å, mientras en posición apical se encuentra coordinado el átomo de nitrógeno del grupo cianuro puente a una distancia de 2.107(5) Å. Como suele ser habitual el ion Zn(1) se encuentra desplazado del plano basal hacia la posición apical 0.2970 Å.

Las cadenas, cationes trinucleares y moléculas de H₂O forman un complejo sistema de enlaces de hidrógeno que involucran a los grupos NH de los macrociclos, a los átomos de nitrógeno de los grupos CN⁻ y a las moléculas de agua.

Propiedades magnéticas.

La dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ se recoge en la figura 4.36. A temperatura ambiente el producto $\chi_M T$ es 1.5 cm³mol⁻¹K, valor que es mayor que el esperado para dos iones Fe(III) de bajo espín aislados ($S = 1/2$, $g = 2.00$). Esta diferencia se debe, a la contribución orbital de los iones Fe(III) de bajo espín. A medida que se baja la temperatura, $\chi_M T$ disminuye continuamente, hasta un valor de 1 cm³mol⁻¹K a 10 K, lo cual se debe al acoplamiento espín-órbita para el término fundamental ${}^2T_{2g}$ para el Fe(III) octaédrico de bajo espín. La disminución brusca de $\chi_M T$ en la zona de muy bajas temperaturas ($T < 10$ K) probablemente se debe al efecto combinado de las interacciones intracadena a través del Zn(II) diamagnético y a las interacciones intermoleculares, ambos de tipo antiferromagnético.

Hay que señalar que la diferencia entre el valor de $\chi_M T$ a 295 K y el valor a 10 K, aproximadamente 0.5 cm³mol⁻¹K, es el doble de lo observado en el compuesto $\{K[Cu(\text{cyclam})][Fe(CN)_6]\}_n \cdot 4H_2O$, que tiene sólo una unidad $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Este hecho confirma que la disminución en $\chi_M T$ en ambos compuestos se debe al acoplamiento espín-órbita del Fe(III) de bajo espín de la unidad $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

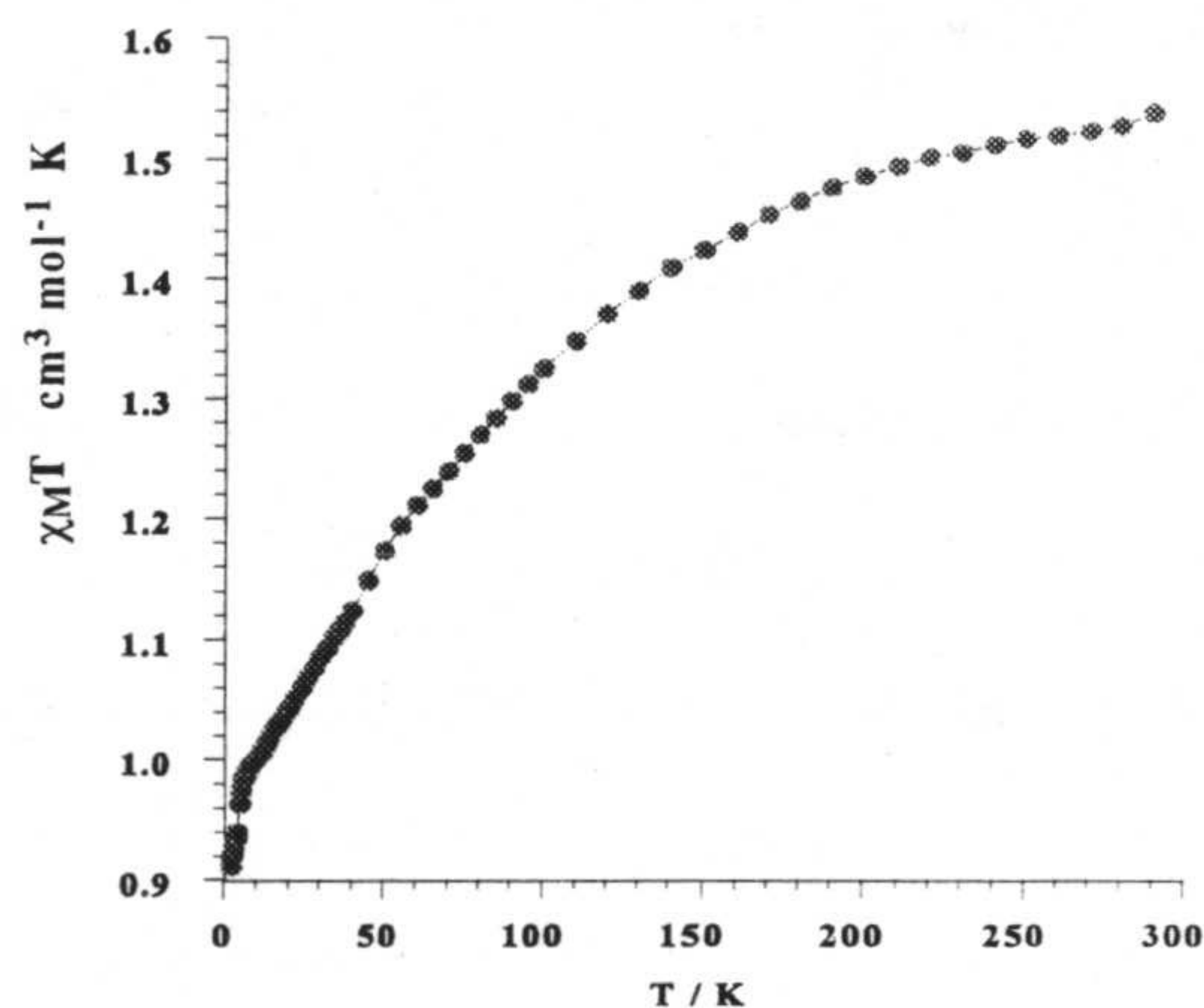


Figura 4.36.

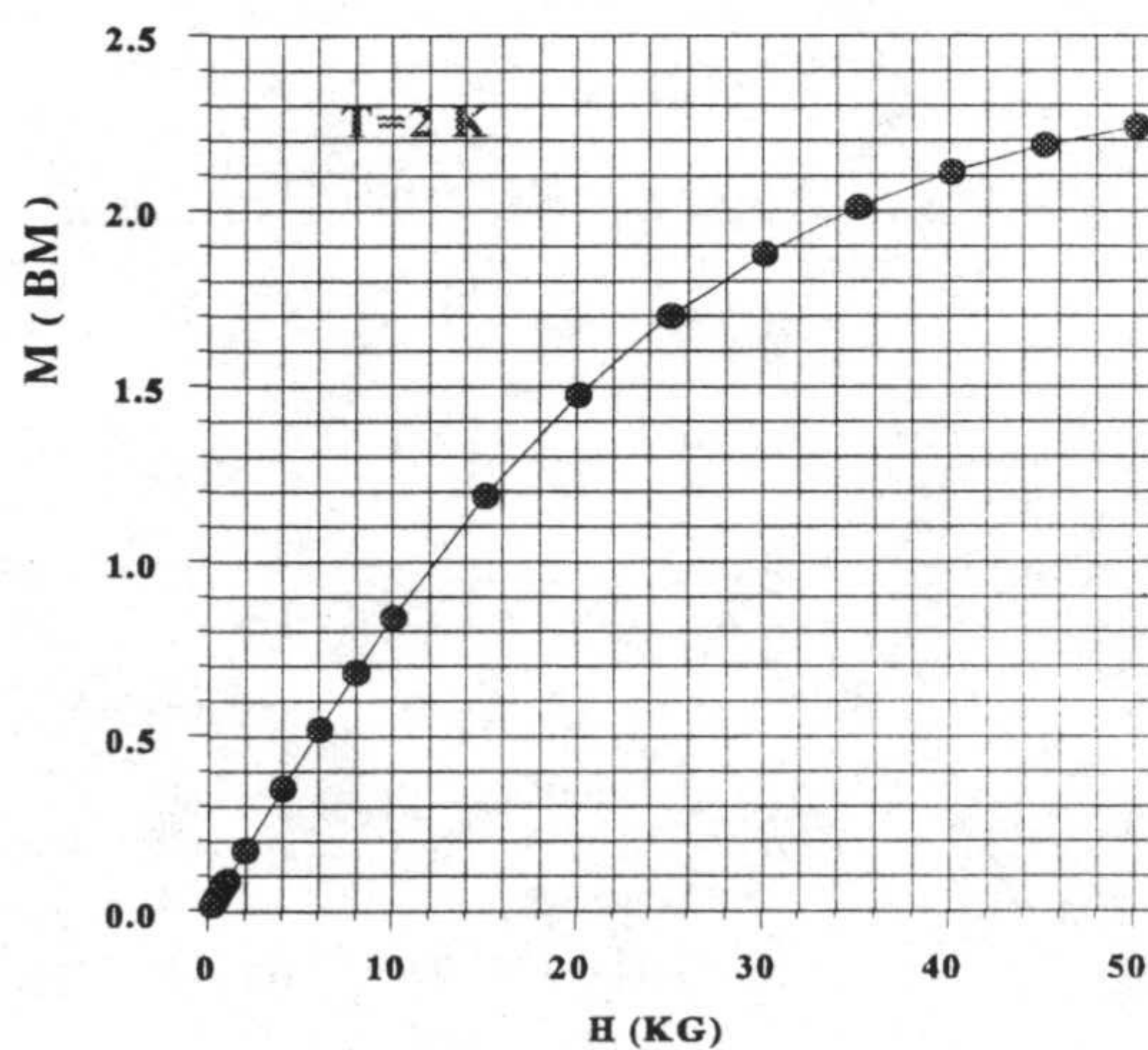


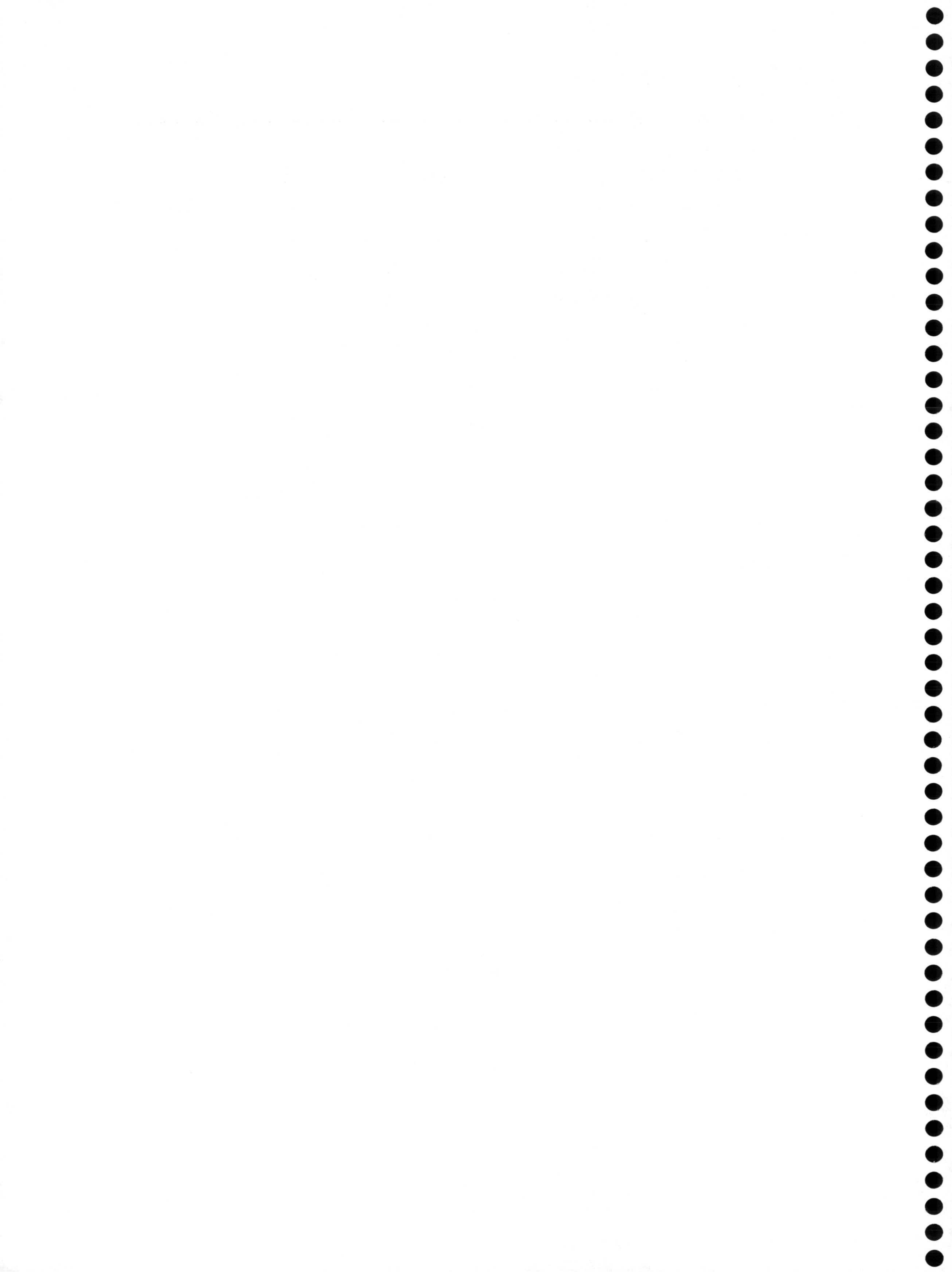
Figura 4.37.

Finalmente la curva de magnetización a 2 K (figura 4.37), muestra que la magnetización prácticamente se encuentra saturada a 5 T con un valor de 2.2 μ B, que está de acuerdo con lo esperado para los iones de Fe(III) presentes en el compuesto.

4.3. Bibliografía.

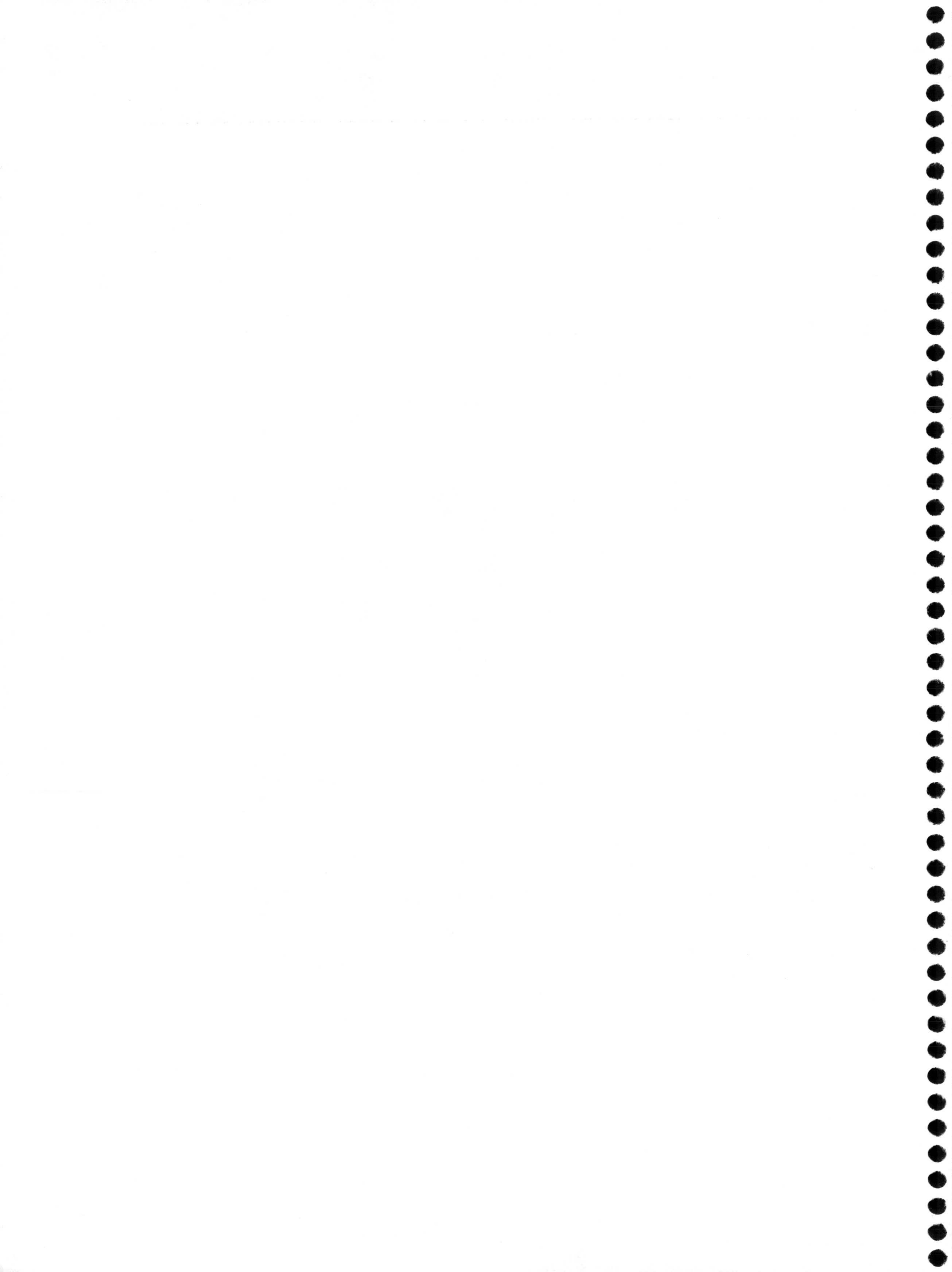
- 1) "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", Gordon A. Meson (ed.), Plenum Press. (New York), 1979.
- 2) P.A. Tasker y L. Sklar, *Cryst. Mol. Struct.*, 5, 1975, 329.
- 3) A. Pajunen, S. Pajunen, *Acta Cryst. Set-C*, 42, 1986, 53.
- 4) B. Bosnich, M.L. Tobe, y G.A Webb, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, 1109.
- 5) N.F. Curtis, D.A. Swann y T.N. Waters, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 1963.
- 6) a) G.O. Morpurgo, V. Mosini, P. Porta, G. Dessy, y V. Fares, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 111. b) K. Van Langenberg, S. R. Batten, K.J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.*, 36, 1997, 5006.
- 7) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1996, 981.
- 8) a) G. Weber, *Inorg. Chim. Acta*, 74, 1983, 55. b) A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W.S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 527, 1985, 17.
- 9) H.-Z. Kou, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.L. Wang, X.-K. Yao, H.-G. Wang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 1503.
- 10) R.J. Parker, D.C.R. Hockless, B. Moubaraki, K.S. Murray, y L. Spiccia, *Chem. Comm.*, 1996, 2789.
- 11) N. Fukita, M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, 37, 1998, 842. Y referencias.
- 12) C.S. Hong, J. Kim, N.H. Hue, Y. Do, *Inorg. Chem.*, 35, 1996, 5110.
- 13) G.A. Baker Jr., G.S. Rushbruke, H.E. Gilbert, *Phys. Rev. A*, 135, 1964, 1272.
- 14) M. Schwartz, W.E. Hatfield, M.D. Joesten, M. Hanack, A. Datz, *Inorg. Chem.*, 24, 1985, 4198.

- 15) S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaisserman, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996, 2481.
- 16) E.V.K. Kumar, S.A. Chavan, A.K. Sra, M.K. Bhide, M.D. Sastry, R. Ganguly, H.B. Singh, y J.V. Yakhmi, *Phys. Mat.*, 27, 1998, 69.



Capítulo 5.

Conclusiones.



1. Los nuevos ligandos N_3 -tridentados, preparados por condensación del imidazol-2-carboxaldehído y 2-aminoetilpiridina o histamina, HL^1 y HL^2 , respectivamente, permiten la obtención de complejos precursores de los tipos $[Cu(HL)(H_2O)(ClO_4)]$ y $[Cu(L)(hfac)]$, que pueden dar lugar a procesos de autoensamblaje o ser utilizados como "ligandos" frente a otros iones o complejos metálicos.
2. Los complejos mononucleares del tipo $[Cu(HL)(H_2O)(ClO_4)]$, en medio básico, sufren un proceso de autoensamblaje en el que el átomo de nitrógeno del grupo imidazol desprotonado de una molécula se une al ión $Cu(II)$ de una vecina, dando lugar a un complejo polinuclear de $Cu(II)$ en cadena infinita. Como era de esperar, la interacción de canje magnético es antiferromagnética con valores de J en el intervalo cm^{-1} ; valores que están de acuerdo con los observados para complejos en los que el grupo imidazolato hace de puente entre posiciones ecuatoriales.
3. En los complejos del tipo $[Cu(L)(hfac)]$, las posiciones de coordinación del ión $Cu(II)$ están saturadas, por lo que el proceso de auto-ensamblaje está impedido. Por ello, estos complejos precursores pueden utilizarse, en medio básico, como "ligandos" frente a complejos del $[M(hfac)_2]$ (donde $M = Cu(II), Ni(II), Mn(II)$ y $Zn(II)$), que tienen dos posiciones de coordinación vacantes, dando lugar a complejos trinucleares con una combinación sistemática de iones metálicos y grupos imidazolato puente $[Cu(hfac)LM(hfac)_2LCu(hfac)]$. Los complejos con el ligando HL^1 , que se han obtenido con todos los iones metálicos anteriormente indicados, son isoestructurales con los dos grupos imidazolato puente en posiciones cis de la esfera de coordinación del ión central octaédrico, dando lugar a una conformación en forma de V. En estos complejos la formación de un par de enlaces de hidrógeno entre cada dos moléculas vecinas, que involucran al grupo N-H del resto de histamina y a un átomo de oxígeno de un grupo hfac, hace que se adopte la conformación en V frente a la menos impedida estéricamente que es la lineal. En todos ellos la interacción de canje magnético es de tipo antiferromagnético con

valores de nJ que disminuyen al pasar del Cu(II) al Mn(II), lo cual puede justificarse en base a una disminución de la deslocalización de espín sobre el puente imidazolato a medida que aumenta la energía de sus respectivos orbitales 3d. De hecho se puede establecer una buena correlación entre la constante de canje y el radio iónico del ión central, magnitud relacionada con la energía de los orbitales d.

Con el complejo precursor que contiene al ligando HL^2 , $[Cu(L^2)(hfac)]$ sólo se han podido obtener los complejos CuCuCu y CuZnCu, debido a la gran tendencia que tiene este precursor a formar el complejo de auto-ensamblaje. En este caso, al no disponer el HL^2 de átomos de hidrógeno que sean activos en la formación de enlaces de hidrógeno, se obtiene la estructura menos impedida estéricamente, que es la *trans*-lineal. El complejo CuCuCu exhibe una constante de acoplamiento menor que el compuesto análogo con conformación en V. Este hecho se ha justificado, mediante un cálculo de "Extended Hückel", por la diferencia, a igualdad de otros parámetros estructurales, en el ángulo α entre los vectores Cu-N y N-N en el puente.

4. Todos los intentos encaminados hacia la obtención de complejos bimetalicos polinucleares de más dimensionalidad a partir de los complejos trinucleares con el ligando HL^1 , por desprotonación del grupo imidazol de la histamina y posterior reacción con otro ión metálico o complejo, resultaron infructuosos, conduciendo en todos los casos a especies de autoensamblaje homometálicas.
5. Los complejos del tipo $[M(HL)_2]$ (donde $HL=HL^1$ o HL^2 y $M(II)=Cu, Ni$ y Mn), que contienen dos o cuatro grupos imidazoles, especialmente diseñados como precursores de cadenas bimetalicas con grupos imidazolato puente, cuando se desprotonan y se les hace reaccionar con un complejo con posiciones vacantes, tales como $[Ni(CTH)](ClO_4)_2$ o $[Ni(cyclam)](ClO_4)_2$, conducen, sin embargo, a sales del tipo $[M(L)_2][Ni(CTH)](ClO_4)_2$, en las que, obviamente, los grupos imidazolato no hacen de puente entre los iones metálicos.

6. Cuando se hacen reaccionar los ligandos tridentados N_2O , preparados por condensación de un aldehído de un heterociclo de nitrógeno (piridina e imidazol) y un aminoácido (β -alanina, ácido 4-aminobutírico), con $Cu(II)$, se obtienen por un proceso de auto-ensamblaje complejos polinucleares homometálicos con grupos carboxilato puente en conformación *sin-anti*. Desde el punto de vista estructural, de los complejos obtenidos, tres son cadenas infinitas helicoidales y uno, el del ligando condensado con ácido aminobutírico, que es tetranuclear prácticamente cuadrado plano. Curiosamente, las cadenas quirales están dispuestas en la red por parejas de enantiómeros Λ y Δ . Todos los complejos exhiben interacciones ferromagnéticas débiles con valores de J en el intervalo 10^3 y 10^4 cm^{-1} . La magnitud y signo de la interacción de canje se ha justificado, al comparar los datos estructurales de éstos y otros compuestos análogos, a la conformación del puente y a la desviación de los átomos de $Cu(II)$ del plano del grupo carboxilato puente, de modo que, según parece, la constante de acoplamiento se hace más positiva a medida que aumenta la desviación de los átomos de $Cu(II)$ de dicho plano.

7. Cuando se hace reaccionar el ligando obtenido de la condensación de imidazol-2-carboxialdehído y β -alanina con complejos del tipo $[M(hfac)_2]$ (donde $M(II) = Cu, Ni$ y Mn) el ligando tridentado sustituye a un ligando $hfac$ del complejo plano cuadrado $[M(hfac)_2]$, dando lugar, en principio, a un complejo pentacoordinado, el cual posteriormente evoluciona por un proceso de auto-ensamblaje, conduciendo a complejos homometálicos polinucleares en cadena con grupos carboxilato puente simples con conformación *anti-anti*, los cuales son muy poco comunes. Los complejos de $Mn(II)$ y $Ni(II)$ exhiben interacciones intracadena de tipo antiferromagnético y magnitud media. Este hecho se debe a que las contribuciones de los orbitales $2p$ de los oxígenos de los grupos carboxilato a los orbitales magnéticos están, a diferencia de la conformación *sin-anti*, favorablemente orientados para dar lugar a un buen solapamiento.

8. La utilización de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{M}(\text{macro})]^{2+}$ (donde macro es un tetraaza macrociclo o pseudomacrociclo con posiciones de coordinación accesibles para el grupo cianuro) como bloques precursores se ha revelado como una buena estrategia para la obtención de sistemas bimetalicos extendidos que se ordenan magnéticamente. Con el bloque $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ se han obtenido, dependiendo de la estequiometría de los reactivos, los compuestos $\{[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}(\text{cyclam})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$. El primero de ellos, desde el punto de vista estructural, son cadenas de unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{2+}$ alternadas y unidas por grupos cianuro puente. Sorprendentemente, la interacción intracadena entre los dos átomos de Fe(III), en entornos de coordinación octaédricos, es de tipo ferromagnético a pesar de que, en principio, ambos tienen una configuración t^2g^5 . Sin embargo, un análisis más detallado de la estructura ha mostrado que el Fe(III) de la unidad $[\text{Fe}(\text{cyclam})]^{2+}$ se encuentra distorsionado axialmente en la dirección de propagación de la cadena, lo que hace que los orbitales d_{xy} y d_{xz} de ambos hierros sean ortogonales, conduciendo a la interacción ferromagnética observada. Como consecuencia de las interacciones entre cadenas el compuesto se ordena antiferromagnéticamente a 5.5 K a campos inferiores 0.1T, mientras que a este último campo se produce la transición del estado antiferromagnético a un estado ferromagnético, presentando, por tanto, un comportamiento metamagnético. En la fase antiferromagnética la magnetización presenta una pequeña histéresis, que se ha justificado por la interacción de tipo ferrimagnético entre átomos de hierro con entornos diferentes de cadenas vecinas desplazadas una unidad, que daría como resultado un pequeño momento magnético neto. El compuesto $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_n$ presenta una estructura en capas tipo panal, en la que cada unidad $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ se une, a través de grupos cianuro puente, a tres unidades $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$. Las capas se encuentran unidas por un complicado entramado de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. La interacción intracadena es de tipo ferromagnético, como es de esperar de la ortogonalidad de los orbitales magnéticos t_{2g} del Fe(III) de bajo espín y e_g del Ni(II). Este compuesto se ordena antiferromagnéticamente a 7.7 K, y como en el caso anterior, presenta un

transición de fase entre un estado antiferromagnético y uno ferromagnético a un campo crítico de 0.5T, luego es de tipo metamagnético. A temperaturas inferiores a 3 K el compuesto se ordena ferromagnéticamente como consecuencia de un “canting” en la fase antiferromagnética debido probablemente a la anisotropía del Ni(II).

9. Con el bloque precursor $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$, se obtiene un complejo en cadena lineal de fórmula $\{\text{K}[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ con grupos cianuro puente con una distancia N-Cu de 2.4 Å. Los orbitales magnéticos del Fe(III) t^2g^5 y Cu(II) eg^3 son ortogonales por lo que la interacción de canje es ferromagnética, pero muy débil como consecuencia de la distancia relativamente grande CN-Cu.
10. Cuando se utiliza como bloque precursor un complejo de Cu(II) con el ligando tetradentado proveniente de la condensación 2:1 del piridil-2-carboxialdehído y etilendiamina, se obtiene un complejo de fórmula $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Fe}(\text{CN})_6[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\} \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$, que consiste en unidades $[\text{Cu}(\text{L}^1)]^{2+}$ unidas de forma alternada por unidades $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ y $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}(\text{L}^2)]$ a través de grupos puente cianuro, dos por cada una de estas unidades, para dar lugar a cadenas en zig-zag paralelas al eje cristalográfico “c”. Por tanto, parece ser que parte del ligando del complejo precursor se rompe durante el proceso de reacción, dando lugar al ligando tridentado de monocondensación. Y que el Fe(III) se reduce a Fe(II). El mecanismo de este proceso no se conoce por el momento, pero es relativamente frecuente cuando se hace reaccionar ferricianuro y complejos de Cu(II). La interacción entre los átomos de Cu(II) a través de la unidad diamagnética de Fe(II) es despreciable.
11. Con el bloque precursor $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ se obtiene un complejo de fórmula $\{[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}(\text{cyclam})][\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 22\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}\}_n$, que presenta una estructura desconocida hasta ahora, y que consiste en cadenas de unidades alternadas $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, cuya carga negativa se encuentra

neutralizada por cationes trinucleares $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}(\text{cyclam})]^+$. El estudio de sus propiedades magnéticas revela que prácticamente no hay interacción entre los átomos de Fe(III) a través del Zn(II), presentando el producto $\chi_M T$ en función de la temperatura la variación esperada para término ${}^2T_{2g}$ del Fe(III) de bajo espín con acoplamiento espín-órbita.

Apéndices.



Table 1. Crystal data and structure refinement for compound 5.

Empirical formula	$C_{11}H_{12}Cl_2CuN_4$
Formula weight	334.7
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/n (no. 15)
Unit cell dimensions	a=8.303(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b=13.382(3) Å $\beta = 90.96(3)^\circ$ c=11.876(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1319.3(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.685 g/cm ³
Absorption coefficient	2.046 mm ⁻¹
F(000)	676
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	2 to 60.0°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	8036
Independent reflections	3857
Refinement method	Full-matrix least-squares F ²
Data / restraints / parameters	2638 / / 163
Goodness-of-fit on F ²	1.45
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 3.33, wR2 = 4.39
R indices (all data)	R1 = 5.72, wR2 = 5.01
Largest diff. peak and hole	0.37 and -0.42 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement coefficients (Å²x10³) for compound 5

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	85(1)	995(1)	3598(1)	27(1)
Cl(1)	2804(1)	1099(1)	3945(1)	36(1)
Cl(2)	-425(1)	2518(1)	2367(1)	37(1)
N(1)	-279(3)	1716(2)	5057(2)	32(1)
N(3)	-2046(3)	2279(2)	6255(2)	39(1)
N(7)	-2293(3)	669(2)	3842(2)	31(1)
N(11)	191(3)	-10(2)	2281(2)	32(1)
C(2)	-1817(3)	1714(2)	5339(2)	31(1)
C(4)	-585(4)	2656(3)	6585(3)	46(1)
C(5)	508(4)	2297(2)	5831(3)	41(1)
C(6)	-2928(3)	1123(2)	4670(2)	33(1)
C(8)	-3255(3)	9(2)	3120(3)	42(1)
C(9)	-2741(4)	138(3)	1906(3)	44(1)
C(10)	-1113(4)	-307(2)	1666(2)	35(1)
C(12)	1628(4)	-417(2)	2015(3)	40(1)
C(13)	1828(5)	-1106(2)	1171(3)	50(1)
C(14)	492(4)	-1403(3)	549(3)	50(1)
C(15)	-968(5)	-999(2)	807(3)	46(1)

Table 3. Bond lengths (Å) for 5

Cu(1)-Cl(1)	2.292 (1)
Cu(1)-Cl(2)	2.540 (1)
Cu(1)-N(1)	2.011 (2)
Cu(1)-N(7)	2.048 (2)
Cu(1)-N(11)	2.067 (2)
N(1)-C(2)	1.325 (3)
N(1)-C(5)	1.362 (4)
N(3)-C(2)	1.342 (4)
N(3)-C(4)	1.365 (4)
N(7)-C(6)	1.278 (4)
N(7)-C(8)	1.460 (4)

Apéndice A

N(11)-C(10)	1.356	(4)
N(11)-C(12)	1.353	(4)
C(2)-C(6)	1.443	(4)
C(4)-C(5)	1.373	(5)
C(8)-C(9)	1.520	(5)
C(9)-C(10)	1.508	(4)
C(10)-C(15)	1.385	(4)
C(12)-C(13)	1.374	(5)
C(13)-C(14)	1.381	(5)
C(14)-C(15)	1.367	(5)

Table 4. Bond angles (deg) for **5**

Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	102.1(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(1)	88.7(1)
Cl(2)-Cu(1)-N(1)	94.9(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(7)	159.5(1)
Cl(2)-Cu(1)-N(7)	95.8(1)
N(1)-Cu(1)-N(7)	79.7(1)
Cl(1)-Cu(1)-N(11)	97.0(1)
Cl(2)-Cu(1)-N(11)	95.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(11)	166.9(1)
N(7)-Cu(1)-N(11)	91.2(1)
Cu(1)-N(1)-C(2)	112.1(2)
Cu(1)-N(1)-C(5)	141.1(2)
C(2)-N(1)-C(5)	106.5(2)
C(2)-N(3)-C(4)	107.7(3)
Cu(1)-N(7)-C(6)	114.8(2)
Cu(1)-N(7)-C(8)	124.4(2)
C(6)-N(7)-C(8)	120.7(2)
Cu(1)-N(11)-C(10)	123.7(2)
Cu(1)-N(11)-C(12)	119.2(2)
C(10)-N(11)-C(12)	117.1(2)
N(1)-C(2)-N(3)	110.7(2)
N(1)-C(2)-C(6)	118.2(2)
N(3)-C(2)-C(6)	131.1(3)
N(3)-C(4)-C(5)	106.1(3)
N(1)-C(5)-C(4)	109.0(3)
N(7)-C(6)-C(2)	114.5(2)
N(7)-C(8)-C(9)	109.2(2)
C(8)-C(9)-C(10)	113.6(3)
N(11)-C(10)-C(9)	119.6(2)
N(11)-C(10)-C(15)	120.9(3)
C(9)-C(10)-C(15)	119.5(3)
N(11)-C(12)-C(13)	123.9(3)
C(12)-C(13)-C(14)	118.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.2(3)
C(10)-C(15)-C(14)	121.2(3)

Table 5. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound **5**.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu(1)	24(1)	29(1)	28(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
Cl(1)	25(1)	44(1)	39(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
Cl(2)	33(1)	35(1)	41(1)	5(1)	3(1)	8(1)
N(1)	26(1)	39(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
N(3)	41(1)	43(1)	33(1)	2(1)	14(1)	-3(1)
N(7)	27(1)	29(1)	36(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
N(11)	35(1)	31(1)	31(1)	4(1)	1(1)	-3(1)
C(2)	30(1)	37(1)	27(1)	4(1)	7(1)	2(1)
C(4)	53(2)	50(2)	36(2)	-6(2)	12(1)	-12(1)
C(5)	41(2)	45(2)	36(2)	-7(1)	8(1)	-10(1)
C(6)	25(1)	36(1)	39(1)	1(1)	7(1)	5(1)
C(8)	29(1)	41(2)	57(2)	-7(1)	3(1)	-12(1)
C(9)	37(2)	49(2)	45(2)	5(1)	-12(1)	-10(1)

C(10)	42(2)	30(1)	32(1)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(12)	39(2)	40(2)	40(2)	8(1)	5(1)	-5(1)
C(13)	60(2)	45(2)	44(2)	15(2)	10(2)	-7(1)
C(14)	67(2)	44(2)	38(2)	8(2)	3(2)	-12(1)
C(15)	60(2)	38(2)	40(2)	-1(1)	-7(1)	-10(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka*b*U_{12})$

Table 6. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5**

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	-2998	2392	6583	80
H(4A)	-382	3076	7228	80
H(5A)	1642	2439	5849	80
H(6A)	-4054	1078	4834	80
H(8A)	-4379	157	3196	80
H(8B)	-3078	-673	3338	80
H(9A)	-2709	841	1747	80
H(9B)	-3532	-160	1412	80
H(12A)	2562	-210	2441	80
H(13A)	2873	-1376	1021	80
H(14A)	592	-1882	-49	80
H(15A)	-1915	-1199	390	80

Apéndice A

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound 7.

Empirical formula	C ₃₈ H ₂₄ Cu ₂ F ₂₄ N ₁₀ O ₈ Zn
Formula weight	1397.12
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c (no. 15)
Unit cell dimensions	a=25.048(4) Å α=90° b=13.777(4) Å β=125.120(10)° c=17.773(5) Å γ=90°
Volume	5017(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.850 g/cm ³
Absorption coefficient	1.464 mm ⁻¹
F(000)	2760
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm
θ range for data collection	2.60 to 24.99°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 29, 0 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	3997
Independent reflections	3908 [R(int) = 0.0441]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3906 / 42 / 459
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1158
R indices (all data)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1291
Largest diff. peak and hole	0.491 and -0.692 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for compound 7.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	490(1)	772(1)	6163(1)	39(1)
Zn(1)	0	-2797(1)	7500	39(1)
O(16)	1164(2)	797(2)	5900(2)	46(1)
O(18)	1222(2)	1451(3)	7519(2)	52(1)
O(21)	-836(2)	-3082(2)	6138(2)	46(1)
O(23)	-397(2)	-3957(2)	7868(2)	44(1)
C(15)	2130(3)	912(4)	6003(5)	66(2)
F(25)	2283(2)	-15(3)	6060(3)	101(1)
F(26)	2685(2)	1417(3)	6434(3)	93(1)
F(27)	1789(2)	1154(3)	5128(3)	95(1)
C(19)	2239(3)	2002(5)	8753(4)	72(2)
F(28A)i	2641(8)	2713(14)	8811(10)	122(6)
F(29A)i	2594(14)	1361(9)	9343(8)	215(13)
F(30A)i	1926(6)	2491(13)	8987(10)	106(6)
F(28B)ii	2847(5)	2011(26)	9095(10)	103(10)
F(29B)ii	2051(14)	2779(16)	8940(19)	134(13)
F(30B)ii	2220(7)	1322(14)	9317(10)	101(7)
C(20)	-1646(3)	-3946(4)	4824(4)	64(2)
F(31A)iii	-2235(6)	-3708(28)	4579(11)	126(8)
F(32A)iii	-1717(15)	-4809(9)	4499(11)	142(9)
F(33A)iii	-1535(11)	-3377(16)	4358(14)	109(7)
F(31B)iv	-1376(15)	-4516(26)	4553(14)	133(11)
F(32B)iv	-2199(11)	-4332(26)	4554(14)	116(9)
F(33B)iv	-1764(17)	-3141(14)	4393(16)	129(12)
C(24)	-847(3)	-5460(4)	7817(5)	72(2)
F(34A)v	-523(8)	-6217(6)	7827(8)	119(5)
F(35A)v	-1444(4)	-5775(13)	7439(9)	140(8)
F(36A)v	-603(7)	-5316(6)	8683(6)	92(4)
F(34B)vi	-1192(16)	-6133(15)	7254(15)	127(11)
F(35B)vi	-1142(22)	-5110(13)	8164(27)	155(14)
F(36B)vi	-281(8)	-5730(26)	8439(29)	293(33)
N(1)	736(2)	-545(3)	6685(3)	45(1)

N(3)	469(2)	-1814(3)	7195(3)	39(1)
N(7)	-322(2)	438(3)	6109(2)	41(1)
N(11)	98(2)	1975(3)	5493(2)	40(1)
N(13)	-184(2)	3196(3)	4555(3)	57(1)
C(2)	279(2)	-960(3)	6752(3)	40(1)
C(4)	1087(2)	-1939(4)	7420(4)	53(1)
C(5)	1246(2)	-1171(4)	7097(4)	58(1)
C(6)	-308(2)	-409(3)	6401(3)	40(1)
C(8)	-897(2)	1064(4)	5737(4)	51(1)
C(9)	-695(2)	2128(4)	5915(4)	49(1)
C(10)	-421(2)	2460(3)	5412(3)	44(1)
C(12)	220(3)	2449(4)	4971(3)	48(1)
C(14)	-601(3)	3213(4)	4821(4)	54(1)
C(16)	1749(2)	1071(4)	6427(4)	48(1)
C(17)	2070(3)	1454(4)	7293(4)	60(2)
C(18)	1790(3)	1610(4)	7770(4)	54(1)
C(21)	-1169(2)	-3844(4)	5863(3)	44(1)
C(22)	-1163(2)	-4601(4)	6377(4)	51(1)
C(23)	-789(2)	-4600(3)	7334(4)	46(1)

Site occupation parameters:

$i=0.62(3)$; $ii=0.38(3)$; $iii=0.55(4)$; $iv=0.45(4)$; $v=0.67(2)$; $vi=0.33(2)$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for compound 7.

Cu(1)-N(11)	1.946(4)
Cu(1)-N(1)	1.967(4)
Cu(1)-O(16)	1.994(3)
Cu(1)-N(7)	2.031(4)
Cu(1)-O(18)	2.226(3)
Zn(1)-N(3)	2.059(4)
Zn(1)-N(3)#1	2.059(4)
Zn(1)-O(21)	2.137(3)
Zn(1)-O(21)#1	2.137(3)
Zn(1)-O(23)	2.172(3)
Zn(1)-O(23)#1	2.172(3)
O(16)-C(16)	1.260(6)
O(18)-C(18)	1.241(6)
O(21)-C(21)	1.252(5)
O(23)-C(23)	1.256(6)
C(15)-F(27)	1.315(7)
C(15)-F(25)	1.320(6)
C(15)-F(26)	1.334(6)
C(15)-C(16)	1.536(8)
C(19)-F(29A)	1.265(10)
C(19)-F(30A)	1.271(11)
C(19)-F(28B)	1.275(11)
C(19)-F(29B)	1.29(2)
C(19)-F(28A)	1.365(11)
C(19)-F(30B)	1.392(14)
C(19)-C(18)	1.533(7)
C(20)-F(33B)	1.281(14)
C(20)-F(33A)	1.282(13)
C(20)-F(32A)	1.288(12)
C(20)-F(32B)	1.292(13)
C(20)-F(31B)	1.297(12)
C(20)-F(31A)	1.317(12)
C(20)-C(21)	1.524(7)
C(24)-F(36B)	1.252(14)
C(24)-F(34B)	1.270(14)
C(24)-F(35B)	1.30(2)
C(24)-F(36A)	1.304(10)
C(24)-F(35A)	1.311(10)
C(24)-F(34A)	1.314(9)

C(24)-C(23)	1.518(7)
N(1)-C(2)	1.345(6)
N(1)-C(5)	1.356(6)
N(3)-C(2)	1.342(6)
N(3)-C(4)	1.371(6)
N(7)-C(6)	1.270(6)
N(7)-C(8)	1.470(6)
N(11)-C(12)	1.307(6)
N(11)-C(10)	1.395(6)
N(13)-C(12)	1.331(6)
N(13)-C(14)	1.371(7)
N(13)-H(13)	0.88
C(2)-C(6)	1.439(6)
C(4)-C(5)	1.367(7)
C(4)-H(4)	0.95
C(5)-H(5)	0.95
C(6)-H(6)	0.95
C(8)-C(9)	1.524(7)
C(8)-H(8A)	0.99
C(8)-H(8B)	0.99
C(9)-C(10)	1.477(7)
C(9)-H(9A)	0.99
C(9)-H(9B)	0.99
C(10)-C(14)	1.357(7)
C(12)-H(12)	0.95
C(14)-H(14)	0.95
C(16)-C(17)	1.367(7)
C(17)-C(18)	1.394(7)
C(17)-H(17)	0.95
C(21)-C(22)	1.380(7)
C(22)-C(23)	1.391(7)
C(22)-H(22)	0.95
N(11)-Cu(1)-N(1)	170.0(2)
N(11)-Cu(1)-O(16)	92.2(2)
N(1)-Cu(1)-O(16)	92.8(2)
N(11)-Cu(1)-N(7)	91.4(2)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.2(2)
O(16)-Cu(1)-N(7)	162.07(14)
N(11)-Cu(1)-O(18)	96.67(14)
N(1)-Cu(1)-O(18)	92.2(2)
O(16)-Cu(1)-O(18)	88.02(13)
N(7)-Cu(1)-O(18)	108.98(14)
N(3)-Zn(1)-N(3)#1	97.7(2)
N(3)-Zn(1)-O(21)	99.12(14)
N(3)#1-Zn(1)-O(21)	94.76(14)
N(3)-Zn(1)-O(21)#1	94.76(14)
N(3)#1-Zn(1)-O(21)#1	99.12(14)
O(21)-Zn(1)-O(21)#1	158.8(2)
N(3)-Zn(1)-O(23)	172.89(13)
N(3)#1-Zn(1)-O(23)	88.64(13)
O(21)-Zn(1)-O(23)	83.44(12)
O(21)#1-Zn(1)-O(23)	81.02(12)
N(3)-Zn(1)-O(23)#1	88.64(13)
N(3)#1-Zn(1)-O(23)#1	172.89(13)
O(21)-Zn(1)-O(23)#1	81.02(12)
O(21)#1-Zn(1)-O(23)#1	83.44(12)
O(23)-Zn(1)-O(23)#1	85.2(2)
C(16)-O(16)-Cu(1)	127.6(3)
C(18)-O(18)-Cu(1)	121.5(3)
C(21)-O(21)-Zn(1)	126.4(3)
C(23)-O(23)-Zn(1)	125.9(3)
F(27)-C(15)-F(25)	107.4(5)
F(27)-C(15)-F(26)	107.5(5)

F(25)-C(15)-F(26)	107.4(5)
F(27)-C(15)-C(16)	112.3(5)
F(25)-C(15)-C(16)	109.6(5)
F(26)-C(15)-C(16)	112.5(5)
F(29A)-C(19)-F(30A)	111.7(14)
F(28B)-C(19)-F(29B)	112.5(14)
F(29A)-C(19)-F(28A)	107.6(11)
F(30A)-C(19)-F(28A)	99.3(8)
F(28B)-C(19)-F(30B)	100.9(13)
F(29B)-C(19)-F(30B)	102(2)
F(29A)-C(19)-C(18)	113.8(7)
F(30A)-C(19)-C(18)	112.0(8)
F(28B)-C(19)-C(18)	116.0(8)
F(29B)-C(19)-C(18)	116.8(13)
F(28A)-C(19)-C(18)	111.4(7)
F(30B)-C(19)-C(18)	106.1(8)
F(33A)-C(20)-F(32A)	107.4(13)
F(33B)-C(20)-F(32B)	107.8(14)
F(33B)-C(20)-F(31B)	107.1(14)
F(32B)-C(20)-F(31B)	106.9(12)
F(33A)-C(20)-F(31A)	104.7(11)
F(32A)-C(20)-F(31A)	104.0(10)
F(33B)-C(20)-C(21)	113.3(12)
F(33A)-C(20)-C(21)	114.6(10)
F(32A)-C(20)-C(21)	115.9(9)
F(32B)-C(20)-C(21)	114.4(10)
F(31B)-C(20)-C(21)	107.0(11)
F(31A)-C(20)-C(21)	109.1(10)
F(36B)-C(24)-F(34B)	113(2)
F(36B)-C(24)-F(35B)	111(2)
F(34B)-C(24)-F(35B)	109.3(14)
F(36A)-C(24)-F(35A)	106.1(9)
F(36A)-C(24)-F(34A)	103.7(7)
F(35A)-C(24)-F(34A)	104.9(9)
F(36B)-C(24)-C(23)	107.6(12)
F(34B)-C(24)-C(23)	111.6(11)
F(35B)-C(24)-C(23)	104.2(9)
F(36A)-C(24)-C(23)	114.6(6)
F(35A)-C(24)-C(23)	114.8(7)
F(34A)-C(24)-C(23)	111.6(7)
C(2)-N(1)-C(5)	105.5(4)
C(2)-N(1)-Cu(1)	112.5(3)
C(5)-N(1)-Cu(1)	141.6(3)
C(2)-N(3)-C(4)	103.9(4)
C(2)-N(3)-Zn(1)	131.9(3)
C(4)-N(3)-Zn(1)	124.1(3)
C(6)-N(7)-C(8)	120.7(4)
C(6)-N(7)-Cu(1)	113.4(3)
C(8)-N(7)-Cu(1)	125.8(3)
C(12)-N(11)-C(10)	105.9(4)
C(12)-N(11)-Cu(1)	128.2(4)
C(10)-N(11)-Cu(1)	125.7(3)
C(12)-N(13)-C(14)	108.0(4)
C(12)-N(13)-H(13)	126.0(3)
C(14)-N(13)-H(13)	126.0(3)
N(3)-C(2)-N(1)	113.1(4)
N(3)-C(2)-C(6)	130.2(4)
N(1)-C(2)-C(6)	116.5(4)
C(5)-C(4)-N(3)	109.5(4)
C(5)-C(4)-H(4)	125.2(3)
N(3)-C(4)-H(4)	125.2(3)
N(1)-C(5)-C(4)	107.9(4)
N(1)-C(5)-H(5)	126.0(3)
C(4)-C(5)-H(5)	126.0(3)

N(7)-C(6)-C(2)	116.3(4)
N(7)-C(6)-H(6)	121.9(3)
C(2)-C(6)-H(6)	121.9(3)
N(7)-C(8)-C(9)	110.3(4)
N(7)-C(8)-H(8A)	109.6(3)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.6(3)
N(7)-C(8)-H(8B)	109.6(3)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.6(3)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
C(10)-C(9)-C(8)	112.8(4)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.0(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.0(3)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.0(3)
C(8)-C(9)-H(9B)	109.0(3)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.8
C(14)-C(10)-N(11)	108.6(4)
C(14)-C(10)-C(9)	130.1(5)
N(11)-C(10)-C(9)	121.3(4)
N(11)-C(12)-N(13)	111.5(5)
N(11)-C(12)-H(12)	124.2(3)
N(13)-C(12)-H(12)	124.2(3)
C(10)-C(14)-N(13)	106.0(5)
C(10)-C(14)-H(14)	127.0(3)
N(13)-C(14)-H(14)	127.0(3)
O(16)-C(16)-C(17)	129.2(5)
O(16)-C(16)-C(15)	112.2(4)
C(17)-C(16)-C(15)	118.5(5)
C(16)-C(17)-C(18)	124.5(5)
C(16)-C(17)-H(17)	117.7(3)
C(18)-C(17)-H(17)	117.7(3)
O(18)-C(18)-C(17)	128.9(5)
O(18)-C(18)-C(19)	114.2(5)
C(17)-C(18)-C(19)	116.8(5)
O(21)-C(21)-C(22)	128.6(5)
O(21)-C(21)-C(20)	115.6(4)
C(22)-C(21)-C(20)	115.8(4)
C(21)-C(22)-C(23)	123.5(4)
C(21)-C(22)-H(22)	118.3(3)
C(23)-C(22)-H(22)	118.3(3)
O(23)-C(23)-C(22)	127.4(4)
O(23)-C(23)-C(24)	114.2(5)
C(22)-C(23)-C(24)	118.3(5)

Symmetry transformations: #1 -x,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound 7.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	35(1)	38(1)	42(1)	-1(1)	20(1)	-4(1)
Zn(1)	41(1)	29(1)	46(1)	0	25(1)	0
O(16)	44(2)	48(2)	47(2)	-9(2)	27(2)	-10(2)
O(18)	48(2)	59(2)	46(2)	-5(2)	24(2)	-6(2)
O(21)	46(2)	41(2)	46(2)	-1(2)	24(2)	-3(2)
O(23)	50(2)	33(2)	47(2)	-4(2)	27(2)	-7(2)
C(15)	50(3)	69(4)	80(4)	-23(3)	37(3)	-13(3)
F(25)	77(3)	90(3)	147(4)	-41(3)	71(3)	-6(2)
F(26)	58(2)	120(3)	115(3)	-51(3)	58(2)	-40(2)
F(27)	76(2)	149(4)	79(3)	-16(3)	56(2)	-21(3)
C(19)	52(4)	84(5)	55(4)	-25(4)	16(3)	-14(4)
F(28A)	80(8)	160(13)	123(8)	-88(9)	58(7)	-67(8)
F(29A)	216(24)	122(11)	65(7)	-20(7)	-59(10)	69(12)
F(30A)	64(5)	179(14)	73(6)	-85(9)	38(5)	-42(8)
F(28B)	39(6)	190(26)	66(10)	-63(14)	21(7)	-13(11)

F(29B)	127(23)	79(10)	92(12)	-39(8)	2(13)	5(12)
F(30B)	48(7)	187(20)	38(7)	4(8)	8(6)	-25(9)
C(20)	57(4)	65(4)	58(3)	-4(3)	27(3)	-14(3)
F(31A)	51(6)	234(23)	61(6)	13(12)	14(5)	13(9)
F(32A)	182(21)	91(7)	73(7)	-39(5)	27(11)	-17(11)
F(33A)	95(10)	166(19)	54(6)	-12(9)	36(7)	-63(10)
F(31B)	148(18)	172(22)	67(8)	-21(12)	54(11)	75(14)
F(32B)	85(12)	164(20)	67(7)	-32(13)	26(9)	-72(13)
F(33B)	148(22)	71(8)	49(9)	15(6)	-12(10)	-20(11)
C(24)	77(5)	46(4)	74(5)	6(3)	32(4)	-15(3)
F(34A)	172(13)	51(5)	120(8)	35(5)	77(9)	43(6)
F(35A)	81(5)	151(14)	131(10)	66(9)	28(5)	-54(7)
F(36A)	147(10)	58(5)	79(6)	8(4)	69(7)	-20(6)
F(34B)	182(31)	45(9)	164(19)	-10(11)	106(22)	-62(14)
F(35B)	276(42)	105(15)	177(29)	23(17)	185(33)	-50(20)
F(36B)	113(18)	185(35)	276(44)	203(33)	-66(23)	-37(20)
N(1)	39(2)	39(2)	55(2)	0(2)	27(2)	-1(2)
N(3)	37(2)	32(2)	46(2)	-2(2)	22(2)	1(2)
N(7)	35(2)	41(2)	37(2)	4(2)	15(2)	-1(2)
N(11)	42(2)	40(2)	35(2)	-1(2)	22(2)	-4(2)
N(13)	74(3)	50(3)	48(2)	13(2)	36(2)	5(2)
C(2)	37(2)	36(2)	41(3)	-4(2)	20(2)	-5(2)
C(4)	46(3)	36(3)	73(4)	6(2)	32(3)	7(2)
C(5)	40(3)	52(3)	85(4)	1(3)	38(3)	2(2)
C(6)	37(2)	38(2)	38(2)	-1(2)	18(2)	-3(2)
C(8)	41(3)	50(3)	59(3)	10(2)	29(3)	8(2)
C(9)	50(3)	50(3)	54(3)	6(2)	33(3)	10(2)
C(10)	49(3)	37(2)	41(3)	-4(2)	24(2)	-3(2)
C(12)	53(3)	46(3)	49(3)	-2(2)	31(3)	-7(2)
C(14)	64(3)	44(3)	54(3)	2(2)	33(3)	4(3)
C(16)	46(3)	43(3)	54(3)	-1(2)	29(3)	-3(2)
C(17)	39(3)	74(4)	60(3)	-14(3)	24(3)	-13(3)
C(18)	46(3)	55(3)	49(3)	-8(3)	21(3)	-8(3)
C(21)	41(3)	44(3)	46(3)	-6(2)	25(2)	-1(2)
C(22)	49(3)	36(3)	60(3)	-7(2)	27(3)	-10(2)
C(23)	46(3)	31(2)	62(3)	2(2)	31(3)	0(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound 7.

	x	y	z	U(eq)
H(13)	-184(2)	3607(3)	4176(3)	68
H(4)	1363(2)	-2476(4)	7749(4)	69
H(5)	1644(2)	-1090(4)	7152(4)	75
H(6)	-665(2)	-665(3)	6388(3)	52
H(8A)	-1122(2)	897(4)	6031(4)	66
H(8B)	-1206(2)	952(4)	5067(4)	66
H(9A)	-1080(2)	2530(4)	5729(4)	64
H(9B)	-365(2)	2224(4)	6583(4)	64
H(12)	556(3)	2281(4)	4898(3)	63
H(14)	-945(3)	3661(4)	4630(4)	71
H(17)	2516(3)	1626(4)	7590(4)	78
H(22)	-1427(2)	-5151(4)	6061(4)	66

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound 8.

Empirical formula
Formula weight

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{Cu}_3\text{F}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_8$
1395.29

Apéndice A

Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/c (no. 15)
Unit cell dimensions	a=24.798(9) Å α=90° b=13.667(4) Å β=123.57(4)° c=17.716(7) Å γ=90°
Volume	5003(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.853 g/cm ³
Absorption coefficient	1.414 mm ⁻¹
F(000)	2756
Crystal size	0.30 x 0.23 x 0.15 mm
θ range for data collection	2.76 to 22.50°
Index ranges	0<=h<=26, 0<=k<=1, -19<=l<=15
Reflections collected	2828
Independent reflections	2754 [R(int) = 0.0286]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2737 / 42 / 459
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1824
R indices (all data)	R1 = 0.1059, wR2 = 0.2122
Largest diff. peak and hole	0.593 and -0.924 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for compound **8**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	511(1)	744(1)	6215(1)	50(1)
Cu(2)	0	-2822(1)	7500	51(1)
O(16)	1195(2)	745(4)	5947(3)	55(2)
O(18)	1221(2)	1456(4)	7542(3)	59(2)
O(21)	-898(2)	-3136(4)	6029(3)	54(1)
O(23)	-390(2)	-3887(3)	7843(3)	52(2)
C(15)	2142(4)	961(5)	6006(5)	73(3)
F(25)	2299(2)	37(4)	6036(4)	100(2)
F(26)	2689(2)	1476(4)	6415(3)	102(2)
F(27)	1795(2)	1208(5)	5144(3)	99(2)
C(19)	2202(3)	2109(5)	8716(5)	81(3)
F(28A)i	2622(4)	2773(8)	8765(7)	129(4)
F(29A)i	2530(8)	1505(9)	9363(7)	250(12)
F(30A)i	1866(4)	2674(8)	8897(6)	89(4)
F(28B)ii	2813(4)	2141(11)	9004(7)	100(5)
F(29B)ii	2009(6)	2944(8)	8821(9)	106(6)
F(30B)ii	2194(5)	1505(9)	9292(6)	98(5)
C(20)	-1660(3)	-4103(5)	4817(4)	73(3)
F(31A)iii	-2260(3)	-3914(11)	4523(6)	131(6)
F(32A)iii	-1641(6)	-5007(7)	4616(6)	121(5)
F(33A)iii	-1560(4)	-3589(9)	4289(6)	116(4)
F(31B)iv	-1450(6)	-4730(11)	4478(8)	169(7)
F(32B)iv	-2190(5)	-4457(14)	4674(8)	157(8)
F(33B)iv	-1799(8)	-3331(7)	4319(7)	123(8)
C(24)	-784(3)	-5395(5)	7896(5)	80(3)
F(34A)v	-535(4)	-6215(5)	7828(6)	111(4)
F(35A)v	-1372(3)	-5663(8)	7668(6)	119(4)
F(36A)v	-475(5)	-5224(6)	8762(4)	103(4)
F(34B)vi	-1126(8)	-6121(9)	7414(9)	133(7)
F(35B)vi	-1072(6)	-5007(10)	8261(9)	178(7)
F(36B)vi	-220(6)	-5682(12)	8540(15)	304(19)
N(1)	757(3)	-548(4)	6764(4)	53(2)
N(3)	463(3)	-1836(4)	7240(4)	52(2)
N(7)	-325(3)	395(5)	6108(4)	52(2)
N(11)	124(3)	1940(4)	5515(3)	50(2)
N(13)	-135(3)	3121(5)	4562(4)	65(2)

C(2)	290(3)	-992(5)	6800(4)	48(2)
C(4)	1094(4)	-1953(6)	7509(5)	66(2)
C(5)	1268(4)	-1172(6)	7220(5)	67(3)
C(6)	-321(3)	-460(5)	6388(4)	49(2)
C(8)	-905(4)	1000(5)	5710(5)	60(3)
C(9)	-716(3)	2074(6)	5875(5)	59(2)
C(10)	-413(3)	2408(5)	5396(4)	52(2)
C(12)	269(4)	2387(6)	5008(5)	61(2)
C(14)	-577(4)	3140(6)	4785(5)	57(2)
C(16)	1759(3)	1113(6)	6451(5)	54(2)
C(17)	2062(4)	1525(6)	7284(5)	62(2)
C(18)	1777(4)	1669(6)	7756(5)	66(3)
C(21)	-1183(3)	-3918(6)	5827(5)	56(2)
C(22)	-1141(4)	-4644(6)	6404(5)	66(2)
C(23)	-768(4)	-4570(5)	7349(5)	59(2)

Site occupation parameters: $i=0.535(7)$; $ii=0.465(7)$; $iii=0.555(8)$; $iv=0.445(8)$; $v=0.623(7)$; $vi=0.377(7)$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for compound 8.

Cu(1)-N(1)	1.944(6)
Cu(1)-N(11)	1.953(6)
Cu(1)-O(16)	1.997(6)
Cu(1)-N(7)	2.033(6)
Cu(1)-O(18)	2.235(5)
Cu(2)-N(3)	1.982(6)
Cu(2)-N(3)#1	1.982(6)
Cu(2)-O(23)	2.019(5)
Cu(2)-O(23)#1	2.019(5)
Cu(2)-O(21)	2.349(4)
Cu(2)-O(21)#1	2.349(4)
O(16)-C(16)	1.275(8)
O(18)-C(18)	1.244(9)
O(21)-C(21)	1.220(9)
O(23)-C(23)	1.269(8)
C(15)-F(25)	1.314(8)
C(15)-F(27)	1.316(8)
C(15)-F(26)	1.331(8)
C(15)-C(16)	1.549(12)
C(19)-F(29A)	1.275(11)
C(19)-F(29B)	1.290(12)
C(19)-F(30A)	1.301(11)
C(19)-F(28B)	1.306(10)
C(19)-F(30B)	1.321(12)
C(19)-F(28A)	1.348(11)
C(19)-C(18)	1.543(10)
C(20)-F(32B)	1.287(12)
C(20)-F(33B)	1.293(11)
C(20)-F(32A)	1.295(11)
C(20)-F(33A)	1.300(12)
C(20)-F(31A)	1.301(10)
C(20)-F(31B)	1.310(13)
C(20)-C(21)	1.524(9)
C(24)-F(34B)	1.278(12)
C(24)-F(36B)	1.284(13)
C(24)-F(36A)	1.303(9)
C(24)-F(35B)	1.310(14)
C(24)-F(34A)	1.317(10)
C(24)-F(35A)	1.329(10)
C(24)-C(23)	1.502(11)
N(1)-C(2)	1.341(10)
N(1)-C(5)	1.361(9)

N(3)-C(2)	1.324(9)
N(3)-C(4)	1.369(10)
N(7)-C(6)	1.267(10)
N(7)-C(8)	1.458(9)
N(11)-C(12)	1.291(10)
N(11)-C(10)	1.383(10)
N(13)-C(12)	1.327(9)
N(13)-C(14)	1.355(11)
N(13)-H(13)	0.88
C(2)-C(6)	1.460(10)
C(4)-C(5)	1.355(12)
C(4)-H(4)	0.95
C(5)-H(5)	0.95
C(6)-H(6)	0.95
C(8)-C(9)	1.520(10)
C(8)-H(8A)	0.99
C(8)-H(8B)	0.99
C(9)-C(10)	1.483(12)
C(9)-H(9A)	0.99
C(9)-H(9B)	0.99
C(10)-C(14)	1.360(10)
C(12)-H(12)	0.95
C(14)-H(14)	0.95
C(16)-C(17)	1.354(10)
C(17)-C(18)	1.377(12)
C(17)-H(17)	0.95
C(21)-C(22)	1.386(11)
C(22)-C(23)	1.399(10)
C(22)-H(22)	0.95
N(1)-Cu(1)-N(11)	170.3(2)
N(1)-Cu(1)-O(16)	92.7(2)
N(11)-Cu(1)-O(16)	91.9(2)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.7(3)
N(11)-Cu(1)-N(7)	91.1(2)
O(16)-Cu(1)-N(7)	159.2(2)
N(1)-Cu(1)-O(18)	91.3(2)
N(11)-Cu(1)-O(18)	97.3(2)
O(16)-Cu(1)-O(18)	88.4(2)
N(7)-Cu(1)-O(18)	111.7(2)
N(3)-Cu(2)-N(3)#1	94.4(4)
N(3)-Cu(2)-O(23)	174.6(2)
N(3)#1-Cu(2)-O(23)	89.1(2)
N(3)-Cu(2)-O(23)#1	89.1(2)
N(3)#1-Cu(2)-O(23)#1	174.6(2)
O(23)-Cu(2)-O(23)#1	87.7(3)
N(3)-Cu(2)-O(21)	100.5(2)
N(3)#1-Cu(2)-O(21)	93.8(2)
O(23)-Cu(2)-O(21)	83.3(2)
O(23)#1-Cu(2)-O(21)	81.5(2)
N(3)-Cu(2)-O(21)#1	93.8(2)
N(3)#1-Cu(2)-O(21)#1	100.5(2)
O(23)-Cu(2)-O(21)#1	81.5(2)
O(23)#1-Cu(2)-O(21)#1	83.3(2)
O(21)-Cu(2)-O(21)#1	158.9(3)
C(16)-O(16)-Cu(1)	125.5(5)
C(18)-O(18)-Cu(1)	121.2(5)
C(21)-O(21)-Cu(2)	121.7(4)
C(23)-O(23)-Cu(2)	128.1(5)
F(25)-C(15)-F(27)	106.4(7)
F(25)-C(15)-F(26)	107.2(6)
F(27)-C(15)-F(26)	108.2(7)
F(25)-C(15)-C(16)	111.0(7)
F(27)-C(15)-C(16)	111.4(6)

F(26)-C(15)-C(16)	112.3(6)
F(29A)-C(19)-F(30A)	109.8(11)
F(29B)-C(19)-F(28B)	110.9(10)
F(29B)-C(19)-F(30B)	106.0(11)
F(28B)-C(19)-F(30B)	103.2(8)
F(29A)-C(19)-F(28A)	107.0(10)
F(30A)-C(19)-F(28A)	99.3(8)
F(29A)-C(19)-C(18)	116.5(8)
F(29B)-C(19)-C(18)	115.0(8)
F(30A)-C(19)-C(18)	111.2(6)
F(28B)-C(19)-C(18)	112.5(8)
F(30B)-C(19)-C(18)	108.3(7)
F(28A)-C(19)-C(18)	111.6(8)
F(32B)-C(20)-F(33B)	108.3(11)
F(32A)-C(20)-F(33A)	105.4(9)
F(32A)-C(20)-F(31A)	106.7(9)
F(33A)-C(20)-F(31A)	103.7(8)
F(32B)-C(20)-F(31B)	106.6(11)
F(33B)-C(20)-F(31B)	104.1(11)
F(32B)-C(20)-C(21)	109.8(8)
F(33B)-C(20)-C(21)	114.0(7)
F(32A)-C(20)-C(21)	111.0(6)
F(33A)-C(20)-C(21)	115.0(7)
F(31A)-C(20)-C(21)	114.3(8)
F(31B)-C(20)-C(21)	113.5(7)
F(34B)-C(24)-F(36B)	110.6(11)
F(34B)-C(24)-F(35B)	107.6(12)
F(36B)-C(24)-F(35B)	108.0(14)
F(36A)-C(24)-F(34A)	105.1(7)
F(36A)-C(24)-F(35A)	103.9(9)
F(34A)-C(24)-F(35A)	103.2(8)
F(34B)-C(24)-C(23)	113.3(9)
F(36B)-C(24)-C(23)	113.4(11)
F(36A)-C(24)-C(23)	114.7(7)
F(35B)-C(24)-C(23)	103.3(9)
F(34A)-C(24)-C(23)	113.5(8)
F(35A)-C(24)-C(23)	115.2(7)
C(2)-N(1)-C(5)	103.6(6)
C(2)-N(1)-Cu(1)	113.2(5)
C(5)-N(1)-Cu(1)	142.8(6)
C(2)-N(3)-C(4)	104.1(7)
C(2)-N(3)-Cu(2)	133.4(5)
C(4)-N(3)-Cu(2)	122.5(5)
C(6)-N(7)-C(8)	120.3(7)
C(6)-N(7)-Cu(1)	113.1(5)
C(8)-N(7)-Cu(1)	126.5(5)
C(12)-N(11)-C(10)	106.8(6)
C(12)-N(11)-Cu(1)	127.5(5)
C(10)-N(11)-Cu(1)	125.3(5)
C(12)-N(13)-C(14)	107.9(7)
C(12)-N(13)-H(13)	126.0(5)
C(14)-N(13)-H(13)	126.0(4)
N(3)-C(2)-N(1)	114.5(6)
N(3)-C(2)-C(6)	129.6(8)
N(1)-C(2)-C(6)	115.8(6)
C(5)-C(4)-N(3)	108.6(7)
C(5)-C(4)-H(4)	125.7(5)
N(3)-C(4)-H(4)	125.7(4)
C(4)-C(5)-N(1)	109.3(8)
C(4)-C(5)-H(5)	125.4(5)
N(1)-C(5)-H(5)	125.4(5)
N(7)-C(6)-C(2)	115.9(7)
N(7)-C(6)-H(6)	122.0(4)
C(2)-C(6)-H(6)	122.0(4)

N(7)-C(8)-C(9)	109.7(6)
N(7)-C(8)-H(8A)	109.7(5)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.7(5)
N(7)-C(8)-H(8B)	109.7(4)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.7(4)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.2
C(10)-C(9)-C(8)	112.8(7)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.0(4)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.0(4)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.0(4)
C(8)-C(9)-H(9B)	109.0(4)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.8
C(14)-C(10)-N(11)	107.6(7)
C(14)-C(10)-C(9)	131.1(7)
N(11)-C(10)-C(9)	121.3(6)
N(11)-C(12)-N(13)	111.3(8)
N(11)-C(12)-H(12)	124.4(4)
N(13)-C(12)-H(12)	124.4(5)
N(13)-C(14)-C(10)	106.4(7)
N(13)-C(14)-H(14)	126.8(4)
C(10)-C(14)-H(14)	126.8(5)
O(16)-C(16)-C(17)	131.4(8)
O(16)-C(16)-C(15)	109.6(6)
C(17)-C(16)-C(15)	118.9(7)
C(16)-C(17)-C(18)	124.0(7)
C(16)-C(17)-H(17)	118.0(5)
C(18)-C(17)-H(17)	118.0(4)
O(18)-C(18)-C(17)	129.5(7)
O(18)-C(18)-C(19)	113.3(7)
C(17)-C(18)-C(19)	117.2(7)
O(21)-C(21)-C(22)	128.0(7)
O(21)-C(21)-C(20)	115.9(7)
C(22)-C(21)-C(20)	116.1(6)
C(21)-C(22)-C(23)	124.1(7)
C(21)-C(22)-H(22)	117.9(4)
C(23)-C(22)-H(22)	117.9(5)
O(23)-C(23)-C(22)	128.8(8)
O(23)-C(23)-C(24)	112.3(6)
C(22)-C(23)-C(24)	118.9(7)

Symmetry transformations:#1 -x,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound 8.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	67(1)	42(1)	50(1)	-1(1)	39(1)	-4(1)
Cu(2)	74(1)	33(1)	58(1)	0	44(1)	0
O(16)	66(2)	54(3)	47(2)	-6(2)	33(2)	-12(3)
O(18)	83(3)	52(3)	55(2)	-1(2)	47(2)	0(3)
O(21)	72(2)	49(3)	52(2)	4(2)	41(2)	1(3)
O(23)	71(3)	35(3)	51(2)	-4(2)	34(2)	-4(2)
C(15)	103(5)	52(5)	87(4)	-16(4)	68(4)	-12(4)
F(25)	95(3)	90(4)	136(3)	-31(3)	78(2)	-1(3)
F(26)	98(2)	113(4)	132(3)	-60(3)	86(2)	-51(3)
F(27)	100(3)	141(5)	81(2)	-3(3)	66(2)	-11(3)
C(19)	97(5)	89(7)	67(4)	-33(5)	51(4)	-22(5)
F(28A)	89(5)	162(9)	150(7)	-123(6)	73(5)	-61(6)
F(29A)	291(19)	122(11)	59(8)	-5(8)	-78(10)	73(13)
F(30A)	81(4)	138(9)	70(4)	-57(5)	55(3)	-49(6)
F(28B)	89(6)	149(13)	71(6)	-27(7)	51(5)	0(8)
F(29B)	116(10)	66(8)	121(10)	-34(7)	55(8)	-11(8)
F(30B)	83(6)	163(12)	36(5)	-25(6)	26(4)	-64(7)

C(20)	109(5)	66(6)	70(4)	-22(4)	65(3)	-27(5)
F(31A)	60(5)	256(17)	72(5)	38(8)	33(4)	34(8)
F(32A)	173(10)	115(9)	43(4)	-37(5)	40(5)	-18(8)
F(33A)	129(6)	163(11)	79(5)	-27(6)	71(4)	-58(7)
F(31B)	261(11)	208(16)	66(6)	40(8)	109(6)	145(12)
F(32B)	160(12)	243(21)	45(6)	-2(9)	43(7)	-92(13)
F(33B)	207(17)	59(8)	42(6)	21(6)	30(8)	13(10)
C(24)	113(6)	50(5)	79(5)	-10(4)	54(4)	-35(5)
F(34A)	173(7)	40(5)	118(6)	23(4)	79(5)	19(5)
F(35A)	118(5)	134(8)	122(5)	48(6)	77(4)	-23(6)
F(36A)	199(8)	39(4)	50(4)	20(3)	55(4)	7(5)
F(34B)	207(14)	92(10)	104(10)	-40(8)	88(9)	-103(10)
F(35B)	389(16)	61(11)	204(11)	27(9)	239(10)	-15(13)
F(36B)	150(19)	100(12)	374(31)	160(15)	-35(20)	-59(13)
N(1)	77(3)	37(3)	60(3)	8(3)	47(2)	-3(3)
N(3)	80(3)	34(3)	62(3)	-7(3)	52(2)	-1(3)
N(7)	66(3)	46(4)	55(3)	0(3)	40(2)	-1(3)
N(11)	78(3)	42(3)	46(2)	-3(2)	45(2)	-6(3)
N(13)	109(4)	45(4)	68(3)	4(3)	65(3)	-3(3)
C(2)	83(4)	28(4)	42(3)	2(3)	39(3)	6(3)
C(4)	88(4)	46(5)	81(4)	10(4)	58(3)	9(4)
C(5)	72(4)	45(5)	84(5)	9(4)	43(4)	-2(4)
C(6)	60(4)	43(4)	48(3)	-1(3)	33(3)	1(3)
C(8)	67(4)	42(4)	66(4)	15(4)	33(3)	6(4)
C(9)	87(4)	48(5)	60(4)	8(3)	53(3)	10(4)
C(10)	76(4)	38(4)	51(3)	-7(3)	41(3)	-9(4)
C(12)	84(4)	42(5)	75(4)	-6(4)	56(3)	-8(4)
C(14)	74(4)	47(5)	52(4)	2(4)	35(3)	3(4)
C(16)	66(4)	49(5)	50(4)	-2(3)	35(3)	-5(4)
C(17)	64(4)	67(5)	59(4)	-13(4)	37(3)	-9(4)
C(18)	102(5)	60(5)	52(4)	6(4)	54(3)	-2(5)
C(21)	79(4)	41(4)	74(4)	-8(3)	59(3)	-3(4)
C(22)	98(5)	30(4)	87(4)	-8(4)	62(4)	-3(4)
C(23)	92(4)	31(4)	82(4)	-1(3)	65(3)	3(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound **8**.

	x	y	z	U(eq)
H(13)	-119(3)	3524(5)	4187(4)	78
H(4)	1364(4)	-2491(6)	7844(5)	85
H(5)	1682(4)	-1075(6)	7319(5)	87
H(6)	-692(3)	-738(5)	6333(4)	63
H(8A)	-1149(4)	831(5)	5984(5)	79
H(8B)	-1188(4)	873(5)	5050(5)	79
H(9A)	-1107(3)	2473(6)	5671(5)	76
H(9B)	-410(3)	2183(6)	6533(5)	76
H(12)	620(4)	2213(6)	4961(5)	79
H(14)	-932(4)	3577(6)	4558(5)	75
H(17)	2499(4)	1728(6)	7559(5)	80
H(22)	-1381(4)	-5228(6)	6140(5)	86

Apéndice A

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound 9.

Empirical formula	$C_{38}H_{24}Cu_2F_{24}N_{10}NiO_8$
Formula weight	1390.46
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/c (no. 15)
Unit cell dimensions	a=23.305(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b=13.767(3) Å $\beta = 124.60(3)^\circ$ c=17.928(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	4735(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.951 g/cm ³
Absorption coefficient	1.442 mm ⁻¹
F(000)	2752
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.06 mm
θ range for data collection	1.82 to 22.50°
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	3110
Independent reflections	3110
Refinement method	Full-matrix least-squares F ²
Data / restraints / parameters	3105 / 54 / 459
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I > 2 sigma(I)]	R1 = 0.0795, wR2 = 0.1336
R indices (all data)	R1 = 0.1476, wR2 = 0.1641
Largest diff. peak and hole	0.406 and -0.403 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for compound 9.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	504(1)	731(1)	6205(1)	52(1)
Ni(1)	0	-2851(1)	7500	49(1)
O(16)	1178(2)	732(4)	5952(3)	56(2)
O(18)	1219(2)	1441(4)	7540(3)	62(2)
O(21)	-819(2)	-3069(4)	6153(4)	59(2)
O(23)	-378(2)	-3936(4)	7862(3)	54(2)
C(15)	2120(4)	870(7)	6054(6)	89(4)
F(25)	2295(3)	-54(5)	6122(5)	139(3)
F(26)	2672(2)	1382(5)	6474(4)	125(2)
F(27)	1797(3)	1098(5)	5186(4)	117(3)
C(19)	2212(4)	1991(7)	8762(6)	81(4)
F(28A)i	2636(5)	2661(9)	8820(7)	146(5)
F(29A)i	2559(7)	1331(9)	9334(7)	220(9)
F(30A)i	1887(4)	2485(9)	9001(7)	131(5)
F(28B)ii	2858(5)	1924(14)	9109(11)	80(6)
F(29B)ii	2052(9)	2830(10)	8872(14)	104(10)
F(30B)ii	2160(6)	1377(11)	9292(9)	62(5)
C(20)	-1610(4)	-3924(7)	4873(6)	88(4)
F(31A)iii	-2192(6)	-3521(14)	4648(10)	182(10)
F(32A)iii	-1735(8)	-4812(9)	4587(9)	157(9)
F(33A)iii	-1505(6)	-3456(10)	4334(7)	111(5)
F(31B)iv	-1369(7)	-4544(12)	4560(10)	144(7)
F(32B)iv	-2196(5)	-4241(13)	4641(10)	126(8)
F(33B)iv	-1715(7)	-3106(9)	4454(7)	104(7)
C(24)	-818(4)	-5391(7)	7839(6)	91(4)
F(34A)v	-728(8)	-6271(8)	7668(10)	161(8)
F(35A)v	-1435(6)	-5403(16)	7682(12)	214(10)
F(36A)v	-443(6)	-5314(10)	8720(7)	115(6)
F(34B)vi	-1347(6)	-5931(9)	7317(9)	114(7)

F(35B)vi	-847(7)	-5141(11)	8500(9)	148(6)
F(36B)vi	-301(6)	-5987(11)	8124(11)	145(8)
N(1)	751(3)	-578(5)	6747(4)	54(2)
N(3)	457(3)	-1867(5)	7224(4)	54(2)
N(7)	-301(3)	410(5)	6130(4)	48(2)
N(11)	108(3)	1926(5)	5515(4)	51(2)
N(13)	-153(4)	3123(5)	4576(4)	66(2)
C(2)	288(3)	-1018(6)	6775(5)	46(2)
C(4)	1080(4)	-1962(7)	7472(6)	64(3)
C(5)	1252(4)	-1205(7)	7189(7)	76(3)
C(6)	-301(4)	-463(7)	6403(5)	55(3)
C(8)	-885(4)	1006(6)	5733(6)	65(3)
C(9)	-690(4)	2057(7)	5922(5)	62(3)
C(10)	-407(4)	2404(6)	5415(6)	56(3)
C(12)	255(4)	2377(7)	5016(6)	59(3)
C(14)	-573(5)	3156(7)	4819(6)	71(3)
C(16)	1746(4)	1045(7)	6479(6)	63(3)
C(17)	2069(4)	1429(8)	7331(6)	78(3)
C(18)	1779(5)	1614(7)	7783(6)	62(3)
C(21)	-1158(4)	-3818(7)	5895(6)	54(3)
C(22)	-1140(4)	-4561(6)	6413(6)	55(3)
C(23)	-778(4)	-4546(6)	7335(6)	51(3)

Site occupation parameters: $i=0.662(7)$; $ii=0.338(7)$; $iii=0.509(9)$;
 $iv=0.491(9)$; $v=0.501(9)$; $vi=0.499(9)$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for compound **9**.

Cu(1)-N(7)	1.857(7)
Cu(1)-O(16)	1.867(5)
Cu(1)-N(11)	1.947(7)
Cu(1)-N(1)	1.972(7)
Cu(1)-O(18)	2.220(5)
Ni(1)-N(3)	1.951(7)
Ni(1)-N(3)#1	1.951(7)
Ni(1)-O(23)#1	2.019(6)
Ni(1)-O(23)	2.019(6)
Ni(1)-O(21)#1	2.081(5)
Ni(1)-O(21)	2.081(5)
O(16)-C(16)	1.187(8)
O(18)-C(18)	1.141(10)
O(21)-C(21)	1.219(9)
O(23)-C(23)	1.211(9)
C(15)-F(26)	1.272(9)
C(15)-F(25)	1.321(10)
C(15)-F(27)	1.326(10)
C(15)-C(16)	1.468(14)
C(19)-F(28B)	1.264(11)
C(19)-F(30A)	1.260(12)
C(19)-F(29A)	1.261(12)
C(19)-F(29B)	1.264(14)
C(19)-F(28A)	1.312(12)
C(19)-F(30B)	1.328(14)
C(19)-C(18)	1.534(12)
C(20)-F(32B)	1.260(12)
C(20)-F(32A)	1.293(13)
C(20)-F(33A)	1.295(13)
C(20)-F(33B)	1.297(13)
C(20)-F(31A)	1.300(13)
C(20)-F(31B)	1.310(13)
C(20)-C(21)	1.516(12)
C(24)-F(35B)	1.270(14)
C(24)-F(34B)	1.280(11)

C(24)-F(35A)	1.298(14)
C(24)-F(34A)	1.296(13)
C(24)-F(36B)	1.300(13)
C(24)-F(36A)	1.304(13)
C(24)-C(23)	1.508(13)
N(1)-C(2)	1.262(10)
N(1)-C(5)	1.298(10)
N(3)-C(4)	1.261(9)
N(3)-C(2)	1.345(10)
N(7)-C(6)	1.298(10)
N(7)-C(8)	1.389(9)
N(11)-C(12)	1.285(11)
N(11)-C(10)	1.288(10)
N(13)-C(14)	1.280(12)
N(13)-C(12)	1.316(10)
N(13)-H(13)	0.86
C(2)-C(6)	1.369(10)
C(2)-C(5)	1.942(11)
C(2)-C(4)	2.009(12)
C(4)-C(5)	1.318(13)
C(4)-H(4)	0.93
C(5)-H(5)	0.93
C(6)-H(6)	0.93
C(8)-C(9)	1.497(12)
C(8)-H(8A)	0.97
C(8)-H(8B)	0.97
C(9)-C(10)	1.472(13)
C(9)-H(9A)	0.97
C(9)-H(9B)	0.97
C(10)-C(14)	1.376(12)
C(10)-C(12)	2.036(14)
C(12)-H(12)	0.93
C(14)-H(14)	0.93
C(16)-C(17)	1.368(12)
C(17)-C(18)	1.343(13)
C(17)-H(17)	0.93
C(21)-C(22)	1.366(12)
C(22)-C(23)	1.364(11)
C(22)-H(22)	0.93
N(7)-Cu(1)-O(16)	159.7(3)
N(7)-Cu(1)-N(11)	93.4(3)
O(16)-Cu(1)-N(11)	90.4(3)
N(7)-Cu(1)-N(1)	79.5(3)
O(16)-Cu(1)-N(1)	94.0(3)
N(11)-Cu(1)-N(1)	170.2(2)
N(7)-Cu(1)-O(18)	107.0(3)
O(16)-Cu(1)-O(18)	92.4(2)
N(11)-Cu(1)-O(18)	96.2(2)
N(1)-Cu(1)-O(18)	92.4(2)
N(3)-Ni(1)-N(3)#1	92.1(4)
N(3)-Ni(1)-O(23)#1	91.8(3)
N(3)#1-Ni(1)-O(23)#1	174.2(2)
N(3)-Ni(1)-O(23)	174.2(2)
N(3)#1-Ni(1)-O(23)	91.8(3)
O(23)#1-Ni(1)-O(23)	84.6(3)
N(3)-Ni(1)-O(21)#1	97.0(2)
N(3)#1-Ni(1)-O(21)#1	94.5(2)
O(23)#1-Ni(1)-O(21)#1	89.2(2)
O(23)-Ni(1)-O(21)#1	78.5(2)
N(3)-Ni(1)-O(21)	94.5(2)
N(3)#1-Ni(1)-O(21)	97.0(2)
O(23)#1-Ni(1)-O(21)	78.5(2)
O(23)-Ni(1)-O(21)	89.2(2)

O(21)#1-Ni(1)-O(21)	163.4(3)
C(16)-O(16)-Cu(1)	121.2(6)
C(18)-O(18)-Cu(1)	120.0(7)
C(21)-O(21)-Ni(1)	122.1(6)
C(23)-O(23)-Ni(1)	123.1(6)
F(26)-C(15)-F(25)	108.9(7)
F(26)-C(15)-F(27)	105.9(9)
F(25)-C(15)-F(27)	106.0(9)
F(26)-C(15)-C(16)	107.5(8)
F(25)-C(15)-C(16)	110.7(9)
F(27)-C(15)-C(16)	117.5(7)
F(30A)-C(19)-F(29A)	110.1(12)
F(28B)-C(19)-F(29B)	111.3(13)
F(30A)-C(19)-F(28A)	99.4(10)
F(29A)-C(19)-F(28A)	109.6(9)
F(28B)-C(19)-F(30B)	99.7(11)
F(29B)-C(19)-F(30B)	108(2)
F(28B)-C(19)-C(18)	111.4(11)
F(30A)-C(19)-C(18)	116.1(8)
F(29A)-C(19)-C(18)	112.8(9)
F(29B)-C(19)-C(18)	115.3(11)
F(28A)-C(19)-C(18)	107.8(9)
F(30B)-C(19)-C(18)	109.6(10)
F(32A)-C(20)-F(33A)	105.7(12)
F(32B)-C(20)-F(33B)	107.2(11)
F(32A)-C(20)-F(31A)	108.6(12)
F(33A)-C(20)-F(31A)	99.3(11)
F(32B)-C(20)-F(31B)	106.4(12)
F(33B)-C(20)-F(31B)	107.7(13)
F(32B)-C(20)-C(21)	108.1(11)
F(32A)-C(20)-C(21)	114.6(10)
F(33A)-C(20)-C(21)	123.9(9)
F(33B)-C(20)-C(21)	112.9(9)
F(31A)-C(20)-C(21)	102.7(10)
F(31B)-C(20)-C(21)	114.1(9)
F(35B)-C(24)-F(34B)	107.5(13)
F(35A)-C(24)-F(34A)	104.1(13)
F(35B)-C(24)-F(36B)	109.4(12)
F(34B)-C(24)-F(36B)	102.3(11)
F(35A)-C(24)-F(36A)	99.4(13)
F(34A)-C(24)-F(36A)	105.9(11)
F(35B)-C(24)-C(23)	113.9(10)
F(34B)-C(24)-C(23)	111.8(9)
F(35A)-C(24)-C(23)	108.6(11)
F(34A)-C(24)-C(23)	120.3(12)
F(36B)-C(24)-C(23)	111.2(11)
F(36A)-C(24)-C(23)	115.9(9)
C(2)-N(1)-C(5)	98.6(8)
C(2)-N(1)-Cu(1)	116.2(5)
C(5)-N(1)-Cu(1)	144.8(6)
C(4)-N(3)-C(2)	100.8(7)
C(4)-N(3)-Ni(1)	121.6(6)
C(2)-N(3)-Ni(1)	137.6(5)
C(6)-N(7)-C(8)	122.0(7)
C(6)-N(7)-Cu(1)	114.2(6)
C(8)-N(7)-Cu(1)	123.5(6)
C(12)-N(11)-C(10)	104.6(8)
C(12)-N(11)-Cu(1)	129.2(6)
C(10)-N(11)-Cu(1)	126.0(7)
C(14)-N(13)-C(12)	104.8(8)
C(14)-N(13)-H(13)	127.6(5)
C(12)-N(13)-H(13)	127.6(6)
N(1)-C(2)-N(3)	118.4(7)
N(1)-C(2)-C(6)	110.8(8)

N(3)-C(2)-C(6)	130.4(8)
N(1)-C(2)-C(5)	41.4(5)
N(3)-C(2)-C(5)	77.0(5)
C(6)-C(2)-C(5)	152.0(8)
N(1)-C(2)-C(4)	80.3(5)
N(3)-C(2)-C(4)	38.1(4)
C(6)-C(2)-C(4)	167.7(8)
C(5)-C(2)-C(4)	38.9(4)
N(3)-C(4)-C(5)	108.9(8)
N(3)-C(4)-C(2)	41.2(5)
C(5)-C(4)-C(2)	67.8(6)
N(3)-C(4)-H(4)	125.5(6)
C(5)-C(4)-H(4)	125.5(5)
C(2)-C(4)-H(4)	166.7(4)
N(1)-C(5)-C(4)	113.3(8)
N(1)-C(5)-C(2)	40.0(5)
C(4)-C(5)-C(2)	73.3(6)
N(1)-C(5)-H(5)	123.4(6)
C(4)-C(5)-H(5)	123.4(5)
C(2)-C(5)-H(5)	163.3(4)
N(7)-C(6)-C(2)	119.1(8)
N(7)-C(6)-H(6)	120.5(5)
C(2)-C(6)-H(6)	120.5(5)
N(7)-C(8)-C(9)	111.8(6)
N(7)-C(8)-H(8A)	109.2(5)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.2(5)
N(7)-C(8)-H(8B)	109.2(5)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.2(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9
C(10)-C(9)-C(8)	111.0(8)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.4(5)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.4(4)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.4(4)
C(8)-C(9)-H(9B)	109.4(5)
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.0
N(11)-C(10)-C(14)	108.8(9)
N(11)-C(10)-C(9)	117.1(8)
C(14)-C(10)-C(9)	134.1(9)
N(11)-C(10)-C(12)	37.7(5)
C(14)-C(10)-C(12)	71.1(7)
C(9)-C(10)-C(12)	154.8(7)
N(11)-C(12)-N(13)	114.0(9)
N(11)-C(12)-C(10)	37.7(5)
N(13)-C(12)-C(10)	76.3(6)
N(11)-C(12)-H(12)	123.0(5)
N(13)-C(12)-H(12)	123.0(6)
C(10)-C(12)-H(12)	160.7(4)
N(13)-C(14)-C(10)	107.8(9)
N(13)-C(14)-H(14)	126.1(5)
C(10)-C(14)-H(14)	126.1(6)
O(16)-C(16)-C(17)	133.3(9)
O(16)-C(16)-C(15)	104.5(8)
C(17)-C(16)-C(15)	122.0(8)
C(18)-C(17)-C(16)	127.0(8)
C(18)-C(17)-H(17)	116.5(5)
C(16)-C(17)-H(17)	116.5(5)
O(18)-C(18)-C(17)	126.0(9)
O(18)-C(18)-C(19)	112.0(9)
C(17)-C(18)-C(19)	121.7(8)
O(21)-C(21)-C(22)	127.8(8)
O(21)-C(21)-C(20)	113.3(8)
C(22)-C(21)-C(20)	118.8(8)
C(23)-C(22)-C(21)	124.8(8)
C(23)-C(22)-H(22)	117.6(5)

C(21)-C(22)-H(22)	117.6(5)
O(23)-C(23)-C(22)	128.9(8)
O(23)-C(23)-C(24)	110.5(8)
C(22)-C(23)-C(24)	120.6(8)

Symmetry transformations:#1 -x,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound 9.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	38(1)	57(1)	60(1)	-2(1)	27(1)	-6(1)
Ni(1)	44(1)	43(1)	61(1)	0	30(1)	0
O(16)	34(2)	68(4)	63(3)	-21(3)	25(2)	-15(3)
O(18)	40(3)	86(5)	55(3)	-10(3)	24(2)	-12(3)
O(21)	56(3)	50(4)	76(3)	2(3)	40(3)	4(3)
O(23)	50(3)	50(4)	66(3)	-8(3)	36(2)	-8(3)
C(15)	46(5)	94(9)	106(8)	-26(7)	30(5)	-23(6)
F(25)	82(3)	128(6)	224(6)	-54(5)	97(4)	-5(4)
F(26)	71(3)	175(6)	164(5)	-71(4)	87(3)	-53(4)
F(27)	75(3)	190(7)	102(4)	-13(4)	60(3)	-15(4)
C(19)	57(5)	111(10)	65(6)	-18(7)	28(5)	-19(7)
F(28A)	104(7)	178(11)	134(9)	-78(8)	54(6)	-67(8)
F(29A)	157(11)	203(14)	81(8)	-44(9)	-63(8)	83(11)
F(30A)	76(5)	221(14)	114(6)	-95(8)	64(4)	-70(7)
F(28B)	33(6)	122(14)	88(9)	-8(9)	37(6)	-9(8)
F(29B)	72(13)	76(13)	117(15)	-63(12)	27(11)	-34(12)
F(30B)	22(6)	97(11)	52(8)	21(8)	12(6)	8(7)
C(20)	76(6)	102(10)	78(7)	-2(7)	39(5)	-17(7)
F(31A)	73(9)	322(28)	110(11)	72(14)	27(8)	24(13)
F(32A)	174(15)	122(13)	82(10)	-14(9)	16(10)	-65(12)
F(33A)	136(7)	151(14)	96(7)	-54(8)	95(6)	-55(9)
F(31B)	195(11)	156(16)	120(9)	-60(10)	112(8)	20(12)
F(32B)	49(8)	175(19)	92(10)	20(12)	3(7)	-32(9)
F(33B)	109(11)	138(14)	30(7)	14(8)	18(7)	25(10)
C(24)	75(7)	62(8)	98(8)	15(7)	26(6)	1(6)
F(34A)	207(15)	58(9)	182(14)	39(10)	90(13)	-20(11)
F(35A)	168(11)	264(25)	255(16)	80(16)	147(11)	-36(15)
F(36A)	118(9)	98(10)	112(9)	41(8)	56(8)	-3(9)
F(34B)	73(8)	69(10)	150(12)	44(9)	33(8)	-23(7)
F(35B)	230(11)	129(13)	179(11)	-66(9)	172(9)	-128(10)
F(36B)	134(12)	94(12)	160(14)	58(11)	55(10)	10(10)
N(1)	32(3)	58(5)	74(4)	-5(4)	32(3)	-9(3)
N(3)	57(4)	39(5)	74(4)	4(4)	41(3)	4(3)
N(7)	39(3)	44(5)	52(4)	7(3)	21(3)	3(3)
N(11)	41(3)	61(5)	57(4)	-3(4)	30(3)	-11(4)
N(13)	79(4)	65(6)	55(4)	14(4)	40(4)	3(4)
C(2)	27(3)	49(6)	70(5)	-14(4)	33(3)	-7(4)
C(4)	46(4)	64(7)	91(6)	1(5)	45(4)	-4(5)
C(5)	34(4)	78(8)	115(7)	4(6)	42(5)	3(5)
C(6)	41(4)	84(8)	46(5)	-15(5)	27(3)	-13(5)
C(8)	42(4)	40(6)	96(7)	6(5)	29(4)	-6(4)
C(9)	37(4)	95(8)	59(5)	21(5)	29(4)	11(5)
C(10)	55(4)	42(6)	71(6)	-8(5)	36(4)	-6(5)
C(12)	55(4)	56(7)	73(6)	-1(5)	40(4)	1(5)
C(14)	69(5)	63(7)	84(7)	13(6)	46(5)	3(5)
C(16)	46(4)	82(8)	77(6)	-9(5)	45(4)	-2(5)
C(17)	44(5)	109(9)	73(6)	-34(6)	28(5)	-11(6)
C(18)	52(5)	65(7)	53(6)	-14(5)	21(5)	-11(5)
C(21)	44(4)	45(6)	55(5)	-8(5)	17(4)	3(4)
C(22)	44(4)	37(6)	62(6)	0(5)	17(4)	-15(4)
C(23)	54(4)	25(5)	74(6)	3(4)	37(4)	-2(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound **9**.

	x	y	z	U(eq)
H(13)	-140(4)	3505(5)	4206(4)	79
H(4)	1370(4)	-2482(7)	7800(6)	83
H(5)	1689(4)	-1128(7)	7295(7)	98
H(6)	-695(4)	-708(7)	6348(5)	72
H(8A)	-1160(4)	834(6)	5964(6)	85
H(8B)	-1170(4)	900(6)	5084(6)	85
H(9A)	-1098(4)	2437(7)	5751(5)	81
H(9B)	-344(4)	2147(7)	6566(5)	81
H(12)	618(4)	2191(7)	4971(6)	77
H(14)	-927(5)	3608(7)	4628(6)	92
H(17)	2540(4)	1579(8)	7628(6)	102
H(22)	-1393(4)	-5118(6)	6115(6)	72

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **10**.

Empirical formula	$C_{38}H_{24}Cu_2F_{24}MnN_{10}O_8$
Formula weight	1386.69
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c (no. 15)
Unit cell dimensions	a=24.982(6) Å $\alpha = 90^\circ$ b=13.999(4) Å $\beta = 125.30(3)^\circ$ c=17.728(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	5060(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.820 g/cm ³
Absorption coefficient	1.227 mm ⁻¹
F(000)	2740
Crystal size	0.30 x 0.05 x 0.04 mm
Theta range for data collection	2.59 to 22.49°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	2668
Independent reflections	2602 [R(int) = 0.0463]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2598 / 66 / 459
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0841, wR2 = 0.1021
R indices (all data)	R1 = 0.1547, wR2 = 0.1256
Largest diff. peak and hole	0.404 and -0.409 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for compound **10**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	488(1)	808(1)	6135(1)	39(1)
Mn(1)	0	-2803(2)	7500	41(1)
O(16)	1150(2)	856(5)	5857(3)	42(2)
O(18)	1221(3)	1470(4)	7505(4)	43(2)
O(21)	-857(3)	-3155(4)	6103(4)	48(2)
O(23)	-433(3)	-3964(4)	7840(4)	47(2)
C(15)	2112(4)	983(7)	5972(6)	63(4)
F(25)	2260(3)	82(5)	5978(5)	98(3)
F(26)	2679(2)	1444(5)	6391(4)	83(2)
F(27)	1774(3)	1260(5)	5076(4)	86(2)
C(19)	2243(4)	2024(7)	8731(6)	77(5)
F(28A)i	2607(5)	2744(9)	8726(8)	117(6)
F(29A)i	2654(7)	1405(9)	9321(9)	171(10)
F(30A)i	1936(4)	2437(10)	9033(7)	84(5)
F(28B)ii	2855(5)	2100(15)	9080(11)	98(8)
F(29B)ii	2004(8)	2792(10)	8850(11)	97(9)
F(30B)ii	2221(6)	1392(11)	9293(10)	80(7)
C(20)	-1655(4)	-3996(6)	4809(6)	63(4)
F(31A)iii	-2238(5)	-3695(14)	4558(10)	123(9)
F(32A)iii	-1782(8)	-4868(8)	4449(9)	109(8)
F(33A)iii	-1539(6)	-3502(10)	4279(7)	87(6)
F(31B)iv	-1432(6)	-4592(10)	4478(9)	107(8)
F(32B)iv	-2243(6)	-4292(15)	4502(10)	137(9)
F(33B)iv	-1714(8)	-3178(9)	4414(9)	104(8)
C(24)	-854(4)	-5436(7)	7816(6)	67(5)
F(34A)v	-542(5)	-6183(7)	7801(7)	115(5)
F(35A)v	-1465(4)	-5719(8)	7414(6)	100(5)
F(36A)v	-616(5)	-5269(6)	8674(5)	86(4)
F(34B)vi	-1118(10)	-6219(11)	7334(14)	113(12)
F(35B)vi	-1222(8)	-5130(18)	8067(13)	175(13)

Apéndice A

F(36B) vi	-301 (9)	-5700 (18)	8568 (16)	338 (29)
N(1)	737 (3)	-494 (5)	6658 (5)	41 (2)
N(3)	480 (3)	-1762 (6)	7179 (5)	42 (3)
N(7)	-314 (3)	487 (5)	6090 (4)	27 (2)
N(11)	91 (3)	2018 (5)	5465 (5)	41 (3)
N(13)	-184 (4)	3225 (6)	4566 (5)	56 (3)
C(2)	280 (4)	-918 (7)	6726 (6)	36 (3)
C(4)	1069 (4)	-1872 (8)	7363 (7)	56 (4)
C(5)	1243 (4)	-1128 (7)	7037 (7)	54 (4)
C(6)	-298 (4)	-354 (6)	6382 (5)	31 (3)
C(8)	-885 (4)	1072 (7)	5747 (6)	46 (3)
C(9)	-675 (4)	2123 (7)	5951 (6)	47 (3)
C(10)	-415 (4)	2486 (7)	5422 (6)	35 (3)
C(12)	221 (5)	2469 (7)	4937 (7)	55 (3)
C(14)	-617 (4)	3221 (8)	4828 (6)	52 (4)
C(16)	1727 (4)	1130 (7)	6376 (6)	35 (3)
C(17)	2075 (4)	1502 (8)	7279 (6)	49 (3)
C(18)	1788 (5)	1628 (7)	7737 (6)	43 (3)
C(21)	-1201 (4)	-3890 (7)	5832 (6)	36 (3)
C(22)	-1179 (4)	-4638 (7)	6359 (6)	43 (3)
C(23)	-817 (4)	-4591 (7)	7297 (7)	49 (3)

Site occupation parameters: $i=0.585(9)$; $ii=0.415(9)$; $iii=0.49(1)$; $iv=0.51(1)$; $v=0.672(8)$; $vi=0.328(8)$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for compound **10**.

Cu(1)-N(1)	1.975 (7)
Cu(1)-N(11)	1.976 (7)
Cu(1)-O(16)	1.982 (6)
Cu(1)-N(7)	2.008 (7)
Cu(1)-O(18)	2.229 (6)
Mn(1)-N(3)	2.162 (8)
Mn(1)-N(3)#1	2.162 (8)
Mn(1)-O(21)	2.198 (6)
Mn(1)-O(21)#1	2.198 (6)
Mn(1)-O(23)	2.220 (6)
Mn(1)-O(23)#1	2.220 (6)
O(16)-C(16)	1.240 (9)
O(18)-C(18)	1.246 (11)
O(21)-C(21)	1.246 (10)
O(23)-C(23)	1.245 (10)
C(15)-F(25)	1.313 (10)
C(15)-F(26)	1.327 (9)
C(15)-F(27)	1.355 (10)
C(15)-C(16)	1.509 (14)
C(19)-F(28B)	1.280 (12)
C(19)-F(29A)	1.288 (12)
C(19)-F(30A)	1.298 (13)
C(19)-F(29B)	1.30 (2)
C(19)-F(30B)	1.357 (14)
C(19)-F(28A)	1.360 (13)
C(19)-C(18)	1.547 (12)
C(20)-F(33B)	1.305 (13)
C(20)-F(32B)	1.306 (13)
C(20)-F(31B)	1.313 (14)
C(20)-F(31A)	1.322 (13)
C(20)-F(33A)	1.326 (14)
C(20)-F(32A)	1.328 (13)
C(20)-C(21)	1.490 (11)
C(24)-F(36A)	1.295 (11)
C(24)-F(36B)	1.301 (14)
C(24)-F(35B)	1.30 (2)

C(24)-F(34B)	1.310(14)
C(24)-F(34A)	1.314(12)
C(24)-F(35A)	1.319(11)
C(24)-C(23)	1.533(13)
N(1)-C(2)	1.351(11)
N(1)-C(5)	1.361(11)
N(3)-C(4)	1.321(11)
N(3)-C(2)	1.351(12)
N(7)-C(6)	1.278(10)
N(7)-C(8)	1.440(10)
N(11)-C(12)	1.314(12)
N(11)-C(10)	1.386(11)
N(13)-C(12)	1.344(12)
N(13)-C(14)	1.401(13)
N(13)-H(13)	0.88
C(2)-C(6)	1.437(12)
C(4)-C(5)	1.376(14)
C(4)-H(4)	0.95
C(5)-H(5)	0.95
C(6)-H(6)	0.95
C(8)-C(9)	1.533(12)
C(8)-H(8A)	0.99
C(8)-H(8B)	0.99
C(9)-C(10)	1.506(13)
C(9)-H(9A)	0.99
C(9)-H(9B)	0.99
C(10)-C(14)	1.344(12)
C(12)-H(12)	0.95
C(14)-H(14)	0.95
C(16)-C(17)	1.407(12)
C(17)-C(18)	1.369(14)
C(17)-H(17)	0.95
C(21)-C(22)	1.383(12)
C(22)-C(23)	1.360(12)
C(22)-H(22)	0.95

N(1)-Cu(1)-N(11)	170.4(3)
N(1)-Cu(1)-O(16)	93.8(3)
N(11)-Cu(1)-O(16)	91.2(3)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.3(3)
N(11)-Cu(1)-N(7)	91.5(3)
O(16)-Cu(1)-N(7)	162.6(3)
N(1)-Cu(1)-O(18)	92.0(3)
N(11)-Cu(1)-O(18)	96.3(3)
O(16)-Cu(1)-O(18)	88.8(2)
N(7)-Cu(1)-O(18)	108.0(3)
N(3)-Mn(1)-N(3)#1	95.2(4)
N(3)-Mn(1)-O(21)	100.4(3)
N(3)#1-Mn(1)-O(21)	96.9(2)
N(3)-Mn(1)-O(21)#1	96.9(2)
N(3)#1-Mn(1)-O(21)#1	100.4(3)
O(21)-Mn(1)-O(21)#1	154.1(3)
N(3)-Mn(1)-O(23)	175.1(3)
N(3)#1-Mn(1)-O(23)	89.5(3)
O(21)-Mn(1)-O(23)	80.3(2)
O(21)#1-Mn(1)-O(23)	80.8(2)
N(3)-Mn(1)-O(23)#1	89.5(3)
N(3)#1-Mn(1)-O(23)#1	175.1(3)
O(21)-Mn(1)-O(23)#1	80.8(2)
O(21)#1-Mn(1)-O(23)#1	80.3(2)
O(23)-Mn(1)-O(23)#1	85.9(3)
C(16)-O(16)-Cu(1)	127.2(6)
C(18)-O(18)-Cu(1)	119.7(6)
C(21)-O(21)-Mn(1)	128.7(6)

UNIVERSIDAD DE GRANADA

02 DIC. 1998

197

COMISION DE DOCTORADO

C(23)-O(23)-Mn(1)	125.8(7)
F(25)-C(15)-F(26)	104.9(8)
F(25)-C(15)-F(27)	105.5(9)
F(26)-C(15)-F(27)	105.0(8)
F(25)-C(15)-C(16)	112.3(9)
F(26)-C(15)-C(16)	115.8(8)
F(27)-C(15)-C(16)	112.5(8)
F(29A)-C(19)-F(30A)	110.5(13)
F(28B)-C(19)-F(29B)	112.5(13)
F(28B)-C(19)-F(30B)	104.1(12)
F(29B)-C(19)-F(30B)	101.7(13)
F(29A)-C(19)-F(28A)	106.4(10)
F(30A)-C(19)-F(28A)	103.2(11)
F(28B)-C(19)-C(18)	117.8(12)
F(29A)-C(19)-C(18)	113.6(10)
F(30A)-C(19)-C(18)	114.2(8)
F(29B)-C(19)-C(18)	112.1(9)
F(30B)-C(19)-C(18)	106.8(10)
F(28A)-C(19)-C(18)	108.2(9)
F(33B)-C(20)-F(32B)	107.7(12)
F(33B)-C(20)-F(31B)	105.3(13)
F(32B)-C(20)-F(31B)	106.1(12)
F(31A)-C(20)-F(33A)	104.1(11)
F(31A)-C(20)-F(32A)	102.7(11)
F(33A)-C(20)-F(32A)	103.2(12)
F(33B)-C(20)-C(21)	109.7(9)
F(32B)-C(20)-C(21)	114.8(11)
F(31B)-C(20)-C(21)	112.7(9)
F(31A)-C(20)-C(21)	107.0(10)
F(33A)-C(20)-C(21)	119.1(8)
F(32A)-C(20)-C(21)	118.6(9)
F(36B)-C(24)-F(35B)	107(2)
F(36B)-C(24)-F(34B)	106(2)
F(35B)-C(24)-F(34B)	108(2)
F(36A)-C(24)-F(34A)	107.0(9)
F(36A)-C(24)-F(35A)	106.9(10)
F(34A)-C(24)-F(35A)	105.4(10)
F(36A)-C(24)-C(23)	114.8(9)
F(36B)-C(24)-C(23)	116(2)
F(35B)-C(24)-C(23)	104.5(14)
F(34B)-C(24)-C(23)	115.9(13)
F(34A)-C(24)-C(23)	111.1(10)
F(35A)-C(24)-C(23)	111.1(8)
C(2)-N(1)-C(5)	105.1(8)
C(2)-N(1)-Cu(1)	113.2(6)
C(5)-N(1)-Cu(1)	141.6(7)
C(4)-N(3)-C(2)	103.0(9)
C(4)-N(3)-Mn(1)	124.4(7)
C(2)-N(3)-Mn(1)	132.5(6)
C(6)-N(7)-C(8)	119.0(8)
C(6)-N(7)-Cu(1)	113.2(6)
C(8)-N(7)-Cu(1)	127.8(6)
C(12)-N(11)-C(10)	109.0(8)
C(12)-N(11)-Cu(1)	126.6(7)
C(10)-N(11)-Cu(1)	124.2(7)
C(12)-N(13)-C(14)	109.9(9)
C(12)-N(13)-H(13)	125.0(7)
C(14)-N(13)-H(13)	125.0(5)
N(1)-C(2)-N(3)	113.3(8)
N(1)-C(2)-C(6)	114.5(9)
N(3)-C(2)-C(6)	131.9(9)
N(3)-C(4)-C(5)	112.6(9)
N(3)-C(4)-H(4)	123.7(6)
C(5)-C(4)-H(4)	123.7(6)

N(1)-C(5)-C(4)	105.9(9)
N(1)-C(5)-H(5)	127.1(6)
C(4)-C(5)-H(5)	127.1(6)
N(7)-C(6)-C(2)	117.7(9)
N(7)-C(6)-H(6)	121.1(5)
C(2)-C(6)-H(6)	121.1(6)
N(7)-C(8)-C(9)	109.0(7)
N(7)-C(8)-H(8A)	109.9(5)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.9(6)
N(7)-C(8)-H(8B)	109.9(5)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.9(5)
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
C(10)-C(9)-C(8)	112.9(9)
C(10)-C(9)-H(9A)	109.0(5)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.0(5)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.0(4)
C(8)-C(9)-H(9B)	109.0(5)
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.8
C(14)-C(10)-N(11)	108.8(9)
C(14)-C(10)-C(9)	130.1(9)
N(11)-C(10)-C(9)	121.0(8)
N(11)-C(12)-N(13)	107.5(10)
N(11)-C(12)-H(12)	126.2(6)
N(13)-C(12)-H(12)	126.2(7)
C(10)-C(14)-N(13)	104.5(9)
C(10)-C(14)-H(14)	127.7(7)
N(13)-C(14)-H(14)	127.7(5)
O(16)-C(16)-C(17)	130.4(10)
O(16)-C(16)-C(15)	113.0(8)
C(17)-C(16)-C(15)	116.5(8)
C(18)-C(17)-C(16)	122.0(8)
C(18)-C(17)-H(17)	119.0(5)
C(16)-C(17)-H(17)	119.0(6)
O(18)-C(18)-C(17)	131.8(9)
O(18)-C(18)-C(19)	112.7(9)
C(17)-C(18)-C(19)	115.5(8)
O(21)-C(21)-C(22)	128.0(8)
O(21)-C(21)-C(20)	114.9(9)
C(22)-C(21)-C(20)	116.9(8)
C(23)-C(22)-C(21)	121.9(9)
C(23)-C(22)-H(22)	119.0(6)
C(21)-C(22)-H(22)	119.0(5)
O(23)-C(23)-C(22)	130.6(10)
O(23)-C(23)-C(24)	111.5(9)
C(22)-C(23)-C(24)	117.9(9)

Symmetry transformations: #1 -x,y,-z+3/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound 10.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	37(1)	36(1)	39(1)	-1(1)	20(1)	-3(1)
Mn(1)	47(1)	28(1)	43(1)	0	24(1)	0
O(16)	34(3)	54(4)	38(3)	-14(4)	22(3)	-13(4)
O(18)	34(3)	47(5)	36(4)	-8(3)	13(3)	-4(4)
O(21)	43(4)	37(4)	52(4)	2(3)	21(3)	1(3)
O(23)	60(4)	28(4)	61(4)	-5(3)	39(3)	-11(3)
C(15)	49(6)	50(8)	67(7)	-3(7)	21(6)	-14(6)
F(25)	87(4)	83(5)	142(5)	-38(5)	76(4)	-4(4)
F(26)	58(3)	101(5)	103(4)	-40(4)	54(3)	-31(4)
F(27)	81(4)	126(6)	73(4)	6(4)	57(3)	-2(4)
C(19)	64(7)	102(11)	52(7)	-33(8)	26(6)	-45(8)

Apéndice A

F(28A)	91(9)	154(13)	73(8)	-86(9)	27(7)	-50(10)
F(29A)	161(15)	105(12)	51(9)	-12(8)	-52(10)	68(11)
F(30A)	70(6)	138(14)	64(6)	-31(8)	51(5)	-19(8)
F(28B)	19(8)	189(22)	65(11)	-61(13)	12(7)	-24(12)
F(29B)	133(16)	67(12)	32(9)	-37(10)	14(10)	-32(13)
F(30B)	42(10)	118(17)	49(10)	-5(10)	8(8)	11(11)
C(20)	82(7)	43(8)	81(7)	-20(7)	57(6)	-12(7)
F(31A)	47(9)	238(24)	46(9)	-13(12)	5(8)	6(12)
F(32A)	184(15)	80(12)	38(8)	-25(8)	49(9)	49(12)
F(33A)	109(9)	129(14)	27(6)	-52(8)	42(6)	75(10)
F(31B)	141(13)	84(13)	62(9)	-15(9)	40(9)	39(11)
F(32B)	107(12)	236(24)	54(10)	-83(12)	39(9)	106(14)
F(33B)	173(16)	58(11)	47(9)	-6(8)	44(10)	17(11)
C(24)	60(7)	68(9)	42(7)	-11(7)	11(6)	3(7)
F(34A)	180(11)	50(7)	96(8)	38(6)	68(8)	27(8)
F(35A)	52(6)	86(9)	88(8)	42(7)	-3(6)	32(6)
F(36A)	160(8)	44(6)	43(5)	-3(5)	52(5)	47(7)
F(34B)	121(20)	28(14)	172(24)	33(15)	73(18)	2(15)
F(35B)	290(27)	174(27)	100(18)	-80(17)	136(17)	144(24)
F(36B)	156(25)	121(25)	228(32)	125(23)	-182(23)	7(22)
N(1)	40(4)	28(5)	53(5)	2(4)	27(4)	3(4)
N(3)	30(4)	39(5)	49(5)	-7(4)	19(4)	-4(4)
N(7)	34(4)	24(5)	30(4)	4(3)	23(3)	3(4)
N(11)	52(5)	30(5)	34(4)	-1(4)	22(4)	1(4)
N(13)	69(5)	43(6)	48(5)	9(4)	30(4)	16(5)
C(2)	45(5)	34(6)	33(5)	-24(5)	25(4)	12(5)
C(4)	48(6)	62(9)	59(7)	-5(6)	31(5)	-16(6)
C(5)	38(5)	52(8)	81(7)	-5(6)	41(5)	3(6)
C(6)	22(5)	41(7)	28(5)	-15(5)	13(4)	-18(5)
C(8)	42(5)	42(7)	57(6)	17(5)	31(5)	10(5)
C(9)	29(5)	48(7)	52(6)	16(6)	16(5)	7(6)
C(10)	45(5)	39(7)	27(5)	6(5)	24(4)	-2(5)
C(12)	74(7)	43(8)	59(6)	3(6)	45(5)	15(6)
C(14)	45(6)	58(8)	35(6)	16(6)	14(5)	-7(6)
C(16)	23(5)	37(7)	43(6)	8(5)	18(4)	6(5)
C(17)	24(5)	75(9)	39(6)	-14(6)	13(5)	-9(6)
C(18)	30(5)	49(7)	26(6)	-2(5)	2(5)	6(6)
C(21)	28(5)	28(6)	32(6)	-3(5)	6(4)	4(5)
C(22)	53(6)	35(7)	32(5)	2(5)	20(5)	2(5)
C(23)	61(5)	15(6)	101(7)	11(6)	63(5)	2(5)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound **10**.

	x	y	z	U(eq)
H(13)	-179(4)	3658(6)	4211(5)	67
H(4)	1343(4)	-2407(8)	7684(7)	73
H(5)	1635(4)	-1069(7)	7071(7)	70
H(6)	-657(4)	-599(6)	6371(5)	41
H(8A)	-1100(4)	888(7)	6052(6)	59
H(8B)	-1203(4)	977(7)	5073(6)	59
H(9A)	-1057(4)	2517(7)	5792(6)	61
H(9B)	-332(4)	2198(7)	6621(6)	61
H(12)	542(5)	2293(7)	4837(7)	71
H(14)	-972(4)	3642(8)	4631(6)	67
H(17)	2523(4)	1670(8)	7580(6)	64
H(22)	-1423(4)	-5201(7)	6057(6)	55

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **11**.

Formula	C ₄₂ H ₂₆ Cu ₂ F ₂₄ N ₈ O ₈ Zn	
Formula weight	1419.16	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1 (no. 2)	
Unit cell dimensions	a=10.986(2) Å	α=107.84(3)
	b=12.778(3) Å	β=101.13(3)
	c=9.925(2) Å	γ=75.17(3)
Volume	1272.1(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.852 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.444 mm ⁻¹	
F(000)	702	
Crystal size	0.75 x 0.60 x 0.40 mm	
θ range for data collection	2.63 to 25.00°	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 16, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	4608	
Independent reflections	4364 [R(int) = 0.0173]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	4364 / 12 / 401	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1319	
R indices (all data)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1333	
Largest diff. peak and hole	0.669 and -0.812 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **11**.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	0	0	0	36(1)
Cu(1)	4213(1)	-3212(1)	1960(1)	37(1)
F(36)	8308(3)	-4065(3)	628(4)	129(1)
F(37)	8624(3)	-2466(3)	1637(3)	114(1)
F(38)	7237(3)	-2745(4)	-129(3)	136(1)
F(39)	6884(4)	-1787(2)	6687(3)	117(1)
F(40)	6947(3)	-481(2)	5869(3)	99(1)
F(41)	5244(3)	-609(3)	6377(3)	113(1)
F(42)	-1695(3)	1333(2)	5106(2)	77(1)
F(43)	-1067(2)	-418(2)	4172(2)	55(1)
F(44)	-2749(2)	480(2)	3207(3)	76(1)
F(45A)i	-977(7)	4003(5)	1988(11)	160(4)
F(46A)i	952(5)	3662(4)	2489(7)	89(2)
F(47A)i	-144(10)	3963(6)	4068(7)	197(4)
F(45B)ii	302(13)	3846(7)	1810(11)	171(5)
F(46B)ii	897(8)	3665(8)	3881(13)	198(8)
F(47B)ii	-978(6)	4161(5)	3245(9)	91(3)
O(22)	5902(2)	-3447(2)	1362(2)	44(1)
O(24)	5000(2)	-2336(2)	4142(2)	44(1)
O(32)	-490(2)	-55(2)	1887(2)	41(1)
O(34)	340(2)	1705(2)	1152(2)	46(1)
N(1)	3578(2)	-1879(2)	1209(3)	39(1)
N(3)	1839(2)	-705(2)	529(2)	38(1)
N(7)	2356(2)	-3066(2)	1960(3)	37(1)
N(11)	4633(2)	-4719(2)	2390(3)	41(1)
C(2)	2309(3)	-1590(2)	1074(3)	38(1)
C(4)	2891(3)	-417(3)	313(3)	42(1)
C(5)	3949(3)	-1135(3)	733(3)	43(1)
C(6)	1648(3)	-2234(2)	1519(3)	37(1)
C(8)	1824(3)	-3752(3)	2533(4)	44(1)

Apéndice A

C(9)	2786(3)	-4133(3)	3709(3)	46(1)
C(10)	3918(3)	-4986(3)	3166(3)	43(1)
C(12)	5649(3)	-5489(3)	1907(3)	48(1)
C(13)	6004(3)	-6524(3)	2171(4)	54(1)
C(14)	5292(4)	-6801(3)	2954(4)	58(1)
C(15)	4241(4)	-6015(3)	3451(4)	53(1)
C(21)	7737(3)	-3023(3)	1037(4)	57(1)
C(22)	6729(3)	-2881(3)	1982(3)	42(1)
C(23)	6827(3)	-2156(3)	3344(3)	47(1)
C(24)	5965(3)	-1955(3)	4314(3)	41(1)
C(25)	6268(3)	-1181(3)	5813(3)	46(1)
C(31)	-1579(3)	554(3)	3861(4)	49(1)
C(32)	-826(3)	789(3)	2884(3)	40(1)
C(33)	-659(3)	1878(3)	3159(3)	48(1)
C(34)	-87(3)	2242(3)	2285(3)	46(1)
C(35)	-10(4)	3482(3)	2769(5)	74(1)

Site occupation parameters: $i=0.558(6)$; $ii=0.442(6)$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **11**.

Zn(1)-N(3)#1	2.029(2)
Zn(1)-N(3)	2.029(2)
Zn(1)-O(32)#1	2.071(2)
Zn(1)-O(32)	2.071(2)
Zn(1)-O(34)#1	2.218(2)
Zn(1)-O(34)	2.218(2)
Cu(1)-N(1)	1.977(3)
Cu(1)-O(22)	1.978(2)
Cu(1)-N(7)	2.001(2)
Cu(1)-N(11)	2.019(3)
Cu(1)-O(24)	2.231(2)
F(36)-C(21)	1.293(5)
F(37)-C(21)	1.297(4)
F(38)-C(21)	1.294(5)
F(39)-C(25)	1.314(4)
F(40)-C(25)	1.287(4)
F(41)-C(25)	1.298(4)
F(42)-C(31)	1.332(4)
F(43)-C(31)	1.329(4)
F(44)-C(31)	1.336(4)
F(45A)-C(35)	1.345(8)
F(46A)-C(35)	1.234(7)
F(47A)-C(35)	1.266(8)
F(45B)-C(35)	1.311(9)
F(46B)-C(35)	1.343(8)
F(47B)-C(35)	1.255(6)
O(22)-C(22)	1.255(4)
O(24)-C(24)	1.238(4)
O(32)-C(32)	1.250(3)
O(34)-C(34)	1.233(4)
N(1)-C(2)	1.339(4)
N(1)-C(5)	1.357(4)
N(3)-C(2)	1.344(4)
N(3)-C(4)	1.371(4)
N(7)-C(6)	1.287(4)
N(7)-C(8)	1.459(4)
N(11)-C(12)	1.341(4)
N(11)-C(10)	1.364(4)
C(2)-C(6)	1.433(4)
C(4)-C(5)	1.367(4)
C(4)-H(4)	0.95
C(5)-H(5)	0.95

C(6)-H(6)	0.95
C(8)-C(9)	1.525(4)
C(8)-H(8A)	0.99
C(8)-H(8B)	0.99
C(9)-C(10)	1.493(4)
C(9)-H(9A)	0.99
C(9)-H(9B)	0.99
C(10)-C(15)	1.373(5)
C(12)-C(13)	1.371(5)
C(12)-H(12)	0.95
C(13)-C(14)	1.373(6)
C(13)-H(13)	0.95
C(14)-C(15)	1.381(5)
C(14)-H(14)	0.95
C(15)-H(15)	0.95
C(21)-C(22)	1.527(5)
C(22)-C(23)	1.388(4)
C(23)-C(24)	1.402(5)
C(23)-H(23)	0.95
C(24)-C(25)	1.542(4)
C(31)-C(32)	1.526(5)
C(32)-C(33)	1.387(5)
C(33)-C(34)	1.404(5)
C(33)-H(33)	0.95
C(34)-C(35)	1.529(5)
N(3)#1-Zn(1)-N(3)	180.0
N(3)#1-Zn(1)-O(32)#1	91.38(9)
N(3)-Zn(1)-O(32)#1	88.62(9)
N(3)#1-Zn(1)-O(32)	88.62(9)
N(3)-Zn(1)-O(32)	91.38(9)
O(32)#1-Zn(1)-O(32)	180.0
N(3)#1-Zn(1)-O(34)#1	91.08(9)
N(3)-Zn(1)-O(34)#1	88.92(9)
O(32)#1-Zn(1)-O(34)#1	87.04(9)
O(32)-Zn(1)-O(34)#1	92.96(9)
N(3)#1-Zn(1)-O(34)	88.92(9)
N(3)-Zn(1)-O(34)	91.08(9)
O(32)#1-Zn(1)-O(34)	92.96(9)
O(32)-Zn(1)-O(34)	87.04(9)
O(34)#1-Zn(1)-O(34)	180.0
N(1)-Cu(1)-O(22)	91.10(10)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.74(10)
O(22)-Cu(1)-N(7)	163.51(9)
N(1)-Cu(1)-N(11)	168.51(10)
O(22)-Cu(1)-N(11)	92.58(10)
N(7)-Cu(1)-N(11)	91.82(11)
N(1)-Cu(1)-O(24)	97.74(9)
O(22)-Cu(1)-O(24)	87.74(9)
N(7)-Cu(1)-O(24)	107.86(9)
N(11)-Cu(1)-O(24)	93.28(9)
C(22)-O(22)-Cu(1)	125.7(2)
C(24)-O(24)-Cu(1)	120.2(2)
C(32)-O(32)-Zn(1)	124.7(2)
C(34)-O(34)-Zn(1)	121.7(2)
C(2)-N(1)-C(5)	105.3(3)
C(2)-N(1)-Cu(1)	111.4(2)
C(5)-N(1)-Cu(1)	143.3(2)
C(2)-N(3)-C(4)	104.3(2)
C(2)-N(3)-Zn(1)	128.8(2)
C(4)-N(3)-Zn(1)	126.8(2)
C(6)-N(7)-C(8)	121.3(3)
C(6)-N(7)-Cu(1)	114.0(2)
C(8)-N(7)-Cu(1)	124.4(2)

C(12)-N(11)-C(10)	118.3(3)
C(12)-N(11)-Cu(1)	119.6(2)
C(10)-N(11)-Cu(1)	122.2(2)
N(1)-C(2)-N(3)	113.1(3)
N(1)-C(2)-C(6)	117.6(3)
N(3)-C(2)-C(6)	129.2(3)
C(5)-C(4)-N(3)	108.8(3)
C(5)-C(4)-H(4)	125.6
N(3)-C(4)-H(4)	125.6
N(1)-C(5)-C(4)	108.5(3)
N(1)-C(5)-H(5)	125.8
C(4)-C(5)-H(5)	125.8
N(7)-C(6)-C(2)	115.2(3)
N(7)-C(6)-H(6)	122.4
C(2)-C(6)-H(6)	122.4
N(7)-C(8)-C(9)	108.9(2)
N(7)-C(8)-H(8A)	109.9
C(9)-C(8)-H(8A)	109.9
N(7)-C(8)-H(8B)	109.9
C(9)-C(8)-H(8B)	109.9
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
C(10)-C(9)-C(8)	113.4(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.9
C(8)-C(9)-H(9A)	108.9
C(10)-C(9)-H(9B)	108.9
C(8)-C(9)-H(9B)	108.9
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.7
N(11)-C(10)-C(15)	120.5(3)
N(11)-C(10)-C(9)	118.6(3)
C(15)-C(10)-C(9)	120.9(3)
N(11)-C(12)-C(13)	123.0(3)
N(11)-C(12)-H(12)	118.5
C(13)-C(12)-H(12)	118.5
C(12)-C(13)-C(14)	119.2(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.4
C(14)-C(13)-H(13)	120.4
C(13)-C(14)-C(15)	118.3(3)
C(13)-C(14)-H(14)	120.9
C(15)-C(14)-H(14)	120.9
C(10)-C(15)-C(14)	120.7(4)
C(10)-C(15)-H(15)	119.6
C(14)-C(15)-H(15)	119.6
F(36)-C(21)-F(38)	105.0(4)
F(36)-C(21)-F(37)	105.9(3)
F(38)-C(21)-F(37)	107.9(4)
F(36)-C(21)-C(22)	110.9(4)
F(38)-C(21)-C(22)	111.5(3)
F(37)-C(21)-C(22)	114.9(3)
O(22)-C(22)-C(23)	129.6(3)
O(22)-C(22)-C(21)	112.6(3)
C(23)-C(22)-C(21)	117.8(3)
C(22)-C(23)-C(24)	123.3(3)
C(22)-C(23)-H(23)	118.3
C(24)-C(23)-H(23)	118.3
O(24)-C(24)-C(23)	128.7(3)
O(24)-C(24)-C(25)	115.1(3)
C(23)-C(24)-C(25)	116.2(3)
F(40)-C(25)-F(41)	107.6(3)
F(40)-C(25)-F(39)	106.8(3)
F(41)-C(25)-F(39)	104.9(3)
F(40)-C(25)-C(24)	115.0(3)
F(41)-C(25)-C(24)	111.8(3)
F(39)-C(25)-C(24)	110.1(3)
F(43)-C(31)-F(42)	106.2(3)

F(43)-C(31)-F(44)	106.4(3)
F(42)-C(31)-F(44)	107.3(3)
F(43)-C(31)-C(32)	112.3(3)
F(42)-C(31)-C(32)	114.5(3)
F(44)-C(31)-C(32)	109.7(3)
O(32)-C(32)-C(33)	129.2(3)
O(32)-C(32)-C(31)	112.8(3)
C(33)-C(32)-C(31)	118.0(3)
C(32)-C(33)-C(34)	124.4(3)
C(32)-C(33)-H(33)	117.8
C(34)-C(33)-H(33)	117.8
O(34)-C(34)-C(33)	129.0(3)
O(34)-C(34)-C(35)	114.8(3)
C(33)-C(34)-C(35)	116.2(3)
F(46A)-C(35)-F(47A)	109.6(6)
F(47B)-C(35)-F(45B)	107.8(7)
F(47B)-C(35)-F(46B)	102.7(7)
F(45B)-C(35)-F(46B)	104.5(8)
F(46A)-C(35)-F(45A)	104.8(6)
F(47A)-C(35)-F(45A)	107.1(6)
F(46A)-C(35)-C(34)	113.8(4)
F(47B)-C(35)-C(34)	115.7(5)
F(47A)-C(35)-C(34)	114.7(5)
F(45B)-C(35)-C(34)	114.6(5)
F(46B)-C(35)-C(34)	110.3(5)
F(45A)-C(35)-C(34)	106.0(4)

Symmetry transformations: #1 -x, -y, -z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **11**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	38(1)	38(1)	30(1)	8(1)	2(1)	-7(1)
Cu(1)	34(1)	40(1)	36(1)	9(1)	-1(1)	-11(1)
F(36)	129(2)	86(2)	172(3)	-4(2)	108(2)	-6(2)
F(37)	83(1)	163(3)	95(2)	-30(2)	44(1)	-77(2)
F(38)	82(2)	271(4)	90(2)	94(2)	15(2)	-43(2)
F(39)	190(3)	84(2)	59(2)	21(1)	-51(2)	-44(2)
F(40)	147(2)	105(2)	60(1)	-17(1)	28(1)	-93(2)
F(41)	70(2)	146(3)	79(2)	-54(2)	22(1)	-40(2)
F(42)	113(2)	63(1)	56(1)	-1(1)	46(1)	-16(1)
F(43)	63(1)	58(1)	52(1)	19(1)	7(1)	-20(1)
F(44)	42(1)	116(2)	82(2)	43(1)	7(1)	-16(1)
F(45A)	118(5)	55(3)	296(12)	69(5)	-31(6)	-14(3)
F(46A)	80(3)	70(3)	128(5)	8(3)	27(3)	-48(2)
F(47A)	413(11)	102(4)	114(5)	-66(3)	144(6)	-154(6)
F(45B)	326(14)	59(4)	171(8)	15(5)	154(9)	-46(7)
F(46B)	130(7)	79(5)	293(16)	-25(8)	-95(9)	-39(5)
F(47B)	81(4)	34(3)	145(7)	-16(4)	55(4)	-7(3)
O(22)	42(1)	48(1)	39(1)	5(1)	2(1)	-14(1)
O(24)	46(1)	51(1)	36(1)	7(1)	1(1)	-20(1)
O(32)	47(1)	40(1)	33(1)	6(1)	7(1)	-7(1)
O(34)	46(1)	49(1)	43(1)	11(1)	5(1)	-12(1)
N(1)	38(1)	45(1)	35(1)	11(1)	-1(1)	-14(1)
N(3)	43(1)	39(1)	32(1)	11(1)	1(1)	-10(1)
N(7)	41(1)	38(1)	34(1)	11(1)	-1(1)	-13(1)
N(11)	41(1)	42(1)	36(1)	6(1)	-3(1)	-11(1)
C(2)	39(1)	43(2)	30(1)	5(1)	3(1)	-12(1)
C(4)	45(2)	44(2)	41(2)	13(1)	1(1)	-17(1)
C(5)	39(1)	48(2)	46(2)	15(1)	1(1)	-16(1)
C(6)	38(1)	41(1)	32(1)	7(1)	1(1)	-12(1)
C(8)	43(2)	46(2)	49(2)	16(1)	2(1)	-17(1)
C(9)	51(2)	48(2)	43(2)	16(1)	8(1)	-12(1)
C(10)	46(2)	43(2)	36(1)	10(1)	-7(1)	-14(1)

Apéndice A

C(12)	46(2)	49(2)	42(2)	8(1)	-1(1)	-9(1)
C(13)	54(2)	44(2)	52(2)	9(2)	-5(2)	-2(1)
C(14)	63(2)	45(2)	61(2)	18(2)	-8(2)	-9(2)
C(15)	59(2)	46(2)	55(2)	20(1)	-1(2)	-14(2)
C(21)	44(2)	71(2)	49(2)	-1(2)	10(1)	-20(2)
C(22)	37(1)	46(2)	42(2)	9(1)	3(1)	-10(1)
C(23)	42(2)	54(2)	46(2)	5(1)	3(1)	-20(1)
C(24)	40(2)	43(2)	37(2)	8(1)	-3(1)	-14(1)
C(25)	46(2)	52(2)	39(2)	7(1)	-1(1)	-19(1)
C(31)	50(2)	52(2)	44(2)	11(1)	11(1)	-7(1)
C(32)	36(1)	47(2)	33(1)	9(1)	2(1)	-5(1)
C(33)	52(2)	43(2)	42(2)	-1(1)	14(1)	-11(1)
C(34)	41(2)	44(2)	46(2)	5(1)	4(1)	-10(1)
C(35)	83(3)	53(2)	89(3)	5(2)	30(2)	-20(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **11**.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	2886	183	-65	51
H(5)	4801	-1116	697	52
H(6)	751	-2060	1491	45
H(8A)	1627	-4415	1765	53
H(8B)	1027	-3308	2923	53
H(9A)	3073	-3469	4390	55
H(9B)	2363	-4455	4235	55
H(12)	6145	-5309	1357	57
H(13)	6734	-7045	1815	65
H(14)	5517	-7513	3150	70
H(15)	3735	-6189	3995	63
H(23)	7512	-1776	3634	57
H(33)	-951	2414	3995	57

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **12**.

Empirical formula	$C_{42}H_{26}Cu_3F_{24}N_8O_8$
Formula weight	1417.33
Temperature	294(2)K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1 (No 2)
Unit cell dimensions	a=11.054(2) Å $\alpha=107.43(2)$ b=12.876(4) Å $\beta=101.23(2)$ c=9.973(2) Å $\gamma=75.16(2)$
Volume	1298.4(5) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.813 g/cm ³
Absorption coefficient	1.363 mm ⁻¹
F(000)	701
Crystal size and habit	0.18 x 0.22 x 0.24 mm, cube
θ range for data collection	1.70 to 25.00°.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	4830
Independent reflections	4569 [R(int) = 0.0165]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4551 / 12 / 413
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1033
R indices (all data)	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1205
Largest diff. peak and hole	0.683 and -0.448 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **12**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4172(1)	-3170(1)	1972(1)	36(1)
Cu(2)	0	0	0	33(1)
F(36)	8175(4)	-4024(3)	546(5)	175(2)
F(37)	8599(3)	-2520(4)	1624(4)	156(2)
F(38)	7219(4)	-2657(5)	-68(4)	166(2)
F(39)	6918(5)	-1813(3)	6630(4)	152(2)
F(40)	6914(4)	-509(3)	5842(3)	133(1)
F(41)	5286(3)	-679(4)	6390(4)	145(2)
F(42)	-1684(3)	1320(2)	5054(3)	97(1)
F(43)	-1079(2)	-403(2)	4110(3)	69(1)
F(44)	-2744(2)	507(3)	3173(3)	99(1)
F(45A)i	-996(7)	4012(5)	1927(11)	175(5)
F(46A)i	918(5)	3713(5)	2526(8)	109(3)
F(47A)i	-249(10)	3979(6)	4016(8)	214(4)
F(45B)ii	246(12)	3879(8)	1814(11)	185(5)
F(46B)ii	829(9)	3722(8)	3896(12)	184(7)
F(47B)ii	-1049(6)	4172(6)	3215(10)	105(3)
O(22)	5845(2)	-3401(2)	1361(3)	44(1)
O(24)	4988(2)	-2327(2)	4134(3)	45(1)
O(32)	-487(2)	-24(2)	1864(3)	42(1)
O(34)	345(2)	1750(2)	1163(3)	49(1)
N(1)	3523(3)	-1843(2)	1225(3)	37(1)
N(3)	1780(3)	-673(2)	541(3)	37(1)
N(7)	2327(3)	-3023(2)	1988(3)	35(1)
N(11)	4596(3)	-4683(2)	2384(3)	41(1)
C(2)	2255(3)	-1553(3)	1084(4)	35(1)
C(4)	2822(3)	-386(3)	329(4)	44(1)
C(5)	3882(3)	-1100(3)	743(4)	43(1)
C(6)	1617(3)	-2207(3)	1550(4)	36(1)
C(8)	1810(3)	-3717(3)	2561(4)	46(1)
C(9)	2771(4)	-4110(3)	3711(4)	50(1)

Apéndice A

C(10)	3905(4)	-4951(3)	3161(4)	43(1)
C(12)	5608(4)	-5442(3)	1895(4)	51(1)
C(13)	5968(4)	-6478(3)	2143(5)	58(1)
C(14)	5272(5)	-6757(4)	2926(5)	66(1)
C(15)	4239(4)	-5992(3)	3437(5)	57(1)
C(21)	7688(4)	-3007(4)	1045(5)	65(1)
C(22)	6691(3)	-2858(3)	1983(4)	42(1)
C(23)	6799(4)	-2166(3)	3325(4)	52(1)
C(24)	5951(4)	-1966(3)	4299(4)	42(1)
C(25)	6277(4)	-1216(4)	5796(5)	54(1)
C(31)	-1577(4)	561(4)	3812(5)	56(1)
C(32)	-828(3)	811(3)	2849(4)	41(1)
C(33)	-677(4)	1886(3)	3122(4)	49(1)
C(34)	-111(4)	2272(3)	2274(4)	47(1)
C(35)	-43(5)	3509(4)	2770(6)	85(2)

Site occupation parameters: $i = 0.562(6)$; $ii = 0.438(6)$

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **12**.

Cu(1)-N(1)	1.978(3)
Cu(1)-O(22)	1.982(3)
Cu(1)-N(7)	2.003(3)
Cu(1)-N(11)	2.029(3)
Cu(1)-O(24)	2.233(2)
Cu(2)-N(3)#1	1.977(3)
Cu(2)-N(3)	1.977(3)
Cu(2)-O(32)#1	2.044(3)
Cu(2)-O(32)	2.044(3)
Cu(2)-O(34)#1	2.296(3)
Cu(2)-O(34)	2.296(3)
F(36)-C(21)	1.267(6)
F(37)-C(21)	1.274(5)
F(38)-C(21)	1.288(6)
F(39)-C(25)	1.288(5)
F(40)-C(25)	1.272(5)
F(41)-C(25)	1.284(5)
F(42)-C(31)	1.333(5)
F(43)-C(31)	1.319(5)
F(44)-C(31)	1.332(5)
F(45A)-C(35)	1.366(9)
F(46A)-C(35)	1.240(8)
F(47A)-C(35)	1.246(9)
F(45B)-C(35)	1.306(10)
F(46B)-C(35)	1.339(9)
F(47B)-C(35)	1.281(7)
O(22)-C(22)	1.264(4)
O(24)-C(24)	1.231(4)
O(32)-C(32)	1.252(4)
O(34)-C(34)	1.237(5)
N(1)-C(2)	1.346(4)
N(1)-C(5)	1.360(5)
N(3)-C(2)	1.344(4)
N(3)-C(4)	1.366(5)
N(7)-C(6)	1.276(4)
N(7)-C(8)	1.466(5)
N(11)-C(12)	1.346(5)
N(11)-C(10)	1.354(5)
C(2)-C(6)	1.445(5)
C(4)-C(5)	1.370(5)
C(4)-H(4)	0.93
C(5)-H(5)	0.93
C(6)-H(6)	0.93

C(8)-C(9)	1.516(5)
C(8)-H(8A)	0.97
C(8)-H(8B)	0.97
C(9)-C(10)	1.503(5)
C(9)-H(9A)	0.97
C(9)-H(9B)	0.97
C(10)-C(15)	1.392(5)
C(12)-C(13)	1.373(6)
C(12)-H(12)	0.93
C(13)-C(14)	1.369(7)
C(13)-H(13)	0.93
C(14)-C(15)	1.373(6)
C(14)-H(14)	0.93
C(15)-H(15)	0.93
C(21)-C(22)	1.520(6)
C(22)-C(23)	1.370(5)
C(23)-C(24)	1.403(6)
C(23)-H(23)	0.93
C(24)-C(25)	1.549(5)
C(31)-C(32)	1.530(6)
C(32)-C(33)	1.376(5)
C(33)-C(34)	1.404(6)
C(33)-H(33)	0.93
C(34)-C(35)	1.537(6)
N(1)-Cu(1)-O(22)	91.31(12)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.44(12)
O(22)-Cu(1)-N(7)	163.50(11)
N(1)-Cu(1)-N(11)	167.91(12)
O(22)-Cu(1)-N(11)	92.47(12)
N(7)-Cu(1)-N(11)	91.86(12)
N(1)-Cu(1)-O(24)	98.23(11)
O(22)-Cu(1)-O(24)	87.45(10)
N(7)-Cu(1)-O(24)	108.19(11)
N(11)-Cu(1)-O(24)	93.41(11)
N(3)#1-Cu(2)-N(3)	180.0
N(3)#1-Cu(2)-O(32)#1	91.32(11)
N(3)-Cu(2)-O(32)#1	88.68(11)
N(3)#1-Cu(2)-O(32)	88.68(11)
N(3)-Cu(2)-O(32)	91.32(11)
O(32)#1-Cu(2)-O(32)	180.0
N(3)#1-Cu(2)-O(34)#1	90.90(11)
N(3)-Cu(2)-O(34)#1	89.10(11)
O(32)#1-Cu(2)-O(34)#1	86.27(10)
O(32)-Cu(2)-O(34)#1	93.73(10)
N(3)#1-Cu(2)-O(34)	89.10(11)
N(3)-Cu(2)-O(34)	90.90(11)
O(32)#1-Cu(2)-O(34)	93.73(10)
O(32)-Cu(2)-O(34)	86.27(10)
O(34)#1-Cu(2)-O(34)	180.0
C(22)-O(22)-Cu(1)	126.1(2)
C(24)-O(24)-Cu(1)	120.4(2)
C(32)-O(32)-Cu(2)	125.9(3)
C(34)-O(34)-Cu(2)	120.3(3)
C(2)-N(1)-C(5)	104.7(3)
C(2)-N(1)-Cu(1)	112.0(2)
C(5)-N(1)-Cu(1)	143.2(2)
C(2)-N(3)-C(4)	104.0(3)
C(2)-N(3)-Cu(2)	129.2(2)
C(4)-N(3)-Cu(2)	126.5(2)
C(6)-N(7)-C(8)	121.3(3)
C(6)-N(7)-Cu(1)	114.4(3)
C(8)-N(7)-Cu(1)	124.1(2)
C(12)-N(11)-C(10)	118.5(3)

C(12)-N(11)-Cu(1)	119.5(3)
C(10)-N(11)-Cu(1)	122.0(2)
N(3)-C(2)-N(1)	113.6(3)
N(3)-C(2)-C(6)	130.0(3)
N(1)-C(2)-C(6)	116.4(3)
N(3)-C(4)-C(5)	109.2(3)
N(3)-C(4)-H(4)	125.4
C(5)-C(4)-H(4)	125.4
N(1)-C(5)-C(4)	108.5(3)
N(1)-C(5)-H(5)	125.7
C(4)-C(5)-H(5)	125.7
N(7)-C(6)-C(2)	115.7(3)
N(7)-C(6)-H(6)	122.1
C(2)-C(6)-H(6)	122.1
N(7)-C(8)-C(9)	109.3(3)
N(7)-C(8)-H(8A)	109.8
C(9)-C(8)-H(8A)	109.8
N(7)-C(8)-H(8B)	109.8
C(9)-C(8)-H(8B)	109.8
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.3
C(10)-C(9)-C(8)	113.7(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	108.8
C(8)-C(9)-H(9A)	108.8
C(10)-C(9)-H(9B)	108.8
C(8)-C(9)-H(9B)	108.8
H(9A)-C(9)-H(9B)	107.7
N(11)-C(10)-C(15)	120.2(4)
N(11)-C(10)-C(9)	118.9(3)
C(15)-C(10)-C(9)	120.8(4)
N(11)-C(12)-C(13)	123.0(4)
N(11)-C(12)-H(12)	118.5
C(13)-C(12)-H(12)	118.5
C(14)-C(13)-C(12)	118.9(4)
C(14)-C(13)-H(13)	120.6
C(12)-C(13)-H(13)	120.6
C(13)-C(14)-C(15)	118.9(4)
C(13)-C(14)-H(14)	120.5
C(15)-C(14)-H(14)	120.5
C(14)-C(15)-C(10)	120.5(4)
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(10)-C(15)-H(15)	119.8
F(36)-C(21)-F(37)	106.6(4)
F(36)-C(21)-F(38)	103.6(5)
F(37)-C(21)-F(38)	105.5(5)
F(36)-C(21)-C(22)	112.1(4)
F(37)-C(21)-C(22)	115.9(4)
F(38)-C(21)-C(22)	112.2(4)
O(22)-C(22)-C(23)	129.2(4)
O(22)-C(22)-C(21)	112.5(3)
C(23)-C(22)-C(21)	118.3(4)
C(22)-C(23)-C(24)	123.9(4)
C(22)-C(23)-H(23)	118.1
C(24)-C(23)-H(23)	118.1
O(24)-C(24)-C(23)	128.7(3)
O(24)-C(24)-C(25)	115.0(3)
C(23)-C(24)-C(25)	116.3(3)
F(40)-C(25)-F(41)	107.4(4)
F(40)-C(25)-F(39)	106.8(4)
F(41)-C(25)-F(39)	104.5(4)
F(40)-C(25)-C(24)	114.9(4)
F(41)-C(25)-C(24)	112.0(4)
F(39)-C(25)-C(24)	110.5(4)
F(43)-C(31)-F(44)	106.5(4)
F(43)-C(31)-F(42)	106.1(4)

F(44)-C(31)-F(42)	106.9(4)
F(43)-C(31)-C(32)	112.7(3)
F(44)-C(31)-C(32)	110.0(4)
F(42)-C(31)-C(32)	114.2(4)
O(32)-C(32)-C(33)	129.6(4)
O(32)-C(32)-C(31)	112.3(3)
C(33)-C(32)-C(31)	118.1(3)
C(32)-C(33)-C(34)	125.1(4)
C(32)-C(33)-H(33)	117.5
C(34)-C(33)-H(33)	117.5
O(34)-C(34)-C(33)	128.8(4)
O(34)-C(34)-C(35)	114.6(4)
C(33)-C(34)-C(35)	116.6(4)
F(46A)-C(35)-F(47A)	111.2(7)
F(47B)-C(35)-F(45B)	107.1(7)
F(47B)-C(35)-F(46B)	102.5(7)
F(45B)-C(35)-F(46B)	105.4(8)
F(46A)-C(35)-F(45A)	103.7(7)
F(47A)-C(35)-F(45A)	106.6(7)
F(46A)-C(35)-C(34)	114.6(5)
F(47A)-C(35)-C(34)	114.7(6)
F(47B)-C(35)-C(34)	114.7(5)
F(45B)-C(35)-C(34)	114.0(6)
F(46B)-C(35)-C(34)	112.2(6)
F(45A)-C(35)-C(34)	104.8(5)

Symmetry transformations:#1 -x,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **12**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	28(1)	34(1)	45(1)	14(1)	1(1)	-5(1)
Cu(2)	32(1)	32(1)	35(1)	12(1)	5(1)	0(1)
F(36)	177(3)	105(3)	254(4)	-2(3)	174(3)	2(3)
F(37)	101(2)	240(4)	126(3)	-50(3)	66(2)	111(2)
F(38)	94(2)	318(5)	137(3)	129(3)	36(2)	-32(3)
F(39)	247(5)	96(2)	80(2)	25(2)	-73(3)	46(3)
F(40)	212(3)	143(2)	75(2)	-25(2)	39(2)	141(2)
F(41)	83(2)	197(4)	98(2)	-77(2)	31(2)	-52(2)
F(42)	152(2)	71(2)	75(2)	-2(1)	71(2)	19(2)
F(43)	81(2)	64(1)	73(2)	28(1)	19(1)	19(1)
F(44)	41(1)	163(3)	113(2)	66(2)	14(1)	18(2)
F(45A)	137(7)	60(4)	327(12)	77(6)	16(7)	0(4)
F(46A)	103(4)	75(3)	164(6)	5(4)	38(4)	61(3)
F(47A)	403(10)	111(5)	167(6)	-91(4)	178(7)	164(6)
F(45B)	304(13)	63(5)	238(11)	12(6)	176(11)	52(8)
F(46B)	134(8)	93(6)	263(15)	-25(8)	-57(10)	61(6)
F(47B)	96(5)	28(3)	180(9)	-11(5)	76(6)	0(3)
O(22)	34(1)	47(1)	47(1)	9(1)	7(1)	-6(1)
O(24)	43(1)	50(1)	43(1)	8(1)	4(1)	20(1)
O(32)	43(1)	38(1)	42(1)	10(1)	11(1)	0(1)
O(34)	47(2)	48(1)	52(2)	11(1)	10(1)	11(1)
N(1)	29(1)	37(1)	46(2)	15(1)	2(1)	-5(1)
N(3)	36(2)	35(1)	41(2)	15(1)	3(1)	-2(1)
N(7)	30(1)	34(1)	43(2)	15(1)	1(1)	-7(1)
N(11)	39(2)	35(2)	43(2)	8(1)	1(1)	-5(1)
C(2)	32(2)	35(2)	35(2)	11(1)	2(2)	-4(2)
C(4)	44(2)	42(2)	51(2)	19(2)	4(2)	-11(2)
C(5)	31(2)	50(2)	51(2)	17(2)	5(2)	-14(2)
C(6)	28(2)	42(2)	38(2)	12(2)	-1(1)	-7(2)
C(8)	37(2)	39(2)	68(2)	21(2)	8(2)	-10(2)

Apéndice A

C(9)	54(2)	46(2)	55(2)	24(2)	8(2)	-9(2)
C(10)	45(2)	39(2)	44(2)	16(2)	-6(2)	-9(2)
C(12)	44(2)	47(2)	58(2)	17(2)	2(2)	0(2)
C(13)	55(3)	39(2)	63(3)	9(2)	-4(2)	7(2)
C(14)	69(3)	41(2)	85(3)	29(2)	-7(3)	-5(2)
C(15)	59(2)	44(2)	72(3)	28(2)	2(2)	-10(2)
C(21)	45(2)	79(3)	68(3)	5(2)	16(2)	-19(2)
C(22)	30(2)	43(2)	54(2)	17(2)	6(2)	-4(2)
C(23)	39(2)	57(2)	57(2)	3(2)	6(2)	-22(2)
C(24)	43(2)	37(2)	44(2)	13(2)	-2(2)	-8(2)
C(25)	54(2)	55(2)	53(2)	11(2)	-1(2)	-22(2)
C(31)	52(2)	57(2)	57(2)	15(2)	16(2)	-1(2)
C(32)	33(2)	42(2)	43(2)	11(2)	9(2)	1(2)
C(33)	50(2)	41(2)	52(2)	-1(2)	20(2)	-7(2)
C(34)	39(2)	37(2)	59(2)	8(2)	3(2)	-6(2)
C(35)	96(4)	44(3)	118(5)	2(3)	39(4)	-21(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **12**.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	2812	200	-39	53
H(5)	4709	-1080	702	51
H(6)	745	-2045	1531	44
H(8A)	1612	-4354	1811	55
H(8B)	1038	-3291	2951	55
H(9A)	3051	-3471	4381	60
H(9B)	2367	-4435	4217	60
H(12)	6086	-5256	1364	61
H(13)	6672	-6981	1785	70
H(14)	5496	-7453	3108	79
H(15)	3759	-6171	3972	68
H(23)	7473	-1808	3607	62
H(33)	-973	2397	3931	59

Table 1. Crystal data and structure refinement for **13**.

Empirical formula	$C_{21}H_{16}F_{12}N_4NiO_5$
Formula weight	691.09
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	?
Space group	?
Unit cell dimensions	$a=9.607(5)$ Å $\alpha=115.211(5)^\circ$ $b=12.327(5)$ Å $\beta=93.846(5)^\circ$ $c=12.690(5)$ Å $\gamma=91.799(5)^\circ$
Volume, Z	$1353.6(10)$ Å ³ , 2
Density (calculated)	1.696 mg/cm ³
Absorption coefficient	0.839 mm ⁻¹
F(000)	692
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.83 to 25.00°
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 10, -13 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	5442
Independent reflections	4536 [R(int) = 0.0243]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4530 / 0 / 500
Goodness-of-fit on F ²	0.989
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0802
R indices (all data)	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0889
Largest diff. peak and hole	0.246 and -0.224 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for **13**.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	7678(1)	3206(1)	2385(1)	46(1)
N(1)	5772(2)	3891(2)	2984(2)	53(1)
C(2)	5181(3)	3238(2)	3461(2)	51(1)
N(3)	3969(2)	3680(2)	3877(2)	60(1)
C(4)	3778(3)	4656(3)	3661(3)	64(1)
C(5)	4897(3)	4777(3)	3109(2)	59(1)
C(6)	5885(3)	2225(2)	3486(2)	55(1)
N(7)	7060(2)	2050(2)	3074(2)	50(1)
C(8)	7858(3)	1056(2)	3034(3)	62(1)
C(9)	8500(3)	476(3)	1874(3)	67(1)
C(10)	9713(3)	1202(2)	1738(2)	58(1)
N(11)	9510(2)	2328(2)	1866(2)	52(1)
C(12)	10572(3)	2945(3)	1691(3)	64(1)
C(13)	11834(3)	2490(3)	1374(3)	72(1)
C(14)	12050(4)	1359(3)	1254(3)	76(1)
C(15)	10985(4)	716(3)	1443(3)	74(1)
O(1W)	8782(2)	4363(2)	3934(2)	60(1)
C(21)	5375(4)	1490(3)	-1029(3)	71(1)
F(21A)	5253(7)	1799(8)	-1930(4)	105(3)
F(21B)	4119(6)	1533(7)	-743(5)	117(3)
F(21C)	5829(12)	487(6)	-1406(9)	167(6)
F(21D)	4902(11)	506(10)	-811(8)	97(3)
F(21E)	6114(14)	871(12)	-1867(10)	131(7)
F(21F)	4300(21)	1757(8)	-1383(19)	199(10)
C(22)	6293(3)	2434(2)	18(2)	53(1)
O(22)	6661(2)	2090(2)	780(2)	59(1)
C(23)	6599(3)	3538(3)	9(2)	63(1)
C(24)	7432(3)	4448(2)	873(2)	53(1)
O(24)	8052(2)	4461(2)	1780(2)	55(1)
C(25)	7669(5)	5627(3)	768(3)	82(1)
F(25A)	8876(18)	5736(27)	473(36)	132(8)

F(25B)	7417(51)	5637(17)	-178(15)	151(8)
F(25C)	6908(27)	6401(16)	1603(19)	114(5)
F(25D)	9026(20)	6040(13)	1035(15)	121(4)
F(25E)	6793(14)	5619(13)	-165(13)	91(3)
F(25F)	7422(35)	6580(15)	1676(15)	137(7)
C(31)	11850(4)	7305(4)	3210(4)	82(1)
F(31A)	12419(30)	6337(15)	2500(20)	117(6)
F(31B)	12977(17)	8036(26)	4003(15)	126(5)
F(31C)	11491(13)	7893(18)	2603(15)	109(6)
F(31D)	11541(16)	8057(18)	2773(19)	146(8)
F(31E)	11825(44)	6230(18)	2227(24)	151(7)
F(31F)	12977(15)	7455(45)	3695(34)	146(8)
C(32)	10711(3)	7064(3)	3886(2)	55(1)
O(32)	10966(2)	6277(2)	4213(2)	71(1)
C(33)	9577(3)	7775(3)	4086(2)	59(1)
C(34)	8446(3)	7640(2)	4650(2)	57(1)
O(34)	8218(2)	6887(2)	5045(2)	69(1)
C(35)	7289(5)	8511(4)	4824(4)	86(1)
F(35A)	6049(4)	7870(4)	4320(6)	119(2)
F(35B)	7076(8)	9069(5)	5928(4)	117(3)
F(35C)	7469(8)	9288(8)	4401(9)	145(4)
F(35D)	8007(43)	9624(27)	5576(68)	277(32)
F(35E)	6987(55)	8769(44)	4008(33)	187(24)
F(35F)	6434(46)	8578(59)	5347(65)	280(31)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **13**.

Ni(1)-O(24)	2.032(2)
Ni(1)-N(7)	2.055(2)
Ni(1)-O(1W)	2.064(2)
Ni(1)-O(22)	2.063(2)
Ni(1)-N(1)	2.093(2)
Ni(1)-N(11)	2.091(2)
N(1)-C(2)	1.329(3)
N(1)-C(5)	1.360(3)
C(2)-N(3)	1.345(3)
C(2)-C(6)	1.449(4)
N(3)-C(4)	1.358(4)
C(4)-C(5)	1.360(4)
C(6)-N(7)	1.263(3)
N(7)-C(8)	1.449(3)
C(8)-C(9)	1.520(4)
C(9)-C(10)	1.511(4)
C(10)-N(11)	1.349(4)
C(10)-C(15)	1.382(4)
N(11)-C(12)	1.340(4)
C(12)-C(13)	1.365(4)
C(13)-C(14)	1.360(5)
C(14)-C(15)	1.370(5)
C(21)-F(21C)	1.227(6)
C(21)-F(21F)	1.210(9)
C(21)-F(21B)	1.279(6)
C(21)-F(21A)	1.350(6)
C(21)-F(21E)	1.289(10)
C(21)-F(21D)	1.421(8)
C(21)-C(22)	1.536(4)
C(22)-O(22)	1.246(3)
C(22)-C(23)	1.389(4)
C(23)-C(24)	1.371(4)
C(24)-O(24)	1.253(3)
C(24)-C(25)	1.526(4)
C(25)-F(25F)	1.29(2)
C(25)-F(25B)	1.21(2)

C(25)-F(25A)	1.26(2)
C(25)-F(25D)	1.35(2)
C(25)-F(25E)	1.401(14)
C(25)-F(25C)	1.36(2)
F(25A)-F(25B)	1.55(6)
F(25D)-F(25F)	1.80(4)
C(31)-F(31F)	1.18(2)
C(31)-F(31A)	1.31(2)
C(31)-F(31D)	1.299(14)
C(31)-F(31C)	1.300(11)
C(31)-F(31B)	1.42(2)
C(31)-F(31E)	1.38(2)
C(31)-C(32)	1.532(4)
C(32)-O(32)	1.231(3)
C(32)-C(33)	1.387(4)
C(33)-C(34)	1.384(4)
C(34)-O(34)	1.248(3)
C(34)-C(35)	1.531(5)
C(35)-F(35F)	1.07(2)
C(35)-F(35C)	1.294(6)
C(35)-F(35B)	1.305(6)
C(35)-F(35A)	1.363(6)
C(35)-F(35E)	1.23(3)
C(35)-F(35D)	1.42(3)
F(35D)-F(35E)	1.98(6)
O(24)-Ni(1)-N(7)	172.37(8)
O(24)-Ni(1)-O(1W)	87.40(8)
N(7)-Ni(1)-O(1W)	92.60(8)
O(24)-Ni(1)-O(22)	89.46(8)
N(7)-Ni(1)-O(22)	90.79(8)
O(1W)-Ni(1)-O(22)	176.22(7)
O(24)-Ni(1)-N(1)	92.60(8)
N(7)-Ni(1)-N(1)	79.77(9)
O(1W)-Ni(1)-N(1)	92.27(9)
O(22)-Ni(1)-N(1)	89.96(9)
O(24)-Ni(1)-N(11)	95.69(8)
N(7)-Ni(1)-N(11)	91.94(9)
O(1W)-Ni(1)-N(11)	88.59(9)
O(22)-Ni(1)-N(11)	89.63(9)
N(1)-Ni(1)-N(11)	171.70(8)
C(2)-N(1)-C(5)	105.9(2)
C(2)-N(1)-Ni(1)	109.6(2)
C(5)-N(1)-Ni(1)	144.5(2)
N(1)-C(2)-N(3)	110.6(2)
N(1)-C(2)-C(6)	119.3(2)
N(3)-C(2)-C(6)	130.1(2)
C(2)-N(3)-C(4)	107.5(2)
C(5)-C(4)-N(3)	106.4(3)
C(4)-C(5)-N(1)	109.6(3)
N(7)-C(6)-C(2)	116.4(2)
C(6)-N(7)-C(8)	121.6(2)
C(6)-N(7)-Ni(1)	115.0(2)
C(8)-N(7)-Ni(1)	123.4(2)
N(7)-C(8)-C(9)	110.1(2)
C(10)-C(9)-C(8)	115.1(2)
N(11)-C(10)-C(15)	120.4(3)
N(11)-C(10)-C(9)	118.3(3)
C(15)-C(10)-C(9)	121.2(3)
C(12)-N(11)-C(10)	117.9(2)
C(12)-N(11)-Ni(1)	117.5(2)
C(10)-N(11)-Ni(1)	124.5(2)
N(11)-C(12)-C(13)	123.6(3)
C(14)-C(13)-C(12)	118.9(3)

C(13)-C(14)-C(15)	118.6(3)
C(10)-C(15)-C(14)	120.6(3)
F(21C)-C(21)-F(21B)	114.9(7)
F(21C)-C(21)-F(21A)	106.9(6)
F(21B)-C(21)-F(21A)	102.1(4)
F(21F)-C(21)-F(21E)	112.2(11)
F(21F)-C(21)-F(21D)	101.9(11)
F(21E)-C(21)-F(21D)	95.6(6)
F(21C)-C(21)-C(22)	113.3(4)
F(21F)-C(21)-C(22)	120.4(5)
F(21B)-C(21)-C(22)	107.8(3)
F(21A)-C(21)-C(22)	111.4(4)
F(21E)-C(21)-C(22)	111.4(6)
F(21D)-C(21)-C(22)	112.1(4)
O(22)-C(22)-C(23)	128.5(3)
O(22)-C(22)-C(21)	113.9(3)
C(23)-C(22)-C(21)	117.6(2)
C(22)-O(22)-Ni(1)	123.5(2)
C(24)-C(23)-C(22)	123.6(2)
O(24)-C(24)-C(23)	128.6(3)
O(24)-C(24)-C(25)	112.9(3)
C(23)-C(24)-C(25)	118.4(3)
C(24)-O(24)-Ni(1)	124.0(2)
F(25B)-C(25)-F(25A)	78(4)
F(25F)-C(25)-F(25D)	86(2)
F(25F)-C(25)-F(25E)	106.1(12)
F(25D)-C(25)-F(25E)	125.8(11)
F(25B)-C(25)-F(25C)	113(2)
F(25A)-C(25)-F(25C)	132(3)
F(25F)-C(25)-C(24)	115.1(10)
F(25B)-C(25)-C(24)	118.9(9)
F(25A)-C(25)-C(24)	111.7(9)
F(25D)-C(25)-C(24)	111.4(8)
F(25E)-C(25)-C(24)	110.1(7)
F(25C)-C(25)-C(24)	103.4(9)
C(25)-F(25A)-F(25B)	50(2)
C(25)-F(25B)-F(25A)	53(2)
C(25)-F(25D)-F(25F)	45.6(9)
C(25)-F(25F)-F(25D)	48.4(13)
F(31F)-C(31)-F(31D)	116(2)
F(31A)-C(31)-F(31C)	106.7(10)
F(31A)-C(31)-F(31B)	104.9(11)
F(31C)-C(31)-F(31B)	104.0(12)
F(31F)-C(31)-F(31E)	106.3(12)
F(31D)-C(31)-F(31E)	102.5(14)
F(31F)-C(31)-C(32)	112.9(10)
F(31A)-C(31)-C(32)	114.3(8)
F(31D)-C(31)-C(32)	114.7(8)
F(31C)-C(31)-C(32)	116.1(7)
F(31B)-C(31)-C(32)	109.8(7)
F(31E)-C(31)-C(32)	102.6(11)
O(32)-C(32)-C(33)	129.0(3)
O(32)-C(32)-C(31)	114.0(3)
C(33)-C(32)-C(31)	116.9(3)
C(32)-C(33)-C(34)	123.7(2)
O(34)-C(34)-C(33)	128.8(3)
O(34)-C(34)-C(35)	113.7(3)
C(33)-C(34)-C(35)	117.5(3)
F(35C)-C(35)-F(35B)	109.5(6)
F(35C)-C(35)-F(35A)	107.6(5)
F(35B)-C(35)-F(35A)	103.4(4)
F(35F)-C(35)-F(35E)	113(2)
F(35F)-C(35)-F(35D)	97(3)
F(35E)-C(35)-F(35D)	97(3)

F(35F)-C(35)-C(34)	124.5(13)
F(35C)-C(35)-C(34)	115.6(4)
F(35B)-C(35)-C(34)	110.8(4)
F(35A)-C(35)-C(34)	109.2(3)
F(35E)-C(35)-C(34)	116(2)
F(35D)-C(35)-C(34)	101.6(14)
C(35)-F(35D)-F(35E)	38(2)
C(35)-F(35E)-F(35D)	45(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **13**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	51(1)	47(1)	45(1)	25(1)	6(1)	2(1)
N(1)	55(1)	56(1)	53(1)	28(1)	10(1)	6(1)
C(2)	52(2)	59(2)	47(1)	26(1)	9(1)	0(1)
N(3)	54(1)	76(2)	59(1)	35(1)	16(1)	4(1)
C(4)	60(2)	70(2)	64(2)	30(2)	15(1)	13(1)
C(5)	59(2)	62(2)	63(2)	33(1)	12(1)	10(1)
C(6)	63(2)	57(2)	51(1)	30(1)	9(1)	-5(1)
N(7)	58(1)	49(1)	45(1)	24(1)	5(1)	-1(1)
C(8)	76(2)	54(2)	70(2)	39(1)	11(2)	6(1)
C(9)	80(2)	46(2)	73(2)	24(1)	13(2)	7(1)
C(10)	66(2)	51(2)	53(2)	19(1)	8(1)	7(1)
N(11)	57(1)	50(1)	53(1)	24(1)	8(1)	5(1)
C(12)	61(2)	63(2)	77(2)	36(2)	15(2)	6(1)
C(13)	59(2)	86(2)	78(2)	39(2)	15(2)	5(2)
C(14)	62(2)	90(2)	79(2)	36(2)	19(2)	20(2)
C(15)	82(2)	64(2)	79(2)	30(2)	18(2)	24(2)
O(1W)	83(1)	48(1)	52(1)	26(1)	-5(1)	-2(1)
C(21)	72(2)	78(2)	59(2)	25(2)	0(2)	10(2)
F(21A)	108(4)	144(6)	60(2)	49(3)	-28(2)	-26(4)
F(21B)	76(3)	145(6)	99(3)	28(3)	3(3)	-49(4)
F(21C)	220(13)	70(4)	132(8)	-20(4)	-91(8)	68(6)
F(21D)	104(6)	90(7)	85(5)	33(4)	-21(4)	-39(5)
F(21E)	141(10)	117(10)	76(6)	-16(5)	44(7)	-27(9)
F(21F)	187(15)	72(5)	242(17)	-2(8)	-157(13)	43(8)
C(22)	49(2)	65(2)	45(1)	22(1)	10(1)	14(1)
O(22)	68(1)	59(1)	53(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)
C(23)	74(2)	73(2)	51(2)	35(1)	4(1)	15(2)
C(24)	61(2)	59(2)	53(2)	34(1)	17(1)	15(1)
O(24)	64(1)	55(1)	56(1)	33(1)	5(1)	0(1)
C(25)	121(3)	67(2)	72(2)	42(2)	6(2)	12(2)
F(25A)	92(7)	156(13)	214(21)	145(15)	15(10)	-14(7)
F(25B)	260(23)	118(7)	100(6)	87(6)	-64(10)	-63(10)
F(25C)	159(11)	58(6)	128(8)	37(6)	34(8)	50(7)
F(25D)	155(9)	93(5)	141(8)	79(6)	-2(6)	-30(4)
F(25E)	116(6)	89(5)	94(5)	66(4)	-11(4)	18(5)
F(25F)	253(19)	65(4)	90(5)	37(3)	-22(9)	12(8)
C(31)	80(3)	99(3)	92(3)	59(2)	35(2)	18(2)
F(31A)	140(11)	121(7)	137(9)	83(7)	99(8)	62(7)
F(31B)	90(6)	165(11)	129(8)	72(7)	5(4)	-51(6)
F(31C)	90(8)	182(15)	130(9)	130(9)	46(6)	44(8)
F(31D)	155(12)	158(12)	217(17)	154(12)	97(11)	34(9)
F(31E)	158(16)	181(10)	123(9)	61(7)	95(11)	40(9)
F(31F)	50(5)	203(22)	228(17)	136(17)	3(7)	-28(8)
C(32)	60(2)	59(2)	53(1)	31(1)	8(1)	2(1)
O(32)	83(1)	78(1)	77(1)	52(1)	28(1)	25(1)
C(33)	66(2)	59(2)	68(2)	41(1)	14(1)	1(1)
C(34)	64(2)	55(2)	59(2)	30(1)	14(1)	6(1)
O(34)	72(1)	70(1)	87(1)	51(1)	31(1)	13(1)
C(35)	90(3)	88(3)	109(3)	63(3)	42(3)	30(2)
F(35A)	68(2)	136(3)	154(4)	63(3)	5(2)	22(2)

Apéndice A

F(35B)	139(6)	93(3)	107(3)	24(2)	47(3)	49(3)
F(35C)	144(5)	147(6)	245(9)	164(7)	105(6)	80(4)
F(35D)	183(29)	67(15)	459(69)	-10(27)	56(40)	57(17)
F(35E)	238(44)	223(39)	142(18)	111(24)	11(22)	154(35)
F(35F)	171(28)	408(64)	558(64)	444(60)	270(39)	209(35)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **13**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	3416(2)	3397(2)	4218(2)	72
H(4A)	3030(3)	5145(3)	3853(3)	76
H(5A)	5043(3)	5373(3)	2855(2)	71
H(6A)	5491(3)	1732(2)	3788(2)	66
H(8A)	7251(3)	465(2)	3128(3)	75
H(8B)	8592(3)	1345(2)	3672(3)	75
H(9A)	8816(3)	-296(3)	1782(3)	80
H(9B)	7777(3)	328(3)	1248(3)	80
H(12A)	10443(3)	3727(3)	1791(3)	77
H(13A)	12533(3)	2944(3)	1242(3)	87
H(14A)	12904(4)	1029(3)	1047(3)	91
H(15A)	11120(4)	-55(3)	1373(3)	89
H(1WB)	8402(2)	5030(2)	4210(2)	90
H(1WA)	8784(2)	4058(2)	4421(2)	90
H(23A)	6218(3)	3667(3)	-618(2)	75
H(33A)	9578(3)	8376(3)	3827(2)	71

Table 1. Crystal data and structure refinement for **14**.

Empirical formula	$C_{34}H_{59}C_{12}N_{14}Ni_2O_{10}$
Formula weight	1012.27
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	?
Space group	?
Unit cell dimensions	a=15.844(3) Å $\alpha=90^\circ$ b=16.485(3) Å $\beta=90.43(3)^\circ$ c=17.631(4) Å $\gamma=90^\circ$
Volume, Z	4605(2) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.460 g/cm ³
Absorption coefficient	1.001 mm ⁻¹
F(000)	2124
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.69 to 22.50 deg.
Limiting indices	-1<=h<=10, -1<=k<=17, -18<=l<=18
Reflections collected	5820
Independent reflections	4663 [R(int) = 0.0294]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4632 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1211
R indices (all data)	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1391
Largest diff. peak and hole	0.680 and -0.347 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **14**.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	4745(1)	6631(1)	2490(1)	30(1)
Ni(2)	9934(1)	6361(1)	2478(1)	39(1)
N(1)	4009(3)	7540(2)	2994(2)	36(1)
C(3)	3442(4)	7840(3)	2491(3)	40(2)
N(2)	2960(4)	8458(3)	2756(3)	49(2)
C(2)	3255(4)	8541(3)	3485(3)	48(2)
C(1)	3873(4)	7991(3)	3624(3)	47(2)
C(4)	3432(4)	7502(3)	1733(3)	40(2)
N(3)	3945(3)	6945(3)	1576(2)	37(1)
C(5)	3972(5)	6606(3)	809(3)	42(2)
C(6)	4871(5)	6501(3)	567(3)	45(2)
C(7)	5353(4)	5852(3)	993(3)	41(2)
N(5)	5366(3)	5825(3)	1778(2)	35(1)
C(9)	5837(4)	5195(3)	1953(3)	45(2)
N(4)	6106(3)	4815(3)	1334(3)	51(2)
C(8)	5805(4)	5224(4)	724(3)	51(2)
N(1A)	5732(3)	7473(3)	2284(2)	36(1)
C(3A)	6240(4)	7508(3)	2898(3)	39(2)
N(2A)	6894(4)	8032(3)	2831(3)	51(2)
C(2A)	6795(5)	8350(3)	2112(3)	48(2)
C(1A)	6087(4)	8008(3)	1791(3)	46(2)
C(4A)	6077(4)	6982(3)	3528(3)	41(2)
N(3A)	5481(3)	6474(3)	3478(2)	33(1)
C(5A)	5326(5)	5918(3)	4107(3)	41(2)
C(6A)	4390(5)	5789(3)	4222(3)	45(2)
C(7A)	3945(4)	5369(3)	3578(3)	35(2)
N(5A)	3976(3)	5672(2)	2853(2)	34(1)
C(9A)	3499(4)	5180(3)	2439(3)	41(2)
N(4A)	3171(3)	4583(3)	2860(3)	46(1)
C(8A)	3455(4)	4695(3)	3582(3)	44(2)

Apéndice A

N(30)	10522(3)	6943(3)	3285(3)	46(1)
C(31)	10771(5)	7743(4)	2982(4)	70(2)
C(32)	10051(5)	8057(4)	2534(4)	70(2)
N(33)	9805(4)	7416(3)	1986(3)	51(2)
C(34)	9004(5)	7646(4)	1588(4)	58(2)
C(341)	9117(6)	8448(5)	1161(5)	95(3)
C(35)	8725(5)	6997(4)	1038(4)	64(2)
C(36)	8534(5)	6160(4)	1344(3)	56(2)
C(361)	8185(6)	5648(5)	703(4)	86(3)
C(362)	7893(5)	6208(5)	1992(4)	76(2)
N(37)	9343(4)	5803(3)	1650(3)	48(2)
C(38)	9301(5)	4920(4)	1814(4)	65(2)
C(39)	10039(5)	4710(4)	2298(4)	65(2)
N(40)	10055(3)	5289(3)	2940(2)	42(1)
C(41)	10743(4)	5092(3)	3487(3)	47(2)
C(411)	10571(5)	4296(4)	3908(4)	69(2)
C(42)	10856(4)	5760(4)	4063(3)	49(2)
C(43)	11198(5)	6559(3)	3771(3)	47(2)
C(431)	11394(5)	7102(4)	4454(4)	77(2)
C(432)	11987(5)	6432(4)	3305(4)	68(2)
O(1W)	8995(3)	7119(3)	4163(3)	89(2)
O(2W)	7936(3)	8424(2)	3892(2)	59(1)
Cl(1)	2293(1)	4771(1)	5812(1)	53(1)
O(21)	1417(5)	4784(5)	5985(3)	114(2)
O(22)	2468(4)	4060(4)	5379(3)	105(2)
O(23)	2479(4)	5441(4)	5350(3)	111(2)
O(24)	2792(3)	4802(3)	6472(3)	82(2)
Cl(2)	11360(2)	6397(2)	646(2)	118(1)
O(31)	11404(9)	6200(12)	1355(6)	285(8)
O(32A)	11927(12)	6634(15)	136(10)	149(9)
O(33A)	10616(12)	6298(17)	229(12)	162(8)
O(34A)	11420(22)	7072(18)	1133(25)	136(19)
O(32B)	12107(11)	6075(13)	332(9)	113(9)
O(33B)	10691(10)	5807(13)	485(9)	95(9)
O(34B)	11169(17)	7270(17)	683(21)	242(13)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **14**.

Ni(1)-N(5)	2.080(4)
Ni(1)-N(5A)	2.098(4)
Ni(1)-N(1)	2.101(4)
Ni(1)-N(3)	2.108(4)
Ni(1)-N(3A)	2.105(4)
Ni(1)-N(1A)	2.125(5)
Ni(2)-N(30)	1.948(5)
Ni(2)-N(40)	1.955(4)
Ni(2)-N(37)	1.957(5)
Ni(2)-N(33)	1.954(4)
N(1)-C(3)	1.351(7)
N(1)-C(1)	1.356(7)
C(3)-N(2)	1.357(7)
C(3)-C(4)	1.448(7)
N(2)-C(2)	1.371(8)
C(2)-C(1)	1.355(8)
C(4)-N(3)	1.258(7)
N(3)-C(5)	1.464(6)
C(5)-C(6)	1.501(9)
C(6)-C(7)	1.511(8)
C(7)-C(8)	1.347(8)
C(7)-N(5)	1.385(6)
N(5)-C(9)	1.314(7)
C(9)-N(4)	1.332(7)
N(4)-C(8)	1.354(7)
N(1A)-C(3A)	1.345(7)

N(1A)-C(1A)	1.363(7)
C(3A)-N(2A)	1.355(7)
C(3A)-C(4A)	1.434(8)
N(2A)-C(2A)	1.379(7)
C(2A)-C(1A)	1.374(9)
C(4A)-N(3A)	1.264(7)
N(3A)-C(5A)	1.460(6)
C(5A)-C(6A)	1.514(9)
C(6A)-C(7A)	1.501(8)
C(7A)-C(8A)	1.355(8)
C(7A)-N(5A)	1.374(6)
N(5A)-C(9A)	1.325(7)
C(9A)-N(4A)	1.340(7)
N(4A)-C(8A)	1.360(7)
N(30)-C(31)	1.477(8)
N(30)-C(43)	1.507(8)
C(31)-C(32)	1.476(9)
C(32)-N(33)	1.482(8)
N(33)-C(34)	1.494(8)
C(34)-C(35)	1.507(9)
C(34)-C(341)	1.533(9)
C(35)-C(36)	1.514(9)
C(36)-N(37)	1.506(8)
C(36)-C(361)	1.512(9)
C(36)-C(362)	1.536(9)
N(37)-C(38)	1.485(8)
C(38)-C(39)	1.483(10)
C(39)-N(40)	1.480(7)
N(40)-C(41)	1.486(8)
C(41)-C(42)	1.507(8)
C(41)-C(411)	1.532(8)
C(42)-C(43)	1.517(8)
C(43)-C(432)	1.515(9)
C(43)-C(431)	1.529(8)
Cl(1)-O(23)	1.405(5)
Cl(1)-O(24)	1.404(5)
Cl(1)-O(21)	1.423(7)
Cl(1)-O(22)	1.427(5)
Cl(2)-O(31)	1.293(10)
Cl(2)-O(32A)	1.33(2)
Cl(2)-O(33A)	1.39(2)
Cl(2)-O(32B)	1.41(2)
Cl(2)-O(34A)	1.41(3)
Cl(2)-O(33B)	1.46(2)
Cl(2)-O(34B)	1.47(3)
O(31)-O(34A)	1.49(4)
N(5)-Ni(1)-N(5A)	88.9(2)
N(5)-Ni(1)-N(1)	167.9(2)
N(5A)-Ni(1)-N(1)	94.7(2)
N(5)-Ni(1)-N(3)	88.9(2)
N(5A)-Ni(1)-N(3)	94.1(2)
N(1)-Ni(1)-N(3)	79.4(2)
N(5)-Ni(1)-N(3A)	99.2(2)
N(5A)-Ni(1)-N(3A)	88.5(2)
N(1)-Ni(1)-N(3A)	92.5(2)
N(3)-Ni(1)-N(3A)	171.6(2)
N(5)-Ni(1)-N(1A)	87.9(2)
N(5A)-Ni(1)-N(1A)	166.9(2)
N(1)-Ni(1)-N(1A)	91.0(2)
N(3)-Ni(1)-N(1A)	98.5(2)
N(3A)-Ni(1)-N(1A)	79.5(2)
N(30)-Ni(2)-N(40)	95.5(2)
N(30)-Ni(2)-N(37)	178.4(2)

N(40)-Ni(2)-N(37)	86.1(2)
N(30)-Ni(2)-N(33)	86.2(2)
N(40)-Ni(2)-N(33)	178.2(2)
N(37)-Ni(2)-N(33)	92.3(2)
C(3)-N(1)-C(1)	103.2(5)
C(3)-N(1)-Ni(1)	110.6(3)
C(1)-N(1)-Ni(1)	146.1(4)
N(1)-C(3)-N(2)	115.0(5)
N(1)-C(3)-C(4)	117.8(5)
N(2)-C(3)-C(4)	127.2(5)
C(3)-N(2)-C(2)	102.0(5)
N(2)-C(2)-C(1)	110.2(5)
C(2)-C(1)-N(1)	109.7(5)
N(3)-C(4)-C(3)	118.9(5)
C(4)-N(3)-C(5)	120.4(5)
C(4)-N(3)-Ni(1)	113.3(4)
C(5)-N(3)-Ni(1)	126.2(4)
N(3)-C(5)-C(6)	109.9(5)
C(5)-C(6)-C(7)	114.7(5)
C(8)-C(7)-N(5)	108.9(5)
C(8)-C(7)-C(6)	129.5(5)
N(5)-C(7)-C(6)	121.6(5)
C(9)-N(5)-C(7)	105.3(5)
C(9)-N(5)-Ni(1)	129.3(4)
C(7)-N(5)-Ni(1)	125.4(4)
N(5)-C(9)-N(4)	111.4(5)
C(9)-N(4)-C(8)	107.6(5)
C(7)-C(8)-N(4)	106.8(5)
C(3A)-N(1A)-C(1A)	103.8(5)
C(3A)-N(1A)-Ni(1)	109.1(3)
C(1A)-N(1A)-Ni(1)	147.1(4)
N(1A)-C(3A)-N(2A)	114.2(5)
N(1A)-C(3A)-C(4A)	119.1(5)
N(2A)-C(3A)-C(4A)	126.6(5)
C(3A)-N(2A)-C(2A)	103.9(5)
N(2A)-C(2A)-C(1A)	108.1(5)
N(1A)-C(1A)-C(2A)	110.0(5)
N(3A)-C(4A)-C(3A)	119.1(5)
C(4A)-N(3A)-C(5A)	119.5(5)
C(4A)-N(3A)-Ni(1)	112.6(4)
C(5A)-N(3A)-Ni(1)	127.6(4)
N(3A)-C(5A)-C(6A)	111.1(5)
C(7A)-C(6A)-C(5A)	114.7(5)
C(8A)-C(7A)-N(5A)	109.1(5)
C(8A)-C(7A)-C(6A)	129.8(5)
N(5A)-C(7A)-C(6A)	121.1(5)
C(9A)-N(5A)-C(7A)	105.4(4)
C(9A)-N(5A)-Ni(1)	128.6(3)
C(7A)-N(5A)-Ni(1)	125.7(4)
N(5A)-C(9A)-N(4A)	111.5(5)
C(9A)-N(4A)-C(8A)	107.0(5)
C(7A)-C(8A)-N(4A)	107.0(5)
C(31)-N(30)-C(43)	112.9(5)
C(31)-N(30)-Ni(2)	107.7(4)
C(43)-N(30)-Ni(2)	122.9(3)
C(32)-C(31)-N(30)	107.3(6)
C(31)-C(32)-N(33)	107.4(6)
C(32)-N(33)-C(34)	110.2(5)
C(32)-N(33)-Ni(2)	108.6(4)
C(34)-N(33)-Ni(2)	121.3(4)
N(33)-C(34)-C(35)	111.5(5)
N(33)-C(34)-C(341)	110.3(6)
C(35)-C(34)-C(341)	109.3(5)
C(34)-C(35)-C(36)	118.4(5)

N(37)-C(36)-C(361)	110.8(6)
N(37)-C(36)-C(35)	108.2(6)
C(361)-C(36)-C(35)	108.4(5)
N(37)-C(36)-C(362)	108.6(5)
C(361)-C(36)-C(362)	110.2(6)
C(35)-C(36)-C(362)	110.7(6)
C(38)-N(37)-C(36)	114.4(5)
C(38)-N(37)-Ni(2)	109.7(4)
C(36)-N(37)-Ni(2)	118.9(4)
C(39)-C(38)-N(37)	107.7(5)
N(40)-C(39)-C(38)	107.4(5)
C(39)-N(40)-C(41)	111.4(5)
C(39)-N(40)-Ni(2)	105.2(3)
C(41)-N(40)-Ni(2)	122.5(4)
N(40)-C(41)-C(42)	111.1(5)
N(40)-C(41)-C(411)	111.7(5)
C(42)-C(41)-C(411)	108.7(5)
C(41)-C(42)-C(43)	116.6(5)
N(30)-C(43)-C(432)	109.6(5)
N(30)-C(43)-C(42)	107.7(5)
C(432)-C(43)-C(42)	111.2(5)
N(30)-C(43)-C(431)	110.0(5)
C(432)-C(43)-C(431)	110.2(6)
C(42)-C(43)-C(431)	108.2(5)
O(23)-Cl(1)-O(24)	109.4(3)
O(23)-Cl(1)-O(21)	108.8(4)
O(24)-Cl(1)-O(21)	111.4(4)
O(23)-Cl(1)-O(22)	107.1(4)
O(24)-Cl(1)-O(22)	111.3(3)
O(21)-Cl(1)-O(22)	108.8(4)
O(31)-Cl(2)-O(32A)	133.8(10)
O(31)-Cl(2)-O(33A)	121.3(12)
O(32A)-Cl(2)-O(33A)	104.5(12)
O(31)-Cl(2)-O(34A)	67(2)
O(32A)-Cl(2)-O(34A)	98(2)
O(33A)-Cl(2)-O(34A)	118(2)
O(32B)-Cl(2)-O(33B)	106.3(10)
O(32B)-Cl(2)-O(34B)	123.9(11)
O(33B)-Cl(2)-O(34B)	120.7(13)
Cl(2)-O(31)-O(34A)	60(2)
Cl(2)-O(34A)-O(31)	52.9(11)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **14**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	32(1)	28(1)	30(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
Ni(2)	43(1)	37(1)	39(1)	3(1)	5(1)	1(1)
N(1)	40(4)	31(2)	36(2)	1(2)	-1(2)	-1(2)
C(3)	36(5)	36(3)	46(3)	6(3)	0(3)	5(3)
N(2)	52(5)	35(3)	61(3)	0(2)	5(3)	15(3)
C(2)	51(6)	37(3)	57(4)	-7(3)	11(3)	8(3)
C(1)	59(6)	40(3)	43(3)	-3(3)	3(3)	-2(3)
C(4)	38(6)	36(3)	46(3)	5(3)	-7(3)	-1(3)
N(3)	40(4)	34(3)	36(2)	3(2)	2(2)	3(2)
C(5)	52(7)	44(3)	30(3)	-1(2)	-9(3)	5(3)
C(6)	56(7)	48(4)	32(3)	0(2)	2(3)	0(3)
C(7)	42(6)	40(3)	41(3)	-5(3)	-1(3)	-1(3)
N(5)	33(4)	35(3)	36(2)	-1(2)	4(2)	2(2)
C(9)	48(6)	37(3)	49(3)	-3(3)	-1(3)	5(3)
N(4)	49(5)	41(3)	64(3)	-13(3)	3(3)	11(3)
C(8)	56(6)	51(4)	46(3)	-12(3)	-4(3)	8(3)
N(1A)	27(4)	38(3)	44(3)	1(2)	6(2)	-3(2)
C(3A)	33(6)	36(3)	47(3)	2(3)	-5(3)	-3(3)

Apéndice A

N(2A)	42(5)	47(3)	64(3)	5(2)	-3(3)	-12(3)
C(2A)	44(6)	43(3)	56(4)	5(3)	4(3)	0(3)
C(1A)	53(6)	42(3)	42(3)	11(3)	5(3)	0(3)
C(4A)	40(6)	43(3)	39(3)	-1(3)	-5(3)	3(3)
N(3A)	31(4)	32(3)	36(2)	4(2)	-3(2)	-1(2)
C(5A)	41(7)	43(3)	39(3)	10(3)	-7(3)	-5(3)
C(6A)	59(7)	42(3)	35(3)	8(2)	-1(3)	2(3)
C(7A)	32(5)	34(3)	39(3)	1(2)	4(3)	0(3)
N(5A)	38(4)	35(2)	30(2)	2(2)	2(2)	-5(2)
C(9A)	41(5)	38(3)	43(3)	0(3)	1(3)	-9(3)
N(4A)	42(5)	41(3)	56(3)	0(2)	3(3)	-15(2)
C(8A)	41(6)	42(3)	50(4)	10(3)	2(3)	-4(3)
N(30)	51(5)	37(3)	51(3)	2(2)	3(3)	5(2)
C(31)	88(7)	46(4)	76(5)	10(3)	-18(4)	-13(4)
C(32)	91(7)	38(4)	81(5)	4(3)	-15(5)	0(4)
N(33)	55(5)	44(3)	52(3)	8(2)	5(3)	1(3)
C(34)	52(6)	68(4)	56(4)	19(3)	-1(4)	11(4)
C(341)	112(9)	79(5)	93(6)	36(5)	-16(5)	17(5)
C(35)	53(7)	83(5)	55(4)	19(4)	-4(4)	10(4)
C(36)	39(6)	80(5)	49(4)	1(3)	-3(4)	-7(4)
C(361)	83(8)	109(6)	67(5)	-4(4)	-13(4)	-16(5)
C(362)	52(7)	99(6)	77(5)	6(4)	17(4)	-13(5)
N(37)	50(5)	54(3)	41(3)	1(2)	5(3)	-6(3)
C(38)	86(7)	50(4)	60(4)	-7(3)	-9(4)	-15(4)
C(39)	93(7)	41(4)	60(4)	-6(3)	3(4)	5(4)
N(40)	41(4)	39(3)	45(3)	4(2)	6(2)	-2(2)
C(41)	33(6)	45(3)	63(4)	5(3)	6(3)	8(3)
C(411)	81(7)	46(4)	79(5)	17(3)	-17(4)	0(4)
C(42)	40(6)	58(4)	50(3)	9(3)	-1(3)	8(3)
C(43)	47(6)	50(4)	45(3)	-3(3)	-2(3)	9(3)
C(431)	89(8)	68(5)	73(5)	-16(4)	-28(4)	6(4)
C(432)	40(7)	58(4)	106(6)	6(4)	10(5)	1(4)
O(1W)	66(5)	78(4)	122(4)	-17(3)	25(3)	14(3)
O(2W)	42(4)	66(3)	68(3)	4(2)	1(2)	-20(2)
Cl(1)	49(2)	58(1)	50(1)	3(1)	2(1)	5(1)
O(21)	33(6)	194(7)	117(5)	-27(5)	25(4)	-1(4)
O(22)	112(6)	101(4)	103(4)	-33(3)	4(4)	25(4)
O(23)	127(6)	101(4)	103(4)	49(4)	-39(4)	-36(4)
O(24)	70(5)	114(4)	61(3)	3(3)	-13(3)	21(3)
Cl(2)	89(3)	185(3)	80(2)	-32(2)	41(2)	-41(2)
O(31)	251(15)	466(24)	138(9)	84(11)	36(9)	-47(14)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **14**.

	x	y	z	U(eq)
H(2B)	3060(4)	8920(3)	3833(3)	58
H(1A)	4160(4)	7932(3)	4083(3)	57
H(4A)	3054(4)	7694(3)	1369(3)	48
H(5A)	3681(5)	6966(3)	459(3)	51
H(5B)	3686(5)	6085(3)	800(3)	51
H(6A)	5163(5)	7014(3)	633(3)	54
H(6B)	4877(5)	6370(3)	31(3)	54
H(9A)	5967(4)	5036(3)	2446(3)	54
H(4A)	6416(3)	4386(3)	1323(3)	62
H(8A)	5893(4)	5097(4)	217(3)	61
H(1AA)	5880(4)	8125(3)	1308(3)	55
H(4AA)	6404(4)	7013(3)	3966(3)	49
H(5AA)	5575(5)	6137(3)	4567(3)	49
H(5AB)	5594(5)	5401(3)	4003(3)	49
H(6AA)	4312(5)	5472(3)	4680(3)	54
H(6AB)	4125(5)	6312(3)	4302(3)	54
H(9B)	3403(4)	5241(3)	1921(3)	49

H(4B)	2843 (3)	4202 (3)	2704 (3)	56
H(8B)	3336 (4)	4371 (3)	4000 (3)	53
H(30A)	10112 (3)	7063 (3)	3617 (3)	55
H(31A)	10905 (5)	8111 (4)	3395 (4)	84
H(31B)	11265 (5)	7689 (4)	2664 (4)	84
H(32A)	10212 (5)	8547 (4)	2267 (4)	84
H(32B)	9583 (5)	8183 (4)	2865 (4)	84
H(33A)	10204 (4)	7430 (3)	1626 (3)	61
H(34A)	8562 (5)	7718 (4)	1968 (4)	70
H(34B)	9296 (6)	8862 (5)	1510 (5)	142
H(34C)	8591 (6)	8604 (5)	931 (5)	142
H(34D)	9536 (6)	8382 (5)	775 (5)	142
H(35A)	9162 (5)	6941 (4)	659 (4)	77
H(35B)	8222 (5)	7192 (4)	779 (4)	77
H(36D)	8064 (6)	5113 (5)	887 (4)	129
H(36E)	8594 (6)	5615 (5)	305 (4)	129
H(36F)	7676 (6)	5890 (5)	511 (4)	129
H(36A)	8121 (5)	6535 (5)	2396 (4)	114
H(36B)	7780 (5)	5672 (5)	2178 (4)	114
H(36C)	7379 (5)	6448 (5)	1808 (4)	114
H(37A)	9702 (4)	5836 (3)	1258 (3)	58
H(38A)	8781 (5)	4793 (4)	2076 (4)	78
H(38B)	9315 (5)	4613 (4)	1346 (4)	78
H(39A)	9987 (5)	4159 (4)	2484 (4)	78
H(39B)	10555 (5)	4752 (4)	2009 (4)	78
H(40A)	9572 (3)	5201 (3)	3193 (2)	50
H(41A)	11270 (4)	5033 (3)	3206 (3)	56
H(41B)	10497 (5)	3866 (4)	3547 (4)	103
H(41C)	10068 (5)	4352 (4)	4204 (4)	103
H(41D)	11040 (5)	4173 (4)	4236 (4)	103
H(42A)	11233 (4)	5565 (4)	4459 (3)	59
H(42B)	10313 (4)	5863 (4)	4296 (3)	59
H(43D)	10889 (5)	7181 (4)	4743 (4)	115
H(43E)	11598 (5)	7617 (4)	4280 (4)	115
H(43F)	11816 (5)	6848 (4)	4767 (4)	115
H(43A)	12189 (5)	6946 (4)	3128 (4)	102
H(43B)	11857 (5)	6090 (4)	2879 (4)	102
H(43C)	12413 (5)	6178 (4)	3614 (4)	102
H(1WA)	8672 (3)	7522 (3)	4083 (3)	106
H(1WB)	9180 (3)	6943 (3)	3743 (3)	106
H(2WA)	7653 (3)	8487 (2)	4296 (2)	70
H(2WB)	8459 (3)	8473 (2)	3993 (2)	70

Apéndice A

Table 1. Crystal data and structure refinement for **15**.

Empirical formula	$C_{14}H_{22}ClCu_{0.50}N_7Ni_{0.50}O_4$
Formula weight	448.96
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Crystal colour and habit	Red, prismatic
Unit cell dimensions	a=14.335(6) Å $\alpha=90^\circ$ b=16.046(6) Å $\beta=95.25(3)^\circ$ c=15.934(6) Å $\gamma=90^\circ$
Volume	3650(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.634 g/cm ³
Absorption coefficient	1.314 mm ⁻¹
F(000)	1860
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.54 to 26.50°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	3671 / 3533 [R(int) = 0.0228]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3533 / 0 / 245
Goodness-of-fit on F ²	1.147
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0620, wR2 = 0.1602
R indices (all data)	R1 = 0.0705, wR2 = 0.1636
Largest diff. peak and hole	1.816 and -0.704 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **15**.

	x	y	z	U(eq)
Cu	0	1481(1)	2500	23(1)
Ni	0	3206(1)	7500	15(1)
Cl	1683(1)	1121(1)	4310(1)	33(1)
O(1)	1093(4)	1727(4)	3862(3)	60(2)
O(2)	1146(5)	507(6)	4651(5)	116(3)
O(3)	2301(3)	1509(3)	4938(3)	38(1)
O(4)	2229(4)	738(4)	3691(4)	70(2)
N(1)	1003(3)	2301(2)	7871(3)	20(1)
N(2)	2240(3)	1574(3)	7447(3)	28(1)
N(3)	722(3)	3137(3)	6415(3)	21(1)
N(4)	-1676(3)	5296(3)	6749(3)	28(1)
N(5)	-852(3)	4142(3)	6941(3)	20(1)
N(6)	775(3)	2400(3)	2054(3)	31(1)
N(7)	790(4)	573(3)	2075(3)	38(1)
C(1)	1326(4)	1772(3)	8505(3)	25(1)
C(2)	2074(4)	1332(4)	8239(4)	31(1)
C(3)	1568(4)	2160(3)	7255(3)	22(1)
C(4)	1387(4)	2605(3)	6471(3)	22(1)
C(5)	527(4)	3611(3)	5644(3)	25(1)
C(6)	-534(4)	3795(4)	5464(3)	26(1)
C(7)	-931(4)	4343(3)	6093(3)	22(1)
C(8)	-1430(4)	5058(4)	5974(4)	28(1)
C(9)	-1319(4)	4730(3)	7308(3)	24(1)
C(10)	218(5)	3170(4)	2086(4)	46(2)
C(11)	1122(5)	2253(5)	1207(4)	50(2)
C(12)	1710(5)	1479(6)	1194(5)	60(2)
C(13)	1169(5)	688(6)	1244(4)	55(2)
C(14)	244(6)	-212(4)	2104(5)	57(2)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **15**.

Cu-N(7)#1	2.002(5)
Cu-N(7)	2.002(5)
Cu-N(6)	2.015(5)
Cu-N(6)#1	2.015(5)
Ni-N(5)#2	2.084(4)
Ni-N(5)	2.084(4)
Ni-N(1)#2	2.090(4)
Ni-N(1)	2.090(4)
Ni-N(3)	2.097(4)
Ni-N(3)#2	2.097(4)
Cl-O(2)	1.391(6)
Cl-O(3)	1.418(4)
Cl-O(1)	1.435(5)
Cl-O(4)	1.451(5)
N(1)-C(3)	1.348(7)
N(1)-C(1)	1.367(7)
N(2)-C(3)	1.361(7)
N(2)-C(2)	1.362(8)
N(3)-C(4)	1.275(7)
N(3)-C(5)	1.451(6)
N(4)-C(9)	1.339(7)
N(4)-C(8)	1.369(7)
N(5)-C(9)	1.324(6)
N(5)-C(7)	1.383(6)
N(6)-C(10)	1.474(8)
N(6)-C(11)	1.499(8)
N(7)-C(14)	1.487(9)
N(7)-C(13)	1.487(9)
C(1)-C(2)	1.383(8)
C(3)-C(4)	1.443(7)
C(5)-C(6)	1.550(7)
C(6)-C(7)	1.487(7)
C(7)-C(8)	1.356(7)
C(10)-C(10)#1	1.510(15)
C(11)-C(12)	1.503(12)
C(12)-C(13)	1.493(12)
C(14)-C(14)#1	1.498(17)
N(7)#1-Cu-N(7)	86.6(3)
N(7)#1-Cu-N(6)	178.87(19)
N(7)-Cu-N(6)	93.8(2)
N(7)#1-Cu-N(6)#1	93.8(2)
N(7)-Cu-N(6)#1	178.9(2)
N(6)-Cu-N(6)#1	85.9(3)
N(5)#2-Ni-N(5)	87.7(2)
N(5)#2-Ni-N(1)#2	169.32(16)
N(5)-Ni-N(1)#2	91.09(16)
N(5)#2-Ni-N(1)	91.09(16)
N(5)-Ni-N(1)	169.32(16)
N(1)#2-Ni-N(1)	92.0(2)
N(5)#2-Ni-N(3)	94.37(16)
N(5)-Ni-N(3)	90.01(16)
N(1)#2-Ni-N(3)	96.24(17)
N(1)-Ni-N(3)	79.49(17)
N(5)#2-Ni-N(3)#2	90.01(16)
N(5)-Ni-N(3)#2	94.37(16)
N(1)#2-Ni-N(3)#2	79.49(17)
N(1)-Ni-N(3)#2	96.24(17)
N(3)-Ni-N(3)#2	173.9(2)
O(2)-Cl-O(3)	111.5(4)
O(2)-Cl-O(1)	110.6(4)
O(3)-Cl-O(1)	110.8(3)

O(2)-Cl-O(4)	108.5(5)
O(3)-Cl-O(4)	108.9(3)
O(1)-Cl-O(4)	106.2(4)
C(3)-N(1)-C(1)	104.4(4)
C(3)-N(1)-Ni	110.8(3)
C(1)-N(1)-Ni	144.8(4)
C(3)-N(2)-C(2)	103.0(4)
C(4)-N(3)-C(5)	119.6(4)
C(4)-N(3)-Ni	113.6(4)
C(5)-N(3)-Ni	126.8(3)
C(9)-N(4)-C(8)	107.2(4)
C(9)-N(5)-C(7)	105.4(4)
C(9)-N(5)-Ni	128.7(4)
C(7)-N(5)-Ni	125.3(3)
C(10)-N(6)-C(11)	112.9(5)
C(10)-N(6)-Cu	106.4(4)
C(11)-N(6)-Cu	116.2(4)
C(14)-N(7)-C(13)	111.7(6)
C(14)-N(7)-Cu	106.9(4)
C(13)-N(7)-Cu	118.4(4)
N(1)-C(1)-C(2)	108.1(5)
N(2)-C(2)-C(1)	110.2(5)
N(1)-C(3)-N(2)	114.4(5)
N(1)-C(3)-C(4)	118.4(4)
N(2)-C(3)-C(4)	127.2(5)
N(3)-C(4)-C(3)	117.7(5)
N(3)-C(5)-C(6)	111.5(4)
C(7)-C(6)-C(5)	114.7(5)
C(8)-C(7)-N(5)	109.2(5)
C(8)-C(7)-C(6)	129.5(5)
N(5)-C(7)-C(6)	121.2(4)
C(7)-C(8)-N(4)	106.6(5)
N(5)-C(9)-N(4)	111.6(5)
N(6)-C(10)-C(10)#1	107.4(4)
N(6)-C(11)-C(12)	112.1(6)
C(13)-C(12)-C(11)	114.1(6)
N(7)-C(13)-C(12)	112.7(6)
N(7)-C(14)-C(14)#1	108.3(4)

Symmetry transformations: #1 -x,y,-z+1/2 #2 -x,y,-z+3/2

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **15**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	26(1)	19(1)	25(1)	0	0(1)	0
Ni	15(1)	14(1)	17(1)	0	2(1)	0
Cl	26(1)	37(1)	34(1)	10(1)	-7(1)	-2(1)
O(1)	61(3)	67(4)	49(3)	1(3)	-20(3)	30(3)
O(2)	85(5)	164(8)	91(5)	80(5)	-35(4)	-80(5)
O(3)	36(2)	43(3)	33(2)	-7(2)	-6(2)	7(2)
O(4)	47(3)	83(4)	77(4)	-50(3)	-5(3)	15(3)
N(1)	18(2)	17(2)	26(2)	2(2)	2(2)	1(2)
N(2)	27(2)	24(2)	34(3)	2(2)	4(2)	9(2)
N(3)	23(2)	20(2)	21(2)	-1(2)	5(2)	2(2)
N(4)	24(2)	19(2)	40(3)	2(2)	6(2)	6(2)
N(5)	21(2)	19(2)	21(2)	0(2)	2(2)	4(2)
N(6)	23(2)	36(3)	32(3)	6(2)	-6(2)	-8(2)
N(7)	32(3)	35(3)	43(3)	-12(2)	-11(2)	12(2)
C(1)	28(3)	22(3)	25(3)	4(2)	1(2)	-2(2)
C(2)	30(3)	26(3)	35(3)	4(2)	-4(2)	6(2)
C(3)	23(2)	16(2)	28(3)	-2(2)	6(2)	4(2)
C(4)	21(2)	19(2)	26(3)	-4(2)	3(2)	1(2)
C(5)	31(3)	27(3)	19(2)	3(2)	7(2)	5(2)

C(6)	29(3)	29(3)	20(3)	5(2)	-2(2)	6(2)
C(7)	22(3)	22(3)	23(3)	6(2)	1(2)	2(2)
C(8)	24(3)	32(3)	29(3)	10(2)	4(2)	4(2)
C(9)	25(3)	19(2)	29(3)	-1(2)	6(2)	2(2)
C(10)	52(4)	25(3)	55(4)	12(3)	-19(3)	-8(3)
C(11)	35(3)	85(6)	29(3)	19(3)	1(3)	-21(4)
C(12)	23(3)	125(8)	31(4)	-7(4)	1(3)	3(4)
C(13)	37(4)	89(6)	38(4)	-24(4)	-5(3)	23(4)
C(14)	77(6)	25(3)	64(5)	-11(3)	-34(4)	9(3)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **15**.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	-2014	5748	6862	33
H(6)	1284	2464	2424	37
H(7)	1289	517	2457	45
H(1A)	1077	1717	9042	30
H(2A)	2425	915	8565	37
H(4A)	1754	2506	6006	26
H(5A)	740	3304	5181	30
H(5B)	866	4128	5690	30
H(6A)	-868	3275	5442	31
H(6B)	-639	4051	4919	31
H(8A)	-1582	5342	5449	34
H(9A)	-1393	4749	7900	29
H(10A)	-261	3185	1624	55
H(10B)	612	3650	2050	55
H(11A)	1486	2724	1060	60
H(11B)	595	2204	792	60
H(12A)	2185	1498	1658	72
H(12B)	2019	1474	684	72
H(13A)	660	687	809	66
H(13B)	1570	226	1144	66
H(14A)	656	-684	2099	69
H(14B)	-206	-248	1621	69

Apéndice B

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound 1.

Empirical formula	C ₉ H ₁₃ ClCuN ₄ O ₉
Formula weight	462.9
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a=14.606(2) Å α=90° b=7.704(2) Å β=95.77 c=21.836(3) Å γ=90°
Volume, Z	2444.6(9) Å ³ , 6
Density (calculated)	1.887 g/cm ³
Absorption coefficient	2.039 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.4 x 0.55 x 0.55 mm
θ range for data collection	3.00 to 65.0°
Limiting indices	-22 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	9416
Independent reflections	4425 [R(int) = 0.0005]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2559/ /172
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 4.69, wR2 = 7.05
R indices (all data)	R1 = 7.83, wR2 = 11.77
Largest diff. peak and hole	0.71 and -0.83 Å ³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement coefficients (Å²x10³) for 1.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	7337(1)	5283(1)	1825(1)	39(1)
N(1)	7393(2)	7324(3)	1272(1)	43(1)
C(2)	6783(2)	7172(4)	789(1)	40(1)
N(3)	6801(2)	8548(4)	419(1)	51(1)
C(4)	7463(3)	9651(5)	677(2)	59(1)
C(5)	7824(3)	8892(5)	1212(2)	54(1)
C(6)	6199(2)	5635(4)	733(1)	41(1)
N(7)	6340(2)	4568(3)	1176(1)	37(1)
C(8)	5834(2)	2949(4)	1191(1)	44(1)
C(9)	5678(2)	2453(5)	1847(2)	43(1)
C(10)	6555(2)	2104(3)	2256(1)	36(1)
O(11)	7248(2)	3089(3)	2254(1)	48(1)
O(12)	6569(2)	793(4)	2607(1)	48(1)
O(1W)	6039(3)	6479(5)	2376(2)	79(1)
Cl(1)	5852(1)	1405(1)	9156(1)	50(1)
O(1A)	6609(4)	1710(8)	8789(3)	60(2)
O(2A)	5776(6)	2517(9)	9660(3)	79(2)
O(3A)	4990(9)	1617(14)	8756(5)	98(3)
O(4A)	5899(7)	-493(10)	9263(3)	63(2)
O(1B)	6788(7)	1357(13)	9088(6)	71(3)
O(2B)	6144(21)	2067(31)	9738(10)	76(8)
O(3B)	5289(16)	1970(25)	8639(8)	80(7)
O(4B)	5568(10)	-171(14)	9365(5)	73(3)

Table 3. Bond lengths (Å) for 1.

Cu(1)-N(1)	1.989 (3)
Cu(1)-N(7)	2.005 (2)
Cu(1)-O(11)	1.943 (3)
Cu(1)-O(12A)	1.962 (2)
N(1)-C(2)	1.316 (4)

N(1)-C(5)	1.375	(5)
C(2)-N(3)	1.335	(4)
C(2)-C(6)	1.457	(4)
N(3)-C(4)	1.365	(5)
C(4)-C(5)	1.365	(6)
C(6)-N(7)	1.269	(4)
N(7)-C(8)	1.452	(4)
C(8)-C(9)	1.522	(5)
C(9)-C(10)	1.511	(4)
C(10)-O(11)	1.265	(4)
C(10)-O(12)	1.266	(4)
O(12)-Cu(1A)	1.962	(2)
Cl(1)-O(1A)	1.448	(6)
Cl(1)-O(2A)	1.407	(7)
Cl(1)-O(3A)	1.467	(12)
Cl(1)-O(4A)	1.481	(7)
Cl(1)-O(1B)	1.391	(10)
Cl(1)-O(2B)	1.396	(21)
Cl(1)-O(3B)	1.398	(19)
Cl(1)-O(4B)	1.376	(11)
O(1A)-O(1B)	0.730	(13)
O(2A)-O(2B)	0.648	(29)
O(3A)-O(3B)	0.594	(25)
O(4A)-O(4B)	0.605	(17)

Table 4. Bond angles (deg) for **1**.

N(1)-Cu(1)-N(7)	81.9	(1)
N(1)-Cu(1)-O(11)	171.5	(1)
N(7)-Cu(1)-O(11)	91.3	(1)
N(1)-Cu(1)-O(12A)	98.3	(1)
N(7)-Cu(1)-O(12A)	171.8	(1)
O(11)-Cu(1)-O(12A)	87.7	(1)
Cu(1)-N(1)-C(2)	110.5	(2)
Cu(1)-N(1)-C(5)	143.1	(2)
C(2)-N(1)-C(5)	106.4	(3)
N(1)-C(2)-N(3)	111.2	(3)
N(1)-C(2)-C(6)	118.9	(3)
N(3)-C(2)-C(6)	129.9	(3)
C(2)-N(3)-C(4)	107.6	(3)
N(3)-C(4)-C(5)	106.5	(3)
N(1)-C(5)-C(4)	108.4	(3)
C(2)-C(6)-N(7)	114.4	(3)
Cu(1)-N(7)-C(6)	114.3	(2)
Cu(1)-N(7)-C(8)	123.7	(2)
C(6)-N(7)-C(8)	122.0	(3)
N(7)-C(8)-C(9)	111.2	(3)
C(8)-C(9)-C(10)	113.8	(3)
C(9)-C(10)-O(11)	121.5	(3)
C(9)-C(10)-O(12)	117.5	(3)
O(11)-C(10)-O(12)	121.1	(3)
Cu(1)-O(11)-C(10)	128.0	(2)
C(10)-O(12)-Cu(1A)	120.3	(2)
O(1A)-Cl(1)-O(2A)	117.3	(4)
O(1A)-Cl(1)-O(3A)	108.1	(5)
O(2A)-Cl(1)-O(3A)	105.5	(6)
O(1A)-Cl(1)-O(4A)	102.8	(4)
O(2A)-Cl(1)-O(4A)	118.9	(4)
O(3A)-Cl(1)-O(4A)	103.1	(5)
O(1A)-Cl(1)-O(1B)	29.7	(5)
O(2A)-Cl(1)-O(1B)	104.8	(6)
O(3A)-Cl(1)-O(1B)	137.2	(7)
O(4A)-Cl(1)-O(1B)	87.7	(6)
O(1A)-Cl(1)-O(2B)	105.3	(13)

Apéndice B

O(2A)-Cl(1)-O(2B)	26.8(12)
O(3A)-Cl(1)-O(2B)	131.8(13)
O(4A)-Cl(1)-O(2B)	102.3(10)
O(1B)-Cl(1)-O(2B)	83.8(14)
O(1A)-Cl(1)-O(3B)	85.5(9)
O(2A)-Cl(1)-O(3B)	110.8(9)
O(3A)-Cl(1)-O(3B)	23.8(10)
O(4A)-Cl(1)-O(3B)	116.7(9)
O(1B)-Cl(1)-O(3B)	115.2(10)
O(2B)-Cl(1)-O(3B)	136.3(13)
O(1A)-Cl(1)-O(4B)	126.8(6)
O(2A)-Cl(1)-O(4B)	103.2(6)
O(3A)-Cl(1)-O(4B)	91.5(7)
O(4A)-Cl(1)-O(4B)	24.1(7)
O(1B)-Cl(1)-O(4B)	110.1(7)
O(2B)-Cl(1)-O(4B)	95.4(11)
O(3B)-Cl(1)-O(4B)	111.8(10)
Cl(1)-O(1A)-O(1B)	70.8(9)
Cl(1)-O(2A)-O(2B)	75.6(20)
Cl(1)-O(3A)-O(3B)	71.5(22)
Cl(1)-O(4A)-O(4B)	68.1(12)
Cl(1)-O(1B)-O(1A)	79.5(9)
Cl(1)-O(2B)-O(2A)	77.6(20)
Cl(1)-O(3B)-O(3A)	84.7(21)
Cl(1)-O(4B)-O(4A)	87.8(15)

Table 5. Anisotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1**.

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu(1)	41(1)	33(1)	41(1)	-3(1)	-8(1)	0(1)
N(1)	45(1)	29(1)	52(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(2)	49(1)	32(1)	40(1)	3(1)	4(1)	3(1)
N(3)	67(2)	38(1)	47(1)	1(1)	5(1)	7(1)
C(4)	75(2)	37(2)	68(2)	-10(2)	15(2)	5(1)
C(5)	60(2)	36(2)	66(2)	-10(1)	4(2)	-2(1)
C(6)	48(1)	39(1)	36(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
N(7)	39(1)	35(1)	37(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(8)	54(2)	36(1)	40(1)	-9(1)	-5(1)	1(1)
C(9)	35(1)	49(2)	44(1)	-2(1)	-4(1)	11(1)
C(10)	35(1)	35(1)	36(1)	0(1)	-4(1)	3(1)
O(11)	37(1)	47(1)	57(1)	-4(1)	-11(1)	15(1)
O(12)	46(1)	42(1)	54(1)	-3(1)	-11(1)	15(1)
O(1W)	73(2)	84(2)	79(2)	-11(2)	3(2)	-31(2)
Cl(1)	52(1)	48(1)	51(1)	-1(1)	8(1)	4(1)

Table 6. H-Atom coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement coefficients ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	6438	8728	67	80
H(4A)	7644	10743	515	80
H(5A)	8304	9361	1498	80
H(6A)	5747	5441	389	80
H(8A)	6173	2036	1017	80
H(8B)	5253	3065	946	80
H(9A)	5288	1448	1842	80
H(9B)	5361	3395	2021	80
H(1WA)	6165	6658	2811	80
H(1WB)	5726	7475	2193	80

Table 1. Crystal data and structure refinement for **2**.

Empirical formula	$C_9H_{15}ClCuN_2O_9$
Formula weight	394.22
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a=12.954(3)$ Å $\alpha=90^\circ$ $b=7.487(2)$ Å $\beta=101.53(3)^\circ$ $c=16.085(3)$ Å $\gamma=90^\circ$
Volume, Z	$1528.6(5)$ Å ³ , 4
Density (calculated)	1.713 g/cm ³
Absorption coefficient	1.649 mm ⁻¹
F(000)	804
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.60 to 32.49°
Limiting indices	$-19 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 24$
Reflections collected	11034
Independent reflections	5517 [R(int) = 0.0030]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5495 / 0 / 219
Goodness-of-fit on F ²	1.143
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1286
R indices (all data)	R1 = 0.1184, wR2 = 0.1651
Largest diff. peak and hole	0.670 and -0.563 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for **2**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	1295(1)	1867(1)	3156(1)	35(1)
N(1)	2287(2)	3778(5)	3706(2)	38(1)
C(2)	3278(3)	3539(5)	3579(3)	39(1)
C(3)	4086(3)	4717(7)	3877(3)	51(1)
C(4)	3870(4)	6188(7)	4346(3)	56(1)
C(5)	2882(4)	6386(7)	4502(3)	58(1)
C(6)	2094(4)	5166(6)	4169(3)	50(1)
C(7)	3406(3)	1915(6)	3092(3)	42(1)
N(8)	2599(2)	943(4)	2861(2)	36(1)
C(9)	2641(3)	-697(6)	2370(3)	46(1)
C(10)	-1682(3)	4182(6)	3357(3)	40(1)
C(11)	-649(3)	3975(5)	3064(2)	34(1)
O(12)	438(2)	-60(4)	2527(2)	44(1)
O(13)	-19(2)	2824(4)	3437(2)	41(1)
O(1W)	1509(3)	481(5)	4462(2)	62(1)
O(2W)	280(3)	-2411(5)	4783(2)	63(1)
O(3W)	1112(3)	3614(5)	1699(2)	61(1)
Cl(1)	3825(1)	4362(2)	1200(1)	68(1)
O(21A)	3333(21)	2550(39)	934(19)	140(10)
O(21B)	3390(32)	3430(74)	623(32)	208(22)
O(22)	3064(5)	5227(9)	1552(5)	138(2)
O(23)	4664(4)	3799(8)	1820(4)	111(2)
O(24A)	4290(16)	5941(68)	863(27)	158(17)
O(24B)	4039(40)	4843(49)	432(22)	147(16)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **2**.

Cu(1)-N(8)	1.968(3)
Cu(1)-O(12)	1.972(3)
Cu(1)-O(13)	1.981(3)

Cu(1)-N(1)	2.007(3)
Cu(1)-O(1W)	2.309(3)
N(1)-C(6)	1.331(5)
N(1)-C(2)	1.351(5)
C(2)-C(3)	1.379(6)
C(2)-C(7)	1.474(6)
C(3)-C(4)	1.394(7)
C(4)-C(5)	1.361(7)
C(5)-C(6)	1.394(6)
C(7)-N(8)	1.268(5)
N(8)-C(9)	1.467(5)
C(9)-C(10)#1	1.530(6)
C(10)-C(11)	1.514(5)
C(10)-C(9)#2	1.530(6)
C(11)-O(13)	1.254(4)
C(11)-O(12)#2	1.267(4)
O(12)-C(11)#1	1.267(4)
Cl(1)-O(21B)	1.21(2)
Cl(1)-O(24B)	1.37(2)
Cl(1)-O(23)	1.386(5)
Cl(1)-O(22)	1.392(6)
Cl(1)-O(24A)	1.48(2)
Cl(1)-O(21A)	1.52(2)
O(21A)-O(21B)	0.84(6)
O(21B)-O(24B)	1.42(9)
O(24A)-O(24B)	1.08(3)
N(8)-Cu(1)-O(12)	92.40(12)
N(8)-Cu(1)-O(13)	179.11(13)
O(12)-Cu(1)-O(13)	87.70(12)
N(8)-Cu(1)-N(1)	81.50(13)
O(12)-Cu(1)-N(1)	173.30(12)
O(13)-Cu(1)-N(1)	98.36(13)
N(8)-Cu(1)-O(1W)	96.23(13)
O(12)-Cu(1)-O(1W)	95.19(13)
O(13)-Cu(1)-O(1W)	84.64(12)
N(1)-Cu(1)-O(1W)	88.26(13)
C(6)-N(1)-C(2)	118.6(4)
C(6)-N(1)-Cu(1)	128.9(3)
C(2)-N(1)-Cu(1)	112.5(3)
N(1)-C(2)-C(3)	122.7(4)
N(1)-C(2)-C(7)	113.6(3)
C(3)-C(2)-C(7)	123.7(4)
C(2)-C(3)-C(4)	118.2(4)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(4)
N(1)-C(6)-C(5)	121.4(4)
N(8)-C(7)-C(2)	117.1(3)
C(7)-N(8)-C(9)	121.3(3)
C(7)-N(8)-Cu(1)	115.2(3)
C(9)-N(8)-Cu(1)	123.4(2)
N(8)-C(9)-C(10)#1	110.4(3)
C(11)-C(10)-C(9)#2	113.7(3)
O(13)-C(11)-O(12)#2	122.3(3)
O(13)-C(11)-C(10)	116.9(3)
O(12)#2-C(11)-C(10)	120.8(3)
C(11)#1-O(12)-Cu(1)	128.2(2)
C(11)-O(13)-Cu(1)	130.2(2)
O(21B)-Cl(1)-O(24B)	67(5)
O(21B)-Cl(1)-O(23)	124(2)
O(24B)-Cl(1)-O(23)	117(2)
O(21B)-Cl(1)-O(22)	109(2)
O(24B)-Cl(1)-O(22)	122.2(9)
O(23)-Cl(1)-O(22)	111.5(4)

O(21B)-Cl(1)-O(24A)	110(5)
O(24B)-Cl(1)-O(24A)	44.5(10)
O(23)-Cl(1)-O(24A)	100.9(6)
O(22)-Cl(1)-O(24A)	99(2)
O(21B)-Cl(1)-O(21A)	33(3)
O(24B)-Cl(1)-O(21A)	97(3)
O(23)-Cl(1)-O(21A)	99(2)
O(22)-Cl(1)-O(21A)	103.8(9)
O(24A)-Cl(1)-O(21A)	142(3)
O(21B)-O(21A)-Cl(1)	52(2)
O(21A)-O(21B)-Cl(1)	94(4)
O(21A)-O(21B)-O(24B)	147(4)
Cl(1)-O(21B)-O(24B)	62(3)
O(24B)-O(24A)-Cl(1)	62.3(14)
O(24A)-O(24B)-Cl(1)	73(2)
O(24A)-O(24B)-O(21B)	123(3)
Cl(1)-O(24B)-O(21B)	51(2)

Symmetry transformations: #1 $-x, y-1/2, -z+1/2$ #2 $-x, y+1/2, -z+1/2$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **2**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	28(1)	37(1)	41(1)	-6(1)	9(1)	0(1)
N(1)	37(2)	39(2)	39(2)	-4(1)	6(1)	-1(1)
C(2)	37(2)	41(2)	39(2)	-3(2)	6(2)	-5(2)
C(3)	38(2)	63(3)	51(2)	-8(2)	5(2)	-10(2)
C(4)	55(3)	50(2)	57(3)	-9(2)	0(2)	-14(2)
C(5)	62(3)	45(2)	62(3)	-14(2)	3(2)	0(2)
C(6)	46(2)	45(2)	56(3)	-10(2)	6(2)	3(2)
C(7)	29(2)	51(2)	44(2)	-4(2)	6(1)	1(2)
N(8)	28(1)	40(2)	39(2)	-5(1)	5(1)	1(1)
C(9)	31(2)	45(2)	61(3)	-13(2)	10(2)	2(2)
C(10)	33(2)	45(2)	43(2)	8(2)	13(2)	5(2)
C(11)	29(2)	38(2)	35(2)	-1(2)	9(1)	2(1)
O(12)	36(1)	51(2)	48(2)	-15(1)	18(1)	-10(1)
O(13)	34(1)	46(2)	43(1)	9(1)	11(1)	10(1)
O(1W)	56(2)	68(2)	56(2)	21(2)	-1(2)	4(2)
O(2W)	65(2)	66(2)	62(2)	6(2)	25(2)	13(2)
O(3W)	43(2)	79(2)	61(2)	2(2)	9(2)	14(2)
Cl(1)	45(1)	92(1)	68(1)	20(1)	9(1)	13(1)
O(21A)	126(13)	124(15)	183(17)	-84(13)	62(14)	-50(11)
O(21B)	158(23)	173(34)	223(30)	-110(26)	-126(23)	72(20)
O(22)	95(4)	115(4)	214(7)	-25(5)	58(4)	19(4)
O(23)	74(3)	131(4)	115(4)	31(4)	-16(3)	9(3)
O(24A)	100(11)	186(28)	167(22)	132(22)	-25(10)	-40(12)
O(24B)	205(30)	133(21)	129(18)	73(17)	99(18)	44(19)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **2**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	4756(3)	4534(7)	3769(3)	61
H(4A)	4393(4)	7020(7)	4548(3)	67
H(5A)	2733(4)	7336(7)	4832(3)	69
H(6A)	1419(4)	5327(6)	4272(3)	59
H(7A)	4051(3)	1617(6)	2959(3)	50
H(9A)	2657(3)	-1727(6)	2738(3)	55
H(9B)	3280(3)	-704(6)	2142(3)	55
H(10B)	-1650(3)	5253(6)	3701(3)	48
H(10A)	-1772(3)	3172(6)	3714(3)	48
H(1WA)	1153(3)	-432(5)	4418(2)	93
H(1WB)	2131(3)	226(5)	4628(2)	93

Apéndice B

H (2WA)	753 (3)	-1687 (5)	4942 (2)	94
H (2WB)	518 (3)	-3392 (5)	4694 (2)	94
H (3WA)	646 (3)	4115 (5)	1360 (2)	74
H (3WB)	1678 (3)	4094 (5)	1687 (2)	64

Table 1. Crystal data and structure refinement for compound **2bis**.

Empirical formula	C ₉ H ₁₁ ClCuN ₂ O ₇
Formula weight	358.19
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	?
Space group	?
Unit cell dimensions	a=7.973(2) Å α=90° b=11.698(2) Å β=90° c=14.100(3) Å γ=90°
Volume, Z	1315.0(5) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.809 g/cm ³
Absorption coefficient	1.897 mm ⁻¹
F(000)	724
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	2.26 to 32.43°.
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 17, 0 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	5362
Independent reflections	2681 [R(int) = 0.0005]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2660 / 0 / 179
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1421
R indices (all data)	R1 = 0.1648, wR2 = 0.2035
Absolute structure parameter	0.04(5)
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.594 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **2bis**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	-8009(1)	-6456(1)	-578(1)	51(1)
N(1)	-5966(10)	-5783(7)	-1189(5)	58(2)
C(2)	-6046(14)	-4626(9)	-1245(6)	61(3)
C(3)	-4763(16)	-4005(9)	-1674(7)	71(3)
C(4)	-3379(16)	-4569(11)	-2051(7)	77(3)
C(5)	-3279(15)	-5733(11)	-1980(7)	78(3)
C(6)	-4613(11)	-6312(9)	-1556(7)	61(2)
C(7)	-7589(13)	-4144(8)	-861(7)	66(3)
N(8)	-8652(10)	-4820(6)	-527(6)	57(2)
C(9)	-10302(12)	-4416(8)	-197(8)	66(3)
C(10)	-10976(13)	-5180(7)	578(8)	63(2)
C(11)	-11258(10)	-6421(7)	330(5)	47(2)
O(12)	-10285(8)	-6910(5)	-239(4)	54(2)
O(13)	-7474(7)	-8085(5)	-728(5)	56(2)
O(1W)	-7174(9)	-6384(6)	1065(5)	72(2)
Cl(1)	-5920(3)	-3483(2)	1725(2)	65(1)
O(21)	-5758(16)	-4574(9)	2183(8)	134(4)
O(22)	-4879(15)	-3519(11)	967(9)	143(4)
O(23)	-5763(24)	-2812(17)	2577(14)	86(4)
O(24)	-7739(25)	-3449(17)	1553(15)	95(4)
O(23B)	-5162(26)	-2495(16)	2142(15)	86(4)
O(24B)	-7269(38)	-3156(24)	1178(23)	95(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **2bis**.

Cu(1)-O(12)	1.950(6)
Cu(1)-O(13)	1.965(6)
Cu(1)-N(8)	1.982(7)
Cu(1)-N(1)	2.004(8)

Cu(1)-O(1W)	2.412(7)
N(1)-C(6)	1.346(12)
N(1)-C(2)	1.358(13)
C(2)-C(3)	1.393(14)
C(2)-C(7)	1.46(2)
C(3)-C(4)	1.39(2)
C(4)-C(5)	1.37(2)
C(5)-C(6)	1.395(13)
C(7)-N(8)	1.251(12)
N(8)-C(9)	1.474(12)
C(9)-C(10)	1.510(14)
C(10)-C(11)	1.510(11)
C(11)-O(13)#1	1.261(10)
C(11)-O(12)	1.254(9)
O(13)-C(11)#2	1.261(10)
Cl(1)-O(24B)	1.38(2)
Cl(1)-O(22)	1.354(11)
Cl(1)-O(23B)	1.43(2)
Cl(1)-O(23)	1.44(2)
Cl(1)-O(21)	1.437(10)
Cl(1)-O(24)	1.47(2)
O(12)-Cu(1)-O(13)	88.0(2)
O(12)-Cu(1)-N(8)	90.8(3)
O(13)-Cu(1)-N(8)	175.3(3)
O(12)-Cu(1)-N(1)	165.7(3)
O(13)-Cu(1)-N(1)	99.1(3)
N(8)-Cu(1)-N(1)	81.2(3)
O(12)-Cu(1)-O(1W)	91.8(3)
O(13)-Cu(1)-O(1W)	94.4(3)
N(8)-Cu(1)-O(1W)	90.2(3)
N(1)-Cu(1)-O(1W)	100.1(3)
C(6)-N(1)-C(2)	118.3(9)
C(6)-N(1)-Cu(1)	129.5(7)
C(2)-N(1)-Cu(1)	112.2(7)
N(1)-C(2)-C(3)	120.7(11)
N(1)-C(2)-C(7)	113.8(9)
C(3)-C(2)-C(7)	125.4(9)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(10)
C(5)-C(4)-C(3)	119.3(11)
C(6)-C(5)-C(4)	118.1(12)
N(1)-C(6)-C(5)	123.5(10)
N(8)-C(7)-C(2)	117.8(9)
C(7)-N(8)-C(9)	121.4(8)
C(7)-N(8)-Cu(1)	114.9(7)
C(9)-N(8)-Cu(1)	123.5(6)
N(8)-C(9)-C(10)	110.9(8)
C(9)-C(10)-C(11)	117.0(8)
O(13)#1-C(11)-O(12)	123.5(8)
O(13)#1-C(11)-C(10)	116.9(8)
O(12)-C(11)-C(10)	119.6(8)
C(11)-O(12)-Cu(1)	127.5(5)
C(11)#2-O(13)-Cu(1)	124.3(6)
O(24B)-Cl(1)-O(22)	93(2)
O(24B)-Cl(1)-O(23B)	109.7(13)
O(22)-Cl(1)-O(23B)	95.3(11)
O(22)-Cl(1)-O(23)	128.5(11)
O(24B)-Cl(1)-O(21)	125(2)
O(22)-Cl(1)-O(21)	105.8(7)
O(23B)-Cl(1)-O(21)	119.7(9)
O(23)-Cl(1)-O(21)	95.8(10)
O(22)-Cl(1)-O(24)	118.3(11)
O(23)-Cl(1)-O(24)	102.0(10)
O(21)-Cl(1)-O(24)	100.8(11)

#1 $x-1/2, -y-3/2, -z$ #2 $x+1/2, -y-3/2, -z$ Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **2bis**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	46(1)	38(1)	71(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
N(1)	57(5)	53(4)	63(5)	10(4)	-12(4)	-12(4)
C(2)	67(6)	60(6)	56(5)	10(5)	-20(5)	-3(5)
C(3)	91(8)	63(6)	59(6)	18(5)	0(6)	-25(6)
C(4)	91(9)	85(8)	56(6)	15(5)	2(6)	-25(7)
C(5)	67(7)	101(9)	65(6)	18(6)	11(6)	-20(7)
C(6)	52(5)	66(6)	67(5)	4(5)	6(5)	-4(5)
C(7)	70(7)	49(5)	78(7)	9(5)	-16(5)	-8(5)
N(8)	63(4)	39(3)	71(5)	5(4)	-11(5)	-3(3)
C(9)	49(5)	48(5)	100(8)	0(5)	-4(5)	9(4)
C(10)	61(5)	46(4)	82(6)	-21(5)	-4(6)	4(4)
C(11)	43(4)	43(4)	54(5)	-5(4)	-8(4)	3(4)
O(12)	50(3)	40(3)	73(4)	-7(3)	6(3)	-2(3)
O(13)	51(3)	49(3)	69(4)	-4(3)	-8(3)	-1(3)
O(1W)	71(4)	66(4)	78(4)	0(4)	-13(4)	14(4)
Cl(1)	66(1)	53(1)	76(2)	-9(1)	-8(1)	8(1)
O(21)	173(11)	88(6)	142(8)	34(6)	-36(9)	-6(8)
O(22)	135(9)	142(10)	151(9)	1(9)	56(8)	-3(9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **2bis**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	-4832(16)	-3212(9)	-1709(7)	85
H(4A)	-2529(16)	-4159(11)	-2349(7)	92
H(5A)	-2350(15)	-6128(11)	-2207(7)	94
H(6A)	-4565(11)	-7105(9)	-1525(7)	74
H(7A)	-7777(13)	-3359(8)	-863(7)	79
H(9A)	-11082(12)	-4408(8)	-725(8)	79
H(9B)	-10199(12)	-3641(8)	40(8)	79
H(10A)	-12034(13)	-4863(7)	793(8)	75
H(10B)	-10203(13)	-5148(7)	1109(8)	75
H(1WA)	-7964(9)	-6654(6)	1402(5)	108
H(1WB)	-6294(9)	-6782(6)	1145(5)	108

Apéndice B

Table 1. Crystal data and structure refinement for 3.

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₈
Formula weight	814.48
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a=13.1234(10) Å α=90° b=7.7098(4) Å β=100.432(8)° c=16.126(2) Å γ=90°
Volume, Z	1604.6(2) Å ³ , 2
Density (calculated)	1.686 g/cm ³
Absorption coefficient	1.574 mm ⁻¹
F(000)	832
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.58 to 30.02°
Limiting indices	-1<=h<=18, -1<=k<=10, -22<=l<=22
Reflections collected	5048
Independent reflections	4119 [R(int) = 0.0316]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data /restraints /parameters	4087 / 0 / 243
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1150
R indices (all data)	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1487
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.459 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates(x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 3.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	3774(1)	2935(1)	1911(1)	41(1)
N(1)	2797(2)	1159(4)	1306(2)	46(1)
C(2)	1817(2)	1406(5)	1434(2)	51(1)
C(3)	1016(3)	323(6)	1092(3)	69(1)
C(4)	1222(3)	-1038(7)	585(3)	81(1)
C(5)	2209(3)	-1242(6)	430(3)	74(1)
C(6)	2988(3)	-122(5)	808(3)	60(1)
C(7)	1683(2)	2906(5)	1958(3)	54(1)
N(8)	2480(2)	3814(4)	2228(2)	47(1)
C(9)	2423(2)	5392(5)	2737(3)	60(1)
C(10)	6614(2)	491(5)	1577(2)	51(1)
C(11)	5616(2)	769(4)	1908(2)	40(1)
O(12)	4624(2)	4778(3)	2537(2)	47(1)
O(13)	5048(2)	2002(3)	1594(2)	45(1)
C(14A)	2254(7)	6821(9)	2243(6)	67(2)
C(14B)	1447(7)	5761(13)	2981(6)	66(3)
O(1W)	3591(2)	4474(4)	633(2)	72(1)
O(2W)	4716(3)	7351(4)	231(2)	74(1)
O(3W)	3926(2)	1156(4)	3327(2)	68(1)
Cl(1)	8791(1)	5563(2)	1012(1)	77(1)
O(20)	9441(6)	4106(12)	969(6)	204(3)
O(21A)	9109(29)	7207(31)	1252(24)	210(17)
O(22A)	8643(14)	5424(30)	118(9)	137(7)
O(23A)	7818(16)	4623(39)	1048(17)	87(9)
O(21B)	9402(12)	6024(43)	1723(14)	239(12)
O(22B)	8468(19)	6631(48)	402(25)	267(21)
O(23B)	7998(28)	5187(58)	1396(41)	168(13)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **3**.

Cu(1)-O(13)	1.970(2)
Cu(1)-O(12)	1.968(2)
Cu(1)-N(8)	1.981(2)
Cu(1)-N(1)	2.005(3)
Cu(1)-O(1W)	2.353(3)
N(1)-C(6)	1.325(4)
N(1)-C(2)	1.352(4)
C(2)-C(3)	1.378(5)
C(2)-C(7)	1.462(5)
C(3)-C(4)	1.386(6)
C(4)-C(5)	1.371(6)
C(5)-C(6)	1.392(6)
C(7)-N(8)	1.268(4)
N(8)-C(9)	1.477(4)
C(9)-C(14A)	1.354(9)
C(9)-C(14B)	1.434(10)
C(9)-C(10)#1	1.524(5)
C(10)-C(11)	1.517(4)
C(10)-C(9)#2	1.524(5)
C(11)-O(13)	1.257(4)
C(11)-O(12)#2	1.259(4)
O(12)-C(11)#1	1.259(4)
Cl(1)-O(22B)	1.294(12)
Cl(1)-O(23B)	1.335(12)
Cl(1)-O(21B)	1.323(12)
Cl(1)-O(21A)	1.368(14)
Cl(1)-O(20)	1.421(7)
Cl(1)-O(22A)	1.423(13)
Cl(1)-O(23A)	1.48(2)
O(13)-Cu(1)-O(12)	88.18(9)
O(13)-Cu(1)-N(8)	178.60(11)
O(12)-Cu(1)-N(8)	93.04(10)
O(13)-Cu(1)-N(1)	97.03(10)
O(12)-Cu(1)-N(1)	174.78(9)
N(8)-Cu(1)-N(1)	81.74(11)
O(13)-Cu(1)-O(1W)	85.04(10)
O(12)-Cu(1)-O(1W)	92.49(11)
N(8)-Cu(1)-O(1W)	95.59(12)
N(1)-Cu(1)-O(1W)	87.90(12)
C(6)-N(1)-C(2)	119.1(3)
C(6)-N(1)-Cu(1)	129.0(2)
C(2)-N(1)-Cu(1)	111.8(2)
N(1)-C(2)-C(3)	122.1(3)
N(1)-C(2)-C(7)	114.7(3)
C(3)-C(2)-C(7)	123.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(4)
N(1)-C(6)-C(5)	121.6(3)
N(8)-C(7)-C(2)	117.2(3)
C(7)-N(8)-C(9)	121.6(3)
C(7)-N(8)-Cu(1)	114.5(2)
C(9)-N(8)-Cu(1)	123.9(2)
C(14A)-C(9)-N(8)	111.2(5)
C(14B)-C(9)-N(8)	116.9(5)
C(14A)-C(9)-C(10)#1	114.4(5)
C(14B)-C(9)-C(10)#1	117.1(5)
N(8)-C(9)-C(10)#1	109.0(3)
C(11)-C(10)-C(9)#2	114.0(3)
O(13)-C(11)-O(12)#2	122.6(2)
O(13)-C(11)-C(10)	116.9(3)

O(12)#2-C(11)-C(10)	120.5(3)
C(11)#1-O(12)-Cu(1)	127.7(2)
C(11)-O(13)-Cu(1)	129.8(2)
O(22B)-Cl(1)-O(23B)	108(2)
O(22B)-Cl(1)-O(21B)	124(2)
O(23B)-Cl(1)-O(21B)	93(4)
O(22B)-Cl(1)-O(20)	126(3)
O(23B)-Cl(1)-O(20)	112.1(13)
O(21B)-Cl(1)-O(20)	88.8(11)
O(21A)-Cl(1)-O(20)	126(2)
O(21A)-Cl(1)-O(22A)	110(2)
O(20)-Cl(1)-O(22A)	82.1(9)
O(21A)-Cl(1)-O(23A)	132(2)
O(20)-Cl(1)-O(23A)	98.4(13)
O(22A)-Cl(1)-O(23A)	92.5(13)

Symmetry transformations: #1 -x+1,y+1/2,-z+1/2 #2 -x+1,y-1/2,-z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **3**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	31(1)	45(1)	48(1)	-7(1)	10(1)	0(1)
N(1)	38(1)	51(2)	49(2)	-6(1)	8(1)	-1(1)
C(2)	38(1)	60(2)	53(2)	-11(2)	8(1)	-6(1)
C(3)	44(2)	85(3)	78(3)	-28(2)	11(2)	-15(2)
C(4)	62(2)	83(3)	97(4)	-37(3)	13(2)	-23(2)
C(5)	69(2)	72(3)	82(3)	-34(2)	14(2)	-6(2)
C(6)	53(2)	61(2)	68(2)	-18(2)	17(2)	-2(2)
C(7)	31(1)	65(2)	67(2)	-15(2)	11(1)	1(1)
N(8)	32(1)	55(2)	55(2)	-14(1)	9(1)	0(1)
C(9)	35(1)	66(2)	80(3)	-31(2)	11(2)	2(1)
C(10)	40(1)	60(2)	56(2)	15(2)	19(1)	9(1)
C(11)	33(1)	45(2)	43(2)	0(1)	7(1)	3(1)
O(12)	36(1)	56(1)	52(1)	-12(1)	16(1)	-8(1)
O(13)	37(1)	50(1)	51(1)	6(1)	13(1)	10(1)
C(14A)	70(5)	52(4)	74(5)	4(3)	-1(4)	13(3)
O(1W)	66(2)	80(2)	68(2)	25(2)	4(2)	5(2)
O(2W)	80(2)	83(2)	66(2)	6(2)	27(2)	15(2)
O(3W)	59(2)	77(2)	71(2)	-6(2)	22(1)	9(1)
Cl(1)	63(1)	90(1)	78(1)	-13(1)	16(1)	-9(1)
O(20)	152(6)	210(8)	246(9)	-35(7)	27(5)	76(6)
O(21A)	317(30)	133(15)	214(30)	-94(16)	138(25)	-132(17)
O(22A)	160(12)	168(15)	94(8)	-29(9)	54(8)	-16(11)
O(23A)	78(8)	86(13)	101(17)	-11(7)	25(11)	-11(6)
O(21B)	206(14)	266(27)	191(17)	-106(17)	-106(13)	6(14)
O(22B)	235(19)	253(30)	256(33)	205(28)	-107(20)	-77(19)
O(23B)	123(12)	162(15)	249(27)	-1(22)	116(16)	0(13)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **3**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	351(3)	500(6)	1198(3)	83
H(4A)	699(3)	-1802(7)	353(3)	97
H(5A)	2356(3)	-2121(6)	75(3)	89
H(6A)	3658(3)	-276(5)	709(3)	72
H(7A)	1040(2)	3182(5)	2089(3)	65
H(10A)	6699(2)	1434(5)	1197(2)	61
H(10B)	6557(2)	-577(5)	1253(2)	61
H(14A)	1637(7)	6661(9)	1828(6)	101
H(14B)	2833(7)	7002(9)	1965(6)	101
H(14C)	2171(7)	7813(9)	2585(6)	101
H(14D)	902(7)	5658(13)	2499(6)	98

H(14E)	1456(7)	6920(13)	3200(6)	98
H(14F)	1330(7)	4953(13)	3407(6)	98
H(1WA)	4039(2)	5283(4)	679(2)	87
H(1WB)	2985(2)	4902(4)	515(2)	87
H(2WA)	5198(3)	7723(4)	614(2)	89
H(2WB)	4969(3)	7037(4)	-195(2)	89
H(3WA)	3321(2)	877(4)	3396(2)	81
H(3WB)	4244(2)	720(4)	2962(2)	81

Table 1. Crystal data and structure refinement for **4**.

Empirical formula	$C_{11.43}H_{12.57}C_{11.14}Cu_{1.14}N_{2.29}O_{6.86}$
Formula weight	404.80
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	?
Space group	?
Unit cell dimensions	a=26.658(5) Å $\alpha=90^\circ$ b=7.966(2) Å $\beta=92.25(3)^\circ$ c=26.508(5) Å $\gamma=90^\circ$
Volume, Z	5625(2) Å ³ , 14
Density (calculated)	1.673 g/cm ³
Absorption coefficient	1.768 mm ⁻¹
F(000)	2864
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	2.67 to 24.98°
Limiting indices	-31<=h<=31, 0<=k<=9, 0<=l<=31
Reflections collected	9810
Independent reflections	4905 [R(int) = 0.0036]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4849 / 0 / 377
Goodness-of-fit on F ²	1.103
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0989, wR2 = 0.1879
R indices (all data)	R1 = 0.2297, wR2 = 0.2954
Largest diff. peak and hole	1.058 and -0.478 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **4**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	4760(1)	1350(2)	1299(1)	49(1)
Cu(2)	6121(1)	-43(2)	2296(1)	49(1)
N(81)	6655(5)	1667(14)	2316(4)	52(3)
N(11)	6557(4)	-1002(14)	1776(4)	49(3)
C(21)	6973(5)	-103(24)	1713(6)	61(4)
C(31)	7329(6)	-558(25)	1388(7)	78(5)
C(41)	7272(7)	-2061(28)	1149(7)	85(6)
C(51)	6852(7)	-3024(24)	1184(7)	78(5)
C(61)	6509(6)	-2421(18)	1515(6)	57(4)
N(1)	4194(5)	2243(16)	858(4)	51(3)
C(2)	4089(6)	1276(23)	454(6)	57(4)
C(3)	3703(8)	1640(27)	112(6)	78(6)
C(4)	3437(7)	3029(29)	178(7)	88(6)
C(5)	3544(7)	4083(24)	579(7)	75(5)
C(6)	3937(6)	3605(23)	917(6)	59(4)
N(8)	4750(5)	-451(14)	774(5)	52(3)
C(12)	5260(6)	-1237(18)	1879(6)	48(4)
C(121)	5588(6)	2566(17)	2825(6)	49(4)
C(9)	5090(6)	-1882(19)	776(6)	58(4)
C(7)	4403(7)	-201(22)	422(6)	63(5)
C(111)	5744(6)	3737(18)	2414(6)	57(4)
C(71)	7013(6)	1388(21)	2020(6)	62(4)
C(11)	4855(5)	-2396(17)	1694(5)	50(4)
C(101)	6265(7)	4407(20)	2519(7)	73(5)
C(10)	4946(7)	-3114(19)	1184(6)	69(5)
C(91)	6660(6)	3148(21)	2667(6)	67(5)
O(14)	5611(4)	-1791(11)	2184(4)	50(2)
O(13)	5279(3)	247(11)	1718(3)	50(2)
O(131)	5733(4)	1023(11)	2814(3)	50(2)

O(141)	4660(4)	3078(11)	1810(4)	51(3)
Cl(1)	912(2)	7889(6)	813(2)	70(1)
O(41A)	979(22)	9122(99)	422(17)	133(21)
O(42)	1085(7)	6168(22)	813(8)	158(7)
O(43)	1103(7)	8608(23)	1256(6)	150(7)
O(44)	378(5)	7771(17)	806(6)	107(5)
O(41B)	1134(16)	8331(68)	355(12)	98(19)
Cl(2)	6737(2)	-1350(6)	3487(2)	66(1)
O(31A)	6664(21)	407(58)	3650(15)	94(12)
O(32A)	6730(15)	-1564(36)	2942(11)	80(8)
O(33A)	7235(12)	-1534(51)	3680(10)	139(12)
O(34A)	6516(16)	-2974(45)	3651(14)	123(9)
O(31B)	6441(33)	-243(89)	3657(29)	94(12)
O(32B)	6511(29)	-1441(83)	3040(23)	80(8)
O(33B)	6992(34)	-2415(156)	3712(33)	139(12)
O(34B)	6300(19)	-1946(55)	3741(17)	123(9)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **4**.

Cu(1)-O(141)	1.957(9)
Cu(1)-O(13)	1.949(9)
Cu(1)-N(1)	2.002(13)
Cu(1)-N(8)	1.999(12)
Cu(1)-O(44)#1	2.423(12)
Cu(2)-O(131)	1.946(9)
Cu(2)-O(14)	1.959(9)
Cu(2)-N(81)	1.969(12)
Cu(2)-N(11)	1.990(12)
Cu(2)-O(32B)	2.46(7)
N(81)-C(71)	1.28(2)
N(81)-C(91)	1.50(2)
N(11)-C(61)	1.33(2)
N(11)-C(21)	1.34(2)
C(21)-C(31)	1.35(2)
C(21)-C(71)	1.44(2)
C(31)-C(41)	1.36(2)
C(41)-C(51)	1.36(2)
C(51)-C(61)	1.38(2)
N(1)-C(6)	1.30(2)
N(1)-C(2)	1.34(2)
C(2)-C(3)	1.37(2)
C(2)-C(7)	1.45(2)
C(3)-C(4)	1.33(2)
C(4)-C(5)	1.38(2)
C(5)-C(6)	1.40(2)
N(8)-C(7)	1.30(2)
N(8)-C(9)	1.46(2)
C(12)-O(13)	1.26(2)
C(12)-O(14)	1.29(2)
C(12)-C(11)	1.49(2)
C(121)-O(141)#2	1.26(2)
C(121)-O(131)	1.29(2)
C(121)-C(111)	1.50(2)
C(9)-C(10)	1.52(2)
C(111)-C(101)	1.50(2)
C(11)-C(10)	1.50(2)
C(101)-C(91)	1.49(2)
O(141)-C(121)#2	1.26(2)
Cl(1)-O(43)	1.385(13)
Cl(1)-O(41B)	1.42(3)
Cl(1)-O(41A)	1.44(5)
Cl(1)-O(44)	1.427(13)
Cl(1)-O(42)	1.45(2)
O(44)-Cu(1)#3	2.423(12)

Cl(2)-O(31B)	1.28(7)
Cl(2)-O(33B)	1.23(10)
Cl(2)-O(33A)	1.41(3)
Cl(2)-O(32A)	1.45(3)
Cl(2)-O(32B)	1.31(7)
Cl(2)-O(34B)	1.45(4)
Cl(2)-O(31A)	1.48(4)
Cl(2)-O(34A)	1.49(3)
O(31B)-O(34B)	1.43(8)
O(141)-Cu(1)-O(13)	92.0(4)
O(141)-Cu(1)-N(1)	92.0(5)
O(13)-Cu(1)-N(1)	174.0(5)
O(141)-Cu(1)-N(8)	171.5(5)
O(13)-Cu(1)-N(8)	93.6(5)
N(1)-Cu(1)-N(8)	82.0(5)
O(141)-Cu(1)-O(44)#1	99.1(5)
O(13)-Cu(1)-O(44)#1	92.0(4)
N(1)-Cu(1)-O(44)#1	91.9(5)
N(8)-Cu(1)-O(44)#1	87.1(5)
O(131)-Cu(2)-O(14)	91.9(4)
O(131)-Cu(2)-N(81)	94.7(5)
O(14)-Cu(2)-N(81)	172.5(5)
O(131)-Cu(2)-N(11)	175.7(5)
O(14)-Cu(2)-N(11)	92.4(4)
N(81)-Cu(2)-N(11)	81.0(5)
O(131)-Cu(2)-O(32B)	81.4(14)
O(14)-Cu(2)-O(32B)	94(2)
N(81)-Cu(2)-O(32B)	91(2)
N(11)-Cu(2)-O(32B)	98.1(14)
C(71)-N(81)-C(91)	121.8(13)
C(71)-N(81)-Cu(2)	114.9(11)
C(91)-N(81)-Cu(2)	123.3(10)
C(61)-N(11)-C(21)	117.0(13)
C(61)-N(11)-Cu(2)	129.8(10)
C(21)-N(11)-Cu(2)	113.0(10)
N(11)-C(21)-C(31)	123(2)
N(11)-C(21)-C(71)	114.4(13)
C(31)-C(21)-C(71)	123(2)
C(41)-C(31)-C(21)	118(2)
C(51)-C(41)-C(31)	123(2)
C(41)-C(51)-C(61)	115(2)
N(11)-C(61)-C(51)	125(2)
C(6)-N(1)-C(2)	118.9(14)
C(6)-N(1)-Cu(1)	128.1(11)
C(2)-N(1)-Cu(1)	113.0(11)
N(1)-C(2)-C(3)	122(2)
N(1)-C(2)-C(7)	114.2(14)
C(3)-C(2)-C(7)	124(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121(2)
C(4)-C(5)-C(6)	117(2)
N(1)-C(6)-C(5)	122(2)
C(7)-N(8)-C(9)	123.2(13)
C(7)-N(8)-Cu(1)	112.2(11)
C(9)-N(8)-Cu(1)	124.6(10)
O(13)-C(12)-O(14)	119.8(13)
O(13)-C(12)-C(11)	120.5(14)
O(14)-C(12)-C(11)	119.6(12)
O(141)#2-C(121)-O(131)	119.5(13)
O(141)#2-C(121)-C(111)	121.5(12)
O(131)-C(121)-C(111)	119(2)
N(8)-C(9)-C(10)	109.5(12)
N(8)-C(7)-C(2)	118.6(14)

C(101)-C(111)-C(121)	111.5(12)
N(81)-C(71)-C(21)	116.6(14)
C(12)-C(11)-C(10)	113.1(13)
C(91)-C(101)-C(111)	116.5(13)
C(11)-C(10)-C(9)	116.7(12)
C(101)-C(91)-N(81)	112.0(12)
C(12)-O(14)-Cu(2)	109.4(8)
C(12)-O(13)-Cu(1)	125.4(10)
C(121)-O(131)-Cu(2)	126.9(10)
C(121)#2-O(141)-Cu(1)	113.2(8)
O(43)-Cl(1)-O(41A)	106(2)
O(43)-Cl(1)-O(44)	111.8(10)
O(41A)-Cl(1)-O(44)	101(3)
O(43)-Cl(1)-O(42)	106.6(13)
O(41A)-Cl(1)-O(42)	127(4)
O(44)-Cl(1)-O(42)	104.8(10)
Cl(1)-O(44)-Cu(1)#3	136.4(8)
O(31B)-Cl(2)-O(33B)	130(5)
O(33A)-Cl(2)-O(32A)	109(2)
O(31B)-Cl(2)-O(32B)	95(4)
O(33B)-Cl(2)-O(32B)	129(5)
O(31B)-Cl(2)-O(34B)	63(4)
O(33B)-Cl(2)-O(34B)	89(6)
O(32B)-Cl(2)-O(34B)	93(4)
O(33A)-Cl(2)-O(31A)	97(3)
O(32A)-Cl(2)-O(31A)	114(2)
O(33A)-Cl(2)-O(34A)	101(2)
O(32A)-Cl(2)-O(34A)	101(2)
O(31A)-Cl(2)-O(34A)	133(3)
Cl(2)-O(31B)-O(34B)	65(3)
Cl(2)-O(32B)-Cu(2)	150(4)
Cl(2)-O(34B)-O(31B)	53(3)

Symmetry transformations:

#1 $x+1/2, y-1/2, z$ #2 $-x+1, y, -z+1/2$ #3 $x-1/2, y+1/2, z$ Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **4**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	60(1)	40(1)	45(1)	-3(1)	0(1)	-7(1)
Cu(2)	55(1)	39(1)	54(1)	2(1)	8(1)	-5(1)
N(81)	58(8)	49(8)	48(7)	3(6)	-14(6)	-17(6)
N(11)	51(8)	44(8)	53(7)	12(6)	9(6)	-2(6)
C(21)	34(9)	81(12)	69(10)	-8(10)	5(7)	0(9)
C(31)	52(11)	84(14)	98(14)	-8(11)	13(10)	-20(10)
C(41)	74(14)	102(16)	81(14)	6(13)	32(10)	-14(12)
C(51)	83(14)	76(13)	76(13)	-15(10)	11(11)	3(11)
C(61)	63(10)	37(9)	73(11)	14(8)	8(9)	-8(8)
N(1)	62(8)	48(8)	45(8)	0(6)	18(6)	-1(7)
C(2)	52(10)	78(12)	42(9)	-1(9)	5(8)	-5(9)
C(3)	89(14)	101(15)	46(10)	-28(11)	16(10)	-16(12)
C(4)	71(14)	121(17)	70(13)	-8(13)	-10(10)	14(13)
C(5)	73(13)	83(13)	70(12)	-2(11)	28(10)	3(10)
C(6)	64(11)	68(11)	45(9)	9(9)	-9(8)	-19(10)
N(8)	57(8)	42(8)	58(8)	-4(6)	8(7)	-8(6)
C(12)	49(9)	33(8)	63(10)	-2(8)	17(8)	0(7)
C(121)	53(9)	28(8)	64(11)	16(8)	-16(8)	-3(7)
C(9)	52(10)	63(11)	60(10)	-28(9)	1(8)	-5(8)
C(7)	76(12)	64(11)	52(10)	-8(9)	18(9)	-34(10)
C(111)	82(12)	30(8)	59(10)	11(7)	-4(8)	-3(8)
C(71)	59(11)	55(10)	73(11)	11(10)	6(9)	-15(9)
C(11)	59(10)	34(8)	56(10)	3(7)	-2(7)	-3(7)

Apéndice B

C(101)	98(15)	53(10)	69(12)	0(9)	0(10)	0(10)
C(10)	90(13)	44(9)	74(12)	-7(9)	13(10)	-9(9)
C(91)	55(10)	81(12)	63(10)	-9(9)	-6(8)	-49(10)
O(14)	53(6)	40(6)	58(6)	3(5)	9(5)	-3(5)
O(13)	55(6)	37(6)	60(6)	3(5)	1(5)	-5(5)
O(131)	60(6)	45(6)	46(6)	7(5)	7(5)	-2(5)
O(141)	74(7)	38(5)	41(6)	5(5)	7(5)	4(5)
Cl(1)	85(3)	70(3)	57(3)	-11(2)	15(2)	-21(3)
O(42)	166(17)	106(13)	206(19)	-9(13)	45(14)	43(12)
O(43)	179(16)	167(16)	104(11)	-73(12)	2(11)	-79(13)
O(44)	76(10)	107(11)	139(12)	44(9)	15(8)	-23(8)
Cl(2)	63(3)	62(3)	72(3)	6(3)	-2(2)	13(2)
O(31A)	135(35)	61(24)	86(10)	-26(18)	-9(22)	42(20)
O(32A)	120(27)	73(10)	51(13)	-7(9)	31(13)	46(15)
O(33A)	58(19)	204(32)	151(16)	-79(21)	-34(15)	20(19)
O(34A)	163(31)	83(24)	126(18)	4(20)	42(18)	-20(19)
O(31B)	135(35)	61(24)	86(10)	-26(18)	-9(22)	42(20)
O(32B)	120(27)	73(10)	51(13)	-7(9)	31(13)	46(15)
O(33B)	58(19)	204(32)	151(16)	-79(21)	-34(15)	20(19)
O(34B)	163(31)	83(24)	126(18)	4(20)	42(18)	-20(19)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **4**.

	x	y	z	U(eq)
H(31A)	7603(6)	130(25)	1331(7)	93
H(41A)	7529(7)	-2447(28)	953(7)	102
H(51A)	6801(7)	-4007(24)	1000(7)	94
H(61A)	6221(6)	-3058(18)	1560(6)	69
H(3A)	3630(8)	930(27)	-160(6)	94
H(4A)	3174(7)	3291(29)	-50(7)	105
H(5A)	3365(7)	5070(24)	623(7)	90
H(6A)	4015(6)	4289(23)	1194(6)	71
H(9A)	5433(6)	-1502(19)	840(6)	70
H(9B)	5072(6)	-2431(19)	449(6)	70
H(7A)	4357(7)	-955(22)	156(6)	76
H(11A)	5732(6)	3146(18)	2094(6)	68
H(11B)	5509(6)	4667(18)	2388(6)	68
H(71A)	7286(6)	2111(21)	2005(6)	74
H(11C)	4538(5)	-1792(17)	1679(5)	59
H(11D)	4825(5)	-3308(17)	1933(5)	59
H(10A)	6370(7)	4987(20)	2219(7)	88
H(10B)	6250(7)	5233(20)	2787(7)	88
H(10C)	4645(7)	-3698(19)	1066(6)	83
H(10D)	5211(7)	-3944(19)	1222(6)	83
H(91A)	6606(6)	2761(21)	3007(6)	80
H(91B)	6987(6)	3682(21)	2666(6)	80

Table 1. Crystal data and structure refinement for 5.

Empirical formula	$C_{11}H_{11}ClCuN_3O_{7.50}$
Formula weight	404.22
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	?
Space group	?
Unit cell dimensions	a=19.948(3) Å $\alpha=90^\circ$ b=19.948(3) Å $\beta=90^\circ$ c=19.405(4) Å $\gamma=120^\circ$
Volume, Z	6687(2) Å ³ , 18
Density (calculated)	1.807 g/cm ³
Absorption coefficient	1.694 mm ⁻¹
F(000)	3672
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.58 to 27.50°
Limiting indices	-25 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	3413
Independent reflections	3413 [R(int) = 0.0000]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3355 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F ²	1.095
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1456
R indices (all data)	R1 = 0.1054, wR2 = 0.1937
Largest diff. peak and hole	0.918 and -0.413 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for 5.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	209(1)	2021(1)	5884(1)	50(1)
N(1)	-610(2)	2299(2)	5899(2)	48(1)
C(2)	-272(3)	3069(3)	5911(3)	47(1)
N(3)	-818(3)	3277(3)	5907(2)	55(1)
C(4)	-1528(3)	2617(3)	5881(3)	59(1)
C(5)	-1381(3)	2022(3)	5882(3)	54(1)
C(6)	548(3)	3538(3)	5905(3)	49(1)
N(7)	927(2)	3173(2)	5899(2)	44(1)
C(8)	1754(3)	3557(3)	5893(2)	44(1)
C(9)	2133(3)	3132(3)	5812(2)	43(1)
C(10)	2934(3)	3525(3)	5793(3)	53(1)
C(11)	3364(3)	4326(3)	5853(3)	63(2)
C(12)	2987(3)	4736(3)	5937(3)	66(2)
C(13)	2187(3)	4361(3)	5963(3)	56(1)
C(14)	1748(3)	2266(3)	5717(3)	49(1)
O(15)	1029(2)	1816(2)	5801(2)	60(1)
O(16)	2166(2)	1991(2)	5540(3)	74(1)
O(1W)	-494(2)	909(2)	5886(3)	71(1)
O(2W)	0	0	6685(5)	103(3)
O(3W)	0	0	5000	77(3)
Cl(1)	1286(1)	5189(1)	4395(1)	69(1)
O(21A)	1225(25)	5228(24)	5095(14)	179(10)
O(22A)	1914(8)	5963(10)	4354(7)	123(7)
O(23A)	1204(11)	4408(11)	4436(19)	109(10)
O(24A)	598(10)	5217(12)	4179(17)	99(7)
O(21B)	1061(29)	4870(45)	5005(25)	135(22)
O(22B)	2180(24)	5630(26)	4467(25)	170(18)
O(23B)	1362(7)	4719(10)	3922(11)	108(7)
O(24B)	807(51)	5291(26)	3960(35)	141(18)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 5.

Cu(1)-O(15)	1.883(3)
Cu(1)-O(1W)	1.944(4)
Cu(1)-N(1)	1.969(4)
Cu(1)-N(7)	2.010(4)
N(1)-C(2)	1.333(6)
N(1)-C(5)	1.351(6)
C(2)-N(3)	1.345(6)
C(2)-C(6)	1.422(7)
N(3)-C(4)	1.369(7)
C(4)-C(5)	1.357(8)
C(6)-N(7)	1.286(6)
N(7)-C(8)	1.430(6)
C(8)-C(9)	1.398(7)
C(8)-C(13)	1.397(7)
C(9)-C(10)	1.384(7)
C(9)-C(14)	1.511(7)
C(10)-C(11)	1.390(8)
C(11)-C(12)	1.370(9)
C(12)-C(13)	1.383(8)
C(14)-O(16)	1.254(6)
C(14)-O(15)	1.265(6)
Cl(1)-O(21B)	1.31(2)
Cl(1)-O(21A)	1.37(3)
Cl(1)-O(23B)	1.373(10)
Cl(1)-O(24B)	1.36(4)
Cl(1)-O(22A)	1.422(12)
Cl(1)-O(23A)	1.49(2)
Cl(1)-O(24A)	1.46(2)
Cl(1)-O(22B)	1.55(4)
O(15)-Cu(1)-O(1W)	87.8(2)
O(15)-Cu(1)-N(1)	174.8(2)
O(1W)-Cu(1)-N(1)	95.5(2)
O(15)-Cu(1)-N(7)	92.8(2)
O(1W)-Cu(1)-N(7)	178.9(2)
N(1)-Cu(1)-N(7)	84.0(2)
C(2)-N(1)-C(5)	106.7(4)
C(2)-N(1)-Cu(1)	108.2(3)
C(5)-N(1)-Cu(1)	145.1(4)
N(1)-C(2)-N(3)	109.5(4)
N(1)-C(2)-C(6)	120.7(4)
N(3)-C(2)-C(6)	129.8(5)
C(2)-N(3)-C(4)	108.2(4)
N(3)-C(4)-C(5)	105.6(5)
N(1)-C(5)-C(4)	110.0(5)
N(7)-C(6)-C(2)	115.9(4)
C(6)-N(7)-C(8)	123.0(4)
C(6)-N(7)-Cu(1)	111.2(3)
C(8)-N(7)-Cu(1)	125.8(3)
C(9)-C(8)-C(13)	119.7(5)
C(9)-C(8)-N(7)	120.3(4)
C(13)-C(8)-N(7)	120.0(4)
C(10)-C(9)-C(8)	118.7(5)
C(10)-C(9)-C(14)	115.3(5)
C(8)-C(9)-C(14)	125.9(4)
C(9)-C(10)-C(11)	121.5(5)
C(12)-C(11)-C(10)	119.3(5)
C(11)-C(12)-C(13)	120.7(5)
C(12)-C(13)-C(8)	120.0(5)

O(16)-C(14)-O(15)	119.4(5)
O(16)-C(14)-C(9)	117.6(5)
O(15)-C(14)-C(9)	123.0(4)
C(14)-O(15)-Cu(1)	131.1(3)
O(21B)-Cl(1)-O(23B)	114(4)
O(21B)-Cl(1)-O(24B)	122(5)
O(23B)-Cl(1)-O(24B)	91(3)
O(21A)-Cl(1)-O(22A)	93(2)
O(21A)-Cl(1)-O(23A)	92(2)
O(22A)-Cl(1)-O(23A)	135.8(13)
O(21A)-Cl(1)-O(24A)	100(2)
O(22A)-Cl(1)-O(24A)	106.1(13)
O(23A)-Cl(1)-O(24A)	116.2(11)
O(21B)-Cl(1)-O(22B)	102(3)
O(23B)-Cl(1)-O(22B)	88(2)
O(24B)-Cl(1)-O(22B)	132(5)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	40(1)	33(1)	75(1)	-6(1)	-3(1)	18(1)
N(1)	42(2)	45(2)	53(3)	-4(2)	-2(2)	20(2)
C(2)	49(3)	44(3)	52(3)	2(2)	-4(2)	27(2)
N(3)	56(3)	55(3)	68(3)	-4(2)	-9(2)	38(2)
C(4)	47(3)	71(4)	62(4)	-1(3)	-1(3)	33(3)
C(5)	45(3)	55(3)	58(3)	-4(3)	2(2)	22(2)
C(6)	53(3)	39(3)	56(3)	-4(2)	-7(2)	25(2)
N(7)	46(2)	36(2)	48(2)	-2(2)	-5(2)	19(2)
C(8)	44(3)	42(3)	44(3)	0(2)	-3(2)	21(2)
C(9)	48(3)	43(3)	40(3)	-1(2)	-5(2)	23(2)
C(10)	43(3)	54(3)	59(3)	-1(3)	-3(2)	22(2)
C(11)	46(3)	59(3)	69(4)	1(3)	-4(3)	16(3)
C(12)	56(3)	44(3)	81(4)	-3(3)	-2(3)	12(3)
C(13)	52(3)	39(3)	72(4)	-7(2)	-1(3)	19(2)
C(14)	48(3)	42(3)	60(3)	3(2)	-1(2)	24(2)
O(15)	38(2)	41(2)	100(3)	-3(2)	1(2)	19(2)
O(16)	54(2)	47(2)	126(4)	6(2)	16(2)	31(2)
O(1W)	44(2)	41(2)	121(4)	-3(2)	-5(2)	16(2)
O(2W)	117(5)	117(5)	75(6)	0	0	58(2)
O(3W)	83(5)	83(5)	64(7)	0	0	42(2)
Cl(1)	72(1)	56(1)	79(1)	-2(1)	8(1)	32(1)
O(21A)	231(26)	165(19)	174(18)	-39(16)	-29(14)	124(19)
O(22A)	80(7)	87(9)	178(11)	-1(7)	4(6)	24(5)
O(23A)	142(15)	91(12)	124(24)	-16(12)	-21(12)	82(11)
O(24A)	65(10)	62(7)	166(19)	-3(9)	-2(9)	30(5)
O(21B)	159(24)	147(40)	77(23)	79(25)	26(19)	59(27)
O(22B)	114(22)	111(24)	275(39)	-8(23)	24(23)	49(20)
O(23B)	136(9)	132(11)	110(14)	-36(10)	-18(8)	109(9)
O(24B)	220(38)	90(16)	102(25)	12(15)	-85(24)	70(24)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	-736(3)	3743(3)	5918(2)	66
H(4A)	-2009(3)	2584(3)	5865(3)	70
H(5A)	-1757(3)	1501(3)	5873(3)	65
H(6A)	795(3)	4076(3)	5905(3)	58
H(10A)	3191(3)	3247(3)	5740(3)	64
H(11A)	3901(3)	4581(3)	5835(3)	75
H(12A)	3271(3)	5272(3)	5978(3)	80

Apéndice B

H(13A)	1937(3)	4645(3)	6027(3)	68
H(1WB)	-374(2)	608(2)	5629(3)	85
H(1WA)	-935(2)	682(2)	6133(3)	85

Table 1. Crystal data and structure refinement for **7**.

Empirical formula	$C_{12}H_9F_6MnN_3O_4$
Formula weight	428.16
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	Pc(no. 7)
Unit cell dimensions	a=11.785(2) Å $\alpha=90^\circ$ b=8.621(2) Å $\beta=104.52(3)^\circ$ c=16.549(3) Å $\gamma=90^\circ$
Volume	1627.7(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.747 g/cm ³
Absorption coefficient	0.900 mm ⁻¹
F(000)	852
Crystal size	0.15 x 0.13 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.54 to 25.00°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	2442
Independent reflections	2442 [R(int) = 0.0000]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2442 / 26 / 278
Goodness-of-fit on F ²	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0714, wR2 = 0.1298
R indices (all data)	R1 = 0.1148, wR2 = 0.1465
Absolute structure parameter	-0.01(10)
Largest diff. peak and hole	0.488 and -0.399 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **7**.

	x	y	z	U(eq)
Mn(1A)	7077(1)	0	-67(1)	37(1)
F(1A)	2695(5)	-584(11)	485(6)	113(3)
F(2A)	3376(7)	1575(9)	173(6)	97(3)
F(3A)	4017(8)	486(12)	1356(5)	149(4)
F(4A)	3959(6)	-4872(9)	-710(5)	106(2)
F(5A)	5235(9)	-4738(12)	-1385(4)	148(4)
F(6A)	5717(10)	-5325(9)	-146(7)	211(7)
O(11A)	8261(5)	-878(7)	1084(4)	29(2)
O(12A)	9174(6)	-2692(8)	1845(4)	37(2)
O(13A)	5522(6)	311(8)	321(4)	44(2)
O(17A)	6340(6)	-2345(9)	-339(4)	46(2)
N(1A)	6608(6)	778(10)	-1395(5)	37(2)
N(3A)	7200(7)	1216(9)	-2538(6)	45(2)
N(7A)	8662(6)	-615(9)	-569(5)	30(2)
C(2A)	7535(7)	781(12)	-1711(6)	32(2)
C(4A)	6192(9)	2001(14)	-2634(8)	61(4)
C(5A)	5776(9)	1700(12)	-1969(6)	40(3)
C(6A)	8689(11)	170(14)	-1238(7)	59(3)
C(8A)	9802(8)	-1083(11)	32(6)	44(3)
C(9A)	9397(10)	-2570(12)	426(6)	49(3)
C(10A)	8886(9)	-1996(13)	1130(6)	39(3)
C(14A)	4621(10)	-481(11)	173(7)	52(3)
C(15A)	4513(9)	-1995(11)	-19(6)	37(3)
C(16A)	5361(10)	-2840(11)	-309(7)	44(3)
C(18A)	3659(8)	224(11)	556(7)	50(3)
C(19A)	5025(10)	-4429(12)	-688(6)	61(4)
Mn(1B)	9784(1)	5014(2)	2276(1)	37(1)
F(1B)	14152(7)	4494(10)	1776(8)	169(4)

Apéndice B

F(2B)	13558 (7)	6653 (9)	1964 (6)	92 (3)
F(3B)	12835 (7)	5639 (13)	849 (5)	108 (4)
F(4B)	12896 (6)	95 (11)	3017 (7)	101 (4)
F(5B)	11309 (7)	54 (11)	3285 (7)	204 (3)
F(6B)	11370 (11)	-359 (10)	2096 (7)	151 (5)
O(11B)	8861 (7)	3898 (10)	1206 (5)	55 (2)
O(12B)	7735 (7)	2177 (10)	366 (5)	49 (2)
O(13B)	11432 (7)	5459 (9)	1977 (5)	43 (2)
O(17B)	10665 (7)	2722 (9)	2683 (5)	45 (2)
N(1B)	10213 (7)	5893 (11)	3580 (5)	37 (2)
N(3B)	9531 (7)	6487 (12)	4652 (6)	54 (3)
N(7B)	8175 (8)	4660 (11)	2742 (6)	46 (3)
C(2B)	9307 (9)	5673 (16)	3924 (7)	48 (3)
C(4B)	10719 (8)	6809 (14)	4852 (8)	45 (3)
C(5B)	11098 (11)	6395 (14)	4165 (7)	47 (3)
C(6B)	8316 (9)	4862 (13)	3523 (6)	35 (3)
C(8B)	7208 (11)	3674 (13)	2338 (7)	59 (4)
C(9B)	7314 (11)	2606 (13)	1650 (7)	53 (3)
C(10B)	7941 (10)	2947 (14)	990 (7)	38 (3)
C(14B)	12264 (8)	4524 (10)	1938 (6)	24 (2)
C(15B)	12460 (11)	3029 (14)	2288 (7)	46 (3)
C(16B)	11618 (9)	2267 (13)	2566 (7)	33 (3)
C(18B)	13193 (10)	5332 (13)	1622 (9)	71 (5)
C(19B)	11798 (10)	519 (14)	2717 (6)	59 (4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **7**.

Mn(1A)-O(12B)	2.088 (9)
Mn(1A)-O(13A)	2.105 (7)
Mn(1A)-O(11A)	2.194 (6)
Mn(1A)-O(17A)	2.202 (7)
Mn(1A)-N(1A)	2.230 (8)
Mn(1A)-N(7A)	2.289 (8)
F(1A)-C(18A)	1.312 (11)
F(2A)-C(18A)	1.328 (11)
F(3A)-C(18A)	1.304 (14)
F(4A)-C(19A)	1.305 (13)
F(5A)-C(19A)	1.266 (11)
F(6A)-C(19A)	1.303 (11)
O(11A)-C(10A)	1.204 (12)
O(12A)-C(10A)	1.294 (12)
O(12A)-Mn(1B) #1	2.163 (7)
O(13A)-C(14A)	1.235 (13)
O(17A)-C(16A)	1.242 (13)
N(1A)-C(2A)	1.324 (11)
N(1A)-C(5A)	1.425 (12)
N(3A)-C(4A)	1.341 (12)
N(3A)-C(2A)	1.378 (13)
N(3A)-H(3A)	0.86
N(7A)-C(6A)	1.305 (14)
N(7A)-C(8A)	1.512 (10)
C(2A)-C(6A)	1.485 (14)
C(4A)-C(5A)	1.34 (2)
C(4A)-H(4A)	0.93
C(5A)-H(5A)	0.93
C(6A)-H(6A)	0.93
C(8A)-C(9A)	1.566 (12)
C(8A)-H(8AA)	0.97
C(8A)-H(8AB)	0.97
C(9A)-C(10A)	1.52 (2)
C(9A)-H(9AA)	0.97
C(9A)-H(9AB)	0.97
C(14A)-C(15A)	1.342 (12)

C(14A)-C(18A)	1.55(2)
C(15A)-C(16A)	1.41(2)
C(15A)-H(15A)	0.93
C(16A)-C(19A)	1.518(12)
Mn(1B)-O(11B)	2.069(8)
Mn(1B)-O(13B)	2.156(8)
Mn(1B)-O(12A)#2	2.163(7)
Mn(1B)-N(1B)	2.222(9)
Mn(1B)-N(7B)	2.239(10)
Mn(1B)-O(17B)	2.255(8)
F(1B)-C(18B)	1.312(12)
F(2B)-C(18B)	1.296(12)
F(3B)-C(18B)	1.27(2)
F(4B)-C(19B)	1.316(14)
F(5B)-C(19B)	1.283(12)
F(6B)-C(19B)	1.274(12)
O(11B)-C(10B)	1.334(14)
O(12B)-C(10B)	1.201(14)
O(13B)-C(14B)	1.284(12)
O(17B)-C(16B)	1.250(14)
N(1B)-C(5B)	1.305(13)
N(1B)-C(2B)	1.344(12)
N(3B)-C(2B)	1.36(2)
N(3B)-C(4B)	1.383(11)
N(3B)-H(3B)	0.86
N(7B)-C(6B)	1.274(14)
N(7B)-C(8B)	1.444(14)
C(2B)-C(6B)	1.38(2)
C(4B)-C(5B)	1.37(2)
C(4B)-H(4B)	0.93
C(5B)-H(5B)	0.93
C(6B)-H(6B)	0.93
C(8B)-C(9B)	1.494(13)
C(8B)-H(8BA)	0.97
C(8B)-H(8BB)	0.97
C(9B)-C(10B)	1.49(2)
C(9B)-H(9BA)	0.97
C(9B)-H(9BB)	0.97
C(14B)-C(15B)	1.408(14)
C(14B)-C(18B)	1.50(2)
C(15B)-C(16B)	1.36(2)
C(15B)-H(15B)	0.93
C(16B)-C(19B)	1.53(2)
O(12B)-Mn(1A)-O(13A)	93.33)
O(12B)-Mn(1A)-O(11A)	84.9(3)
O(13A)-Mn(1A)-O(11A)	101.1(3)
O(12B)-Mn(1A)-O(17A)	171.5(3)
O(13A)-Mn(1A)-O(17A)	81.4(3)
O(11A)-Mn(1A)-O(17A)	89.6(2)
O(12B)-Mn(1A)-N(1A)	92.7(3)
O(13A)-Mn(1A)-N(1A)	104.0(3)
O(11A)-Mn(1A)-N(1A)	154.9(3)
O(17A)-Mn(1A)-N(1A)	95.0(3)
O(12B)-Mn(1A)-N(7A)	93.8(3)
O(13A)-Mn(1A)-N(7A)	172.9(3)
O(11A)-Mn(1A)-N(7A)	80.5(2)
O(17A)-Mn(1A)-N(7A)	91.7(3)
N(1A)-Mn(1A)-N(7A)	74.7(3)
C(10A)-O(11A)-Mn(1A)	125.3(6)
C(10A)-O(12A)-Mn(1B)#1	135.6(7)
C(14A)-O(13A)-Mn(1A)	129.9(7)
C(16A)-O(17A)-Mn(1A)	129.0(7)
C(2A)-N(1A)-C(5A)	103.5(8)

C(2A)-N(1A)-Mn(1A)	111.4(6)
C(5A)-N(1A)-Mn(1A)	141.7(7)
C(4A)-N(3A)-C(2A)	106.2(9)
C(4A)-N(3A)-H(3A)	126.9(7)
C(2A)-N(3A)-H(3A)	126.9(5)
C(6A)-N(7A)-C(8A)	119.3(8)
C(6A)-N(7A)-Mn(1A)	112.5(7)
C(8A)-N(7A)-Mn(1A)	119.7(6)
N(1A)-C(2A)-N(3A)	109.5(8)
N(1A)-C(2A)-C(6A)	121.9(9)
N(3A)-C(2A)-C(6A)	128.1(9)
C(5A)-C(4A)-N(3A)	107.5(10)
C(5A)-C(4A)-H(4A)	126.2(6)
N(3A)-C(4A)-H(4A)	126.2(7)
C(4A)-C(5A)-N(1A)	108.9(9)
C(4A)-C(5A)-H(5A)	125.5(6)
N(1A)-C(5A)-H(5A)	125.5(6)
N(7A)-C(6A)-C(2A)	114.7(10)
N(7A)-C(6A)-H(6A)	122.6(6)
C(2A)-C(6A)-H(6A)	122.6(6)
N(7A)-C(8A)-C(9A)	100.3(7)
N(7A)-C(8A)-H(8AA)	11.7(5)
C(9A)-C(8A)-H(8AA)	111.7(5)
N(7A)-C(8A)-H(8AB)	111.7(5)
C(9A)-C(8A)-H(8AB)	111.7(6)
H(8AA)-C(8A)-H(8AB)	109.5
C(10A)-C(9A)-C(8A)	105.8(8)
C(10A)-C(9A)-H(9AA)	110.6(5)
C(8A)-C(9A)-H(9AA)	110.6(5)
C(10A)-C(9A)-H(9AB)	110.6(5)
C(8A)-C(9A)-H(9AB)	110.6(5)
H(9AA)-C(9A)-H(9AB)	108.7
O(11A)-C(10A)-O(12A)	116.5(10)
O(11A)-C(10A)-C(9A)	124.4(9)
O(12A)-C(10A)-C(9A)	119.1(9)
O(13A)-C(14A)-C(15A)	127.6(11)
O(13A)-C(14A)-C(18A)	112.5(9)
C(15A)-C(14A)-C(18A)	116.2(10)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	123.3(11)
C(14A)-C(15A)-H(15A)	118.4(7)
C(16A)-C(15A)-H(15A)	118.4(6)
O(17A)-C(16A)-C(15A)	125.4(9)
O(17A)-C(16A)-C(19A)	116.2(10)
C(15A)-C(16A)-C(19A)	118.2(9)
F(3A)-C(18A)-F(1A)	103.7(10)
F(3A)-C(18A)-F(2A)	108.2(10)
F(1A)-C(18A)-F(2A)	108.3(8)
F(3A)-C(18A)-C(14A)	113.4(8)
F(1A)-C(18A)-C(14A)	117.3(9)
F(2A)-C(18A)-C(14A)	105.6(9)
F(5A)-C(19A)-F(6A)	105.7(10)
F(5A)-C(19A)-F(4A)	108.6(9)
F(6A)-C(19A)-F(4A)	106.2(10)
F(5A)-C(19A)-C(16A)	118.4(10)
F(6A)-C(19A)-C(16A)	101.4(8)
F(4A)-C(19A)-C(16A)	115.2(10)
O(11B)-Mn(1B)-O(13B)	101.3(3)
O(11B)-Mn(1B)-O(12A)#2	94.8(3)
O(13B)-Mn(1B)-O(12A)#2	90.3(3)
O(11B)-Mn(1B)-N(1B)	158.9(3)
O(13B)-Mn(1B)-N(1B)	99.4(3)
O(12A)#2-Mn(1B)-N(1B)	89.1(3)
O(11B)-Mn(1B)-N(7B)	85.6(3)
O(13B)-Mn(1B)-N(7B)	173.1(3)

O(12A)#2-Mn(1B)-N(7B)	89.9(3)
N(1B)-Mn(1B)-N(7B)	73.7(3)
O(11B)-Mn(1B)-O(17B)	87.2(3)
O(13B)-Mn(1B)-O(17B)	81.4(3)
O(12A)#2-Mn(1B)-O(17B)	171.7(3)
N(1B)-Mn(1B)-O(17B)	91.9(3)
N(7B)-Mn(1B)-O(17B)	98.3(3)
C(10B)-O(11B)-Mn(1B)	137.0(8)
C(10B)-O(12B)-Mn(1A)	140.4(9)
C(14B)-O(13B)-Mn(1B)	130.0(7)
C(16B)-O(17B)-Mn(1B)	126.4(7)
C(5B)-N(1B)-C(2B)	107.8(10)
C(5B)-N(1B)-Mn(1B)	141.1(8)
C(2B)-N(1B)-Mn(1B)	110.6(7)
C(2B)-N(3B)-C(4B)	106.0(10)
C(2B)-N(3B)-H(3B)	127.0(6)
C(4B)-N(3B)-H(3B)	127.0(7)
C(6B)-N(7B)-C(8B)	115.9(10)
C(6B)-N(7B)-Mn(1B)	115.1(7)
C(8B)-N(7B)-Mn(1B)	124.0(7)
N(1B)-C(2B)-N(3B)	107.6(9)
N(1B)-C(2B)-C(6B)	122.3(11)
N(3B)-C(2B)-C(6B)	129.8(10)
C(5B)-C(4B)-N(3B)	105.6(10)
C(5B)-C(4B)-H(4B)	127.2(6)
N(3B)-C(4B)-H(4B)	127.2(7)
N(1B)-C(5B)-C(4B)	109.6(11)
N(1B)-C(5B)-H(5B)	125.2(7)
C(4B)-C(5B)-H(5B)	125.2(6)
N(7B)-C(6B)-C(2B)	115.9(10)
N(7B)-C(6B)-H(6B)	122.0(6)
C(2B)-C(6B)-H(6B)	122.0(7)
N(7B)-C(8B)-C(9B)	120.6(11)
N(7B)-C(8B)-H(8BA)	107.2(6)
C(9B)-C(8B)-H(8BA)	107.2(6)
N(7B)-C(8B)-H(8BB)	107.2(6)
C(9B)-C(8B)-H(8BB)	107.2(7)
H(8BA)-C(8B)-H(8BB)	106.8
C(10B)-C(9B)-C(8B)	125.9(10)
C(10B)-C(9B)-H(9BA)	105.8(6)
C(8B)-C(9B)-H(9BA)	105.8(6)
C(10B)-C(9B)-H(9BB)	105.8(6)
C(8B)-C(9B)-H(9BB)	105.8(7)
H(9BA)-C(9B)-H(9BB)	106.2
O(12B)-C(10B)-O(11B)	123.0(12)
O(12B)-C(10B)-C(9B)	119.3(11)
O(11B)-C(10B)-C(9B)	116.3(10)
O(13B)-C(14B)-C(15B)	127.1(10)
O(13B)-C(14B)-C(18B)	111.1(8)
C(15B)-C(14B)-C(18B)	120.7(10)
C(16B)-C(15B)-C(14B)	121.5(11)
C(16B)-C(15B)-H(15B)	119.3(7)
C(14B)-C(15B)-H(15B)	119.3(7)
O(17B)-C(16B)-C(15B)	131.3(11)
O(17B)-C(16B)-C(19B)	112.1(10)
C(15B)-C(16B)-C(19B)	116.5(11)
F(3B)-C(18B)-F(2B)	104.2(11)
F(3B)-C(18B)-F(1B)	111.3(13)
F(2B)-C(18B)-F(1B)	102.9(10)
F(3B)-C(18B)-C(14B)	111.2(10)
F(2B)-C(18B)-C(14B)	116.6(12)
F(1B)-C(18B)-C(14B)	110.2(10)
F(6B)-C(19B)-F(5B)	104.2(12)
F(6B)-C(19B)-F(4B)	107.0(11)

Apéndice B

F(5B)-C(19B)-F(4B)	102.5(10)
F(6B)-C(19B)-C(16B)	116.2(10)
F(5B)-C(19B)-C(16B)	110.9(11)
F(4B)-C(19B)-C(16B)	114.6(10)

Symmetry transformations: #1 x,y-1,z #2 x,y+1,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 7.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mn(1A)	42(1)	39(1)	34(1)	4(1)	20(1)	0(1)
F(1A)	39(3)	133(8)	189(7)	37(6)	72(4)	-2(4)
F(2A)	75(4)	97(6)	140(6)	36(6)	66(4)	29(5)
F(3A)	166(6)	206(8)	98(6)	51(6)	75(5)	155(6)
F(4A)	122(4)	71(5)	168(6)	-49(5)	115(4)	-68(4)
F(5A)	214(8)	144(8)	122(6)	-70(6)	108(6)	-93(7)
F(6A)	177(9)	36(5)	323(15)	-48(7)	-119(10)	33(6)
Mn(1B)	26(1)	49(1)	40(1)	4(1)	17(1)	0(1)
F(1B)	86(5)	104(6)	357(12)	139(7)	132(6)	33(5)
F(2B)	82(5)	78(5)	120(7)	-30(5)	33(5)	-68(4)
F(3B)	78(5)	193(10)	65(5)	45(6)	39(4)	-7(7)
F(4B)	41(4)	76(6)	169(8)	39(7)	-8(5)	5(5)
F(5B)	156(5)	154(6)	380(9)	223(6)	215(5)	117(5)
F(6B)	170(10)	59(6)	198(10)	-50(7)	-2(9)	13(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 7.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	7564(7)	1024(9)	-2917(6)	55
H(4A)	5846(9)	2639(14)	-3081(8)	73
H(5A)	5060(9)	2038(12)	-1894(6)	48
H(6A)	9376(11)	333(14)	-1405(7)	71
H(8AA)	10086(8)	-288(11)	448(6)	53
H(8AB)	10403(8)	-1319(11)	-257(6)	53
H(9AA)	8810(10)	-3129(12)	13(6)	58
H(9AB)	10057(10)	-3255(12)	641(6)	8
H(15A)	3847(9)	-2514(11)	41(6)	44
H(3B)	9036(7)	6748(12)	4930(6)	64
H(4B)	11167(8)	7221(14)	5350(8)	54
H(5B)	11868(11)	6461(14)	4121(7)	57
H(6B)	7785(9)	4485(13)	3806(6)	42
H(8BA)	6541(11)	4343(13)	2118(7)	70
H(8BB)	7013(11)	3043(13)	2769(7)	70
H(9BA)	7663(11)	1661(13)	1920(7)	63
H(9BB)	6518(11)	2342(13)	1355(7)	63
H(15B)	13181(11)	2552(14)	2331(7)	55

Table 1. Crystal data and structure refinement for 9.

Empirical formula	$C_{12}H_9CuF_6N_3O_4$
Formula weight	436.76
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	?
Space group	?
Unit cell dimensions	$a=11.290(5)$ Å $\alpha=90.000(5)^\circ$ $b=8.685(5)$ Å $\beta=105.598(5)^\circ$ $c=16.799(5)$ Å $\gamma=90.000(5)^\circ$
Volume, Z	$1586.5(12)$ Å ³ , 4
Density (calculated)	1.829 g/cm ³
Absorption coefficient	1.468 mm ⁻¹
F(000)	868
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	1.87 to 30.00°
Limiting indices	$-1 \leq h \leq 14, -1 \leq k \leq 12, -23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	5663
Independent reflections	4440 [R(int) = 0.0282]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4419 / 0 / 295
Goodness-of-fit on F ²	0.731
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1203
R indices (all data)	R1 = 0.0796, wR2 = 0.1642
Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.284 e.Å ⁻³

Apéndice B

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **9**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	6262(1)	2291(1)	8782(1)	40(1)
N(1)	6726(3)	3239(4)	9898(2)	41(1)
C(2)	5783(4)	3216(4)	10231(2)	40(1)
N(3)	6067(4)	3972(4)	10953(2)	53(1)
C(4)	7236(4)	4490(6)	11089(3)	57(1)
C(5)	7644(4)	4036(5)	10427(3)	51(1)
C(6)	4677(4)	2427(5)	9795(2)	47(1)
N(7)	4701(3)	1875(4)	9099(2)	43(1)
C(8)	3658(4)	1058(7)	8562(3)	63(1)
C(9)	4095(5)	-197(6)	8084(3)	60(1)
C(10)	4790(4)	375(5)	7481(2)	45(1)
O(11)	5607(3)	1390(4)	7701(2)	54(1)
O(12)	4560(3)	-215(4)	6784(2)	54(1)
C(18)	9578(5)	2774(6)	8067(4)	64(1)
F(1A)	8980(21)	3411(31)	7361(16)	99(6)
F(2A)	10007(37)	3761(58)	8356(23)	172(23)
F(3A)	10382(44)	1916(38)	7871(31)	125(10)
F(1B)	9146(36)	2997(64)	7292(10)	137(10)
F(2B)	9968(8)	4109(16)	8507(11)	84(4)
F(3B)	10638(20)	2033(37)	8236(39)	118(10)
C(14)	8654(3)	1931(5)	8450(2)	44(1)
O(13)	7821(3)	2813(3)	8533(2)	48(1)
C(15)	8842(4)	395(5)	8631(3)	57(1)
C(16)	8112(4)	-490(5)	9011(3)	48(1)
O(17)	7203(3)	-94(4)	9237(2)	58(1)
C(19)	8441(6)	-2210(7)	9132(5)	77(2)
F(4A)	7843(27)	-2960(19)	9530(23)	158(14)
F(5A)	9639(21)	-2382(25)	9511(20)	136(11)
F(6A)	8323(25)	-2872(13)	8385(8)	140(7)
F(4B)	9504(23)	-2565(19)	9102(25)	116(12)
F(5B)	7634(24)	-3057(11)	8800(24)	179(16)
F(6B)	8572(30)	-2457(21)	9962(11)	144(9)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for **9**.

Cu(1)-O(11)	1.933(3)
Cu(1)-O(13)	1.969(3)
Cu(1)-N(1)	1.984(3)
Cu(1)-N(7)	2.007(3)
Cu(1)-O(17)	2.359(3)
N(1)-C(2)	1.329(5)
N(1)-C(5)	1.360(5)
C(2)-N(3)	1.340(5)
C(2)-C(6)	1.441(6)
N(3)-C(4)	1.354(6)
C(4)-C(5)	1.371(6)
C(6)-N(7)	1.271(5)
N(7)-C(8)	1.460(5)
C(8)-C(9)	1.513(7)
C(9)-C(10)	1.522(5)
C(10)-O(12)	1.241(4)
C(10)-O(11)	1.257(5)
C(18)-F(2A)	1.04(4)
C(18)-F(1B)	1.28(2)
C(18)-F(3A)	1.28(2)
C(18)-F(1A)	1.32(2)
C(18)-F(3B)	1.32(3)
C(18)-F(2B)	1.38(2)

C(18)-C(14)	1.549(6)
C(14)-O(13)	1.250(5)
C(14)-C(15)	1.372(6)
C(15)-C(16)	1.401(6)
C(16)-O(17)	1.235(5)
C(16)-C(19)	1.539(7)
C(19)-F(5B)	1.187(14)
C(19)-F(4B)	1.25(2)
C(19)-F(4A)	1.253(11)
C(19)-F(5A)	1.34(2)
C(19)-F(6A)	1.353(13)
C(19)-F(6B)	1.38(2)
O(11)-Cu(1)-O(13)	91.80(12)
O(11)-Cu(1)-N(1)	173.05(12)
O(13)-Cu(1)-N(1)	94.70(13)
O(11)-Cu(1)-N(7)	91.99(12)
O(13)-Cu(1)-N(7)	175.92(13)
N(1)-Cu(1)-N(7)	81.46(13)
O(11)-Cu(1)-O(17)	88.55(14)
O(13)-Cu(1)-O(17)	85.48(11)
N(1)-Cu(1)-O(17)	94.41(13)
N(7)-Cu(1)-O(17)	96.15(12)
C(2)-N(1)-C(5)	106.7(3)
C(2)-N(1)-Cu(1)	110.8(3)
C(5)-N(1)-Cu(1)	142.2(3)
N(1)-C(2)-N(3)	110.5(4)
N(1)-C(2)-C(6)	118.4(3)
N(3)-C(2)-C(6)	131.0(3)
C(2)-N(3)-C(4)	107.5(3)
N(3)-C(4)-C(5)	107.0(4)
N(1)-C(5)-C(4)	108.3(4)
N(7)-C(6)-C(2)	114.6(3)
C(6)-N(7)-C(8)	122.6(3)
C(6)-N(7)-Cu(1)	114.5(3)
C(8)-N(7)-Cu(1)	122.9(2)
N(7)-C(8)-C(9)	110.7(4)
C(8)-C(9)-C(10)	114.7(4)
O(12)-C(10)-O(11)	121.1(3)
O(12)-C(10)-C(9)	118.6(4)
O(11)-C(10)-C(9)	120.2(3)
C(10)-O(11)-Cu(1)	128.6(2)
F(2A)-C(18)-F(3A)	109(3)
F(2A)-C(18)-F(1A)	98(3)
F(3A)-C(18)-F(1A)	104(3)
F(1B)-C(18)-F(3B)	112(4)
F(1B)-C(18)-F(2B)	114(2)
F(3B)-C(18)-F(2B)	99(2)
F(2A)-C(18)-C(14)	119(2)
F(1B)-C(18)-C(14)	112.3(11)
F(3A)-C(18)-C(14)	115.7(14)
F(1A)-C(18)-C(14)	109.4(10)
F(3B)-C(18)-C(14)	111(2)
F(2B)-C(18)-C(14)	109.1(7)
O(13)-C(14)-C(15)	130.3(4)
O(13)-C(14)-C(18)	111.5(4)
C(15)-C(14)-C(18)	118.1(4)
C(14)-O(13)-Cu(1)	128.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)	124.1(4)
O(17)-C(16)-C(15)	128.8(4)
O(17)-C(16)-C(19)	114.9(4)
C(15)-C(16)-C(19)	116.2(4)
C(16)-O(17)-Cu(1)	118.9(3)
F(5B)-C(19)-F(4B)	117(2)

F(4A)-C(19)-F(5A)	108(2)
F(4A)-C(19)-F(6A)	110(2)
F(5A)-C(19)-F(6A)	103.2(14)
F(5B)-C(19)-F(6B)	104(2)
F(4B)-C(19)-F(6B)	99(2)
F(5B)-C(19)-C(16)	114.3(9)
F(4B)-C(19)-C(16)	115.7(9)
F(4A)-C(19)-C(16)	115.4(7)
F(5A)-C(19)-C(16)	110.3(11)
F(6A)-C(19)-C(16)	109.3(7)
F(6B)-C(19)-C(16)	103.9(9)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **9**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	39(1)	47(1)	41(1)	-5(1)	22(1)	-3(1)
N(1)	43(2)	45(2)	38(1)	0(1)	17(1)	4(1)
C(2)	48(2)	41(2)	37(2)	1(1)	20(2)	4(2)
N(3)	67(2)	55(2)	42(2)	-5(1)	26(2)	1(2)
C(4)	62(3)	61(3)	47(2)	-13(2)	11(2)	-10(2)
C(5)	49(2)	55(2)	53(2)	-4(2)	18(2)	-4(2)
C(6)	48(2)	54(2)	46(2)	0(2)	28(2)	2(2)
N(7)	40(2)	52(2)	44(2)	-1(1)	21(1)	-2(1)
C(8)	42(2)	96(4)	57(2)	-21(2)	26(2)	-15(2)
C(9)	67(3)	69(3)	53(2)	-13(2)	34(2)	-27(2)
C(10)	53(2)	45(2)	41(2)	1(2)	21(2)	-2(2)
O(11)	65(2)	60(2)	46(1)	-13(1)	32(1)	-22(2)
O(12)	63(2)	62(2)	41(1)	-8(1)	21(1)	-16(1)
C(18)	55(3)	60(3)	90(4)	-4(3)	44(3)	-10(2)
F(1A)	90(8)	119(12)	112(15)	57(11)	66(9)	8(10)
F(2A)	233(41)	152(26)	195(26)	-127(28)	168(33)	-158(32)
F(3A)	136(20)	99(9)	200(22)	30(13)	148(19)	30(12)
F(1B)	126(16)	243(23)	56(7)	-14(12)	48(8)	-88(16)
F(2B)	77(5)	61(5)	121(7)	-26(4)	40(5)	-33(4)
F(3B)	53(8)	103(10)	222(27)	35(15)	82(12)	6(5)
C(14)	37(2)	52(2)	51(2)	-2(2)	23(2)	-4(2)
O(13)	44(2)	44(1)	64(2)	-1(1)	30(1)	-2(1)
C(15)	50(2)	51(2)	80(3)	4(2)	36(2)	7(2)
C(16)	44(2)	47(2)	55(2)	4(2)	20(2)	6(2)
O(17)	56(2)	53(2)	79(2)	13(2)	40(2)	10(1)
C(19)	75(4)	55(3)	114(5)	21(3)	49(4)	14(3)
F(4A)	173(20)	83(8)	290(29)	93(13)	185(22)	64(11)
F(5A)	104(11)	109(11)	169(19)	24(10)	-6(11)	68(9)
F(6A)	258(22)	52(5)	137(9)	-21(5)	101(13)	-8(7)
F(4B)	99(14)	58(6)	218(32)	23(12)	91(19)	26(7)
F(5B)	190(19)	44(5)	250(31)	-1(10)	-32(18)	-35(8)
F(6B)	158(18)	99(10)	158(13)	79(9)	12(15)	15(11)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **9**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	5593(4)	4104(4)	11272(2)	63
H(4A)	7677(4)	5049(6)	11545(3)	69
H(5A)	8416(4)	4238(5)	10353(3)	62
H(6A)	3999(4)	2328(5)	10006(2)	56
H(8A)	3146(4)	1779(7)	8178(3)	75
H(8B)	3164(4)	608(7)	8893(3)	75
H(9A)	3387(5)	-783(6)	7779(3)	71
H(9B)	4624(5)	-891(6)	8475(3)	71

H(15A)

9494(4)

-89(5)

8492(3)

68

Apéndice B

Table 1. Crystal data and structure refinement for **6** .

Chemical formula	$C_{14}H_{16}Cl_2Cu_2N_6O_4$
Formula weight	530.30
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1 (No 2)
Unit cell dimensions	a=8.199(5) Å $\alpha=103.85(5)$ b=8.942(6) Å $\beta=108.51(4)$ c=6.866(4) Å $\gamma=69.32(5)$
Volume	442.0(5) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.992 g/cm ³
Absorption coefficient	2.746 mm ⁻¹
F(000)	266
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.75 to 26.50°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 11, -8 ≤ l ≤ 8
Reflections collected	1935
Independent reflections	1805 [R(int) = 0.0196]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1805 / 0 / 151
Goodness-of-fit on F ²	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0828
R indices (all data)	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0838
Largest diff. peak and hole	0.452 and -1.094 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **6**.

	x	y	z	U(eq)
Cu	499(1)	4189(1)	2249(1)	20(1)
Cl	642(1)	6626(1)	1932(1)	22(1)
N(1)	-1989(3)	5138(3)	2580(4)	23(1)
C(2)	-2619(4)	4028(4)	2820(4)	22(1)
N(3)	-4370(3)	4659(3)	2778(4)	24(1)
C(4)	-4884(4)	6229(4)	2510(5)	27(1)
C(5)	-3404(4)	6530(4)	2380(5)	25(1)
C(6)	-1389(4)	2402(4)	2996(4)	23(1)
N(7)	169(3)	2221(3)	2834(4)	23(1)
C(8)	1578(4)	660(4)	2963(6)	30(1)
C(9)	2756(4)	462(4)	1543(6)	31(1)
C(10)	3890(4)	1615(4)	2308(5)	26(1)
O(11)	3050(3)	3154(2)	2499(3)	25(1)
O(12)	5535(3)	1084(3)	2722(4)	37(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **6**.

Cu-O(11)	1.935(2)
Cu-N(1)	1.978(3)
Cu-N(7)	2.019(3)
Cu-Cl	2.288(2)
Cu-Cl#1	2.724(2)
Cl-Cu#1	2.724(2)
N(1)-C(2)	1.332(4)
N(1)-C(5)	1.369(4)
C(2)-N(3)	1.337(4)
C(2)-C(6)	1.455(4)

N(3)-C(4)	1.356(4)
N(3)-H(3)	0.81(4)
C(4)-C(5)	1.366(4)
C(4)-H(4)	0.83(4)
C(5)-H(5)	0.90(4)
C(6)-N(7)	1.267(4)
C(6)-H(6)	0.94(4)
N(7)-C(8)	1.465(4)
C(8)-C(9)	1.520(5)
C(8)-H(8A)	0.96(4)
C(8)-H(8B)	0.99(4)
C(9)-C(10)	1.520(4)
C(9)-H(9A)	0.84(4)
C(9)-H(9B)	0.96(4)
C(10)-O(12)	1.223(4)
C(10)-O(11)	1.299(4)
O(11)-Cu-N(1)	168.09(10)
O(11)-Cu-N(7)	92.48(11)
N(1)-Cu-N(7)	80.93(11)
O(11)-Cu-Cl	93.07(8)
N(1)-Cu-Cl	92.52(9)
N(7)-Cu-Cl	171.72(8)
O(11)-Cu-Cl#1	97.16(8)
N(1)-Cu-Cl#1	93.05(9)
N(7)-Cu-Cl#1	92.42(9)
Cl-Cu-Cl#1	92.97(6)
Cu-Cl-Cu#1	87.03(6)
C(2)-N(1)-C(5)	106.7(2)
C(2)-N(1)-Cu	111.7(2)
C(5)-N(1)-Cu	140.9(2)
N(1)-C(2)-N(3)	110.3(3)
N(1)-C(2)-C(6)	117.9(3)
N(3)-C(2)-C(6)	131.7(3)
C(2)-N(3)-C(4)	107.8(3)
C(2)-N(3)-H(3)	129(3)
C(4)-N(3)-H(3)	123(3)
N(3)-C(4)-C(5)	107.1(3)
N(3)-C(4)-H(4)	122(3)
C(5)-C(4)-H(4)	131(3)
C(4)-C(5)-N(1)	108.1(3)
C(4)-C(5)-H(5)	129(2)
N(1)-C(5)-H(5)	123(2)
N(7)-C(6)-C(2)	114.0(3)
N(7)-C(6)-H(6)	125(2)
C(2)-C(6)-H(6)	121(2)
C(6)-N(7)-C(8)	121.4(3)
C(6)-N(7)-Cu	115.1(2)
C(8)-N(7)-Cu	123.4(2)
N(7)-C(8)-C(9)	109.3(3)
N(7)-C(8)-H(8A)	109(2)
C(9)-C(8)-H(8A)	113(2)
N(7)-C(8)-H(8B)	110(2)
C(9)-C(8)-H(8B)	111(2)
H(8A)-C(8)-H(8B)	105(3)
C(10)-C(9)-C(8)	112.6(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	108(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	110(3)
C(10)-C(9)-H(9B)	106(2)
C(8)-C(9)-H(9B)	111(2)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109(4)
O(12)-C(10)-O(11)	122.2(3)
O(12)-C(10)-C(9)	120.1(3)
O(11)-C(10)-C(9)	117.8(3)

C(10)-O(11)-Cu

127.4(2)

Symmetry transformations:#1 -x,-y+1,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	16(1)	19(1)	28(1)	5(1)	4(1)	-7(1)
Cl	21(1)	20(1)	27(1)	4(1)	4(1)	-9(1)
N(1)	21(1)	22(1)	27(1)	3(1)	6(1)	-9(1)
C(2)	22(1)	26(1)	22(1)	3(1)	4(1)	-12(1)
N(3)	20(1)	26(1)	29(1)	2(1)	7(1)	-11(1)
C(4)	19(1)	26(2)	35(2)	5(1)	7(1)	-5(1)
C(5)	20(1)	22(1)	34(2)	6(1)	6(1)	-6(1)
C(6)	22(1)	24(1)	25(1)	4(1)	4(1)	-12(1)
N(7)	22(1)	21(1)	28(1)	6(1)	3(1)	-8(1)
C(8)	21(2)	22(2)	48(2)	11(1)	4(1)	-7(1)
C(9)	21(2)	17(1)	50(2)	4(1)	7(1)	-4(1)
C(10)	20(1)	27(2)	31(2)	10(1)	5(1)	-7(1)
O(11)	17(1)	20(1)	38(1)	7(1)	3(1)	-7(1)
O(12)	17(1)	30(1)	63(2)	13(1)	7(1)	-5(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **6**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-5054(55)	4229(46)	2892(56)	29
H(4)	-5917(56)	6840(49)	2514(58)	33
H(5)	-3309(49)	7454(46)	2179(55)	30
H(6)	-1770(48)	1592(45)	3198(54)	28
H(8A)	1021(53)	-185(50)	2634(59)	36
H(8B)	2312(53)	591(47)	4419(62)	36
H(9A)	3454(56)	-489(52)	1451(61)	37
H(9B)	2043(54)	689(48)	180(62)	37

APENDICE C

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

Chemical formula	$C_{16}H_{32}CuFeKN_{10}O_4$
Formula weight	587.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C2/m (no. 12)
Unit cell dimensions	a=14.405(3) Å $\alpha=90^\circ$ b=12.284(3) Å $\beta=131.59(3)^\circ$ c=9.836(2) Å $\gamma=90^\circ$
Volume	1301.7(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.498 g/cm ³
Absorption coefficient	1.575 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	? x ? x ? mm
θ range for data collection	2.65 to 25.00°
Index ranges	-17<=h<=12, 0<=k<=14, 0<=l<=11
Reflections collected / unique	1156/1156 [R(int)=0.0000]
Reflections observed [I>2sI]	842
Completeness to $\theta = 25.00$	47.8%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	1156 / 4 / 91
Goodness-of-fit on F ²	1.135
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0819, wR2=0.2355
R indices (all data)	R1=0.1071, wR2=0.2595
Largest diff. peak and hole	0.905 and -1.532 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for **1**.

	x	y	z	U(eq)
Cu	0	5000	5000	31(1)
Fe	5000	5000	10000	47(1)
K#7	3280(8)	5000	4101(12)	115(3)
O	1852(5)	3231(6)	3532(9)	83(2)
N1	2236(7)	5000	6527(12)	61(3)
C2	5447(6)	5000	8532(9)	36(2)
C3	5000	6543(8)	10000	44(2)
N4	-283(4)	6196(5)	3363(7)	47(2)
C1	3249(9)	5000	7785(14)	49(3)
N2	5674(8)	5000	7610(12)	72(3)
N3	5000	7450(9)	10000	106(5)
C4	-467(7)	7223(7)	3975(9)	76(3)
C5	-1301(7)	6022(8)	1357(10)	77(3)
C6	-1061(12)	5000	816(16)	109(7)

Site occupation parameter: #7 = 0.5 (fixed)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **1**.

Cu-N4#1	2.012(6)
Cu-N4#2	2.012(6)
Cu-N4#3	2.012(6)
Cu-N4	2.012(6)
Cu-N1	2.492(9)
Cu-N1#3	2.492(9)
Fe-C2	1.933(8)
Fe-C2#4	1.933(8)

Fe-C3#4	1.895 (9)
Fe-C3	1.895 (9)
Fe-C1#4	1.952 (9)
Fe-C1	1.952 (9)
O-K	2.782 (9)
K-O#1	2.782 (9)
K-N2	2.829 (12)
N1-C1	1.124 (12)
C2-N2	1.151 (8)
C3-N3	1.115 (9)
N4-C5	1.499 (9)
N4-C4	1.495 (11)
N4-H4	0.9100
C4-C4#2	1.508 (14)
C4-H4A	0.9700
C4-H4B	0.9700
C5-C6	1.491 (11)
C5-H5A	0.9700
C5-H5B	0.9700
C6-C5#1	1.491 (11)
C6-H6A	0.9700
C6-H6B	0.9700
N4#1-Cu-N4#2	180.000 (1)
N4#1-Cu-N4#3	86.2 (4)
N4#2-Cu-N4#3	93.8 (4)
N4#1-Cu-N4	93.8 (4)
N4#2-Cu-N4	86.2 (4)
N4#3-Cu-N4	180.0
N4#1-Cu-N1	88.6 (2)
N4#2-Cu-N1	91.4 (2)
N4#3-Cu-N1	91.4 (2)
N4-Cu-N1	88.6 (2)
N4#1-Cu-N1#3	91.4 (2)
N4#2-Cu-N1#3	88.6 (2)
N4#3-Cu-N1#3	88.6 (2)
N4-Cu-N1#3	91.4 (2)
N1-Cu-N1#3	180.0
C2-Fe-C2#4	180.000 (3)
C2-Fe-C3#4	90.000 (2)
C2#4-Fe-C3#4	90.000 (3)
C2-Fe-C3	90.000 (3)
C2#4-Fe-C3	90.000 (3)
C3#4-Fe-C3	180.000 (2)
C2-Fe-C1#4	90.5 (4)
C2#4-Fe-C1#4	89.5 (4)
C3#4-Fe-C1#4	90.000 (2)
C3-Fe-C1#4	90.000 (7)
C2-Fe-C1	89.5 (4)
C2#4-Fe-C1	90.5 (4)
C3#4-Fe-C1	90.000 (7)
C3-Fe-C1	90.0
C1#4-Fe-C1	180.000 (1)
O-K-O#1	102.8 (4)
O-K-N2	112.7 (3)
O#1-K-N2	112.7 (3)
C1-N1-Cu	151.4 (9)
N2-C2-Fe	177.8 (7)
N3-C3-Fe	180.000 (4)
C5-N4-C4	111.8 (6)
C5-N4-Cu	116.8 (5)
C4-N4-Cu	106.8 (5)
C5-N4-H4	107.0
C4-N4-H4	107.0

Cu-N4-H4	107.0
N1-C1-Fe	178.8 (11)
C2-N2-K	102.0 (6)
N4-C4-C4#2	107.4 (4)
N4-C4-H4A	110.2
C4#2-C4-H4A	110.2
N4-C4-H4B	110.2
C4#2-C4-H4B	110.2
H4A-C4-H4B	108.5
N4-C5-C6	109.5 (7)
N4-C5-H5A	109.8
C6-C5-H5A	109.8
N4-C5-H5B	109.8
C6-C5-H5B	109.8
H5A-C5-H5B	108.2
C5#1-C6-C5	114.7 (11)
C5#1-C6-H6A	108.6
C5-C6-H6A	108.6
C5#1-C6-H6B	108.6
C5-C6-H6B	108.6
H6A-C6-H6B	107.6

Symmetry transformations:

#1 $x, -y+1, z$ #2 $-x, y, -z+1$ #3 $-x, -y+1, -z+1$ #4 $-x+1, -y+1, -z+2$ Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	46(1)	23(1)	30(1)	0	28(1)	0
Fe	34(1)	62(1)	40(1)	0	22(1)	0
O	60(2)	100(5)	97(4)	27(4)	55(3)	17(3)
K	127(4)	128(7)	133(5)	0	104(4)	0
N1	34(4)	80(7)	45(5)	0	16(3)	0
C2	22(3)	57(6)	26(3)	0	14(3)	0
C3	37(4)	47(6)	37(4)	0	21(3)	0
N4	28(2)	60(4)	48(3)	26(3)	24(2)	13(2)
C1	40(4)	57(7)	49(5)	0	29(4)	0
N2	63(4)	96(9)	69(5)	0	49(4)	0
N3	77(6)	163(16)	74(7)	0	48(5)	0
C4	71(4)	49(5)	129(6)	40(4)	75(4)	20(4)
C5	45(3)	129(9)	46(3)	42(5)	26(3)	20(5)
C6	67(6)	230(2)	38(5)	0	38(5)	0

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **1**.

	x	y	z	U(eq)
H4	435	6274	3583	56
H4A	-1303	7252	3525	91
H4B	-341	7851	3517	91
H5A	-1337	6634	702	92
H5B	-2092	5970	1053	92
H6A	-1577	5000	-494	130
H6B	-202	5000	1355	130

Apéndice C

Table 1. Crystal data and structure refinement for **2**.

Empirical formula	C ₃₀ H ₄₂ Cu ₂ FeN ₁₃ O _{6.5}
Formula weight	871.70
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P(-1)
Unit cell dimensions	a=11.592(6) Å α=102.78(4) ° b=12.226(6) Å β=101.86(4) ° c=14.737(5) Å γ=109.95(5) °
Volume	1822.4(14) Å ³
Z, Calculated density	2
Calculated density	1.589 g/cm ³
Absorption coefficient	1.612 mm ⁻¹
F(000)	898
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.18 mm
θ range for data collection	2.56 to 25.00°
Index ranges	-13<=h<=12, 0<=k<=14, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	5656/5412 [R(int)=0.0378]
Completeness to 2 θ = 25.00	84.1%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5412 / 0 / 476
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2σ(I)]	R1=0.0671, wR2=0.1296
R indices (all data)	R1=0.1129, wR2=0.1434
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.498 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates(x10⁴)and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³)for **2**.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5000	0	5000	21(1)
Fe(2)	0	0	0	21(1)
Cu(1)	4159(1)	-231(1)	1551(1)	33(1)
Cu(2)	663(1)	2328(1)	3296(1)	24(1)
O(1)	-1993(6)	7108(5)	4109(5)	55(2)
O(2)	372(6)	6208(6)	2183(5)	59(2)
O(3)	-1932(7)	6601(6)	2081(5)	68(2)
O(4)	1142(9)	4298(7)	1386(6)	97(3)
O(5A)	361(10)	6826(10)	484(8)	81(4)
O(5B)	560(3)	5870(3)	360(2)	66(12)
O(6A)	3223(14)	3881(17)	1059(17)	86(8)
O(6B)	3370(3)	4210(3)	650(3)	98(13)
O(7A)	5652(18)	5221(19)	303(15)	124(7)
N(1)	5004(6)	649(6)	3113(5)	28(2)
N(2)	3397(6)	1477(6)	5491(5)	31(2)
N(3)	2482(7)	-2265(7)	3772(5)	42(2)
N(4)	2562(6)	5(6)	1094(5)	34(2)
N(5)	191(6)	1987(6)	1759(5)	30(2)
N(6)	1506(7)	1901(7)	-836(5)	42(2)
N(7)	5255(6)	1276(7)	1299(5)	37(2)
N(8)	5602(7)	-732(7)	1299(5)	39(2)
N(9)	3142(7)	-1832(6)	1713(5)	41(2)
N(10)	-376(6)	3321(6)	3587(4)	26(2)
N(11)	-761(6)	1081(5)	3576(4)	26(2)
N(12)	1688(6)	1322(5)	3302(4)	25(1)
N(13)	2505(6)	3727(5)	3610(4)	24(1)
C(1)	5032(6)	429(6)	3846(5)	21(2)
C(2)	3991(7)	916(6)	5300(5)	23(2)
C(3)	3431(8)	-1418(7)	4252(5)	26(2)

C(4)	1578(7)	-7(7)	687(5)	26(2)
C(5)	131(7)	1244(7)	1092(5)	26(2)
C(6)	945(8)	1194(8)	-519(5)	29(2)
C(7)	5099(9)	2309(9)	1387(6)	43(2)
C(8)	6013(10)	3379(9)	1375(7)	55(3)
C(9)	7179(10)	3343(11)	1252(7)	63(3)
C(10)	7339(9)	2235(10)	1146(7)	54(3)
C(11)	6382(8)	1239(9)	1191(6)	41(2)
C(12)	6511(8)	107(9)	1188(6)	41(2)
C(13)	5693(10)	-1887(9)	1341(8)	61(3)
C(14)	4957(13)	-2510(12)	1875(10)	90(4)
C(15)	3592(10)	-2816(10)	1673(9)	69(3)
C(16)	-250(8)	4384(8)	3483(6)	34(2)
C(17)	-972(8)	5004(7)	3786(6)	33(2)
C(18)	-1896(8)	4462(8)	4179(6)	34(2)
C(19)	-2099(8)	3310(7)	4245(6)	33(2)
C(20)	-1336(7)	2743(7)	3939(5)	25(2)
C(21)	-1506(7)	1500(7)	3913(5)	26(2)
C(22)	-951(7)	-193(7)	3442(6)	30(2)
C(23)	311(7)	-325(7)	3785(5)	29(2)
C(24)	1186(7)	22(7)	3160(6)	29(2)
C(25)	2885(7)	1903(7)	3411(5)	29(2)
C(26)	3351(7)	3213(7)	3550(5)	30(2)
C(27)	4614(8)	3876(8)	3617(6)	43(2)
C(28)	5033(8)	5106(8)	3732(7)	46(2)
C(29)	4169(8)	5634(8)	3808(6)	41(2)
C(30)	2932(8)	4925(7)	3749(6)	33(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for **2**.

Fe(1)-C(1)#1	1.892(8)
Fe(1)-C(1)	1.892(8)
Fe(1)-C(2)	1.925(8)
Fe(1)-C(2)#1	1.925(8)
Fe(1)-C(3)	1.925(9)
Fe(1)-C(3)#1	1.925(9)
Fe(2)-C(5)	1.893(7)
Fe(2)-C(5)#2	1.893(7)
Fe(2)-C(4)	1.904(8)
Fe(2)-C(4)#2	1.904(8)
Fe(2)-C(6)#2	1.913(8)
Fe(2)-C(6)	1.913(8)
Cu(1)-N(4)	1.975(7)
Cu(1)-N(9)	2.007(7)
Cu(1)-N(7)	2.011(7)
Cu(1)-N(8)	2.041(6)
Cu(1)-N(1)	2.162(6)
Cu(2)-N(12)	1.981(6)
Cu(2)-N(11)	2.015(6)
Cu(2)-N(10)	2.021(6)
Cu(2)-N(13)	2.110(6)
Cu(2)-N(5)	2.127(6)
N(1)-C(1)	1.165(9)
N(2)-C(2)	1.158(9)
N(3)-C(3)	1.167(9)
N(4)-C(4)	1.167(9)
N(5)-C(5)	1.153(9)
N(6)-C(6)	1.145(9)
N(7)-C(7)	1.318(10)
N(7)-C(11)	1.362(10)
N(8)-C(12)	1.264(10)
N(8)-C(13)	1.465(12)
N(9)-C(15)	1.461(12)
N(9)-H(9A)	0.8999

Apéndice C

N(9)-H(9B)	0.9000
N(10)-C(16)	1.305(9)
N(10)-C(20)	1.368(9)
N(11)-C(21)	1.273(9)
N(11)-C(22)	1.458(9)
N(12)-C(25)	1.280(9)
N(12)-C(24)	1.443(9)
N(13)-C(30)	1.328(9)
N(13)-C(26)	1.340(9)
C(7)-C(8)	1.381(12)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.413(13)
C(8)-H(8)	0.9301
C(9)-C(10)	1.408(14)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.365(12)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.440(12)
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.423(14)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-C(15)	1.443(14)
C(14)-H(14A)	0.9700
C(14)-H(14B)	0.9700
C(15)-H(15A)	0.9700
C(15)-H(15B)	0.9699
C(16)-C(17)	1.383(10)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.364(11)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-C(19)	1.376(11)
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.382(10)
C(19)-H(19)	0.9301
C(20)-C(21)	1.455(10)
C(21)-H(21)	0.9299
C(22)-C(23)	1.521(10)
C(22)-H(22A)	0.9701
C(22)-H(22B)	0.9700
C(23)-C(24)	1.524(10)
C(23)-H(23A)	0.9700
C(23)-H(23B)	0.9701
C(24)-H(24A)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9699
C(25)-C(26)	1.456(10)
C(25)-H(25)	0.9300
C(26)-C(27)	1.381(11)
C(27)-C(28)	1.371(12)
C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-C(29)	1.373(12)
C(28)-H(28)	0.9300
C(29)-C(30)	1.372(11)
C(29)-H(29)	0.9299
C(30)-H(30)	0.9300
C(1)#1-Fe(1)-C(1)	180.0
C(1)#1-Fe(1)-C(2)	89.1(3)
C(1)-Fe(1)-C(2)	90.9(3)
C(1)#1-Fe(1)-C(2)#1	90.9(3)
C(1)-Fe(1)-C(2)#1	89.1(3)
C(2)-Fe(1)-C(2)#1	180.000(2)
C(1)#1-Fe(1)-C(3)	91.5(3)
C(1)-Fe(1)-C(3)	88.5(3)

C(2)-Fe(1)-C(3)	89.3(3)
C(2)#1-Fe(1)-C(3)	90.7(3)
C(1)#1-Fe(1)-C(3)#1	88.5(3)
C(1)-Fe(1)-C(3)#1	91.5(3)
C(2)-Fe(1)-C(3)#1	90.7(3)
C(2)#1-Fe(1)-C(3)#1	89.3(3)
C(3)-Fe(1)-C(3)#1	180.0
C(5)-Fe(2)-C(5)#2	180.0
C(5)-Fe(2)-C(4)	90.4(3)
C(5)#2-Fe(2)-C(4)	89.6(3)
C(5)-Fe(2)-C(4)#2	89.6(3)
C(5)#2-Fe(2)-C(4)#2	90.4(3)
C(4)-Fe(2)-C(4)#2	180.0
C(5)-Fe(2)-C(6)#2	88.6(3)
C(5)#2-Fe(2)-C(6)#2	91.4(3)
C(4)-Fe(2)-C(6)#2	90.6(3)
C(4)#2-Fe(2)-C(6)#2	89.4(3)
C(5)-Fe(2)-C(6)	91.4(3)
C(5)#2-Fe(2)-C(6)	88.6(3)
C(4)-Fe(2)-C(6)	89.4(3)
C(4)#2-Fe(2)-C(6)	90.6(3)
C(6)#2-Fe(2)-C(6)	180.0
N(4)-Cu(1)-N(9)	90.6(3)
N(4)-Cu(1)-N(7)	92.9(3)
N(9)-Cu(1)-N(7)	173.9(3)
N(4)-Cu(1)-N(8)	151.8(3)
N(9)-Cu(1)-N(8)	94.1(3)
N(7)-Cu(1)-N(8)	80.5(3)
N(4)-Cu(1)-N(1)	109.8(2)
N(9)-Cu(1)-N(1)	92.3(3)
N(7)-Cu(1)-N(1)	91.2(3)
N(8)-Cu(1)-N(1)	97.8(3)
N(12)-Cu(2)-N(11)	92.0(2)
N(12)-Cu(2)-N(10)	167.3(2)
N(11)-Cu(2)-N(10)	80.8(2)
N(12)-Cu(2)-N(13)	81.1(2)
N(11)-Cu(2)-N(13)	156.3(2)
N(10)-Cu(2)-N(13)	101.3(2)
N(12)-Cu(2)-N(5)	93.8(2)
N(11)-Cu(2)-N(5)	108.6(2)
N(10)-Cu(2)-N(5)	98.4(2)
N(13)-Cu(2)-N(5)	94.6(2)
C(1)-N(1)-Cu(1)	140.8(6)
C(4)-N(4)-Cu(1)	169.0(6)
C(5)-N(5)-Cu(2)	136.4(6)
C(7)-N(7)-C(11)	119.1(8)
C(7)-N(7)-Cu(1)	127.6(6)
C(11)-N(7)-Cu(1)	112.2(6)
C(12)-N(8)-C(13)	120.9(8)
C(12)-N(8)-Cu(1)	113.5(6)
C(13)-N(8)-Cu(1)	125.3(6)
C(15)-N(9)-Cu(1)	122.8(6)
C(15)-N(9)-H(9A)	106.6
Cu(1)-N(9)-H(9A)	106.6
C(15)-N(9)-H(9B)	106.6
Cu(1)-N(9)-H(9B)	106.6
H(9A)-N(9)-H(9B)	106.6
C(16)-N(10)-C(20)	118.6(6)
C(16)-N(10)-Cu(2)	129.5(5)
C(20)-N(10)-Cu(2)	111.9(5)
C(21)-N(11)-C(22)	120.7(6)
C(21)-N(11)-Cu(2)	114.2(5)
C(22)-N(11)-Cu(2)	125.2(5)
C(25)-N(12)-C(24)	119.5(6)

Apéndice C

C(25)-N(12)-Cu(2)	115.0(5)
C(24)-N(12)-Cu(2)	125.5(5)
C(30)-N(13)-C(26)	117.2(6)
C(30)-N(13)-Cu(2)	133.7(5)
C(26)-N(13)-Cu(2)	108.7(5)
N(1)-C(1)-Fe(1)	177.1(6)
N(2)-C(2)-Fe(1)	179.1(6)
N(3)-C(3)-Fe(1)	177.8(7)
N(4)-C(4)-Fe(2)	178.2(7)
N(5)-C(5)-Fe(2)	178.7(7)
N(6)-C(6)-Fe(2)	179.5(8)
N(7)-C(7)-C(8)	124.1(9)
N(7)-C(7)-H(7)	117.9
C(8)-C(7)-H(7)	117.9
C(7)-C(8)-C(9)	117.0(10)
C(7)-C(8)-H(8)	121.5
C(9)-C(8)-H(8)	121.5
C(10)-C(9)-C(8)	118.9(10)
C(10)-C(9)-H(9)	120.6
C(8)-C(9)-H(9)	120.6
C(11)-C(10)-C(9)	119.2(9)
C(11)-C(10)-H(10)	120.4
C(9)-C(10)-H(10)	120.4
N(7)-C(11)-C(10)	121.6(9)
N(7)-C(11)-C(12)	115.2(8)
C(10)-C(11)-C(12)	123.1(8)
N(8)-C(12)-C(11)	118.1(8)
N(8)-C(12)-H(12)	120.9
C(11)-C(12)-H(12)	120.9
C(14)-C(13)-N(8)	115.5(8)
C(14)-C(13)-H(13A)	108.4
N(8)-C(13)-H(13A)	108.4
C(14)-C(13)-H(13B)	108.4
N(8)-C(13)-H(13B)	108.4
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.5
C(13)-C(14)-C(15)	122.4(11)
C(13)-C(14)-H(14A)	106.7
C(15)-C(14)-H(14A)	106.7
C(13)-C(14)-H(14B)	106.7
C(15)-C(14)-H(14B)	106.7
H(14A)-C(14)-H(14B)	106.6
C(14)-C(15)-N(9)	118.7(9)
C(14)-C(15)-H(15A)	107.7
N(9)-C(15)-H(15A)	107.7
C(14)-C(15)-H(15B)	107.6
N(9)-C(15)-H(15B)	107.6
H(15A)-C(15)-H(15B)	107.1
N(10)-C(16)-C(17)	123.1(7)
N(10)-C(16)-H(16)	118.4
C(17)-C(16)-H(16)	118.5
C(18)-C(17)-C(16)	118.7(7)
C(18)-C(17)-H(17)	120.6
C(16)-C(17)-H(17)	120.6
C(17)-C(18)-C(19)	119.3(7)
C(17)-C(18)-H(18)	120.4
C(19)-C(18)-H(18)	120.3
C(18)-C(19)-C(20)	119.2(7)
C(18)-C(19)-H(19)	120.4
C(20)-C(19)-H(19)	120.4
N(10)-C(20)-C(19)	120.8(7)
N(10)-C(20)-C(21)	114.6(6)
C(19)-C(20)-C(21)	124.6(7)
N(11)-C(21)-C(20)	117.6(7)
N(11)-C(21)-H(21)	121.2

C(20)-C(21)-H(21)	121.2
N(11)-C(22)-C(23)	112.4(6)
N(11)-C(22)-H(22A)	109.1
C(23)-C(22)-H(22A)	109.1
N(11)-C(22)-H(22B)	109.1
C(23)-C(22)-H(22B)	109.1
H(22A)-C(22)-H(22B)	107.9
C(22)-C(23)-C(24)	112.4(6)
C(22)-C(23)-H(23A)	109.1
C(24)-C(23)-H(23A)	109.1
C(22)-C(23)-H(23B)	109.1
C(24)-C(23)-H(23B)	109.1
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.8
N(12)-C(24)-C(23)	111.6(6)
N(12)-C(24)-H(24A)	109.3
C(23)-C(24)-H(24A)	109.3
N(12)-C(24)-H(24B)	109.3
C(23)-C(24)-H(24B)	109.3
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.0
N(12)-C(25)-C(26)	117.7(7)
N(12)-C(25)-H(25)	121.1
C(26)-C(25)-H(25)	121.2
N(13)-C(26)-C(27)	122.6(7)
N(13)-C(26)-C(25)	117.0(7)
C(27)-C(26)-C(25)	120.4(7)
C(28)-C(27)-C(26)	119.6(8)
C(28)-C(27)-H(27)	120.2
C(26)-C(27)-H(27)	120.2
C(27)-C(28)-C(29)	117.7(8)
C(27)-C(28)-H(28)	121.2
C(29)-C(28)-H(28)	121.2
C(30)-C(29)-C(28)	119.7(8)
C(30)-C(29)-H(29)	120.1
C(28)-C(29)-H(29)	120.1
N(13)-C(30)-C(29)	123.2(8)
N(13)-C(30)-H(30)	118.4
C(29)-C(30)-H(30)	118.4

Symmetry transformations:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	26(1)	24(1)	16(1)	6(1)	8(1)	15(1)
Fe(2)	21(1)	25(1)	20(1)	4(1)	8(1)	13(1)
Cu(1)	30(1)	52(1)	27(1)	13(1)	12(1)	25(1)
Cu(2)	26(1)	23(1)	28(1)	8(1)	14(1)	13(1)
O(1)	45(4)	32(3)	107(6)	28(4)	44(4)	25(3)
O(2)	58(4)	53(4)	48(4)	14(3)	6(3)	8(4)
O(3)	79(5)	48(4)	89(6)	29(4)	45(4)	25(4)
O(4)	127(8)	60(5)	92(6)	16(5)	31(6)	31(5)
N(1)	29(4)	32(4)	28(4)	13(3)	11(3)	14(3)
N(2)	33(4)	33(4)	33(4)	9(3)	11(3)	21(3)
N(3)	33(4)	40(4)	43(4)	9(4)	11(4)	6(4)
N(4)	34(4)	46(4)	28(4)	12(3)	11(3)	21(3)
N(5)	34(4)	34(4)	28(4)	10(3)	11(3)	19(3)
N(6)	54(5)	41(4)	39(4)	14(4)	26(4)	22(4)
N(7)	37(4)	61(5)	27(4)	21(4)	14(3)	28(4)
N(8)	29(4)	56(5)	34(4)	6(4)	10(3)	26(4)
N(9)	41(4)	52(5)	35(4)	14(4)	11(3)	25(4)
N(10)	32(4)	27(4)	26(3)	8(3)	17(3)	17(3)
N(11)	26(3)	29(4)	23(3)	6(3)	9(3)	11(3)
N(12)	27(4)	24(3)	23(3)	7(3)	8(3)	9(3)
N(13)	27(3)	22(3)	24(3)	6(3)	9(3)	10(3)

Apéndice C

C(1)	19(4)	20(4)	22(4)	0(3)	4(3)	11(3)
C(2)	33(4)	19(4)	17(4)	8(3)	4(3)	9(4)
C(3)	39(5)	30(5)	29(4)	16(4)	20(4)	27(4)
C(4)	27(4)	32(4)	22(4)	4(3)	17(4)	14(4)
C(5)	23(4)	34(5)	23(4)	7(4)	7(3)	15(4)
C(6)	32(5)	42(5)	25(4)	12(4)	16(4)	24(4)
C(7)	47(6)	63(7)	38(5)	26(5)	23(4)	34(5)
C(8)	71(7)	57(7)	48(6)	22(5)	24(5)	32(6)
C(9)	45(6)	75(8)	45(6)	16(6)	8(5)	1(6)
C(10)	34(5)	80(8)	62(7)	29(6)	25(5)	29(6)
C(11)	30(5)	68(7)	26(5)	12(4)	14(4)	21(5)
C(12)	25(5)	68(7)	31(5)	9(5)	5(4)	25(5)
C(13)	51(6)	63(7)	69(7)	1(6)	13(6)	38(6)
C(14)	122(11)	107(10)	131(12)	84(10)	89(10)	93(10)
C(15)	62(7)	63(7)	96(9)	32(7)	37(7)	28(6)
C(16)	44(5)	40(5)	35(5)	14(4)	26(4)	26(4)
C(17)	44(5)	22(4)	34(5)	7(4)	9(4)	17(4)
C(18)	38(5)	47(5)	28(4)	12(4)	14(4)	26(4)
C(19)	37(5)	35(5)	33(5)	8(4)	19(4)	18(4)
C(20)	25(4)	24(4)	18(4)	0(3)	2(3)	9(3)
C(21)	28(4)	33(4)	21(4)	11(3)	11(3)	14(4)
C(22)	36(5)	23(4)	36(5)	10(4)	16(4)	14(4)
C(23)	38(5)	26(4)	29(4)	14(4)	11(4)	16(4)
C(24)	29(4)	29(4)	31(4)	11(4)	5(4)	16(4)
C(25)	36(5)	37(5)	22(4)	6(4)	11(4)	23(4)
C(26)	36(5)	28(4)	25(4)	8(4)	6(4)	15(4)
C(27)	25(5)	46(6)	60(6)	16(5)	18(4)	16(4)
C(28)	30(5)	41(6)	55(6)	14(5)	14(4)	1(4)
C(29)	47(5)	29(5)	41(5)	16(4)	13(4)	6(4)
C(30)	33(5)	31(5)	34(5)	7(4)	13(4)	11(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **2**.

	x	y	z	U(eq)
H(9A)	2999	-1650	2294	49
H(9B)	2368	-2155	1253	49
H(7)	4325	2318	1463	52
H(8)	5869	4092	1444	66
H(9)	7828	4039	1241	76
H(10)	8088	2183	1047	65
H(12)	7243	-3	1106	50
H(13A)	5418	-2433	677	74
H(13B)	6591	-1719	1630	74
H(14A)	5361	-2018	2558	108
H(14B)	5067	-3272	1811	108
H(15A)	3305	-3221	2132	83
H(15B)	3160	-3413	1025	83
H(16)	353	4741	3189	41
H(17)	-830	5776	3724	39
H(18)	-2383	4867	4400	41
H(19)	-2743	2917	4492	40
H(21)	-2136	1029	4134	31
H(22A)	-1369	-664	2755	36
H(22B)	-1518	-530	3803	36
H(23A)	760	195	4458	35
H(23B)	125	-1167	3766	35
H(24A)	1897	-219	3327	35
H(24B)	704	-421	2476	35
H(25)	3436	1501	3402	35
H(27)	5178	3491	3583	51
H(28)	5871	5566	3759	55
H(29)	4422	6469	3898	49
H(30)	2365	5302	3809	40

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

Empirical formula	$C_{16}H_{28}Fe_2N_{10}O_2$
Formula weight	504.18
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2/m (no. 10)
Unit cell dimensions	a=5.129(1) Å $\alpha=90^\circ$ b=8.096(2) Å $\beta=103.23(3)^\circ$ c=8.553(2) Å $\gamma=90^\circ$
Volume	345.73(14) Å ³
Z	0.50
Density (calculated)	1.211 g/cm ³
Absorption coefficient	1.076 mm ⁻¹
F(000)	131
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
θ range for data collection	2.52 to 26.47°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 6, 0 ≤ k ≤ 10, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	844
Independent reflections	762 [R(int) = 0.0238]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	762 / 5 / 63
Goodness-of-fit on F ²	1.156
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1125
R indices (all data)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1163
Largest diff. peak and hole	0.372 and -0.331 e.Å ³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **3**.

	x	y	z	U(eq)
Fe	0	0	0	28(1)
N(1)	676(7)	1739(5)	1632(4)	64(1)
N(2)	3902(9)	0	35(6)	58(1)
C(1)i	-538(16)	3319(10)	775(6)	80(3)
C(2)i	-677(17)	1581(15)	3046(11)	80(3)
C(3)i	243(9)	0	3955(6)	96(6)
O(1)i	5678(9)	2980	2974(6)	120(3)
O(2)i	5000(9)	4520	5000(6)	73(3)
N(3)i	1502(9)	2652	2665(6)	65(2)

Site occupation parameters: i=0.5

Table 3. Interatomic distances [Å] and angles [°] for **3**.

Fe-N(1)#1	1.957(4)
Fe-N(1)	1.957(4)
Fe-N(1)#2	1.957(4)
Fe-N(1)#3	1.957(4)
Fe-N(2)	1.995(4)
Fe-N(2)#1	1.995(4)
N(1)-C(2)	1.531(9)
N(1)-C(1)	1.533(9)
N(1)-H(1)	0.89
N(1)-N(3)	1.155
N(2)-N(2)#4	1.141(8)
C(1)-C(1)#3	1.549(2)
C(1)-H(1A)	0.97
C(1)-H(1B)	0.97

C(2)-C(3)	1.516(12)
C(2)-H(2A)	0.97
C(2)-H(2B)	0.97
C(3)-C(2)#2	1.516(12)
C(3)-H(3A)	0.97
C(3)-H(3B)	0.97
O(2)-O(2)#6	0.78
N(1)#1-Fe-N(1)	180.0
N(1)#1-Fe-N(1)#2	88.0(2)
N(1)-Fe-N(1)#2	92.0(2)
N(1)#1-Fe-N(1)#3	92.0(2)
N(1)-Fe-N(1)#3	88.0(2)
N(1)#2-Fe-N(1)#3	180.0
N(1)#1-Fe-N(2)	91.38(14)
N(1)-Fe-N(2)	88.62(14)
N(1)#2-Fe-N(2)	88.62(14)
N(1)#3-Fe-N(2)	91.38(14)
N(1)#1-Fe-N(2)#1	88.62(14)
N(1)-Fe-N(2)#1	91.38(14)
N(1)#2-Fe-N(2)#1	91.38(14)
N(1)#3-Fe-N(2)#1	88.62(14)
N(2)-Fe-N(2)#1	180.0
C(2)-N(1)-C(1)	103.9(5)
C(2)-N(1)-Fe	117.7(5)
C(1)-N(1)-Fe	105.8(3)
C(2)-N(1)-H(1)	108.9(11)
C(1)-N(1)-H(1)	110.9(9)
Fe-N(1)-H(1)	109.4(5)
N(2)#4-N(2)-Fe	176.2(7)
N(1)-C(1)-C(1)#3	102.9(4)
N(1)-C(1)-H(1A)	111.2(3)
C(1)#3-C(1)-H(1A)	111.2(3)
N(1)-C(1)-H(1B)	111.2(3)
C(1)#3-C(1)-H(1B)	111.2(6)
H(1A)-C(1)-H(1B)	109.1
C(3)-C(2)-N(1)	109.4(6)
C(3)-C(2)-H(2A)	109.8(4)
N(1)-C(2)-H(2A)	109.8(4)
C(3)-C(2)-H(2B)	109.8(4)
N(1)-C(2)-H(2B)	09.8(4)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.2
C(2)#2-C(3)-C(2)	115.2(8)
C(2)#2-C(3)-H(3A)	108.5(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	108.5(4)
C(2)#2-C(3)-H(3B)	108.5(3)
C(2)-C(3)-H(3B)	108.5(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.5

Symmetry transformations:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **3**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe	16(1)	33(1)	35(1)	0	6(1)	0
N(1)	54(2)	65(2)	72(2)	-12(2)	12(2)	-4(2)
N(2)	45(2)	52(3)	85(3)	0	34(2)	0
C(1)	54(5)	41(4)	129(9)	-18(5)	-10(5)	2(4)
C(2)	53(5)	121(9)	69(5)	-43(6)	20(4)	2(5)
C(3)	57(8)	174(19)	58(8)	0	14(6)	0

O(1)	49(3)	148(8)	159(7)	-91(7)	17(4)	-12(4)
O(2)	85(5)	57(7)	63(4)	0	-11(4)	0
N(3)	60(4)	64(4)	65(4)	-24(4)	2(3)	-11(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **3**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)i	2434(8)	1850(13)	2013(16)	77
H(1A)i	60(16)	4289(10)	1423(6)	96
H(1B)i	-2480(16)	3279(10)	526(6)	96
H(2A)i	-214(17)	2522(15)	3757(11)	96
H(2B)i	-2607(17)	1563(15)	2653(11)	96
H(3A)i	2184(9)	0	4257(6)	115
H(3B)i	-400(9)	0	4937(6)	115

Site occupation parameters: $i=0.5$

Apéndice C

Table 1. Crystal data and structure refinement for **4**.

Empirical formula	C ₄₂ H ₁₁₃ Fe ₂ N ₂₄ Ni ₃ O _{22.50}
Formula weight	1602.39
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	A2/n
Unit cell dimensions	a=17.9384(12) Å α=90° b=16.7894(12) Å β=91.176(9)° c=25.764(2) Å γ=90°
Volume, Z	7757.7(10) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.372 g/cm ³
Absorption coefficient	1.157 mm ⁻¹
F(000)	3396
Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.40 mm
Theta range for data collection	2.43 to 25.82°
Limiting indices	-21<=h<=21, -20<=k<=20, -31<=l<=31
Reflections collected	29143
Independent reflections	7366 [R(int)=0.0497]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	7366 / 0 / 474
Goodness-of-fit on F ²	0.958
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0457, wR2=0.1326
R indices (all data)	R1=0.0785, wR2=0.1466
Largest diff. peak and hole	1.013 and -0.381 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **4**.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	-1291(1)	2485(1)	745(1)	17(1)
Ni(1)	0	0	0	33(1)
Ni(2)	0	2500	2500	22(1)
Ni(3)	0	5000	0	23(1)
N(1)	1010(2)	583(2)	-14(2)	45(1)
N(2)	243(2)	-156(2)	782(1)	46(1)
N(3)	522(2)	-1111(2)	-167(1)	38(1)
N(4)	791(2)	3288(2)	2236(1)	40(1)
N(5)	865(2)	1685(2)	2506(1)	40(1)
N(6)	281(2)	2745(2)	3288(1)	32(1)
N(7)	1070(2)	4708(2)	248(1)	46(1)
N(8)	-107(2)	5519(2)	720(1)	48(1)
N(9)	394(2)	6122(2)	-283(1)	28(1)
N(10)	-2261(2)	1201(2)	1261(1)	43(1)
N(11)	-2025(2)	3771(2)	1423(1)	44(1)
N(12)	-2424(2)	2678(2)	-161(2)	55(1)
C(1)	1402(3)	387(3)	472(2)	57(1)
C(2)	856(3)	401(3)	905(2)	56(1)
C(3)	-394(3)	-111(3)	1132(2)	54(1)
C(4)	-1008(3)	-656(3)	986(2)	61(1)
C(5)	-1451(3)	-455(3)	486(2)	56(1)
C(6)	1521(3)	2912(4)	2333(2)	56(1)
C(7)	1468(3)	2060(4)	2197(2)	57(1)
C(8)	652(3)	886(3)	2334(2)	58(2)
C(9)	722(3)	4114(3)	2425(2)	64(2)
C(10)	-46(4)	4466(3)	2336(2)	64(2)
C(11)	1224(3)	5194(3)	697(2)	61(2)
C(12)	537(3)	5233(3)	1027(2)	55(1)
C(13)	-810(3)	5409(3)	974(2)	58(2)
C(14)	-1462(3)	5709(3)	628(2)	64(2)
C(15)	-1657(3)	5265(3)	143(2)	58(1)

C(16)	-1914(2)	1678(2)	1061(1)	26(1)
C(17)	-1776(2)	3293(2)	1161(1)	27(1)
C(18)	-612(2)	2336(2)	1332(1)	26(1)
C(19)	-795(2)	1647(2)	362(1)	23(1)
C(20)	-2003(2)	2613(2)	177(2)	30(1)
C(21)	-692(2)	3338(2)	449(1)	22(1)
O(1)	-2333(2)	5162(2)	1977(1)	67(1)
O(2)	-2417(3)	-83(2)	1974(2)	80(1)
O(3)	-3993(2)	2613(2)	123(2)	73(1)
O(4)	-3855(2)	1727(2)	1065(1)	62(1)
O(5)	-63(3)	7351(2)	774(2)	101(2)
O(6)	-1191(4)	6274(3)	2315(3)	97(2)
O(7)	1757(4)	6453(3)	1857(3)	107(2)
O(8)	1515(5)	-1171(3)	1609(2)	160(3)
O(9)	-1436(5)	2474(4)	-1040(3)	73(2)
O(10)	-1139(8)	7508(5)	1644(4)	112(4)
O(11)	2500	7488(7)	2500	137(8)
O(12)	-2390(9)	2561(6)	-1240(4)	129(5)
O(13)	-1153(6)	-1214(5)	2286(4)	104(3)
O(14)	-373(6)	-1699(6)	2635(6)	128(4)
O(15)	-338(10)	6641(8)	2660(8)	188(7)
O(16)	-1645(11)	6547(8)	1976(7)	77(5)
O(17)	-1631(14)	7564(11)	1173(9)	108(7)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for **4**.

Fe(1)-C(20)	1.934(4)
Fe(1)-C(18)	1.937(4)
Fe(1)-C(17)	1.945(4)
Fe(1)-C(19)	1.945(4)
Fe(1)-C(16)	1.946(4)
Fe(1)-C(21)	1.954(4)
Ni(1)-N(1)#1	2.059(4)
Ni(1)-N(1)	2.059(4)
Ni(1)-N(2)	2.068(4)
Ni(1)-N(2)#1	2.068(4)
Ni(1)-N(3)	2.134(3)
Ni(1)-N(3)#1	2.134(3)
Ni(2)-N(4)#2	2.066(3)
Ni(2)-N(4)	2.066(3)
Ni(2)-N(5)#2	2.069(3)
Ni(2)-N(5)	2.069(3)
Ni(2)-N(6)	2.123(3)
Ni(2)-N(6)#2	2.123(3)
Ni(3)-N(8)#3	2.061(4)
Ni(3)-N(8)	2.061(4)
Ni(3)-N(7)	2.070(4)
Ni(3)-N(7)#3	2.070(4)
Ni(3)-N(9)#3	2.144(3)
Ni(3)-N(9)	2.144(3)
N(1)-C(1)	1.462(6)
N(1)-C(5)#1	1.481(6)
N(2)-C(3)	1.472(6)
N(2)-C(2)	1.473(6)
N(3)-C(19)#1	1.146(5)
N(4)-C(6)	1.471(6)
N(4)-C(9)	1.475(6)
N(5)-C(8)	1.462(6)
N(5)-C(7)	1.495(6)
N(6)-C(18)#2	1.144(4)
N(7)-C(11)	1.437(6)
N(7)-C(15)#3	1.474(6)
N(8)-C(13)	1.445(6)
N(8)-C(12)	1.468(6)

N(9)-C(21)#3	1.141(4)
N(10)-C(16)	1.142(5)
N(11)-C(17)	1.145(5)
N(12)-C(20)	1.148(5)
C(1)-C(2)	1.500(7)
C(3)-C(4)	1.475(7)
C(4)-C(5)	1.537(7)
C(5)-N(1)#1	1.481(6)
C(6)-C(7)	1.477(8)
C(8)-C(10)#2	1.514(8)
C(9)-C(10)	1.514(8)
C(10)-C(8)#2	1.514(8)
C(11)-C(12)	1.514(8)
C(13)-C(14)	1.540(8)
C(14)-C(15)	1.489(7)
C(15)-N(7)#3	1.474(6)
C(18)-N(6)#2	1.144(4)
C(19)-N(3)#1	1.146(5)
C(21)-N(9)#3	1.141(4)
O(6)-O(16)	1.27(2)
O(9)-O(12)	1.78(2)
O(10)-O(17)	1.49(2)
O(12)-O(17)#4	1.77(3)
O(14)-O(15)#2	1.50(2)
O(15)-O(14)#2	1.50(2)
O(17)-O(12)#5	1.77(3)
C(20)-Fe(1)-C(18)	177.5(2)
C(20)-Fe(1)-C(17)	92.5(2)
C(18)-Fe(1)-C(17)	86.7(2)
C(20)-Fe(1)-C(19)	89.9(2)
C(18)-Fe(1)-C(19)	90.9(2)
C(17)-Fe(1)-C(19)	177.07(14)
C(20)-Fe(1)-C(16)	91.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(16)	86.7(2)
C(17)-Fe(1)-C(16)	89.4(2)
C(19)-Fe(1)-C(16)	88.9(2)
C(20)-Fe(1)-C(21)	89.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(21)	93.30(14)
C(17)-Fe(1)-C(21)	87.7(2)
C(19)-Fe(1)-C(21)	94.07(14)
C(16)-Fe(1)-C(21)	177.0(2)
N(1)#1-Ni(1)-N(1)	180.0
N(1)#1-Ni(1)-N(2)	95.2(2)
N(1)-Ni(1)-N(2)	84.8(2)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)#1	84.8(2)
N(1)-Ni(1)-N(2)#1	95.2(2)
N(2)-Ni(1)-N(2)#1	180.0
N(1)#1-Ni(1)-N(3)	88.73(14)
N(1)-Ni(1)-N(3)	91.27(14)
N(2)-Ni(1)-N(3)	90.07(14)
N(2)#1-Ni(1)-N(3)	89.93(14)
N(1)#1-Ni(1)-N(3)#1	91.27(14)
N(1)-Ni(1)-N(3)#1	88.73(14)
N(2)-Ni(1)-N(3)#1	89.93(14)
N(2)#1-Ni(1)-N(3)#1	90.07(14)
N(3)-Ni(1)-N(3)#1	180.0
N(4)#2-Ni(2)-N(4)	180.0
N(4)#2-Ni(2)-N(5)#2	84.6(2)
N(4)-Ni(2)-N(5)#2	95.4(2)
N(4)#2-Ni(2)-N(5)	95.4(2)
N(4)-Ni(2)-N(5)	84.6(2)
N(5)#2-Ni(2)-N(5)	180.0
N(4)#2-Ni(2)-N(6)	87.72(13)

N(4)-Ni(2)-N(6)	92.28(13)
N(5)#2-Ni(2)-N(6)	92.43(13)
N(5)-Ni(2)-N(6)	87.57(13)
N(4)#2-Ni(2)-N(6)#2	92.28(13)
N(4)-Ni(2)-N(6)#2	87.72(13)
N(5)#2-Ni(2)-N(6)#2	87.57(13)
N(5)-Ni(2)-N(6)#2	92.43(13)
N(6)-Ni(2)-N(6)#2	180.0
N(8)#3-Ni(3)-N(8)	180.0
N(8)#3-Ni(3)-N(7)	94.3(2)
N(8)-Ni(3)-N(7)	85.7(2)
N(8)#3-Ni(3)-N(7)#3	85.7(2)
N(8)-Ni(3)-N(7)#3	94.3(2)
N(7)-Ni(3)-N(7)#3	180.0
N(8)#3-Ni(3)-N(9)#3	88.43(13)
N(8)-Ni(3)-N(9)#3	91.57(13)
N(7)-Ni(3)-N(9)#3	89.84(13)
N(7)#3-Ni(3)-N(9)#3	90.16(13)
N(8)#3-Ni(3)-N(9)	91.57(13)
N(8)-Ni(3)-N(9)	88.43(13)
N(7)-Ni(3)-N(9)	90.16(13)
N(7)#3-Ni(3)-N(9)	89.84(13)
N(9)#3-Ni(3)-N(9)	180.0
C(1)-N(1)-C(5)#1	114.5(4)
C(1)-N(1)-Ni(1)	106.7(3)
C(5)#1-N(1)-Ni(1)	115.6(3)
C(3)-N(2)-C(2)	114.9(4)
C(3)-N(2)-Ni(1)	116.1(3)
C(2)-N(2)-Ni(1)	105.8(3)
C(19)#1-N(3)-Ni(1)	165.4(3)
C(6)-N(4)-C(9)	115.3(4)
C(6)-N(4)-Ni(2)	106.5(3)
C(9)-N(4)-Ni(2)	115.5(3)
C(8)-N(5)-C(7)	114.3(4)
C(8)-N(5)-Ni(2)	114.4(3)
C(7)-N(5)-Ni(2)	105.6(3)
C(18)#2-N(6)-Ni(2)	154.9(3)
C(11)-N(7)-C(15)#3	113.9(4)
C(11)-N(7)-Ni(3)	106.0(3)
C(15)#3-N(7)-Ni(3)	116.9(3)
C(13)-N(8)-C(12)	113.5(4)
C(13)-N(8)-Ni(3)	116.9(3)
C(12)-N(8)-Ni(3)	105.1(3)
C(21)#3-N(9)-Ni(3)	170.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	108.9(4)
N(2)-C(2)-C(1)	109.0(4)
N(2)-C(3)-C(4)	113.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)	116.6(4)
N(1)#1-C(5)-C(4)	112.3(4)
N(4)-C(6)-C(7)	108.8(4)
C(6)-C(7)-N(5)	109.0(4)
N(5)-C(8)-C(10)#2	111.9(4)
N(4)-C(9)-C(10)	113.5(4)
C(9)-C(10)-C(8)#2	115.1(4)
N(7)-C(11)-C(12)	109.4(4)
N(8)-C(12)-C(11)	110.6(4)
N(8)-C(13)-C(14)	110.8(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(4)
N(7)#3-C(15)-C(14)	113.5(4)
N(10)-C(16)-Fe(1)	177.4(3)
N(11)-C(17)-Fe(1)	176.0(4)
N(6)#2-C(18)-Fe(1)	172.3(3)
N(3)#1-C(19)-Fe(1)	174.4(3)
N(12)-C(20)-Fe(1)	179.1(3)

Apéndice C

N(9)#3-C(21)-Fe(1)	174.0(3)
O(17)#4-O(12)-O(9)	157.1(10)
O(10)-O(17)-O(12)#5	120(2)

Symmetry transformations:

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

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 4.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	19(1)	15(1)	17(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Ni(1)	27(1)	26(1)	46(1)	-16(1)	-3(1)	8(1)
Ni(2)	21(1)	30(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Ni(3)	24(1)	21(1)	24(1)	6(1)	3(1)	-3(1)
N(1)	34(2)	38(2)	64(2)	-22(2)	3(2)	4(2)
N(2)	47(3)	42(2)	49(2)	-9(2)	4(2)	18(2)
N(3)	34(2)	30(2)	49(2)	-14(2)	-2(2)	8(2)
N(4)	36(2)	55(2)	29(2)	4(2)	1(2)	-16(2)
N(5)	44(2)	54(2)	23(2)	-1(2)	-2(2)	15(2)
N(6)	37(2)	39(2)	20(2)	-1(1)	-5(1)	-2(2)
N(7)	39(2)	43(2)	56(2)	20(2)	-4(2)	-4(2)
N(8)	67(3)	32(2)	45(2)	1(2)	15(2)	-10(2)
N(9)	29(2)	25(2)	32(2)	7(1)	5(1)	-2(1)
N(10)	47(2)	39(2)	45(2)	3(2)	11(2)	-17(2)
N(11)	55(3)	36(2)	43(2)	-10(2)	20(2)	3(2)
N(12)	48(3)	67(3)	49(2)	2(2)	-21(2)	7(2)
C(1)	34(3)	64(3)	73(3)	-30(3)	-7(2)	5(2)
C(2)	41(3)	72(3)	55(3)	-26(3)	-17(2)	14(3)
C(3)	64(4)	48(3)	50(3)	-6(2)	4(2)	16(3)
C(4)	70(4)	48(3)	65(3)	-4(2)	26(3)	13(3)
C(5)	39(3)	42(3)	86(4)	-25(2)	24(3)	-5(2)
C(6)	33(3)	99(4)	38(2)	4(3)	3(2)	-18(3)
C(7)	35(3)	101(4)	34(2)	1(3)	1(2)	19(3)
C(8)	90(4)	53(3)	32(2)	-4(2)	-5(2)	27(3)
C(9)	93(5)	55(3)	45(3)	-1(2)	1(3)	-40(3)
C(10)	97(5)	41(3)	52(3)	7(2)	-4(3)	1(3)
C(11)	67(4)	64(3)	52(3)	20(2)	-24(3)	-13(3)
C(12)	58(4)	72(3)	32(2)	8(2)	-9(2)	-15(3)
C(13)	86(4)	42(3)	48(3)	-3(2)	33(3)	-8(3)
C(14)	57(4)	58(3)	77(4)	18(3)	36(3)	6(3)
C(15)	31(3)	53(3)	91(4)	4(3)	21(3)	-6(2)
C(16)	25(2)	28(2)	26(2)	-3(2)	3(2)	-3(2)
C(17)	30(2)	23(2)	27(2)	-1(2)	7(2)	-2(2)
C(18)	29(2)	26(2)	22(2)	1(1)	0(2)	-3(1)
C(19)	23(2)	20(2)	26(2)	-1(1)	1(2)	0(2)
C(20)	26(2)	28(2)	35(2)	-4(2)	2(2)	5(2)
C(21)	23(2)	24(2)	20(2)	0(1)	3(1)	2(2)
O(1)	120(4)	32(2)	50(2)	-6(1)	29(2)	2(2)
O(2)	125(4)	52(2)	63(2)	5(2)	29(2)	-9(2)
O(3)	51(2)	52(2)	116(3)	17(2)	10(2)	5(2)
O(4)	46(2)	79(2)	60(2)	-22(2)	1(2)	6(2)
O(5)	150(5)	53(3)	98(3)	-8(2)	-4(3)	12(3)
O(6)	126(6)	71(4)	95(5)	-3(3)	40(4)	-16(4)
O(7)	162(7)	51(3)	107(5)	-20(3)	-33(4)	25(4)
O(8)	249(9)	97(4)	135(5)	-30(3)	57(5)	-79(5)
O(9)	85(6)	77(5)	56(4)	-15(4)	-4(4)	-12(5)
O(10)	203(13)	64(5)	71(6)	5(4)	20(7)	-20(6)
O(11)	191(19)	56(7)	158(15)	0	-110(14)	0
O(12)	215(16)	96(8)	77(7)	-6(5)	40(8)	-1(8)
O(13)	102(8)	60(5)	150(9)	9(5)	41(7)	18(5)
O(14)	66(7)	98(8)	222(14)	-32(8)	25(8)	-8(6)
O(15)	177(16)	84(8)	300(2)	-7(11)	-7(15)	48(9)

O(16)	121(16)	30(7)	79(11)	-3(7)	-13(10)	-2(8)
O(17)	113(18)	115(16)	96(15)	15(11)	-12(13)	-20(13)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **4**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	906	1113	-2	54
H(2)	434	-655	816	55
H(4)	727	3311	1885	48
H(5)	1038	1644	2839	49
H(7)	1052	4196	363	55
H(8)	-45	6052	676	58
H(1A)	1796	772	540	69
H(1B)	1627	-137	447	69
H(2A)	1103	244	1228	68
H(2B)	661	935	948	68
H(3A)	-583	431	1132	65
H(3B)	-223	-236	1482	65
H(4A)	-1354	-674	1270	73
H(4B)	-802	-1187	948	73
H(5A)	-1896	-784	467	67
H(5B)	-1609	98	499	67
H(6A)	1666	2970	2696	68
H(6B)	1896	3169	2124	68
H(7A)	1940	1798	2272	68
H(7B)	1355	2002	1829	68
H(8A)	1086	542	2349	70
H(8B)	477	910	1975	70
H(9A)	1084	4444	2251	77
H(9B)	842	4125	2794	77
H(11A)	1363	5726	589	74
H(11B)	1637	4970	897	74
H(12A)	430	4708	1164	65
H(12B)	628	5589	1318	65
H(13A)	-804	5698	1300	70
H(13B)	-881	4848	1050	70
H(14A)	-1903	5724	839	76
H(14B)	-1352	6254	530	76
H(15A)	-1754	4713	231	70
H(15B)	-2113	5485	-6	70

Table 1. Crystal data and structure refinement for **5**.

Empirical formula	C ₄₂ H ₁₁₃ Fe ₂ N ₂₄ Ni ₃ O _{22.50}
Formula weight	1602.39
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	A2/n
Unit cell dimensions	a=17.9384(12) Å α=90° b=16.7894(12) Å β=91.176(9)° c=25.764(2) Å γ=90°
Volume, Z	7757.7(10) Å ³ , 4
Density (calculated)	1.372 g/cm ³
Absorption coefficient	1.157 mm ⁻¹
F(000)	3396
Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.40 mm
Theta range for data collection	2.43 to 25.82°
Limiting indices	-21<=h<=21, -20<=k<=20, -31<=l<=31
Reflections collected	29143
Independent reflections	7366 [R(int)=0.0497]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	7366 / 0 / 474
Goodness-of-fit on F ²	0.958
Final R indices [I>2σ(I)]	R1=0.0457, wR2=0.1326
R indices (all data)	R1=0.0785, wR2=0.1466
Largest diff. peak and hole	1.013 and -0.381 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²x10³) for **5**.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	-1291(1)	2485(1)	745(1)	17(1)
Ni(1)	0	0	0	33(1)
Ni(2)	0	2500	2500	22(1)
Ni(3)	0	5000	0	23(1)
N(1)	1010(2)	583(2)	-14(2)	45(1)
N(2)	243(2)	-156(2)	782(1)	46(1)
N(3)	522(2)	-1111(2)	-167(1)	38(1)
N(4)	791(2)	3288(2)	2236(1)	40(1)
N(5)	865(2)	1685(2)	2506(1)	40(1)
N(6)	281(2)	2745(2)	3288(1)	32(1)
N(7)	1070(2)	4708(2)	248(1)	46(1)
N(8)	-107(2)	5519(2)	720(1)	48(1)
N(9)	394(2)	6122(2)	-283(1)	28(1)
N(10)	-2261(2)	1201(2)	1261(1)	43(1)
N(11)	-2025(2)	3771(2)	1423(1)	44(1)
N(12)	-2424(2)	2678(2)	-161(2)	55(1)
C(1)	1402(3)	387(3)	472(2)	57(1)
C(2)	856(3)	401(3)	905(2)	56(1)
C(3)	-394(3)	-111(3)	1132(2)	54(1)
C(4)	-1008(3)	-656(3)	986(2)	61(1)
C(5)	-1451(3)	-455(3)	486(2)	56(1)
C(6)	1521(3)	2912(4)	2333(2)	56(1)
C(7)	1468(3)	2060(4)	2197(2)	57(1)
C(8)	652(3)	886(3)	2334(2)	58(2)
C(9)	722(3)	4114(3)	2425(2)	64(2)
C(10)	-46(4)	4466(3)	2336(2)	64(2)
C(11)	1224(3)	5194(3)	697(2)	61(2)
C(12)	537(3)	5233(3)	1027(2)	55(1)
C(13)	-810(3)	5409(3)	974(2)	58(2)
C(14)	-1462(3)	5709(3)	628(2)	64(2)

C(15)	-1657(3)	5265(3)	143(2)	58(1)
C(16)	-1914(2)	1678(2)	1061(1)	6(1)
C(17)	-1776(2)	3293(2)	1161(1)	7(1)
C(18)	-612(2)	2336(2)	1332(1)	26(1)
C(19)	-795(2)	1647(2)	362(1)	23(1)
C(20)	-2003(2)	2613(2)	177(2)	30(1)
C(21)	-692(2)	3338(2)	449(1)	22(1)
O(1)	-2333(2)	5162(2)	1977(1)	67(1)
O(2)	-2417(3)	-83(2)	1974(2)	80(1)
O(3)	-3993(2)	2613(2)	123(2)	73(1)
O(4)	-3855(2)	1727(2)	1065(1)	62(1)
O(5)	-63(3)	7351(2)	774(2)	101(2)
O(6)	-1191(4)	6274(3)	2315(3)	97(2)
O(7)	1757(4)	6453(3)	1857(3)	107(2)
O(8)	1515(5)	-1171(3)	1609(2)	160(3)
O(9)	-1436(5)	2474(4)	-1040(3)	73(2)
O(10)	-1139(8)	7508(5)	1644(4)	112(4)
O(11)	2500	7488(7)	2500	137(8)
O(12)	-2390(9)	2561(6)	-1240(4)	129(5)
O(13)	-1153(6)	-1214(5)	2286(4)	104(3)
O(14)	-373(6)	-1699(6)	2635(6)	128(4)
O(15)	-338(10)	6641(8)	2660(8)	188(7)
O(16)	-1645(11)	6547(8)	1976(7)	77(5)
O(17)	-1631(14)	7564(11)	1173(9)	108(7)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for 5.

Fe(1)-C(20)	1.934(4)
Fe(1)-C(18)	1.937(4)
Fe(1)-C(17)	1.945(4)
Fe(1)-C(19)	1.945(4)
Fe(1)-C(16)	1.946(4)
Fe(1)-C(21)	1.954(4)
Ni(1)-N(1)#1	2.059(4)
Ni(1)-N(1)	2.059(4)
Ni(1)-N(2)	2.068(4)
Ni(1)-N(2)#1	2.068(4)
Ni(1)-N(3)	2.134(3)
Ni(1)-N(3)#1	2.134(3)
Ni(2)-N(4)#2	2.066(3)
Ni(2)-N(4)	2.066(3)
Ni(2)-N(5)#2	2.069(3)
Ni(2)-N(5)	2.069(3)
Ni(2)-N(6)	2.123(3)
Ni(2)-N(6)#2	2.123(3)
Ni(3)-N(8)#3	2.061(4)
Ni(3)-N(8)	2.061(4)
Ni(3)-N(7)	2.070(4)
Ni(3)-N(7)#3	2.070(4)
Ni(3)-N(9)#3	2.144(3)
Ni(3)-N(9)	2.144(3)
N(1)-C(1)	1.462(6)
N(1)-C(5)#1	1.481(6)
N(2)-C(3)	1.472(6)
N(2)-C(2)	1.473(6)
N(3)-C(19)#1	1.146(5)
N(4)-C(6)	1.471(6)
N(4)-C(9)	1.475(6)
N(5)-C(8)	1.462(6)
N(5)-C(7)	1.495(6)
N(6)-C(18)#2	1.144(4)
N(7)-C(11)	1.437(6)
N(7)-C(15)#3	1.474(6)
N(8)-C(13)	1.445(6)

N(8)-C(12)	1.468(6)
N(9)-C(21)#3	1.141(4)
N(10)-C(16)	1.142(5)
N(11)-C(17)	1.145(5)
N(12)-C(20)	1.148(5)
C(1)-C(2)	1.500(7)
C(3)-C(4)	1.475(7)
C(4)-C(5)	1.537(7)
C(5)-N(1)#1	1.481(6)
C(6)-C(7)	1.477(8)
C(8)-C(10)#2	1.514(8)
C(9)-C(10)	1.514(8)
C(10)-C(8)#2	1.514(8)
C(11)-C(12)	1.514(8)
C(13)-C(14)	1.540(8)
C(14)-C(15)	1.489(7)
C(15)-N(7)#3	1.474(6)
C(18)-N(6)#2	1.144(4)
C(19)-N(3)#1	1.146(5)
C(21)-N(9)#3	1.141(4)
O(6)-O(16)	1.27(2)
O(9)-O(12)	1.78(2)
O(10)-O(17)	1.49(2)
O(12)-O(17)#4	1.77(3)
O(14)-O(15)#2	1.50(2)
O(15)-O(14)#2	1.50(2)
O(17)-O(12)#5	1.77(3)
C(20)-Fe(1)-C(18)	177.5(2)
C(20)-Fe(1)-C(17)	92.5(2)
C(18)-Fe(1)-C(17)	86.7(2)
C(20)-Fe(1)-C(19)	89.9(2)
C(18)-Fe(1)-C(19)	90.9(2)
C(17)-Fe(1)-C(19)	177.07(14)
C(20)-Fe(1)-C(16)	91.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(16)	86.7(2)
C(17)-Fe(1)-C(16)	89.4(2)
C(19)-Fe(1)-C(16)	88.9(2)
C(20)-Fe(1)-C(21)	89.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(21)	93.30(14)
C(17)-Fe(1)-C(21)	87.7(2)
C(19)-Fe(1)-C(21)	94.07(14)
C(16)-Fe(1)-C(21)	177.0(2)
N(1)#1-Ni(1)-N(1)	180.0
N(1)#1-Ni(1)-N(2)	95.2(2)
N(1)-Ni(1)-N(2)	84.8(2)
N(1)#1-Ni(1)-N(2)#1	84.8(2)
N(1)-Ni(1)-N(2)#1	95.2(2)
N(2)-Ni(1)-N(2)#1	180.0
N(1)#1-Ni(1)-N(3)	88.73(14)
N(1)-Ni(1)-N(3)	91.27(14)
N(2)-Ni(1)-N(3)	90.07(14)
N(2)#1-Ni(1)-N(3)	89.93(14)
N(1)#1-Ni(1)-N(3)#1	91.27(14)
N(1)-Ni(1)-N(3)#1	88.73(14)
N(2)-Ni(1)-N(3)#1	89.93(14)
N(2)#1-Ni(1)-N(3)#1	90.07(14)
N(3)-Ni(1)-N(3)#1	180.0
N(4)#2-Ni(2)-N(4)	180.0
N(4)#2-Ni(2)-N(5)#2	84.6(2)
N(4)-Ni(2)-N(5)#2	95.4(2)
N(4)#2-Ni(2)-N(5)	95.4(2)
N(4)-Ni(2)-N(5)	84.6(2)
N(5)#2-Ni(2)-N(5)	180.0

N(4)#2-Ni(2)-N(6)	87.72(13)
N(4)-Ni(2)-N(6)	92.28(13)
N(5)#2-Ni(2)-N(6)	92.43(13)
N(5)-Ni(2)-N(6)	87.57(13)
N(4)#2-Ni(2)-N(6)#2	92.28(13)
N(4)-Ni(2)-N(6)#2	87.72(13)
N(5)#2-Ni(2)-N(6)#2	87.57(13)
N(5)-Ni(2)-N(6)#2	92.43(13)
N(6)-Ni(2)-N(6)#2	180.0
N(8)#3-Ni(3)-N(8)	180.0
N(8)#3-Ni(3)-N(7)	94.3(2)
N(8)-Ni(3)-N(7)	85.7(2)
N(8)#3-Ni(3)-N(7)#3	85.7(2)
N(8)-Ni(3)-N(7)#3	94.3(2)
N(7)-Ni(3)-N(7)#3	180.0
N(8)#3-Ni(3)-N(9)#3	88.43(13)
N(8)-Ni(3)-N(9)#3	91.57(13)
N(7)-Ni(3)-N(9)#3	89.84(13)
N(7)#3-Ni(3)-N(9)#3	90.16(13)
N(8)#3-Ni(3)-N(9)	91.57(13)
N(8)-Ni(3)-N(9)	88.43(13)
N(7)-Ni(3)-N(9)	90.16(13)
N(7)#3-Ni(3)-N(9)	89.84(13)
N(9)#3-Ni(3)-N(9)	180.0
C(1)-N(1)-C(5)#1	114.5(4)
C(1)-N(1)-Ni(1)	106.7(3)
C(5)#1-N(1)-Ni(1)	115.6(3)
C(3)-N(2)-C(2)	114.9(4)
C(3)-N(2)-Ni(1)	116.1(3)
C(2)-N(2)-Ni(1)	105.8(3)
C(19)#1-N(3)-Ni(1)	165.4(3)
C(6)-N(4)-C(9)	115.3(4)
C(6)-N(4)-Ni(2)	106.5(3)
C(9)-N(4)-Ni(2)	115.5(3)
C(8)-N(5)-C(7)	114.3(4)
C(8)-N(5)-Ni(2)	114.4(3)
C(7)-N(5)-Ni(2)	105.6(3)
C(18)#2-N(6)-Ni(2)	154.9(3)
C(11)-N(7)-C(15)#3	113.9(4)
C(11)-N(7)-Ni(3)	106.0(3)
C(15)#3-N(7)-Ni(3)	116.9(3)
C(13)-N(8)-C(12)	113.5(4)
C(13)-N(8)-Ni(3)	116.9(3)
C(12)-N(8)-Ni(3)	105.1(3)
C(21)#3-N(9)-Ni(3)	170.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	108.9(4)
N(2)-C(2)-C(1)	109.0(4)
N(2)-C(3)-C(4)	113.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)	116.6(4)
N(1)#1-C(5)-C(4)	112.3(4)
N(4)-C(6)-C(7)	108.8(4)
C(6)-C(7)-N(5)	109.0(4)
N(5)-C(8)-C(10)#2	111.9(4)
N(4)-C(9)-C(10)	113.5(4)
C(9)-C(10)-C(8)#2	115.1(4)
N(7)-C(11)-C(12)	109.4(4)
N(8)-C(12)-C(11)	110.6(4)
N(8)-C(13)-C(14)	110.8(4)
C(15)-C(14)-C(13)	119.0(4)
N(7)#3-C(15)-C(14)	113.5(4)
N(10)-C(16)-Fe(1)	177.4(3)
N(11)-C(17)-Fe(1)	176.0(4)
N(6)#2-C(18)-Fe(1)	172.3(3)
N(3)#1-C(19)-Fe(1)	174.4(3)

Apéndice C

N(12)-C(20)-Fe(1)	179.1(3)
N(9)#3-C(21)-Fe(1)	174.0(3)
O(17)#4-O(12)-O(9)	157.1(10)
O(10)-O(17)-O(12)#5	120(2)

Symmetry transformations:

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

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 5.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	19(1)	15(1)	17(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Ni(1)	27(1)	26(1)	46(1)	-16(1)	-3(1)	8(1)
Ni(2)	21(1)	30(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Ni(3)	24(1)	21(1)	24(1)	6(1)	3(1)	-3(1)
N(1)	34(2)	38(2)	64(2)	-22(2)	3(2)	4(2)
N(2)	47(3)	42(2)	49(2)	-9(2)	4(2)	18(2)
N(3)	34(2)	30(2)	49(2)	-14(2)	-2(2)	8(2)
N(4)	36(2)	55(2)	29(2)	4(2)	1(2)	-16(2)
N(5)	44(2)	54(2)	23(2)	-1(2)	-2(2)	15(2)
N(6)	37(2)	39(2)	20(2)	-1(1)	-5(1)	-2(2)
N(7)	39(2)	43(2)	56(2)	20(2)	-4(2)	-4(2)
N(8)	67(3)	32(2)	45(2)	1(2)	15(2)	-10(2)
N(9)	29(2)	25(2)	32(2)	7(1)	5(1)	-2(1)
N(10)	47(2)	39(2)	45(2)	3(2)	11(2)	-17(2)
N(11)	55(3)	36(2)	43(2)	-10(2)	20(2)	3(2)
N(12)	48(3)	67(3)	49(2)	2(2)	-21(2)	7(2)
C(1)	34(3)	64(3)	73(3)	-30(3)	-7(2)	5(2)
C(2)	41(3)	72(3)	55(3)	-26(3)	-17(2)	14(3)
C(3)	64(4)	48(3)	50(3)	-6(2)	4(2)	16(3)
C(4)	70(4)	48(3)	65(3)	-4(2)	26(3)	13(3)
C(5)	39(3)	42(3)	86(4)	-25(2)	24(3)	-5(2)
C(6)	33(3)	99(4)	38(2)	4(3)	3(2)	-18(3)
C(7)	35(3)	101(4)	34(2)	1(3)	1(2)	19(3)
C(8)	90(4)	53(3)	32(2)	-4(2)	-5(2)	27(3)
C(9)	93(5)	55(3)	45(3)	-1(2)	1(3)	-40(3)
C(10)	97(5)	41(3)	52(3)	7(2)	-4(3)	1(3)
C(11)	67(4)	64(3)	52(3)	20(2)	-24(3)	-13(3)
C(12)	58(4)	72(3)	32(2)	8(2)	-9(2)	-15(3)
C(13)	86(4)	42(3)	48(3)	-3(2)	33(3)	-8(3)
C(14)	57(4)	58(3)	77(4)	18(3)	36(3)	6(3)
C(15)	31(3)	53(3)	91(4)	4(3)	21(3)	-6(2)
C(16)	25(2)	28(2)	26(2)	-3(2)	3(2)	-3(2)
C(17)	30(2)	23(2)	27(2)	-1(2)	7(2)	-2(2)
C(18)	29(2)	26(2)	22(2)	1(1)	0(2)	-3(1)
C(19)	23(2)	20(2)	26(2)	-1(1)	1(2)	0(2)
C(20)	26(2)	28(2)	35(2)	-4(2)	2(2)	5(2)
C(21)	23(2)	24(2)	20(2)	0(1)	3(1)	2(2)
O(1)	120(4)	32(2)	50(2)	-6(1)	29(2)	2(2)
O(2)	125(4)	52(2)	63(2)	5(2)	29(2)	-9(2)
O(3)	51(2)	52(2)	116(3)	17(2)	10(2)	5(2)
O(4)	46(2)	79(2)	60(2)	-22(2)	1(2)	6(2)
O(5)	150(5)	53(3)	98(3)	-8(2)	-4(3)	12(3)
O(6)	126(6)	71(4)	95(5)	-3(3)	40(4)	-16(4)
O(7)	162(7)	51(3)	107(5)	-20(3)	-33(4)	25(4)
O(8)	249(9)	97(4)	135(5)	-30(3)	57(5)	-79(5)
O(9)	85(6)	77(5)	56(4)	-15(4)	-4(4)	-12(5)
O(10)	203(13)	64(5)	71(6)	5(4)	20(7)	-20(6)
O(11)	191(19)	56(7)	158(15)	0	-110(14)	0
O(12)	215(16)	96(8)	77(7)	-6(5)	40(8)	-1(8)
O(13)	102(8)	60(5)	150(9)	9(5)	41(7)	18(5)
O(14)	66(7)	98(8)	222(14)	-32(8)	25(8)	-8(6)
O(15)	177(16)	84(8)	300(2)	-7(11)	-7(15)	48(9)

O(16)	121(16)	30(7)	79(11)	-3(7)	-13(10)	-2(8)
O(17)	113(18)	115(16)	96(15)	15(11)	-12(13)	-20(13)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **5**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	906	1113	-2	54
H(2)	434	-655	816	55
H(4)	727	3311	1885	48
H(5)	1038	1644	2839	49
H(7)	1052	4196	363	55
H(8)	-45	6052	676	58
H(1A)	1796	772	540	69
H(1B)	1627	-137	447	69
H(2A)	1103	244	1228	68
H(2B)	661	935	948	68
H(3A)	-583	431	1132	65
H(3B)	-223	-236	1482	65
H(4A)	-1354	-674	1270	73
H(4B)	-802	-1187	948	73
H(5A)	-1896	-784	467	67
H(5B)	-1609	98	499	67
H(6A)	1666	2970	2696	68
H(6B)	1896	3169	2124	68
H(7A)	1940	1798	2272	68
H(7B)	1355	2002	1829	68
H(8A)	1086	542	2349	70
H(8B)	477	910	1975	70
H(9A)	1084	4444	2251	77
H(9B)	842	4125	2794	77
H(11A)	1363	5726	589	74
H(11B)	1637	4970	897	74
H(12A)	430	4708	1164	65
H(12B)	628	5589	1318	65
H(13A)	-804	5698	1300	70
H(13B)	-881	4848	1050	70
H(14A)	-1903	5724	839	76
H(14B)	-1352	6254	530	76
H(15A)	-1754	4713	231	70
H(15B)	-2113	5485	-6	70

Table 1. Crystal data and structure refinement for **6**.

Empirical formula	C22 H61 Fe N12 O11.50 Zn1.50
Formula weight	831.73
Temperature	223(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	A2/n
Unit cell dimensions	a=14.5474(11) Å $\alpha=90^\circ$ b=37.056(2) Å $\beta=93.938(10)^\circ$ c=14.7173(13) Å $\gamma=90^\circ$
Volume, Z	7914.8 Å ³ , 8
Density (calculated)	1.396 g/cm ³
Absorption coefficient	1.332 mm ⁻¹
F(000)	3520
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.11 to 25.93°
Limiting indices	-17<=h<=17, -45<=k<=44, -18<=l<=18
Reflections collected	31101
Independent reflections	7251 [R(int)=0.0470]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	7251 / 0 / 455
Goodness-of-fit on F ²	0.804
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1=0.0419, wR2=0.1067
R indices (all data)	R1=0.0829, wR2=0.1187
Largest diff. peak and hole	0.819 and -0.684 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **6**.

	x	y	z	U(eq)
Zn(1)	5199(1)	3329(1)	4920(1)	30(1)
N(1)	5577(4)	3744(1)	5823(5)	55(2)
N(2)	4501(4)	3737(1)	4151(4)	47(2)
N(3)	4452(4)	2929(1)	4175(5)	50(2)
N(4)	5523(4)	2910(1)	5837(4)	56(2)
N(5)	6371(2)	3313(1)	4189(2)	33(1)
C(1)	5076(5)	4073(2)	5490(8)	84(3)
C(2)	4988(5)	4069(2)	4470(8)	79(3)
C(3)	4489(5)	3680(2)	3160(6)	70(2)
C(4)	3974(3)	3339(3)	2886(3)	79(2)
C(5)	4460(5)	2988(2)	3172(6)	73(2)
C(6)	4888(5)	2589(2)	4488(8)	80(3)
C(7)	4975(5)	2593(2)	5514(8)	85(3)
C(8)	5468(7)	2985(3)	6820(7)	97(3)
C(9)	5975(5)	3323(4)	7103(4)	112(3)
C(10)	5496(7)	3668(3)	6807(7)	94(3)
Zn(2)	10000	5000	5000	38(1)
N(6)	9433(4)	5411(1)	4156(4)	39(1)
N(7)	10577(3)	5417(1)	5784(3)	37(1)
N(8)	8646(2)	5019(1)	5801(2)	32(1)
C(11)	9951(4)	5740(2)	4426(5)	57(2)
C(12)	10087(4)	5749(2)	5454(5)	57(2)
C(13)	10585(5)	5364(2)	6775(5)	52(2)
C(14)	11093(3)	5025(2)	7062(3)	61(2)
C(15)	9402(5)	5328(2)	3166(5)	54(2)
Fe(1)	7500	3309(1)	2500	23(1)
N(16)	7500	2475(2)	2500	55(2)
N(17)	5693(2)	3312(1)	1265(2)	37(1)
N(18)	7500	4142(2)	2500	42(1)

C(16)	7500	2792(2)	2500	35(2)
C(17)	6358(2)	3309(2)	1728(2)	28(1)
C(18)	7500	3830(2)	2500	30(2)
C(19)	8193(2)	3309(1)	1426(2)	27(1)
Fe(2)	7500	5024(1)	7500	22(1)
N(20)	9349(2)	5014(2)	8676(2)	40(1)
N(21)	7500	4192(2)	7500	53(2)
N(22)	7500	5859(1)	7500	57(2)
C(20)	8661(3)	5019(2)	8240(2)	31(1)
C(21)	7500	4502(2)	7500	34(2)
C(22)	7500	5548(2)	7500	34(2)
C(23)	6803(3)	5021(1)	8587(2)	28(1)
O(1)	11203(2)	4949(1)	9453(2)	40(1)
O(2)	12646(3)	5567(1)	5685(3)	48(1)
O(3)	3897(2)	3344(1)	335(2)	55(1)
O(4)	2357(3)	2802(1)	4379(3)	56(1)
O(5)	7585(3)	3916(1)	5679(3)	56(1)
O(6)	6472(2)	3270(1)	9433(2)	56(1)
O(7)	7372(3)	5652(1)	4119(3)	51(1)
O(8)	2392(3)	3884(1)	4387(3)	53(1)
O(9)	7517(3)	2656(1)	5881(3)	59(1)
O(10)	7500	6043(2)	2500	99(3)
O(11)	3568(4)	3342(2)	5696(4)	132(2)
O(12)	7500	2264(2)	7500	117(3)
C(30)	3688(6)	3355(4)	8331(5)	35(2)
C(31)	3274(6)	3336(2)	7504(6)	68(2)
O(31)	3274(6)	3336(2)	7504(6)	68(2)
C(32)	4438(10)	3317(4)	8735(7)	110(5)
O(32)	4438(10)	3317(4)	8735(7)	110(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for **6**.

Zn(1)-N(5)	2.078(3)
Zn(1)-N(1)	2.084(5)
Zn(1)-N(4)	2.089(5)
Zn(1)-N(3)	2.100(5)
Zn(1)-N(2)	2.107(5)
N(1)-C(1)	1.484(11)
N(1)-C(10)	1.488(12)
N(2)-C(3)	1.473(11)
N(2)-C(2)	1.478(10)
N(3)-C(6)	1.470(10)
N(3)-C(5)	1.493(11)
N(4)-C(7)	1.479(11)
N(4)-C(8)	1.481(12)
N(5)-C(19)#1	1.141(4)
C(1)-C(2)	1.497(9)
C(3)-C(4)	1.510(12)
C(4)-C(5)	1.524(12)
C(6)-C(7)	1.506(9)
C(8)-C(9)	1.498(14)
C(9)-C(10)	1.506(14)
Zn(2)-N(7)	2.071(4)
Zn(2)-N(7)#2	2.071(4)
Zn(2)-N(6)	2.098(5)
Zn(2)-N(6)#2	2.098(5)
Zn(2)-N(8)	2.365(3)
Zn(2)-N(8)#2	2.365(3)
N(6)-C(11)	1.471(8)
N(6)-C(15)	1.488(9)
N(7)-C(13)	1.471(9)
N(7)-C(12)	1.487(8)
N(8)-C(23)#3	1.149(4)
C(11)-C(12)	1.514(7)

C(13)-C(14)	1.502(10)
C(14)-C(15)#2	1.520(10)
C(15)-C(14)#2	1.520(10)
Fe(1)-C(16)	1.913(7)
Fe(1)-C(18)	1.931(8)
Fe(1)-C(19)#1	1.932(3)
Fe(1)-C(19)	1.932(3)
Fe(1)-C(17)#1	1.948(4)
Fe(1)-C(17)	1.948(4)
N(16)-C(16)	1.175(8)
N(17)-C(17)	1.144(4)
N(18)-C(18)	1.158(8)
C(19)-N(5)#1	1.141(4)
Fe(2)-C(21)	1.934(7)
Fe(2)-C(22)	1.939(7)
Fe(2)-C(20)#3	1.945(4)
Fe(2)-C(20)	1.945(4)
Fe(2)-C(23)	1.952(3)
Fe(2)-C(23)#3	1.952(3)
N(20)-C(20)	1.152(5)
N(21)-C(21)	1.151(8)
N(22)-C(22)	1.152(8)
C(23)-N(8)#3	1.149(4)
C(30)-C(32)	1.22(2)
C(30)-C(31)	1.323(11)
N(5)-Zn(1)-N(1)	99.3(2)
N(5)-Zn(1)-N(4)	99.0(2)
N(1)-Zn(1)-N(4)	95.7(2)
N(5)-Zn(1)-N(3)	97.1(2)
N(1)-Zn(1)-N(3)	163.45(14)
N(4)-Zn(1)-N(3)	84.2(2)
N(5)-Zn(1)-N(2)	97.2(2)
N(1)-Zn(1)-N(2)	84.7(2)
N(4)-Zn(1)-N(2)	163.55(14)
N(3)-Zn(1)-N(2)	90.74(14)
C(1)-N(1)-C(10)	114.1(7)
C(1)-N(1)-Zn(1)	107.0(6)
C(10)-N(1)-Zn(1)	116.4(5)
C(3)-N(2)-C(2)	114.0(7)
C(3)-N(2)-Zn(1)	113.7(4)
C(2)-N(2)-Zn(1)	102.9(5)
C(6)-N(3)-C(5)	113.8(7)
C(6)-N(3)-Zn(1)	104.1(5)
C(5)-N(3)-Zn(1)	111.9(4)
C(7)-N(4)-C(8)	113.5(7)
C(7)-N(4)-Zn(1)	106.8(6)
C(8)-N(4)-Zn(1)	117.9(5)
C(19)#1-N(5)-Zn(1)	158.7(3)
N(1)-C(1)-C(2)	109.2(7)
N(2)-C(2)-C(1)	109.4(7)
N(2)-C(3)-C(4)	110.9(6)
C(3)-C(4)-C(5)	115.3(4)
N(3)-C(5)-C(4)	111.3(6)
N(3)-C(6)-C(7)	108.1(7)
N(4)-C(7)-C(6)	109.7(7)
N(4)-C(8)-C(9)	111.7(7)
C(8)-C(9)-C(10)	114.9(5)
N(1)-C(10)-C(9)	112.1(7)
N(7)-Zn(2)-N(7)#2	180.000(1)
N(7)-Zn(2)-N(6)	85.20(14)
N(7)#2-Zn(2)-N(6)	94.80(14)
N(7)-Zn(2)-N(6)#2	94.80(14)
N(7)#2-Zn(2)-N(6)#2	85.20(14)

N(6)-Zn(2)-N(6)#2	180.000(1)
N(7)-Zn(2)-N(8)	91.1(2)
N(7)#2-Zn(2)-N(8)	88.9(2)
N(6)-Zn(2)-N(8)	88.1(2)
N(6)#2-Zn(2)-N(8)	91.9(2)
N(7)-Zn(2)-N(8)#2	88.9(2)
N(7)#2-Zn(2)-N(8)#2	91.1(2)
N(6)-Zn(2)-N(8)#2	91.9(2)
N(6)#2-Zn(2)-N(8)#2	88.1(2)
N(8)-Zn(2)-N(8)#2	180.0
C(11)-N(6)-C(15)	114.6(5)
C(11)-N(6)-Zn(2)	105.6(4)
C(15)-N(6)-Zn(2)	114.4(4)
C(13)-N(7)-C(12)	113.9(5)
C(13)-N(7)-Zn(2)	115.4(4)
C(12)-N(7)-Zn(2)	105.6(4)
C(23)#3-N(8)-Zn(2)	158.3(3)
N(6)-C(11)-C(12)	108.6(6)
N(7)-C(12)-C(11)	109.5(6)
N(7)-C(13)-C(14)	111.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)#2	116.1(4)
N(6)-C(15)-C(14)#2	112.1(5)
C(16)-Fe(1)-C(18)	180.000(1)
C(16)-Fe(1)-C(19)#1	90.01(13)
C(18)-Fe(1)-C(19)#1	89.99(13)
C(16)-Fe(1)-C(19)	90.01(13)
C(18)-Fe(1)-C(19)	89.99(13)
C(19)#1-Fe(1)-C(19)	180.0(3)
C(16)-Fe(1)-C(17)#1	90.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(17)#1	90.0(2)
C(19)#1-Fe(1)-C(17)#1	89.74(14)
C(19)-Fe(1)-C(17)#1	90.26(14)
C(16)-Fe(1)-C(17)	90.0(2)
C(18)-Fe(1)-C(17)	90.0(2)
C(19)#1-Fe(1)-C(17)	90.26(14)
C(19)-Fe(1)-C(17)	89.74(14)
C(17)#1-Fe(1)-C(17)	180.0(4)
N(16)-C(16)-Fe(1)	180.0
N(17)-C(17)-Fe(1)	178.9(3)
N(18)-C(18)-Fe(1)	180.0
N(5)#1-C(19)-Fe(1)	177.6(3)
C(21)-Fe(2)-C(22)	180.000(1)
C(21)-Fe(2)-C(20)#3	89.5(2)
C(22)-Fe(2)-C(20)#3	90.5(2)
C(21)-Fe(2)-C(20)	89.5(2)
C(22)-Fe(2)-C(20)	90.5(2)
C(20)#3-Fe(2)-C(20)	178.9(4)
C(21)-Fe(2)-C(23)	89.60(11)
C(22)-Fe(2)-C(23)	90.40(11)
C(20)#3-Fe(2)-C(23)	88.79(14)
C(20)-Fe(2)-C(23)	91.21(14)
C(21)-Fe(2)-C(23)#3	89.60(11)
C(22)-Fe(2)-C(23)#3	90.40(11)
C(20)#3-Fe(2)-C(23)#3	91.21(14)
C(20)-Fe(2)-C(23)#3	88.79(14)
C(23)-Fe(2)-C(23)#3	179.2(2)
N(20)-C(20)-Fe(2)	179.5(5)
N(21)-C(21)-Fe(2)	180.000(1)
N(22)-C(22)-Fe(2)	180.0
N(8)#3-C(23)-Fe(2)	176.6(3)
C(32)-C(30)-C(31)	141.3(9)

Symmetry transformations:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 6.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zn(1)	31(1)	27(1)	33(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
N(1)	33(3)	62(4)	70(4)	-33(3)	12(3)	-11(2)
N(2)	31(3)	41(3)	70(4)	16(3)	9(3)	8(2)
N(3)	32(3)	44(3)	74(4)	-20(3)	10(3)	-7(2)
N(4)	35(3)	64(4)	69(4)	33(3)	14(3)	6(2)
N(5)	26(2)	40(2)	33(2)	1(2)	9(1)	-2(2)
C(1)	45(5)	49(5)	160(9)	-49(5)	14(5)	0(3)
C(2)	57(5)	27(4)	153(9)	19(4)	15(4)	8(3)
C(3)	33(4)	110(6)	66(5)	43(4)	6(3)	14(3)
C(4)	31(3)	161(6)	44(2)	7(6)	-8(2)	4(5)
C(5)	39(4)	115(6)	64(5)	-48(4)	8(3)	-20(4)
C(6)	50(5)	31(4)	161(9)	-20(4)	12(5)	-4(3)
C(7)	60(5)	47(4)	150(9)	46(5)	21(5)	-2(3)
C(8)	63(6)	165(9)	64(6)	63(6)	13(4)	12(5)
C(9)	69(4)	227(10)	39(3)	12(7)	-13(3)	-4(8)
C(10)	65(6)	162(9)	56(5)	-59(5)	16(4)	-32(5)
Zn(2)	61(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	-7(1)	-2(1)
N(6)	28(3)	46(3)	44(3)	12(2)	11(2)	6(2)
N(7)	26(3)	47(3)	40(3)	-18(2)	10(2)	-6(2)
N(8)	31(2)	38(2)	29(2)	-3(2)	12(1)	-3(2)
C(11)	44(4)	34(3)	93(5)	18(3)	18(3)	2(2)
C(12)	52(4)	31(3)	91(5)	-20(3)	20(3)	-5(3)
C(13)	33(4)	84(4)	42(4)	-26(3)	9(2)	-17(3)
C(14)	38(3)	121(5)	24(2)	-2(4)	0(2)	-12(4)
C(15)	45(4)	84(4)	35(3)	29(3)	11(3)	14(3)
Fe(1)	19(1)	23(1)	26(1)	0	6(1)	0
N(16)	41(4)	32(3)	92(5)	0	8(3)	0
N(17)	27(2)	42(2)	41(2)	-3(2)	-1(1)	1(2)
N(18)	44(4)	28(3)	52(3)	0	-1(3)	0
C(16)	25(4)	29(3)	50(4)	0	7(3)	0
C(17)	23(2)	28(2)	34(2)	-3(2)	8(1)	0(2)
C(18)	15(3)	45(4)	30(3)	0	5(2)	0
C(19)	22(2)	25(2)	34(2)	-1(2)	4(1)	-2(2)
Fe(2)	19(1)	25(1)	22(1)	0	5(1)	0
N(20)	31(2)	54(2)	34(2)	-4(2)	1(2)	-2(2)
N(21)	77(5)	31(3)	52(3)	0	6(3)	0
N(22)	51(4)	26(3)	94(5)	0	13(3)	0
C(20)	38(3)	30(2)	27(2)	-2(2)	12(2)	-1(2)
C(21)	43(4)	31(4)	27(3)	0	3(3)	0
C(22)	23(4)	39(4)	42(4)	0	11(3)	0
C(23)	27(2)	28(2)	29(2)	1(2)	2(2)	1(2)
O(1)	30(2)	55(2)	36(1)	1(1)	4(1)	0(1)
O(2)	40(2)	55(2)	50(2)	-7(2)	9(2)	0(2)
O(3)	39(2)	50(2)	75(2)	-2(2)	-5(1)	2(2)
O(4)	43(2)	64(2)	61(3)	5(2)	7(2)	1(2)
O(5)	57(2)	61(2)	52(2)	-13(2)	9(2)	-3(2)
O(6)	57(2)	68(3)	42(2)	3(1)	6(1)	-1(2)
O(7)	44(2)	53(2)	58(2)	-1(2)	14(2)	-2(2)
O(8)	41(2)	56(2)	62(3)	-7(2)	6(2)	-4(2)
O(9)	60(3)	60(2)	57(2)	2(2)	15(2)	5(2)
O(10)	179(8)	60(4)	62(4)	0	31(4)	0
O(11)	119(5)	156(5)	119(4)	-6(5)	-6(3)	-8(5)
O(12)	237(10)	49(4)	71(5)	0	43(5)	0
C(30)	43(5)	39(4)	22(3)	4(5)	-4(3)	4(6)
C(31)	72(6)	46(4)	91(6)	0(5)	32(5)	8(5)
O(31)	72(6)	46(4)	91(6)	0(5)	32(5)	8(5)
C(32)	219(15)	49(6)	71(6)	2(7)	90(8)	-3(9)
O(32)	219(15)	49(6)	71(6)	2(7)	90(8)	-3(9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **6**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6191	3788	5757	66
H(2)	3903	3748	4316	56
H(3)	3852	2932	4335	59
H(4)	6128	2852	5763	67
H(1A)	5413	4289	5706	101
H(1B)	4463	4079	5726	101
H(2A)	4644	4281	4244	95
H(2B)	5601	4076	4234	95
H(3A)	5123	3663	2977	84
H(3B)	4193	3886	2844	84
H(4A)	3859	3338	2222	95
H(4B)	3374	3344	3150	95
H(5A)	4153	2786	2850	87
H(5B)	5099	2997	3001	87
H(6A)	5498	2566	4250	97
H(6B)	4511	2384	4270	97
H(7A)	4361	2604	5748	102
H(7B)	5276	2371	5741	102
H(8A)	5731	2781	7174	116
H(8B)	4821	3008	6954	116
H(9A)	6582	3318	6852	135
H(9B)	6075	3324	7768	135
H(10A)	4843	3651	6926	112
H(10B)	5765	3869	7169	112
H(6)	8835	5445	4306	47
H(7)	11180	5439	5642	44
H(11A)	9609	5954	4205	68
H(11B)	10550	5739	4159	68
H(12A)	10448	5962	5646	69
H(12B)	9488	5764	5718	69
H(13A)	9950	5349	6955	63
H(13B)	10881	5571	7087	63
H(14A)	11234	5035	7722	73
H(14B)	11682	5023	6775	73
H(15A)	10033	5313	2973	65
H(15B)	9088	5524	2825	65

APENDICE D

Materiales y métodos.

Los reactivos utilizados para la síntesis de los ligandos y complejos, así como los necesarios para su caracterización, fueron adquiridos a la casa de Sigma- Aldrich Química S.A.

Se ha utilizado el material habitual en este tipo de trabajo, disponible en los Laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada .

Las determinaciones cuantitativas del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se efectuaron en un equipo Fisons-Carlo Erba modelo EA 1108 CHNS del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada¹.

Los espectros de absorción en la zona infrarroja entre 4000 y 200 cm^{-1} se registraron en un equipo Perkin-Elmer mod. 983 G del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, usando como medio dispersante KBr.

Los espectros de resonancia de espín electrónico de las muestras sólidas y en disolución se realizaron en un equipo Bruker ESP 300E en banda X(9.4 GHz), equipado con un criostato de flujo de helio continuo Oxford CF 935 para poder realizar medidas a temperatura variable hasta la temperatura de helio líquido (4 K), perteneciente al Servicio de Magnetoquímica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona², y en Toulouse (Francia)² utilizando un equipo Bruker mod. ER-200 en bandas (9.4-9.5 GHz) perteneciendo al Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS.

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura se realizaron en un equipo Manics DSM8 en el centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y un magnetómetro modelo MPMS Quantum Design equipado con SQUID (superconducting Quantum Interference Device) en el Laboratoire de Chimie de Coordination del CNRS (Toulouse, Francia). Los datos de susceptibilidad magnética fueron corregidos con las constantes diamagnéticas de los ligandos, estimadas mediante las constantes de Pascal, y con el paramagnetismo independiente de la temperatura (1).

Las medidas de magnetización frente al campo aplicado y las medidas de susceptibilidad magnética entre 300 y 2 K trabajando a un campo fijo, han sido realizadas mediante un susceptómetro Quantum Design MPMS SQUID de la Facultad de Químicas Universidad de Valencia (Valencia-España)

-
- ¹ Agradecemos a Alfredo Molina su amabilidad para llevar a cabo los análisis elementales de los compuestos.
- ² Agradecemos a la Doctora Núria Clos (SERVEI DE MAGNETOQUÍMICA- UNIVERSITAT DE BARCELONA) y el Doctor Alain Marie (Ingeniero del CNRS en el LCC de Toulouse-Francia) por sus disponibilidades para realizar las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura y de resonancia de espín electrónico .
- ³ Agradecemos a los profesores Raikko Kivekäs (Department of Chemistry, University of Helsinki-Finland) y H. Soeckli-Evans (Université de Neuchâtel-Switzerland) para llevar a cabo las medidas de difracción de rayos-X.