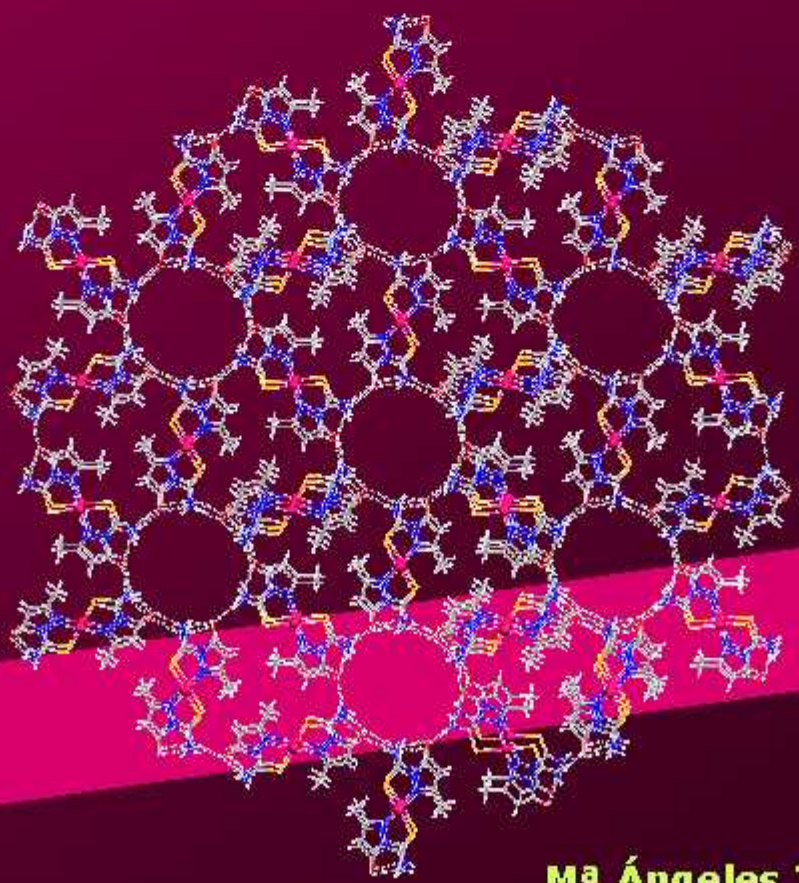
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica

Estudio de la interacción de tiosemicarbazidas N^1,N^3-sustituidas y tiosemicarbazonas derivadas de α- y β-cetoésteres y β-cetoamidas con Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ph_2Pb(IV), Pd(II) y Pt(II)



Mª Ángeles Touceda Varela

2005

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

"Estudio de la interacción de tiosemicarbazidas N^1,N^3-sustituidas y tiosemicarbazonas derivadas de α- y β-cetoésteres y β-cetoamidas con Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ph_2Pb(IV), Pd(II) y Pt(II)"

Mª Ángeles Touceda Varela

Santiago de Compostela, Octubre 2005

Memoria presentada por la graduada Mª Ángeles Touceda Varela para la obtención del Grado de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela

Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Farmacia
Campus universitario sur
15782 Santiago de Compostela

JOSÉ SERGIO CASAS FERNÁNDEZ Y Mª SOLEDAD GARCÍA TASENDE PROFESORES TITULARES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo de investigación titulado: *"Estudio de la interacción de tiosemicarbazidas N^1,N^3-sustituidas y tiosemicarbazonas derivadas de α- y β-cetoésteres y β-cetoamidas con Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ph_2Pb(IV), Pd(II) y Pt(II)"* fue realizado bajo su dirección en el laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela por la Graduada en Química Dª. Mª Ángeles Touceda Varela, y autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del Grado de Doctor en Química por parte de la interesada.

Santiago de Compostela, 4 de Octubre de 2005

José Sergio Casas Fernández Mª Soledad García Tasende

La ciencia que se aparta de la justicia, más que ciencia debe llamarse astucia.

Las ciencias y las letras son el alimento para la juventud y el recreo de la vejez; ellas nos dan esplendor en la prosperidad y son un recurso y un consuelo en la desgracia.

Ninguna invención es perfecta al nacer.

Cicerón

De no hablar sino cuando fuera preciso, raramente despegaríamos los labios.

Vela por tus pensamientos cuando estés solo y por tus palabras cuando estés con los demás.

Epicteto

A mis padres

Pág.

I.-INTRODUCCIÓN

I.1.- PIRAZOLONAS: INTERÉS Y APLICACIONES…… 11

I.2.- LAS 5-PIRAZOLONAS COMO LIGANDOS EN COMPLEJOS METÁLICOS..…… 12

I.2.1.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural I…… 15

I.2.2.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural II..…… 17

I.2.3.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural III.…… 23

I.2.4.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural IV.…… 28

I.2.5.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural V...…… 34

I.2.6.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural VI.…… 37

I.2.7.- Complejos de pirazolonas con el fragmento estructural VII…… 40

I.2.8.- Complejos de otras 5-pirazolonas…… 42

I.3.- PROCESOS DE CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS…..…… 43

I.3.1.- Ciclaciones a y b…… 44

I.3.2.- Ciclaciones c…..…… 59

I.3.3.- Ciclaciones d y e…… 63

I.3.4.- Ciclaciones f…..…… 66

I.4.- PROCESOS DE CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZIDAS…… 68

I.5.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO…… 69

BIBLIOGRAFÍA…… 71

APÉNDICE I (CD-ROM adjunto)

II.- MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO: GENERALIDADES

II.- MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO……..….. 103

II.- DISOLVENTES Y REACTIVOS

II.2.1.- Disolventes……..…….... 106

II.2.2.- Reactivos……..…….... 107

II.2.3.- Precursores metálicos……..…….... 108

BIBLIOGRAFÍA……..….... 109

Pág.

III.- LIGANDOS

III.A.- LIGANDOS PRIMARIOS

III.A.1.- SÍNTESIS

III.A.1.1.- Ligandos tiosemicarbazona…… **113**

III.A.1.2.- Ligandos tiosemicarbazida…… **122**

III.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.A.2.1.- Solubilidad…… **123**

III.A.2.2.- Difracción de rayos X…… **124**

III.A.2.3.- Espectrometría de masas (ESI)…… **145**

III.A.2.4.- Espectroscopia vibracional IR…… **149**

III.A.2.5.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H y ^{13}C…… **152**

III.B.- LIGANDOS SECUNDARIOS

III.B.1.- SÍNTESIS

III.B.1.1.- Ligandos pirazolona…… **160**

III.B.1.2.- Ligando α-cetoéster…… **162**

III.B.1.3.- Ligando triazol-tiona…… **163**

III.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.B.2.1.- Solubilidad…… **163**

III.B.2.2.- Difracción de rayos X…… **164**

III.B.2.3.- Espectrometría de masas (ESI)…… **170**

III.B.2.4.- Espectroscopia vibracional IR…… **173**

III.B.2.5.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H y ^{13}C…… **175**

BIBLIOGRAFÍA…… **180**

APÉNDICE III (CD-ROM adjunto)

IV.- INTERACCIÓN DE TIOSEMICARBAZONAS Y TIOSEMICARBAZIDAS CON Sn(II) Y Pb(II)

IV.1.- SÍNTESIS…… **183**

IV.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1.- Síntesis…… **194**

IV.2.2.- Solubilidad…… **195**

IV.2.3.- Difracción de rayos X…… **197**

IV.2.4.- Espectrometría de masas (ESI)…… **211**

Pág.

IV.2.5.- Espectroscopia vibracional IR……..…….…….. 218

IV.2.6.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H y ^{13}C……..……..……..… 221

BIBLIOGRAFÍA……...……... 229

APÉNDICE IV (CD-ROM adjunto)

V.- INTERACCIÓN DE TIOSEMICARBAZONAS Y TIOSEMICARBAZIDAS CON $R_nSn(IV)$ Y $Ph_2Pb(IV)$

V.A.- REACTIVIDAD FRENTE A $PbPh_2Cl_2$

V.A.1.- SÍNTESIS……..…… 233

V.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.A.2.1.- Síntesis…...…….……..…… 241

V.A.2.2.- Solubilidad…….……..…… 241

V.A.2.3.- Difracción de rayos X……..……..…… 243

V.A.2.4.- Espectrometría de masas (ESI)……...……..……..…….. 258

V.A.2.5.- Espectroscopia vibracional IR……...……...……..…….. 263

V.A.2.6.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{207}Pb……...……..……..…….. 264

V.B.- REACTIVIDAD FRENTE A $PbPh_2(OAc)_2$

V.B.1.- SÍNTESIS……..…… 272

V.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.B.2.1.- Síntesis…...…….……..…… 284

V.B.2.2.- Solubilidad…….……..…… 286

V.B.2.3.- Difracción de rayos X……..……..…… 288

V.B.2.4.- Espectrometría de masas (ESI)……...…….. 341

V.B.2.5.- Espectroscopia vibracional IR……...……..…….. 348

V.B.2.6.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{207}Pb……..……..……..…….. 352

BIBLIOGRAFÍA……...……..…… 368

APÉNDICE V (CD-ROM adjunto)

VI.- INTERACCIÓN DE TIOSEMICARBAZONAS Y TIOSEMICARBAZIDAS CON Pd(II) Y Pt(II)

VI.1.- SÍNTESIS……..……..…… 373

VI.1.1.- Reacciones con $Pd(OAc)_2$……..……...……... 373

VI.1.2.- Reacciones con K_2PdCl_4……..……..……..… 381

VI.1.3.- Reacciones con K_2PtCl_4……...…..…….… 387

Pág.

VI.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.2.1.- Síntesis….....……..……...……...…….... **391**

VI.2.2.- Solubilidad…….……...……...……. **391**

VI.2.3.- Difracción de rayos X……..……..…….. **393**

VI.2.4.- Espectrometría de masas (ESI)……..……..…… **414**

VI.2.5.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{195}Pt..……..…….. **419**

VI.3.- ESTUDIOS DE CITOTOXICIDAD

VI.3.1.- Líneas celulares y condiciones de cultivo……...……..….. **425**

VI.3.2.- Estudio de citotoxicidad de los compuestos…….…….... **426**

VI.3.3.- Análisis y expresión de los resultados…….....…… **427**

VI.3.4.- Resultados y discusión…….…..……. **428**

BIBLIOGRAFÍA……...……... **434**

APÉNDICE VI (CD-ROM adjunto)

VII.- INTERACCIÓN DE TIOSEMICARBAZONAS CON Zn(II) y Cd(II)

VII.1.- SÍNTESIS

VII.1.1.- Reacciones con $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$……...……. **439**

VII.1.2.- Reacciones con $Cd(OAc)_2 \cdot H_2O$……...……... **443**

VII.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.2.1.- Síntesis…....……..……..…… **446**

VII.2.2.- Solubilidad…….……..……..…… **447**

VII.2.3.- Difracción de rayos X……..……...… **448**

VII.2.4.- Espectroscopia vibracional IR……...……..……..... **468**

VII.2.5.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{113}Cd..……..…… **471**

VII.3.- ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ACTIVIDAD ANTIINFLAMATORIA

VII.3.1.- Ensayo del edema plantar inducido por carragenina…….……. **477**

VII.3.2.- Realización del ensayo……..……..... **478**

VII.3.3.- Resultados y discusión……..……..... **479**

BIBLIOGRAFÍA…….…… **480**

APÉNDICE VII (CD-ROM adjunto)

VIII.- CONCLUSIONES…….…… **485**

I INTRODUCCIÓN

I.1.- PIRAZOLONAS: INTERÉS Y APLICACIONES

I.2.- LAS 5-PIRAZOLONAS COMO LIGANDOS EN COMPLEJOS METÁLICOS

I.3.- PROCESOS DE CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS

I.4.- PROCESOS DE CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZIDAS

I.5.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICE I (CD-ROM)

I.1.- PIRAZOLONAS: INTERÉS Y APLICACIONES

Las pirazolonas forman un grupo de compuestos orgánicos ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones industriales (pigmentos en pinturas)[1], químicas (agente quelatante en la extracción de metales)[2-6], analíticas (determinaciones espectrofotométricas de elementos traza)[7] y farmacológicas[8].

En este último campo, desde la síntesis de la antipirina (2,3-dimetil-1-fenil-5-pirazolona) por Knorr[9,10] en 1883, se ha dedicado una gran atención a las propiedades analgésicas y antipiréticas de estos compuestos. El descubrimiento de este medicamento motivó una búsqueda exhaustiva de otras pirazolonas con el mismo tipo de acción pero más efectivas. Así, algo más tarde, se sintetizó la aminoantipirina (el análogo 4-amino de la antipirina)[11] que, junto con la anterior, se incorporó a la farmacopea como antipirético y, con posterioridad, como analgésico y antiinflamatorio, aunque su uso en humanos disminuyó sensiblemente después de que se comprobara su toxicidad para la médula ósea.

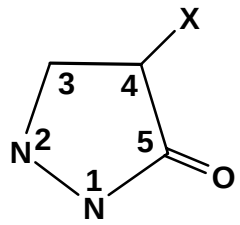
En esta misma línea, en 1949, H. Stenzl sintetizó la fenilbutazona[12] para el tratamiento de la artritis reumatoide. De nuevo, su elevada toxicidad para los humanos ha restringido su uso, en la actualidad, al campo veterinario.

A partir de estos primeros momentos históricos, la síntesis de pirazolonas se centró en encontrar nuevos medicamentos que fuesen menos tóxicos y con una mayor actividad antifúngica, anticancerígena y antibacteriana[13-23]. Sin embargo, su mayor atractivo en la actualidad reside fuera del campo de la farmacología. Específicamente se le dedica mucha atención a su aplicación como activadores electro y fotoluminiscentes[24,25] que en un futuro no muy lejano pudieran reemplazar a los cristales líquidos o los fluorescentes en vacío.

I.2.- LAS 5-PIRAZOLONAS COMO LIGANDOS EN COMPLEJOS METÁLICOS

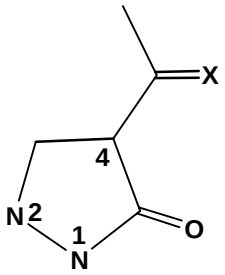
La información disponible en estos momentos sobre la química de coordinación de ligandos pirazolonas es casi inabarcable debido a la ingente investigación desarrollada por grupos muy diversos, preparando multitud de complejos y analizando la coordinación de estos ligandos por medio de muy diversas técnicas de identificación estructural. Por ello, la *revisión bibliográfica que sigue se centra, solamente, en las 5-pirazolonas*, y recoge las conclusiones de los trabajos en los que los autores hacen una propuesta sobre su forma de coordinación (en aquellos casos que ofrecían duda, se optó por considerar la coordinación mínima o la propuesta por el Chemical Abstracts), con independencia de que la información provenga de un estudio por difracción de rayos X, o sea el resultado de un análisis espectroscópico.

La revisión, que se recoge en todos sus detalles en el Apéndice I (CD-ROM), ha sido ordenada atendiendo al tipo de sustituyente (o grupo potencialmente dador) que ocupa las posiciones 4 o 1 del anillo pirazolona, ya que es en estas posiciones en donde generalmente se encuentran grupos dadores, adicionales a los del anillo pirazolona, que condiciona en muchos casos la denticidad del ligando, ya que pueden contribuir a la coordinación de los cationes metálicos complementando la unión "primaria" de la pirazolona que se produce habitualmente a través del átomo del oxígeno carbonílico. En función de estos sustituyentes se definieron los fragmentos estructurales **I** a **VII** (ver esquema A). En un último bloque (**VIII**) se incluyen otras 5-pirazolonas que incorporan distintos grupos dadores no incluidos en fragmentos anteriores. Los tipos de ligandos se representaran, en lo que sigue, por su *fragmento estructural* identificador. Para aquellos ligandos con varias ubicaciones posibles se dará prioridad al fragmento que participa en la coordinación al metal.



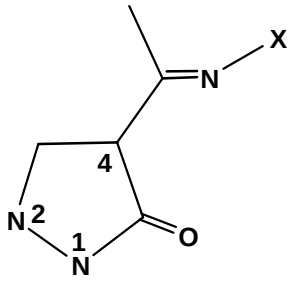
X = H, R (no dador)

(I)



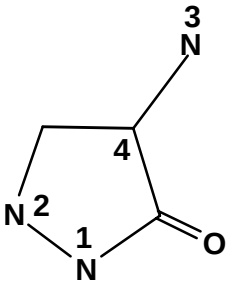
X= O, S

(II)

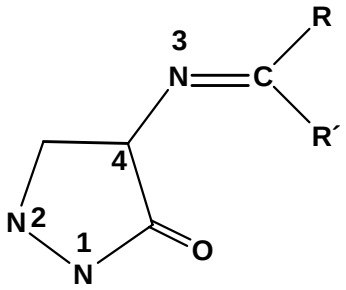


X= R, OR, SR, NR, NHC(O)R, NHC(S)R

(III)

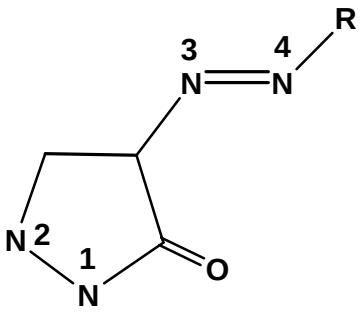


(IV)



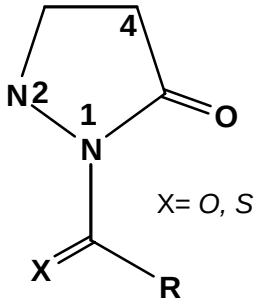
R, R' = H, alquil, aril o grupo potencialmente dador

(V)



R = aril o grupo potencialmente dador

(VI)



X= *O, S*

R= alquil, aril, NH_2, $NHNH_2$

(VII)

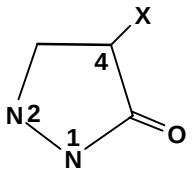
Esquema A.- Fragmentos estructurales identificadores de 5-pirazolonas

Dentro de cada grupo de complejos con un determinado fragmento estructural, la revisión se divide, en primer lugar, en base a la complejidad de la pirazolona, en mono-, bis-, tris- y tetrapirazolonas. Dentro de cada uno de estos bloques los compuestos se agrupan por familia de cationes metálicos siguiendo la tabla periódica de izquierda a derecha, (excepto para Sc, Y y La, que se comentan junto con los lántanidos ya que en la mayoría de los casos, estos elementos se estudian conjuntamente), y ordenados según los números de coordinación del metal.

En un intento de resumir toda esta información, se hará seguidamente un comentario señalando, de forma concisa, los aspectos esenciales que caracterizan a cada tipo de ligando con independencia del metal al que se coordine.

Del análisis somero de la citada revisión, es fácil concluir que los complejos más numerosos son los formados por los ligandos derivados de 4-acil-5-pirazolonas, un tema recientemente revisado, aunque no de forma exhaustiva, por Pettinari y colaboradores[26]. No parece, sin embargo, existir a priori una razón evidente que justifique la preponderancia de los estudios dedicados de estos derivados, ya que, como se verá, se conocen 5-pirazolonas con otro tipo de sustituyentes en la posición 4 del anillo, que son también capaces de originar compuestos de coordinación versátiles e interesantes desde el punto de vista químico y, posiblemente, tecnológico. Parece evidente que estos últimos complejos no han recibido hasta el momento la atención que se merecen.

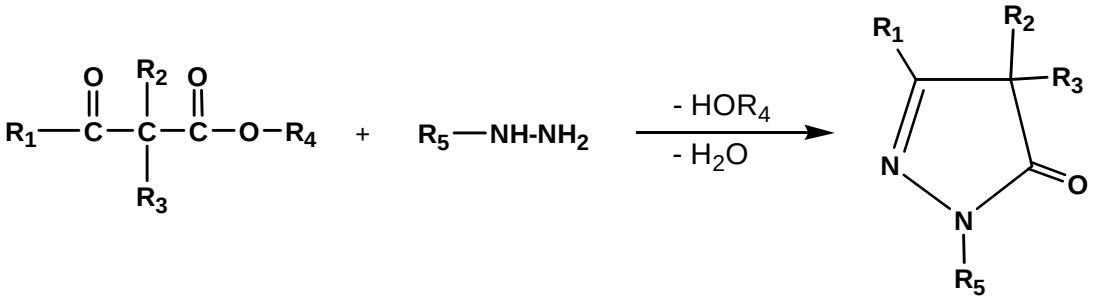
I.2.1.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (I)[27-81]



X= H, R (no dador) **(I)**

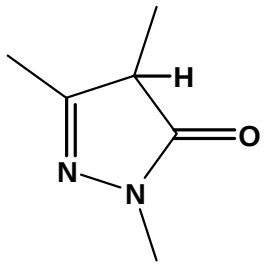
Este es el caso más simple, desde el punto de vista coordinativo, ya que los únicos átomos dadores disponibles son los del anillo pirazolona.

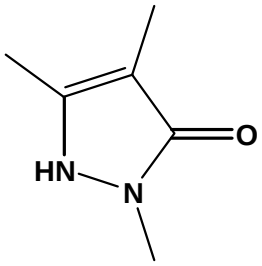
Los métodos de síntesis para este tipo de ligandos son diversos, pero el más frecuente implica la condensación de un β-cetoaldehido o β-cetoéster con una hidrazina[82].

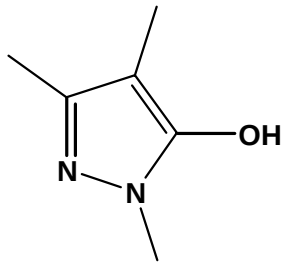


Cambiando las condiciones de la reacción (Tª, disolvente, etc) se pueden obtener diferentes ciclos de este tipo.

Estas pirazolonas presentan en disolución diversas formas tautómeras cuya abundancia depende de la estructura del compuesto (número y posición de los sustituyentes), de la concentración, de la naturaleza del disolvente y de la temperatura[83, 84].

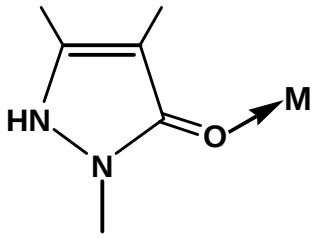


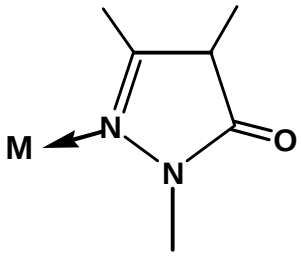




Formas ceto *Forma enol*

En sus complejos actúan generalmente como ligandos neutros monodentados a través del átomo de O carbonílico[27-61, 63-76], aunque hay alguna excepción como es el caso de $[SnPh_3ClL^1]$, $[SnR_2Cl_2L^1]$, $[SnPh_3ClL^2]$, $[SnR_2Cl_2L^2]$ (R= Me, Ph; HL^1 y HL^2 son 3-metil-5-pirazolona y 1-fenil-3-metil-5-pirazolona, respectivamente)[62] donde la unión se produce a través del N(2).

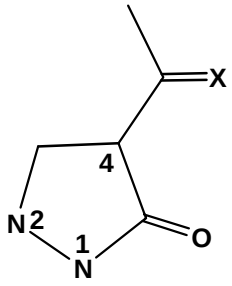




O-monodentado *N-monodentado*

Cuando se trata de una bis-pirazolona, el metal se une normalmente a los dos átomos de oxígeno de ambos anillos pirazolona[66, 77, 80, 81], aunque hay también algún caso en el que la coordinación tiene lugar a través de uno solo de esos oxígenos[51, 79]. Excepcionalmente el ligando puede no estar coordinado al metal, como ocurre en $[Fe(CN)_5(NO)](H_2L)$[78] (H_2L = 4,4'-metilenbis [1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona]).

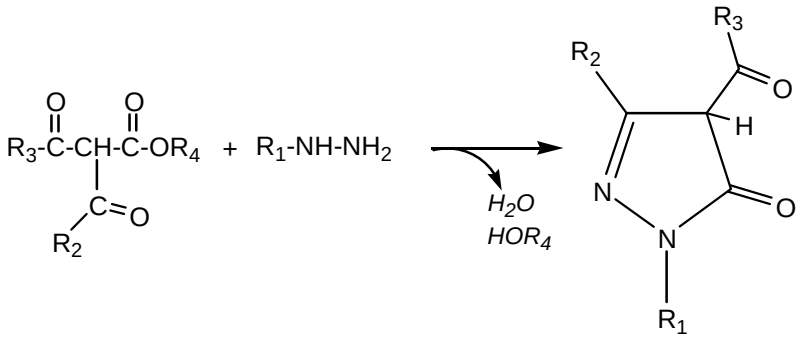
I.2.2.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (II)[2, 3, 20, 24, 25, 28, 31,54, 56, 64, 85-268]



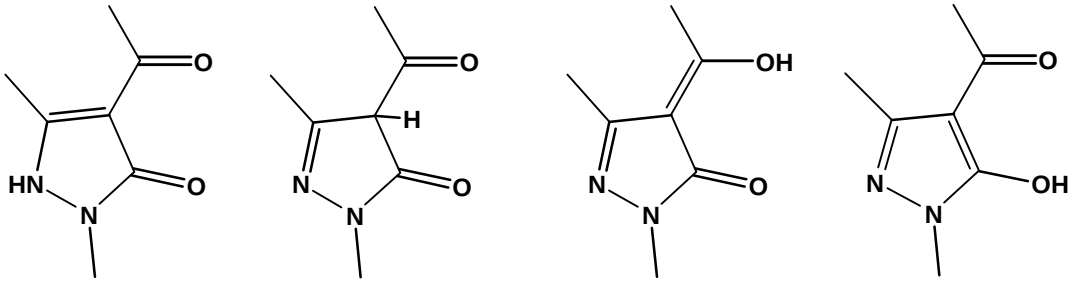
X= O, S

(II)

Los métodos más comunes de síntesis de las **4-acilo-5-pirazolonas (X = O)** incluyen la condensación de haluros de acilo o anhídridos con la correspondiente pirazolona, siendo esta reacción catalizada por etóxido sódico[269-271]; y la condensación de α-acil-β-cetoésteres con hidrazinas [12]:



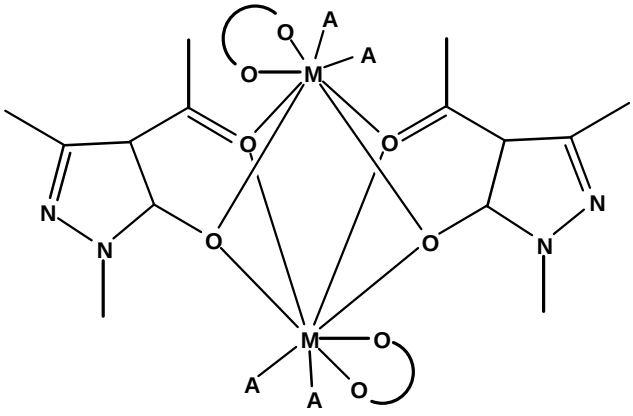
En disolución, al igual que en el caso anterior, cuando la pirazolona no está completamente sustituida existen diversas formas tautómeras y la posibilidad de aislar una u otra depende, en parte, del tipo de disolvente utilizado.



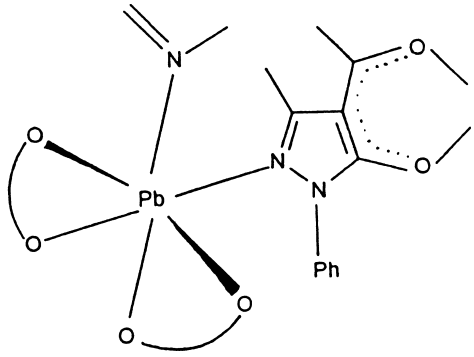
Formas ceto *Formas enol*

En cuanto a las posibilidades de coordinación de estas pirazolonas[26] habitualmente actúan como ligandos bidentados, coordinando al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico del anillo pirazolona y del átomo de oxígeno del grupo acilo[2,3,20,24,25,28,31,54,85-100,103-166,168,169,171-173,175-177,179-185,187,189-198,200-235]. Las distancias M-O pueden ser similares o no dependiendo del metal al que estén coordinadas[26]. También pueden actuar como monodentadas, coordinándose tan solo a través del átomo de oxígeno del grupo 5-carbonilo del anillo[2,20,64,97,116,141,145,147,148,154,174,178]. Así, en $[Rh(CO)_2(HL)Cl]$ (HL = 1-fenil-3-metil-4-acetil-5-pirazolona)[116] el ligando está unido al metal por el O del carbonilo en posición 5, estando la pirazolona en su forma enólica neutra estabilizada posiblemente por un enlace de hidrógeno con el oxígeno del grupo acilo. En compuestos como $[Rh(CO)_2Cl(HL)]$[113] (HL = 1-fenil-3-metil-4(-2-furanoil)-5-pirazolona) el ligando es también monodentado pero coordina al metal a través del N(2) de la pirazolona, la cual se encuentra en su forma enólica neutra.

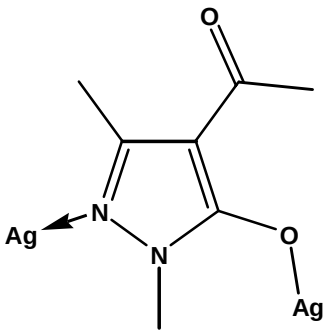
En los compuestos dinucleares $[\{ML_2(A)_2\}_2]$ o $[\{ML_2(A\text{-}A)\}_2]$ (M= Ba, Sr, HL = ligando 4-acil-5-pirazolona, A = ligando neutro monodentado, A-A = ligando neutro bidentado)[2,90] se observa otro tipo de coordinación, con dos ligandos pirazolona quelato puente y dos ligandos acilpirazolona bidentados terminales. Un comportamiento coordinativo análogo se describe en $\{SrL_3\}_2](H_2im)_2$[90] (HL = ligando 4-acil-5-pirazolona; Him= imidazol).



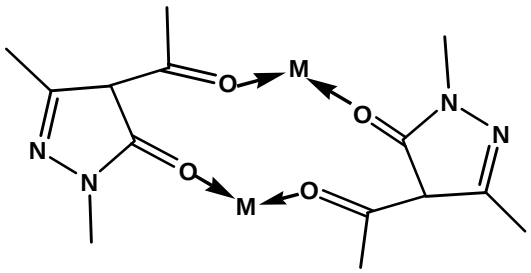
En $[PbL_2]$[167] (HL = ligando 4-acil-5-pirazolona) los estudios espectroscópicos sugieren al formación de O,O´-quelatos y una unión a otro átomo metálico a través del N(2). Una coordinación similar se describe para complejos de Ag(I)[127,128].



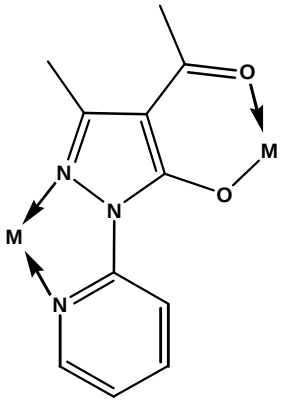
En $[AgL(trimen)]_n$[127] (HL = ligando 4-acil-5-pirazolona, trimen = N,N,N'-trimetiletilendiamina), la situación es parecida, pero con sólo un enlace O-M.



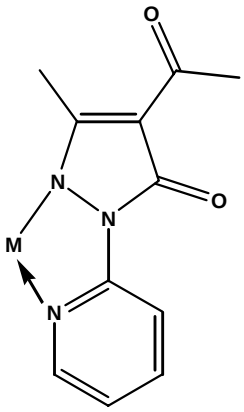
Otro modo de coordinación es el observado en $[Cu(o\text{-}haph)_2L]_2$[56] (HL = ligando 4-acil-5-pirazolona, Ho-haph = 2-hidroxiacetofenona) donde la pirazolona es bis-monodentada, es decir, el átomo de oxígeno carbonílico del anillo coordina a uno de los metales y el oxígeno del grupo acilo coordina al otro.



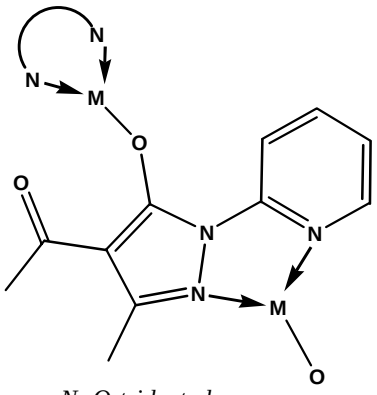
Cuando la pirazolona está sustituida en N(1) y el sustituyente tiene átomos dadores, la coordinación puede complicarse[126]. Así, en $[Ag_2(L)_2(MeCN)]$[126] (HL = 1-(2-piridil)-3-metil-4-trifluoroacetil-5-pirazolona) el ligando pirazolona puentea entre dos átomos metálicos coordinando a uno a través de los dos átomos de oxígeno y al otro a través del N(2) y del nitrógeno pirídinico del sustituyente sobre N(1) (coordinación- O_2,N_2), mientras que en $[Ag(L)Meim]\cdot Cl_3CH$ (HL = 1-(2-piridil)-3-metil-4-trifluoroacetil-5-pirazolona, Meim= 1-metil-imidazol)[126], el metal está coordinado a la pirazolona a través de los dos nitrógenos N(2) y N_{Py} (coordinación N,N); y en compuestos del tipo $[Ag(L)(PR_3)]_2$, (HL es un ligando 1-(2-piridil)-4-acil-5-pirazolona)[126], el ligando coordina a un metal a través del N(2) y del nitrógeno piridínico del sustituyente en N(1) y a otro metal a través del átomo de oxígeno de la pirazolona no interviniendo, en este caso, el oxígeno del grupo acilo en la coordinación y actuando la pirazolona como ligando N_2,O-tridentado.



O_2,N_2-tetradentado



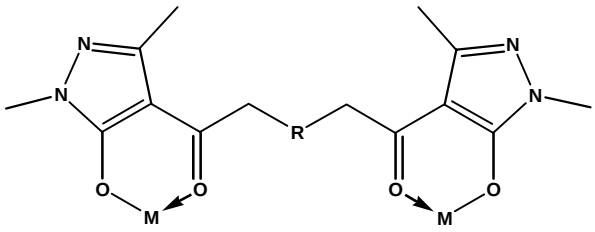
N,N-bidentado



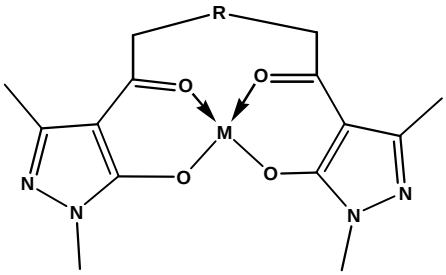
N_2,O-tridentado

Por último, en algunos compuestos, como en [Rh(COD)(phen)](L)[115] (COD = dieno, HL es un ligando 4-acil-5-pirazolona), la pirazolona no coordina al metal encontrándose fuera de la esfera de coordinación[88,116,123,127,128].

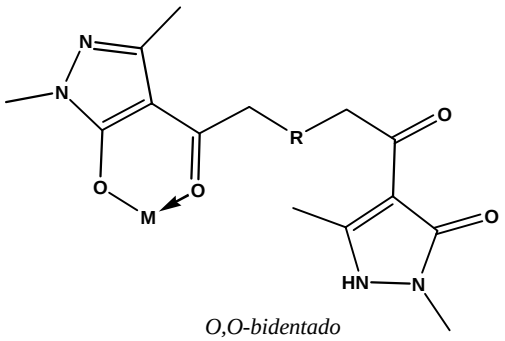
Se conocen también numerosos complejos de ligandos bis-pirazolona (H_2L) de este tipo. En estos complejos las estequiometrías pueden variar dependiendo del estado de oxidación del metal y del comportamiento coordinativo del ligando. Así, estos ligandos se pueden comportar como: - *bis O,O-bidentados* (puente) y las estequiometrías pueden ser [M_2L_3] (M= metal trivalente)[237,240,242,251-255,259-263], [M_2L_2] (M= metal divalente)[106,236,241,244,247-249] o [M_2L] (M = metal monovalente)[238,239,243,247,248]; -*O,O,O,O-tetradentados* y la estequiometría de los compuestos es [ML] (M= metal divalente) [236-239,245,249,257,258]; o –*O,O-bidentados* donde las estequiometrías de los compuestos pueden ser [ML] (M= metal divalente)[240,243,246,248], [ML(HL)] (M= metal trivalente)[242,251] o [ML_2] (M=Ce)[251].



bis O,O-bidentado

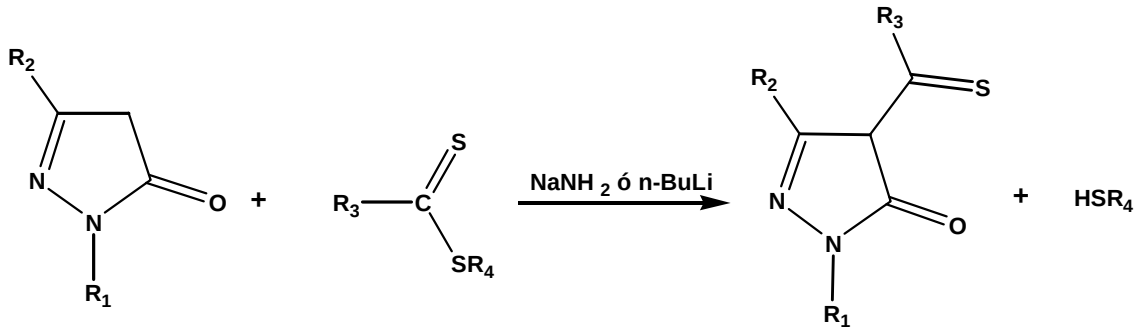


O,O,O,O-tetradentado



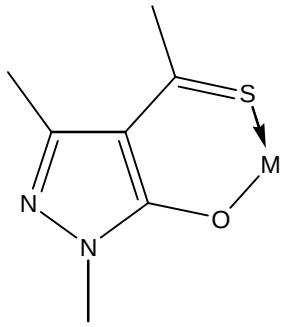
O,O-bidentado

La síntesis de las **4-tioacilo-5-pirazolonas (X = S)** (ver fragmento estructural II) puede representarse por medio del siguiente esquema[268,272,273]:

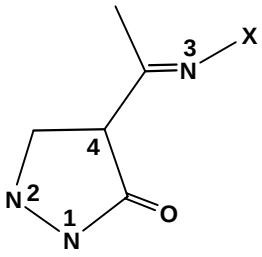


Al igual que en los casos anteriores existen diversas formas tautoméricas en disolución que varían en abundancia según las condiciones (Tª, disolvente, etc,).

En cuando a la coordinación, el único modo descrito hasta el momento implica al átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona y al átomo de azufre del tioacilo[125, 268].

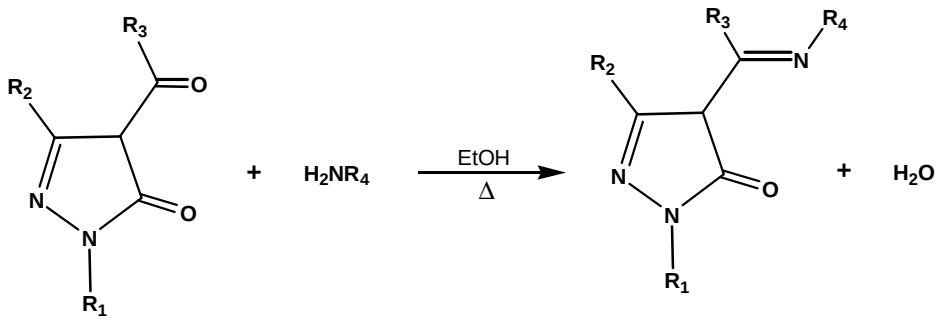


I.2.3.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (III)[98, 105, 124, 131, 239, 274-340]

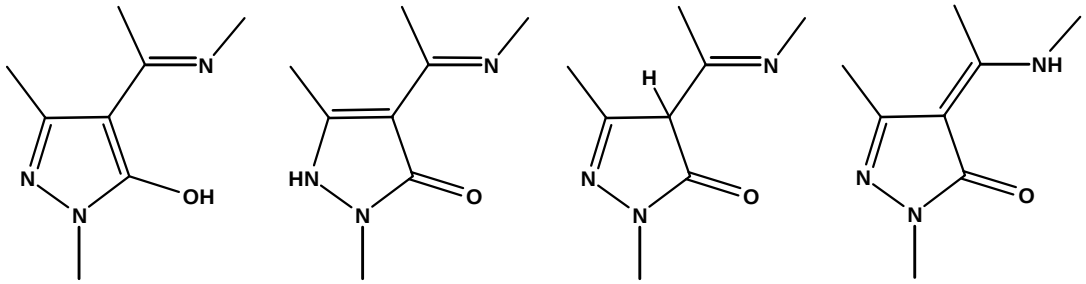


X= R, OR, SR, NR, NHC(O)R, NHC(S)R **(III)**

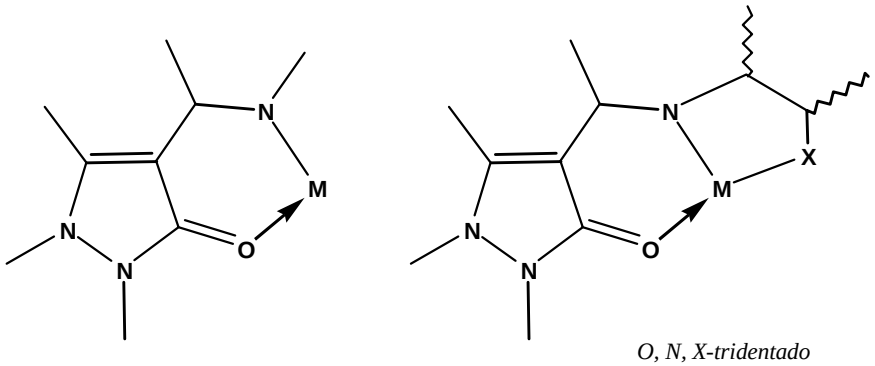
Como en todos los casos anteriores, cuando **X = R, OR, SR, NR**, existen diferentes métodos de síntesis, uno de los cuales consiste en la condensación de una amina con la correspondiente 4-acil-5-pirazolona[275,341].



Al igual que ocurre con los acil y tioacil derivados, existen diferentes tautómeros en disolución (ver figura)[342].



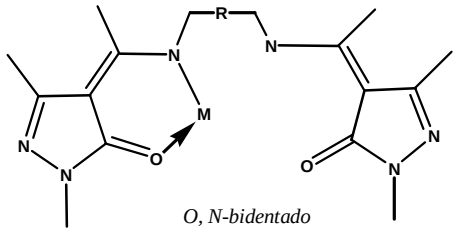
Los modos de coordinación para este tipo de ligandos dependen del sustituyente X (ver fragmento), ya que sí este grupo contiene átomos dadores como N, O ó S, estos pueden participar también en la coordinación al metal. En ausencia de átomos dadores en X, normalmente el ligando actúa como O, N- bidentado, coordinando al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona y del átomo de nitrógeno imínico[105,274,276-283,285,288-293,296]. Si existen átomos dadores adicionales en X, el ligando puede actuar como O, N, N- tridendado[275,286], O, N, O- tridentado[283,284,287,292,295] o O, N, S- tridentado[294].



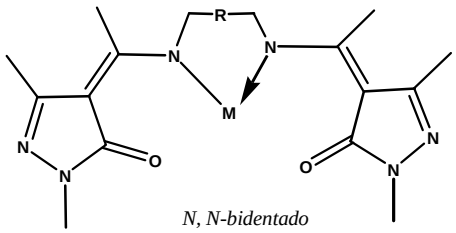
O, N-bidentado

O, N, X-tridentado
(X= O, N, S)

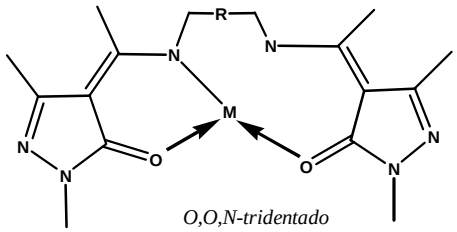
Las bis-pirazolonas de este tipo pueden ser: a) O, N- bidentadas[280,303]; b) N, N- bidentadas[306]; c) O, O, N- tridentadas[277,295,307-309], bis-O, N-bidentadas[124,274,277-279,281,282,209,304]; d) O, N, O, N- tetradentadas[105,131,274,278,280,281, 290,297-302,305,310].



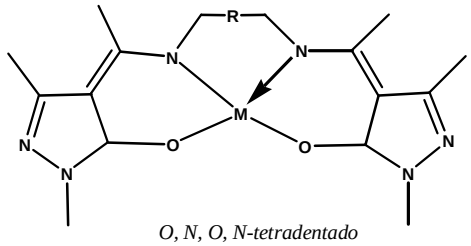
O, N-bidentado



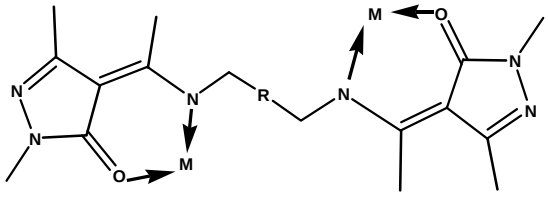
N, N-bidentado



O,O,N-tridentado



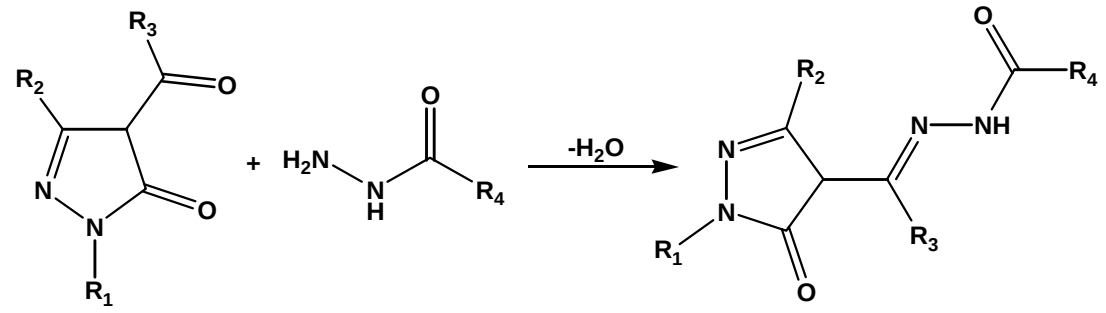
O, N, O, N-tetradentado



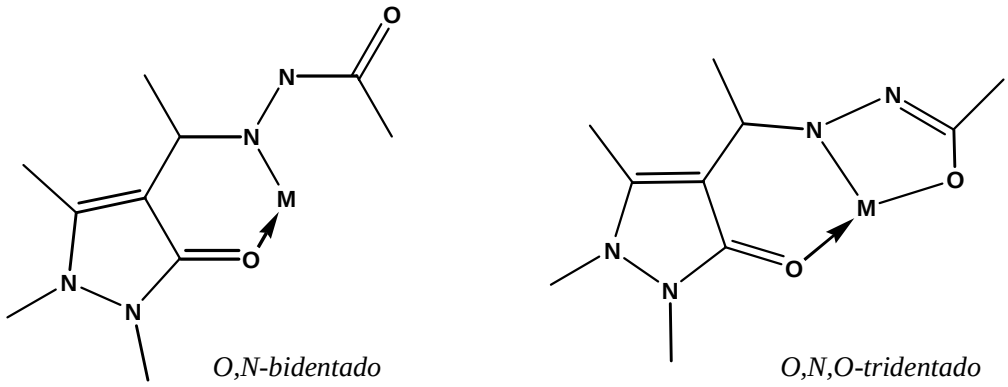
bis O,N-bidentado

La denticidad de estos ligandos se ve todavía incrementada en el caso de las tetra-pirazolonas. Con estos ligandos se conocen complejos de Fe[311] y Cu[312, 313]. En el caso de los complejos de Fe el ligando funciona como bis O,N,O-tridentado coordinando dos átomos de metal, mientras que en el caso de los complejos de Cu, cada ligando coordina a tres[313] o a cuatro[312] átomos metálicos poniendo en juego 4 N y 4 O en el primer caso y 4 N y 5 O en el segundo.

En los ligandos en los que **X= -NH-C(O)-R** el método de síntesis habitual es el siguiente[318,324:]

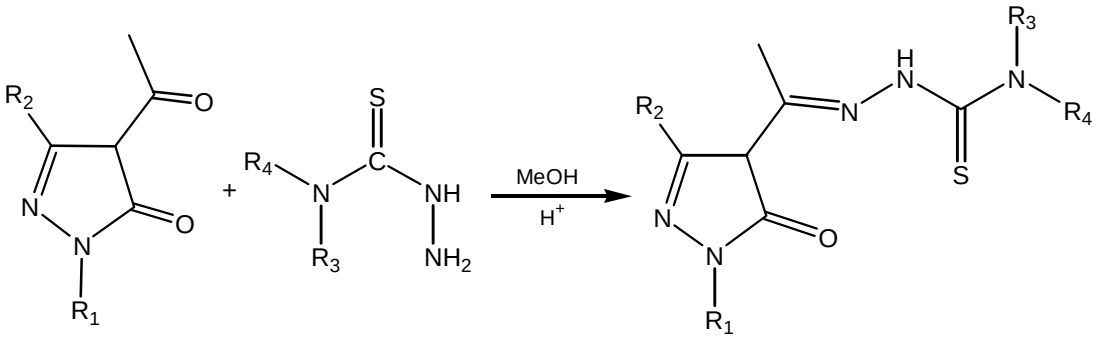


Al igual que ocurre en los casos anteriores, estas moléculas se pueden coordinar al metal a través de los átomos de oxígeno carbonílico de la pirazolona y del átomo de nitrógeno imínico[319,322, 323, 325], actuando como O, N- bidentadas, o unirse al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona, del átomo de nitrógeno imínico y del átomo de oxígeno adicional, actuando como O, N, O-tridentadas[239, 314-321, 324, 326-331]

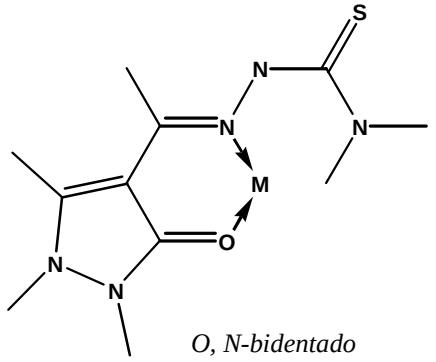


O,N-bidentado *O,N,O-tridentado*

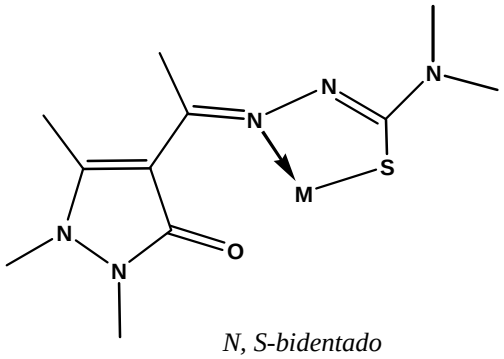
En el caso en que **X = -NH-C(S)-NR**, la síntesis implica una condensación en metanol y medio ácido entre la correspondiente 4-acil-5-pirazolona y una tiosemicarbazida[334], tal y como se muestra en el esquema:



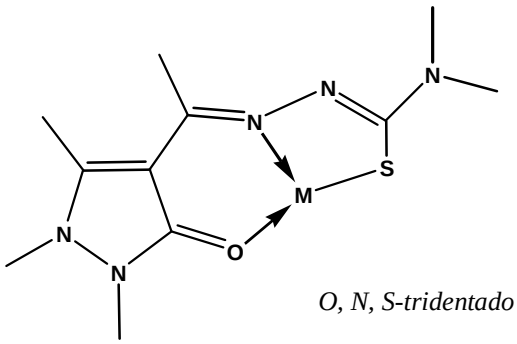
De nuevo, este tipo de pirazolonas pueden coordinarse al metal en forma bidentada a través del oxígeno de la pirazolona y del nitrógeno imínico[340], o bien por medio del átomo de nitrógeno imínico y del átomo de azufre tiocarbonílico[334, 337, 338]. Sin embargo, el modo de coordinación más frecuente es a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona, del átomo de nitrógeno imínico y del átomo de azufre tiocarbonílico actuando, por tanto, como un ligando O, N, S- tridentado[333-336, 339].



O, N-bidentado

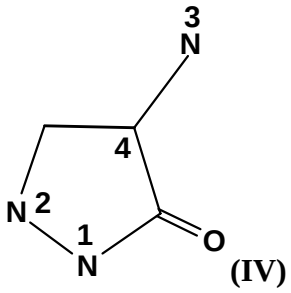


N, S-bidentado



O, N, S-tridentado

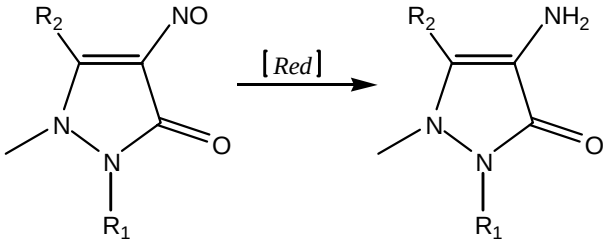
I.2.4.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (IV)[13, 27-33, 35-37, 40, 42-46, 51, 54-56, 58-60, 65, 72-76, 343-360]



(IV)

En este fragmento se incluyen 4-amino-, 4-nitroso- y 4-nitro-5-pirazolonas. Discutiremos, en primer lugar, las *amino-pirazolonas*, que pueden ser clasificadas en tres tipos: *tipo 1*, con un grupo $-N(3)H_2$; *tipo 2*, con un grupo –N(3)HR y *tipo 3* con un grupo –N(3)RR'.

Para sintetizar estas moléculas, la estrategia es la misma en los tres tipos, si bien cambian, en algunos casos, las condiciones de la reacción. Así, se pueden obtener las aminopirazolonas por reducción del correspondiente compuesto nitroso[12]:

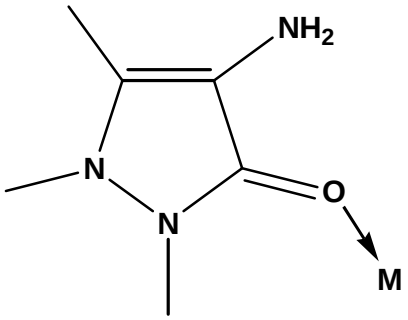


En los complejos de las *amino-pirazolonas tipo 1*, el ligando puede funcionar:

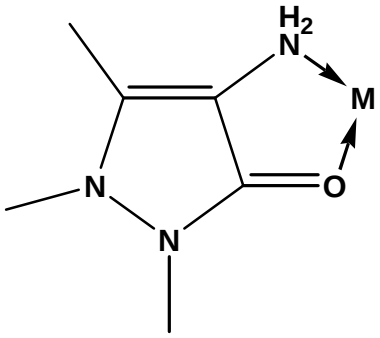
a) como O-monodentado, coordinando al metal únicamente a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona[29,30,32,44,45,60,343];

b) como ligandos O, N-bidentado y quelatante[27,31,33,35-37,40,55,58,65,74]; y

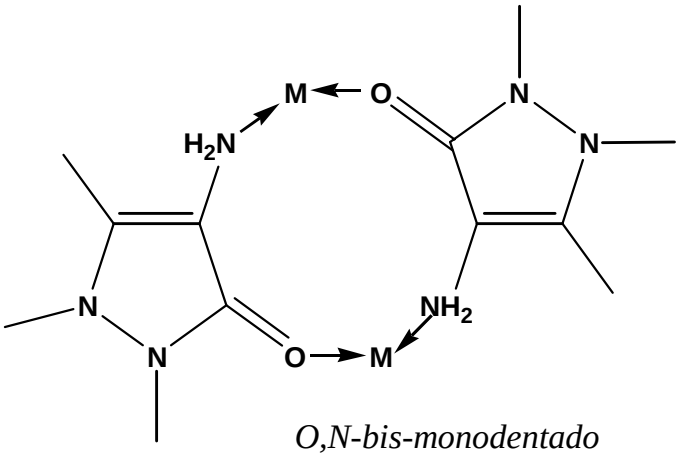
c) como O, N-bis monodentado[54].



O-monodentado

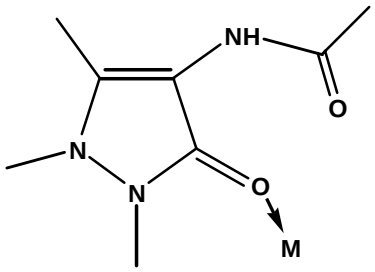


O, N-bidentado quelato

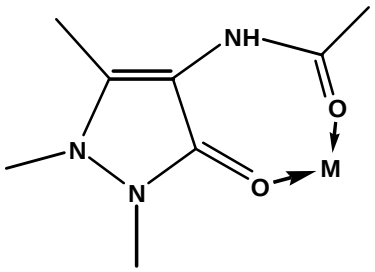


O,N-bis-monodentado

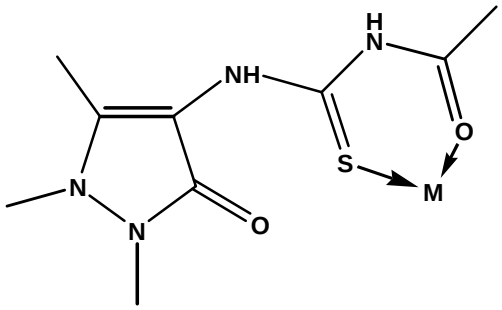
En cuanto a los modos de coordinación de las <u>*amino-pirazolonas tipo 2*</u>, se originan diferencias con los de tipo 1 únicamente cuando el sustituyente R tiene átomos dadores en posiciones adecuadas para complementar la coordinación del metal. Así, se conocen complejos donde el ligando actúa como monodentado coordinando al metal a través del O carbonílico de la pirazolona[42,43]; complejos donde el ligando actúa como dador O, O- bidentado[345,348-350] coordinando al metal a través del átomo de oxígeno de la pirazolona y un segundo átomo de oxígeno que se encuentra en el sustituyente del nitrógeno amino, y complejos donde el ligando actúa como dador S, O- bidentado[13]. En este último caso la pirazolona no participa en la coordinación al metal.



O-monodentado

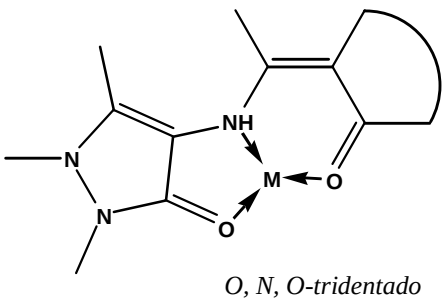


O, O-bidentado

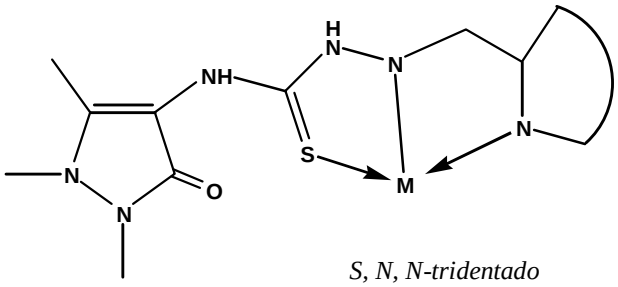


S, O-bidentado

Con este tipo de aminopirazolonas existen además complejos donde el ligando es O, N, O- tridentado[347] coordinando al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico, del nitrógeno amino y de otro oxígeno que se encuentra en el sustituyente; o complejos donde el ligando es S, N, N- tridentado, perteneciendo, en este caso, los tres átomos dadores al sustituyente[346].



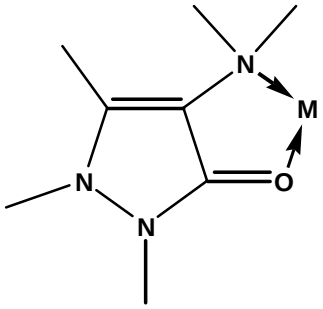
O, N, O-tridentado



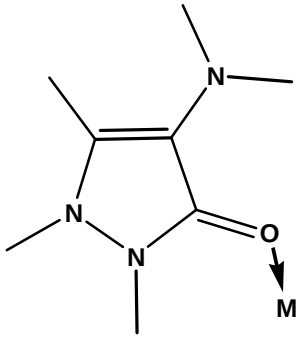
S, N, N-tridentado

Para las <u>*amino-pirazolonas tipo 3*</u>, la presencia de sustituyentes sobre el nitrógeno del grupo amino debería de generar coordinaciones similares a los de las amino-pirazolonas tipo 2. Sin embargo, quizás por el limitado número de sustituyentes utilizados hasta el momento y por su limitada capacidad dadora, estas

pirazolonas se parecen a las tipo 1. Así, el modo más frecuente de coordinación es el O, N- bidentado quelato, donde el ligando coordina al metal a través del átomo de oxígeno de la pirazolona y del átomo de nitrógeno amino[28,31, 33,37,46,76,353], aunque también hay ejemplos en los que la coordinación se produce únicamente a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona actuando, por lo tanto, como un ligando monodentado[29,32, 44,45,51,58,59,351].

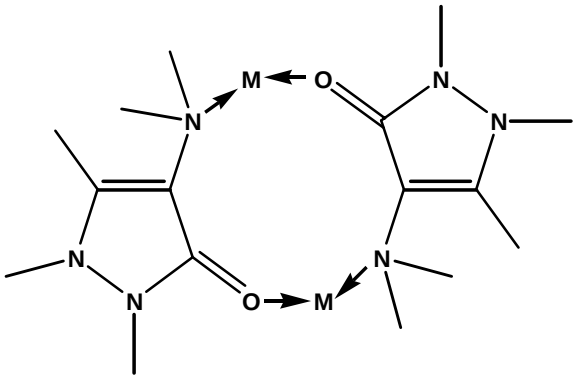


O, N-bidentado



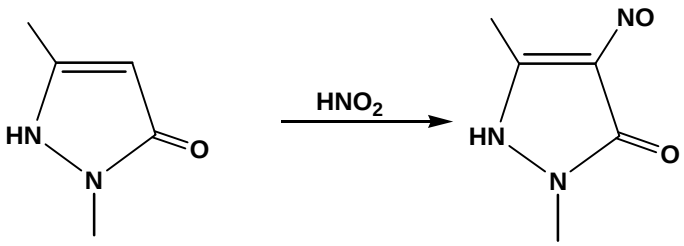
O-monodentado

Un modo de coordinación mucho menos frecuente, ya observado en ligandos amino tipo 1[54], es el presente en $[Cu(o\text{-haph})_2L]$[56] (L = 1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetilamino-5-pirazolona, Ho-haph = 2-hidroxiacetofenona), en el que el ligando actúa como O, N- bis-monodentado coordinando a uno de los metales a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona y a otro metal a través del átomo de nitrógeno amino.



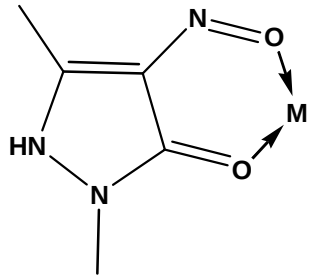
O, N- bis-monodentado

Un segundo grupo de ligandos dentro de este tipo de fragmento estructural es el formado por las pirazolonas *nitrosoderivadas*. Se preparan por nitrosación de la 5-pirazolona con ácido nitroso[12]:

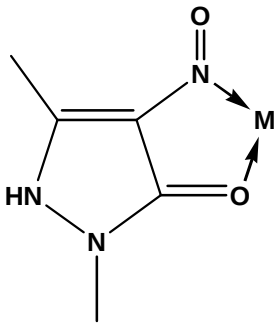


Para estos ligandos se sugiere la posibilidad de bis-coordinación, aunque las evidencias experimentales aportadas son escasas. Así, encontramos ejemplos como $[ML_2(H_2O)_2]$, $[ML(OH)(H_2O)]$ ó $[M(HL)(OH)_2(H_2O)]$ (M= Co, Mn, Cu, Ni, Zn; HL= 1-fenil-3-metil- o 3-metil-4-nitroso-5-pirazolona)[357] para los que se propone que el ligando actúa como O, O- bidentado a través del oxígeno de la pirazolona y del oxígeno del grupo NO, aunque la propuesta más habitual es la unión O, N- bidentada a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona y del nitrógeno del grupo nitroso[356,358,359].

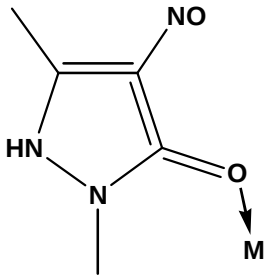
En este tipo de pirazolonas, el ligando puede actuar también como monodentado coordinando al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona[72,75].



O, O-bidentado

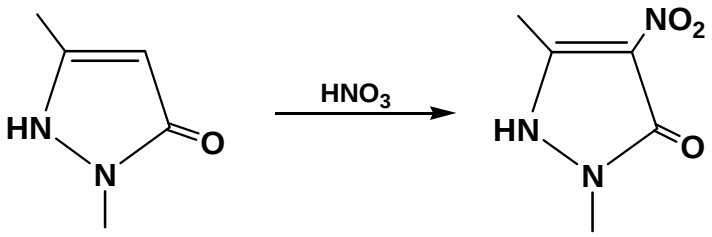


O, N-bidentado

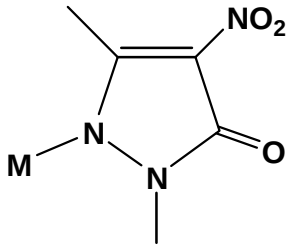


O-monodentado

Dentro de este tipo de fragmento estructural se encuentra, finalmente, un tercer tipo de pirazolonas: *las 4-nitroderivadas*. Estos ligandos se preparan haciendo reaccionar la pirazolona con ácido nítrico concentrado bajo diferentes condiciones[12].

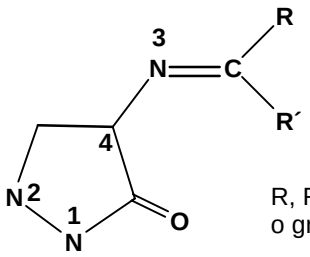


Hay muy pocos ejemplos de complejos con este tipo de ligandos y la coordinación es, en los casos conocidos, monodentada. El ligando se une al metal a través del átomo de nitrógeno no sustituido [N(2)] de la pirazolona, no participando en la coordinación el grupo nitro[360].



N-monodentado

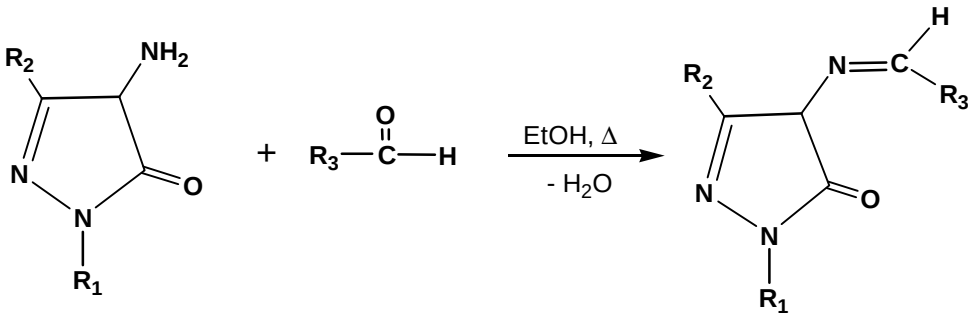
I.2.5.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (V) [284, 295, 303, 304, 309, 344, 361-402]



R, R' = H, alquil, aril
o grupo potencialmente dador

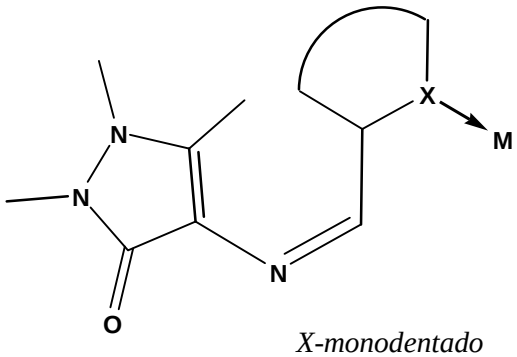
(V)

El método de síntesis más utilizado para preparar este tipo de pirazolonas consiste en la condensación del derivado 4-amino-5-pirazolona con el correspondiente compuesto carbonílico en etanol[362,363,377].



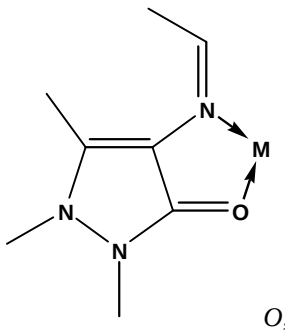
Por lo que respecta a los modos de coordinación de estos ligandos se han observado hasta el momento los siguientes:

i) *Coordinación monodentada*, bien a través del átomo de oxígeno del sustituyente sobre el N(3), como ocurre en $[Pd(L)Cl_2]_2$[371] (L= 1-fenil-2,3-dimetil-4-[(2-furanoilmetilen)amino]-5-pirazolona), o bien a través de un átomo de nitrógeno piridínico como en $[Pd(L)Cl_2]_2$[371] (L= 1-fenil-2,3-dimetil-4-[(2-piridinilmetilen)amino]-5-pirazolona).

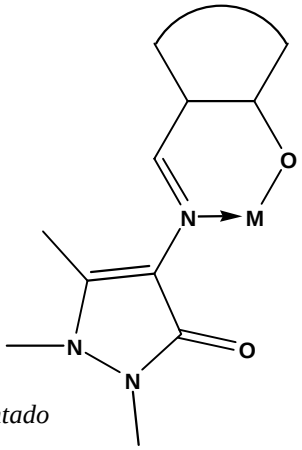


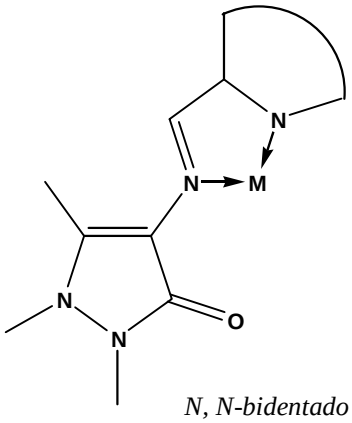
X-monodentado
(X= O, N)

ii) *Coordinación bidentada*, donde los dos átomos que participan en la unión al metal pueden variar. Así, el ligando puede unirse a través del O del carbonilo y del N(3) como ocurre en $[Co(HL)_2X_2]$[364] {HL= 1-fenil-2,3-dimetil-4-[[[4-(dimetilamino)fenil]metilen]amino]-5-pirazolona}, siendo esta situación la más habitual cuando los sustituyentes sobre R_3 y/o R_4 no disponen de átomos dadores adicionales[347,363,367,369,374,375,379,384-388,391,393-398]. También es posible la bidenticidad a través del N(3) y un centro dador D del sustituyente R_3/R_4, conociéndose ejemplos donde D = O[347,361-363,365,372] o N[363].



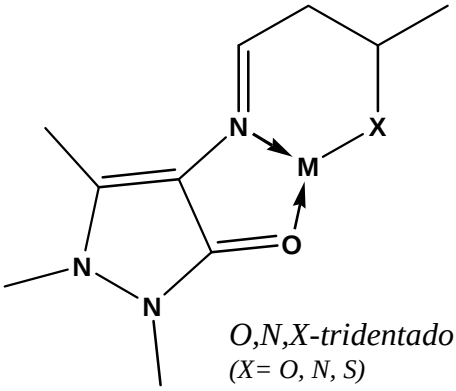
O, N-bidentado





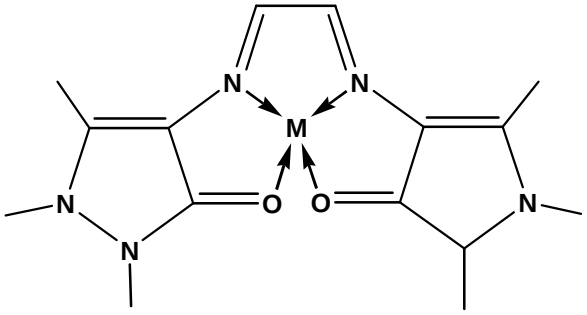
N, N-bidentado

iii) *Coordinación O,N,X-tridentada*, donde X puede ser O, N, S. En los tres casos, la unión al metal tiene lugar a través del átomo de oxígeno de la pirazolona, del nitrógeno N(3) y del átomo X del grupo R[284,347,361-364,366,368,371-383, 390,392,395,398].

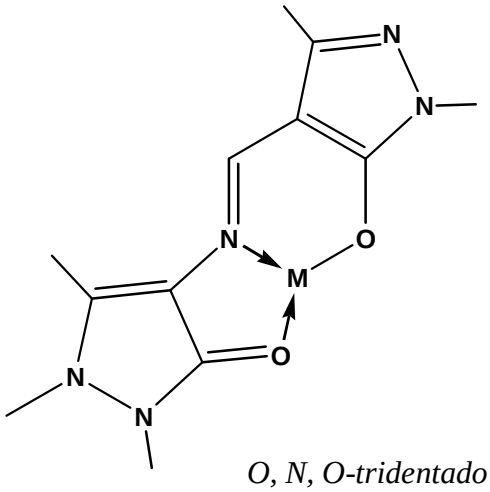


O,N,X-tridentado
(X= O, N, S)

Las bis-pirazolonas con este fragmento estructural en posición 4 actúan generalmente como O_2,N_2-tetradentadas donde el ligando se enlaza al metal a través de los dos átomos de oxígeno de las pirazolonas y de los dos nitrógenos N(3)[303,344,400-402]. Alternativamente, si el ligando carece de uno de los átomos N(3), se comporta como tridentado por medio de los dos oxígenos de las pirazolonas y del único nitrógeno N(3) disponible[309,399].

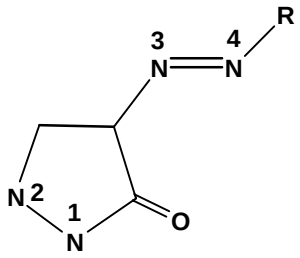


O_2, N_2-tetradentado



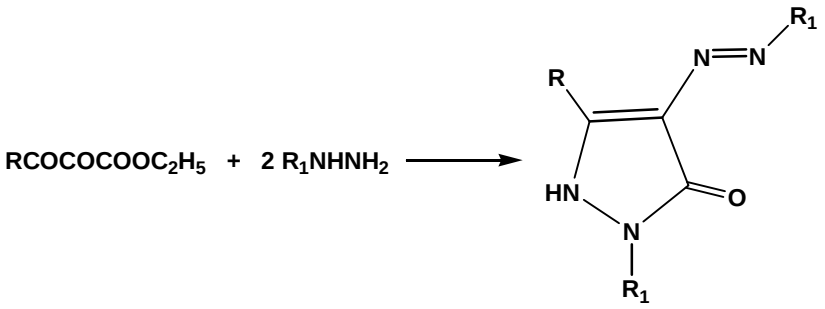
O, N, O-tridentado

I.2.6.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (VI)[23, 365, 403-436]

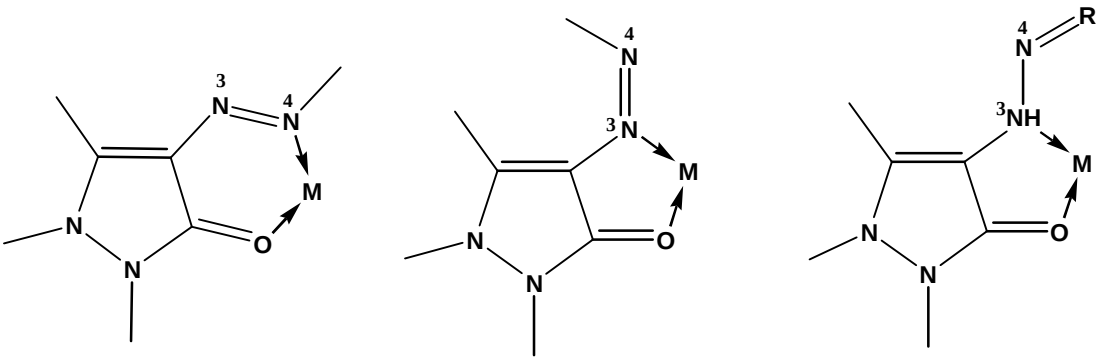


R= aril o grupo potencialmente dador **(VI)**

Los métodos de síntesis para este tipo de ligandos son variados pero uno de los más habituales es la ciclación de β-cetoésteres-α-sustituidos, amidas o hidrazidas con hidrazinas bajo diferentes condiciones de reacción[12]. Una variante es el tratamiento de un α, β-dicetoéster con hidrazina.

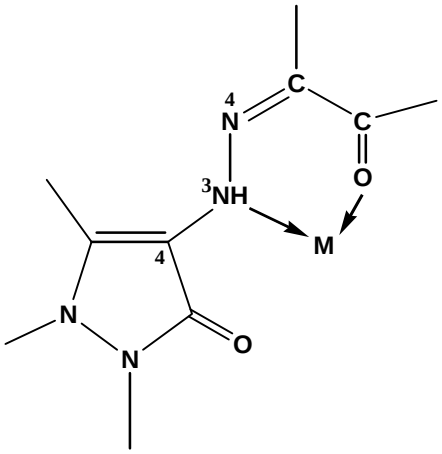


Como en los casos anteriores, estas pirazolonas pueden adoptar diferentes modos de coordinación. Así, se conocen ligandos O,N(4)-bidentados, donde el ligando coordina al metal a través del átomo de oxígeno de la pirazolona y del nitrógeno N(4) del grupo *azo*[23,403,407,415-421] o O,N(3)–bidentados[23,406,408,412,414, 418, 429-431] donde el ligando, neutro o desprotonado, se une al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico de la pirazolona y del átomo de nitrógeno N(3) (ver fragmento estructural).

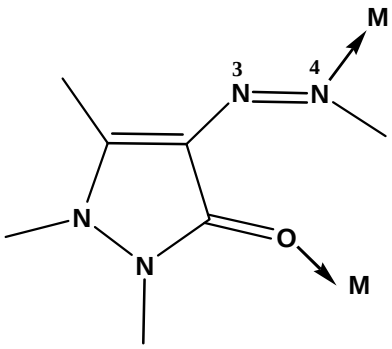


O,N-bidentado

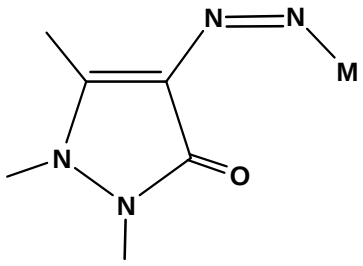
Un comportamiento O,N-bidentado quelato donde los dos átomos dadores se sitúan sobre el sustituyente en C(4) se describió en el complejo $[Ru(HL)Cl_3]$ (HL = ácido 2-[(1-fenil-2,3-dimetil-5-oxo-pirazol-4-il)hidrazono]-3-oxo-butanoico)[365].



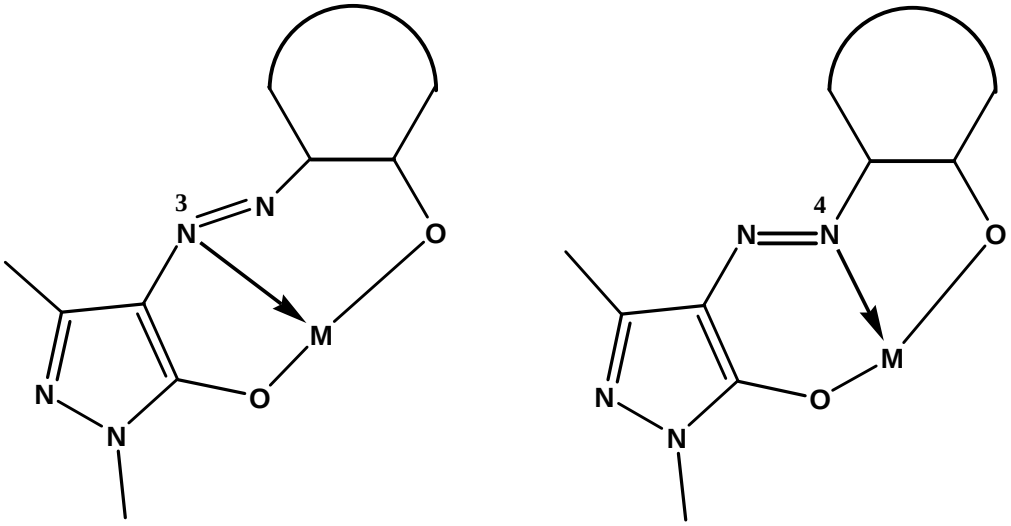
En algún caso estos ligandos pueden funcionar también como ligandos O,N(4)-puente (bis-monodentados)[415].



En complejos como $[Mo(CO)_2(L)A]$[409] {$L(BF_4)$ = tetrafluoroborato de 1-fenil-2,3-dimetil-4-diazonium-5-pirazolona, A= tris(3,5-dimetilpirazol-1-il)hidroborato} el ligando se comporta como monodentado coordinando al metal a través del átomo de nitrógeno N(4).

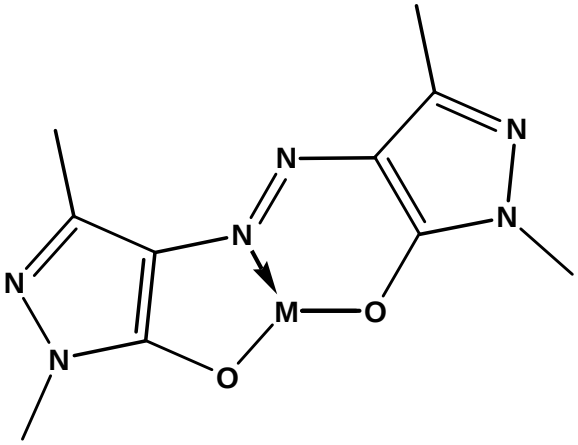


De nuevo, la coordinación puede ampliarse si R dispone de átomos dadores bien ubicados. Así, en $[NiL(P^nBu)_3]$[425] (H_2L = 1-fenil-3-metil-4-[(2-hidroxi-5-nitrofenil)azo]-5-pirazolona), el ligando pirazolona actúa como tridentado coordinando al metal a través del átomo de oxígeno carbonílico, del átomo de nitrógeno N(3) y del átomo de oxígeno del sustituyente, y en $[VOL_2]\cdot 2H_2O$[404] [H_2L = 1-fenil-3-metil-4-(o-carboxifenilazo)-5-pirazolona] el ligando (L) se une al metal a través del átomo de oxígeno de la pirazolona, del nitrógeno N(4) y del oxígeno en el sustituyente de C(4).

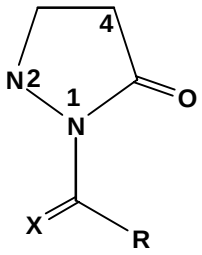


O, N, O-tridentado

Las bis-pirazolonas con este fragmento actúan como ligandos O, N, O-tridentados, coordinando al metal a través de los dos átomos de oxígeno carbonílico de los anillos pirazolona y uno de los nitrógenos *azo*[23,412,414].

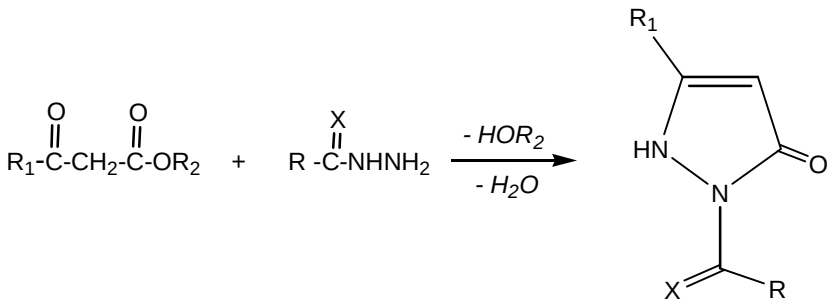


I.2.7.- COMPLEJOS DE PIRAZOLONAS CON EL FRAGMENTO ESTRUCTURAL (VII)[169, 437-442]

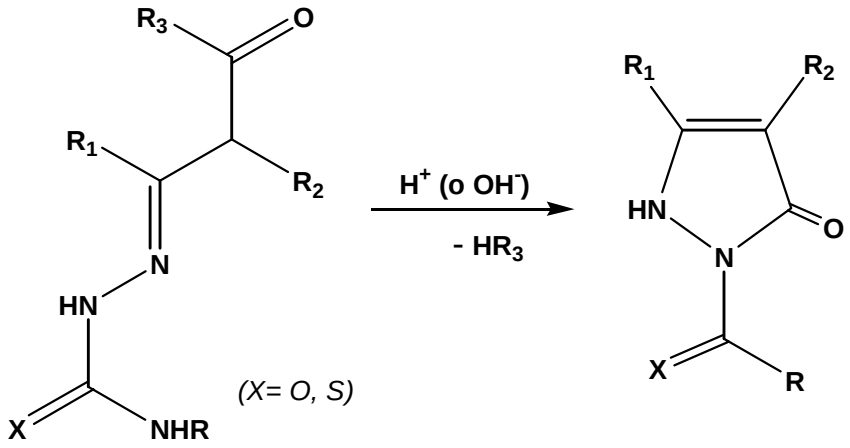


X= O, S
R = alquil, aril, NH_2, $NHNH_2$, etc. **(VII)**

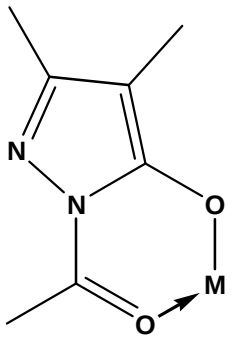
Se analizan en este grupo las 5-pirazolonas sustituidas en N(1) con grupos [-C(O)-R] o [-C(S)-R], cuya química de coordinación ha ganado en interés en los últimos años. La síntesis de este tipo de pirazolonas puede ser abordada de formas muy diversas. El método general consiste en la reacción de un β-cetoéster con una hidrazida, semicarbazida, carbazida o sus imino o tio análogos[12].



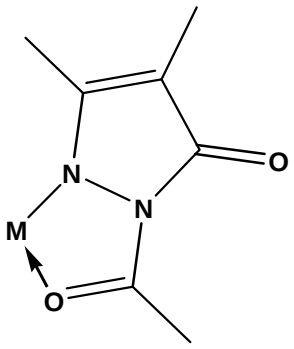
Aunque, también en muchos casos se pueden obtener por ciclación de una semicarbazona o una tiosemicarbazona derivadas de β-cetoésteres o β-cetoamidas, en condiciones ácidas o básicas y calentando[440,441].



En cuanto a su coordinación, cuando **X= O** el modo más habitual de unirse a los cationes metálicos es a través del átomo de oxígeno de la pirazolona y del oxígeno carbonílico del sustituyente en N(1)[169,437], tal como ocurre en $[ML_2(H_2O)_2]$[437] (donde M= Ni, Fe, Co, Cu, HL = 1-carbamoil-3-metil-5-pirazolona) o en $[ML_3]$[437] (M= Cr, Co, HL = 1-carbamoil-3-metil-5-pirazolona). También pueden actuar como N,O-bidentadas; como en el caso de $[ML_2]$[438] (M= Co, Ni, Cu, HL = 1-[C(O)R]-3-metil-5-pirazolona) donde la pirazolona se une al metal por medio del N(2) anular y el átomo de oxígeno del sustituyente en N(1).



O, O-bidentado



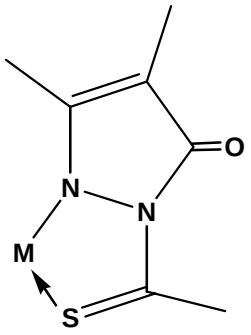
O, N-bidentado

Cuando **X=S**, se han descrito hasta el momento tres modos de coordinación:

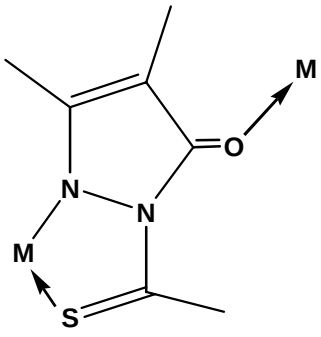
a) *Bidentado N,S-quelatante* a través del nitrógeno anular no bloqueado, N(2), de la pirazolona y del azufre tiocarbonílico del sustituyente en N(1)[439-442];

b) *Tridentado N,S,O puente* (N,S-bidentado quelato, O-monodentado)[439] y

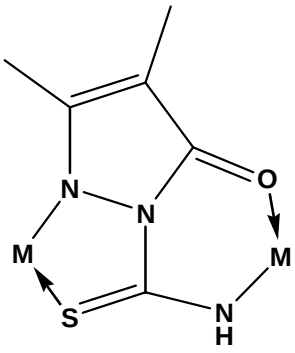
c) *Tetradentado bis-quelato N, S y O, N* coordinando a dos centros metálicos para originar una estructura polimérica[440].



O,S-bidentado



N,S,O-tridentado



N,S,O,N-tetradentado

I.2.8.- COMPLEJOS DE OTRAS 5-PIRAZOLONAS[73, 431, 443-457]

En este apartado se incluyen complejos de 5-pirazolonas cuyos sustituyentes, o bien no pueden ser ubicados en ninguno de los fragmentos anteriores, o bien presentan grupos dadores adicionales sobre esos fragmentos que dan lugar a nuevos modos de coordinación muy diferentes a los anteriormente descritos.

Se recogen complejos de 5-pirazolonas con diferentes grupos dadores sobre los átomos N(1)[73, 443], N(2)[444], C(3)[431,445-447] o C(4)[73,448-457]. Los modos de coordinación del ligando 5-pirazolona en estos complejos son variables, dependiendo de la naturaleza y de la posición de estos sustituyentes. Así, en complejos con 5-pirazolonas C(4)-sustituidas como las derivadas de ditiocarbamatos [448] y derivadas del ácido glioxílico[451,452], la coordinación al metal tiene lugar a través de los átomos de S del grupo ditiocarbamato o de los oxígenos carboxílicos, no participando ninguno de los átomos del anillo pirazolona.

I.3.- PROCESOS DE CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS

Una parte de esta memoria describe la reacción de diversos iones metálicos con tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres, β-cetoamidas y α-cetoésteres.

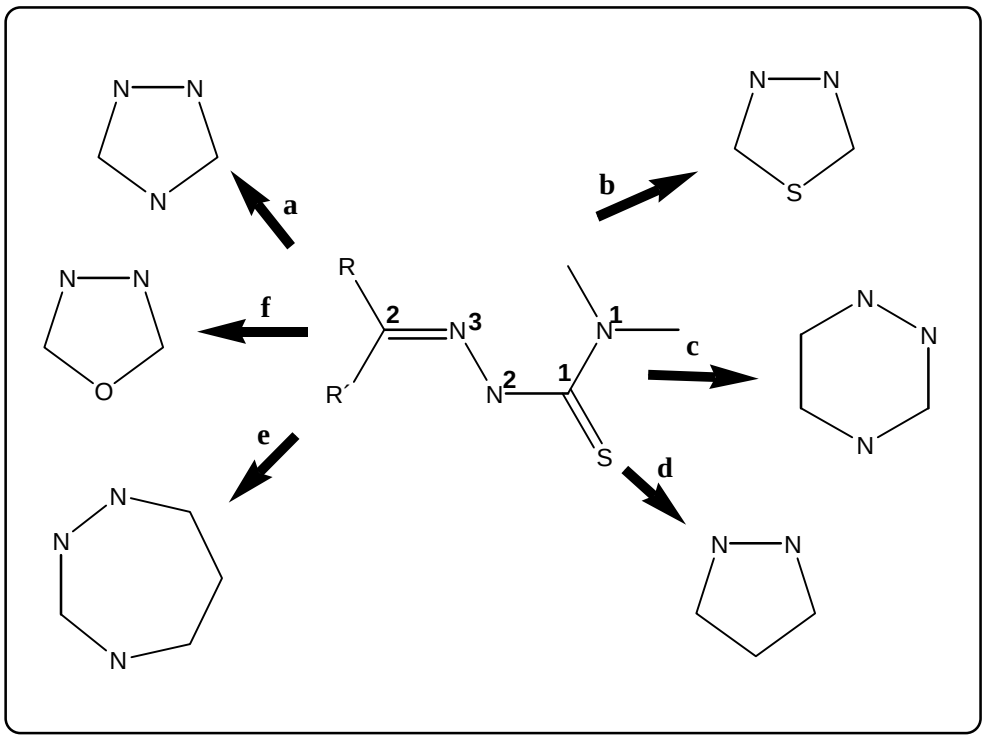
Una característica de estas moléculas es que son compuestos polifuncionales que ciclan fácilmente por la acción de bases, ácidos o agentes oxidantes, siendo, por tanto, reactivos adecuados para la preparación de heterociclos de 5 o 6 miembros[458, 459].

Dado que ese fenómeno que conduce a la formación de ciclos puede ser inducido también por la presencia de sustratos metálicos y no es exclusivo de estas moléculas sino que forma parte de un fenómeno más extenso que abarca a otras tiosemicarbazonas, se hará una revisión del mismo analizando la bibliografía disponible asociada con este fenómeno.

Los estudios acerca de las reacciones de ciclación muestran que la naturaleza del agente inductor de la ciclación o de la propia estructura de la tiosemicarbazona de partida, así como otros factores tales como temperatura, disolvente, etc.., pueden afectar a la estructura del heterociclo que se forma; además, la regioselectividad depende de las condiciones adoptadas para llevar a cabo la reacción y de la estructura del sustrato precursor.

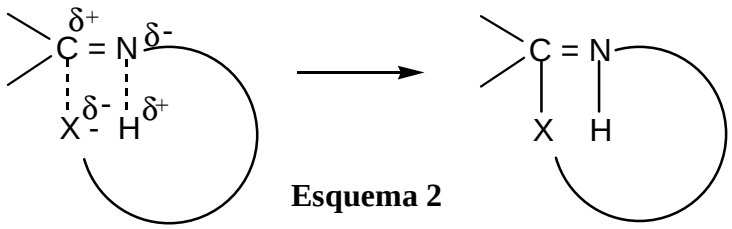
El siguiente esquema recoge el esqueleto de los anillos que pueden generarse por ciclación de tiosemicarbazonas (TSC) (esquema 1). Los anillos obtenidos

mediante las ciclaciones tipo **a** y **b** derivan de tiosemicarbazonas sin condicionantes específicos por lo que respecta a la naturaleza de sus sustituyentes R y R´. Los ciclos obtenidos en los procesos **c** y **d** implican que R tenga, por ejemplo, un grupo C=O conjugado con C(2)=N(3). Finalmente en condiciones fuertemente oxidantes tiene lugar el proceso **e**, y cuando en el medio de reacción hay oxidantes tales como bromato o iodato potásico tiene lugar el proceso **f**.



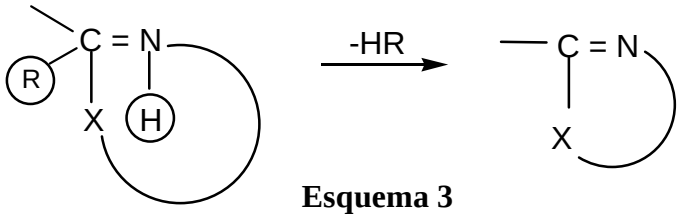
Esquema 1

I.3.1.- CICLACIONES a Y b.- Como ya se ha comentado, el curso de la ciclación se ve afectado, tanto por la naturaleza del agente inductor, como por la estructura de la tiosemicarbazona (HTSC) de partida[460]. Así, las tiosemicarbazonas pueden ciclar a costa del ataque de un grupo $X^{\delta-}$-$H^{\delta+}$ (siendo X= S o N(1)) sobre el grupo $C(2)^{(\delta+)}$=$N(3)^{(\delta-)}$ (esquema 2).



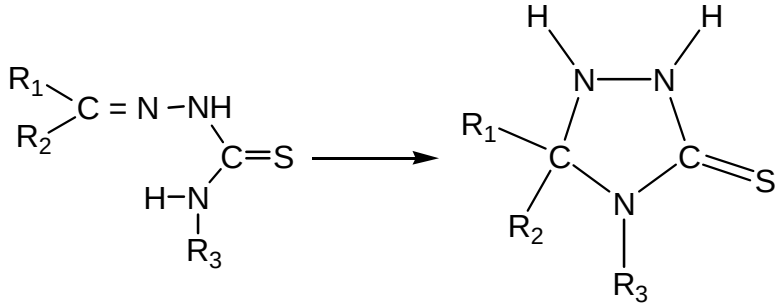
Esquema 2

Dicho ataque puede ir acompañado de un proceso de eliminación, con regeneración de dobles enlaces (esquema 3):



Esquema 3

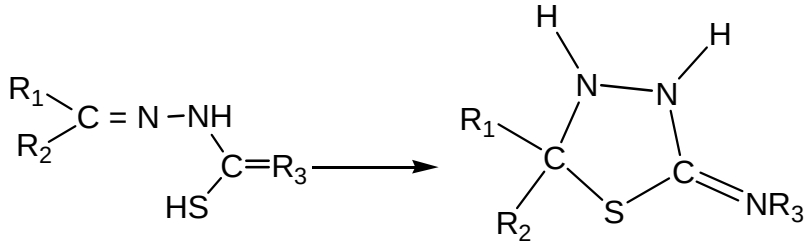
Cuando el ataque al grupo C(2)=N(3) se lleva a cabo por un grupo N(1)H se pueden obtener ciclos de 5 miembros que incluyen tres átomos de N (esquema 4):



1,2,4- TRIAZOLINAS

Esquema 4

mientras que si el grupo que se adiciona es un grupo SH de la forma tautómera tiólica, el ciclo que se forma contiene dos átomos de N y un átomo de S (esquema 5):



1,3,4- TIADIAZOLINAS

Esquema 5

La estructura de la tiosemicarbazona y la naturaleza del agente que cataliza el proceso de ciclación parecen ser factores determinantes del tipo de ciclo que se origina. Las características estructurales de la tiosemicarbazona a tener en cuenta son:

i) si deriva de una cetona o de un aldehido

ii) cuál es la naturaleza de los grupos unidos a C(2)

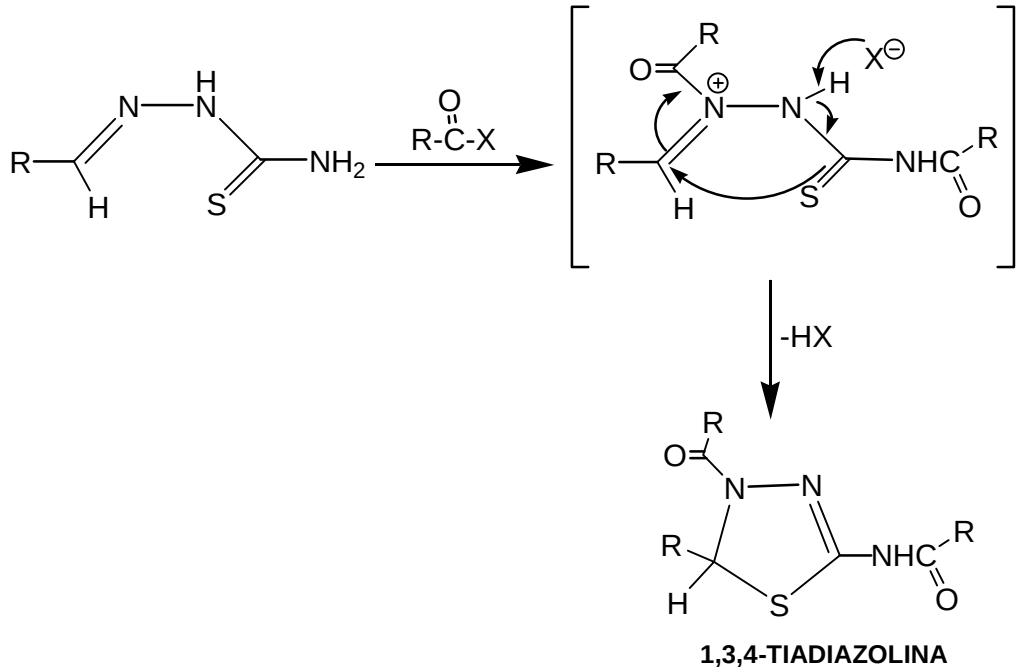
iii) la existencia o no de sustitución sobre N(2) y, en caso afirmativo, el tipo de sustituyente

iv) la sustitución o no sobre N(1) y la naturaleza de los sustituyentes si los hay.

En cuanto a la naturaleza de los agentes utilizados como catalizadores de estos procesos, pueden citarse: H^+, OH^-, agentes acilantes, MnO_2, $FeCl_3$, $Cu(ClO_4)_2$, algunos tipos de radiación, etc.

En el caso de las *tiosemicarbazonas no sustituidas*, se obtienen tiadiazoles o tiadiazolinas, ciclos que derivan de la adición del grupo SH al enlace C(2)=N, y triazolino-tionas que derivan del ataque del grupo N(1)H a C(2). El ataque mediante el grupo SH tiene lugar tanto en aldehido como en cetona tiosemicarbazonas, mientras que el ataque mediante N(1)H se observó únicamente para cetona tiosemicarbazonas. En general, cuando se utiliza como catalizador un agente acilante (anhídrido acético o cloruro de acilo)[461-465] se producen tiadiazolinas.

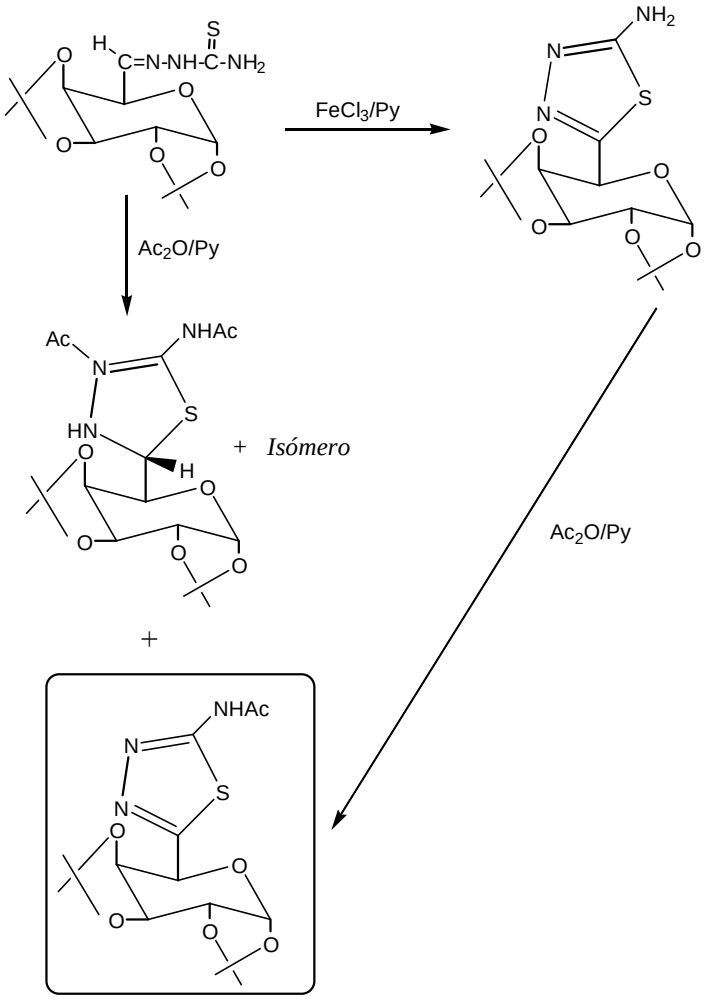
El mecanismo de formación de 1,3,4-tiadiazolinas se puede explicar sobre el principio ácido duro y blando (ver esquema 6). El reactivo acilante más duro reacciona con el átomo más duro de N mejor que con el átomo de S que es más blando, y por ello favorece este tipo de ciclación.[464].



Esquema 6

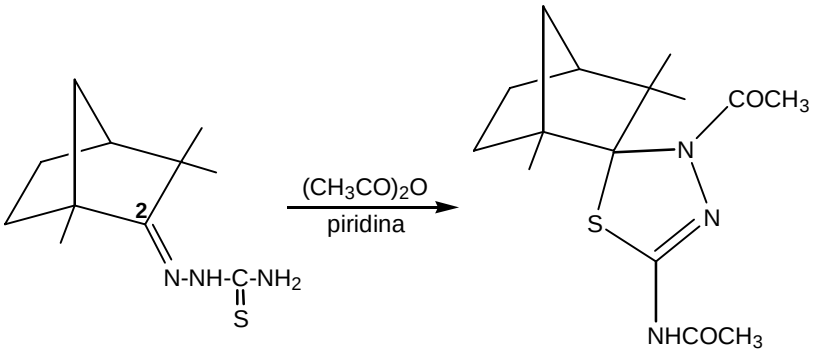
Se estudió el comportamiento de ciertas tiosemicarbazonas derivadas de azúcares bajo diferentes condiciones de acetilación que dan lugar a reacciones de ciclación [466, 467]. Así Somogyi[468] encontró que la penta-o-acetil-(-aldehido-D-galactosa) tiosemicarbazona, ciclaba para dar lugar a (+) y (-)-5-acetamido-3-N-acetil-2-(1,2,3,4,5-penta-o-acetil-D-galacto-pentitol-1-il)-1,3,4-tiadiazolina.

Cuando 1,2:3,4-di-O-isopropiliden-α-D-galacto-1,6-hexodialdo-1,5-piranosa tiosemicarbazona se trata con cloruro férrico en piridina origina el ciclo 1,3,4-tiadiazol (esquema 7), mientras que si se trata con el sistema acetilante Ac_2O/Py se forma una mezcla de compuestos que contienen el anillo acetilado (esquema 7)[469 - 471].



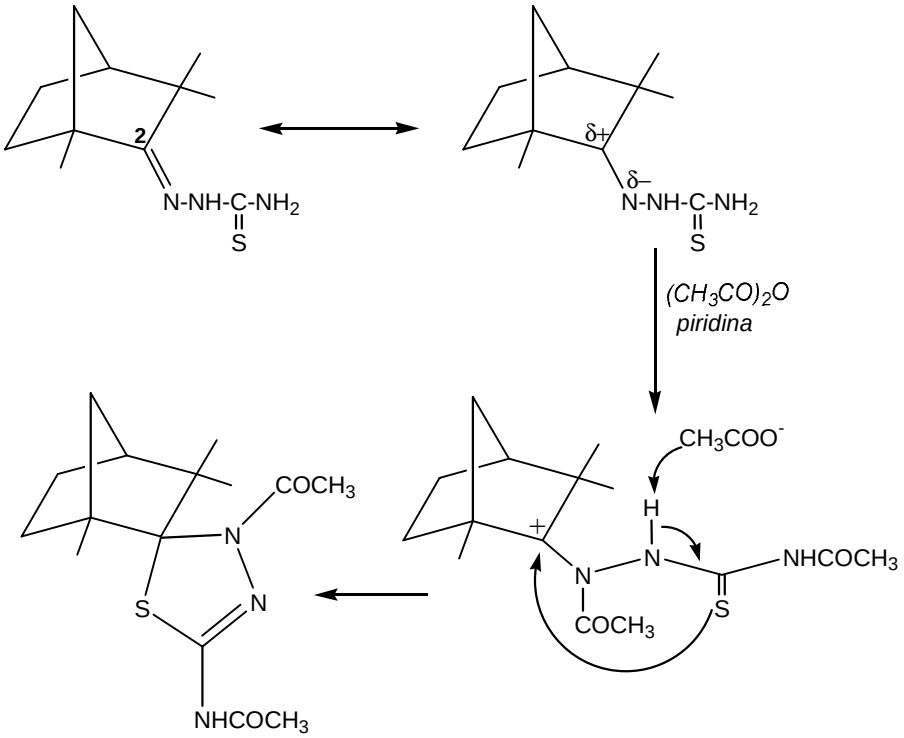
Esquema 7

Para la obtención de tiadiazolinas por ciclación de tiosemicarbazonas en condiciones acetilantes, Brousse y colaboradores[472] utilizaron derivados terpenos. El empleo de anhídrido acético y piridina a 110 ºC permitió aislar spiro-tiadiazolina (esquema 8). La reacción bajo las mismas condiciones de acetilación pero a baja temperatura, originó el mismo producto.



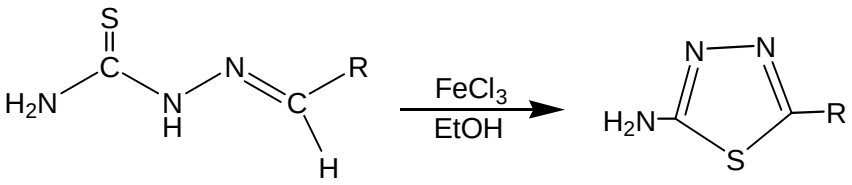
Esquema 8

En este caso, el mecanismo de ciclación que se propone es el siguiente (esquema 9):



Esquema 9

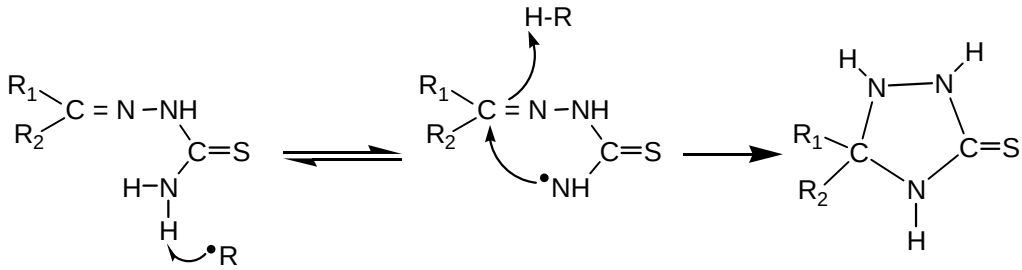
Los productos obtenidos por la ciclación de aldehido tiosemicarbazonas parecen ser independientes del tipo de aldehido del que deriven así como del agente utilizado como catalizador (anhídrido acético, $FeCl_3$, NaOH, ferrocianuro potásico, etc.,) (esquema 10).



Esquema 10

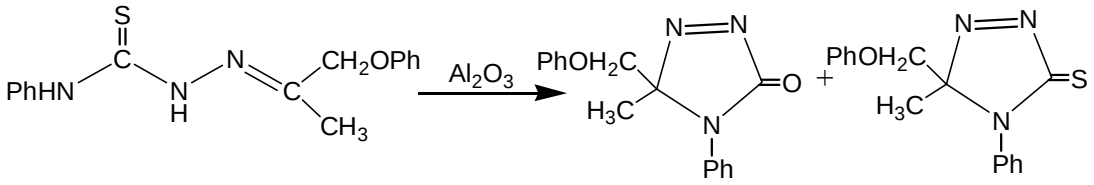
En este caso el proceso de ciclación se produce a expensas de un ataque a través del grupo SH, derivando en tiadiazoles o tiadiazolinas[464, 473 - 476].

Con el fin de obtener esteroides del tipo 1,2,4-triazolina-3-tiona, siendo el grupo N(1)H el que ataca al grupo C(2)=N, Shamsuzzaman y colaboradores[477-479] realizaron un estudio con cetona tiosemicarbazonas esteroideas y no esteroideas, utilizando como catalizador para la ciclación oxidativa el ácido metacloroperbenzoico. El mecanismo propuesto para la conversión de tiosemicarbazonas a tionas spiro-triazolidonas se recoge en el esquema 11. Se trata de un mecanismo de radicales libres, donde solamente se obtiene selectivamente uno de los isómeros.



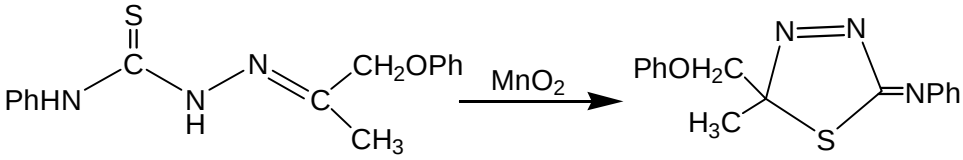
Esquema 11

La ciclación de las *tiosemicarbazonas derivadas de cetonas sustituidas en N(1)*, fue estudiada por J.K. Landquist quien puso de manifiesto que el proceso oxidativo catalizado por Al_2O_3 u otros absorbentes cromatográficos conduce a triazolinotionas (esquema 12):



Esquema 12

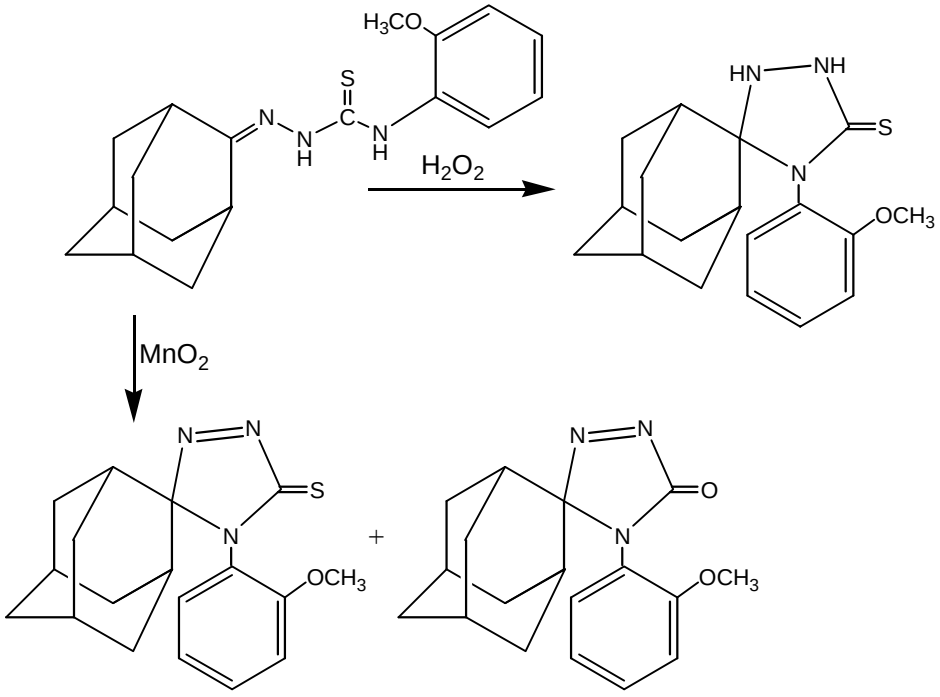
mientras que la acción de MnO_2 origina imino-tiadiazolinas (esquema 13)[480 - 482].



Esquema 13

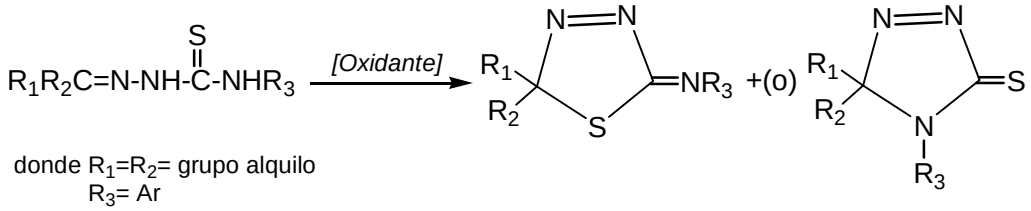
La formación de triazolinotionas probablemente implique a un intermediario, y quizás sea una reacción reversible. La adición del NH al doble enlace es un proceso que puede estar facilitado si la tiosemicarbazona se dispone con una configuración adecuada sobre el sólido absorbente.

Sin embargo diversas adamantano tiosemicarbazonas en presencia de H_2O_2 o MnO_2 conducen a la formación de derivados de triazolina (esquema 14)[483].



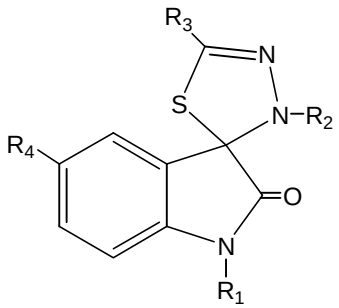
Esquema 14

mientras que Faggiani y colaboradores[484], con estos mismos oxidantes obtuvieron iminotiadiazolonas e iminotriazolonas (esquema 15).



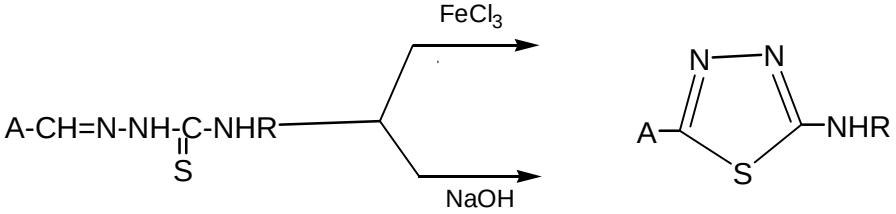
Esquema 15

La ciclación de la N(1)-fenil-3-isatin tiosemicarbazona utilizando como catalizador el ácido ácetico permitió aislar derivados tiadiazolina[463].



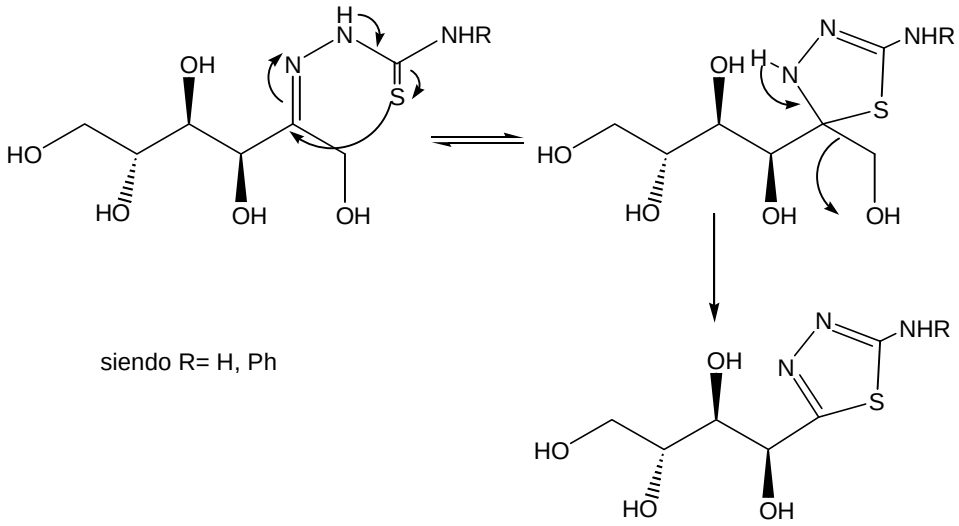
Se puede concluir, por tanto, que los procesos de ciclación de cetona tiosemicarbazonas N(1) sustituidas dependen tanto del catalizador empleado como de la estructura de la tiosemicarbazona de partida.

En lo que se refiere a las *aldehido tiosemicarbazonas sustituidas en el N(1)*, su proceso de ciclación tiene lugar mediante la adición del grupo SH al enlace C(2)=N dando lugar a derivados tiadiazol independientemente de los sustituyentes sobre la tiosemicarbazona y de que el catalizador utilizado sea $FeCl_3$ o una disolución acuosa de hidróxido sódico (esquema 16)[485, 486].



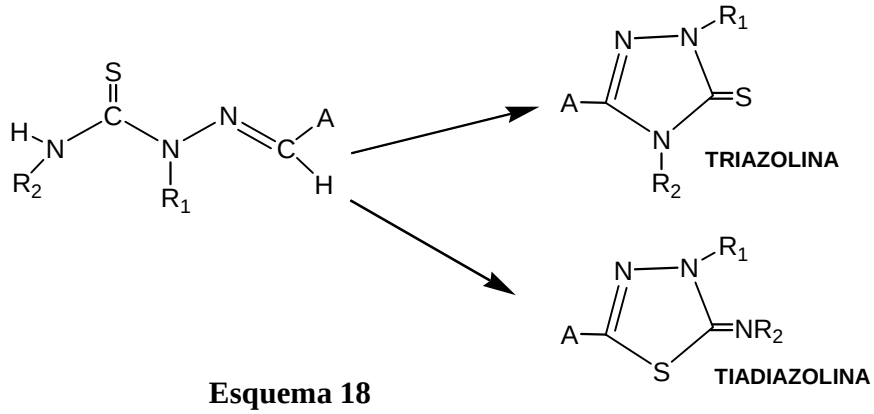
Esquema 16

Este proceso de ciclación fue estudiado ya en 1956 por Holmberg que analizó la ciclación oxidativa de la D-fructosa tiosemicarbazona con $FeCl_3$ para dar lugar a derivados 1,3,4-tiadiazolina. En trabajos más recientes, Shaban y colaboradores observaron que derivados de D-fructosa tiosemicarbazona en presencia de una disolución etanólica de $FeCl_3$ experimentaban un proceso de ciclación similar al encontrado por Holmberg (esquema 17)[487].



Esquema 17

Para las *tiosemicarbazonas sustituidas en el N(2),* la ciclación ha sido estudiada fundamentalmente para las tiosemicarbazonas derivadas de aldehidos. La presencia de un sustituyente en el N(2) (esquema 18) conduce a la obtención de derivados tiadiazolina, derivados triazolina o a una mezcla de ambos dependiendo de la naturaleza del sustituyente sobre el C(2).



Esquema 18

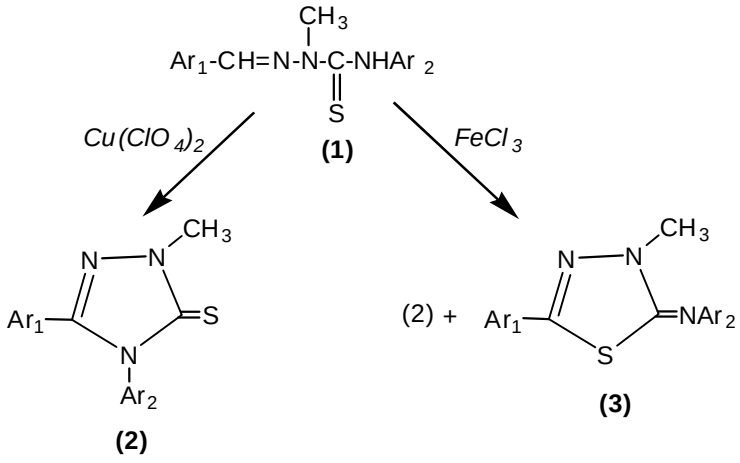
Cuando ese sustituyente es un grupo como PhCO o CO_2R, que retira carga, la tiosemicarbazona se oxida exclusivamente a derivados 1,3,4-tiadiazolinas; mientras que cuando el sustituyente es un grupo fenilo o metilo la ciclación de la tiosemicarbazona conduce a la formación de una mezcla de derivados 1,2,4-triazolinas y 1,3,4-tiadiazolinas predominando esta última forma[486,488]. Estas reacciones están catalizadas por $FeCl_3$.

Los estudios realizados para la ciclación de *tiosemicarbazonas sustituidas simultáneamente en N(1) y en N(2)* se han centrado hasta el momento en tiosemicarbazonas derivadas de aldehidos. Esta ciclación depende de la naturaleza de los sustituyentes sobre C(2) y N(2), y del agente utilizado como catalizador, a la hora de formar triazolinas o/y tiadiazolinas[486, 489]. La influencia de la naturaleza de los sustituyentes sobre el C(2) y el N(2) fue analizada por Noto y colaboradores. En su estudio, donde utilizaron $FeCl_3$ como catalizador, observaron la influencia de diferentes sustituyentes sobre el carbono C(2) (Me, Ph, PhCOO, COOEt, p-NO_2-C_6H_4, p-$CF_3C_6H_4$, m-BrC_6H_4, etc.,) y concluyeron que, al igual que ocurría en el caso de las tiosemicarbazonas sustituidas en el N(2), la formación de derivados tiadiazolínicos es favorable cuando los sustituyentes sobre C(2) retiran carga de forma efectiva (COOEt, PhCO, p-NO_2-C_6H_4) predominando entonces el ataque intramolecular del S frente al ataque del N; mientras que sustituyentes como los grupos arilo, por ejemplo, aumentan la densidad de carga del enlace C(2)=N favoreciendo la formación de derivados triazolínicos. Los sustituyentes con propiedades intermedias, por lo general conducen a la obtención de mezclas de los dos tipos de derivados con una composición que depende de la naturaleza de los restantes sustituyentes de la cadena tiosemicarbazona. Así, cuando se sustituye un grupo metilo por un grupo fenilo sobre el N(2) aumenta la velocidad de formación de derivados triazolinas y disminuye fuertemente la velocidad de formación de derivados tiadiazolinas[490]. Esto sugiere que la densidad electrónica sobre el N(2) modifica de diferente manera la velocidad de ambos tipos de ataque intramolecular (mediante SH o mediante NH).

Sin embargo, se observa un diferente comportamiento cuando la reacción de ciclación se lleva a cabo utilizando como catalizador al perclorato de cobre (II). La formación de un ciclo u otro está íntimamente relacionada con la concentración. Así, si la concentración es alta (>0,01 M) presumiblemente se obtiene una mezcla de los dos derivados, mientras que para sistemas diluidos solamente se observa la formación de derivados triazolina.

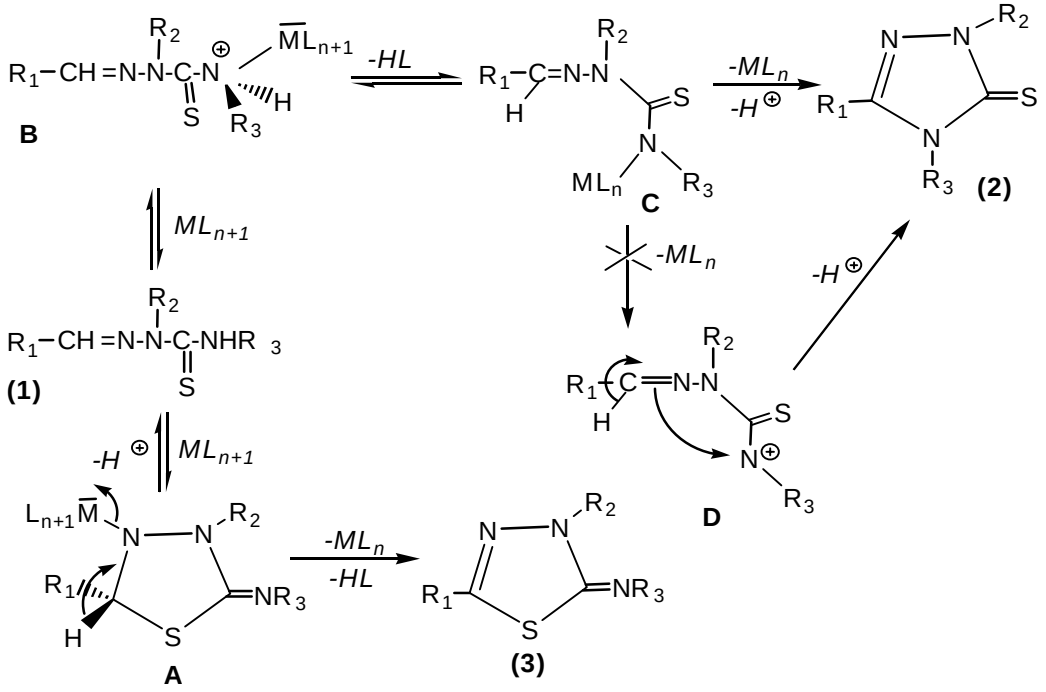
Se puede admitir entonces, que la formación de ambos tipos de ciclos, triazolinas y tiadiazolinas, probablemente siga diferentes mecanismos de reacción, que van a estar más o menos favorecidos según las propiedades (ácido-base, redox, etc.) del catalizador utilizado y de la concentración.

Otro ejemplo de ciclación es la oxidación de la 2-metil-1-fenil tiosemicarbazona (1) para dar 1,2,4-triazolina (2) y/o 1,3,4-tiadiazolina (3) en presencia de oxidantes químicos como el tricloruro de hierro (ver esquema 19), estando los anillos tipo (3) favorecidos por la presencia de sustituyentes sobre el grupo hidrazínico, -CH=N-N<, que retiren carga. Si el oxidante es perclorato de cobre (II) sólo se forman ciclos tipo (2)[491].



Esquema 19

Se ha propuesto un mecanismo[492, 493] para la ciclación oxidativa de aldehido tiosemicarbazonas N(1),N(2)-sustituidas donde un centro metálico juega un papel importante. La reacción pudiera transcurrir según el esquema 20:



Esquema 20.- Mecanismo para la ciclación oxidativa de aldehido tiosemicarbazonas N(1),N(2)-sustituidas

Según este esquema la formación de la triazolina (2) implica:

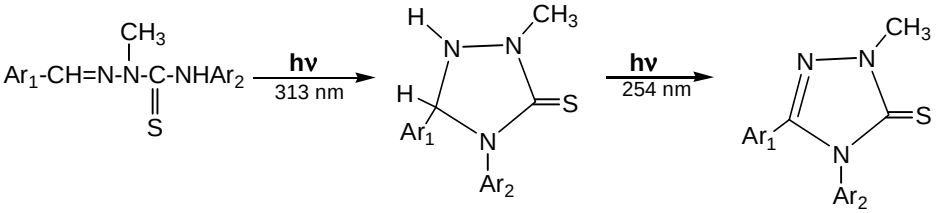
a) el ataque electrofílico del átomo metálico sobre el nitrógeno (1) para dar lugar a la sal (B),

b) la desprotonación reversible de la especie (B),

c) la ruptura concertada del enlace metal-nitrógeno M-N(1) y ataque electrofílico del átomo de nitrógeno N(1) al doble enlace C=N. Este mecanismo concertado sería más favorable que dos etapas consecutivas, por un lado la ruptura heterolítica del enlace metal-nitrógeno M-N(1) de la especie (C) con formación de un catión nitrógeno electrofílico (D), seguido de la ciclación debido a un ataque electrofílico del catión nitrógeno (D) sobre el enlace C=N.

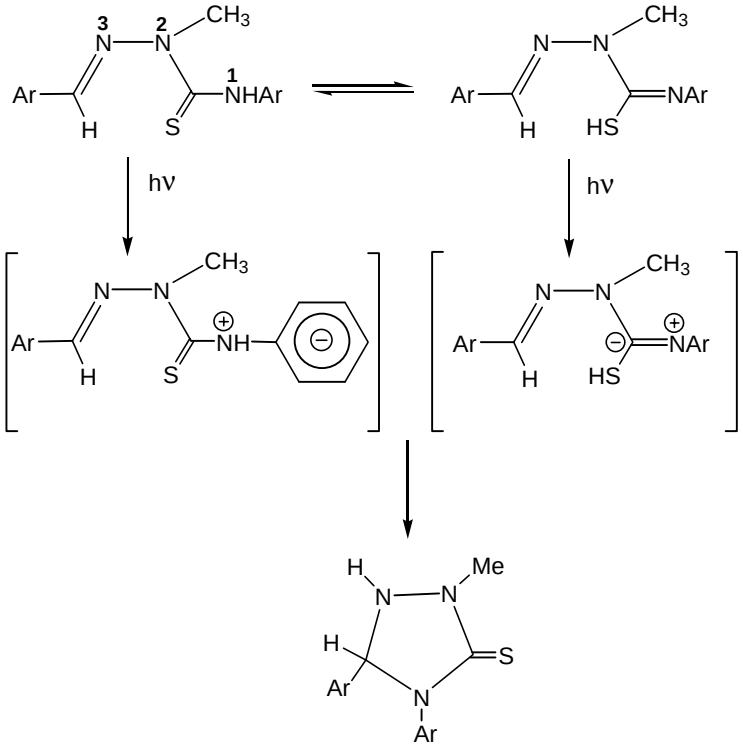
Por otro lado, la formación de los derivados tiadiazolina (3) tiene lugar a partir de una forma cíclica (A) mediante un ataque nucleofílico intramolecular del S catalizado por un ácido de Lewis o un ácido prótico. La ruptura de los enlaces N-metal y C-H origina la tiadiazolina (3).

Buscemi y colaboradores[491], haciendo uso de la fotoinducción observaron que las tiosemicarbazonas sustituidas en el N(1) y sustituidas en el N(2) ciclan fotoquímicamente originando tioxotriazinonas (esquema 21).



Esquema 21

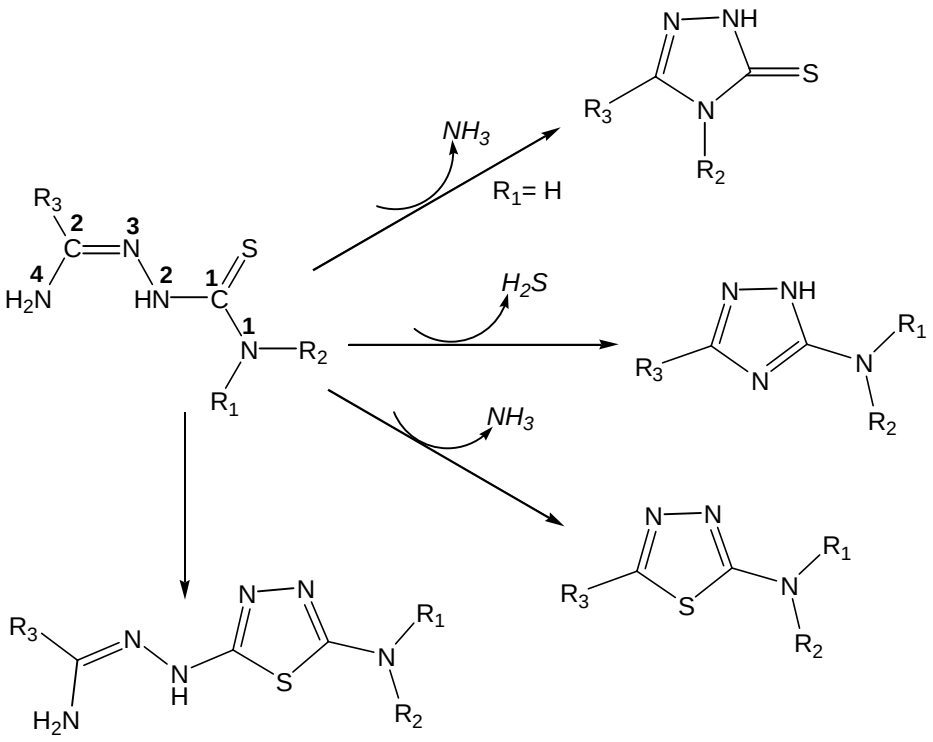
Admitiendo que las tiosemicarbazonas pueden sufrir además una reacción de enolización, un posible mecanismo[491] para la fotociclación se muestra en el esquema 22:



Esquema 22.- Mecanismo para la fotociclación

Este estudio permitió establecer que el principal factor que afecta a la fotociclación de las tiosemicarbazonas es la activación del átomo de N(1).

Para finalizar este apartado debe señalarse que, en el transcurso de los procesos de síntesis de complejos metálicos de tiosemicarbazonas, se observan frecuentemente procesos colaterales de ciclación que acompañan a la reacción principal de coordinación al metal[494]. Así, durante la síntesis de derivados de la 2-piridínformamida tiosemicarbazona con Hg(II), Ni(II) y Pt(II)[494], se detectó también la formación de 1,2,4-triazol-3-tiona, 1,2,4-triazol, 1,3,4-tiadiazolinas y 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazida, de acuerdo con el esquema 23:



Esquema 23

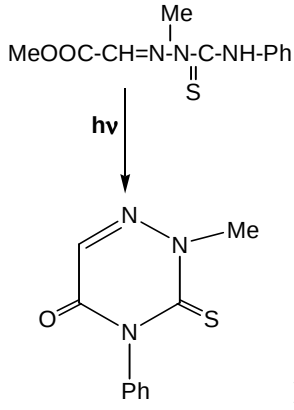
I.3.2.- CICLACIÓN c.- La ciclación de tiosemicarbazonas con grupos C=O en los sustituyentes del C(2) se pueden dividir en dos grupos: las moléculas donde el grupo C=O está en posición α con respecto al C=N y las que lo tienen en posición β.

En las primeras existen dos posibilidades de ciclación:

- Que se produzca el ataque sobre el grupo C=N, es decir una adición C(2)=N que llevaría, como en el apartado anterior, a la formación de ciclos de cinco miembros.
- Que el ataque se produzca sobre el C=O. En este caso, en función de que el grupo que se adiciona sea NH o SH se pueden obtener dos tipos de anillos, más o menos insaturados en función de que se produzca o no una reacción de eliminación. Debe avanzarse que, de acuerdo con la información bibliográfica, solamente se ha observado, de momento, el ataque NH.

Este proceso parece depender fundamentalmente de la naturaleza del sustituyente sobre el grupo C=O, así como del catalizador utilizado.

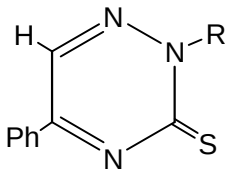
Así Gruttadauria y colaboradores[460] observaron que cuando sustratos del mismo tipo como tiosemicarbazonas derivadas del metil glioxal ester se tratan con $FeCl_3$ o con $Cu(ClO_4)_2$ generan únicamente derivados triazolina y/o derivados tiadiazolina, mientras que estas mismas tiosemicarbazonas sometidas a fotoreacción (esquema 24) originan derivados tioxotriazinonas.



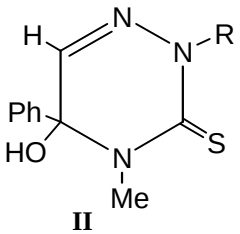
Esquema 24

Estas reacciones dependen fuertemente de la naturaleza del grupo enlazado al N(1) obteniéndose los mejores resultados cuando ese grupo es arilo.

La ciclación en medio básico permitió también obtener ciclos de seis miembros; así la tiosemicarbazona del fenil glioxal no sustituida en el nitrógeno N(1), cuando se trata con una disolución acuosa de hidróxido sódico origina derivados 1,2,4-triazina (I), mientras que cuando está monosustituida se originan los derivados triazina(II) menos insaturados[485].

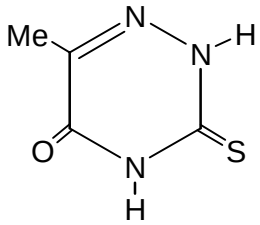


I

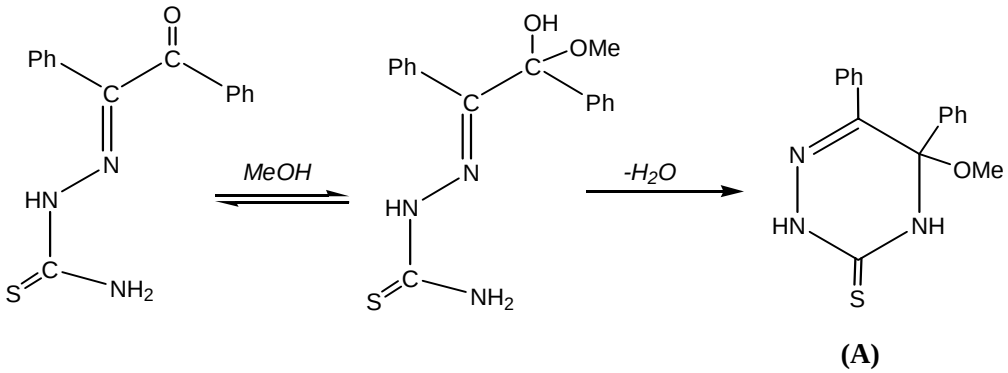


II

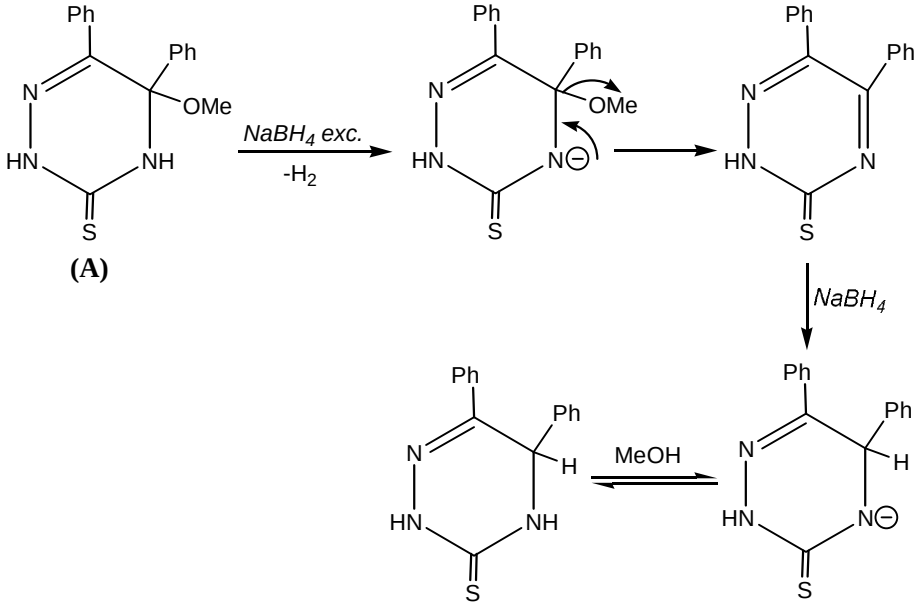
Por su parte, Ferrari y colaboradores describen la estructura de la 2-tio-6-azatimina [6-metil-3-tioxo-1,2,4-triazin-5(2H, 4H)ona] que se obtiene como un producto secundario originado por la ciclación de la tiosemicarbazona derivada del metilpiruvato en el transcurso de la complejación de sales de cobalto (II)[495].



La reacción de la benzil tiosemicarbazona en presencia o ausencia de $NaBH_4$ y en metanol, permitió aislar ciclos de seis miembros del tipo triazina los cuales en presencia de sales de Hg(II) se coordinan a través del S del ligando libre[496]. Los posibles mecanismos asociados con esos procesos son (esquema 25 y 26):

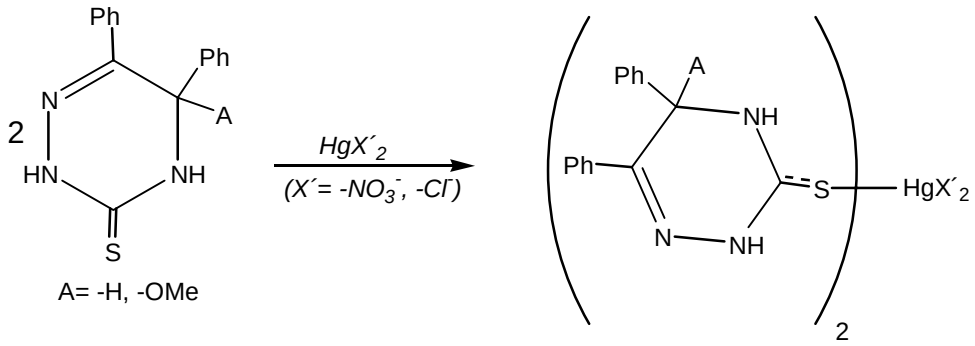


Esquema 25.- Mecanismo propuesto para la ciclación de tiosemicarbazonas en ausencia de $NaBH_4$



Esquema 26.- Mecanismo propuesto para la ciclación de tiosemicarbazonas en presencia de $NaBH_4$

Es decir, en presencia de $NaBH_4$ se favorece la pérdida de MeOH debido probablemente a la reacción ácido-base que tiene lugar con el enlace NH, el cual es relativamente acídico. La eliminación de metanol, permite la formación de un doble enlace electrofílico que se reduce fácilmente *in situ* debido al $NaBH_4$. La complejación con las sales de Hg(II) da lugar a complejos del tipo (esquema 27):



Esquema 27

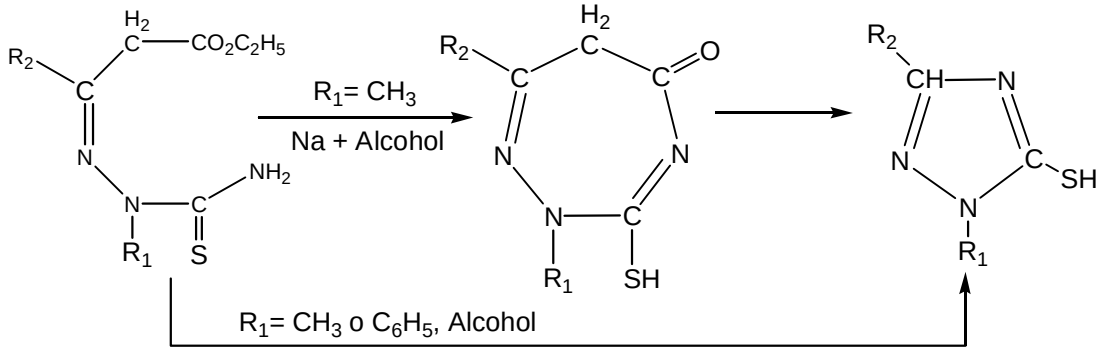
Las tiosemicarbazonas derivadas de compuestos β-dicarbonílicos (β-dicetonas, β-cetoamidas, β-cetoésteres) que contienen grupos C=O en posición β con respecto al grupo C=N tienen las siguientes posibilidades de ciclación:

1- Que el ataque se produzca mediante la adición N(1)H o SH al grupo C(2)=N, obteniendo derivados triazol o tiadiazol como en las tiosemicarbazonas no carboniladas.

2- Que el ataque se produzca mediante la adición del grupo N(1)H sobre el grupo C(4)=O, obteniendo compuestos heterocíclicos con anillos de siete miembros.

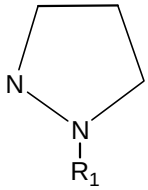
3- Que el ataque sea del grupo N(2)-H al grupo C=O, obteniendo anillos de cinco miembros tipo pirazol.

Un ejemplo de la segunda opción ha sido descrito por Losse y colaboradores[497] (esquema 28), los cuales sugirieron que, tanto la naturaleza de la tiosemicarbazona (tipo de sustituyente, grado de sustitución, etc), como las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción (temperatura, disolvente, catalizador, pH, etc.,) afectan al proceso de ciclación que tiene lugar. Así, cuando R_1= CH_3 o C_6H_5 y R_2= CH_3 y la reacción se lleva a cabo en alcohol, el ataque se produce mediante la adición del N(1)H o SH al grupo C(2)=N dando lugar a la obtención de derivados triazol o tiadiazol. Sin embargo, cuando se tratan estas mismas tiosemicarbazonas con Na en propanol a 20 ºC, el proceso tiende a la formación de derivados triazepina (anillos de 7 miembros, esquema 28).

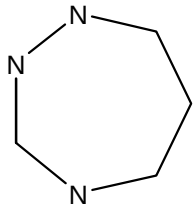


Esquema 28

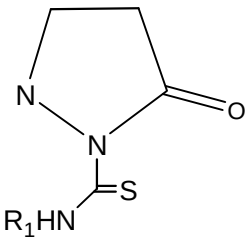
I.3.3.- CICLACIONES d Y e.- Hasnaoui y colaboradores[498] analizaron las reacciones de condensación entre diversas tiosemicarbazidas y varios β-cetoésteres o β-dicetonas. Las tiosemicarbazonas formadas en el caso de las β-dicetonas evolucionaron al ser calentadas para dar anillos pirazol con diversos sustituyentes en función de las características de los reactivos de partida, mientras que el calentamiento en presencia de sodio originó triazoltionas.



Las tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres dan lugar a procesos de ciclación más variados que dependen de las condiciones experimentales y los sustituyentes en los compuestos de partida. Así, si bien se originan también triazoltionas, estas tiosemicarbazonas permiten igualmente aislar anillos tipo (**I**) y (**II**); es decir, triazepinas y anillos pirazolona.



I



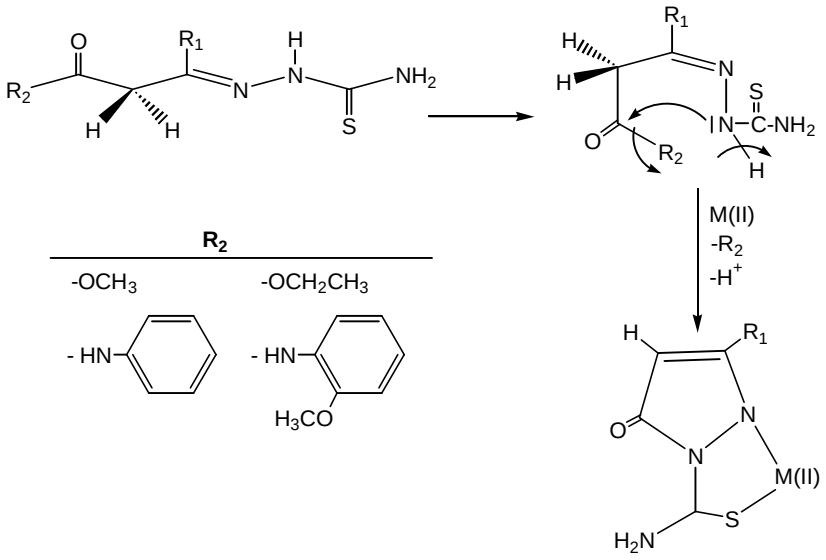
II

Estos últimos ciclos tipo **(II)** han sido posteriormente encontrados por otros autores asociados con diferentes ejemplos ciclación[499,500] y asociados siempre a tiosemicarbazonas procedentes de compuestos β-dicarbonílicos y no sustituidos en el

N(2) (R_2=H). En los mecanismos de reacción propuestos se supone que es el grupo N(2)H el que se va a adicionar al doble enlace C(4)=O, dando lugar a la formación del anillo de cinco miembros con el sustituyente C(S)NHR.

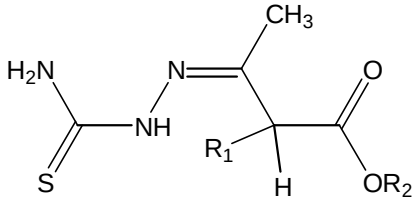
Por otra parte, las tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas se pueden transformar a la correspondiente pirazolona siguiendo un camino similar al descrito por Katrizky y colaboradores para la condensación de un β-cetoéster con hidracina (síntesis de Knorr de 3-pirazolonas)[501].

Este tipo de procesos puede ser, como ocurre en la ciclación de otras tiosemicarbazonas, catalizado por la presencia de un metal y originando una pirazolona. A ese respecto, en trabajos recientes, se observó que la reacción de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoaminas con acetatos de Cd(II) y Zn(II) en alcohol, daban lugar a los correspondientes derivados pirazolonato[440-441]. El proceso de ciclación (ver esquema 29), con la concomitante eliminación de CH_3OH, $PhNH_2$, $PhOCH_3NH_2$ o CH_3CH_2OH, está favorecido por el catión M(II), posiblemente debido a que en una primera etapa se forma el tiosemicarbazonato metálico, lo que desprotona al N(2) favoreciendo el ataque nucleofílico de este nitrógeno sobre el grupo C(O)-R para cerrar el ciclo, y la pirazolona resultante estaría estabilizada por la complejación final al centro metálico.



Esquema 29

Estudios similares al anterior se centraron en los metales del grupo VII[439], haciendo reaccionar tiosemicarbazonas del tipo:

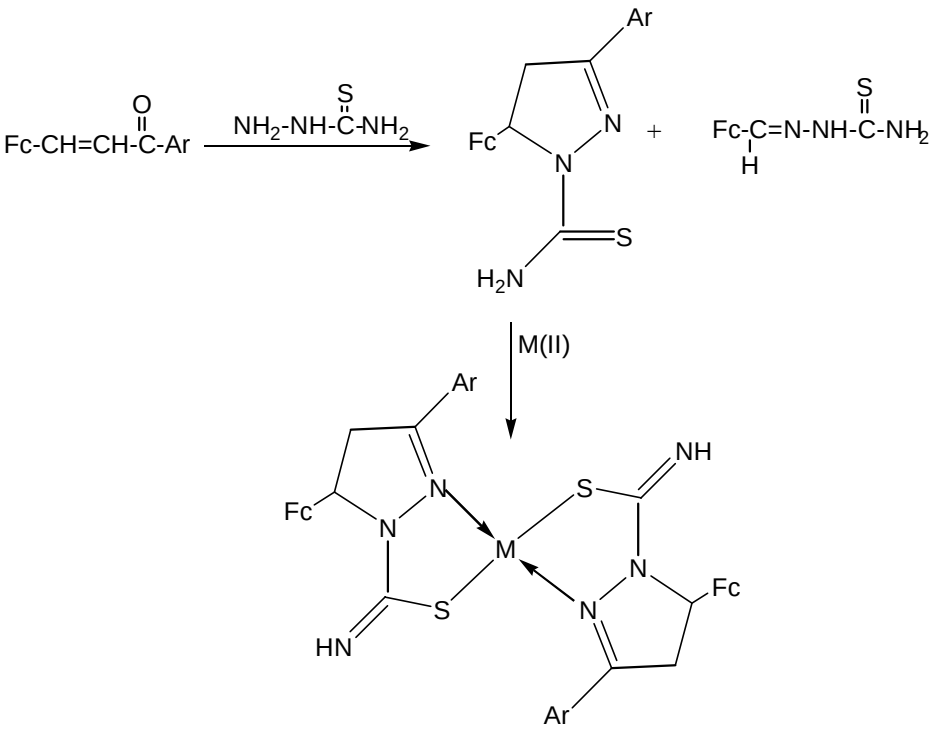


a) R_1= H y R_2= Me

b) R_1= CH_3 y R_2= CH_2CH_3

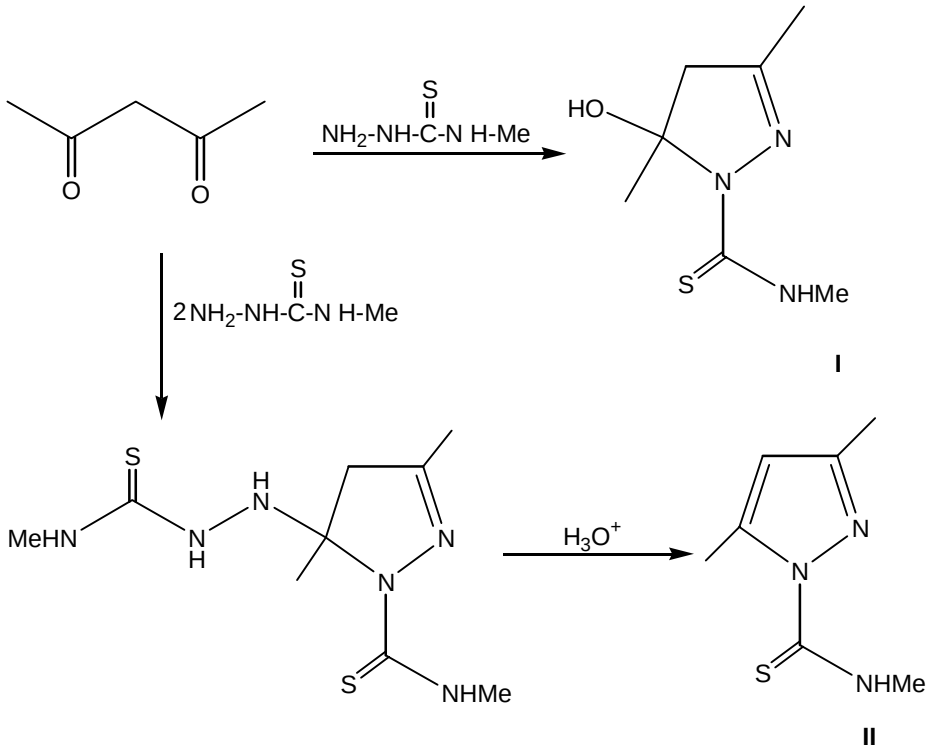
con $[ReX(CO)_5]$ y $[ReX(CO)_3(CH_3CN)_2]$ (donde X= Cl, Br). En este caso se observó que la diferente naturaleza del halógeno influye en la velocidad de ciclación siendo más rápida cuando X=Cl.

Un ejemplo de ciclación *in situ* lo encontramos cuando se hace reaccionar la tiosemicarbazida con cetonas α,β-insaturadas derivadas del ferroceno en propanol seco y en presencia de tert-butóxido potásico dando lugar a la formación de 1-tiocarbamoil(ferrocenil)-4,5-dihidropirazoles y a las tiosemicarbazonas derivadas del ferrocenocarbaldehido (esquema 30) y del acetilferroceno[502,503]. Estos pirazoles en presencia de sales metálicas de Cu(II), Ni(II) y Co(II) da lugar a los correspondientes complejos.



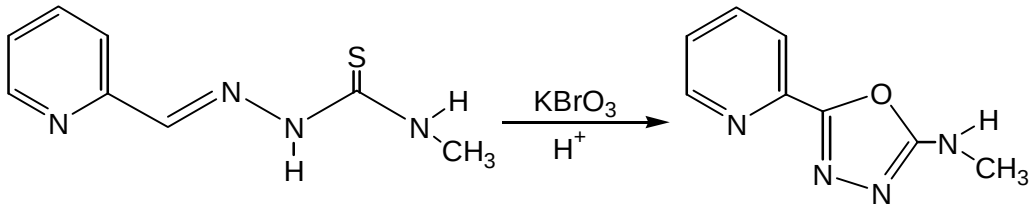
Esquema 30

En otro trabajo[504] de este tipo encontramos que cuando se hacen reaccionar 1,3-dicetonas con la 4-metil-3-tiosemicarbazida, dependiendo del número de moles de tiosemicarbazida, se obtienen diferentes pirazoles (esquema 31). Así, cuando se hace reaccionar la dicetona con un mol de tiosemicarbazida se aisla la pirazolona **(I)** mientras que cuando se utilizan dos moles de tiosemicarbazida se aisla una tiosemicarbazona-pirazolona que en condiciones ácidas evoluciona para dar la pirazolona **(II)**[505].



Esquema 31

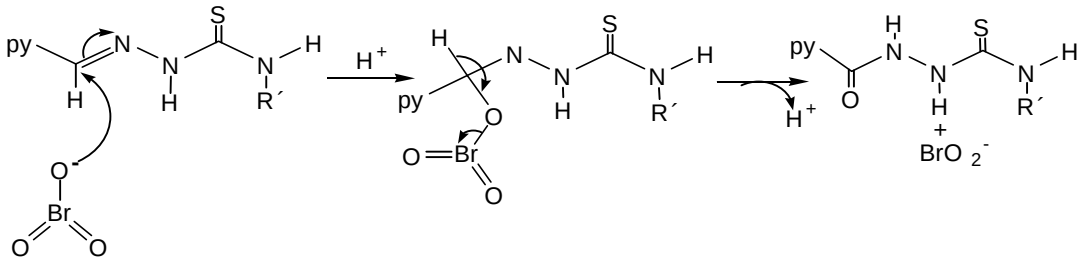
I.3.4.- CICLACIÓN f.- La oxidación de la piridín-2-carbaldehido-^{1}N-metil tiosemicarbazona[506] con bromato o iodato potásico dio lugar a la obtención de 1,3,4-oxadiazoles (esquema 32).



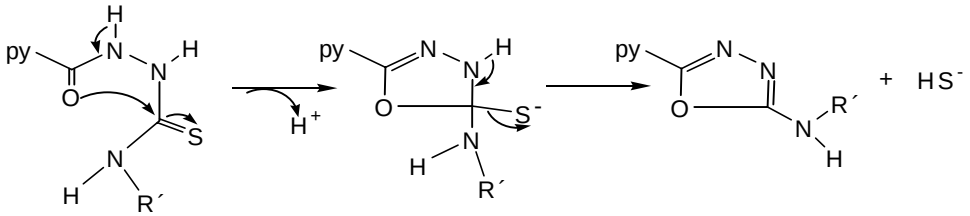
Esquema 32

El mecanismo, en este último caso, se podría resumir de la siguiente manera:

1- Formación de la aciltiosemicarbazida por un ataque nucleofílico del anión bromato sobre el carbono azometínico de la tiosemicarbazona.

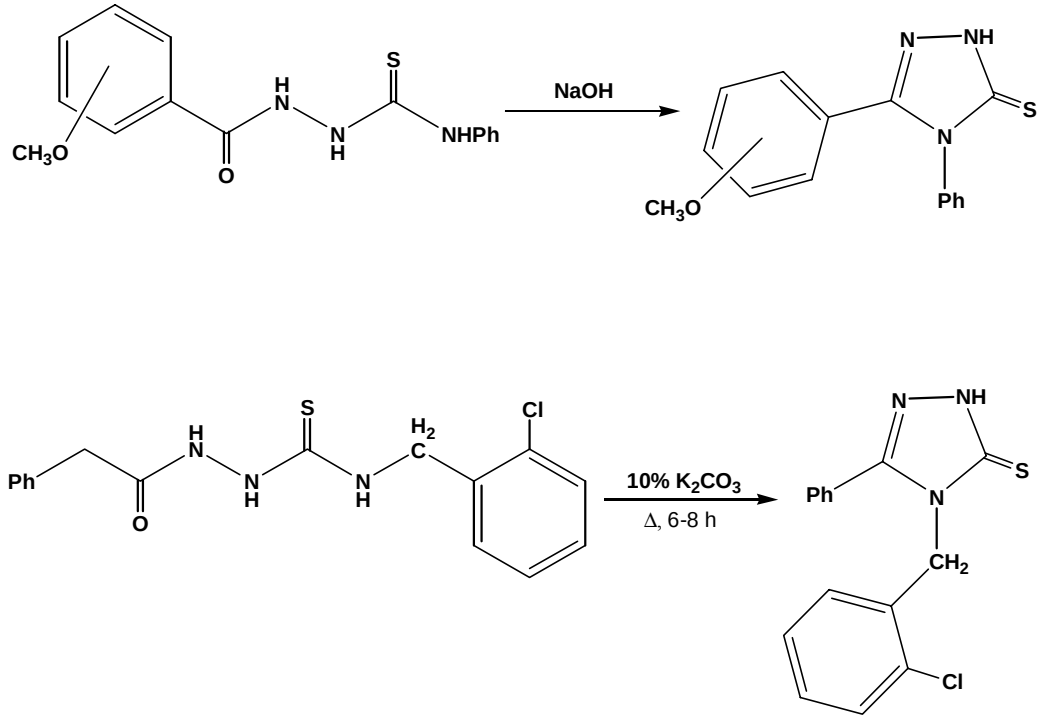


2- Ciclación para par lugar a la formación del correspondiente derivado 1,3,4-oxadiazol.



I.4.- PROCESOS DE CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZIDAS

Al igual que ocurre con las tiosemicarbazonas discutidas en el apartado anterior, las tiosemicarbazidas $R_1HN\text{-}NH\text{-}C(S)\text{-}NHR_2$ son magníficos compuestos de partida para la preparación de tiazoles y triazoles a través de un proceso de ciclación (para una revisión reciente, ver trabajo de Mustafa y colaboradores[507]). Los productos resultantes dependen marcadamente de los sustituyentes R_1 y R_2, siendo particularmente interesante el radical [Aril-C(O)-]. Las tiosemicarbazidas con este radical originan fácilmente 1,2,4-triazol-3-tioles (esquema 33) en medio básico[508] o en presencia de una disolución de carbonato potásico[509].



Esquema 33

Por otra parte, estos compuestos son ligandos muy habituales en los complejos metálicos[510-514] donde, al igual que las tiosemicarbazonas, suelen unirse al metal a través de su átomo de azufre y el nitrógeno unido a R_1.

I.5.- OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Las revisiones bibliográficas anteriores ponen de manifiesto que las tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas, además de actuar normalmente como ligandos N,S-quelatantes, pueden experimentar procesos de ciclación en presencia de cationes metálicos para generar 5-pirazolonas de alto valor añadido, las cuales también se unen al metal formando interesantes complejos. Igualmente, las tiosemicarbazonas que proceden de α-cetoésteres, cuando ciclan originan triazinas que son, de nuevo, ligandos de interés.

Las tiosemicarbazidas, que al igual que las tiosemicarbazonas son excelentes ligandos N,S-dadores, son también susceptibles de experimentar procesos de ciclación cuando disponen de grupos acilo en posición α, aunque, en este caso, el fenómeno no había sido observado bajo la inducción de sustratos metálicos.

Con estos antecedentes, el presente trabajo se ha planteado con los siguientes objetivos:

i) Analizar la influencia del tipo de sustrato metálico en la ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de compuestos α o β-dicarbonílicos.

ii) Comprobar si este mismo tipo de fenómeno ciclante se produce en las tiosemicarbazidas α-aciladas o si, en este caso, la formación de complejos con el ligando inicial es el proceso dominante o exclusivo.

Para cumplir el **objetivo i)** se puso en marcha el plan de trabajo siguiente:

a) Preparación de tiosemicarbazonas derivadas de compuestos α o β-dicarbonílicos con diferentes sustituyentes (ver parte experimental, Capítulo III).

b) Estudio de la reacción de estos ligandos con Sn(II), Sn(IV), Pb(II), Pb(IV), Pd(II), Pt(II), Zn(II) y Cd(II) e identificación estructural en estado sólido (mediante difracción de rayos X, espectrocoscopia de

resonancia magnética nuclear de ^{13}C sólido y la espectroscopia vibracional) y en disolución (utilizando la espectrometría de masas, y espectroscopia de resonancia magnética nuclear) de los complejos aislados.

El plan de trabajo del **objetivo ii)** se estableció de la forma siguiente:

a) Síntesis de dos tiosemicarbazidas α-aciladas representativas.
b) Análisis de su reacción con los sustratos metálicos Pb(II), Pb(IV), Pt(II) y Pd(II).
c) Identificación estructural de los complejos preparados por esta vía.

Una vez cumplidos ambos objetivos, se llevará a cabo una valoración de la influencia que el sustrato metálico y otros factoroes tienen sobre la ciclación y/o coordinación de este tipo de moléculas.

BIBLIOGRAFÍA

[1] K. Venkataraman, *The Chemistry of Dyes*, **vol.1**, New York; Academic Press, 1952

[2] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov y A. Drozov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1555 (1999)

[3] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov y A. Drozov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 831 (2000)

[4] Y.A. Zolotov y L.G. Gavrilova, *J. Inorganic Nucl. Chem.*, **31**, 3613 (1969)

[5] M.Y. Mirza y F.K. Nwabue, *Radiochim. Acta*., **27**, 47 (1980)

[6] S. Umetani, S. Kihora y M. Matsui, *Anal. Chim. Acta*, **232**, 293 (1990)

[7] M.Y. Mirza y F.J. Nwabue, *Talanta*, **28**, 49 (1981)

[8] K.L. Kees, J.J. Fitzgerald, K.E. Steiner, J.F. Mattes, B. Mikan, T. Tosi, D. Mondoro y M. Calib, *J. Med. Chem*., **39**, 3920 (1996)

[9] L. Knorr, *Ber.*, **17**, 2032 (1883)

[10] D. Lednicer y L.A. Georg, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **vol.1,** (1977)

[11] A. Goodman, Gilman, T.W. Rall, A.S. Nies y P. Taylor, Goodman and Gilman´s, The Pharmacological Basis of Therapeutics, 8th Ed., Pergamm Press, Oxford (1996)

[12] H.R. Wiley y P. Wiley, Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives, Interscience Publishers (1964)

[13] M.M. Shourky, A.K. Ghoneim, E.M. Shourkry y M.H. El-Nagdi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12**, 815 (1982)

[14] W.O. Foye, *Principios de Química Farmaceútica*, Ed. Reverté (1986)

[15] D. Lednicer y L.A. Georg, *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **vol.2/3**, (1990)

[16] E. Wolff, *Burger´s Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, **vol.2**; *Terapeutic Agents*, Ed. By Manfred (1996)

[17] F. Marcotegui, *Boletín de información farmacoterapéutica de Navarra*, **6(1)** (1998)

[18] S. Saxena, P.N. Saxena, A.K. Rai y S.C. Saxena, *Toxicology*, **35**, 241 (1985)

[19] P.N. Saxena y S. Saxena, *Appl. Organomet. Chem*., **3**, 279 (1989)

[20] A. Omotowa y M.A. Mesubi, *Appl. Organomet. Chem*., **11**, 1 (1997)

[21] K.M. Prasad, N.R. Rao, M.C. Ganorkr y C.M. Chary, *J. Organomet. Chem*., **376**, 53 (1989)

[22] F. Caruso, M. Rossi, J. Tanski, R. Sartori, R. Sariego, S. Moya, S. Diez, E. Navarrete, A. Cingolani, F. Marchetti y C. Pettinari, *J. Med. Chem*., **43**, 3665 (2000)

[23] M. Alaudeen, P.G. Sushama y A.M. Dorothy, *Indian J. Chem.*, **42A**, 1617 (2003)

[24] D-Q. Gao, C-H. Huang, K. Ibrahim y F-Q. Liu, *Solid State Communications*, **121**, 145 (2002)

[25] D.Q. Gao, Y-Y. Huang, C-H. Huang, F-Y. Li y L. Huang, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 206 (2001)

[26] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **vol. 1**, 97 (2003)

[27] A.K. Srivastava, R.K. Agarwal y T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.,* **58(7)**, 710 (1981)

[28] R.C. Maurya y S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(10)**, 1877 (2003)

[29] R.C. Maurya, D.D. Mishra y V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **25(7)**, 1127 (1995)

[30] R.C. Maurya y D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **19(5)**, 533 (1989)

[31] R.C. Maurya, V. Pillai y S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(4)**, 699 (2003)

[32] R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Mukherjee, P.K. Trivedi y S.K. Jaiswal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(5)**, 723 (1993)

[33] R.C. Maurya, R. Verma y B. Shukla, *Indian J. Chem.*, **38A**, 730 (1999)

[34] G. Aromí, A. Bell, S.J. Teat, A.G. Whittaker y R.E.P, Winpenny, *Chem. Commun*., 1896 (2002)

[35] R.C. Maurya y R. Verma, *Indian J. Chem.*, **37A**, 147 (1998)

[36] R.C. Maurya y R. Verma, *Indian J. Chem.*, **36A**, 596 (1997)

[37] R.C. Maurya, J. Dubey y B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(7)**, 1159 (1998)

[38] C.P. Prabhakaran y C.C. Patel, *Indian J. Chem.*, **10(4)**, 438 (1972)

[39] M.Z. Wisniewski y M. Scendo, *Polish J. Chem.*, **72(7)**, 1269 (1998)

[40] J. Dick, R. Bacaloglu y A. Maurer, *Rev. Roum. Chim.*, **12(6)**, 629 (1967)

[41] U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary y B. Singh, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 627 (1995)

[42] V.I. Sokol, V.V. Davydov, V.S. Sergienko, N. Yu. Merkur´eva, M.A. Ryabov, Yu-V. Shklyaev y S.M. Korchevoi, *Russ. J. Inorg. Chem*., **46**, 275 (2001)

[43] V.I. Sokol, M.A. Ryabov, V.V. Davydov, N.Y. Merkur´eva, Y.V. Shklyaev, V.S. Sergienko y B.E. Zaitsev, *Zh. Neorg. Khim (Russ. J. Inorg. Chem.)*, **43**, 561 (1998)

[44] R.C. Maurya, T. Singh, B. Shukla, J. Dubey y G.P. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1467 (1997)

[45] R.C. Maurya, D.D. Mishra y S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)

[46] R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore y S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)

[47] G. Aromí, O. Roubeau, M. Helliwell, S.J. Teat y R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans*., 3436 (2003)

[48] G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau y R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J*., **9**, 3024 (2003)

[49] A.L. Dearden, S. Parsons y R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed*., **40(1)**, 152 (2001)

[50] R.C. Maurya y R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)

[51] M.Z. Wisniewski, *Polish J. Chem.*, **71(2)**, 259 (1997)

[52] Y-Y. Wang, Ch-Ch. Shi, Q. Shi, Y-C. Gao y Q-Zh. Shi, *Wuji Huaxue Xuebao*, **16**, 321 (2000)

[53] M. Melnik y J. Mrozinski, *J. Mol. Struct.*, **57(1)**, 135 (1979)

[54] R.C. Maurya, R. Verma, D.K. Trivedi y H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 311 (1998)

[55] R.C. Maurya, R. Verma y H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(6)**, 1063 (2003)

[56] R.C. Maurya, S. Pillai y S.K. Thakur, *J. Inst. Chem. (India)*, **72(1)**, 9 (2000)

[57] V. Zelenak, K. Gyoryova y S. Vargova, *Main Group Met. Chem.*, **22**, 179 (1999)

[58] R.C. Maurya, D.D. Mishra y V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)

[59] R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi y A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)

[60] R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai y H. Singh, *National Academy Science Letters*, **21(1/2)**, 24 (1998)

[61] V.J. Dick y A. Maurer, *Rev. Roum. Chim.*, **14(12)**, 1603 (1969)

[62] T.A.K. Al-Allaf, R.H. Al-Bayati y S.H. Khalaf, *Appl. Organomet. Chem.*, **7**, 635 (1993)

[63] C.G.R. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Proceedings- Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, **90(6)**, 541 (1981)

[64] X-P. Yang, B-S. Kang, W-K. Wong, Ch-Y. Su y H-Q. Liu, *Inorg. Chem.*, **42**, 169 (2003)

[65] B.F. Abdullin, G.G. Sadikov, M.G. Lutfullina, T.A. Malikova y M.A. Poraikoshites, *Kristallografiya*, **25(2)**, 397 (1980)

[66] N. Hoang, Ch.K. Le, T.H. Tran y V.T. Do, *Tap Chi Hoa Hoc*, **26(2)**, 8 (1988)

[67] N.S. Rukk, G.I, Kuznetsova, A.P. Belousova y B.D. Stepin, *Zh. Neorg. Khim (Russ. J. Inorg. Chem.)*, **28(1)**, 252 (1983)

[68] W. Clegg, G. Bourhill y I. Sage, *Acta Cryst.*, **E58**, m159 (2002)

[69] A.L. Rheingold y W. King, *Inorg. Chem*., **28**, 1715 (1989)

[70] Ch-Y. Su, X-P. Yang, A-W. Xu, Z-F. Zhang, H-K. Liu y B-Sh. Kang, *Acta Cryst., Sect. C*., **56**, e82 (2000)

[71] N.S. Poluektov, M.A. Tischchenko y G.I. Gerasimenko, *Zh. Analit. Khim.*, **30(7)**, 1325 (1975)

[72] R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)

[73] B. Kuncheria y P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **27A**, 1005 (1988)

[74] R.K. Agarwal, A.K. Srivastava y T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)

[75] R.K. Agarwal y K. Arora, *Polish J. Chem.*, **67(1)**, 25 (1993)

[76] R. Barnard, J.I. Bullock, B.J. Gellatly y L.F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans*., **18**, 1932 (1972)

[77] A. Yuchi, M. Shiro, H. Wada y G. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **64(3)**, 760 (1991)

[78] V.K. Bel´skii, D.I. Semenishin, V.I. Yarovets y O.I. Kuntii, *Kristallografiya*, **32**, 1029 (1987)

[79] F.M.A. Galil, B.N. Barsoum, M.M. Said y S.S. Saleh, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 658 (1988)

[80] N. Hoang y B.T. Le, *Tap Chi Hoa Hoc*, **22(1)**, 18 (1984)

[81] K.A. Lyssenko, M.L. Kuznetsov, Y.N. Medvedev y B.E. Zaitsev, *Crystallogr. Rep.*, **47**, 262 (2002)

[82] H.O. Burrus y G. Powell, *J. Am. Chem. Soc*., **67**, 1468 (1945)

[83] L.N. Kurkovskaya, N.N. Shapet´ko, I.Y. Kvitko, Y.N. Koshelev y E.M. Sof´ina, *Zh. Org. Khim.*, **9**, 821 (1973)

[84] E.Kleinpeter y A. Koch, *J. Phys. Org. Chem*., **14**, 566 (2001)

[85] E.C. Okafor, P.U. Adiukwu y B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **23(1)**, 97 (1993)

[86] E.C. Okafor y B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **21(9)**, 1375 (1991)

[87] B.A. Uzoukwu, *Indian J. Chem.*, **30A**, 372 (1991)

[88] F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov y S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)

[89] E. Uhlemann, U, Schilde y F. Weller, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 31 (1995)

[90] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov y S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)

[91] F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski y M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)

[92] S. Saxena, Y.P. Singh y A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, **270(3)**, 301 (1984)

[93] S. Saxena y A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **24A(8)**, 645 (1985)

[94] G.P. Ozerova, N.V. Mel´chakova y V.M. Peshkova, *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*, **12(3)**, 367 (1971)

[95] E.C. Okafor, *Z. Nat.forsch, B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **36B(2)**, 213 (1981)

[96] B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(2&3)**, 185 (1992)

[97] B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 881 (1991)

[98] B.T. Thaker, J. Lekhadia, A. Patel y P. Thaker, *Transition Met. Chem.*, **19**, 623 (1994)

[99] R.C. Maurya y S. Rajput, *J. Mol. Struct*., **687**, 35 (2004)

[100] R.C. Maurya y H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(2)**, 269 (2004)

[101] E.P. Klimenko, E.N. Knyazeva y B.I. Nabivanets, *Zh. Neorg. Khim.*, **25(6)**, 1539 (1980)

[102] M.Y. Mirza y F.IK. Nwabue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1817 (1981)

[103] R.C. Maurya y D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 845 (1991)

[104] B.A. Uzoukwu, K. Gloe y O. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **627**, 108 (2001)

[105] R.C. Maurya, A. Pandey y T. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **32(2)**, 247 (2002)

[106] A.V. Terebenina, N. Iordanov, M.K. Pupkova, I.N. Marov, V.K. Belyaeva, T.G. Akimova y S.B. Savvin, *Zh. Neorg. Khim.*, **31(8)**, 1992 (1986)

[107] A. Terebenina, B. Iordanov, N. Iordanov, I. Bachvarova, G. Borisov, *Izvestiya* po *Khimiya*, **20(4)**, 352 (1987)

[108] E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova y L.V. Teplukhina, *Zh. Neorg. Khim.*, **34(11)**, 2861 (1989)

[109] H-Z. Xu, X. Zhang y J-L. Wang, *Yingyong Huaxue*, **20(3)**, 250 (2003)

[110] E.C. Okafor y B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(7)**, 921 (1992)

[111] A.B. Uzoukwu, S.S. Al-Juaid, P.B. Hitchcock y J.D. Smith, *Polyhedron*, **12(22)**, 2719 (1993)

[112] B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(7)**, 1087 (1993)

[113] A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton y A.H. White, *Inorg. Chem. Comm.*, **7**, 235 (2004)

[114] F. Bonati, L.A. Oro y M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

[115] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby y S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)

[116] C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta y L. Barba, *J. Organomet. Chem*., **566**, 187 (1998)

[117] A.A. Drozdov, V.A. Vertlib, I. Timokhin, S.I. Troyanov, C. Pettinari y F. Marchetti, *Russ. J. Coord. Chem.*, **28(4),** 259 (2002)

[118] B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1071 (1990)

[119] S.K. Deya, B. Baga, D.K. Dey, V. Gramlich, Y. Li y S. Mitra, *Z. Naturforsch.,* **58(10)**, 1009 (2003)

[120] C. Pettinari, F. Marchetti, C. Santini, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Battiston y R. Gerbasi, *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)

[121] F. Miao, X. Liu y Y. Li, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 129 (1991)

[122] F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, M. Camalli y A. Pifferi, *Polyhedron*, **15(21)**, 3835 (1996)

[123] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli y R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)

[124] B.T. Thaker, J. Lekhadia, A. Patel y P. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(5)**, 735 (2003)

[125] R. López, R. Maurelia, G. León y A. Oliva, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1155 (1995)

[126] A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton y A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)

[127] A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton y A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)

[128] A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton y A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)

[129] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov y A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)

[130] W. Mickler, A. Reich, S. Sawusch, U. Schilde y E. Uhlemann, *Acta Cryst.*, **C54**, 776 (1998)

[131] F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi y A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

[132] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, S.I. Troyanov y A. Drozdov, *Polyhedron*, **17(10)**, 1677 (1998)

[133] J-L. Wang, X. Zhang, M. Yu y F-M. Miao, *Polish J. Chem.*, **75(9)**, 1367 (2001)

[134] X. Zhang, H-Z. Xue, J-L. Wang, F.M. Miao, L-H. Weng y X-B. Leng, *Wuji Huaxue Xuebao*, **17(4)**, 551 (2001)

[135] F. Marchetti, *Main Group Met. Chem.*, **24(5)**, 257 (2001)

[136] C. Pettinari, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti y A. Cingolani, *Polyhedron*, **14(6)**, 793 (1995)

[137] M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa y M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 239 (1996)

[138] Y. Akama, H. Hyoudou y S. Tanaka, *Netsu Sokutei*, **26(4)**, 125 (1999)

[139] C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi y F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **483**, 123 (1994)

[140] A. Jain, S. Saxena y A.K. Rai, *Main Group Met. Chem.*, **22(9)**, 553 (1999)

[141] C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia y F. Marchetti, *Gazz. Chim. Ital.*, **122(7)**, 261 (1992)

[142] S. Bhambhami, S. Saxena y A. Rai, *Main Group Met. Chem.*, **19(6)**, 377 (1996)

[143] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, C. Marciante, R. Spagna y M. Colapietro, *Polyhedron*, **13(6,7)**, 939 (1994)

[144] F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, R. Pettinari, M. Rossi y F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **645**, 134 (2002)

[145] F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi y F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **580(2)**, 344 (1999)

[146] A. Jain, S. Saxena y A.K. Rai, *Main Group Met. Chem.*, **16(4)**, 223 (1993)

[147] F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, G.G. Lobby, A. Cassetta y L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **517**, 141 (1996)

[148] M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa y M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.,* **511**, 227 (1996)

[149] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Gregori, A. Cingolani, J. Tanski, M. Rossi y F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta.*, **257**, 37 (1997)

[150] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Lorenzotti, E. Mundorff, M. Rossi y F. Caruso, *Inorg. Chim Acta.*, **262**, 33 (1997)

[151] S. Saxena, P. Singh y A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **23A**, 878 (1984)

[152] A. Jain, S. Saxena y A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **30A**, 881 (1991)

[153] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Gindulyte, L. Massa, M. Rossi y F. Caruso*, Eur. J. Inorg. Chem.*, 2171 (2001)

[154] S. Saxena, R. Bohra y A.K. Rai, *Inorg. Chim. Acta.*, **173**, 191 (1990)

[155] F. Caruso, M. Rossi, F. Marchetti y C. Pettinari, *Organometallics,* **18**, 2398 (1999)

[156] F. Caruso, D. Leonesi, F. Marchetti, E. Rivarola, M. Rossi, V. Tomov y C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **519**, 29 (1996)

[157] F. Marchetti, C. Pettinari, M. Rossi y F. Caruso, *Main Group Met. Chem.*, **21(5)**, 255 (1998)

[158] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, E. Mundorff, M. Rossi y F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **557**, 187 (1998)

[159] B. Bovio, A. Cingolani, F. Marchetti y C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **458**, 39 (1993)

[160] F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani y D. Leonesi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(9)**, 1485 (1993)

[161] B.A. Uzoukwu, K. Gloe, M. Menzel y O. Rademacher, *Z. Anorg, Allg. Chem.*, **627**, 103 (2001)

[162] C. Pettinari, G. Rafaiani, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, F. Bonati y B. Bovio, *J. Organomet. Chem.*, **405**, 75 (1991)

[163] A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, R. Bohra y H. Wang, *Main Group Met. Chem.*, **26(1)**, 1 (2003)

[164] B.A. Uzoukwu, P.A. Adiukwu, S.S. Al-Juaid, P.B. Hitchcock y J.D. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **250**, 173 (1996)

[165] B.A. Uzoukwu y P.U. Adiukwu, *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 2589 (1995)

[166] B.A. Uzoukwu y P.U. Adiukwu, *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, **24(3)**, 221 (1996)

[167] B.A. Uzoukwu y P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 187 (1997)

[168] J. Sharma, R.K. Sharma, Y. Singh y A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **35A**, 243 (1996)

[169] M.F. Mahon, K.C. Molloy, B.A. Omotawa y M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **560**, 95 (1998)

[170] Y. Akama, M. Kajitami, T. Sugiyama y A. Sugimori, *Analytical Sciences*, **13(1)**, 155 (1997)

[171] Y. Zhang, B. Li, T. Jin, C. Huang, G. Xu, Y. Han y G. Li, Beijing Daxue Xuebao, *Ziran Kexueban*, **31(4)**, 387 (1995)

[172] Y. Chen, Z. Hu y X. Jia, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **8(2)**, 112 (1987)

[173] J. Li y R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **4(2)**, 145 (1983)

[174] S. Joseph, M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(7)**, 1025 (1997)

[175] Y. Qi, G. Peng, X. Li, Y. Wu y R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **9(8)**, 844 (1988)

[176] E.C. Okafor, *Polyhedron*, **2(5)**, 309 (1983)

[177] Y.C. Xing, W.J. Dong, X.J. Li y R.D. Yang, *J. Coord. Chem*., **22**, 71 (1990)

[178] S. Joseph y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29(7)**, 1219 (1999)

[179] E.C. Okafor, *Spectrochimica Acta,* **38A(9)**, 981 (1982)

[180] J. Lu, J. Chen y Q. Su, *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao*, **27(4)**, 455 (1997)

[181] B. Kong, Y. Li y Y. Yang, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **32(3)**, 121 (1993)

[182] Q. Liu, W. Wang y G.R. Choppin, *Youkuangye*, **3(2)**, 23 (1984)

[183] Q. Liu, H. Li, B. Xie y H. Yu, *Huaxue Wuli Xuebao*, **5(2)**, 117 (1992)

[184] D. Chen, S. Li, J. Wu, L. Li, G. Xu y P. Yang, *Yingyong Huaxue*, **1(1)**, 15 (1983)

[185] B. Chen, M. Wang y L. Jin, *Wuji Huaxue*, **3(1)**, 30 (1987)

[186] N.M. Sita, *Indian J. Chem.*, **36A**, 118 (1997)

[187] N.M. Sita, T.P. Rao, C.S.P. Iyer y A.D. Damodaran, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **28(1)**, 75 (1998)

[188] R. Jagannathan y S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 233 (1980)

[189] B. Chen y L. Ren, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 90 (1989)

[190] X-L. Liu, L-J. Zhang, Q-F. Zhou, F.M. Miao, R-J. Wang, H-G. Wang y X-K. Yao, *Jiegou Huaxue*, **14(3)**, 219 (1995)

[191] W. Hui, L. Yan, Y. Qi y R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 67 (1993)

[192] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin y N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)

[193] C. Huang, K. Wang, G. Xu, X. Zhao, X. Xie, Y. Xu, Y. Liu, L. Xu y T. Li, *J. Phys. Chem*., **99**, 14397 (1995)

[194] L.Ren, B. Chen y Y. Zhang, *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **28(4)**, 565 (1992)

[195] L. Yang, R. Yang y W. Dong, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **25(3)**, 56 (1989)

[196] E.T. Karaseva, V.E. Karasev, N.I. Sigula, A.P. Golovina y I.P.D. Efimav, *Koord. Khim.*, **5(5)**, 647 (1979)

[197] P.R. Patel, B.T. Thaker y S. Zele, *Indian J. Chem.*, **38A**, 563 (1999)

[198] W. Dong, X. Li, Y. Wan, W. Niu y R. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 175 (1991)

[199] J-M. Liu, R-D. Yang y T-R. Ma, *Kexue Tongbao*, 267 (1980)

[200] B. Qian, J. Zhang y Z. Zhao, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 59 (1989)

[201] X. Liu, L. Zhang y F. Miao, *Jiegou Huaxue*, **13(1)**, 1 (1994)

[202] C. Huang, Sh. Zhang, A. Deng, H. Tang y G. Xu, *Chinese J. Chem.*, **1**, 29 (1990)

[203] C. Huang, A. Deng, Y. Han, G. Xu, X. Lin, Q. Zheng, F. Shen y S. Zhang, *Huaxue Xuebao*, **46(11)**, 1068 (1988)

[204] Ch. Huang, A. Deng, G. Xu, F. Miao y X. Liu, *Wuji Huaxue*, **2(4)**, 81 (1986)

[205] J. Kang, S. Luan y G. Bai, *Huaxue Xuebao*, **40(4)**, 289 (1982)

[206] J. Li y W. Xue, *Huaxue Shiji*, **24(2)**, 67 (2002)

[207] W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan y R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

[208] X-L. Xu, Z-X. Tang, Z-Z. Guo, Y-S. Chem, N-Ch. Shi, Z-S. Ma y Y-Z. Han, *Chim. J. Chem*., **13**, 54 (1995)

[209] W-N. Leng, H-F. Yang y Z. Chen, *Wuji Huaxue Xuebao*, **15(4)**, 518 (1999)

[210] W. Zhu, Q. Jiang, Z. Lu, X. Wei, M. Xie, D.Z.T. Tsutsui, *Synth. Met.*, **111**, 445 (2000)

[211] L. Pan, N. Zheng, L. Yang y H. Liu, *Wuji Huaxue Xuebao*, **12(1)**, 107 (1996)

[212] Q. Li, D-J. Zhou, Y. Zhou, C-H. Huang, S. Umetani y M. Matsui, *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexuebau*, **32(6)**, 679 (1996)

[213] D-J. Qian, K-Z. Yang, H. Ankara y K. Fukuda, *Langmuir*, **13**, 5925 (1997)

[214] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, I. Timokhin y V. Vertlib, *Inorg. Chem. Commun*., **6**, 48 (2003)

[215] J.R.G. Thorne, J.M. Rey, R.G. Denning, S.E. Watkins, M. Etchells, M. Green y V. Christou, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 4014 (2002)

[216] H. Xin, M. Sun, K.Z. Wang, Y.A. Zhang, L.P. Jin, Ch.H. Huang, *Chem. Phys. Lett.*, **388(1-3)**, 55 (2004)

[217] H. Xin, M. Shi, X.C. Gao, Y.Y. Huang, Z.L. Gong, D.B. Nie, H. Cao, Z.Q. Bian, F.Y. Li y Ch. H. Huang, *J. Phys-Chem., B*, **108**, 10796 (2004)

[218] Y.Y. Huang, A.Ch. Yu, Ch-H. Huang, L.B. Gan, X.Sh. Zhao, Y. Lin y B. Zhang, *Advanced Materials*, **11(8)**, 627 (1999)

[219] Y. Zhao, D. Zhou, G. Yao y C-H. Huang, *Langmuir*, **13**, 4060 (1997)

[220] L. Pang, J. Chen y R. Chen, *Jinan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Yu Yixueban*, **12(3)**, 60 (1991)

[221] H. Xin, M. Shi, X.M. Zhang, F.Y. Li, Z.Q. Bian, K. Ibrahim, F.Q. Liu y Ch-H. Huang, *Chem. Mater*., **15**, 3728 (2003)

[222] H. Xin, F-Y. Li, M. Shi, Z.Q. Bian y Ch-H. Huang, *J. Am. Chem. Soc*., **125**, 7166 (2003)

[223] C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Semenov y S.I. Troyanov, *Inorg. Chem. Commun*., **6**, 1423 (2003)

[224] H. Xin, M. Guang, F.Y. Li, Z.Q. Bian, C.H. Huang, K. Ibrahim y F.Q. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **4**, 5895 (2002)

[225] D.G. Moon, O.V. Salata, M. Etchells, P.J. Dobson y V. Christou, *Synthetic Metals*, **123**, 355 (2001)

[226] Q. Li, D-J. Zhou, Ch-H. Huang, G-Q. Yao, Y-F. Zhou, U. Zhigeo y M. Masakazu, *Huaxue Xuebao*, **56(1)**, 52 (1998)

[227] Q. Li, D. Zhou, Ch. Huang, G. Yao, S. Umetani y M. Matsui, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **15(4)**, 295 (1997)

[228] Q. Li, D-J. Zhou, C-H. Huang y G-Q. Yao, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **18(6)**, 829 (1997)

[229] D. Zhou, Q. Li, C. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, L. Ying, A. Yu y X. Zhao, *Polyhedron*, **16(8)**, 1381 (1997)

[230] H. Li, C. Huang, D. Zhou, L. Xu, T. L, X. Zhao y X. Xie, *Progress in Natural Science*, **6(1)**, 96 (1996)

[231] K. Wang, C. Huang, G. Xu, Y. Xu, Y. Liu, D. Zhu, X. Zhao y X. Xie, *Progress in Natural Science*, **5(6)**, 683 (1995)

[232] X-Y. Zhang, Y-J. Zhang, Y-F. Yao y D-M. Jin, *Wuji Huaxue Xuebao*, **15(6)**, 739 (1999)

[233] G. Bombieri, A. Polo, J-F. Wang, J. Wu y G-X. Xu, *Inorg. Chim. Acta*., **132**, 263 (1987)

[234] H. Ma y Z. Ye, *J. Organomet. Chem.,* **326**, 369 (1987)

[235] H. Xin, M. Shi, F-Y. Li, M. Guan, D.Q. Gao, Ch-H. Huang, K. Ibrahim y F.Q. Liu, *New J. Chem*., **27**, 1485 (2003)

[236] B.A. Uzoukwu, K. Gloe y H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)

[237] E.C. Okafor y B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 825 (1991)

[238] B.A. Uzoukwu, K. Gloe y P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., **30(3)**, 433 (2000)

[239] B.A. Uzoukwu y K. Gloe, *Indian J. Chem., Sec. A*, **42A**, 2727 (2003)

[240] A. Terebenina, B. Iordanov, K. Dimitrova, N. Iordanov, I. Buchvarova y G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(3)**, 430 (1987)

[241] L. Yang, W. Jin y J. Lin, *Polyhedron*, **19**, 93 (2000)

[242] B.A. Uzoukwu, K. Gloe y P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 335 (2000)

[243] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, V. Vertlib y S. Troyanov, *Inorg. Chem. Comm.*, **4**, 290 (2001)

[244] C. Shan, D.Z. Jia y X. Xia, *Chinese Chem. Lett.*, **8(5)**, 455 (1997)

[245] G.J. Gotees-Grandmont, A. Tayeb, D. Matt y J.P. Brunette, *Acta Cryst.*, **C51**, 53 (1995)

[246] L. Yang, J. Lin y J. Wu, *Gongneng Cailiao*, **29**, 1182 (1998)

[247] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov y S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 188 (2002)

[248] C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia y A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)

[249] C. Pettinari, F. Marchetti, G.G. Lobbia y A. Cingolani, *Gazz. Chim. Italiana*, **124**, 285 (1994)

[250] X. Li, H. Wanyan, W. Mu y R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **12(5)**, 580 (1991)

[251] X. Li, H. Wanyan, W. Dong, R. Yang y W. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 169 (1991)

[252] X. Li, H. Wanyan, W. Dong y R. Yang, *Polyhedron*, **9(18)**, 2285 (1990)

[253] X. Li, L. Yan, H. Wanyan, X. Li y R.Yang, *Polyhedron*, **13(24)**, 3317 (1994)

[254] X. Li, L. Yan, H. Wanyan y R. Yang, *Polyhedron*, **12(16)**, 2021 (1993)

[255] L. Yang y R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **10(3)**, 225 (1989)

[256] X. Li y R. Yang, *Polyhedron*, **11(12)**, 1545 (1992)

[257] T. Yoshikumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **187**, 143 (2002)

[258] T. Yoshikumi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **148**, 285 (1999)

[259] Y. Xing, X. Li, L. Yan y R. Yang, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **10(4)**, 381 (1992)

[260] L. Yang y R. Yang, *Polyhedron*, **14(4)**, 507 (1995)

[261] L. Yang y R. Yang, *J. Coord. Chem.*, **33**, 303 (1994)

[262] W-X. Xue y J-Y. Li, *Jingxi Huagong*, **19(1)**, 22 (2002)

[263] L. Yang y R. Yang, *J. Mol. Struct.*, **380**, 75 (1996)

[264] Y.Yang, N. Jie, G. Zhang y Ch. Tong, *Indian J. Chem.*, **35A**, 313 (1996)

[265] D.W. Johnson, J. Xu, R.W. Saalfrank y K.N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed*., **38(19)**, 2882 (1999)

[266] J. Xu y K.N. Raymond, *Angew. Chem. Int*., **39(15)**, 2745 (2000)

[267] Y. Jiang, R. Yang, L. Yan, X. Hu y W. Yuan, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **20(5)**, 474 (2002)

[268] V.G. Wilke, W. Bechmann y E. Uhlemann, *Z. Anor. Allg. Chem*., **428**, 277 (1977)

[269] B.S. Jensen, *Acta Chemica Scandinavica*, **13**, 1347 (1959)

[270] B.S. Jensen, *Acta Chemica Scandinavica*, **13**, 1668 (1959)

[271] B.S. Jensen, *Acta Chemica Scandinavica*, **13**, 1890 (1959)

[272] R. Maurelia, A. Oliva y G. León, *Synth. Commun*., **20**, 477 (1990)

[273] A. Oliva, G. León, I. Castro, C. Castillo y G. León, *Synthesis*, 481 (1991)

[274] R.C. Maurya, H. Singh y A. Pandey, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **32(2)**, 231 (2002)

[275] R.C. Maurya y D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **21(9)**, 1457 (1991)

[276] M.J. Kharodawala y A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

[277] R.C. Maurya, D.D. Mishra, M.N. Jayaswal y S. Kovil, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **27(1)**, 77 (1997)

[278] R.C. Maurya, B. Shukla y A. Pandey, *Indian J. Chem.*, **41A**, 554 (2002)

[279] R.C. Maurya, N.N. Jayaswal y R. Verma, *Indian J. Chem.*, **36A**, 406 (1997)

[280] N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya y N.N. Rao, *Polyhedron*, **13(18)**, 2653 (1994)

[281] N.S. Rao, M.N. Jaiswal, D.D. Mishra, R.C. Maurya y N.N. Rao, *Polyhedron*, **12(6)**, 2045 (1993)

[282] R.C. Maurya, B. Shukla y T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)

[283] P.M. Parikh y J.R. Shah, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 617 (1985)

[284] A.M. Donia y F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

[285] J.L. Wang, Sh.M. Zhang y Ai.X. Li, *Polish J. Chem.*, **77(8)**, 1053 (2003)

[286] A.I. Uraev, A.L. Nivorozhkin, V.P. Kurbatov, L.N. Divaeva, M.S. Korobov, K.A. Lyssenko, M. Yu Antipin, D.A. Davlenko y A.D. Garnovskii, *Russian Chem. Bull., International Ed.*, **52(11)**, 2523 (2003)

[287] J-Z. Li, L. Jiang y Y-M. An, *Yingyong Huaxue*, **21(2)**, 150 (2004)

[288] R.C. Maurya, D.D, Mishra, N.S. Rao y N.N. Rao, *Polyhedron*, **11(22)**, 2837 (1992)

[289] R.C. Maurya, D.D. Mishra, N.S. Rao y N.N. Rao, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(6)**, 1013 (1994)

[290] B.V. Patel y B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)

[291] R.C. Maurya, R. Verma y D. Sutradhar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(3)**, 435 (2003)

[292] B.V. Patel, K. Desai y B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **19(4)**, 391 (1989)

[293] J.L. Wang, F. Ding y F-M. Miao, *Acta Cryst.,* **E59**, m128 (2003)

[294] S. Bhambhani, S. Saxena y A.K. Rai, *Main Group Met. Chem.*, **21(12)**, 747 (1998)

[295] N.M. Sita, *Asian J. Chem.*, **9(1)**, 130 (1997)

[296] R.C. Maurya, M.N. Jaiswal, R. Verma y B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **28(8)**, 1265 (1998)

[297] B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia y P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)

[298] D.S. Raj, P.C. Shah y J.R. Shah, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(4)**, 321 (1992)

[299] I.A. Patel, B.T. Thaker y P.B. Thaker, *Indian J. Chem.*, **37A**, 429 (1998)

[300] I.A. Patel y B.T. Thaker, *Indian J. Chem.*, **38A**, 427 (1999)

[301] I.A. Patel, P. Patel, S. Goldsmith y B.T. Thaker, *Indian J. Chem.*, **42A**, 2487 (2003)

[302] B.A. Uzoukwu, K. Gloe y H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(5)**, 819 (1998)

[303] N.T. Madhu y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(8)**, 1561 (2000)

[304] B.T. Thaker, B.V. Patel y P. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(6&7)**, 941 (1991)

[305] D.K. Deya, M.K. Saha, M.K. Das, D. Bhartiya, R.K. Bansal, G. Rosait y S. Mitra, *Polyhedron*, **18**, 2687 (1999)

[306] S. Joseph y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(3)**, 423 (1998)

[307] M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(3)**, 529 (1996)

[308] M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Polyhedron*, **12(10)**, 1227 (1993)

[309] M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(2)**, 263 (1996)

[310] G.X. Zheng, Q.F. Wang y S.G. Luo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **258(3)**, 693 (2003)

[311] O. Costisor, C. Stanescu, R. Tudose, I. Erenia y S. Policec, *Chemical Bulletin of the Technical University of Timisoara*, **39(53)**, 79 (1994)

[312] L. Yang, J. Wu y X. Ju, *Transition Met. Chem.*, **24(3)**, 340 (1999)

[313] L. Yang, J. Xin y J. Wu, *Chinese Science Bull.*, **41(12)**, 1000 (1996)

[314] H. Kraudelt, U. Schilde, H. Hefele, E. Ludwig y E. Uhlemann, *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1240 (1996)

[315] S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya y N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)

[316] Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(7)**, 1265 (2000)

[317] H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied y M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)

[318] L. Liu, D. Jia y Y. Ji, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 739 (2002)

[319] S. Sawusch, N. Jäger, U. Schilde y E. Uhlemann, *Struct. Chem.*, **10(2)**, 105 (1999)

[320] Y-L. Ji, L. Liu, D-Z. Jia y K-B. Yu, *Wuji Huaxue Xuebao*, **19(4)**, 345 (2003)

[321] L. Zhang, L. Liu, D. Jia y K. Yu, *Struct. Chem.*, **15(4)**, 327 (2004)

[322] R.C. Raju y P.K. Radhakrishan, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem*., **34(3)**, 417 (2004)

[323] K.C. Raju y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1307 (2003)

[324] G. Ajithkumar y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **32(4)**, 831 (2002)

[325] P. Indrasenan y K.R. Sarojini, *Indian J. Chem.*, **30A**, 382 (1991)

[326] R. Jagannathan y S. Soundararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **17(3/4)**, 65 (1981)

[327] R. Jagannathan y S. Soundararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 575 (1980)

[328] Z.Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Ch*em., **32(5)**, 903 (2002)

[329] Z.Y. Yang, R.D. Yang, F. Sh. Li y K.B. Yu, *Polyhedron*, **19**, 2599 (2000)

[330] Z. Yang, R. Yang, Q. Li y F. Li, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **29(2)**, 205 (1999)

[331] B.T. Thaker y Ch.K. Modi, *Indian J. Chem.*, **41A**, 2544 (2002)

[332] X-Y. Chen, S-Z. Zhan y Q-J. Meng, *Transition Met. Chem.*, **21**, 345 (1996)

[333] J.L. Wang, J-Z. Li, J-Q. Sha y W-J. Yu, *Harbin Gongye Daxue Xuebao*, **35(3)**, 298 (2003)

[334] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied y R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

[335] Y. Li, L. Liu, D. Jia, Y.M. Qiao y K. Yu, *J. Chem. Cryst*., **32(12)**, 505 (2002)

[336] K. Liang, D-Z. Jian, W-M. Bu y X-C Tang, *Huaxue Xuebao*, **59(7)**, 1009 (2001)

[337] P.N. Yadav, M.A. Demertzis, D.Kovala-Demertzi, S. Skoulika y D.X. West, *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 30 (2003)

[338] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied y R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem*., **22**, 360 (1997)

[339] Y. Yang, J-Z. Li, J-Q. Sha y W-J. Yu, *Huaxue Yu Nianhe*, **18-19**, 36 (2003)

[340] Y. Zhou, Z. Yang, H. Hu y R. Yang, *Yingyong Huaxue*, **16(6)**, 37 (1999)

[341] H.C. Arora y G.N. Rao, *Indian J. Chem.*, **20A**, 536 (1981)

[342] J. Beldar, F.R. Pérez, Y. Moreno y R. Baggio, *Acta Cryst*., **C60**, o705 (2004)

[343] C. Pavithran, P.T. Joseph y C.P. Prabhakarau, *Indian J. Chem., Sect. A, Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **14A(2)**, 134 (1976)

[344] N. Raman, A. Kulandaisamy y K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

[345] L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet y S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)

[346] A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied y R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem*., **23**, 649 (1998)

[347] S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai y S.K. Ramalingam, *Indian J. Chem.*, **32A**, 147 (1993)

[348] A.K. Srivastava, A. Srivastava y P.C. Jain, *Indian J. Chem.*, **28A**, 79 (1989)

[349] R.K. Agarwal, *Afinidad*, **49**, 30 (1992)

[350] R.K. Agarwal, *Polish J. Chem.*, **62(4-6)**, 369 (1988)

[351] R.C. Maurya y D.D. Misra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **18(2)**, 133 (1988)

[352] A.J.P. Kumar, *Acta Ciencia Indica, Chemistry*, **26(3)**, 69 (2000)

[353] R.C. Maurya, D.K. Shrivastava y T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)

[354] I. Havlik, T. Simonescu y I. Havlik, *Rev. Roum. Chim.*, **28(4)**, 375 (1983)

[355] I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer y S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

[356] S.C. Rustagi, H.C. Arora y G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

[357] S.A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi y M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)

[358] V. Hovorka y L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1796 (1960)

[359] V. Hovorka y L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1790 (1960)

[360] G. Narain, S. Naidu, K.S. Sufal y J.K. Jain, *Asian J. Chem.*, **4(4)**, 680 (1992)

[361] F.A. El-Saied, M.I. Ayad y S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

[362] N. Raman, A. Kulandaisam y A. Shunmugasundaram, *Transition Met. Chem.*, **26**, 131 (2001)

[363] A. El-Dissouky, A.K. Shehata y G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)

[364] M.L.H. Nair y C.P. Prabhakaran, *Indian J. Chem.*, **37A**, 452 (1998)

[365] F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnosawy, M.A. Azzem y A.K. El-Sawaf, *Polyhedron*, **13(11)**, 1781 (1994)

[366] N. Koprivanac, B. Bach-Dragutinovic, J. Jovanovic-Kolar y S. Papic, *Kemija u Industriji*, **35(9)**, 471 (1986)

[367] R.K. Agarwal y P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)

[368] B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel y S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)

[369] A.P. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.*, **76**, 35 (1999)

[370] Z. Grabaric, I. Eškinja, N. Koprivanac y A. Mešinović, *Microchem. J.*, **46**, 360 (1992)

[371] Sr. Cherayath, J. Alice y Ch.P. Prabhakaran, *Transition Met. Chem.,* **15**, 449 (1990)

[372] F.A. El-Saied, *Inorg. Chim. Acta*, **165**, 147 (1989)

[373] M. Tümer, H. Köksal y S. Serin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **26(9)**, 1589 (1996)

[374] K.Z. Ismail, *Transition Met. Chem.*, **25**, 522 (2000)

[375] K.Z. Ismail, A. El-Dissouky y A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)

[376] C.P. Prabhakaran y T. Radhakrishnan, *Indian J. Chem.*, **24A**, 427 (1985)

[377] T. Radhakrishnan, P.T. Joseph y C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)

[378] H. Liang, Q. Yu, R-X. Hu, Z-Y. Zhou y X-G. Zhou, *Transition Met. Chem*., **27**, 454 (2002)

[379] G. Shankar, R.R. Premkumar y S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)

[380] C.R. Vinodkumar y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **27(9)**, 1357 (1997)

[381] M. Joseph, M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(8)**, 1331 (1995)

[382] C.R. Vinodkumar y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **27(9)**, 1365 (1997)

[383] C.R. Vinodkumar y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **27(9)**, 1347 (1997)

[384] R.K. Agarwal y H. Agarwal, *Journal of Saudi Chemical Society*, **5(1)**, 47 (2001)

[385] R.K. Agarwal y R.K. Sarin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **24(4)**, 499 (1994)

[386] R.K. Agarwal H. Agarwal y R.K. Sain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **24(10)**, 1681 (1994)

[387] R.K. Agarwal y H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **25(5)**, 715 (1995)

[388] R.K. Agarwal y H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **31(2)**, 263 (2001)

[389] R.K. Agarwal, A. Kumar, B. Bhushan y R. Prasad, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 537 (1995)

[390] M. Radhakrishnan y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(3)**, 339 (1998)

[391] R.K. Agarwal y R.K. Sarin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **24(2)**, 185 (1994)

[392] P.S. Radhakrishnan y P. Indrasenan, *J. Indian Chem. Soc.*, **67**, 243 (1990)

[393] R.K. Agarwal, K. Arora y P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

[394] R.K. Agarwal y J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)

[395] B. Kuncheria y P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)

[396] G. Sobhanadevi y P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **28A**, 919 (1989)

[397] R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 263 (1995)

[398] G.S. Devi y P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)

[399] N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya y N.N. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1589 (1995)

[400] N.T. Madhu y P.K. Radhakrishnan, *Transition Met. Chemistry*, **25**, 287 (2000)

[401] M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **25(1)**, 57 (1995)

[402] M.K.M. Nair y P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **25(7)**, 1077 (1995)

[403] F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah y N.A. Aballa, *Bull. Soc. Chim. France*, **4**, 605 (1988)

[404] K.C. Mathur, G.S. Saharia, H.R. Sharma, D.R. Sharma y R.S. Saxena, *Bulletin of Pure & Applied Sciences*, **1(1-2)**, 52 (1983)

[405] M.R.G. Nair y C.P. Prabhakaran, *Indian J. Chem.,* **24A(4)**, 345 (1985)

[406] G.C. Shivahare y N. Pandey, *J. Indian Chem. Soc.,* **63(11)**, 989 (1986)

[407] M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev y I.A. Naumova, *Zh. Neorg. Khim.*, **35(7)**, 1878 (1990)

[408] C.P. Prabhakaran y M.L.H.K. Nair, *Indian J. Chem.*, **35A**, 771 (1996)

[409] F.J. Lalor, T.J. Degmond, G.M. Cotter, C.A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez y B. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1709 (1995)

[410] C.M. Raj y C.P. Prabhakaran, *Indian J. Chem.*, **34A**, 652 (1995)

[411] M.M. Shoukry, E.M. Khairy y W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)

[412] M.A. Azzem, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasaw y A.K. El-Sawaf, *Egyptian J. Chem.*, **39(3)**, 287 (1996)

[413] B.E. Zaitsev, P.P. Pron´kin y V.A. Zaitseva, *Zh. Neorg. Khim.*, **36(12)**, 3124 (1991)

[414] F.A. El-Saied, *Polish J. Chem.*, **69(1)**, 14 (1995)

[415] H.B. Hassib y S.A. Abdel-Latif, *Spectrochim. Acta, Part. A*, **59**, 2425 (2003)

[416] S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay y R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal.*, **63**, 173 (2001)

[417] S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)

[418] M.S. Masoud, A.R. Youssef y M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

[419] V.A. Zaitseva, B.E. Zaitsev, A.K. Molodkin, A.A. Zhikharev y A.I. Ezhov, *Zh. Neorg. Khim.*, **26(4)**, 1144 (1981)

[420] A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar y A. Mandloi, *Indian J. Chem.*, **36B**, 445 (1997)

[421] L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker y D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1239 (2001)

[422] D. Negoiu, E. Emandi, M. Negoiu y L. Lazar, *Analele Universitatii Bucuresti, Chimie*, **2**, 19 (1993)

[423] M.R.G. Nair y C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43(12)**, 3390 (1981)

[424] M.M. Moustafa y R.M. Issa, *Egyptian J. Chem.*, **42(3)**, 267 (1999)

[425] F. Hintermaier, F. Kuchlwein, C. Robe y W. Beck. *Z. Anorg. Allg. Chem*., **621**, 829 (1995)

[426] P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava y G. Narain, *Indian J. Chem.,* **23A(5)**, 445 (1984)

[427] K.C. Mathur, A.K. Katiyar, R. Dhakrey, R.C. Saxena y G.C. Saxena, *Agra University Journal of Research, Science*, **28(3)**, 155 (1981)

[428] P.R. Shukla y C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)

[429] L.A. Safronova, A.D. Shebaldova, O.V. Bryukhanova y L.V. Cherkesova, *Koord. Khim.*, **13(12)**, 1662 (1987)

[430] G. Hinsche, E. Uhlemann, K. Koehler y R. Kirmse, *Zeitschrift fuer Chemie*, **26(6)**, 216 (1986)

[431] B.E. Zaitsev, V.A. Zaitsev, P.P. Prom´kin, O.V. Koval´chukova y P.I.R. Abramenko, *Zh. Neorg. Khim.*, **38(11)**, 1809 (1993)

[432] A. Lyčka, D. Luštinec, J. Holeček, M. Nadvornik y M. Holčapek, *Dyes and Pigments*, **50**, 203 (2001)

[433] M. Alaudeen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **20(6)**, 673 (1990)

[434] S.L. Stefan, B. El-Shetary, W.G. Hanna, S.B. El-Maraghy y M.S. Moez, *Microchem. J.*, **35**, 51 (1987)

[435] S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)

[436] H.S. Verma, S.C. Rastogi, R.C. Saxena y K.C. Mathur, *J. Indian Chem. Soc.,* **58(2)**, 188 (1981)

[437] S.N. Poddar y A.K. Das, *Indian J. Chem., Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)

[438] M. Hogale y B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

[439] R. Carballo, J.S. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo y E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem*., **42**, 6395 (2003)

[440] J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)

[441] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuan y J. Sordo, *Inorg. Chem*., **41**, 1550 (2002)

[442] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán y J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem*., 83 (2000)

[443] C. Marzin, M. Naji, C. Coquelet y G. Tarragao, *Inorg. Chim. Acta*., **246**, 217 (1996)

[444] S-L. Guo, M. Wagner y M. Bolte, *Acta Cryst*., **E57**, m428 (2001)

[445] G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons y I.G. Dekmeijere, *Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)

[446] A.A. Solovskii, V.F. Mironov y N.F. Rakova, *Zh. Neorg.. Khimii*, **32(12)**, 3101 (1987)

[447] S. Sharma, *Himalayan Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **17**, 13 (2000)

[448] H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava y V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **12(6)**, 659 (1982)

[449] D. Matt, M. Huhn, M. Bonnet, J. Tkatchenko, U. Englert y W. Kläui, *Inorg. Chem*., **34**, 1288 (1995)

[450] V.I. Sokol, V.V. Davydov, N.Y. Merkur´eva, O.A. Al-Saleh, M.A. Ryabov, V.S. Sergienko y Y.V. Shklyaev, *Zh. Neorg. Kim*., **47**, 409 (2002)

[451] Y. Xin, T. Wei, X. Li, L. Yan y R. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **9(2)**, 172 (1993)

[452] X. Li, Y. Xing, Y. Wan, Y. Wang y R. Yang, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **9(1)**, 9 (1991)

[453] V. Giri y P. Indrasenan, *Polyhedron*, **2(7)**, 573 (1983)

[454] O. Costisor, A. Maurer y S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)

[455] O. Costisor, A. Maurer, A. Tomeseu y S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 93 (1981)

[456] P. Weinberger, O. Costisor, R. Tudose, O. Baumgartner, W. Linert, *J. Mol. Struct*., **519**, 21 (2000)

[457] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov y S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)

[458] R. Noto, F. Buccheri, G. Gusmano, M. Gruttadauria y G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.*, **28**, 1421 (1991)

[459] Zelenin, *Tetrahedron*, **49**, 1257 (1993)

[460] M. Gruttadauria, F. Buccheri, S. Buscemi, G. Cusmano, R. Noto y G. Werber, *J. Heterocyclic Chem.*, **29**, 233 (1992)

[461] Somogyi, *Liebigs Ann. Chem*., 721 (1995)

[462] Somogyi, *Liebigs Ann. Chem*., 1209 (1992)

[463] Somogyi, *Liebigs Ann. Chem*., 931 (1993)

[464] S. Kubota, Y. Ueda, K. Fujikane, K. Toyooka y M. Shibuya, *J. Org. Chem.*, **45**, 1473 (1980)

[465] L. Somogyi, *Liebigs Ann. Chem*., 1267 (1991)

[466] M.A. Alho, N.B. D´Accorso, *Carbohydrate Research*, **328**, 481 (2000)

[467] M.A. Alho, A.G. Moglioni, B. Brousse, G.Y. Moltrasio y N.B. D´Accorso, *Arkivoc*, **1(4)**, 627 (2000)

[468] L. Somogyi, *Carbohydrate Research*, **75**, 325 (1979)

[469] M.A.M. Alho, N.B. D´Accorso, *J. Heterocyclic Chem*., **34**, 1415 (1997)

[470] M.A.M. Alho y N.B. D´Accorso, *J. Heterocyclic Chem*., **39**, 137 (2002)

[471] M.A.M. Alho, N.B. D´Accorso, *J. Heterocyclic Chem*., **37**, 811 (2000)

[472] B.N. Brousse, A.G. Moglioni, M.M. Alho, A.A. Larena, G.Y. Moltrasio y N.B. D´Accorso, *Arkivoc*, 14 (2002)

[473] G. Werber, F. Buccheri y M.L. Marino, *J. Heterocyclic Chem*., **12**, 581 (1975)

[474] G. Werber, F. Buccheri y M. Gentile, *J. Heterocyclic Chem*., **14**, 823 (1977)

[475] Z. El-Gendy, R.M. Abdel-Rahman, M.M. Fawzy, M.B. Mahmoud, *J. Indian Chem. Soc*., **67**, 927 (1990)

[476] J.P. Kilburn, J. Lau, R.C.F. Jones, *Tetrahedron Letters*, **44**, 7825 (2003)

[477] A.S. Shamsuzzaman, K. Saleem, M.A. Khan, *Indian J. Chem*., **36B**, 617 (1997)

[478] A.S. Shamsuzzaman, A. Salim, M. Aslam, F. Naqui, *Synth. Commun*., **27(12)**, 2171 (1997)

[479] M.A. Shamsuzzaman, S. Anwar, *J. Chem. Res*., 824 (1998)

[480] J.K. Landquist, *J. Chem. Soc.(C)*, 63 (1970)

[481] J.K. Landquist, *J. Chem. Soc.(C)*, 323 (1970)

[482] M. Tripathi, D.N. Dhar, *Synthesis*, 1015 (1986)

[483] M.R. Islam, Q.M.N. Huda, *Indian J. Chem. Sec. B*, **29B**, 376 (1990)

[484] R. Faggiani, M. Kaminski, C.J.L. Lock y J. Warkentim, *Can J. Chem*., **65**, 1154 (1987)

[485] G. Werber, F. Buccheri, N. Vivota, M. Gentile, *J. Heterocyclic Chem*., **14**, 1433 (1977)

[486] G. Werber, F. Buccheri, M. Gentile, L. Librici, *J. Hetrocyclic Chem*., **14**, 853 (1977)

[487] M.A.E. Shaban, M.A. Mostafa y A.Z. Nasr, *Pharmazie*, **58(6)**, 367 (2003)

[488] M. Gruttadauria, F. Buccheri, G. Cusmano, P.L. Meo, R. Noto y G. Werber, *J. Heterocyclic Chem*., **30**, 765 (1993)

[489] N.C. Desai, H.K. Shukla, B.R. Parekh y K.A. Thaker, *J. Indian Chem. Soc*., **61**, 455 (1984)

[490] R. Noto, P.L. Meo, M. Gruttadauria y G. Werber, *J. Heterocyclic Chem*., **32**, 1277 (1995)

[491] S. Buscemi, M. Gruttadauria, *Tetrahedron*, **56**, 999 (2000)

[492] R. Noto, P.L. Meo, M. Gruttadauria y G. Werber, *J. Heterocyclic Chem*., **33**, 863 (1996)

[493] R. Noto, P.L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocyclic Chem*., **36**, 667 (1999)

[494] Mª Isabel García Santos, *Comportamiento coordinativo y reactividad de tiosemicarbazonas derivadas de 2-piridínformamida con metales de los grupos 10 y 12 en estado de oxidación II*, Tesis Doctoral, Universidade de Santiago de Compostela, Julio 2001

[495] M.B. Ferrari, G.G. Fava, G. Pelosi, M.C. Rodríguez-Argüelles y P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*., 3035 (1995)

[496] M.A. Blanco, E. López-Torres, M.A. Mendiola, E. Brunet y M.T. Sevilla, *Tetrahedron*, **58**, 1525 (2002)

[497] G. Losse, W. Hessler y A. Barth, *Chem. Ber*., **91**, 150 (1958)

[498] A. Hasnaoui, J.P. Lavergne y Ph. Viallefont, *J. Royal Netherlands Chem. Soc*., **99**, 301 (1980)

[499] Y. Miyamoto, T. Nishimura, K. Matsumoto y T. Watanabe, *J. Pesticide Sci.*, **11**, 205 (1986)

[500] R. Harode y T.C. Sharma, *J. Indian Chem. Soc*., **66**, 282 (1989)

[501] A.R. Katrizky, P. Barezynski y D.L. Ostercamp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 967 (1987)

[502] T. Klimova, E.I. Klimova, M. Martínez-García, J.M. Méndez Stivalet y L. Ruíz Ramírez, *J. Organomet. Chem*., **633**, 137 (2001)

[503] E.I. Klimova, T. Klimova, M. Martínez García, E.A. Vázquez López, J.M. Méndez Stivalet y L. Ruíz Ramírez, *Russian Chem. Bull., Internacional Ed.*, **51(2)**, 342 (2002)

[504] S.C. Davies, M.C. Durrant, D.L. Hughes, A. Pezeshk y R.L. Richards, *J. Chem. Research (S)*, 100 (2001)

[505] H. Buttkus y R.J. Bose, *J. Org. Chem.*, **36(25)**, 3895 (1971)

[506] P.Gómez-Saiz, J. García-Tojal, M.A. Maestro, J. Mahia, F.J. Arnaiz, L. Lezama y T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem*., 2639 (2003)

[507] S.M. Mustafa, V.A. Nair, J.P. Chittoor y S. Krishnapillai, *Mini-Rev. Org. Chem*., **1**, 375 (2004)

[508] L. Labanauskas, E. Udrenaite, P. Gaidelis y A. Brukštus, *Farmaco*, **59**, 255 (2004)

[509] A. Senthilvelan, D. Thirumalai y V.T. Ramakrishnan, *Tetrahedron*, **60**, 851 (2004)

[510] V. Arion, M. Revenco, J. Gradinaru, Y. Simonov, V. Kravtsov, N. Gerbeleu, E. Saint-Aman y F. Adams, *Rev. Inorg. Chem.*, **21**, 1 (2001)

[511] S.I. Mostafa, M.M. Bekheit y M.M. El-Agez, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **30(10)**, 2029 (2000)

[512] S.I. Mostafa y M.M. Bekheit, *Chem. Pharm. Bull*., **48(2)**, 266 (2000)

[513] K.M. Ibrahim, M.M. Bekheit y G.M. Abu El-Reash, *Transition Met. Chem.*, **14**, 58 (1989)

[514] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo y A. Touceda, *Z. Anorg. Allg. Chem*., **631**, 2247 (2005)

II Métodos Experimentales de estudio: Generalidades

II.1.- MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

II.2.- DISOLVENTES Y REACTIVOS

II.2.1.- Disolventes

II.2.2.- Reactivos

II.2.3.- Precursores metálicos

BIBLIOGRAFÍA

II.1.- MÉTODOS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

Determinación de puntos de fusión. La evolución de los compuestos al aumentar la temperatura se determinó mediante el punto de fusión. Para esta determinación se utiliza un aparato BÜCHI ó GALLENKAMP MBF 595. Los resultados obtenidos se adjuntan en cada síntesis.

Análisis elemental. Las determinaciones analíticas de los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos caracterizados se han realizado mediante los analizadores PERKIN-ELMER 240 B, LECO CHNS-932, CARLO-ERBA EA 1108 ó FISONS INSTRUMENT 1108 CHNS-O de la Unidad de Análisis Elemetnal de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los resultados obtenidos así como sus valores teóricos para los diferentes compuestos se recogen al final de cada síntesis.

Espectrometría de masas. La técnica utilizada es ESI (cuando la solubilidad de los complejos lo permitió). Estos espectros se registraron en un espectrómetro LC-MSD Hewlett Packard 1100 en la Unidad de Espectrometría de Masas del Campus de Lugo. Las muestras fueron preparadas como disoluciones con concentraciones constantes de $5x10^{-4}$ M en metanol acidificadas con ácido fórmico.

Los espectros se recogen en los Apéndices III a VI que se encuentran en el CD-ROM y la asignación de los mismos se recoge en los correspondientes Capítulos (III a VI) de esta Memoria.

Espectroscopia vibracional (IR). De los compuestos sintetizados se prepararon pastillas de KBr que se manipularon en ausencia de humedad y a una temperatura de 40 ºC, registrándose sus espectros de infrarrojo (IR) en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrofotómetro MATTSON modelo CIGNUS 100 y en un BRUKER modelo IFS-66V para el intervalo 500 a 100 cm^{-1} de la Unidad de

Espectroscopia Vibracional de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los espectros IR se recogen en los Apéndices III a V y VII que se encuentran en el CD-ROM y la asignación de los mismos se recoge en los Capítulos correspondientes de esta Memoria.

Difracción de rayos X. En los casos en los que fue posible la obtención de monocristales adecuados para un análisis estructural mediante difracción de rayos X, se utilizaron en unos casos los difractómetro Enraf-Nonius CAD-4 y Enraf-Nonius Kappa CCD (Instituto de Física de San Carlos de la Universidad de San Carlos, San Pablo, Brasil) y en otros un difractómetro Bruker Smart CCD1000 (Servicios CACTI de la Universidad de Vigo y Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela). Se realizaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización[1] y absorción[2-4]. Para la resolución y refinamiento de las estructuras se utilizó el paquete de programas SHELX97[5]. Estas fueron resueltas o bien por métodos directos o por Patterson, esto permitió determinar la posición de todos los átomos no hidrógeno, utilizando en la mayoría de los casos un refinamiento por mínimos cuadrados de F^2 usando parámetros de desplazamiento anisotrópico para todos los átomos excepto los de hidrógeno. Generalmente, los átomos de hidrógeno fueron introducidos en posiciones calculadas y se refinaron utilizando un modelo rígido, excepto los hidrógenos H(1A) y H(1B) del ligando HPRTSC, todos los hidrógenos del ligando HEtGTSC y el H(1) del compuesto $[Zn(HMAE)_2]$ que se localizaron a partir de los mapas de diferencias de Fourier y sus posiciones atómicas y factores de temperatura isotrópico y se refinaron sobre parámetros geométricos restringidos dependientes del átomo pesado al que están unidos. Las figuras fueron generadas utilizando los programas ORTEP[6], PLATON[7] y MERCURY[8].

Los datos completos de todas las estructuras se recogen en los correspondientes Apéndices (CD-ROM).

Solubilidad. Las pruebas de solubilidad se llevaron a cabo en diferentes disolventes de forma cualitativa. Se considera soluble *(s)* cuando se alcanza una concentración aproximada de 10^{-3} M. Si parte del sólido no se incorpora, parcialmente soluble *(ps)* y se considera insoluble *(i)* cuando la mayor parte del sólido no se incorpora a la disolución.

Los resultados se recogen en los correspondientes Capítulos de la Memoria.

Espectroscopia de RMN. Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se registraron a temperatura ambiente en los espectrómetros BRUKER DPX 250, BRUKER AMX-300, VARIAN MERCURY 300, VARIAN INOVA 400 y BRUKER AMX-500 de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los desplazamientos químicos (en ppm) fueron referidos a TMS utilizando la señal del disolvente (2,49 ppm y 39,50 ppm para el DMSO-d_6 ó 7,38 ppm y 70,00 ppm para $CDCl_3$) como referencia externa.

Para los espectros RMN de ^{13}C CP/MAS se utilizó un equipo VARIAN INOVA-750 a un campo de 17,61 T. La sonda de sólidos utilizada es del tipo narrow bore (calibre estrecho) y dispone de tres canales para realizar experimentos de sólidos, para estos experimentos se utiliza el Canal 1 (Alto). Se utilizan rotores de 3,2 mm diámetro x 2 cm largo de material Kel-F; los desplazamientos químicos están referidos a glicina (δ=176,26 ppm).

Los espectros de RMN de ^{207}Pb, ^{113}Cd y ^{195}Pt en disolución se registraron a temperatura ambiente en un espectrómetro BRUKER AMX-500 y las muestras fueron disueltas en una mezcla de DMSO/DMSO-d_6 o $CDCl_3$ (cuando la solubilidad de los compuestos lo permite) y fueron referidos a $PbMe_4$ (δ= 0 ppm) utilizando como referencia externa una disolución saturada en cloroformo de $PbPh_4$ (δ= -178 ppm)[9] para el plomo; una disolución acuosa de $Cd(ClO_4)_2$ (0,1 M) para los espectros de cadmio y una disolución acuosa de Na_2PtCl_6 (1 M) para los espectros de platino.

Las Figuras quedan recogidas en los Apéndices III a VII (CD-ROM) y su asignación en los Capítulos correspondientes de esta Memoria.

II.2.- DISOLVENTES Y REACTIVOS

II.2.1.- DISOLVENTES

ACETONA (Normasolv y Merck). Utilizada en síntesis y en pruebas de solublidad.

ACETONITRILO (Panreac y J.T. Baker). Utilizado en pruebas de solubilidad.

ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL (Panreac y Merck). Utilizado en síntesis.

ÁCIDO FOSFÓRICO (Merck). Utilizado en la preparación del tampón para la tinción de la células.

ÁCIDO FÓRMICO (Merck). Utilizado en la preparación del tampón para la tinción de la células, y en la preparación de muestras para electrospray.

ÁCIDO 2-(N-MORFOLINO)-ETANOSULFÓNICO (MES, Sigma). Utilizado en la preparación del tampón para la tinción de la células.

AGUA DESTILADA. Utilizada en síntesis, pruebas de solubilidad y ensayos biológicos.

BENCENO (Panreac). Utilizado en síntesis.

CLOROFORMO (Normasolv). Utilizado en pruebas de solubilidad.

CLOROFORMO DEUTERADO (Merck). Utilizado en la preparación de muestras de RMN.

DICLOROMETANO (Normasolv). Utilizado en pruebas de solubilidad.

DIMETILFORMAMIDA (Panreac). Utilizada en pruebas de solubilidad.

*DIMETILSULFÓXID*O (Scharlau). Utilizado en recristalización, pruebas de solubilidad y para la preparación de disoluciones para los ensayos de citotoxicidad.

DIMETILSULFÓXIDO DEUTERADO (Aldrich). Utilizado en la preparación de muestras de RMN.

EDTA (Merck). Utilizado en los estudios de citotoxicidad.

ETANOL (Normasolv). Utilizado en síntesis y en pruebas de solubilidad.

ETANOL ABSOLUTO (Normasolv). Utilizado en síntesis.

ETER ETÍLICO (Probus). Utilizado en pruebas de solubilidad.

FETAL BOVINE SERUM (FBS, Biostar, S.A.). Utilizado como medio de cultivo de crecimiento de las células.

GLUTARALDEHIDO (Merck). Utilizado para la fijación de las células a la placa.

ISOPROPANOL (Normasolv). Utilizado en pruebas de solubilidad.

L-GLUTAMINA (Biostar, S.A.). Utilizado como medio de cultivo de crecimiento de las células.

METANOL (Normasolv). Utilizado en síntesis, pruebas de solubilidad y preparación de muestras para electrospray.

n-HEXANO (Sharlau). Utilizado en pruebas de solubilidad.

POLIETILENGLICOL (Panreac). Utilizado como disolvente en los ensayos biológicos.

TOLUENO (Normasolv). Utilizado en síntesis

VIOLETA CRISTAL (Panreac). Utilizado como sistema de tinción celular.

II.2.2.- REACTIVOS

ACETATO DE CADMIO(II) DIHIDRATADO (Merck)

ACETATO DE DIFENILPLOMO(IV), preparado *in situ*.

ACETATO DE MERCURIO(II) (Merck)

ACETATO DE PALADIO(II) (ABCR)

ACETATO DE PLATA (Probus y Fluka)

ACETATO DE PLOMO(II) TRIHIDRATADO (Probus)

ACETATO DE ZINC(II) (Merck)

ACETOACETANILIDA (Merck)

BENCILHIDRAZIDA (Aldrich)

BENZOILISOTIOCIANATO (Aldrich)

CLORURO DE DIFENILPLOMO (Panreac y ABCR)

DIETIL-L-TARTRATO (Aldrich)

DI-n-BUTIL-d-TARTRATO (Aldrich)

ETILBENZOILACETATO (Aldrich)

ETIL-2-ETILACETOACETATO (Aldrich)
4-ETIL-3-TIOSEMICARBAZIDA (Aldrich)
ETIL-2-METILACETOACETATO (Aldrich)
FENILACETILHIDRACINA (Aldrich)
FENILISOTIOCIANATO (Aldrich)
TIOSEMICARBAZIDA (Merck)
METILACETOACETATO (Aldrich)
METIL-4-METOXIACETOACETATO (Aldrich)
METILPROPIONILACETATO (Aldrich)
o-ACETOACETANISIDIDA (Aldrich)
p-ACETOACETANISIDIDA (Aldrich)
o-ACETOACETOTOLUIDIDA (Aldrich)
TETRAACETATO DE PLOMO(IV) (Aldrich y ABCR)
TETRACLOROPALADATO(II) DE POTASIO (ABCR)
TETRACLOROPLATINATO(II) DE POTASIO (ABCR)

II.2.3.- PRECURSORES METÁLICOS

Acetato de estaño (II), $Sn(OAc)_2$

Se disuelven 1,42 g (7,44 mmol) de $SnCl_2$ en 10 ml de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 2,30 g (15 mmol) de $Ag(OAc)_2$ en 25 ml de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 5 horas y trancurrido este tiempo, se filtra eliminar el AgCl formado. La disolución de acetato de Sn(II) obtenida se emplea inmediatamente.

Óxido de difenil estaño, $SnPh_2O$

Se disuelven 2,61 g (10 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ en 50 ml de agua destilada y se le adicionan 200 ml de una disolución de hidróxido sódico 0,25 M. La mezcla se mantiene agitando durante dos días, el precipitado formado se separa mediante filtración y se lava con auga destilada y etanol y se seca a vacío. Punto de fusión:

>250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,3 y H 4,1.- teóricos ($SnPh_2O$, $C_{12}H_{10}OSn$): C 49,9 y H 3,5.

Acetato de difenilplomo(IV), $PbPh_2(OAc)_2$.

0,11 g (0,25 mmol)de $PbPh_2Cl_2$ se suspendieron en 10 ml de metanol y se añadieron sobre esta suspensión 0,08 g (0,51 mmol) de Ag(OAc) en 10 ml de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 2 horas y transcurrido este tiempo se separa por filtración el AgCl que se forma. La disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ que se obtiene se utiliza inmediatamente.

BIBLIOGRAFÍA

1 Bruker Analytical Instrumentation, SAINT: SAX Area Detector Integration (1996)

2 N.W. Alcock, *Cryst. Computing* ., 217 (1970)

3 G.M. Sheldrick, SADABS, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, (2002)

4 A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr*., **A24**, 351 (1968)

5 G.M. Sheldrick, SHELX97, *An integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data*, University of Göttingen, Utrecht, Netherlands (1999)

6 L.J. Farrugia, ORTEP III for window, *J. Appl. Cryst*., **30**, 565 (1997)

7 A.L. Spek, PLATON 99, *A multipurpose crystallographic tool*, Utrecht University, Utrecht, Netherlands (1999)

8 I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M.K. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson y R. Taylor, MERCURY, New software for searching the Cambridge Structural Database and visualising crystal structures, *Acta Crystallogr*., **B58**, 389 (2002)

9 D.L. Reger, Y. Ding, A.L. Rheingold y R.L. Ostrander, *Inorg. Chem.*, **33**, 4226 (1994)

III Ligandos

III.A.- LIGANDOS PRIMARIOS

III.A.1.- SÍNTESIS

III.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.B.-LIGANDOS SECUNDARIOS

III.B.1.- SÍNTESIS

III.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICE III (CD-ROM)

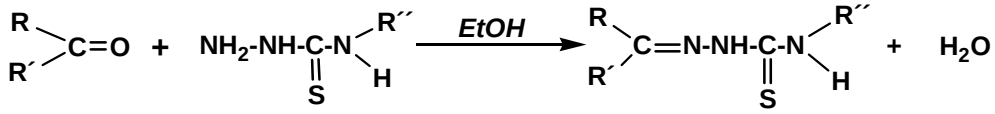
Este trabajo aborda el estudio de la reactividad de dos tipos de ligandos, tiosemicarbazona y tiosemicarbazida, que denominaremos **ligandos primarios**, frente a diversas sales metálicas y organometálicas. En el caso de los ligandos tiosemicarbazona, en su proceso de obtención o en el estudio de su reactividad frente a metales, se obtienen nuevos ligandos: -pirazolonas (obtenidas por ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas), -triazinas (obtenidas por ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres), -ligandos H_2GTSC y HMeGTSC (obtenidos a partir de α-cetoésteres por reacciones de hidrólisis y transesterificación, respectivamente). En el caso de las tiosemicarbazidas, el ligando H_2PAPTSC origina por ciclación el ligando triazol-tiona HPA. A todos estos nuevos ligandos derivados de los anteriores los llamaremos **ligandos secundarios**, ya que pueden considerarse como derivados de los ligandos primarios y que, en ningún caso, fueron empleados como reactivos de partida en las reacciones de formación de complejos.

III.A.- LIGANDOS PRIMARIOS

III.A.1.- SÍNTESIS

III.A.1.1- LIGANDOS TIOSEMICARBAZONA

La síntesis de estos ligandos implica la condensación de tiosemicarbazida (sustituida o no) con el correspondiente aldehido o cetona.



Siguiendo este procedimiento general se prepararon los siguientes ligandos tiosemicarbazona.

a) *Tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres:*

-Metilacetoacetato tiosemicarbazona (HMATSC)

-Etil-benzoilacetato tiosemicarbazona (HEBTSC)

-Metil-4-metoxiacetato tiosemicarbazona (HXOTSC)

-Metilpropionilacetato tiosemicarbazona (HPRTSC)

-Etil-2-metilacetoacetato tiosemicarbazona (HEMTSC)

-Etil-2-etilacetoacetato tiosemicarbazona (HEETSC)

-N^1-Etil-metilacetoacetato tiosemicarbazona (HMAETSC)

b) *Tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas:*

-Acetoacetanilida tiosemicarbazona (HANTSC)

-*o*-Acetoacetanisidida tiosemicarbazona (HISTSC)

-*p*-Acetoacetanisidida tiosemicarbazona (HPSTSC)

-o-Acetoacetotoluidida tiosemicarbazona (HOAcTSC)

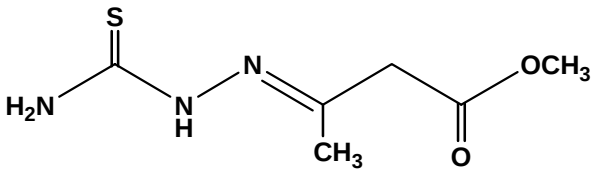
c) *Tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres:*

-^{n}Butilglioxilato tiosemicarbazona (HBuGTSC)

-^{n}Etilglioxilato tiosemicarbazona (HEtGTSC)

Las condiciones específicas de cada síntesis, así como los resultados obtenidos se describen a continuación.

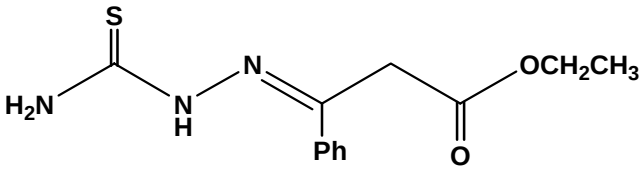
Metilacetoacetato tiosemicarbazona (HMATSC)[1-3]**.-** Se prepara una suspensión de tiosemicarbazida (2,50 g, 27 mmol) y metilacetoacetato (3 mL, 27 mmol) en 70 mL de etanol y la mezcla obtenida se mantiene a reflujo durante 1 h. El sólido blanco que precipita se filtra y se seca a vacío (3,11 g, 61% de rendimiento). Punto de fusión: 124 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 38,5; H 6,4; N 22,2 y S 17,4.- teóricos (calculados para $C_6H_{11}N_3O_2S$): C 38,1; H 5,8; N 22,2 y S 16,9).



HMATSC

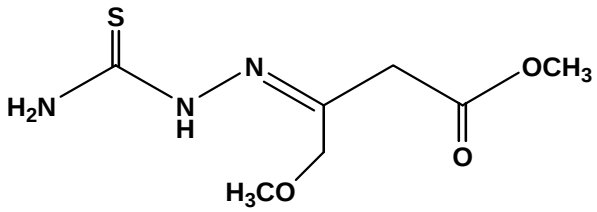
Etil-benzoilacetato tiosemicarbazona (HEBTSC)[1,4]**.-** Se mantiene a reflujo durante 12 horas una mezcla de 5,10 mL (29 mmol) de etil-benzoilacetato y 2,70 g (29 mmol) de tiosemicarbazida en 150 mL de etanol. Transcurrido este tiempo se añade éter para favorecer la precipitación y se mantiene la mezcla en reposo y a 4 ºC hasta que aparece un sólido blanco que se filtra y se seca (3,14 g, 40% de rendimiento). Punto de fusión: 110 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 53,3; H 5,6; N 15,7 y S 10,1.- teóricos (calculados para $C_{12}H_{15}N_3O_2S$): C 54,3; H 5,7; N 15,8 y S 12,1.

El sólido obtenido se recristaliza en etanol y se obtienen cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



HEBTSC

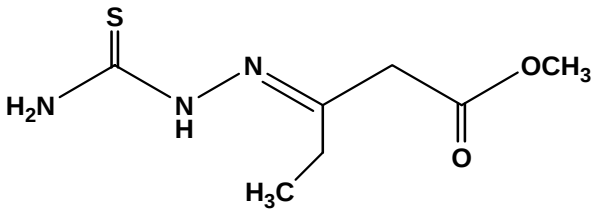
Metil-4-metoxiacetoacetato tiosemicarbazona (HXOTSC)[1,4]**.-** Una mezcla de 3,88 mL (30 mmol) de metil-4-metoxiacetoacetato y 2,70 g (30 mmol) de tiosemicarbazida en 125 mL de etanol, se calienta a reflujo durante 12 horas, obteniéndose, al poco tiempo de comenzar el reflujo, una disolución dorada. Pasado el tiempo de reflujo la disolución se concentra parcialmente en el rotavapor y se le añade n-hexano para favorecer la precipitación. El sólido obtenido, de color beige, se filtra y se seca a vacío (5,35 g, 95% de rendimiento). Punto de fusión: 85 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,1; H 5,9; N 20,7 y S 15,7.- teóricos (calculados para $C_7H_{13}N_3O_3S$): C 38,3; H 5,9; N 19,1 y S 14,6.



HXOTSC

Metilpropionilacetato tiosemicarbazona (HPRTSC)[1,4]**.-** Se mantiene a reflujo durante 12 horas una mezcla de 3,76 mL (30 mmol) de metilpropionilacetato y 2,70 g (30 mmol) de tiosemicarbazida en 125 mL de etanol. La disolución obtenida se concentra en rotavapor hasta que precipita un sólido blanco que se filtra y se seca (5,17 g, 85% de rendimiento). Punto de fusión: 78 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 40,1; H 6,2; N 22,6 y S 17,3.- teóricos (calculados para $C_7H_{13}N_3O_2S$): C 41,4; H 6,4; N 20,7 y S 15,8.

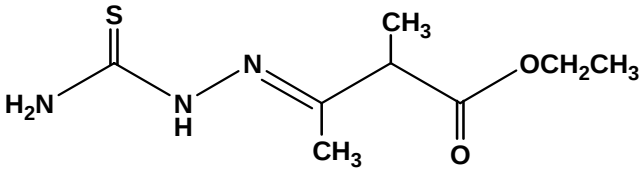
En una segunda fracción se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



HPRTSC

Etil-2-metilacetoacetato tiosemicarbazona (HEMTSC)[1,3,4]**.-** Una mezcla de 4,20 mL (30 mmol) de etil-2-metilacetoacetato y 2,70 g (30 mmol) de tiosemicarbazida en 150 mL de etanol se mantiene a reflujo durante 14 horas. Transcurrido este tiempo se concentra la disolución en el rotavapor formándose un aceite que se trata con éter. La mezcla se mantiene a 4ºC durante 12 horas, formándose un precipitado blanco que se filtra y se seca (4,18 g, 65% de rendimiento). Punto de fusión: 84 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 43,3; H 7,0; N 19,9 y S 14,9.- teóricos (calculados para $C_8H_{15}N_3O_2S$): C 44,2; H 7,0; N 19,3 y S 14,8.

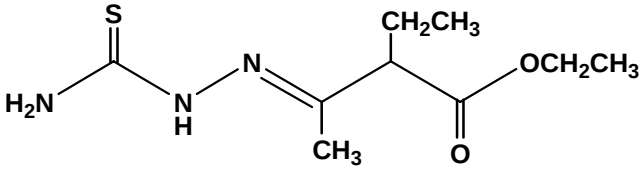
De la recritalización del sólido en una mezcla acetona:metanol (1:1) se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



HEMTSC

Etil-2-etilacetoacetato tiosemicarbazona (HEETSC)[1,5]**.-** Una mezcla que contiene 4,83 mL (30 mmol) de etil-2-etilacetoacetato y 2,70 g (30 mmol) de tiosemicarbazida en 150 mL de etanol se calienta a reflujo durante 14 horas. Transcurrido este tiempo, a la disolución obtenida se le añade éter etílico para favorecer la precipitación. El sólido blanco formado se filtra y seca (4,02 g, 60% de rendimiento). Punto de fusión: 72 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 45,6; H 7,4; N 18,8 y S 14,8.- teóricos (calculados para $C_9H_{17}N_3O_2S$): C 46,7; H 7,4; N 18,2 y S 13,8.

En una segunda fracción se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

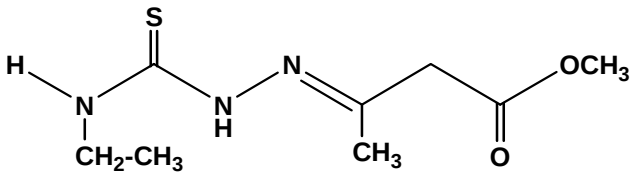


HEETSC

Metilacetoacetato-N^1-etil tiosemicarbazona (HMAETSC)[1].- Se prepara una suspensión de ^{1}N-etil-tiosemicarbazida (1,04 g, 9 mmol) y metilacetoacetato (1 mL, 9 mmol) en 20 mL de etanol y se mantiene a reflujo durante 10 minutos (tiempos de reflujo mayores dan lugar a la formación del ligando pirazolona). Transcurrido este tiempo, la disolución se concentra en el rotavapor hasta que se forma un aceite amarillo que se trata con éter etílico. A las 24 horas precipita un sólido cristalino amarillo que se filtra y se seca (1,52 g, 80 % de rendimiento). Punto de fusión: 162ºC.

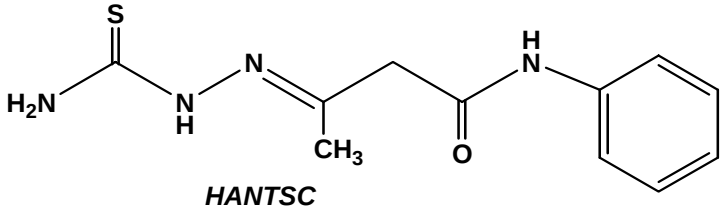
Datos analíticos (%): -experimentales: C 44,3; H 7,0; N 19,7 y S 15,1.- teóricos (calculados para $C_8H_{15}N_3O_2S$): C 44,2; H 6,9; N 19,4 y S 14,7.

Los cristales obtenidos resultaron adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



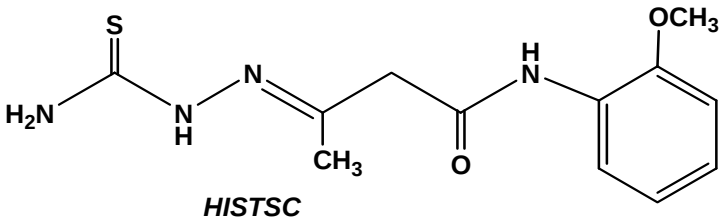
HMAETSC

Acetoacetanilida tiosemicarbazona (HANTSC)[1-3,6]**.-** Una suspensión que contiene tiosemicarbazida (1,55 g, 17 mmol) y acetoacetanilida (3 g, 17 mmol) en 45 mL de etanol se mantiene a reflujo durante 3 horas y posteriormente se deja reposar durante tres días a 4 ºC. Trascurrido este tiempo se obtiene un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío (3,83 g, 90% de rendimiento). Punto de fusión: 140 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 52,4; H 6,2; N 22,1 y S 12,7.- teóricos (calculados para $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.



HANTSC

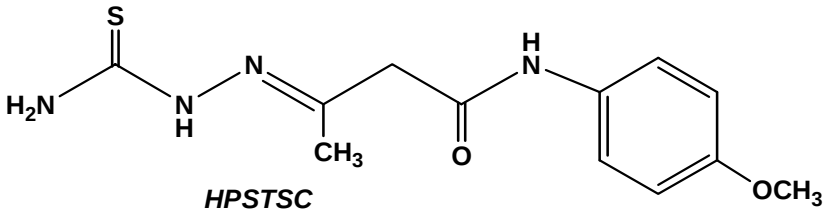
***o*-Acetoacetanisidida tiosemicarbazona (HISTSC)**[1,3,6].- Una mezcla formada por 2,10 g (10 mmol) de *o*-acetoacetanisidida y 0,90 g (10 mmol) de tiosemicarbazida en 125 mL de etanol se mantiene a reflujo durante una hora (tiempos superiores de calentamiento provocan la descomposición de la tiosemicarbazona). Posteriormente, la disolución se concentra en línea de vacío hasta que se forma un sólido blanco que se filtra, se seca y recristaliza en metanol. (2,67 g, 95% de rendimiento). Punto de fusión: 147 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 51,4; H 5,7; N 20,0 y S 11,1.- teóricos (calculados para $C_{12}H_{16}N_4O_2S$): C 51,4; H 5,7; N 20,0 y S 11,4.



HISTSC

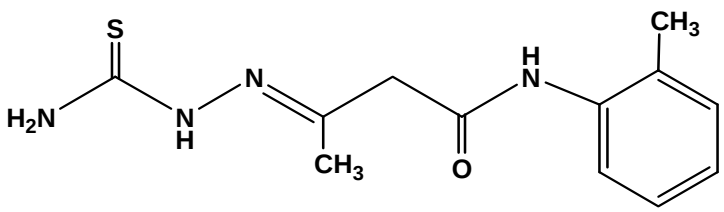
***p*-Acetoacetanisidida tiosemicarbazona (HPSTSC)**[1,4,6].- Se mezclan 2,10 g (10 mmol) de *p*-acetoacetanisidida y 0,90 g (10 mmol) de tiosemicarbazida en 125 mL de etanol y la mezcla se calienta a reflujo durante una hora. Transcurrido este tiempo, el sólido amarillo formado se filtra y seca (2,30 g, 81% de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 51,6; H 5,8; N 19,7 y S 11,1.- teóricos (calculados para $C_{12}H_{16}N_4O_2S$): C 51,4; H 5,7; N 20,0 y S 11,4.

La recristalización del sólido en etanol permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



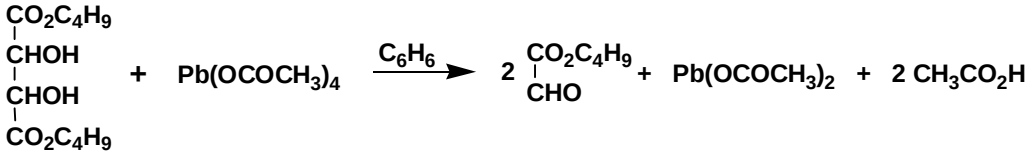
HPSTSC

***o*-Acetoacetotoluidida tiosemicarbazona (HOAcTSC)**[1,6]**.-** Una mezcla de 1,90 g (10 mmol) de *o*-acetoacetotoluidide y 0,90 g (10 mmol) de tiosemicarbazida en 125 mL de etanol se mantiene a reflujo durante una hora. El sólido blanco formado se filtra y seca (1,90 g, 72% de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 53,6; H 6,0; N 20,8 y S 11,6.- teóricos (calculados para $C_{12}H_{16}N_4OS$): C 54,5; H 6,1; N 21,2 y S 12,1.



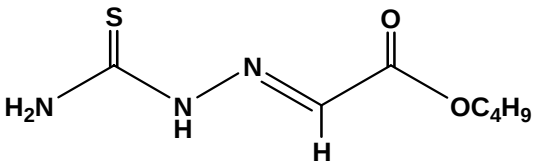
HOAcTSC

^{n}Butilglioxilato tiosemicarbazona (HBuGTSC).- Se procedió en primer lugar a la síntesis de *^{n}butil glioxilato*[7]. Para ello, en un balón de tres bocas provisto con un agitador y un termómetro, se mezclan 25 mL de benceno y 5 mL (19,1 mmol) de dí-^{n}butil d-tartrato. La mezcla se agita rápidamente y se añaden 9 g (20,3 mmol) de $Pb(OAc)_4$ durante 25 minutos. La temperatura se mantiene por debajo de 30 ºC por enfriamiento ocasional con agua fría. Cuando la adición es completa, la mezcla se agita durante 1 hora, trascurrido este tiempo se forma un precipitado cristalino (acetato de plomo(II)) que se separa por filtración. De la disolución obtenida se eliminan, en línea de vacío, el ácido acético y el benceno, formándose un aceite que contiene el butil glioxilato.



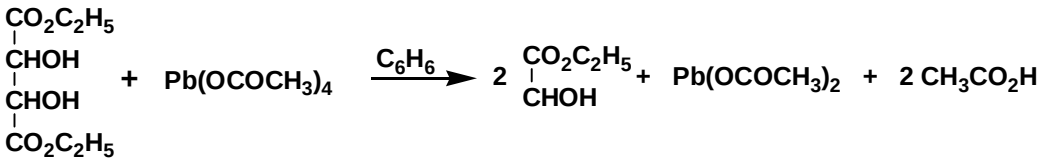
Una vez obtenido el glioxilato se procedió a preparar la tiosemicarbazona[8], para lo cual se disolvieron 2,26 g (25 mmol) de tiosemicarbazida en 38 mL de ácido acético glacial y se le añadió una disolución de 3,25 g (3 mL, 25 mmol) del ester disuelto en 15 mL de ácido acético glacial. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas y trascurrido este tiempo se diluyó con 25 mL de agua, obteniéndose de esta manera la separación de un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca (2,23 g, 43,9% de rendimiento). Punto de fusión: 160 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 41,1; H 6,5; N 20,8 y S 16,0.- teóricos (calculados para $C_7H_{13}N_3O_2S$): C 41,4; H 6,4; N 20,7 y S 15,8.

Mediante recristalización en una mezcla acetona:etanol (1:1) se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



HBuGTSC

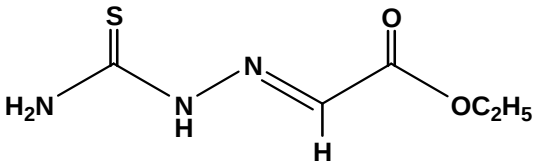
^{n}Etilglioxilato tiosemicarbazona (HEtGTSC).- Se procedió de forma análoga al ligando anterior, preparando en primer lugar el *^{n}etil glioxilato*[7],



obteniéndose en este caso un sólido blanco (^{n}etil glioxilato) en lugar de un aceite.

Una vez obtenido el glioxilato se sintetizó la correspondiente tiosemicarbazona.[8] Para ello se disolvieron 1,80 g (mmol) de tiosemicarbazida en 30 mL de etanol y se le añadieron de 2,00 g (19,6 mmol) del ester en 10 mL de etanol. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas obteniéndose un sólido amarillo que se filtró y se recristalizó en metanol (1,9 g, 55 % de rendimiento). Punto de fusión: 155 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 34,3; H 5,2; N 23,5 y S 17,8.- teóricos (calculados para $C_5H_9N_3O_2S$): C 34,3; H 5,1; N 24,0 y S 18,3.

La recristalización del sólido obtenido en etanol permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

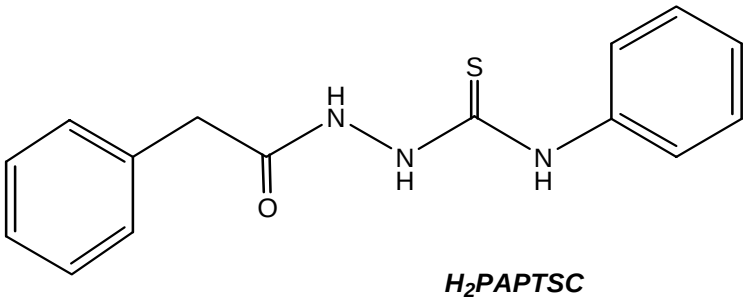


HEtGTSC

III.A.1.2.- LIGANDOS TIOSEMICARBAZIDA

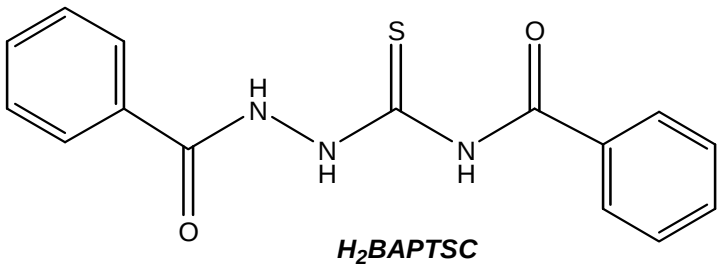
1-Fenilacetil-4-fenil-3-tiosemicarbazida (H_2PAPTSC)[9,10]**.-** Una mezcla de fenilisotiocianato (13,60 mL, 0,10 mol) y fenilacetilhidrazina (15,60 g, 0,10 mol) en 100 mL de etanol absoluto se calienta a reflujo durante media hora. Cuando se enfría, precipita un sólido cristalino blanco que se filtra, se recristaliza en etanol absoluto y finalmente se seca (11,70 g, 54% de rendimiento). Punto de fusión: 165 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 63,1; H 5,4; N 14,8 y S 11,1.- teóricos (calculados para $C_{15}H_{15}N_3OS$): C 63,2; H 5,2; N 14,8 y S 11,3.

Del sólido cristalino obtenido pudieron separarse cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



H_2PAPTSC

1,4-Dibenzoil-3-tiosemicarbazida (H_2BAPTSC)[11]**.-** 1,80 g (13,33 mmol) de bencilhidrazina en 30 mL de acetona se añaden lentamente a una disolución de 1,64 mL (13,33 mmol) de benzoilisotiocianato en 30 mL de acetona. La disolución obtenida se mantiene a reflujo durante 2 horas y seguidamente se enfría en hielo. Después de 12 horas a baja temperatura aparece un sólido cristalino amarillo que se filtra y seca (3,05 g, 80% de rendimiento). Punto de fusión: 124 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 60,3; H 4,5; N 14,0 y S 10,6.- teóricos (calculados para $C_{15}H_{13}N_3O_2S$): C 60,2; H 4,3; N 14,0 y S 10,7.



H_2BAPTSC

III.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.A.2.1.- SOLUBILIDAD

En la Tabla III-1 se recoge la solubilidad cualitativa de los ligandos tiosemicarbazona y tiosemicarbazida en diferentes disolventes.

Tabla III-1.- Solubilidad de los ligandos en diversos disolventes*.

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
HMATSC	s	s	s	s	ps	s	s	s	i	s	i
HEBTSC	s	ps	s	s	s	s	s	s	ps	s	i
HXOTSC	s	ps	s	ps	ps	s	s	s	i	ps	i
HPRTSC	s	ps	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
HEMTSC	s	ps	s	ps	ps	s	s	s	i	i	i
HEETSC	s	ps	s	s	s	s	s	s	i	ps	i
HMAETSC	s	ps	s	s	s	s	s	s	i	s	i
HANTSC	s	s	s	ps	s	s	s	s	ps	s	i
HISTSC	s	s	s	ps	ps	s	s	s	i	s	i
HPSTSC	s	ps	s	ps	ps	s	s	s	ps	i	i
HOAcTSC	s	ps	i	ps	i	s	s	i	i	i	i
HBuGTSC	s	s	s	ps	ps	s	s	i	i	i	i
HEtGTSC	s	s	s	i	i	ps	ps	i	i	i	i
H_2PAPTSC	s	s	s	i	ps	s	s	ps	i	i	s
H_2BAPTSC	ps	ps	ps	i	i	s	s	ps	i	i	i

*s = soluble, ps = parcialmente soluble, i = insoluble

Se observa que el ligando H_2PAPTSC es soluble en H_2O a diferencia del resto de los ligandos que son insolubles. La mayor parte de estos ligandos son solubles en metanol, acetona, DMSO y DMF.

III.A.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

De los ligandos utilizados, HMATSC, HANTSC, HISTSC y H_2BAPTSC habían sido ya previamente estudiados mediante difracción de rayos X[2,3,11]. La estructura cristalina de los restantes ligandos tiosemicarbazona, exceptuando HXOTSC y HOAcTSC, así como del ligando tiosemicarbazida H_2PAPTSC, se comenta a continuación.

Estructura cristalina de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas

Las Figuras III-1 a III-6 muestran la estructura molecular de los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres y β-cetoamidas. En las Tablas III-2 a III-4 se recogen los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace seleccionados, respectivamente.

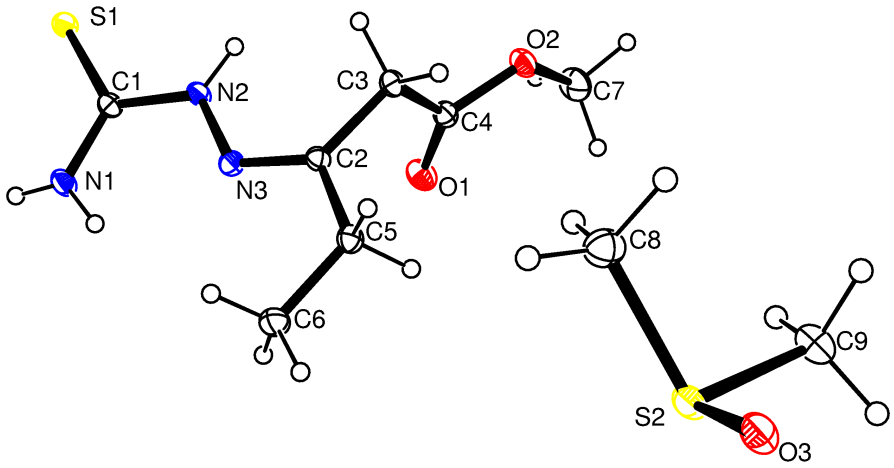


Figura III-1.- *Estructura molecular de HPRTSC·DMSO*

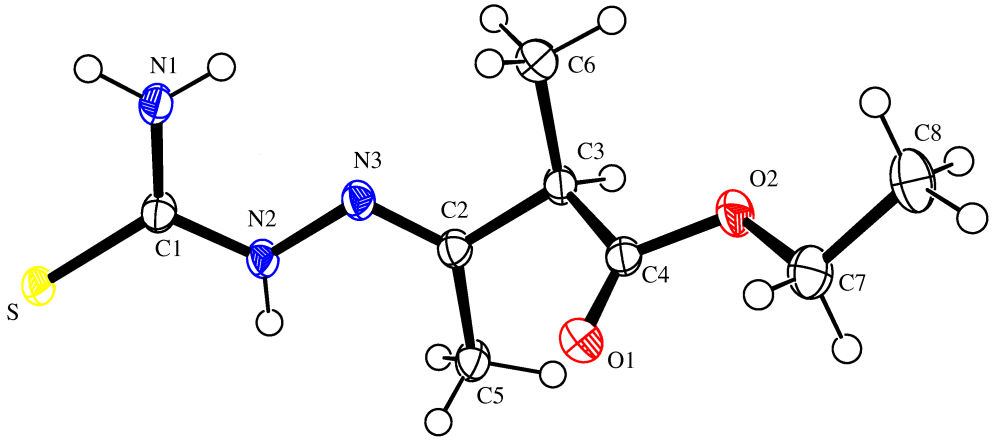


Figura III-2.- *Estructura molecular de HEMTSC*

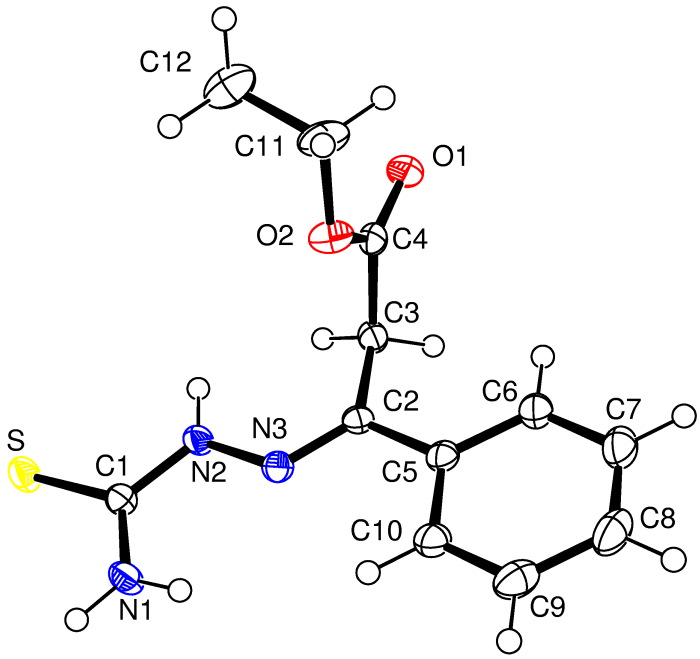


Figura III-3.- *Estructura molecular de HEBTSC*

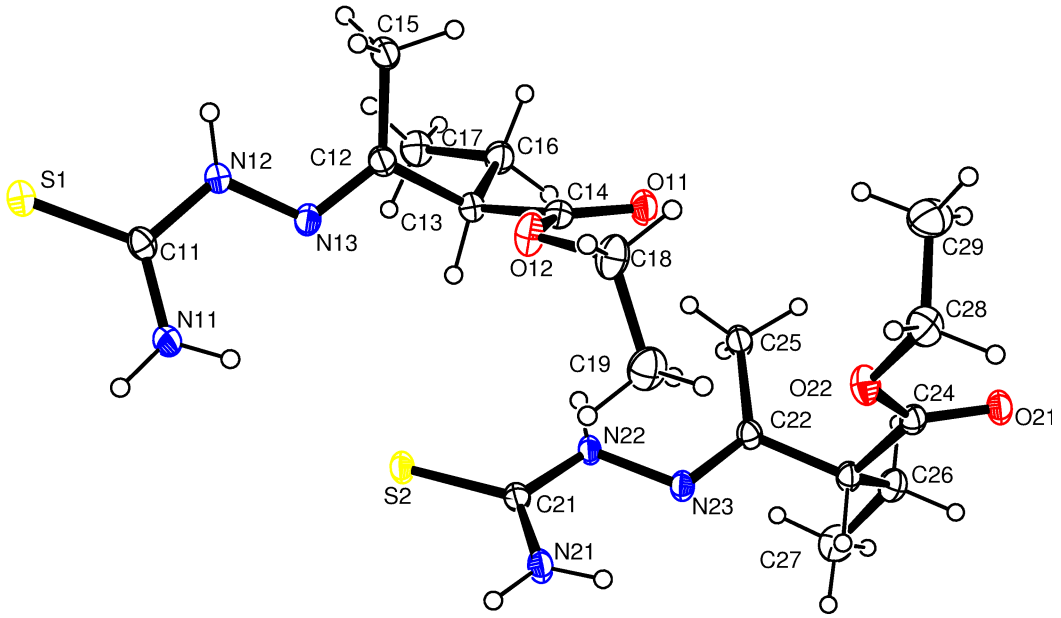


Figura III-4.- *Estructura molecular de HEETSC*

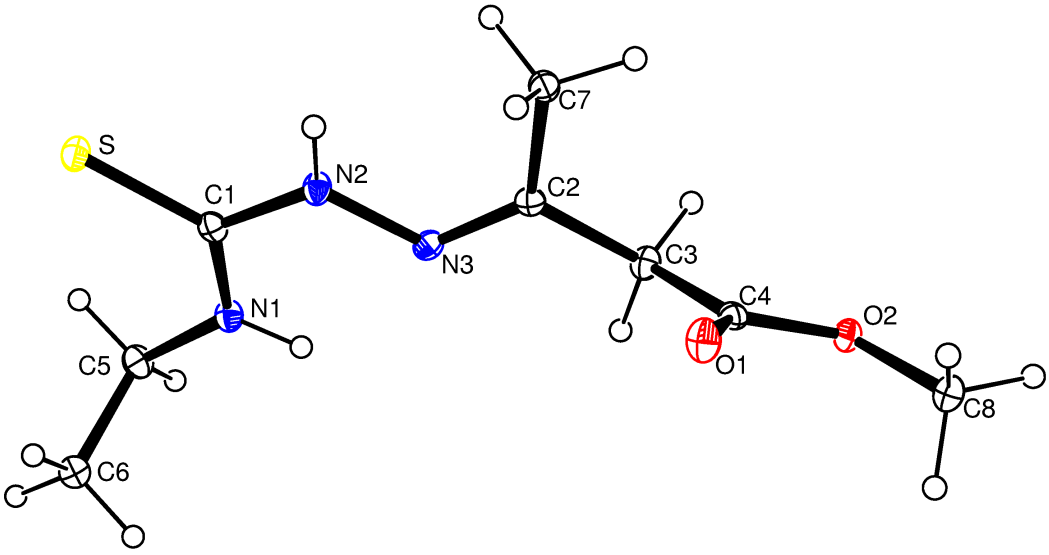


Figura III-5.- *Estructura molecular de HMAETSC*

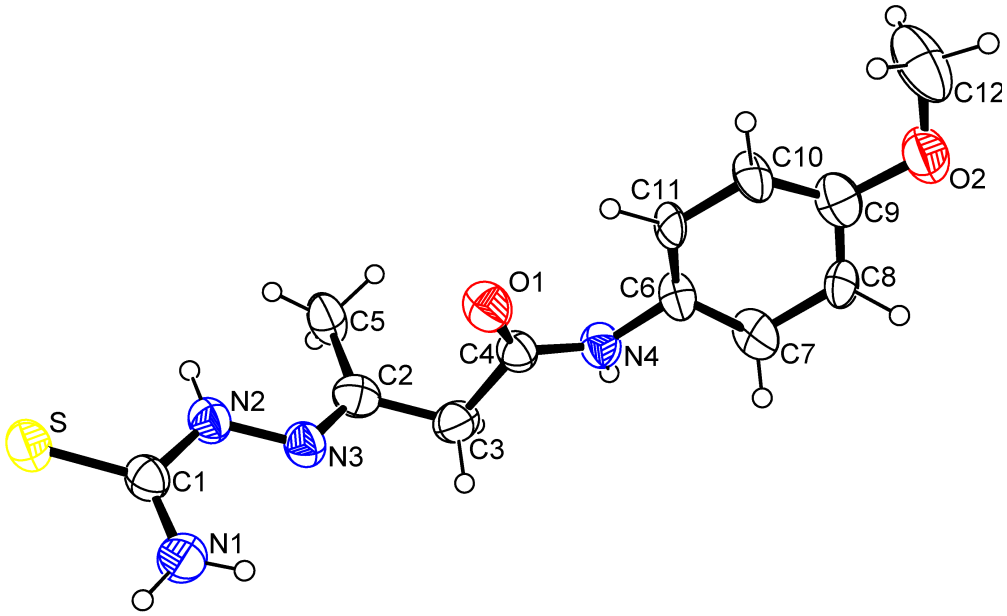


Figura III-6.- *Estructura molecular de HPSTSC*

En el caso de los ligandos HEMTSC y HPSTSC hay que mencionar que alguno de sus átomos se encuentran desordenados. Este desorden afecta al átomo de azufre en el primer caso (dos posiciones diferentes con un 83% y un 17% de ocupación), y a átomos del anillo fenilo en el segundo caso (C(7), C(8), C(10) y C(11) ocupando dos posiciones con una ocupación del 50% cada una).

Tabla III-2.- Datos cristalográficos de los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres y β-cetoamidas

	HPRTSC·DMSO	**HEMTSC**	**HEBTSC**	**HEETSC**	**HMAETSC**	**HPSTSC**
Fórmula Empírica	$C_9H_{19}N_3O_3S_2$	$C_8H_{15}N_3O_2S$	$C_{12}H_{15}N_3O_2S$	$C_{18}H_{34}N_6O_4S_2$	$C_8H_{16}N_3O_2S$	$C_{12}H_{16}N_4O_2S$
Masa Molecular	281,39	217,29	265,33	462,63	218,30	280,35
T(K)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	120(2)	140(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a (Å)	7,4933(6)	13,1240(3)	8,3160(2)	9,2260(3)	6,45400(10)	4,864(6)
b (Å)	9,8890(7)	9,2260(3)	8,4110(2)	11,5870(3)	21,6896(4)	8,815(7)
c (Å)	10,4358(7)	9,4070(4)	19,4680(5)	13,3900(5)	7,7124(2)	16,657(15)
α (º)	114,079(5)	90	90	65,106(2)	90	102,12(5)
β (º)	97,786(3)	105,6560(10)	99,8950(10)	80,0350(10)	95,1340(10)	90,76(7)
γ (º)	94,348(3)	90	90	72,359(2)	90	102,87(13)
V (Å^3)	692,12(9)	1096,76(6)	1341,45(6)	1235,65(7)	1075,29(4)	679,40(12)
Z	2	4	4	2	4	2
D(cal) Mg/m^3	1,350	1,316	1,314	1,243	1,348	1,370
μ (mm^{-1})	0,386	0,276	0,239	0,249	0,282	0,242
F(000)	300	464	560	496	468	296
Dimensiones (mm)	0,29 x 0,19 x 0,04	0,24 x 0,20 x 0,14	0,10 x 0,04 x 0,01	0,10 x 0,08 x 0,06	0,16 x 0,16 x 0,12	0,60 x 0,40 x 0,12
Intervalo de θ (º)	2,28 – 24,99	1,61 – 24,99	2,64 – 25,00	2,05 – 25,00	1,88 – 24,99	1,25 – 24,99
Intervalo h, k, l	-8, 8; -11, 11; -12, 12	-15, 15; -10, 10; -11, 10	-9, 9; -10, 10; -20, 23	-10, 10; -13, 13; -15, 15	-7, 7; -25, 25; -9, 8	-3, 5; -10, 10; -19, 19
No. Reflex. medidas	6623	9728	16150	20213	6430	3086
No. Reflex. únicas	2427	1909	2356	4337	1884	2124
$R_{(int)}$	0,0533	0,1217	0,0766	0,1258	0,0349	0,0749
R	0,0356	0,0408	0,0377	0,0437	0,0332	0,1069
R_w	0,0867	0,1159	0,0900	0,1070	0,1082	0,2681
GOF	1,107	1,172	1,053	1,037	1,122	1,038

Tabla III-3.- Distancias interatómicas (Å) de ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres y β-cetoamidas

Enlace	HPRTSC·DMSO	HEMTSC	HEBTSC	HEETSC		HMAETSC	HPSTSC
S(1)-C(1)	1,6841(19)	1,692(3) 1,690(12)	1,6916(17)	1,688(2)	1,6951(19)	1,6863(17)	1,693(9)
O(1)-C(4)	1,208(2)	1,206(2)	1,203(2)	1,206(2)	1,215(2)	1,212(2)	1,239(10)
N(1)-C(1)	1,329(3)	1,332(2)	1,321(2)	1,322(3)	1,318(3)	1,329(2)	1,323(10)
N(2)-C(1)	1,361(2)	1,351(2)	1,359(2)	1,356(3)	1,358(3)	1,367(2)	1,360(11)
N(2)-N(3)	1,383(2)	1,389(2)	1,3745(19)	1,398(2)	1,402(2)	1,386(2)	1,403(10)
N(3)-C(2)	1,281(2)	1,275(2)	1,288(2)	1,285(3)	1,288(2)	1,277(2)	1,295(11)
C(2)-C(3)	1,505(3)	1,511(2)	1,507(2)	1,511(3)	1,516(3)	1,498(2)	1,509(12)
C(3)-C(4)	1,511(3)	1,521(2)	1,511(2)	1,519(3)	1,512(3)	1,507(2)	1,545(11)

Tabla III-4.- Ángulos de enlace (º) para los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres y β-cetoamidas

Ángulo	HPRTSC·DMSO	HEMTSC	HEBTSC	HEETSC		HMAETSC	HPSTSC
C(1)-N(2)-N(3)	116,72(15)	117,65(15)	116,53(14)	116,97(17)	117,10(16)	118,32(14)	118,6(7)
C(2)-N(3)-N(2)	120,42(16)	117,83(15)	120,93(14)	116,37(18)	116,72(17)	117,72(14)	117,5(7)
N(1)-C(1)-N(2)	115,86(18)	116,96(16)	117,03(15)	116,57(18)	117,33(17)	116,10(15)	117,3(8)
N(1)-C(1)-S(1)	123,69(16)	121,95(16) 121,9(4)	122,02(13)	123,83(16)	122,83(15)	125,04(13)	124,2(7)
N(2)-C(1)-S(1)	120,44(14)	121,08(15) 120,7(4)	120,93(13)	119,57(16)	119,83(15)	118,83(12)	118,6(7)
N(3)-C(2)-C(3)	126,31(18)	116,64(16)	125,49(15)	114,54(19)	115,26(18)	115,69(14)	115,0(7)
C(2)-C(3)-C(4)	111,21(16)	109,06(14)	115,04(14)	111,45(18)	110,62(17)	113,05(14)	111,3(7)
O(1)-C(4)-C(3)	125,61(18)	125,50(16)	123,48(16)	125,1(2)	124,18(19)	125,11(15)	120,7(8)

La cadena tiosemicarbazona adopta configuración *E* en torno al enlace aldimina C(2)-N(3) excepto en HPRTSC y HEBTSC en los que adopta configuración *Z* respecto a este enlace. La configuración en torno al enlace C(1)-N(2) es *E* en todos los casos, con el átomo de azufre en posición *trans* respecto al enlace N-N. Las distancias y ángulos de enlace son similares a los encontrados previamente para este tipo de compuestos[12] y el valor de la distancia S-C(1) indica que se encuentra en estado sólido en su forma tiona. Estas moléculas distribuyen básicamente sus átomos en dos planos que forman entre sí ángulos que oscilan entre 63,51 y 87,31° (ver Tabla III-5).

Tabla III-5.- Ángulos entre planos en ligandos tiosemicarbazona.

Ligando	***Plano***	***Ángulo diedro (°)***
HPRTSC	1: S(1)C(1)N(1)N(2)N(3)C(2)C(3)C(5)C(6) [rms = 0,0440] 2: C(3)C(4)O(1)O(2)C(7) [rms = 0,0069]	85,05(0,05)
HEMTSC	1: S(1)C(1)N(1)N(2)N(3)C(2)C(3)C(5)C(6) [rms = 0,0867] 2: C(2)C(3)C(4)O(1)O(2)C(7)C(8) [rms = 0,1277]	68,76(0,06)
HEBTSC	1: SC(1)N(1)N(2)N(3)C(2)C(3)C(5)C(6)C(7)C(8)C(9)C(10) [rms = 0,0396] 2: C(2)C(3)C(4)O(1)O(2)C(11)C(12) [rms = 0,0104]	86,65(0,03)
HEETSC	*Molécula 1* 1: C(11)S(1) N(11)N(12)N(13)C(12) [rms = 0,0803] 2: C(14)O(11)O(12)C(13)C(16)C(17)C(18) [rms = 0,0934] *Molécula 2* 1: C(21)S(2)N(21)N(22)N(23)C(22)C(23)C(25) [rms = 0,1403] 2: C(23)C(24)O(21)O(22)C(28) [rms = 0,0103]	71,57(0,07) 87,31(0,06)
HMAETSC	1: SC(1)N(1)N(2)N(3)C(2)C(3)C(5)C(7) [rms = 0,0663] 2: C(3)C(4)O(1)O(2)C(8) [rms = 0,0108]	63,51(0,05)
HPSTSC	1: SN(1)C(1)N(2)N(3)C(2)C(5)C(3) [rms = 0,0668] 2: C(4)N(4)C(6)C(7)C(8)C(9)C(10)C(11) [rms = 0,0976]	76,94(0,42)

Por lo que respecta a los enlaces de hidrógeno (ver Figuras III-7 a III-12, Tabla III-6), en todos estos ligandos está presente el enlace intramolecular N(1)-H(1)···N(3), incluso cuando el grupo NH_2 está monosustituido como es el caso de HMAETSC. Este enlace es probablemente el responsable de que la libre rotación del grupo NH_2 (o NHR) esté impedida. En el caso del ligando HPRTSC, que cristaliza con una molécula de DMSO, además del enlace intramolecular hay otros tres enlaces de hidrógeno intermoleculares. Uno de estos enlaces, N(1)-H(1)···O(2)^{i}, une moléculas de ligando vecinas dando lugar a la formación de cadenas que se extienden a lo largo del eje *a*, y los otros dos enlaces, N(1)-H(1)···O(3)^{ii} y N(2)-H(2)···O(3)^{iii}, se establecen con sendas moléculas de DMSO y refuerzan la cadena antes mencionada, ya que, como muestra la Figura III-7 cada molécula de disolvente puentea entre dos moléculas vecinas de ligando.

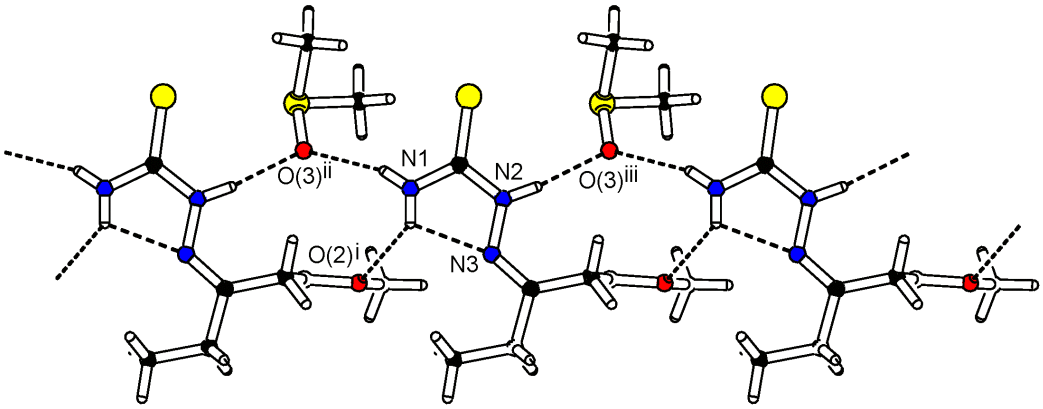


Figura III-7.- *Enlaces de hidrógeno en HPRTSC·DMSO*

En HEMTSC se establecen tres enlaces de hidrógeno intermoleculares [N(1)-H(1)···O(1)^{i}; N(1)-H(1)···O(2)^{ii}; N(2)-H(2)···S(1)^{iii}] que asocian la molécula con otras moléculas vecinas formando una red en capas que se extiende a lo largo del plano *bc.*

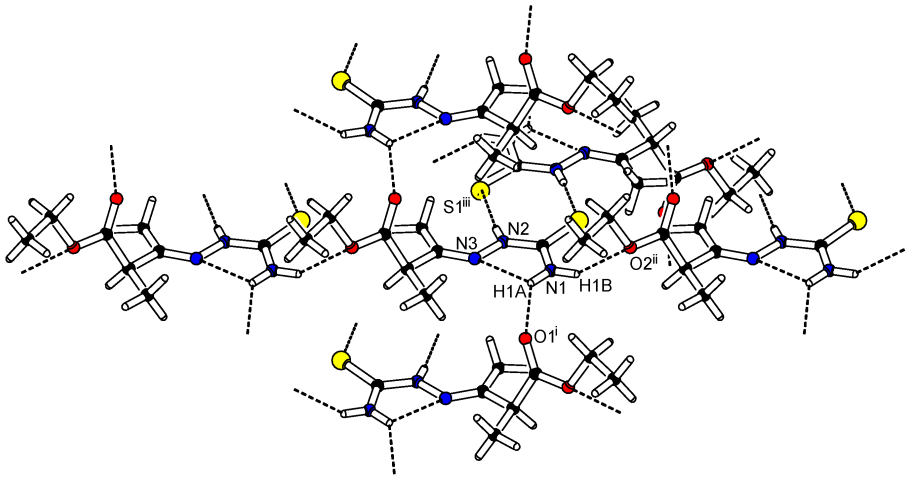


Figura III-8.- *Enlaces de hidrógeno en HEMTSC*

En el ligando HEBTSC la molécula participa, con todos sus grupos dadores de hidrógeno [N(2)H y $N(1)H_2$] (Figura III-9), en enlaces de hidrógeno intermoleculares, dando lugar a dos interacciones con átomos de S de dos moléculas vecinas y a una interacción con el O(1) de una tercera molécula, originando así una estructura polimérica en cadenas paralelas al eje *b*.

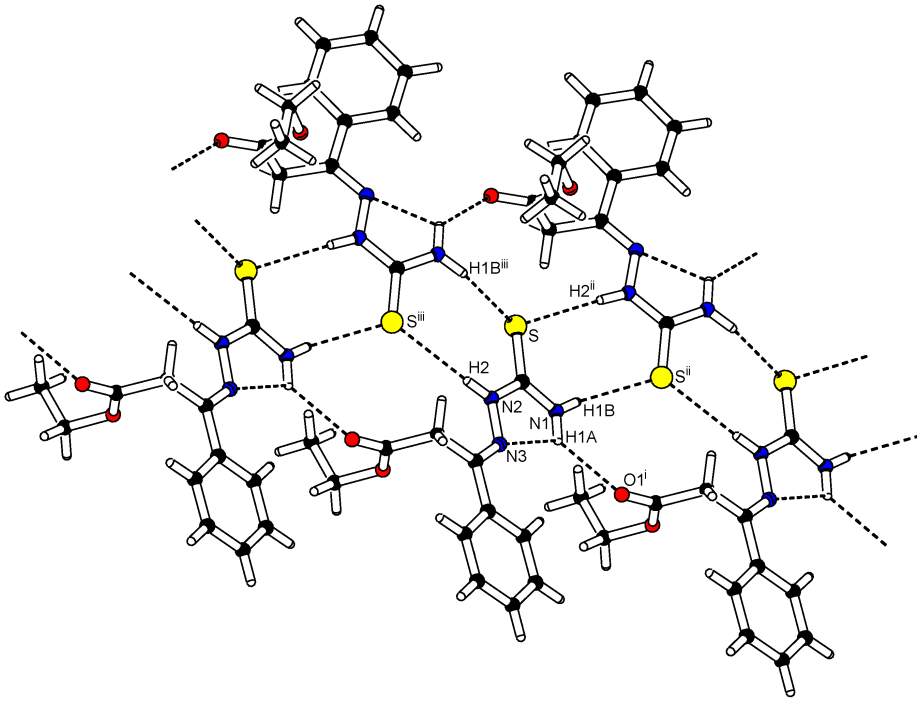
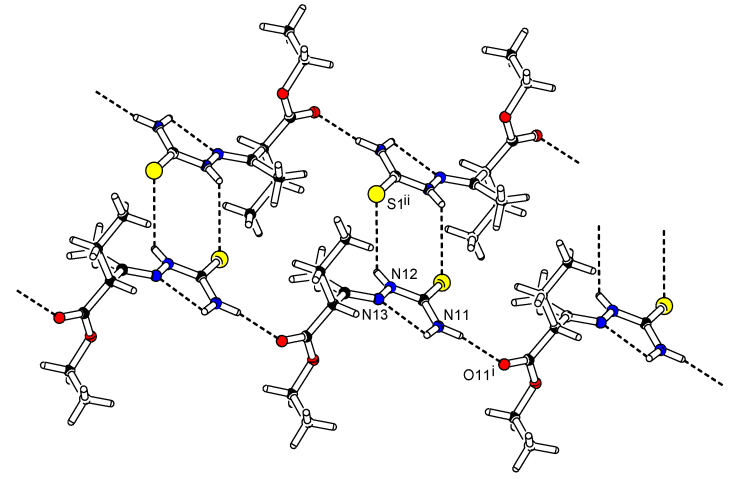
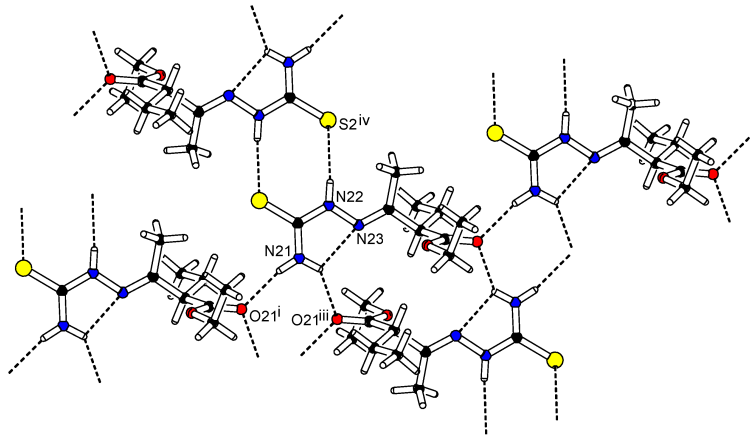


Figura III-9.- *Enlaces de hidrógeno en HEBTSC*

En el caso de HEETSC, ligando que cristaliza con dos moléculas por unidad asimétrica (molécula 1 y molécula 2), las interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno unen entre sí a moléculas de cada tipo. Así, cada molécula 1 interacciona con otra molécula 1 mediante el enlace N(11)-H(11)···O(11)^{i} para formar una cadena infinita paralela al eje *a*. Dos de estas cadenas interaccionan entre sí mediante enlaces N(12)-H(12)···S(1)^{ii} formando cadenas dobles (Figura III-10). La molécula 2 forma, además de dos interacciones análogas a las descritas para la molécula 1, N(21)-H(21)···O(21)^{i} y N(22)-H(22)···S(2)^{iv}, una interacción intermolecular adicional con un segundo átomo de oxígeno, N(21)-H(21)···O(21)^{iii}, que da lugar a la formación de una red polimérica bidimensional que se extiende paralela al plano *ab* (Figura III-10).



Molécula 1



Molécula 2

Figura III-10.- *Enlaces de hidrógeno en HEETSC*

En el caso del ligando HMAETSC, la sustitución de un hidrógeno en el $N(1)H_2$ por un grupo etilo reduce las posibilidades de interacción por enlace de hidrógeno. De hecho, en este caso, se detecta únicamente un enlace intermolecular, $N(2)\text{-}H(2)\cdots O(1)^{i}$, que asocia las moléculas en dímeros (Figura III-11).

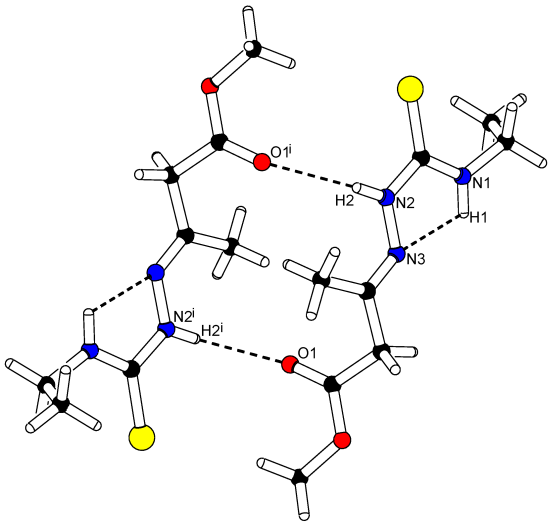


Figura III-11.- *Enlaces de hidrógeno en HMAETSC*

Por último, en el caso del ligando HPSTSC (Figura III-12), derivado de una β-cetoamida, una interacción débil $N(1)\text{-}H(1B)\cdots S^{i}$ asocia las moléculas en pares, que a su vez, interaccionan entre sí mediante enlaces $N(4)\text{-}H(4)\cdots O(1)^{ii}$ formando cadenas paralelas al eje *a*.

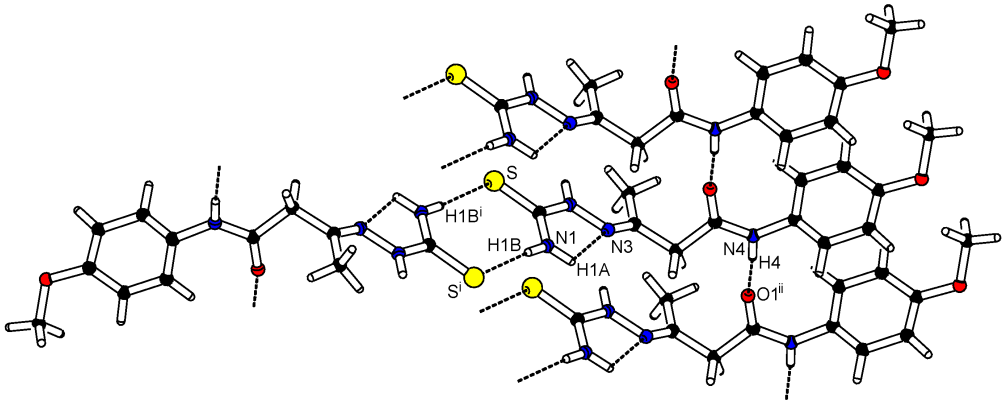


Figura III-12.- *Enlaces de hidrógeno en HPSTSC*

Tabla III-6.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres y β-cetoamidas.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
HPRTSC·DMSO[a]				
N(1)-H(1A)···O(2)^{i}	0,85(3)	2,56(2)	3,137(2)	126,2(19)
N(1)-H(1A)···N(3)	0,85(3)	2,15(2)	2,564(3)	109,7(19)
N(1)-H(1B)···O(3)^{ii}	0,79(3)	2,16(3)	2,915(2)	160(2)
N(2)-H(2)···O(3)^{iii}	0,88	2,05	2,913(2)	166,3
HEMTSC[b]				
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,24	2,607(2)	104,5
N(1)-H(1A)···O(1)^{i}	0,88	2,26	2,961(2)	136,1
N(1)-H(1B)···O(2)^{ii}	0,88	2,38	3,141(2)	145,3
N(2)-H(2)···S(1)^{iii}	0,88	2,69	3,565(3)	175,4
HEBTSC[c]				
N(1)-H(1A)···O(1)^{i}	0,88	2,33	2,9876(19)	131,5
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,20	2,573(2)	104,8
N(1)-H(1B)···S^{ii}	0,88	2,49	3,2519(15)	144,7
N(2)-H(2)···S^{iii}	0,88	2,78	3,6599(15)	176,1
HEETSC[d]				
N(11)-H(11A)···N(13)	0,88	2,22	2,591(2)	105,1
N(11)-H(11B)···O(11)^{i}	0,88	2,04	2,908(2)	170,2
N(12)-H(12)···S(1)^{ii}	0,88	2,88	3,4074(19)	120,2
N(21)-H(21A)···N(23)	0,88	2,24	2,611(2)	104,8
N(21)-H(21A)···O(21)^{iii}	0,88	2,25	2,938(2)	135,2
N(21)-H(21B)···O(21)^{i}	0,88	2,04	2,903(2)	166,4
N(22)-H(22)···S(2)^{iv}	0,88	2,73	3,4421(19)	139,2
HMAETSC[e]				
N(1)-H(1)···N(3)	0,88	2,20	2,610(2)	108,2
N(2)-H(2)···O(1)^{i}	0,88	2,35	3,0804(19)	140,6
HPSTSC[f]				
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,27	2,638(11)	105,1
N(1)-H(1B)···S^{i}	0,88	2,66	3,537(8)	175,9
N(4)-H(4)···O(1)^{ii}	0,88	2,02	2,884(10)	168,7

a ^{i}x-1,y,z; ^{ii}x-1,y+1,z-1; ^{iii}x,y+1,z-1
b ^{i}x,-y-1/2,z-1/2; ^{ii}x,y+1,z; ^{iii}-x,-y,-z+1
c ^{i}x,y+1,z; ^{ii}-x-1/2,y+1/2,-z+1/2; ^{iii}-x-1/2,y-1/2,-z+1/2
d ^{i}x-1,y,z; ^{ii}-x-1,-y+1,-z+1; ^{iii}-x+1,-y,-z; ^{iv}-x,-y+1,-z
e ^{i}-x+1,-y,-z+2
f ^{i}-x+1,-y+1,-z; ^{ii}x+1,y,z

Estructura cristalina de ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres

La estructura molecular de los ligandos HBuGTSC y HEtGTSC se muestra en las Figura III-13 y III-14, junto con el esquema de numeración. Las Tablas III-7 a III-9 recogen los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace seleccionados, respectivamente.

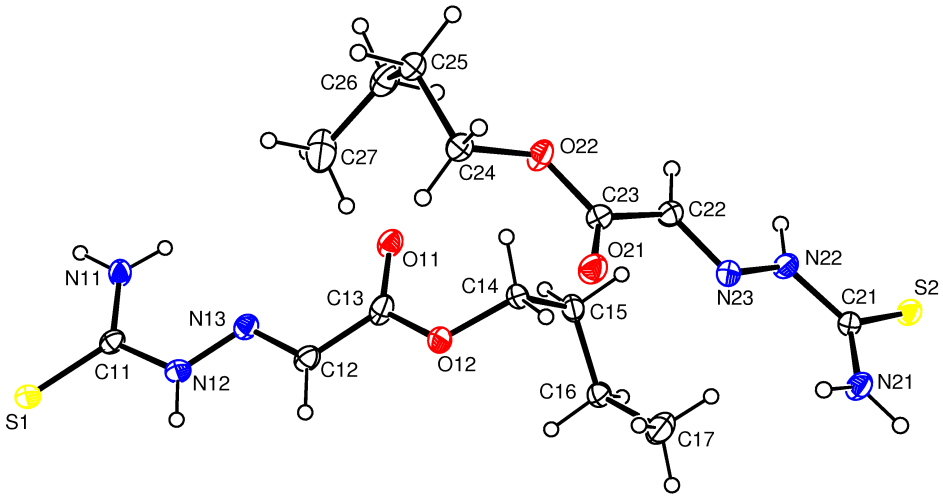


Figura III-13.- *Estructura cristalina de HBuGTSC*

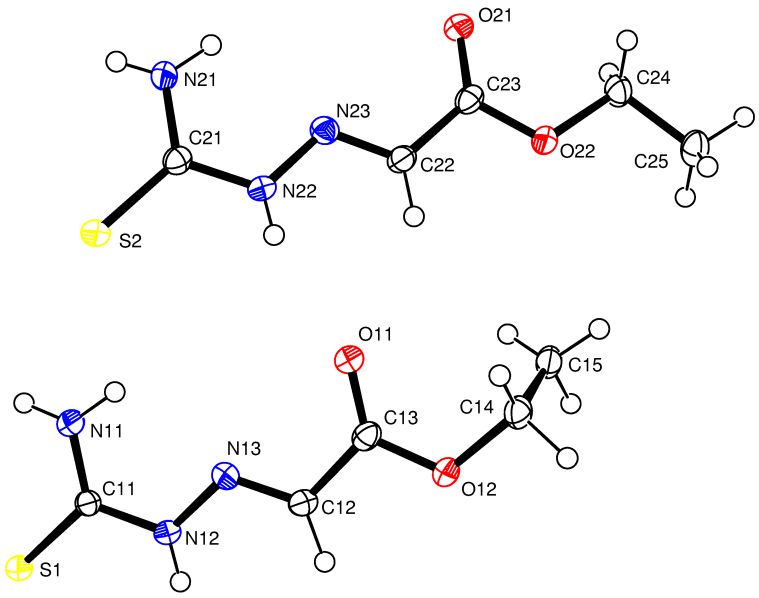


Figura III-14.- *Estructura cristalina de HEtGTSC*

Tabla III-7.- Datos cristalográficos para HBuGTSC y HEtGTSC

	HBuGTSC	**HEtGTSC**
Fórmula Empírica	$C_{14}H_{26}N_6O_4S_2$	$C_{10}H_{18}N_6O_4S_2$
Masa Molecular	460,53	350,42
T(K)	120(2)	100(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	10,07200(10)	8,4260(2)
b (Å)	10,30800(10)	9,7580(2)
c (Å)	11,0829(2)	10,9780(3)
α (º)	73,5420(10)	70,3700(10)
β (º)	75,1390(10)	76,9270(10)
γ (º)	71,6910(10)	80,9210(10)
V (Å^3)	1029,77(2)	824,83(3)
Z	2	2
D(cal) Mg/m^3	1,311	1,411
μ (mm^{-1})	0,289	0,349
F(000)	432	368
Dimensiones (mm)	0,25 x 0,20 x 0,07	0,23 x 0,11 x 0,08
Intervalo de θ (º)	1,95 – 25,00	2,00 – 25,00
Intervalo h, k, l	0, 11; -11, 12; -12, 13	-10, 10; -11, 11; -13, 11
No. Reflex. medidas	7018	5472
No. Reflex. únicas	3579	2893
$R_{(int)}$	0,0295	0,0186
R	0,0451	0,0328
R_w	0,1279	0,0967
GOF	1,195	1,164

Tabla III-8.- Distancias de enlace (Å) seleccionadas para HBuGTSC y HEtGTSC

Molécula 1	**HBuGTSC**	**HEtGTSC**	***Molécula 2***	**HBuGTSC**	**HEtGTSC**
S(1)-C(11)	1,687(2)	1,688(2)	S(2)-C(21)	1,689(2)	1,685(2)
O(11)-C(13)	1,213(3)	1,214(3)	O(21)-C(23)	1,211(3)	1,210(3)
O(12)-C(13)	1,364(11)	1,330(3)	O(22)-C(23)	1,333(3)	1,340(3)
O(12)-C(14)	1,463(12)	1,470(3)	O(22)-C(24)	1,45(2)	1,462(3)
N(11)-C(11)	1,316(3)	1,319(3)	N(21)-C(21)	1,320(3)	1,321(3)
N(12)-N(13)	1,358(3)	1,359(3)	N(22)-N(23)	1,360(3)	1,363(3)
N(12)-C(11)	1,364(3)	1,363(3)	N(22)-C(21)	1,364(3)	1,359(3)
N(13)-C(12)	1,280(3)	1,281(3)	N(23)-C(22)	1,283(3)	1,277(3)
C(12)-C(13)	1,475(4)	1,485(3)	C(22)-C(23)	1,476(3)	1,487(3)

Tabla III-9.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para HBuGTSC y HEtGTSC

Molécula 1	**HBuGTSC**	**HEtTSC**	***Molécula 2***	**HBuGTSC**	**HEtGTSC**
C(13)-O(12)-C(14)	121,3(8)	116,02(17)	C(23)-O(22)-C(24)	118,0(8)	116,56(17)
N(13)-N(12)-C(11)	120,1(2)	117,87(19)	N(23)-N(22)-C(21)	120,54(19)	119,2(2)
C(12)-N(13)-N(12)	116,5(2)	118,1(2)	C(22)-N(23)-N(22)	115,16(19)	116,6(2)
N(11)-C(11)-N(12)	117,0(2)	117,3(2)	N(21)-C(21)-N(22)	117,7(2)	116,3(2)
N(11)-C(11)-S(1)	124,39(19)	123,49(18)	N(21)-C(21)-S(2)	124,67(18)	123,74(18)
N(12)-C(11)-S(1)	118,63(17)	119,24(16)	N(22)-C(21)-S(2)	117,61(17)	119,96(17)
N(13)-C(12)-C(13)	117,7(2)	115,6(2)	N(23)-C(22)-C(23)	118,9(2)	118,1(2)
O(11)-C(13)-O(12)	119,0(5)	124,9(2)	O(21)-C(23)-O(22)	124,4(2)	124,9(2)
O(11)-C(13)-C(12)	126,3(2)	124,9(2)	O(21)-C(23)-C(22)	126,9(2)	126,5(2)
O(12)-C(13)-C(12)	113,6(5)	110,19(19)	O(22)-C(23)-C(22)	108,7(2)	108,59(19)
O(12)-C(14)-C(15)	112,2(6)	111,07(19)	C(23)-O(22)-C(24)	118,0(8)	116,56(17)

Como muestran las Figuras III-13 y III-14, ambos ligandos cristalizan de forma similar con dos moléculas ligeramente distintas en la unidad asimétrica (moléculas 1 y 2). En el caso de HBuGTSC, los grupos butilo se encuentran desordenados en dos posiciones con una ocupación del 50% cada uno (sólo una de estas posiciones se incluye en Figuras y Tablas). Las distancias y ángulos de enlace para el resto tiosemicarbazona en ambos ligandos muestran valores comprendidos en los rangos característicos para este tipo de compuestos[12], y ambas cadenas adoptan una configuración E entorno al enlace aldimina C=N y los enlaces C-S se disponen en posición *trans* a los enlaces N-N. Como es habitual en este tipo de ligandos, la conformación E es estabilizada por la formación de un enlace intramolecular que implica a los grupos NH_2 y al nitrógeno aldimina (ver Tabla III-10 y Figuras III-15 y III-16). Además de estos enlaces de hidrógeno intramoleculares, cuatro enlaces de hidrógeno intermoleculares unen moléculas 1 y 2 alternativamente en una cadena polimérica a lo largo del eje *a* (en HBuGTSC) o *c* (en HEtGTSC). Además, cada

cadena interacciona con otra mediante un enlace de hidrógeno N-H···S intermolecular formando una doble cadena.

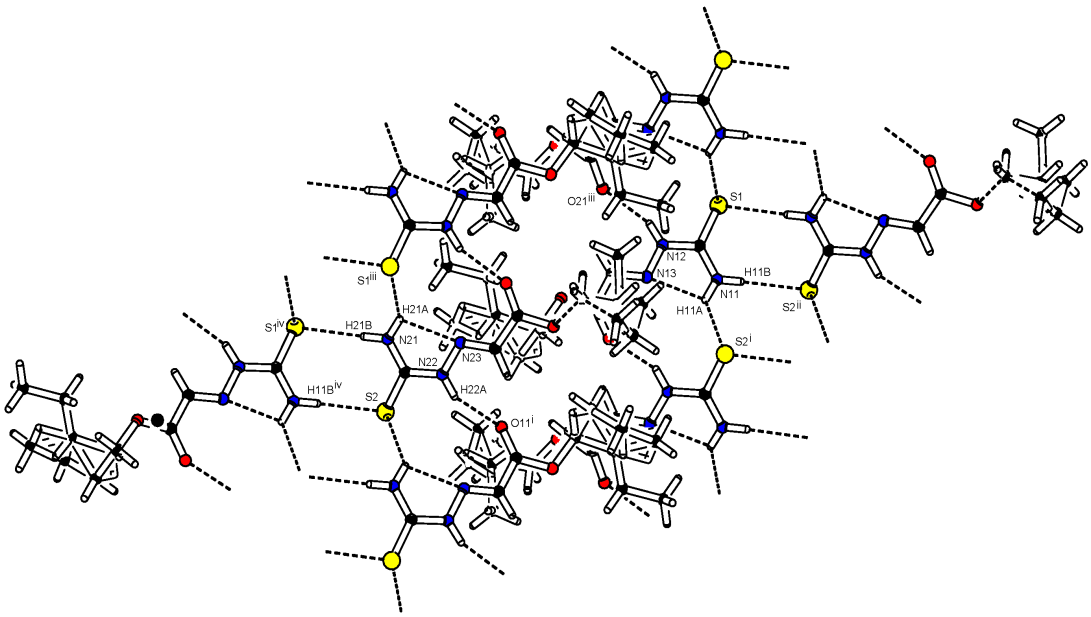


Figura III-15.- *Enlaces de hidrógeno en HBuGTSC*

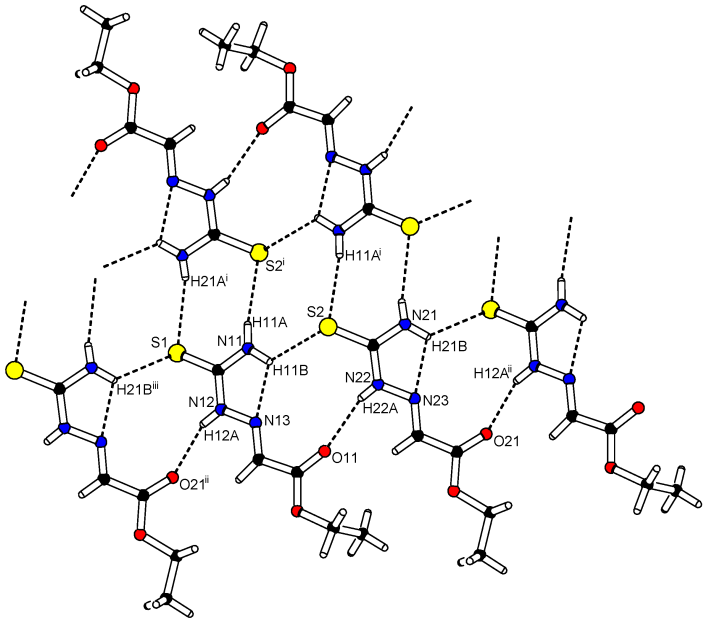


Figura III-16*.- Enlaces de hidrógeno en HEtGTSC*

Tabla III-10.- Enlaces de hidrógeno (Å ,º) en HBuGTSC y HEtGTSC.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
HBuGTSC[a]				
N(11)-H(11A)···N(13)	0,88	2,29	2,643(3)	104,2
N(11)-H(11A)···S(2)^{i}	0,88	2,82	3,472(2)	132,3
N(11)-H(11B)···S(2)^{ii}	0,88	2,52	3,403(2)	177,3
N(12)-H(12A)···O(21)^{iii}	0,88	2,08	2,913(3)	158,6
N(21)-H(21A)···N(23)	0,88	2,32	2,670(3)	103,6
N(21)-H(21A)···S(1)^{iii}	0,88	2,69	3,401(2)	139,3
N(21)-H(21B)···S(1)^{iv}	0,88	2,55	3,433(2)	177,8
N(22)-H(22A)···O(11)^{i}	0,88	2,09	2,883(3)	150,4
HEtGTSC[b]				
N(11)-H(11A)···S(2)^{i}	0,85(3)	2,63(3)	3,467(2)	170(3)
N(11)-H(11B)···S(2)	0,93(3)	2,67(3)	3,289(2)	125(2)
N(11)-H(11B)···N(13)	0,93(3)	2,16(3)	2,604(3)	108(2)
N(12)-H(12A)···O(21)^{ii}	0,83(3)	2,16(3)	2,952(3)	159(3)
N(21)-H(21A)···S(1)^{i}	0,76(3)	2,62(3)	3,363(2)	165(3)
N(21)-H(21B)···S(1)^{iii}	0,90(3)	2,59(3)	3,241(2)	130(2)
N(21)-H(21B)···N(23)	0,90(3)	2,19(3)	2,608(3)	108(2)
N(22)-H(22A)···O(11)	0,74(3)	2,23(3)	2,949(3)	164(3)

a ^{i}-x-1,-y+2,-z+2; ^{ii}x+1,y-1,z-1; ^{iii}-x,-y+2,-z+2; ^{iv}x-1,y+1,z+1
b ^{i}-x,-y,-z; ^{ii}x,y,z+1; ^{iii} x,y,z-1

Estructura cristalina del ligando tiosemicarbazida $H_2PAPTSC{\cdot}H_2O$

La unidad asimétrica obtenida para el monohidrato del ligando tiosemicarbazida, $H_2PAPTSC{\cdot}H_2O$, se muestra en el Figura III-17. Los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en las Tablas III-11 y III-12.

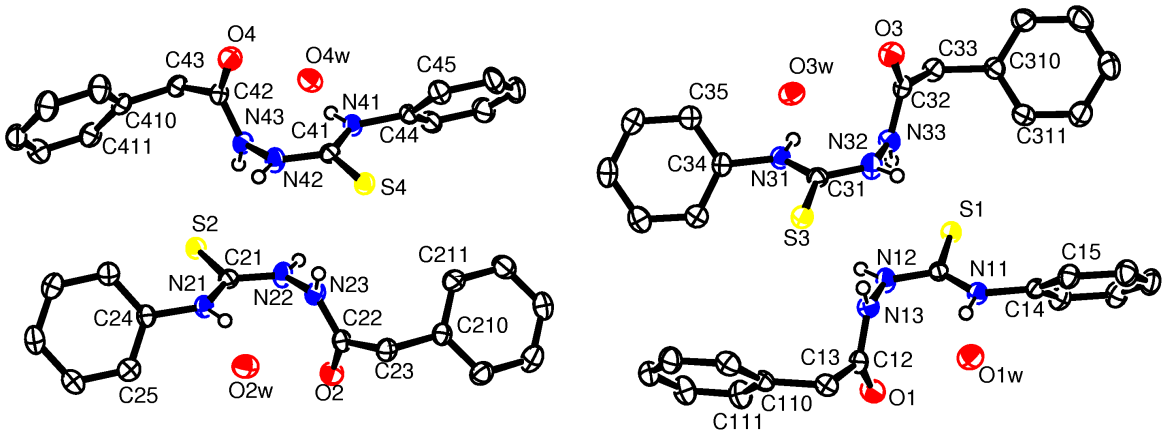


Figura III-17.-*Unidad asimétrica en $H_2PAPTSC{\cdot}H_2O$*

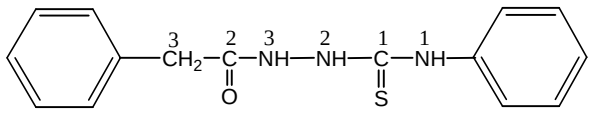
Tabla III-11.- Datos cristalográficos para $H_2PAPTSC{\cdot}H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{60}H_{68}N_{12}O_8S_4$	**Z**	2
Masa Molecular	1213,505	**D(cal) Mg/m^3**	1,321
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,220
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1280
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,36 x 0,14 x 0,08
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	2,01 - 25,00
a (Å)	10,2860(2)	**Intervalo h, k, l**	-12, 12; -12, 12; -34, 35
b (Å)	10,33970(10)	**No, Reflex, medidas**	21025
c (Å)	29,5301(4)	**No, Reflex, únicas**	10681
α (º)	99,2417(4)	**$R_{(int)}$**	0,0669
β (º)	99,4960(4)	**R**	0,0552
γ (º)	92,3462(6)	**R_w**	0,1402
V (Å^3)	3050,06(8)	**GOF**	1,081

Tabla III-12.- Distancias (Å) y ángulos de enlace (º) seleccionados para H_2PAPTSC·H_2O.

Parámetro[a]	***Molécula 1***	***Molécula 2***	***Molécula 3***	***Molécula 4***
S-C(1)	1,700(2)	1,702(2)	1,699(2)	1,702(2)
O-C(2)	1,231(3)	1,230(3)	1,226(3)	1,226(3)
N(1)-C(1)	1,336(3)	1,330(3)	1,334(3)	1,333(3)
N(2)-C(1)	1,348(3)	1,351(3)	1,350(3)	1,353(3)
N(2)-N(3)	1,387(3)	1,390(3)	1,383(3)	1,390(2)
N(3)-C(2)	1,347(3)	1,350(3)	1,355(3)	1,348(3)
N(1)-C(1)-S	125,21(17)	124,65(18)	125,01(18)	125,38(18)
N(1)-C(1)-N(2)	117,6(2)	117,8(2)	117,4(2)	117,56(19)
N(2)-C(1)-S	117,20(16)	117,57(17)	117,62(17)	117,04(16)
C(1)-N(2)-N(3)	123,75(18)	123,78(19)	123,39(19)	123,78(19)
N(2)-N(3)-C(2)	120,54(18)	120,63(19)	120,79(19)	120,40(18)
C(3)-C(2)-O	122,5(2)	122,9(2)	122,8(2)	123,2(2)
N(3)-C(2)-O	122,2(2)	122,7(2)	122,8(2)	122,4(2)
N(3)-C(2)-C(3)	115,18(19)	114,4(2)	114,34(19)	114,4(2)

a



H_2PAPTSC

De acuerdo con la gran flexibilidad esperada para este ligando, la unidad asimétrica contiene cuatro moléculas independientes (moléculas 1 a 4) con una conformación muy similar, mostrando únicamente pequeñas diferencias en distancias y ángulos de enlace y en ángulos diedro. Las distancias de enlace C-S y C-O, de 1,699(2)-1,702(2) Å y de 1,226(3)-1,231(3) Å, respectivamente, sugieren cierto carácter de doble enlace. Debido a que el grupo espacial es centrosimétrico, cada una de las cuatro moléculas existe en ambas formas enantiomórficas. En la estructura supramolecular ambos enantiomorfos de cada molécula se asocian en dímeros mediante enlaces de hidrógeno que implican al grupo N(2)H y el átomo de S (ver Tabla III-13, Figura III-18). Enlaces de hidrógeno adicionales [N(13)H···S(3),

N(33)H···S(1)] conectan dímeros de molécula 1 con dímeros de molécula 3, y dímeros de molécula 2 interaccionan con dímeros de molécula 4 formando dos cadenas similares, en forma de escalera, cadena 1 y cadena 2 (ver Figura III-18 para cadena 1). Finalmente, moléculas de agua puentean entre cadenas análogas (ver Tabla III-13, Figura III-19) dando lugar a dos redes bidimensionales (o capas) independientes (una conteniendo cadenas tipo 1 y la otra conteniendo cadenas tipo 2) que se extienden paralelas al plano *ab* y se disponen alternativamente en la red, no existiendo interacciones significativas entre ellas.

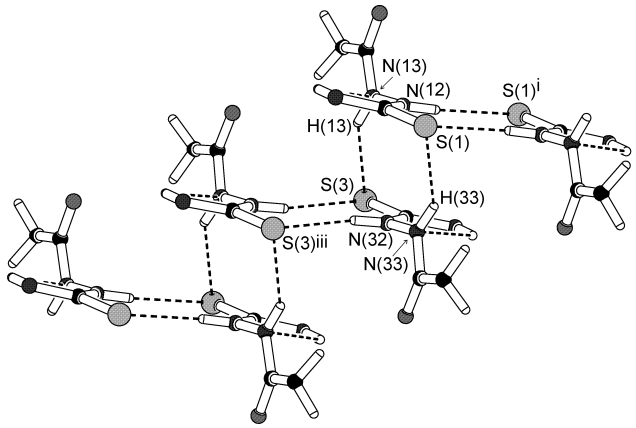


Figura III-18.*-Enlaces de hidrógeno entre dímeros 1 y 3 (Cadena 1) en $H_2PAPTSC{\cdot}H_2O$ (grupos fenilo omitidos para mayor claridad).*

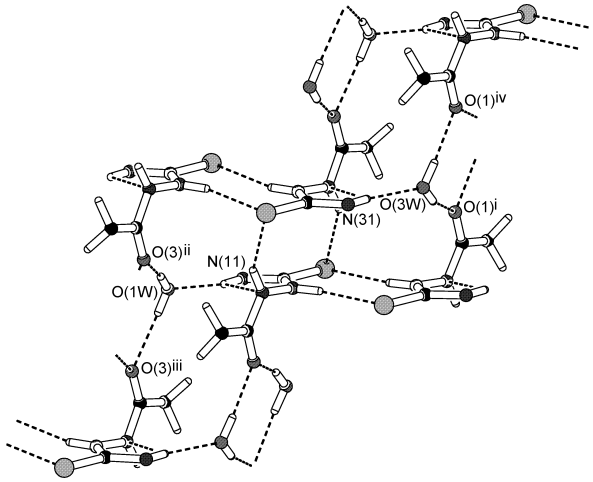


Figura III-19.*- Enlaces de hidrógeno con la molécula de agua en $H_2PAPTSC{\cdot}H_2O$ (grupos fenilo omitidos para mayor claridad).*

Tabla III-13.-Enlaces de hidrógeno en H_2PAPTSC·H_2O (Å, °)

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11)···O(1W)	0,88	1,99	2,828(2)	158,4
N(11)-H(11)···N(13)	0,88	2,35	2,740(3)	106,7
N(12)-H(12)···S(1)^{i}	0,88	2,40	3,2547(19)	164,5
N(13)-H(13)···S(3)	0,88	2,59	3,3690(19)	148,8
O(1W)-H(11W)···O(3)^{ii}	0,81	2,08	2,882(2)	170,8
O(1W)-H(12W)···O(3)^{iii}	0,97	1,88	2,846(2)	172,2
N(21)-H(21)···O(2W)^{iv}	0,88	1,99	2,822(2)	157,9
N(21)-H(21)···N(23)	0,88	2,36	2,747(3)	106,6
N(22)-H(22)···S(2)^{v}	0,88	2,39	3,229(2)	160,5
N(23)-H(23)···S(4)^{iv}	0,88	2,67	3,426(2)	145,3
O(2W)-H(21W)···O(4)^{iv}	0,85	2,07	2,837(2)	149,9
O(2W)-H(22W)···O(4)^{ii}	0,85	1,99	2,806(2)	160,4
N(31)-H(31)···O(3W)	0,88	2,00	2,834(2)	158,3
N(31)-H(31)···N(33)	0,88	2,34	2,728(3)	106,8
N(32)-H(32)···S(3)^{iii}	0,88	2,41	3,246(2)	158,7
N(33)-H(33)···S(1)	0,88	2,68	3,4295(19)	144,3
O(3W)-H(31W)···O(1)^{i}	0,91	1,98	2,860(2)	161,4
O(3W)-H(32W)···O(1)^{vi}	0,87	1,96	2,820(2)	172,5
N(41)-H(41)···O(4W)^{iv}	0,88	1,99	2,821(2)	158,0
N(41)-H(41)···N(43)	0,88	2,36	2,744(3)	106,7
N(42)-H(42)···S(4)^{iv}	0,88	2,40	3,250(2)	163,4
N(43)-H(43)···S(2)^{iv}	0,88	2,58	3,3559(19)	148,3
O(4W)-H(41W)···O(2)^{v}	0,85	2,07	2,841(2)	150,6
O(4W)-H(42W)···O(2)^{ii}	0,85	2,15	2,859(2)	140,9

^{i}-x,-y+1,-z+1; ^{ii}x,y+1,z; ^{iii}-x+1,-y+1,-z+1; ^{iv}-x+1,-y+1,-z; ^{v}-x+2,-y+1,-z; ^{vi}x,y-1,z

III.A.2.3.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

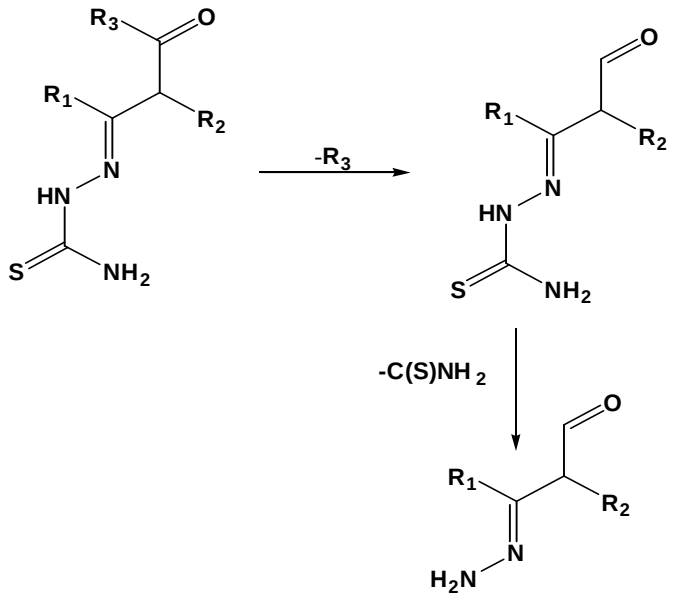
Ligandos tiosemicarbazona

Los espectros ESI de los ligandos tiosemicarbazona así como la asignación de los fragmentos más significativos se recogen en el Apéndice III (CD-ROM).

Para todos los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres y β-cetoamidas y con prácticamente todos los fragmentadores, se obtiene la especie [M+Na] en abundancia relativa importante, siendo en muchos casos el pico base del espectro. La formación de estas especies que incluyen iones sodio se debe a la presencia de estos iones, en cantidades traza, contaminando la fuente ESI. Estos iones metálicos pueden ser fácilmente coordinados por los ligandos tiosemicarbazona formando las especies [M+Na].

En todos los casos se detecta, con los fragmentadores de 20, 40 y 60 V, la especie [M+H] en cantidades importantes (ver Tabla III-14); especie que en algunos ligandos (HEMTSC y HEETSC) incluso se detecta con el fragmentador de 100 V.

De forma general, la fragmentación de estos ligandos implica, fundamentalmente, la pérdida de los grupos R_3 y carbotioamida ($CSNH_2$):



Esta ruta de fragmentación presenta algunas excepciones, la más significativa se observa en el ligando HMAETSC (único ligando con el grupo $N(1)H_2$ monosustituido), para el cual no se detecta la pérdida de R_3 (OCH_3) y se detecta la pérdida del grupo $NHCH_2CH_3$ (o de los grupos CH_3 + CH_2CH_3)

En los espectros de los ligandos derivados de α-cetoésteres (HEtGTSC o HBuGTSC), está presente el ion molecular protonado cuando se emplean los fragmentadores de 20, 40 y 60 V, aunque su abundancia disminuye a medida que aumenta la potencia del fragmentador, hasta desaparecer a 100V. En el caso de HBuGTSC, se detectan también los fragmentos originados tras la pérdida de los grupos ^{n}Bu- y ^{n}BuO-. En los espectros de ambos ligandos se observan fragmentos (con abundancias relativas muy significativas) probablemente derivados de su interacción con plomo. La presencia de estas especies puede justificarse teniendo en cuenta que en la síntesis de estos ligandos se emplea tetraacetato de plomo y que por tanto, este metal puede encontrarse contaminando, en muy pequeña cantidad, los ligandos (ver apartado de síntesis).

Tabla III-14.- Abundancia relativa de la especie [M+H] en los espectros ESI de ligandos tiosemicarbazona.

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
HMATSC	*Fragmentador de 20 V*	190	35
	Fragmentador de 40 V	190	35
	Fragmentador de 60 V	190	27
HEBTSC	*Fragmentador de 20V*	266	50
	Fragmentador de 40V	266	43
	Fragmentador de 60V	266	37
HXOTSC	*Fragmentador de 20V*	220	100
	Fragmentador de 40V	220	100
	Fragmentador de 60V	220	75
HPRTSC	*Fragmentador de 20V*	204	30
	Fragmentador de 40V	204	30
	Fragmentador de 60V	204	30

HEMTSC	*Fragmentador de 20V*	218	100
	Fragmentador de 40V	218	100
	Fragmentador de 60V	218	100
	Fragmentador de 100V	218	15
HEETSC	*Fragmentador de 20V*	232	100
	Fragmentador de 40V	232	100
	Fragmentador de 60V	232	100
	Fragmentador de 100V	232	33
HMAETSC	*Fragmentador de 20V*	218	30
	Fragmentador de 40V	218	30
	Fragmentador de 60V	218	35
HANTSC	*Fragmentador de 20V*	251	100
	Fragmentador de 40V	251	10
	Fragmentador de 60V	251	5
HISTSC	*Fragmentador de 20V*	281	20
	Fragmentador de 40V	281	15
	Fragmentador de 60V	281	5
HPSTSC	*Fragmentador de 20V*	281	15
	Fragmentador de 40V	281	25
	Fragmentador de 60V	281	11
HOAcTSC	*Fragmentador de 20V*	265	10
	Fragmentador de 40V	265	10
HEtGTSC	*Fragmentador de 20V*	176	100
	Fragmentador de 40V	176	100
	Fragmentador de 60V	176	47
	Fragmentador de 100V	176	10
HBuGTSC	*Fragmentador de 20V*	204	98
	Fragmentador de 40V	204	80
	Fragmentador de 60V	204	75
	Fragmentador de 100V	204	45

Ligandos tiosemicarbazida

Los espectros de masas de los ligandos tiosemicarbazida se recogen en el Apéndice III (CD-ROM). La asignación de los fragmentos más significativos se recoge en la Tabla III-15.

Tabla III-15.- Espectros de masas ESI de ligandos tiosemicarbazida.

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
H_2PAPTSC	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+Na]	308	100
	[M+H]	286	75
	Fragmentador de 40 V		
	[M+Na]	308	100
	[M+H]	286	75
	Fragmentador de 60 V		
	[M+Na]	308	100
	[M+H]	286	50
	[M-(C(S)NPh)]	151	24
	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	308	70
	[M+Na-{(PhNH)}+H}]	215	67
	[M+H+Na-(C(S)NHPh)]	173	33
	[M-(C(S)NPh)]	151	100
H_2BAPTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	322	100
	[M+H]]	300	53
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	322	100
	[M+H]	300	50
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	322	100
	[M+H]	300	28
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	322	100
	[M+Na-{(NHC(O)Ph)+H}]	201	35
	[C(O)Ph]	105	97
	[Ph]	77	7

Los espectros de estos ligandos muestran también la presencia del fragmento [M+Na] con abundancia relativa muy elevada, siendo el pico base en todos los casos excepto en el espectro de H_2PAPTSC cuando se emplea el fragmentador de 100 V. Con los fragmentadores de 20, 40 y 60V se registra, para los dos ligandos, el fragmento [M+H]. La vía de fragmentación de estos ligandos implica la pérdida de PhNH y C(S)NPh en H_2PAPTSC, y de C(O)Ph y NHC(O)Ph en H_2BAPTSC.

III.A.2.4.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

Ligandos tiosemicarbazona

En las Tablas III-16 a III-18 se recogen las asignaciones de las bandas más significativas de los espectros IR para los ligandos tiosemicarbazona. Los espectros se recogen en el Apéndice III (CD-ROM).

Tabla III-16.- Espectros IR de ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres.

	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C=N)	δ(OCH_3)	δ(OCH_2)	ν(C-O)	ν(C=S)
HMATSC[14]	3404 *f* 3278 *f* 3171 *f*	1719 *f*	1598 *f*	1440 *m*		1245 *f*	1089 *f* 852 *m*
HEBTSC[14]	3409 *f* 3227 *f* 3152 *f*	1723 *f*	1596 *f*		1465 *m*	1248 *f*	1027 *f* 855 *m*
HXOTSC[14]	3425 *f* 3262 *f* 3214 *f* 3170 *f*	1733 *f*	1606 *f*		1455 *m* 1435 *d*	1239 *f*	1077 *f* 896 *m*
HPRTSC[14]	3406 *f* 3272 *f* 3191 *f* 3155 *f*	1735 *f*	1592 *f*	1434 *m*		1231 *f*	1095 *m* 849 *d*
HEMTSC[14]	3487 *f* 3355 *f* 3222 *f*	1723 *f*	1582 *f*		1474 *m*	1185 *f*	1085 *m* 853 *d*
HEETSC	3458 *f* 3426 *f* 3342 *f* 3313 *f* 3176 *f*	1715 *f*	1596 *f*		1465 *m*	1212 *f*	1018 *f* 855 *f*
HMAETSC	3433 *d* 3358 *f* 3337 *f*	1727 *f*	1541 *f*	1444 *m* 1430 *m*		1218 *f*	1093 *f* 937 *m*

Tabla III-17.- Espectros IR de ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoamidas.

	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(NH-Ph)	δ(OCH_3)	ν(C=S)
HANTSC[14]	3430 *f* 3271 *f* 3156 *f* 3045 *m*	1657 *f*	1598 *f*	1541 *f* 1248 *m*		1092 *f* 872 *m*
HISTSC[14]	3449 *f* 3332 *f* 3300 *f* 3189 *m*	1674 *f*	1609 *f*	1544 *f* 1259 *m*	1437 *m*	1048 *f* 897 *m*
HPSTSC[14]	3418 *f* 3285 *f* 3170 *m* 3078 *d*	1652 *f*	1604 *f*	1507 *f* 1243 *m*	1450 *h*	1096 *m* 853 *m*
HOAcTSC	3443 *f* 3280 *f* 3163 *m*	1651 *f*	1600 *f*	1497 *f* 1247 *d*		1023 *m* 850 *d*

Tabla III-18.- Espectros IR de ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres.

	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(C-O)	ν(C=S)
HBuGTSC	3347 *m* 3239 *m* 3221 *m* 3166 *m*	1716*f*	1601 *f*	1219 *f*	1082 *m* 836 *m*
HEtGTSC	3340 *f* 3235 *f* 3168 *f*	1721 *f*	1606 *f*	1223 *f*	1074 *m* 841 *m*

En los espectros IR de estos ligandos se observan bandas intensas en la región 3500 a 3000 cm^{-1} que se asignan a los modos de vibración ν(N-H) del grupo $N(1)H_2$ y el grupo N(2)H. El número de bandas cambia de un ligando a otro debido a que la presencia de enlaces de hidrógeno da lugar en muchos casos a un desdoblamiento de estas señales.

La banda intensa en torno a 1600 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión ν(C=N). Cuando esta banda se desplaza a números de onda menores o desaparece indica la participación de este nitrógeno en la coordinación al metal.

El modo de vibración ν(C=S) aparece como dos bandas, una situada sobre 1090 cm^{-1}, con participación de ν(C=N), y la otra localizada aproximadamente a 850 cm^{-1}. Estas bandas se modifican o incluso desaparecen cuando el átomo de S participa en la coordinación al metal. La ausencia de bandas en la región de 2600 – 2450 cm^{-1} en todos los ligandos indica que no hay grupos SH y que la tiosemicarbazona libre se encuentra en estado sólido en su forma tiona, tal y como se evidenció mediante difracción de rayos X.

En todos los espectros aparece también una banda intensa asociada al grupo ν(C=O) en torno a 1700 cm^{-1}.

Ligandos tiosemicarbazida

En la Tabla III-19 se recoge la asignación de las bandas más significativas de los espectros IR de los ligandos tiosemicarbazida (espectros en Apéndice III, CD-ROM).

Tabla III-19.- Espectros IR de ligandos tiosemicarbazida.

	ν(N-H)	**ν(C=O)**	**ν(C=S)**	**ν(NH-Ph)**
H_2PAPTSC	3302 *f* 3224 *f* 3168 *m*	1688 *f*	977 *m* 837 *m*	759-694 *m*
H_2BAPTSC	3300 *f* 3271 *f*	1666 *f* 1656 *f*	878 *m*	

Para estos ligandos se observan bandas intensas entre 3302 y 3100 cm^{-1} que se asignan al modo de vibración ν(N-H) y las que aparecen en torno a 1650-1700 cm^{-1} se asignan al modo de tensión ν(C=O). A la vibración ν(C=S) [con participación también de ν(C=N)] se asignan bandas de intensidad media situadas alrededor de 900 cm^{-1}. La ausencia de bandas en la zona de 2600 – 2500 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} indica que no hay grupos SH ni grupos OH y que el ligando se encuentra en su forma ceto/tiona.

III.A.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

Ligandos tiosemicarbazona

En las Tablas III-20 a III-25 se recogen las asignaciones de los espectros RMN de ^{1}H y ^{13}C de los ligandos tiosemicarbazona (Figuras en Apéndice III, CD-ROM).

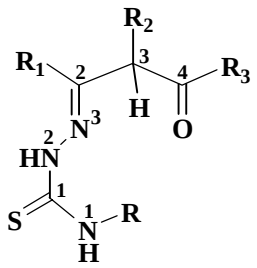
La asignación que aquí se recoge se basa en la previamente realizada para algunos de estos ligandos[2,3]. Para aquellos ligandos no estudiados previamente, la asignación propuesta se confirmó mediante experimentos HMBC y HMQC.

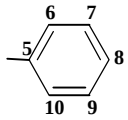
Tabla III-20.- Espectros RMN de ^{1}H de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres (DMSO-d_6, δ en ppm).

	$N_{(1)}H_2$/ $N_{(1)}H$	**$N_{(2)}H$**	**$C_{(3)}H_2$/ $C_{(3)}H$**	**R_1**	**R_3**
HMATSC[2]	8,11 *s* (1) 7,53 *s* (1)	10,12 s (1)	3,46 *s* (2)	1,94 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	3,62 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]
HEBTSC[3]	8,36 *s* (1) 8,01 *s* (1)	10,60 *s* (1)	4,07 *s* (2)	7,86 *d* (2) [$C_{(6,10)}H$] 7,38 *m* (3) [$C_{(7,8,9)}H$]	4,05 *m* (2)[$C_{(11)}H_2$] 1,15 *t* (3) [$C_{(12)}H_3$]
HXOTSC[3]	8,27 *s* (1) 7,77 *s* 7,71 *s* (1)	10,52 *s* 10,31 *s* (1)	3,58 *s* 3,38 *s* (2)	3,94 *s* 4,24 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$] 3,18 *s* 3,25 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]	3,60 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]
HPRTSC[3]	8,12 *s* (1) 7,54 *s* (1)	10,29 *s* 10,22 *s* (1)	3,57 *s* 3,34 *s* (2)	2,41 *c* 2,23 *c* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,01 *t* 0,95 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]	3,61 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]
HEMTSC[3, a]	8,15 *s* (1) 7,46 *s* (1)	10,07 *s* (1)	3,40 *c*(1)	1,86 *s* (3)[$C_{(5)}H_3$]	4,07 *c* (2) [$C_{(7)}H_2$] 1,15 *t* (3) [$C_{(8)}H_3$]
HEETSC[b]	8,14 *s* (1) 7,47 *s* (1)	10,07 *s* (1)	3,19 *t* (1)	1,88 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	4,08 *c* (2) [$C_{(8)}H_2$] 1,15 *t* (3) [$C_{(9)}H_3$]
HMAETSC[c]	8,22 *m* (1)	10,02 *s* (1)	3,46 *s* (2)	1,94 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	3,62 *s* (3) [$C_{(8)}H_3$]

[a] **R_2:** 1,24 *d* (3) [$C_{(6)}H_3$]
[b] **R_2:** 1,68 *dc* [$C_{(6)}H_2$], 0,80 *t* [$C_{(7)}H_3$]
[c] **R**: 1,09 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]; 3,57 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$]

Esquema de numeración empleado:



	R	R_1	R_2	R_3
HMATSC	-H	$-\overset{5}{C}H_3$	-H	$-O\overset{6}{C}H_3$
HEBTSC	-H		-H	$-O\overset{11}{C}H_2\overset{12}{C}H_3$
HXOTSC	-H	$-\overset{5}{C}H_2O\overset{6}{C}H_3$	-H	$-O\overset{7}{C}H_3$
HPRTSC	-H	$-\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$	-H	$-O\overset{7}{C}H_3$
HEMTSC	-H	$-\overset{5}{C}H_3$	$-\overset{6}{C}H_3$	$-O\overset{7}{C}H_2\overset{8}{C}H_3$
HEETSC	-H	$-\overset{5}{C}H_3$	$-\overset{6}{C}H_2\overset{7}{C}H_3$	$-O\overset{8}{C}H_2\overset{9}{C}H_3$
HMAETSC	$-\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$	$-\overset{7}{C}H_3$	-H	$-O\overset{8}{C}H_3$

Esquema III-1

Tabla III-21.- Espectros RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres (DMSO-d_6, δ en ppm).

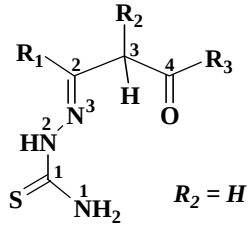
	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_2	R_3
HMATSC[2]	178,9	147,2	43,6	170,1	16,7 [$C_{(5)}$]		52,0 [$C_{(6)}$]
HEBTSC[3]	179,2	142,4	33,3	168,3	136,7 [$C_{(5)}$] 129,2 [$C_{(6,10)}$] 128,2 [$C_{(7,9)}$] 126,4 [$C_{(8)}$]		60,8 [$C_{(11)}$] 14,0 [$C_{(12)}$]
HXOTSC[3]	179,3	143,8	32,7	168,2	74,6 [$C_{(5)}$] 58,6 [$C_{(6)}$]		51,90 [$C_{(7)}$]
HPRTSC[3]	178,9	148,8	35,4	168,6	30,3 [$C_{(5)}$] 10,4 [$C_{(6)}$]		52,2 [$C_{(7)}$]
HEMTSC[3]	179,0	150,8	47,7	172,1	14,2 [$C_{(5)}$]	14,9 [$C_{(6)}$]	60,5 [$C_{(7)}$] 14,0 [$C_{(8)}$]
HEETSC	179,0	150,0	55,1	171,4	14,5 [$C_{(5)}$]	21,9 [$C_{(6)}$] 11,7 [$C_{(7)}$]	60,4 [$C_{(8)}$] 14,0 [$C_{(9)}$]
HMAETSC[a]	177,7	146,5	44,0	170,0	17,0 [$C_{(7)}$]		52,2 [$C_{(8)}$]

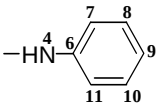
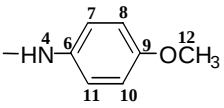
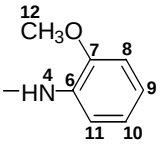
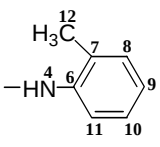
[a] **R**: 38,6 [$C_{(5)}$]; 14,8 [$C_{(6)}$]

Tabla III-22.- Espectros RMN de ^1H de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas (DMSO-d_6, δ en ppm).

	$N_{(1)}H_2$	$N_{(2/4)}H$	$C_{(3)}H_2$	R_1	R_3
HANTSC[2]	8,00 *s* (1) 7,55 *s* (1)	10,40 *s* (1) 10,12 *s* 10,20 *s* (1) 10,00 *s*	3,53 *s* (2) 3,32 *s*	2,00 *s* (3)[$C_{(5)}H_3$] 1,97 *s*	7,55 *d* (2) [H_o] 7,20 *m* (2) [H_m] 7,00 *m* (1)[H_p]
HISTSC[3]	8,14 *s* (1) 7,66 *s* (1) 7,55 *s*	10,42 *s* (1) 10,14 *s* 9,52 *s* (1) 9,28 *s*	3,38 *s* (2) 3,62 *s*	2,00 *s* (3)[$C_{(5)}H_3$] 1,96 *s*	7,87 *m* (1) [H_{11}] 7,03 *m* (2) [$H_{8,9}$] 6,88 *m* (1) [H_{10}] 3,84 *s* 3,81 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]
HPSTSC[4]	8,12 *s* (1) 7,65 *s* (1) 7,58 *s*	10,46 *s* (1) 10,13 *s* 10,11 *s* (1) 9,89 *s* (1)	3,49 *s* (2) 3,28 *s*	1,96 *s* (3)[$C_{(5)}H_3$] 1,99 *s*	7,46 *d* (2) [$H_{7,11}$] 6,87 *d* (2) [$H_{8,10}$] 3,71 *s* 3,70 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]
HOAcTSC	8,14 *s* (1) 7,67 *s* (1) 7,63 *s*	10,43 *s* (1) 10,15 *s* 9,67 *s* (1) 9,44 *s* (1)	3,56 *s* (2) 3,40 *s*	2,03 *s* (3)[$C_{(5)}H_3$] 1,99 *s*	7,36-7,08 *m* (4) [$H_{8\text{-}11}$] 2,20 *s* 2,17 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]

Esquema de numeración:



	R_1	R_3		R_1	R_3
HANTSC			**HPSTSC**		
HISTSC			**HOAcTSC**		

Esquema III-2

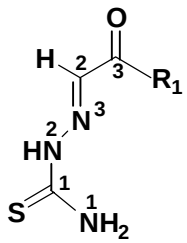
Tabla III-23.- Espectros RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas (DMSO-d_6, δ en ppm).

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_3
HANTSC[2]	178,9	148,9	46,6	167,3	16,9 [$C_{(5)}$]	139,0-119,3 [$C_{(6-11)}$]
HISTSC[3]	178,8	149,1	46,3	167,2	16,8 [$C_{(5)}$]	149,7-111,2 [$C_{(6-11)}$] 55,6 [$C_{(12)}$]
HPSTSC[4]	178,8	148,7	46,1	166,4	17,1 [$C_{(5)}$]	155,4-113,6 [$C_{(6-11)}$] 54,9 [$C_{(12)}$]
HOAcTSC	178,8	149,0	46,0	167,1	16,7 [$C_{(5)}$]	136,0-125,1 [$C_{(6-11)}$] 17,8 [$C_{(12)}$]

Tabla III-24.- Espectros RMN de ^{1}H de tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres (DMSO-d_6, δ en ppm).

	$N_{(1)}H_2$	$N_{(2)}H$	$C_{(2)}H$	R_1
HBuGTSC	8,61 *s* (1) 7,86 *s* (1)	11,98 *s* (1)	7,40 *s* (1)	4,14 *t* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,60 *c* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,34 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,87 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]
HEtGTSC	8,63 *s* (1) 7,81 *s* (1)	11,88 *s* (1)	7,41 *s* (1)	4,23 *c* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,23 *t* (3) [$C_{(5)}H_3$]

Esquema de numeración empleado:



	R_1
HBuGTSC	$-O\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_2\overset{7}{C}H_3$
HEtGTSC	$-O\overset{4}{C}H_2\overset{5}{C}H_3$

Esquema III-3

Tabla III-25.- Espectros RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres (DMSO-d_6, δ en ppm).

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	R_1
HBuGTSC	179,7	132,1	163,2	64,9 [$C_{(4)}$] 30,4 [$C_{(5)}$] 18,9 [$C_{(6)}$] 13,9 [$C_{(7)}$]
HEtGTSC	179,2	131,8	162,6	60,7 [$C_{(4)}$] 13,9 [$C_{(5)}$]

La presencia de señales desdobladas en los espectros RMN de estos ligandos sugiere la presencia de equilibrios en disolución entre, al menos, dos confórmeros. Para los espectros RMN de ^1H, en aquellos casos en los que la abundancia del segundo confórmero es significativa, sus señales se recogen también en las Tablas. Para los espectros RMN de ^{13}C se tabularon, únicamente, las señales correspondientes al confórmero mayoritario.

Tanto los espectros de RMN de protón como los de carbono obtenidos para estos ligandos muestran una serie de señales comunes que corresponden al resto tiosemicarbazona presente en todos ellos, siendo las únicas diferencias significativas las que derivan de la naturaleza de los distintos sustituyentes R.

Así, por lo que se refiere a las señales comunes, en todos los espectros de protón la señal correspondiente al protón del grupo N(2)H es la más desapantallada y aparece en torno a 10-10,50 ppm en ligandos β-derivados y en torno a 11,90 ppm en ligandos α-derivados, mientras que las dos señales correspondientes al grupo $N(1)H_2$ aparecen en todos los casos entre 7,40 y 8,50 ppm (la sustitución parcial de este grupo en HMAETSC, origina una señal para N(1)H a 8,22 ppm). En cuanto a las señales del resto tiosemicarbazona en los espectros RMN de ^{13}C de carbono, la correspondiente a C(1) aparece en todos los casos como la más desapantallada en torno a 179 ppm, mientras que la correspondiente a C(2) aparece en los β-derivados en el rango 142-150 ppm (dependiendo de R_1), mientras que en los α-derivados aparece a 132 ppm.

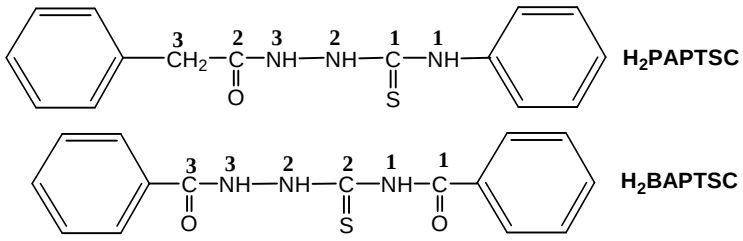
Además de las señales comunes ya comentadas derivadas del resto tiosemicarbazona, en todos los espectros de ^{13}C de estos ligandos está presente una señal en torno a 160-170 ppm que corresponde C(3) en el caso de α-derivados y a C(4) en el caso de ligandos β-derivados. Existe además, en el caso de ligandos β-derivados, otra señal común en ambos tipos de espectros que es la correspondiente al grupo $C(3)H_2/C(3)H$, que se sitúa en el rango 3,20-4,00 ppm en los espectros de ^1H y en el rango 33-55 ppm en los espectros de ^{13}C. Las restantes señales corresponden a los distintos grupos R, siendo especialmente significativas las correspondientes a los grupos R_1 en α-derivados y a los grupos R_3 en ligandos β-derivados, ya que estos grupos se pierden en los procesos de ciclación que pueden sufrir estos ligandos (para originar triazinas y pirazolonas, respectivamente) y son por tanto muy útiles en la detección de este tipo de procesos, junto con la pérdida de un protón del grupo $N(1)H_2$ o del grupo $C(3)H_2/C(3)H$.

Ligandos tiosemicarbazida

Tabla III-26.- Espectros RMN de ^1H de ligandos tiosemicarbazida (DMSO-d_6, δ en ppm).

H_2PAPTSC	**$N_{(1,2)}H$**	**$N_{(3)}H$**	**$C_{(2)}H_2$**	**H(Ph)**
	9,63 *s* (1) 9,85 *s* (1)	10,31 *s* (1)	3,60 *s* (2)	7,50 - 7,00 *m* (10)
H_2BAPTSC	**$N_{(1)}H$**	**$N_{(2)}H$**	**$N_{(3)}H$**	**H(Ph)**
	11,11 *s* (1)	12,37 *s* (1)	11,76 *s* (1)	8,00 - 7,50 (10)

Esquema de numeración empleado:



Esquema III-4

Tabla III-27.- Espectros RMN de ^{13}C (DMSO-d_6, δ en ppm)

H_2PAPTSC	**$C_{(1)}$**	**$C_{(2)}$**	**$C_{(3)}$**	**C(Ph)**
	181,5	169,4	40,3	139,5-125,5
H_2BAPTSC	**$C_{(1)}$**	**$C_{(2)}$**	**$C_{(3)}$**	**C(Ph)**
	164,5	180,6	167,8	133,2-127,7

La asignación para H_2PAPTSC se llevó a cabo tomando como base asignaciones previas realizadas para este ligando[9,10]. La señal más apantallada en el espectro RMN de ^1H corresponde a los protones del grupo C(2)H_2 que dan lugar a un singlete en 3,60 ppm. Los protones aromáticos aparecen como un multiplete en la zona comprendida entre 7,70 y 7,00 ppm; mientras que los protones N(1)H y N(2)H, que aparecen como singletes, se localizan en 9,60 y 9,80 ppm. El protón del grupo N(3)H es el más desapantallado (10,30 ppm). En el espectro de ^{13}C de este ligando las señales más desapantalladas, en 181,4 y 169,4 ppm, se asignan a los carbonos cuaternarios C(1) y C(2), respectivamente. Las señales comprendidas entre 139,5 – 125,5 ppm corresponden a los carbonos de los grupos fenilo, mientras que la señal del C(3) aparece a 40,3 ppm.

En el caso del ligando H_2BAPTSC, se hace una propuesta para la asignación de los grupos NH en el espectro de ^1H basada, principalmente, en la acidez esperada para estos grupos y en el estudio por difracción de rayos X de los complejos de plomo en los que el ligando se mono- o bidesprotona (ver Capítulo V.B). Así, según el estudio de difracción de rayos X, en aquellos complejos en los que el ligando se bidesprotona, el protón que permanece (es decir, el menos acídico) es el que se encuentra sobre N(1)H y por esa razón a este grupo se le asigna la menos desapantallada (a 11,11 ppm) de las tres señales a campo bajo. En aquellos complejos estudiados por RX en los que el ligando se monodesprotona, los protones que permanecen parecen encontrarse sobre N(1) y N(3), por tanto el grupo que con más facilidad se desprotona (más acídico) debe ser N(2)H y a este grupo se asigna la señal más desapantallada del espectro (a 12,37 ppm). La señal intermedia (a 11,76 ppm) se asigna a N(3)H. Una vez asignado el espectro de ^1H, mediante experimentos HMQC y HMBC (correlación ^1H-^{13}C), se asignaron los carbonos C(1) a C(3).

III.B.-LIGANDOS SECUNDARIOS

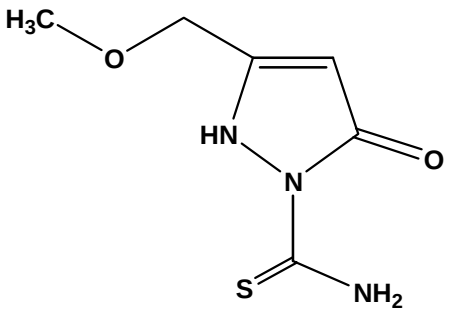
De los ligandos secundarios formados, se han podido aislar y caracterizar en su forma libre los ligandos tipo pirazolona, el ligando α-cetoéster tiosemicarbazona HMeGTSC (derivado de HBuGTSC o HEtGTSC) y el ligando triazol-tiona HPA (derivado de H_2PAPTSC). De todos los ligandos pirazolona, solamente se describe aquí detalladamente la síntesis de H_2X (pirazolona derivada de HXOTSC), H_2EE (pirazolona derivada de HEETSC) y H_2MAE (pirazolona derivada de HMAETSC), ya que el resto (H_2A, derivada de HMATSC, HANTSC, HISTSC, HPSTSC y HOAcTSC; H_2E derivada de HEMTSC; H_2B derivada de HEBTSC y H_2P derivada de HPRTSC) han sido previamente sintetizados y estudiados por difracción de rayos X[2,4,13].

III.B.1.- SÍNTESIS

III.B.1.1.- LIGANDOS PIRAZOLONA

2,5-Dihidro-3-(metil-oxi-metil)-5-oxo-1H-pirazolona-1-carbotioamida (H_2X).- Se disuelven 0,50 g (2,28 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol (pH=5) y se añade una disolución de NaOH (1M) hasta alcanzar pH 8. La mezcla se mantiene agitando 6 horas. Transcurrido este tiempo, se forman unos cristales amarillos que se filtran y se secan (0,26 g, 60% de rendimiento). Punto de fusión: 165 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 38,7; H 4,8; N 22,3 y S 17,5.- teóricos (calculados para $C_6H_9N_3O_2S$): C 38,5; H 4,8; N 22,4 y S 17,1.

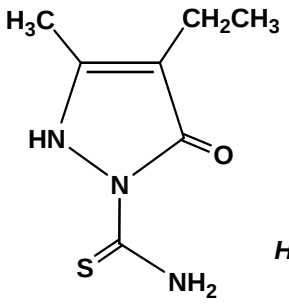
Del producto cristalino obtenido se aislaron monocristales adecuados para ser estudiados por difracción de rayos X.



H_2X

2,5-Dihidro-3-metil-4-etil-5-oxo-1H-pirazolona-1-carbotioamida (H_2EE).- A una disolución de 0,50 g (2,26 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol se le añade una disolución 1M de NaOH hasta alcanzar pH 8. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra y seca el producto cristalino obtenido (0,20 g, 50% de rendimiento). Punto de fusión: 142 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 45,3; H 6,2; N 22,6 y S 17,1.- teóricos (calculados para $C_7H_{11}N_3OS$): C 45,4; H 6,0; N 22,7 y S 17,1.

El producto cristalino obtenido resultó adecuado para su estudio mediante difracción de rayos X.



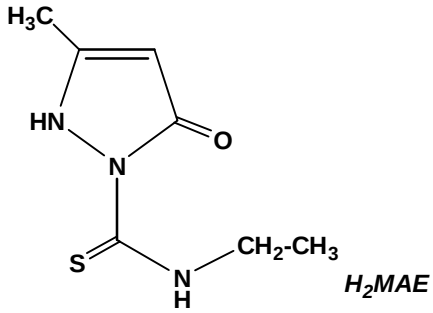
H_2EE

2,5-Dihidro-3-metil-5-oxo-1H-pirazolona-N-etil-1-carbotioamida (H_2MAE).- Este ligando se sintetizó por dos vías diferentes.

Método 1.- Se prepara una suspensión de 4-etil-3-tiosemicarbazida (1,04 g, 9 mmol) y metilacetoacetato (1 mL, 9 mmol) en 20 mL de etanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 2 horas y la agitación durante 1 día. Transcurrido este tiempo, el sólido blanco que se forma, se filtra y seca (0,36 g, 84% de rendimiento). Punto de fusión: 187 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 45,2; H 6,0; N 22,7 y S

17,4.- teóricos (calculados para $C_7H_{11}N_3OS$): C 45,4 H 5,9; N 22,7 y S 17,3. En una segunda fracción se obtienen cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

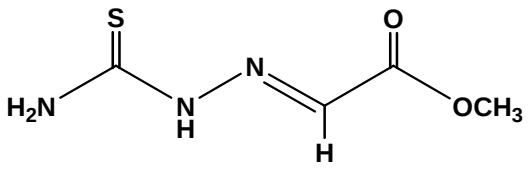
Método 2.- A 0,50 g (2,30 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol (pH=5) se añade una disolución 1M de NaOH hasta alcanzar pH 8. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido blanco que se forma (0,28 g, 66% de rendimiento). Punto de fusión: 187 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 45,7; H 6,1; N 23,0 y S 16,3.- teóricos (calculados para $C_7H_{11}N_3OS$): C 45,4 H 5,9; N 22,7 y S 17,3.



H_2MAE

III.B.1.2.- LIGANDO α-CETOÉSTER TIOSEMICARBAZONA

Metilglioxilato tiosemicarbazona (HMeGTSC).- Una suspensión de 0,50 g (2,85 mmol) de HEtGTSC [o de 0,50 g (2,46 mmol) de HBuGTSC] en 10 mL de metanol se mantiene a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: 183 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 29,9; H 4,3; N 25,8 y S 20,0.- teóricos (calculados para HMeGTSC, $C_4H_8N_3O_2S$): C 29,8; H 4,3; N 26,0 y S 19,9.

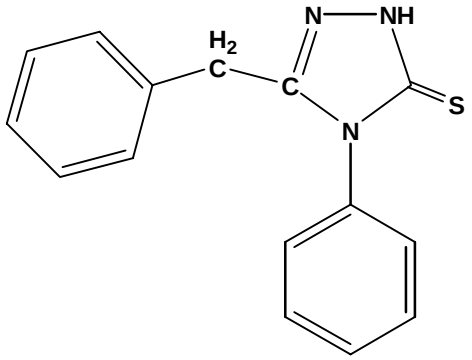


HMeGTSC

III.B.1.3.- LIGANDO TRIAZOL-TIONA

3-Benzil-4-fenil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-tiona[15,16]. 1,50 gr de H_2PAPTSC en 50 ml de 2M de NaOH en H_2O, se mantiene a reflujo durante 3 horas y se enfría. A medida que la disolución se va enfriando, precipita un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 47,1; H 4,7; N 11,1 y S 7,1; teóricos (calculados para [Na(PAPTSC)]·5H_2O, $C_{15}H_{22}N_3O_5SNa$): C 47,5; H 5,8; N 11,1 y S 8,4.

Este sólido se disuelve en metanol y se acidifica la disolución con HCl (pH = 2) y la mezcla se mantiene agitando durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, se deja que la disolución se concentre al aire y despúes de 2 días precipitan unos cristales transparentes que se filtran a vacío y se secan. Punto de fusión: >250 ºC.Datos analíticos (%): -experimentales: C 67,0; H 5,1; N 15,7 y S 11,5; teóricos (calculados para HPA, $C_{15}H_{13}N_3S$): C 67,4; H 4,9; N 15,7 y S 12,0.



HPA

III.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.B.2.1.- SOLUBILIDAD

En la Tabla III-28 se recogen las solubilidades cualitativas de los ligandos en diversos disolventes. Estos ligandos son solubles en alcoholes, acetona, DMSO y DMF, y parcialmente solubles o insolubles en el resto de los disolventes ensayados.

Tabla III-28.- Solubilidad de ligandos pirazolona, HMeGTSC y HPA en diversos disolventes.

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
H_2A	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
H_2B	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
H_2X	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
H_2P	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
H_2E	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
H_2EE	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
H_2MAE	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	ps	i
HMeGTSC	s	s	s	i	i	s	s	i	i	i	i
HPA	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i

III.B.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las estructuras moleculares de los ligandos pirazolona H_2X, H_2EE y H_2MAE se recogen en la Figura III-20, junto con el esquema de numeración empleado en cada caso. En las Tablas III-29 a III-31 se recogen los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace seleccionados para estos ligandos .

Dada su similitud estructural los tres ligandos se discuten conjuntamente.

Como ya se comentó, H_2X es la pirazolona obtenida por ciclación de HXOTSC, H_2EE la que resulta de la ciclación de HEETSC y H_2MAE la que se obtiene al ciclar HMAETSC. Cuando se comparan la distancias de enlace en los ligandos pirazolona H_2EE y H_2MAE con las correspondientes distancias en el ligando de cadena abierta (HEETSC y HMAETSC) se observa que el enlace C(2)-C(3) se acorta pasando de 1,511(3) Å y 1,498(2) Å, respectivamente, en los ligandos tiosemicarbazona a 1,375(2) Å y 1,375 (3) Å en los ciclos; lo que es coherente con la evolución de este enlace sencillo a doble. Sin embargo, el enlace C(2)-N(3) pasa de 1,285(3) Å y 1,277(2) Å a 1,342(2) Å y 1,338(3) Å, respectivamente, lo que implica una reducción en el orden de enlace. El enlace C(1)-S no sufre modificaciones

significativas y C(3)-C(4) se acorta de acuerdo con la formación, al ciclar, de un enlace doble deslocalizado entre C(3)-C(4)-O. Probablemente, estos mismos cambios ocurren para el ligando H_2X, aunque hasta el momento se desconoce la estructura del ligando tiosemicarbazona HXOTSC.

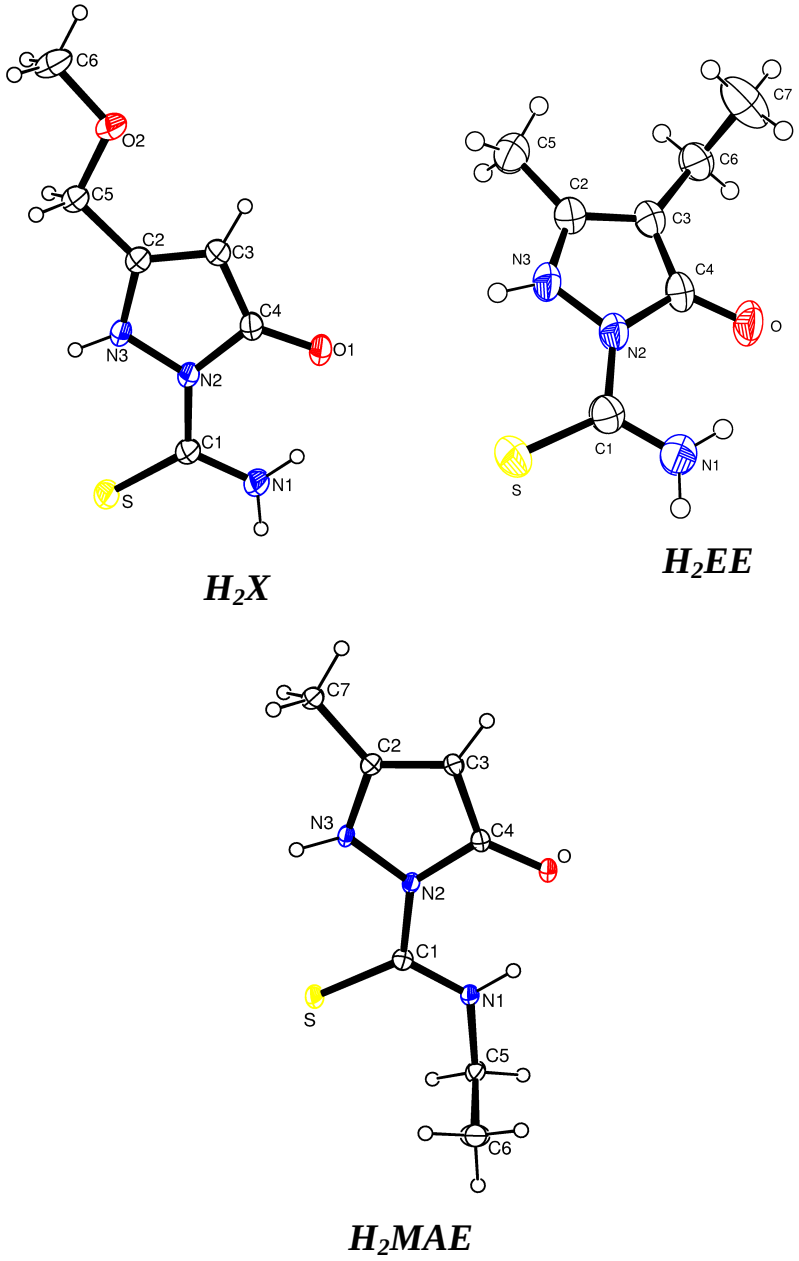


Figura III-20.- *Estructura molecular de los ligandos pirazolona*

Tabla III-29.- Datos cristalográficos para los ligandos pirazolona

	H_2X	**H_2EE**	**H_2MAE**
Fórmula Empírica	$C_6H_9N_3O_2S$	$C_7H_{11}N_3OS$	$C_7H_{11}N_3OS$
Masa Molecular	187,22	185,25	185,25
T(K)	293(2)	293(2)	140(2)
λ (Å)	1,54180	1,54184	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/a$	$P2_1/c$
a (Å)	6,1601(4) A	12,0336(8)	6,7805(2)
b (Å)	6,8341(11)	6,7921(3)	6,1803(2)
c (Å)	10,6447(11)	11,9461(10)	21,0593(8)
α (º)	108,636(12)	90	90
β (º)	94,544(8)	111,140(5)	90,3242(13)
γ (º)	89,993(10)	90	90
V ($Å^3$)	423,15(9)	910,69(11)	882,49(5)
Z	2	4	4
D(cal) Mg/m^3	1,469	1,351	1,394
μ (mm^{-1})	3,139	2,824	0,322
F(000)	196	392	392
Dimensiones (mm)	0,36 x 0,28 x 0,12	0,43 x 0,40 x 0,16	0,31 x 0,10 x 0,04
Intervalo de θ (º)	4,40 - 72,95	3,97 - 72,97	3,00 - 24,99
Intervalo h, k, l	-7, 7; -8, 8; 0, 13	-13, 14; -8, 8; -14, 0	-8, 8; -7, 7; -23, 25
No, Reflex, medidas	1790	3655	5239
No, Reflex, únicas	1696	1822	1545
$R_{(int)}$	0,0172	0,0262	0,0436
R	0,0443	0,0318	0,0364
R_w	0,1243	0,0881	0,0882
GOF	1,095	1,074	1,069

Tabla III-30.- Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para los ligandos pirazolona.

Enlace	**H_2X**	**H_2EE**	**H_2MAE**
S-C(1)	1,6659(19)	1,6703(15)	1,673(2)
O(1)-C(4)	1,245(2)	1,2493(18)	1,251(2)
N(1)-C(1)	1,319(2)	1,317(2)	1,323(3)
N(2)-N(3)	1,3767(19)	1,3727(17)	1,379(2)
N(2)-C(1)	1,389(2)	1,389(2)	1,398(3)
N(2)-C(4)	1,409(2)	1,4152(18)	1,414(2)
N(3)-C(2)	1,332(2)	1,342(2)	1,338(3)
C(2)-C(3)	1,365(2)	1,375(2)	1,375(3)
C(3)-C(4)	1,412(3)	1,411(2)	1,412(3)

Tabla III-31.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para los ligandos pirazolona

Ángulo	H_2X	H_2EE	H_2MAE
N(1)-C(1)-N(2)	113,90(16)	113,95(13)	113,31(16)
N(1)-C(1)-S	125,26(15)	124,92(13)	126,02(15)
N(3)-N(2)-C(1)	121,58(14)	121,52(12)	121,61(15)
N(3)-N(2)-C(4)	108,31(14)	108,07(12)	108,44(15)
C(1)-N(2)-C(4)	130,11(15)	129,64(12)	129,79(16)
C(2)-N(3)-N(2)	108,53(13)	108,63(11)	108,69(16)
N(2)-C(1)-S	120,83(13)	121,12(11)	120,67(14)
N(3)-C(2)-C(3)	110,22(16)	110,21(14)	109,61(17)
C(2)-C(3)-C(4)	107,74(16)	107,18(13)	108,15(18)
O(1)-C(4)-N(2)	121,86(17)	121,70(14)	121,74(18)
O(1)-C(4)-C(3)	132,94(17)	132,39(14)	133,23(18)
N(2)-C(4)-C(3)	105,20(14)	105,91(12)	105,03(16)

Los tres ligandos presentan distancias y ángulos de enlace similares entre sí, y similares también a los encontrados en los otros ligandos pirazolona análogos estudiados previamente (H_2A[2], H_2P, H_2B[4] y el H_2E[13]), adoptando todos ellos en estado sólido la forma ceto/tiona.

El ligando H_2X es prácticamente plano [rms = 0,002, SC(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)N(1)N(2)N(3)O(1)O(2)], y H_2EE y H_2MAE lo son también si se exceptúan los átomos C(7) en el primero y C(6) en el segundo (H_2EE: rms = 0,071; H_2MAE: rms = 0,030)

Los tres ligandos forman dos enlaces de hidrógeno intramoleculares, N(1)-H(1A)···O y N(3)-H(3)···S (ver Tabla III-32 y Figuras III-21 a III-23) y H_2X y H_2EE forman, además, dos enlaces de hidrógeno intermoleculares: un enlace N(3)-H(3)···O^{ii}, que da lugar, en ambos casos, a la formación de una cadena polimérica que se extiende a lo largo del eje *a,* y un segundo enlace N(1)-H(1B)···S^{i} que, en el caso de H_2X da lugar a la interacción entre cada dos cadenas, formando una doble cadena, mientras que en el caso de H_2EE origina una red bidimensional que se extiende paralela al plano *ab*. En el caso del ligando H_2MAE, la monosustitución del grupo NH_2 impide la formación del segundo enlace intermolecular, formando una cadena simple paralela al eje *b*.

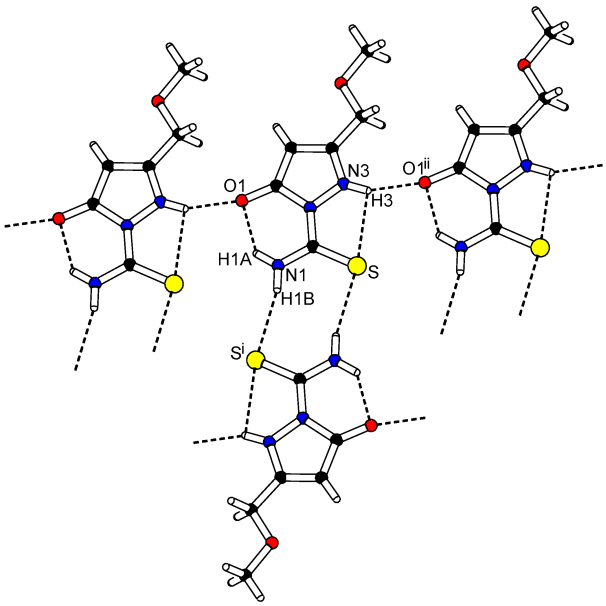


Figura III-21.- *Enlaces de hidrógeno en H_2X*

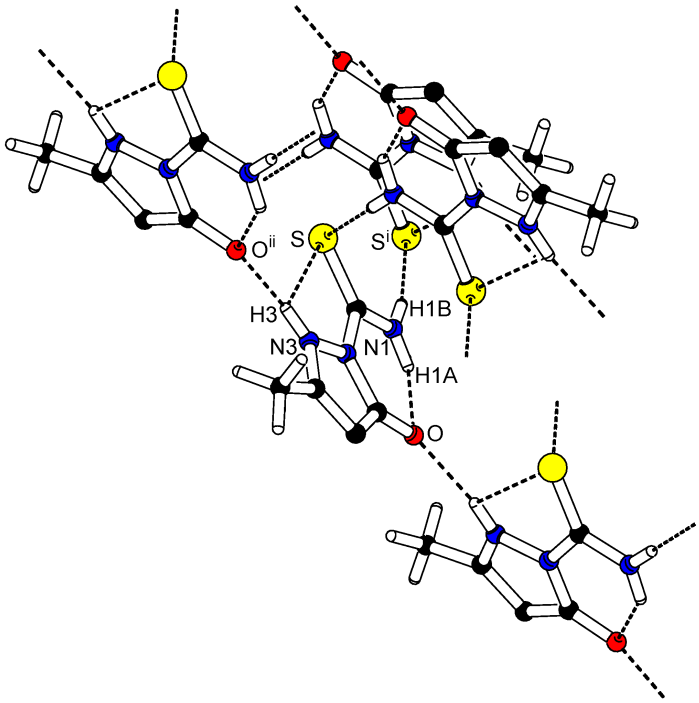


Figura III-22.- *Enlaces de hidrógeno en H_2EE*

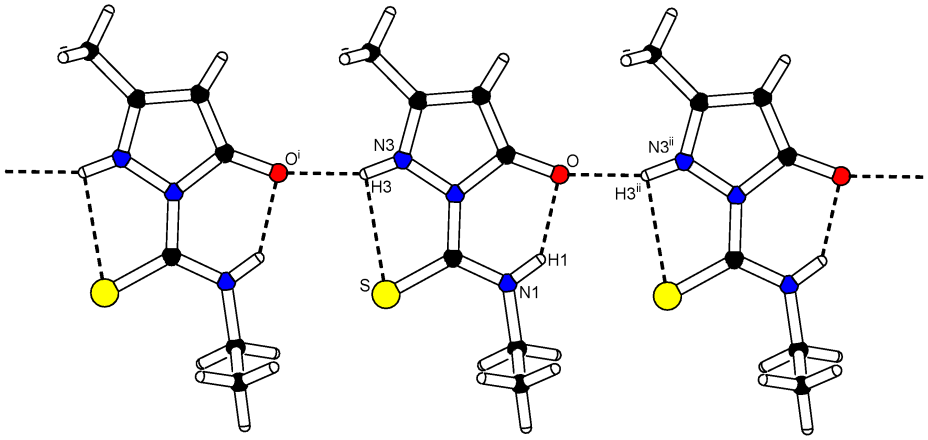


Figura III-23.- *Enlaces de hidrógeno en H_2MAE*

Tabla III-32.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en ligandos pirazolona

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
		H_2X[a]		
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	1,97	2,664(2)	136,6
N(1)-H(1B)···S^{i}	0,86	2,58	3,4172(17)	166,2
N(3)-H(3)···S	0,86	2,69	2,9754(16)	101,2
N(3)-H(3)···O(1)^{ii}	0,86	1,93	2,7390(19)	155,4
		H_2EE[b]		
N(1)-H(1A)···O	0,86	1,98	2,6701(19)	135,9
N(3)-H(3)···S	0,86	2,70	2,9813(14)	100,8
N(1)-H(1B)···S^{i}	0,86	2,61	3,4600(16)	168,9
N(3)-H(3)···O^{ii}	0,86	1,95	2,7421(16)	153,2
		H_2MAE[c]		
N(1)-H(1)···O	0,88	1,92	2,653(2)	139,4
N(3)-H(3)···S	0,88	2,69	2,9856(17)	101,0
N(3)-H(3)···O^{i}	0,88	1,96	2,781(2)	155,7

a ^{i}-x+1, -y+1, -z; ^{ii}x-1, y, z
b ^{i}-x+1/2, y+1/2, -z+1; ^{ii}x-1/2, -y-1/2, z
c ^{i}x, y+1, z

III.B.2.3.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

Los espectros de masas de los ligandos pirazolona y HMeGTSC se recogen en el Apéndice III (CD-ROM) y la asignación de estos espectros se muestra en la Tabla III-33.

Excepto en el caso de H_2A, para el que se detecta la especie [M+H] sólo cuando se emplea el fragmentador de 40 V, y para H_2MAE para el que no se detecta el ion molecular (aunque si el fragmento [M+Na]), para el resto de los ligandos pirazolona el comportamiento es similar. Así, en el resto de los casos se detecta, al menos con los fragmentadores de 20 y 40 V, el ion molecular protonado, aunque éste no es en ningún caso el pico base de los espectros. De hecho, el fragmento más abundante en prácticamente todos los casos es [M+H-C(S)NH_2] (o [M+H-C(S)$NHCH_2CH_3$] en H_2MAE); es decir, el fragmento que se origina cuando el ion molecular protonado pierde el grupo carbotioamida. En algunos casos se detectan también fragmentos que implican, además, la pérdida parcial o total de grupos R_1 o R_2 (ver esquema III-5 en discusión de RMN)

En el espectro del ligando HMeGTSC aparecen, con abundancias relativas inferiores a 50%, los fragmentos [M], [M+H] o [M+Na] dependiendo del fragmentador empleado. Igualmente se registran, con abundancias relativas importantes, fragmentos originados tras la pérdida de los grupos -NH_2, -OCH_3 y -C(S)NH_2.

Tabla III-33.- Espectros de masas ESI de ligandos pirazolona

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
H_2A	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	180	80
	[M]	157	55
	[M+H-(C(S)NH_2)]	99	58
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	180	38
	[M+H]	158	25
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	180	13
	[M+H-(C(S)NH_2)]	99	80
	Fragmentador de 100V		
	[M-(C(S)NH_2)]	99	62

H_2B	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	242	48
	[M+H]	220	25
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	242	35
	[M+H]	220	20
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	242	25
	[M+H]	220	5
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	242	15
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	[PhCNHN]	118	25
H_2P	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	194	65
	[M+H]	172	54
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	194	50
	[M+H]	172	35
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	194	10
	[M+H]	172	15
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 100V		
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	[M-{(C(S)NH_2)+(CH_2CH_3)}]	85	40
H_2X	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	210	90
	[M+H]	188	35
	[M-(C(S)NH_2)]	129	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	210	90
	[M+H]	188	35
	[M-(C(S)NH_2)]	129	100
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OCH_3)}]	97	65
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	210	20
	[M+H]	188	10
	[M-(C(S)NH_2)]	129	18
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OCH_3)}]	97	100
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	210	5
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OCH_3)}]	97	100
	[CHNHNCCH]	67	35

H_2E	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	194	45
	[M+H]	172	100
	[M-(C(S)NH_2)]	113	60
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	194	25
	[M+H]	172	30
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	194	5
	[M+H]	172	4
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 100V		
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
H_2EE	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	208	45
	[M+H]	186	95
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	208	20
	[M+H]	186	20
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	208	5
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	Fragmentador de 100V		
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(CH_3CH_2)}]	99	42
H_2MAE	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	208	40
	[M+H-(C(S)$NHCH_2CH_3$)]	99	30
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	208	65
	[M+H-(C(S)$NHCH_2CH_3$)]	99	50
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	208	25
	[M+H-(C(S)$NHCH_2CH_3$)]	99	50
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	208	5
	[M+H-(C(S)$NHCH_2CH_3$)]	99	65

HMeGTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	184	21
	[M+H]	162	26
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	184	47
	[M-NH_2]	144	31
	[M-OCH_3]	130	12
	[M+H-C(S)NH_2]	102	30
	Fragmentador de 60V		
	[M+H]	162	35
	[M-NH_2]	144	31
	[M-OCH_3]	130	18
	[M+H-C(S)NH_2]	102	28
	Fragmentador de 100V		
	[M]	161	18
	[M+H-C(S)NH_2]	102	80

III.B.2.4.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

Los espectros IR de los ligandos pirazolona y HMeGTSC se recogen en el Apéndice III (CD-ROM). La asignación de las bandas más significativas se recoge en las Tablas III-34 y III-35. Con fines comparativos, se incluyen también los datos de ligandos pirazolona previamente estudiados[2-4,13].

La asignación de estos espectros se llevó a cabo utilizando asignaciones previas realizadas para algunos de estos ciclos[2-4].

Como era de esperar, teniendo en cuenta los cambios estructurales que sufren los ligandos tiosemicarbazona cuando evolucionan para formar ligandos pirazolona, los espectros IR de estos ligandos secundarios difieren significativamente de los obtenidos para los ligandos primarios de los que derivan. Así, se observa, en todos los casos, la desaparición en estos espectros de las bandas asociadas al resto R_3. Por otra parte, se observa que la banda intensa que se asignaba al modo de vibración ν(C=O) se desplaza a números de onda menores pasando de ~1700 cm^{-1} en la cadena tiosemicarbazona a 1650 cm^{-1} en los ciclos, y la banda que aparecía a 1600 cm^{-1} y que se asignaba a la vibración de tensión ν(C=N) desaparece y aparece una nueva banda

en torno a 1330 cm^{-1} que se asigna al modo de vibración ν(C-N). Se observan además en estos espectros bandas en la zona de 1600–1500 cm^{-1} asociadas con vibraciones del anillo.

Tabla III-34.- Espectros IR de ligandos pirazolona (cm^{-1}).

	ν(N-H)	ν(C=O)	ν(C-N)	ν(C=S)	ν(anillo)
H_2A[2]	3269 *f* 3164 *f*	1654 *f*	1336 *f*	1093 *f* 875 *m*	1592 *f* 1550 *f* 1507 *m*
H_2B[4]	3294 *f* 3158 *m* 3117 *f*	1652 *f*	1330 *m*	1104 *f* 880 *f*	1586 *f*
H_2X[4, a]	3293 *f* 3215 *f* 3131 *f*	1651 *f*	1299 *f*	1120 *f* 871 *f*	1597 *f* 1559 *m* 1507 *d*
H_2P[4]	3275 *f* 3177 *f* 3084 *f*	1657 *f*	1337 *f*	1093 *f* 874 *f*	1596 *f* 1546 *f* 1500 *d*
H_2E[3]	3275 *f* 3228 *f*	1664 *f*	1331 *f*	1105 *f* 902 *m*	1581 *f* 1512 *m*
H_2EE	3288 *f* 3128 *m* 3065 *d*	1645 *f*	1323 *f*	1043 *m* 914 *f*	1568 *f* 1519 *m*
H_2MAE	3194 *f* 3132 *m* 3009 *m*	1651 *f*	1324 *f*	1003 *f* 884 *m*	1558 *f*

[a] **δ(-OCH_2):** 1467 *m* cm^{-1}

El modo de vibración ν(C=S) origina dos bandas, como en el caso del ligando tiosemicarbazona, y no se observan cambios significativos en su posición.

En la región de 2600-2500 cm^{-1} no aparecen bandas, lo que indica la ausencia de grupos tiol (-SH), confirmándose que los ligandos en estado sólido se encuentran en su forma tiona, como fue ya corroborado en los estudios por difracción de rayos X previos[2,4,13], así como en los incluidos en esta memoria para H_2X, H_2EE y H_2MAE.

El espectros IR de HMeGTSC (Tabla III-35) es muy similar a los ya comentados para los ligandos primarios análogos HBuGTSC y HEtGTSC, por lo que

la discusión realizada en aquel caso puede hacerse extensiva a este ligando (ver apartado III.A.2.4).

Tabla III-35.- Espectro IR de HMeGTSC

	ν(N-H)	**ν(C=O)**	**ν(C-N)**	**ν(C-O)**	**ν(C=S)**
HMeGTSC	3343 *f* 3283 *f* 3168 *f*	1722 *f*	1606 *f*	1223 *f*	1075 *m* 842 *m*

III.B.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

En las Tablas III-36 a III-39 se recogen las asignaciones de los espectros RMN de ^{1}H y ^{13}C de los ligandos pirazolona y ligandos HMeGTSC y HPA (Figuras en Apéndice III, CD-ROM).

Para los ligandos pirazolona, la asignación se ha llevado a cabo tomando como base asignaciones previas[2,3,4]. Para aquellos ligandos que no habían sido previamente estudiados, la asignación propuesta se confirmó mediante experimentos HMBC y HMQC.

La evolución de los ligandos tiosemicarbazona a pirazolona origina, como era de esperar, cambios muy significativos en los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C. Así, en ambos tipos de espectros y para todos los ligandos pirazolona, desaparecen las señales correspondientes a los restos R_3 que estaban presentes en los ligandos tiosemicarbazona primarios. Además, puesto que la eliminación de este resto R_3 implica la pérdida, conjuntamente, de un protón situado sobre el carbono C(3) en el ligando tiosemicarbazona, esto lleva consigo la transformación de los grupos >C(3)H_2 / >C(3)H(R_2) (en las tiosemicarbazonas) en grupos =C(3)(H)- / =C(3)(R_2)- (en las pirazolonas). Por tanto, la ciclación originará cambios fácilmente apreciables en estos espectros, fundamentalmente en los de ^{13}C, y así la señal asociada a C(3) sufre un desapantallamiento de aproximadamente 50 ppm pasando de aproximadamente 46 ppm en las tiosemicarbazonas a aprox. 90 ppm en las pirazolonas. Estos cambios tan

fácilmente detectables mediante RMN hacen de esta técnica la más idónea a la hora de seguir experimentalmente estos procesos de ciclación.

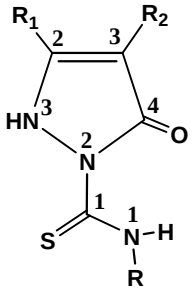
En todos los espectros de RMN de ^{1}H (Tabla III-36) la señal más desapantallada corresponde al protón del grupo N(3)H (esta señal para el caso del H_2B aparece desdoblada lo que puede indicar un equilibrio en disolución entre dos confórmeros diferentes). La señal correspondiente a los protones $N(1)H_2$ aparece como dos singletes anchos (para H_2B estas señales se desdoblan y nos encontramos con 4 singletes anchos), lo que indica que los protones de este grupo no son magnéticamente equivalentes por el impedimento a la libre rotación alrededor del enlace C(1)-N(1), como ocurría en ligandos tiosemicarbazona. Las señales más apantalladas se asignan a los protones de los grupos metilo o metoxi. Las restantes señales, corresponden a los radicales R, R_1 o R_2.

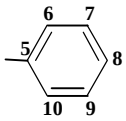
Tabla III-36.- Espectros RMN de ^{1}H de los ligandos pirazolona (DMSO-d_6, δ en ppm).

	$N_{(1)}H_2/N_{(1)}H$	**$N_{(3)}H$**	**R_1**	**$C_{(3)}H/R_2$**
H_2A[2]	10,36 *s* (1) 9,66 *s* (1)	12,01 *s* (1)	2,17 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	5,16 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
H_2B[4]	10,12 10,28 (2) 9,74	12,25 11,96 (1)	7,88 (2) [$C_{(6,10)}H$] 7,45 (3) [$C_{(7\text{-}9)}H$]	6,25 5,97 (1) [$C_{(3)}H$]
H_2X[4]	10,36 *s* (1) 9,79 *s* (1)	12,13 *s* (1)	4,34 (2)[$C_{(5)}H_2$] 3,20 [$C_{(6)}H_3$]	5,30 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
H_2P[4]	10,37 *s* (1) 9,69 *s* (1)	11,99 *s* (1)	2,52 *c* (2)[$C_{(5)}H_2$] 1,13 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]	5,21 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
H_2E[3]	10,40 *s* (1) 9,66 *s* (1)	11,53 *s* (1)	2,14 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	1,66 s (3) [$C_{(6)}H_3$]
H_2EE	10,38 *s* (1) 9,57 *s* (1)	11,49 *s* (1)	2,15 s (3) [$C_{(5)}H_3$]	0,98 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$] 2,14 *c* (2) [$C_{(6)}H_2$]
H_2MAE[a]	12,05 *s* (1)	11,39 *s* (1)	2,17 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	5,18 *s* (1) [$C_{(3)}H$]

[a] **R**: 3,62 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$];1,17 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]

Esquema de numeración empleado:



	R	R_1	R_2
H_2A	-H	-$\overset{5}{C}H_3$	-H
H_2B	-H		-H
H_2X	-H	-$\overset{5}{C}H_2O\overset{6}{C}H_3$	-H
H_2P	-H	-$\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$	-H
H_2E	-H	-$\overset{5}{C}H_3$	-$\overset{6}{C}H_3$
H_2EE	-H	-$\overset{5}{C}H_3$	-$\overset{6}{C}H_2\overset{7}{C}H_3$
H_2MAE	-$\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3$	-$\overset{7}{C}H_3$	-H

Esquema III-5

En los espectros de RMN de ^{13}C de estas pirazolonas (Tabla III-37), la señal correspondiente al grupo C(1)S es la más desapantallada como ocurría con los ligandos tiosemicarbazona. La señal de C(2) aparece ahora más desapantallada que en el ligando de cadena abierta, mientras que C(3) sufre un desapantallamiento de aproximadamente 50 ppm, como ya se comentó. Las señales más apantalladas corresponden a los carbonos C(5), C(6) y C(7) de R_1 y R_2. Para el ligando H_2E las señales están duplicadas debido al equilibrio entre confórmeros.

Tabla III-37.- Asignación de RMN de ^{13}C (DMSO-d_6, δ en ppm)

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_2
H_2A^2	175,8	152,7	91,4	163,3	12,1 [$C_{(5)}$]	
H_2B^4	175,9	144,9	87,3	159,3	130,0 [$C_{(5)}$] 128,9 [$C_{(7)}$] 128,8 [$C_{(8)}$] 128,5 [$C_{(9)}$] 126,5 [$C_{(6)}$] 125,3 [$C_{(10)}$]	
H_2X^4	176,0	145,1	89,3		65,5 [$C_{(5)}$] 58,2 [$C_{(6)}$]	
H_2P^4	175,9	158,24	89,9	163,3	19,3 [$C_{(5)}$] 12,0 [$C_{(6)}$]	
$H_2E^{3,a}$	181,4 175,6	150,0 141,3	98,5 96,8	162,8 156,4	10,7 9,9 [$C_{(5)}$]	6,0 5,8 [$C_{(6)}$]
H_2EE	175,6	149,5	104,6	162,6	10,5 [$C_{(5)}$]	13,7 [$C_{(7)}$] 14,5 [$C_{(6)}$]
H_2MAE^b	174,8	152,3	91,4	163,4	12,0 [$C_{(7)}$]	

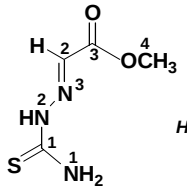
[a]Señales duplicadas para todos los carbonos
[b] R: 13,4 [$C_{(6)}$], 39,2 [$C_{(5)}$]

Los espectros RMN de HMeGTSC (Tabla III-38) son muy similares a los ya comentados para los ligandos primarios análogos HBuGTSC y HEtGTSC, por lo que la discusión realizada en aquel caso se puede hacer también extensiva a este ligando. (ver apartado III.A.2.4).

Tabla III-38.- Espectros RMN de ^1H y ^{13}C de HMeGTSC

	N(1)H2	**N(2)H**	**C(2)H**	**$C(4)H_3$**
HMeGTSC	8,61 *s* (1) 7,82 *s* (1)	11,85 *s* (1)	7,41 *s* (1)	3,72 *s* (3)
	C(1)	**C(2)**	**C(3)**	**C(4)**
	179,0	131,5	163,0	51,9

Esquema de numeración:



HMeGTSC

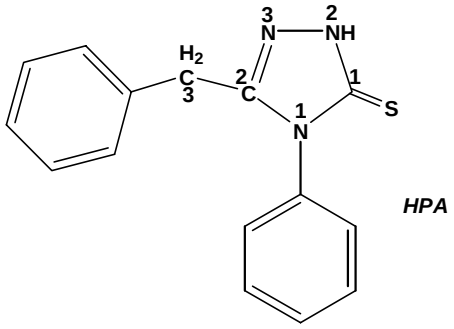
Esquema III-6

Los espectros RMN de HPA (Tabla III-39) difieren de forma significativa de los espectros del ligando tiosemicarbazida del que procede (H_2PAPTSC). Así, coherente con el proceso de ciclación sufrido y la consiguiente pérdida de H_2O desaparecen en el espectro RMN de ^{1}H las señales correspondientes a dos de los grupos NH, observándose ahora una única señal más desapantallada y que corresponde al único grupo NH que permanece[15]. En el espectro de RMN de ^{13}C se observan también cambios significativos en la posición de los carbonos C(1) y C(2), que ahora forman parte del ciclo, y que se apantallan aprox. 14 y 18 ppm, respectivamente.

Tabla III-39.- Espectros RMN de ^{1}H y ^{13}C de HPA

	N(2)H		**C(3)H_2**	**H(Ph)**
HPA	13,77 *s* (1)		3,84 *s* (2)	7,46-6,88 (10)
	C(1)	**C(2)**	**C(3)**	**C(Ph)**
	167,9	151,2	31,4	134,5-126,8

Esquema de numeración:



HPA

BIBLIOGRAFÍA

[1] S. Jayasree y K.K. Aravindakshan, *Polyhedron*, **12**, 1187 (1993)

[2] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán y J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 83 (2000)

[3] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Inorg. Chem.*, **41(6)**, 1550 (2002)

[4] J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez Castellón, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Dalton.Trans.,* 2019 (2004)

[5] K. Wegner, *Scientia Pharmaceutica*, **51(2)**, 167 (1982)

[6] M.R. Patel y B.N. Mankad, *J. Indian Chem. Soc*., **41(6)**, 446 (1964)

[7] F.J. Wolf y J. Weijlard, *Organic Syntheses*, **35**, 18 (1955)

[8] G. Werber y F. Maggio, *Ann. Chim.,* **49**, 2124 (1959)

[9] S.I. Mostafa, M. M. Bekheit y M. M. El-Agez, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.,* **30(10)**, 2029 (2000)

[10] S.I. Mostafa y M. M. Bekheit, *Chem. Pharm. Bull*., **48(2)**, 266 (2000)

[11] M. Sukeri, M. Yusof, B.M. Yamin y M. Shamsuddin, *Acta Cryst*., **E59**, o810 (2003**)**

[12] J.S. Casas, M,S, García-Tasende y J, Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, 197 (2000)

[13] R. Carballo, S. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo y E.M. Vázquez-López, *Acta Cryst*., **E58**, o787 (2002)

[14] L.M. Sanjuán Roca, *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela (2002)

[15] F. Jian, Z. Bai, H. Xiao y K. Li, *Acta Cryst.*, **E61**, o557 (2005)

[16] L. Labanauskus, E. Udrenaite, P. Gaidelis y A. Brukstus, *Il Farmaco*, **59**, 255 (2004)

IV Interacción de tiosemicarbazonas y tiosemicarbazidas con Sn(II) Pb(II)

IV.1.- SÍNTESIS
IV.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1.- SÍNTESIS

IV.2.2.- SOLUBILIDAD

IV.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

IV.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

IV.2.5.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

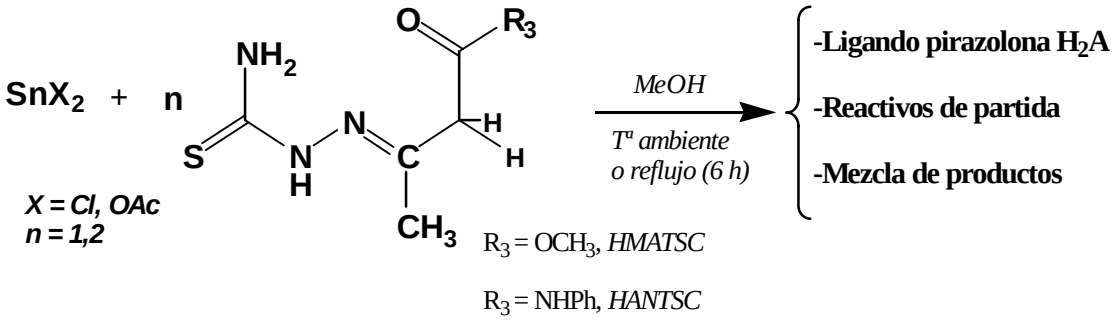
IV.2.6.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICE IV (CD-ROM)

En este capítulo se describen los estudios sobre la reactividad de ligandos tiosemicarbazona y tiosemicarbazida frente a diferentes compuestos de Sn(II) y Pb(II).

Se ensayó, en primer lugar, la reactividad de los ligandos HMATSC y HANTSC frente a $SnCl_2$ y $Sn(OAc)_2$, a través de los procesos:



Los resultados obtenidos (mezclas de productos, productos de partida o ligandos pirazolona), que en ningún caso condujeron a la formación de los complejos esperados, quedan recogidos en el Apéndice IV (CD-ROM).

A continuación se estudió la interacción de los ligandos seleccionados con el cloruro y acetato de Pb(II).

Estas reacciones se han llevado a cabo en relación molar 1:1 y 1:2 (metal-ligando) y a temperatura ambiente y reflujo. Seguidamente se describen en detalle algunas de las reacciones realizadas a temperatura ambiente y en relación molar 1:2, quedando el resto resumidas en las Tablas IV-1 a IV-14 y descritas en detalle en el Apéndice IV (CD-ROM).

IV.1.- SÍNTESIS

Se emplearon los compuestos metálicos de partida $PbCl_2$ y $Pb(OAc)_2{\cdot}3H_2O$. La reactividad frente a $PbCl_2$ se ensayó únicamente para los ligandos HMATSC y HANTSC. En ambos casos se aislaron de nuevo, al final del proceso, los reactivos de partida. A continuación se describen las reacciones con $Pb(OAc)_2$.

$Pb(OAc)_2$ + HMATSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,10 g (0,26 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL del mismo disolvente. Se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo cristalino formado (0,08 g, 64 % de rendimiento).

Tabla IV-1.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HMATSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)*			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./Metanol	$[Pb(HA)_2]$	170	23,0	2,4	17,1	11,8
		$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$		*(23,1)*	*(2,3)*	*(16,2)*	*(12,3)*
1:2	Tª amb./Etanol	$[Pb(HA)_2]$	171	23,0	2,6	16,9	11,9
		$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$		*(23,1)*	*(2,3)*	*(16,2)*	*(12,3)*
1:1	Tª amb./Metanol	[Pb(OAc)(HA)]	165	20,0	2,8	10,1	8,0
		$C_7H_9N_3OSPb$		*(19,9)*	*(2,4)*	*(9,9)*	*(7,6)*
1:1	Tª amb./Etanol	[Pb(OAc)(HA)]	163	20,1	2,5	10,0	7,8
		$C_7H_9N_3OSPb$		*(19,9)*	*(2,4)*	*(9,9)*	*(7,6)*
1:2	Reflujo/Metanol	$[Pb(HA)_2]$	170	22,5	2,1	14,8	12,1
		$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$		*(23,1)*	*(2,3)*	*(16,2)*	*(12,3)*
1:2	Reflujo/Etanol	$[Pb(HA)_2]$	169	22,9	2,2	15,8	12,2
		$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$		*(23,1)*	*(2,3)*	*(16,2)*	*(12,3)*
1:1	Reflujo/Metanol	[Pb(OAc)(HA)]	165	19,2	2,1	9,7	8,2
		$C_7H_9N_3OSPb$		*(19,9)*	*(2,4)*	*(9,9)*	*(7,6)*
1:1	Reflujo/Etanol	[Pb(OAc)(HA)]	165	19,8	2,5	9,6	8,0
		$C_7H_9N_3OSPb$		*(19,9)*	*(2,4)*	*(9,9)*	*(7,6)*

$Pb(OAc)_2$ + HEBTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución metanólica (5 mL) de 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$. La mezcla se

mantiene agitando durante 6 horas y, transcurrido este tiempo, se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,052 g, 58 % de rendimiento).

Tabla IV-2.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HEBTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pb(HB)_2)]$	193 (d)	37,0	2,4	12,7	9,4
		$C_{20}H_{10}N_6O_2S_2Pb$		*(37,3)*	*(2,5)*	*(13,1)*	*(10,0)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(HB)]	205 (d)	29,7	2,0	10,2	6,5
		$C_{12}H_{11}N_3O_3SPb$		(29,7)	(2,3)	(8,7)	(6,6)
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(HB)_2)]$	199 (d)	36,9	2,4	12,8	10,0
		$C_{20}H_{10}N_6O_2S_2Pb$		*(37,3)*	*(2,5)*	*(13,1)*	*(10,0)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[Pb(HB)_2]$	197 (d)	35,4	2,3	12,3	9,8
		$C_{20}H_{10}N_6O_2S_2Pb$		*(37,3)*	*(2,5)*	*(13,1)*	*(10,0)*

$Pb(OAc)_2$ + HXOTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC se disuelven en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ se disuelven en 5 mL del mismo disolvente. Lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, se añade la disolución del ligando sobre la del metal y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,072 g, 54 % de rendimiento).

Tabla IV-3.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HXOTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pb(HX)_2]$	192 (d)	24,5	2,9	13,7	10,7
		$C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$		*(24,9)*	*(2,8)*	*(14,5)*	*(11,1)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(HX)]	153 (d)	20,6	2,4	8,9	7,0
		$C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$		*(21,2)*	*(2,6)*	*(9,3)*	*(7,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(HX)_2]$	190 (d)	24,8	3,0	13,7	10,7
		$C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$		*(24,9)*	*(2,8)*	*(14,5)*	*(11,1)*

1:1	Reflujo/MeOH	$[Pb(HX)_2]$	190 (d)	24,7	3,0	13,6	10,6
		$C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$		*(24,9)*	*(2,8)*	*(14,5)*	*(11,1)*

$Pb(OAc)_2$ + HPRTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,09 g (0,24 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido amarillo claro que se filtra a vacío y se seca (0,04 g, 31 % de rendimiento).

Tabla IV-4.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HPRTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pb(HP)_2]$	178 (d)	26,0	2,8	14,9	11,6
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pb$		*(26,3)*	*(2,9)*	*(15,3)*	*(11,7)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Pb(OAc)(HP)]\cdot H_2O$	173 (d)	21,5	2,5	8,7	6,9
		$C_8H_{14}N_3O_4SPb$		*(21,1)*	*(3,1)*	*(9,2)*	*(7,0)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(HP)_2]\cdot H_2O$	178 (d)	25,7	2,9	14,6	11,4
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pb$		*(25,5)*	*(3,2)*	*(14,8)*	*(11,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[Pb(OAc)(HP)]\cdot 2H_2O$	173 (d)	20,3	2,3	8,8	7,0
		$C_8H_{16}N_3O_5SPb$		*(20,3)*	*(3,4)*	*(8,8)*	*(6,8)*

$Pb(OAc)_2$ + HEMTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se preparan disoluciones metanólicas (5 mL) de HEMTSC (0,10 g, 0,46 mmol) y $Pb(OAc)_2$ (0,08 g, 0,23 mmol) y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,078 g, 78 % de rendimiento).

Tabla IV-5.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HEMTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(HE)]	182 (d)	21,6	2,6	9,4	7,2
		$C_8H_{12}N_3O_3SPb$		*(22,0)*	*(2,5)*	*(9,6)*	*(7,4)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(HE)]	182 (d)	21,6	2,6	9,4	7,2
		$C_8H_{12}N_3O_3SPb$		*(22,0)*	*(2,5)*	*(9,6)*	*(7,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Pb(OAc)(HE)]	185 (d)	21,2	2,7	9,6	6,5
		$C_8H_{12}N_3O_3SPb$		*(22,0)*	*(2,5)*	*(9,6)*	*(7,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Pb(OAc)(HE)]	184 (d)	21,7	2,6	9,4	6,8
		$C_8H_{12}N_3O_3SPb$		*(22,0)*	*(2,5)*	*(9,6)*	*(7,4)*

$Pb(OAc)_2$ + HEETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,08 g (0,21 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,064 g, 68 % de rendimiento).

Tabla IV-6.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HEETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª Fracción					
		[Pb(OAc)(HEE)]	185 (d)	23,1	2,6	8,9	6,9
		$C_9H_{13}N_3O_3SPb$		*(23,9)*	*(2,9)*	*(9,3)*	*(7,1)*
		2ª Fracción					
		$[Pb(HEE)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}6MeOH$	146 (d)	28,9	3,8	14,3	10,9
		$C_{14,6}H_{24,4}N_6O_{3,6}S_2Pb$		*(28,8)*	*(3,7)*	*(14,1)*	*(10,7)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(HEE)]	182 (d)	23,9	2,7	9,2	7,3
		$C_9H_{13}N_3O_3SPb$		*(23,9)*	*(2,9)*	*(9,3)*	*(7,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(OAc)(HEE)]\cdot H_2O$	182 (d)	23,0	2,7	8,7	6,7
		$C_9H_{15}N_3O_4SPb$		*(23,0)*	*(3,2)*	*(8,9)*	*(6,8)*

1:1	Reflujo/MeOH	1ª Fracción					
		$[Pb(OAc)(HEE)]\cdot 2H_2O$	183 (d)	22,5	2,6	8,6	6,5
		$C_9H_{17}N_3O_5SPb$		*(22,2)*	*(3,5)*	*(8,6)*	*(6,6)*
		2ª Fracción					
		$[Pb(HEE)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}6MeOH$	146 (d)	28,9	3,6	14,0	10,8
		$C_{14,6}H_{24,4}N_6O_{3,6}S_2Pb$		*(28,8)*	*(3,7)*	*(14,1)*	*(10,7)*

De la reacción 1:1 a reflujo (segunda fracción) se aislaron cristales de composición $[Pb(HEE)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}6MeOH$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$Pb(OAc)_2$ + HMAETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada sobre una disolución de $Pb(OAc)_2$ (0,09 g, 0,23 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene en agitación 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo que se forma (0,040 g, 44 % de rendimiento).

En una segunda fracción se obtienen cristales incoloros de $[Pb(HMAE)_2]$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Tabla IV-7.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HMAETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** ***(teórico)*** **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª Fracción					
		[Pb(OAc)(HMAE)]	217 (d)	24,7	2,9	10,0	7,7
		$C_9H_{13}N_3O_3SPb$		*(24,0)*	*(2,8)*	*(9,3)*	*(7,1)*
		2ª Fracción					
		$[Pb(HMAE)_2]$	232 (d)	29,1	3,3	14,3	11,3
		$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pb$		*(29,2)*	*(3,5)*	*(14,6)*	*(11,1)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(HMAE)]	217 (d)	24,0	2,8	9,4	7,3
		$C_9H_{13}N_3O_3SPb$		*(24,0)*	*(2,8)*	*(9,3)*	*(7,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(HMAE)_2]$	232 (d)	29,2	3,3	14,4	11,5
		$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pb$		*(29,2)*	*(3,5)*	*(14,6)*	*(11,1)*

1:1	Reflujo/MeOH	[Pb(OAc)(HMAE)] $C_9H_{13}N_3O_3SPb$	218 (d)	24,0 *(24,0)*	2,8 *(2,8)*	9,3 *(9,3)*	7,4 *(7,1)*

$Pb(OAc)_2$ + HANTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,20 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL del mismo disolvente. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo que se forma (0,048 g, 48 % de rendimiento).

Tabla IV-8.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HANTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%) *(teórico)***			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./Metanol	$[Pb(HA)_2]$ $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$	171	22,8 *(23,1)*	2,4 *(2,3)*	16,0 *(16,2)*	12,1 *(12,3)*
1:2	Tª amb./Etanol	$[Pb(HA)_2]$ $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$	170	22,9 *(23,1)*	2,2 *(2,3)*	16,1 *(16,2)*	12,0 *(12,3)*
1:1	Tª amb./Metanol	$[Pb(OAc)(HA)]\cdot H_2O$ $C_7H_{11}N_3O_4SPb$	162	19,4 *(19,1)*	2,3 *(2,5)*	9,4 *(9,5)*	6,8 *(7,3)*
1:1	Tª amb./Etanol	$[Pb(OAc)(HA)]\cdot H_2O$ $C_7H_{11}N_3O_4SPb$	162	19,9 *(19,1)*	2,4 *(2,5)*	9,9 *(9,5)*	7,6 *(7,3)*
1:2	Reflujo/Metanol	$[Pb(HA)_2]\cdot H_2O$ $C_{10}H_{14}N_6O_3S_2Pb$	172	22,8 *(22,3)*	2,4 *(2,6)*	15,9 *(15,6)*	12,0 *(11,9)*
1:2	Reflujo/Etanol	$[Pb(HA)_2]\cdot H_2O$ $C_{10}H_{14}N_6O_3S_2Pb$	172	22,5 *(22,3)*	2,6 *(2,6)*	15,7 *(15,6)*	11,8 *(11,9)*
1:1	Reflujo/Metanol	[Pb(OAc)(HA)] $C_7H_9N_3O_3SPb$	162	19,2 *(19,9)*	2,1 *(2,4)*	9,6 *(9,9)*	8,2 *(7,6)*
1:1	Reflujo/Etanol	[Pb(OAc)(HA)] $C_7H_9N_3O_3SPb$	160	19,8 *(19,9)*	2,5 *(2,4)*	9,4 *(9,9)*	7,9 *(7,6)*

$Pb(OAc)_2$ + HISTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se le añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma (0,059 g, 60 % de rendimiento).

Tabla IV-9.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HISTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(ISTSC)], $C_{14}H_{18}N_4O_4SPb$	200 (d)	31,3 *(30,9)*	3,2 *(3,3)*	11,9 *(10,9)*	6,2 *(5,9)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Pb(ISTSC)_2]$ $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$	190 (d)	37,6 *(37,6)*	3,9 *(3,9)*	14,4 *(14,6)*	7,0 *(8,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	191 (d)	35,0	3,5	13,6	8,8
1:1	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	202 (d)	31,1	3,2	12,1	9,1

$Pb(OAc)_2$ + HPSTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una disolución de 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rosado que se forma (0,060 g, 44 % de rendimiento).

Tabla IV-10.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HPSTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pb(PSTSC)_2]$ $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$	184 (d)	36,6 *(37,6)*	3,9 *(3,9)*	14,2 *(14,6)*	8,1 *(8,4)*

1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(PSTSC)$_2$]	184 (d)	36,4	3,9	14,0	7,8
		$C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$		*(37,6)*	*(3,9)*	*(14,6)*	*(8,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Pb(PSTSC)$_2$]	184 (d)	37,6	3,8	14,6	8,1
		$C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$		*(37,6)*	*(3,9)*	*(14,6)*	*(8,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Pb(PSTSC)$_2$]	183 (d)	36,1	3,8	14,0	8,4
		$C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$		*(37,6)*	*(3,9)*	*(14,6)*	*(8,4)*

Pb(OAc)$_2$ + HOAcTSC

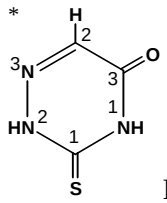
Se llevaron a cabo las reacciones en condiciones análogas a las descritas para los ligandos anteriores, obteniéndose en todos los casos mezclas de productos que no han podido ser identificadas.

Pb(OAc)$_2$ + HBuGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una disolución de 0,09 g (0,25 mmol) de Pb(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC en 5 mL del mismo disolvente y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,116 g, 26 % de rendimiento).

Tabla IV-11.- Condiciones y resultados obtenidos para Pb(OAc)$_2$ / HBuGTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** ***(teórico)***			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Pb(BuGTSC)$_2$]	164 (d)	25,5	3,4	14,0	10,7
		$C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pb$		*(27,5)*	*(3,9)*	*(13,7)*	*(10,5)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Pb(OAc)(MeGTSC)]	150 (d)	18,1	2,5	9,6	7,4
		·MeOH,$C_7H_{13}N_3O_5SPb$		*(18,3)*	*(2,9)*	*(9,2)*	*(7,0)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Pb(HTz)$_2$]·3H$_2$O*	>250(d)	14,2	1,8	15,3	11,7
		$C_6H_{10}N_6O_5S_2Pb$?		*(13,9)*	*(1,9)*	*(16,2)*	*(12,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Pb(OAc)(MeGTSC)]	153 (d)	17,2	2,0	9,8	7,5
		$C_6H_9N_3O_4SPb$		*(16,9)*	*(2,2)*	*(9,6)*	*(7,5)*



H_2Tz = ligando triazina. Cuando este producto se recristaliza en DMSO, se obtienen cristales de composición $[Pb(Tz)]_n$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$Pb(OAc)_2$ + HEtGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,28 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y esta disolución se añade lentamente a una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,053 g, 43 % de rendimiento).

Tabla IV-12.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / HEtGTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª Fracción					
		[Pb(OAc)(EtGTSC)]	189 (d)	18,8	2,3	9,6	7,1
		$C_7H_{11}N_3O_4SPb$		*(19,0)*	*(2,5)*	*(9,5)*	*(7,3)*
		2ª Fracción					
		[Pb(OAc)(MeGTSC)]	153 (d)	17,0	2,1	9,8	7,7
		$C_6H_9N_3O_4SPb$		*(16,9)*	*(2,1)*	*(9,6)*	*(7,5)*
1:1	Tª amb./MeOH	1ª Fracción					
		[Pb(OAc)(EtGTSC)]	187 (d)	18,9	2,3	9,4	7,4
		$C_7H_{11}N_3O_4SPb$		*(19,0)*	*(2,5)*	*(9,5)*	*(7,3)*
		2ª Fracción					
		[Pb(OAc)(MeGTSC)]	153 (d)	17,4	2,1	9,8	7,6
		$C_6H_9N_3O_4SPb$		*(16,9)*	*(2,1)*	*(9,6)*	*(7,5)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250(d)	11,9	1,0	3,7	3,0

1:1	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	159 (d)	15,0	1,6	7,5	5,7

$Pb(OAc)_2$ + H_2PAPTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de 0,06 g (0,17 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC en 5 mL del mismo disolvente, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma (0,188 g, 46 % de rendimiento).

Tabla IV-13.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / H_2PAPTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolv.**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./ MeOH	[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$	177 (d)	46,3 *(46,6)*	3,7 *(3,4)*	10,8 *(10,9)*	8,2 *(8,3)*
1:1	Tª amb./ MeOH	[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$	175 (d)	46,2 *(46,6)*	3,5 *(3,4)*	10,5 *(10,9)*	8,4 *(8,3)*
1:2	Reflujo/ MeOH	[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$	173 (d)	46,3 *(46,6)*	3,7 *(3,4)*	10,8 *(10,9)*	8,2 *(8,3)*
1:1	Reflujo/ MeOH	[Pb(PAPTSC)] $C_{15}H_{13}N_3OSPb$	177	36,7 *(36,7)*	2,7 *(2,6)*	8,4 *(8,5)*	6,4 *(6,5)*

$Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,06 g (0,16 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,083 g, 63 % de rendimiento).

Tabla IV-14.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pb(OAc)_2$ / H_2BAPTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolv.	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$	208(d)	43,4	2,9	10,2	7,7
		$C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$		*(43,8)*	*(3,1)*	*(10,2)*	*(7,8)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$	208(d)	43,0	2,9	10,1	7,7
		$C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$		*(43,8)*	*(3,1)*	*(10,2)*	*(7,8)*
2:1	Tª amb./MeOH	$[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$	208(d)	43,9	3,0	10,1	7,6
		$C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$		*(43,8)*	*(3,1)*	*(10,2)*	*(7,8)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$	208(d)	43,3	2,8	10,3	7,7
		$C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$		*(43,8)*	*(3,1)*	*(10,2)*	*(7,8)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$	208(d)	39,1	2,6	10,2	7,7
		$C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$		*(43,8)*	*(3,1)*	*(10,2)*	*(7,8)*
2:1	Reflujo/ MeOH	Producto no identificado	198(d)	31,8	2,1	10,2	7,7

IV.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.1.- SÍNTESIS

Como ya se comentó al comienzo de este capítulo, del estudio de la reactividad de los ligandos tiosemicarbazona HMATSC y HANTSC con las sales de Sn(II), el único producto que pudo ser aislado y caracterizado resultó ser el ligando secundario H_2A, no pudiendo ser identificado ningún complejo. Para estos dos ligandos tiosemicarbazona la reactividad frente a $PbCl_2$ resultó también escasa.

Sin embargo, todos los ligandos ensayados, tanto tiosemicarbazonas (excepto HOAcTSC) como tiosemicarbazidas, resultaron ser muy reactivos frente a acetato de Pb(II), y dependiendo del ligando se pudieron aislar complejos con los ligandos primarios y secundarios con diferentes estequiometrías.

La reactividad de los ligandos tiosemicarbazona β-dicarbonílicos frente a $Pb(OAc)_2$ depende fundamentalmente de que éste sea derivado de un β-cetoéster o de una β-cetoamida. Así, en el caso de los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoestéres se aislan, en todos los casos (tanto a temperatura ambiente como a reflujo)

complejos con el ligando pirazolona con estequiometría $[Pb(OAc)(HL)]$ y $[Pb(HL)_2]$, excepto en el caso del ligando HEMTSC donde se aisla sólo el complejo 1:2; no aislándose en ninguna de las reacciones ensayadas con estos ligandos complejos tiosemicarbazonato. Sin embargo, en el caso de los ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoamidas sólo se aislan los complejos que contienen al ligando ciclado en el caso del ligando HANTSC, mientras que con los ligandos HISTSC y HPSTSC se aislan los complejos tiosemicarbazonato (1:1 o 1:2), no observándose reacción alguna en el caso del ligando HOAcTSC.

Cuando se utilizan los ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres, HBuGTSC y HEtGTSC, su facilidad para sufrir procesos de transesterificación e hidrólisis (fundamentalmente HEtGTSC) permitió aislar, además de complejos tiosemicarbazonato que incluyen a estos ligandos, complejos de los que forman parte nuevos ligandos tiosemicarbazona (HMeGTSC) y triazina (HTz_2) obtenidos mediante los procesos antes mencionados.

Las reacciones de los ligandos tiosemicarbazida H_2PAPTSC y H_2BAPTSC con $Pb(OAc)_2$ originaron complejos que contienen a estos ligandos en su forma neutra, mono y bidesprotonada en el caso del ligando H_2PAPTSC o un complejo que incluye al ligando monodesprotonado en el caso de H_2BAPTSC.

IV.2.2.- SOLUBILIDAD

La solubilidad de los complejos de Pb(II) se recoge en la Tabla IV-15.

Los complejos del tipo $[Pb(HL)_2]$ y $[Pb(OAc)(HL)]$ (H_2L = ligando pirazolona) tienen una solubilidad similar en todos los casos, siendo todos solubles en metanol, etanol, acetona, DMSO y DMF e insolubles en agua. Para el resto de los compuestos preparados, excepto $[Pb(HBAPTSC)_2]$ que es también soluble en alcoholes, la solubilidad es baja en todos los disolventes ensayados excepto DMSO y DMF.

Tabla IV-15.- Solubilidad de los complejos de Pb(II) en diferentes disolventes

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
[Pb(OAc)(HA)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(HA)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(HB)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(HB)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(HX)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(HX)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(HP)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(HP)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(HE)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(HEE)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(HEE)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(HMAE)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(HMAE)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[Pb(OAc)(ISTSC)]	i	i	i	i	i	ps	i	i	i	i	i
[Pb(ISTSC)$_2$]	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
[Pb(PSTSC)$_2$]	i	i	i	i	i	ps	ps	i	i	i	i
[Pb(BuGTSC)$_2$]	ps	ps	ps	i	i	s	s	ps	i	i	i
[Pb(OAc)(EtGTSC)]	ps	ps	i	i	i	s	s	ps	i	i	i
[Pb(OAc)(MeGTSC)]	ps	ps	i	i	i	s	s	ps	i	i	i
[Pb(PAPTSC)]	ps	ps	ps	i	i	s	s	ps	i	i	i
[Pb(PAPTSC)(H$_2$PAPTSC)]	ps	ps	ps	ps	i	s	s	ps	i	i	i
[Pb(HBAPTSC)$_2$]	s	s	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i

*****s = soluble, ps = parcialmente soluble, i = insoluble

IV.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructura cristalina de [Pb(HEE)$_2$]$_2$·0,6MeOH·H$_2$O

La unidad asimétrica para [Pb(HEE)$_2$]$_2$·0,6MeOH·H$_2$O, junto con el esquema de numeración empleado, se muestran en la Figura IV-1. Los datos cristalográficos y de refinamiento y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en las Tablas IV-16 a IV-18.

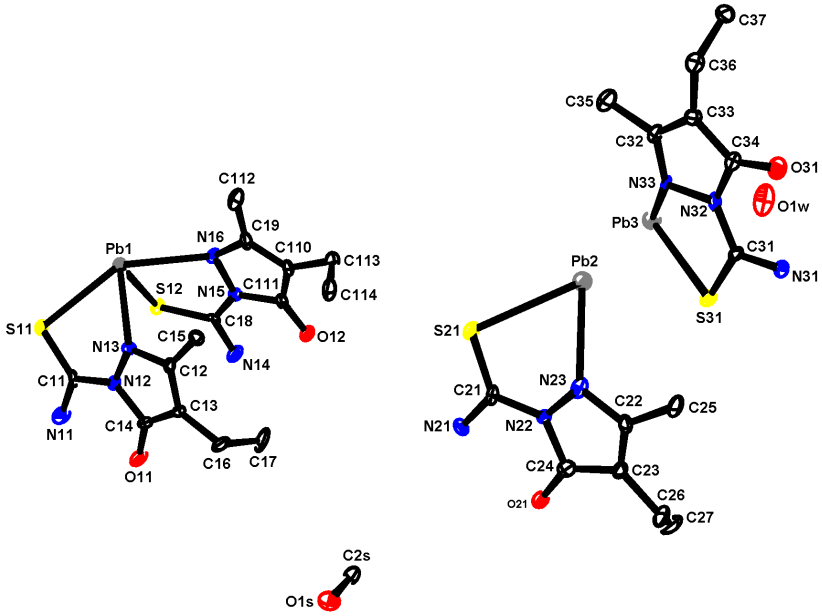


Figura IV-1.- *Unidad asimétrica en [Pb(HEE)$_2$]$_2$·0,6MeOH·H$_2$O*

Tabla IV-16.- Datos cristalográficos para [Pb(HEE)$_2$]$_2$·0,6MeOH·H$_2$O

Fórmula Empírica	$C_{28,6}H_{44,4}N_{12}O_{5,6}Pb_2S_4$	**Z**	8
Masa Molecular	1188,58	**D(cal) Mg/m^3**	2,040
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	8,961
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	4582
Sist. Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,24 x 0,11 x 0,04
Grupo Espacial	*C2/c*	**Intervalo de θ (º)**	2,59 – 27,41
a (Å)	27,9900(5)	**Intervalo h, k, l**	-36, 34; -5, 9; -48, 48
b (Å)	7,2980(2)	**No. Reflex. Medidas**	16846
c (Å)	37,8920(8)	**No. Reflex. únicas**	8406
α (º)	90	**R(int)**	0,1056
β (º)	90,2560(10)	**R**	0,0580
γ (º)	90	**Rw**	0,1036
V (Å^3)	7740,2(3)	**GOF**	1,084

Como muestra la figura, la unidad asimétrica incluye una molécula de complejo completa (la que contiene Pb1, molécula 1) y dos medias moléculas (las que contienen Pb2 y Pb3, moléculas 2 y 3), y además una molécula de agua y 0,6 moléculas de MeOH. Por tanto, en la red cristalina hay tres moléculas de complejo. Estas son ligeramente diferentes en cuanto a sus parámetros geométricos (distancias y ángulos de enlace) pero muy similares en cuanto a su coordinación. Así, en las tres moléculas el átomo de plomo establece sus enlaces más fuertes con dos átomos de S [d(Pb-S) = 2,838-2,922 Å] y dos átomos de N [d(Pb-N) = 2,555-2,691 Å] procedentes de dos ligandos pirazolona que se disponen en torno al metal originando un entorno que, si sólo se consideran estas interacciones fuertes, podría ser definido como bipiramidal trigonal muy distorsionado, con el par electrónico del plomo estereoquímicamente activo ocupando la quinta posición de coordinación.

Sin embargo, si se consideran las interacciones débiles que el metal establece con moléculas vecinas, en los tres casos la coordinación se amplia en la dirección del par solitario (ver Figuras IV-2 y IV-3), siendo probablemente éste el responsable de que en esa dirección se establezcan únicamente interacciones secundarias[1]. Por otra parte, la presencia de estas interacciones secundarias provoca que las interacciones primarias anteriormente comentadas se relajen y las distancias de esos enlaces superen de manera significativa la suma de radios covalentes[2].

Estas interacciones secundarias se establecen, en el caso de Pb1, con átomos de S y N de moléculas de Pb1 vecinas [Pb(1)-N(16)^{i}=3,003(8) Å; Pb(1)-S(11)^{ii}= 3,180(3) Å; Pb(1)-S(12)^{i}= 3,317(3) Å; la suma de los radios de van der Waals para Pb-N y Pb-S es 3,55 Å y 3,80 Å, respectivamente], dando lugar a una cadena que se extiende a lo largo del eje *b* e iones Pb(II) con número de coordinación 7. En el caso de la moléculas 2 y 3, estas se disponen alternativamente de manera que Pb2 establece interacciones secundarias con átomos dadores de la molécula 3 y Pb3 establece interacciones secundarias con átomos dadores de la molécula 2. Este empaquetamiento de moléculas 2 y 3 da también lugar a la formación de cadenas (ver Figura IV-3) que, al igual que en el caso anterior crecen paralelas al eje *b*, originando un número de coordinación para el Pb(II) igual a ocho.

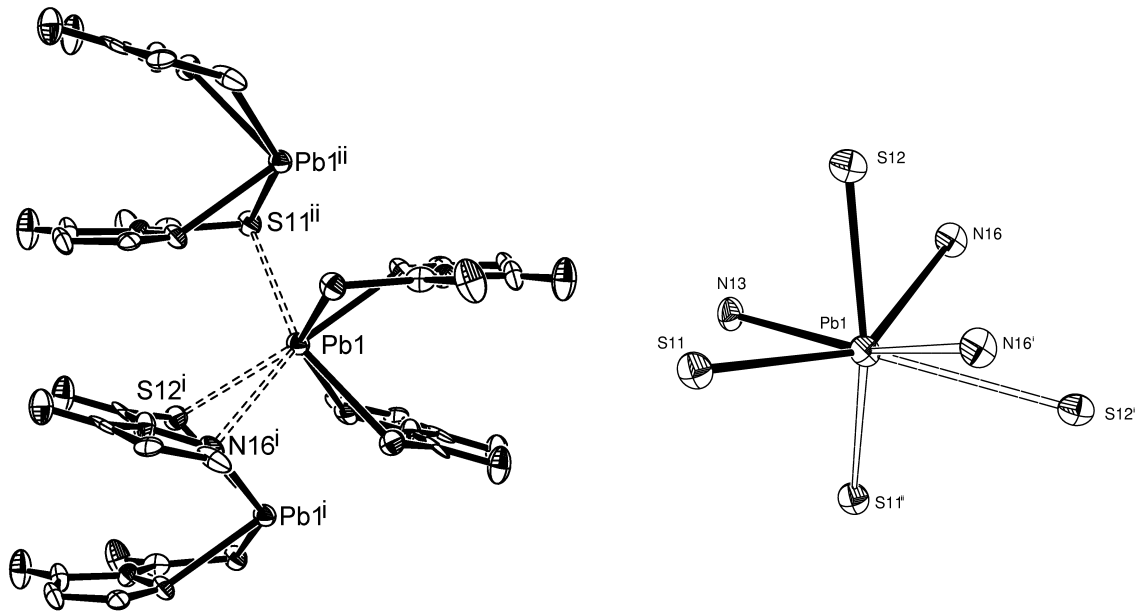


Figura IV-2.- *Interacciones secundarias en molécula 1 y entorno de coordinación de Pb1*

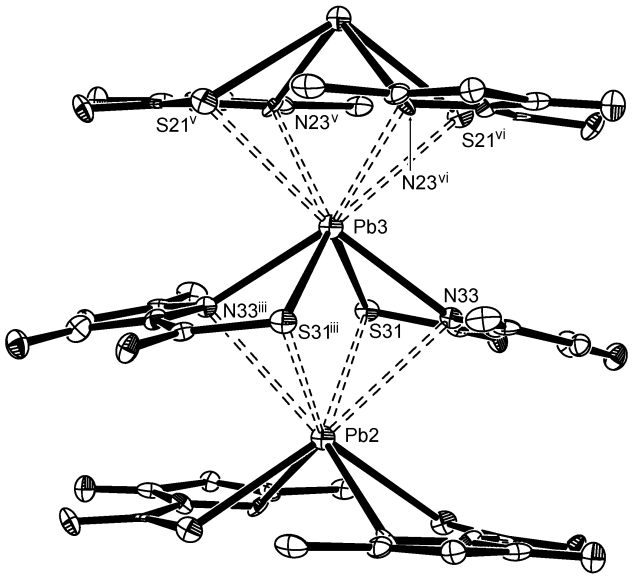


Figura IV-3.- *Interacciones secundarias para Pb2 y Pb3*

Tabla IV-17.- Distancias interatómicas (Å) de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

Molécula 1		Molécula 2		Molécula 3	
Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
Pb(1)-N(13)	2,555(8)	**Pb(2)-N(23)**	2,599(9)	**Pb(3)-N(33)^{iii}**	2,637(9)
Pb(1)-N(16)	2,691(9)	**Pb(2)-N(23)^{iii}**	2,599(9)	**Pb(3)-N(33)**	2,637(9)
Pb(1)-S(12)	2,838(3)	**Pb(2)-S(21)^{iii}**	2,905(3)	**Pb(3)-S(31)**	2,922(3)
Pb(1)-S(11)	2,920(3)	**Pb(2)-S(21)**	2,905(3)	**Pb(3)-S(31)^{iii}**	2,922(3)
Pb(1)-N(16)^{i}	3,003(8)	**Pb(2)-N(33)^{iii}**	3,092(9)	**Pb(3)-N(23)^{v}**	3,002(8)
Pb(1)-S(11)^{ii}	3,180(3)	**Pb(2)-N(33)**	3,092(9)	**Pb(3)-N(23)^{vi}**	3,002(8)
Pb(1)-S(12)^{i}	3,317(3)	**Pb(2)-S(31)^{iii}**	3,274(3)	**Pb(3)-S(21)^{vi}**	3,201(3)
Pb(1)-Pb(1)^{i}	3,6234(8)	**Pb(2)-S(31)**	3,274(3)	**Pb(3)-S(21)^{v}**	3,201(3)
S(11)-C(11)	1,718(11)	**Pb(2)-Pb(3)^{iv}**	3,6096(8)	**Pb(3)-Pb(2)^{vi}**	3,6096(8)
S(12)-C(18)	1,736(11)	**Pb(2)-Pb(3)**	3,6884(8)	**S(31)-C(31)**	1,723(11)
O(11)-C(14)	1,239(14)	**S(21)-C(21)**	1,708(11)	**O(31)-C(34)**	1,289(12)
O(12)-C(111)	1,264(11)	**O(21)-C(24)**	1,250(14)	**N(31)-C(31)**	1,320(12)
N(11)-C(11)	1,346(15)	**N(21)-C(21)**	1,309(14)	**N(32)-C(31)**	1,357(11)
N(12)-C(11)	1,366(13)	**N(22)-C(21)**	1,385(11)	**N(32)-N(33)**	1,402(10)
N(12)-N(13)	1,379(13)	**N(22)-N(23)**	1,406(13)	**N(32)-C(34)**	1,412(14)
N(12)-C(14)	1,441(13)	**N(22)-C(24)**	1,438(13)	**N(33)-C(32)**	1,337(13)
N(13)-C(12)	1,359(12)	**N(23)-C(22)**	1,390(12)		
N(14)-C(18)	1,305(13)				
N(15)-C(18)	1,344(15)				
N(15)-N(16)	1,416(12)				
N(15)-C(111)	1,444(12)				
N(16)-C(19)	1,336(15)				

$^{i:}$ -x+1/2,-y+1/2,-z+2; $^{ii:}$-x+1/2,-y-1/2,-z+2; $^{iii:}$-x+1,y,-z+1/2; $^{iv:}$x,y-1,z; $^{v:}$-x+1,y+1,-z+1/2; $^{vi:}$x,y+1,z

Tabla IV-18.- Ángulos de enlace (º) de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

Molécula 1		Molécula 2		Molécula 3	
N(13)-Pb(1)-N(16)	90,6(3)	**N(23)-Pb(2)-N(23)^{iii}**	109,9(4)	**N(33)^{iii}-Pb(3)-N(33)**	111,1(4)
N(13)-Pb(1)-S(12)	82,6(2)	**N(23)-Pb(2)-S(21)^{iii}**	78,0(2)	**N(33)^{iii}-Pb(3)-S(31)**	79,26(17)
N(16)-Pb(1)-S(12)	66,6(2)	**N(23)-Pb(2)-S(21)**	66,0(2)	**N(33)-Pb(3)-S(31)**	65,62(17)
N(13)-Pb(1)-S(11)	66,5(2)	**S(21)^{iii}-Pb(2)-S(21)**	115,31(12)	**S(31)-Pb(3)-S(31)^{iii}**	116,00(11)
N(16)-Pb(1)-S(11)	142,6(2)	**N(23)-Pb(2)-N(33)^{iii}**	92,0(2)	**N(33)^{iii}-Pb(3)-N(23)^{v}**	141,0(2)
S(12)-Pb(1)-S(11)	80,93(9)	**S(21)-Pb(2)-N(33)^{iii}**	82,90(17)	**N(33)-Pb(3)-N(23)^{v}**	91,2(3)
N(13)-Pb(1)-N(16)^{i}	148,9(3)	**N(23)-Pb(2)-N(33)**	141,3(2)	**S(31)-Pb(3)-N(23)^{v}**	139,74(19)
N(16)-Pb(1)-N(16)^{i}	101,2(2)	**S(21)-Pb(2)-N(33)**	152,14(15)	**N(23)^{v}-Pb(3)-N(23)^{vi}**	90,3(3)
S(12)-Pb(1)-N(16)^{i}	76,04(19)	**N(33)^{iii}-Pb(2)-N(33)**	89,4(3)	**N(33)^{iii}-Pb(3)-S(21)^{vi}**	80,03(18)
S(11)-Pb(1)-N(16)^{i}	87,78(19)	**N(23)-Pb(2)-S(31)^{iii}**	141,0(2)	**N(33)-Pb(3)-S(21)^{vi}**	154,04(17)
N(13)-Pb(1)-S(11)^{ii}	78,2(2)	**S(21)-Pb(2)-S(31)^{iii}**	85,83(7)	**S(31)-Pb(3)-S(21)^{vi}**	140,33(8)
N(16)-Pb(1)-S(11)^{ii}	99,1(2)	**N(33)-Pb(2)-S(31)^{iii}**	67,76(15)	**S(31)^{iii}-Pb(3)-S(21)^{vi}**	84,88(8)
S(12)-Pb(1)-S(11)^{ii}	155,99(7)	**N(23)-Pb(2)-S(31)**	88,51(19)	**N(23)^{v}-Pb(3)-S(21)^{vi}**	68,01(19)
S(11)-Pb(1)-S(11)^{ii}	104,11(8)	**S(21)-Pb(2)-S(31)**	140,54(8)	**N(23)^{vi}-Pb(3)-S(21)^{vi}**	57,92(16)
N(16)^{i}-Pb(1)-S(11)^{ii}	127,08(19)	**N(33)-Pb(2)-S(31)**	56,58(15)	**N(23)^{vi}-Pb(3)-S(21)^{v}**	68,0(2)
N(13)-Pb(1)-S(12)^{i}	153,3(2)	**S(31)^{iii}-Pb(2)-S(31)**	98,36(9)	**S(21)^{vi}-Pb(3)-S(21)^{v}**	100,11(11)
N(16)-Pb(1)-S(12)^{i}	72,8(2)				
S(12)-Pb(1)-S(12)^{i}	108,34(7)				
S(11)-Pb(1)-S(12)^{i}	138,10(7)				
N(16)^{i}-Pb(1)-S(12)^{i}	57,2(2)				
S(11)^{ii}-Pb(1)-S(12)^{i}	83,84(7)				

$^{i:}$ -x+1/2,-y+1/2,-z+2; $^{ii:}$-x+1/2,-y-1/2,-z+2; $^{iii:}$-x+1,y,-z+1/2; $^{iv:}$x,y-1,z; $^{v:}$-x+1,y+1,-z+1/2; $^{vi:}$x,y+1,z

Un complejo entramado de enlaces de hidrógeno, en el que participan también las moléculas de agua y metanol (ver Tabla IV-19), enlaza los dos tipos de cadenas antes mencionadas dando lugar a una red tridimensional (ver Figura IV-4).

Tabla IV-19.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
O(1W)-H(1W)···O(31)	0,85	1,98	2,829(11)	179,2
O(1S)-H(1S)···O(11)^{vii}	0,84	2,11	2,695(15)	125,9
O(1W)-H(2W)···O(1S)^{viii}	0,84	2,25	2,943(16)	140,0
N(11)-H(11A)···O(11)	0,88	1,93	2,629(11)	135,3
N(11)-H(11B)···O(31)^{ix}	0,88	2,01	2,734(13)	138,4
N(14)-H(14A)···O(12)	0,88	1,98	2,657(12)	133,0
N(14)-H(14B)···O(1S)^{x}	0,88	2,10	2,867(17)	145,1
N(21)-H(21A)···O(21)	0,88	1,91	2,621(10)	136,6
N(21)-H(21B)···O(1W)^{iii}	0,88	2,03	2,838(11)	152,3
N(31)-H(31A)···O(31)	0,88	1,98	2,675(11)	134,4
N(31)-H(31B)···O(12)^{xi}	0,88	1,99	2,824(9)	157,5

$^{iii:}$ -x+1,y,-z+1/2; $^{vii:}$ -x,-y,-z+1; $^{viii:}$ x+1/2,y-1/2,z; $^{ix:}$ x-1/2,y-1/2,z+1; $^{x:}$ x,y,z+1; $^{xi:}$ -x+1/2,-y+1/2,-z+1

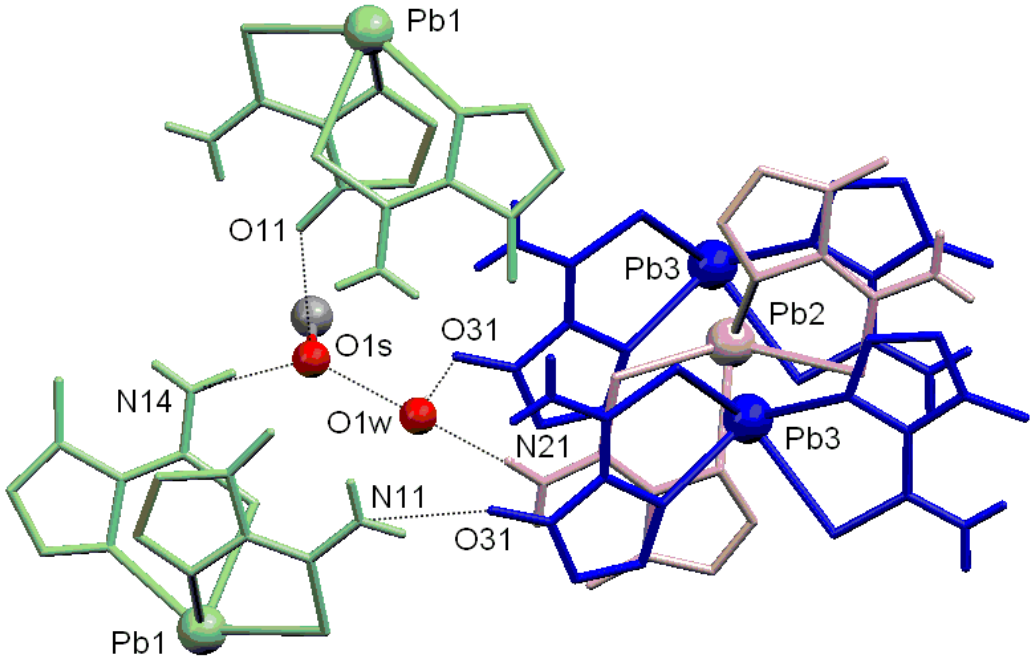


Figura IV-4.- *Enlaces de hidrógeno intermoleculares en $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$ (los grupos metilo y etilo se han omitido para mayor claridad)*

Por lo que respecta al ligando, su desprotonación y coordinación al metal provoca, como es habitual[3-5], una evolución significativa hacia la forma tiol.

Estructura cristalina de [Pb(HMAE)$_2$]

La estructura molecular de [Pb(HMAE)$_2$], junto con el esquema de numeración empleado, se muestran en la Figura IV-5. Los datos cristalográficos y de refinamiento y las distancias y ángulos de enlace más significativas se recogen en las Tablas IV-20 y IV-21.

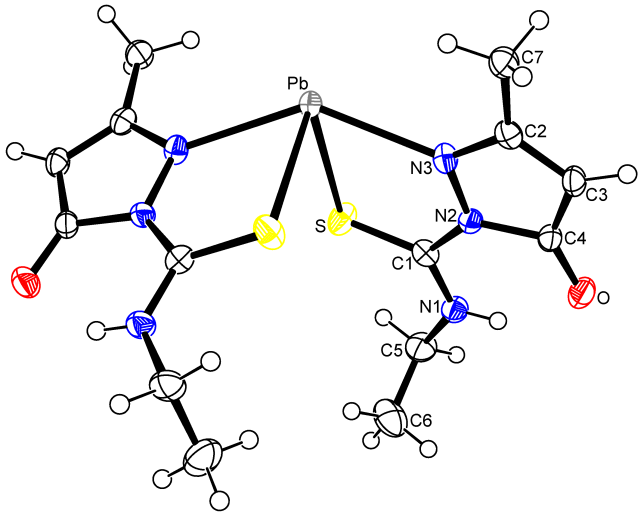


Figura IV-5.- *Estructura molecular de [Pb(HMAE)$_2$]*

Tabla IV-20.- Datos cristalográficos para [Pb(HMAE)$_2$]

Fórmula Empírica	$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pb$	**Z**	8
Masa Molecular	575,67	**D(cal) Mg/m^3**	2,046
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	9,274
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	2208
Sistema Cristalino	Tetragonal	**Dimensiones (mm)**	0,08 x 0,08 x 0,06
Grupo Espacial	$I4_1/a$	**Intervalo de θ (º)**	3,04 - 27,47
a (Å)	14,5213(3)	**Intervalo h, k, l**	-18, 17; -18,18; -22, 22
b (Å)	14,5213(3)	**No. Reflex. medidas**	10697
c (Å)	17,7219(5)	**No. Reflex. únicas**	2135
α (º)	90	**R(int)**	0,0399
β (º)	90	**R**	0,0259
γ (º)	90	**Rw**	0,0579
V (Å^3)	3736,99(15)	**GOF**	1,083

Tabla IV-21.- Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (º) en $[Pb(HMAE)_2]$

Distancias			
Pb-N(3)	2,532(3)	**N(2)-N(3)**	1,387(5)
Pb-O^{ii}	2,727(3)	**N(2)-C(1)**	1,388(5)
Pb-S	2,8142(11)	**N(2)-C(4)**	1,436(5)
S-C(1)	1,691(4)	**N(3)-C(2)**	1,340(5)
O-C(4)	1,261(5)	**C(2)-C(3)**	1,388(6)
N(1)-C(1)	1,320(5)	**C(3)-C(4)**	1,387(6)
Ángulos			
N(3)^{i}-Pb-N(3)	140,14(16)	**O^{ii}-Pb-O^{iii}**	126,73(13)
N(3)-Pb-O^{ii}	96,28(10)	**O^{ii}-Pb-S**	75,52(7)
N(3)-Pb-O^{iii}	101,32(10)	**O^{iii}-Pb-S**	157,26(7)
N(3)^{i}-Pb-S	81,96(8)	**S^{i}-Pb-S**	82,87(5)
N(3)-Pb-S	68,21(8)		

^{i}-x+1,-y+1/2,z; ^{ii}y+1/4,-x+1/4,z+1/4; ^{iii}-y+3/4,x+1/4,z+1/4

En $[Pb(HMAE)_2]$ la coordinación del átomo metálico es similar, en lo que a las interacciones fuertes se refiere, a la descrita en el caso anterior, con el Pb(II) enlazado a dos ligandos pirazolona mediante sus átomos de S [Pb-S = 2,8142(11) Å] y N(3) [Pb-N(3) = 2,532(3) Å], y con estos cuatro enlaces distribuidos muy asimétricamente (en el mismo lado de la molécula) en torno al metal. Adicionales a esos cuatro enlaces fuertes hay, en este caso, dos interacciones más débiles con átomos de O de dos moléculas vecinas [Pb···O^{ii} = 2,727(3) Å, O^{ii}-Pb- O^{iii} = 126,7º] (ver Tabla IV-21, Figura IV-6), situadas en la otra mitad de la molécula. Esta coordinación 4+2 para el átomo metálico es coherente con la presencia, en la dirección de las interacciones débiles, del par electrónico solitario esteroquímicamente activo.

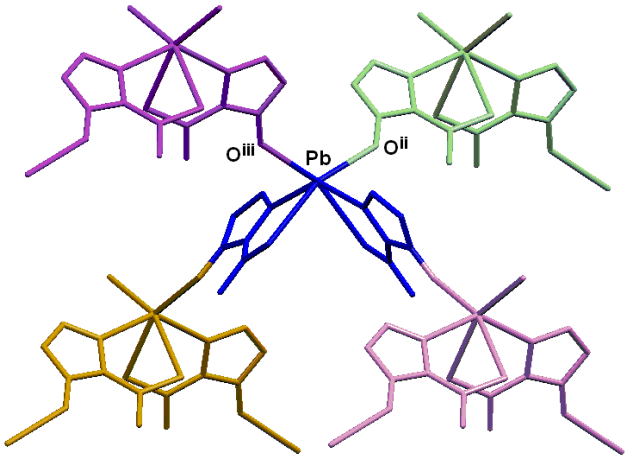


Figura IV-6.- *Interacciones Pb···O intermoleculares (grupos metilo y etilo omitidos para mayor claridad) en $[Pb(HMAE)_2]$*

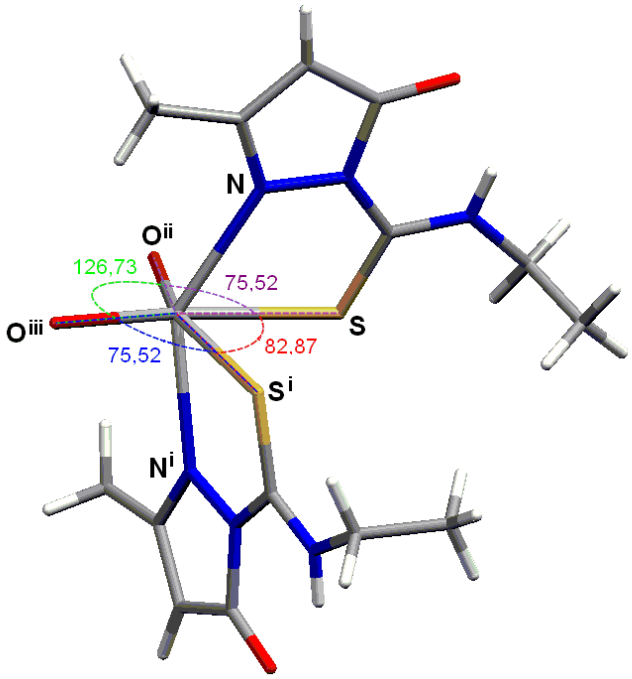


Figura IV-7.- *Ángulos de enlace en torno al metal en [Pb(HMAE)$_2$].*

Las interacciones secundarias Pb···O entre moléculas vecinas dan lugar a una red tridimensional (ver Figura IV-8).

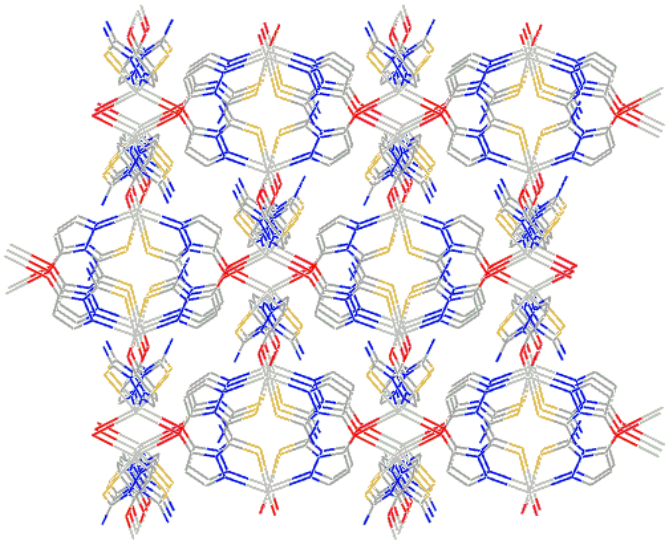


Figura IV-8.- *Red tridimensional en [Pb(HMAE)$_2$] (vista paralela al eje x).*

La sustitución parcial del grupo N(1)H$_2$ y la ausencia de moléculas de disolvente en la red cristalina disminuye considerablemente las posibilidades de enlace de hidrógeno respecto del compuesto anterior. Tanto es así que en este caso se

establece únicamente un enlace de hidrógeno intramolecular N(1)-H···O [2,615(4) Å, 139,8 º] y no hay enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Al igual que en el compuesto anterior, la desprotonación del ligando pirazolona y su coordinación al átomo metálico provoca su evolución hacia la forma tiol.

Estructura cristalina [Pb(Tz)]$_n$

La unidad asimétrica de [Pb(Tz)]$_n$, junto con el esquema de numeración empleado, se muestran en la Figura IV-9. Los datos cristalográficos y de refinamiento y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las Tablas IV-22 a IV-24.

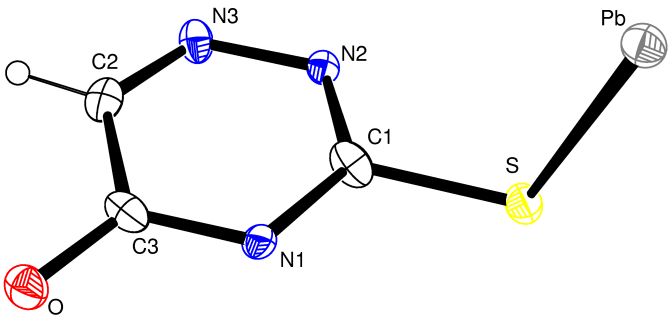


Figura IV-9.- *Unidad asimétrica en [Pb(Tz)]$_n$*

Tabla IV-22.- Datos cristalográficos para [Pb(Tz)]$_n$

Fórmula Empírica	C_3HN_3OPbS	**Z**	4
Masa Molecular	334,32	**D(cal) Mg/m^3**	4,170
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	31,971
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	584
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,10 x 0,04 x 0,03
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	3,38 – 26,03
a (Å)	7,3370(6)	**Intervalo h, k, l**	-9, 9; -10, 10; -10, 10
b (Å)	8,2929(5)	**No. Reflex. medidas**	3661
c (Å)	8,7631(7)	**No. Reflex. únicas**	1038
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0728
β (º)	92,997(4)	**R**	0,0346
γ (º)	90	**R_w**	0,0750
V (Å^3)	532,46(7)	**GOF**	1,034

Tabla IV-23.- Distancias interatómicas (Å) de $[Pb(Tz)]_n$

Distancia	Enlace	Distancia	Enlace
Pb-N(2)^{i}	2,555(8)	C(1)-N(2)	1,354(13)
Pb-N(1)^{ii}	2,654(8)	C(1)-N(1)	1,356(12)
Pb-O^{iii}	2,672(7)	S-C(1)	1,743(12)
Pb-O^{iv}	2,878(8)	O-C(3)	1,266(13)
Pb-S	2,939(3)	C(2)-N(3)	1,291(13)
Pb-S^{i}	2,982(3)	C(2)-C(3)	1,452(14)
Pb-N(3)^{v}	3,042(8)	C(3)-N(1)	1,337(15)
Pb-S^{ii}	3,200(3)	N(2)-N(3)	1,366(12)

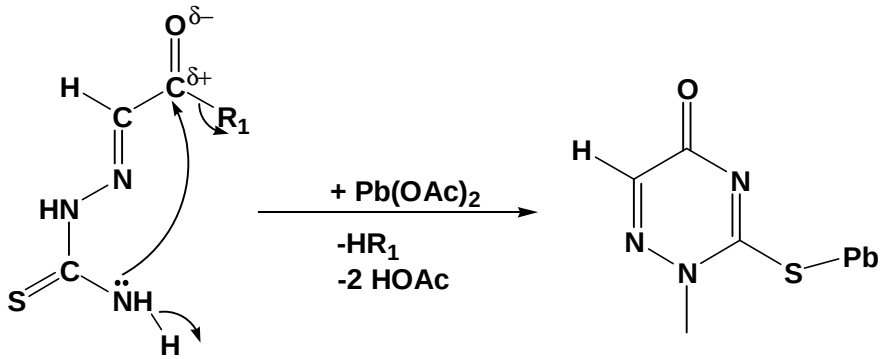
^{i}-x+1/2,y+1/2,-z-1/2; ^{ii}-x+1,-y+1,-z; ^{iii}x-1/2,-y+1/2,z-1/2; ^{iv}-x+1/2,1/2+y, -z+1/2; ^{v}x,1+y,z

Tabla IV-24.- Ángulos de enlace (º) de $[Pb(Tz)]_n$

	Ángulo		Ángulo
N(2)^{i}-Pb-N(1)^{ii}	90,1(3)	S-Pb-S^{i}	130,29(4)
N(2)^{i}-Pb-O^{iii}	79,6(2)	N(2)^{i}-Pb-N(3)^{v}	114,9(3)
N(1)^{ii}-Pb-O^{iii}	164,8(3)	N(1)^{ii}-Pb-N(3)^{v}	66,6(3)
N(2)^{i}-Pb-O^{iv}	146,8(2)	O^{iii}-Pb-N(3)^{v}	127,9(2)
N(1)^{ii}-Pb-O^{iv}	123,0(2)	O^{iv}-Pb-N(3)^{v}	81,1(2)
O^{iii}-Pb-O^{iv}	68,2(3)	S-Pb-N(3)^{v}	147,73(19)
N(2)^{i}-Pb-S	74,61(19)	S^{i}-Pb-N(3)^{v}	66,72(18)
N(1)^{ii}-Pb-S	83,18(18)	N(2)^{i}-Pb-S^{ii}	135,43(19)
O^{iii}-Pb-S	83,30(18)	N(1)^{ii}-Pb-S^{ii}	53,41(18)
O^{iv}-Pb-S	107,98(16)	O^{iii}-Pb-S^{ii}	129,08(17)
N(2)^{i}-Pb-S^{i}	55,69(19)	O^{iv}-Pb-S^{ii}	74,73(16)
N(1)^{ii}-Pb-S^{i}	95,49(18)	S-Pb-S^{ii}	76,19(8)
O^{iii}-Pb-S^{i}	87,98(17)	S^{i}-Pb-S^{ii}	139,80(4)
O^{iv}-Pb-S^{i}	113,71(16)	N(3)^{v}-Pb-S^{ii}	76,68(18)

^{i}-x+1/2,y+1/2,-z-1/2; ^{ii}-x+1,-y+1,-z; ^{iii}x-1/2,-y+1/2,z-1/2; ^{iv}-x+1/2,1/2+y, -z+1/2; ^{v}x,1+y,z

Como muestra la Figura IV-9, la unidad asimétrica incluye una molécula de ligando triazina, doblemente desprotonado, por cada átomo metálico. Un posible mecanismo para la evolución del ligando HBuGTSC a ligando triazina (H_2Tz) se muestra en el esquema siguiente:



El análisis de las distancias de enlace metal-ligando recogidas en la Tabla IV-23 permite agrupar estas en al menos dos categorías, interacciones fuertes ó medias e interacciones débiles. Las interacciones más fuertes son las establecidas con los átomos de S y $N(2)^i$ de sendas moléculas de ligando y dan lugar a una cadena que se extiende a lo largo del eje *b* (ver Figura IV-10).

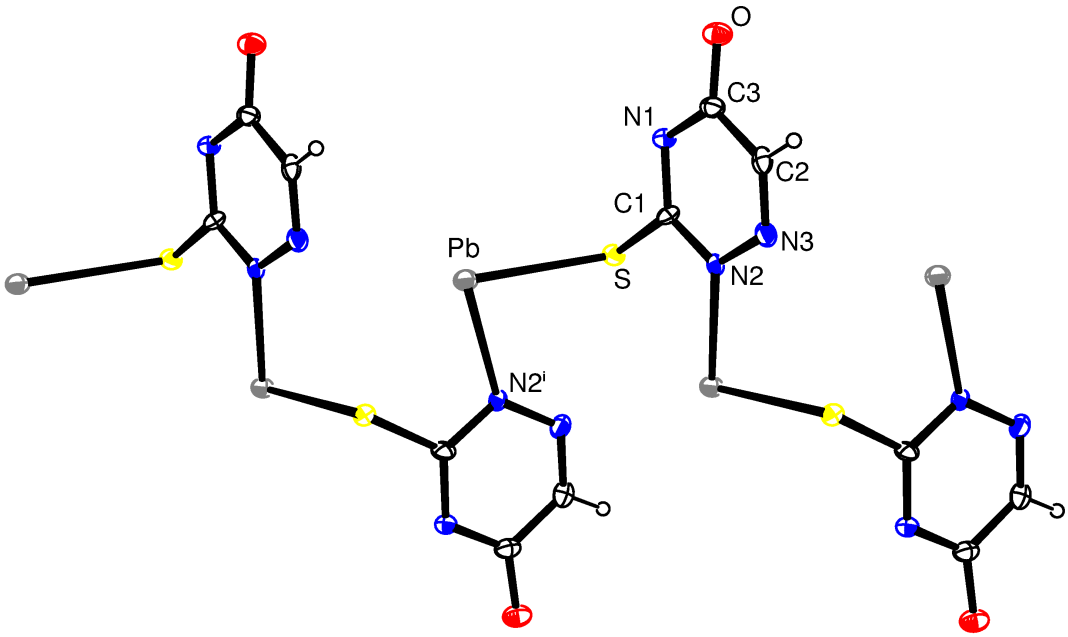


Figura IV-10.- *Cadena paralela al eje b en* $[Pb(Tz)]_n$.

Además de las interacciones fuertes ya mencionadas, el metal establece tres interacciones que pueden considerarse de fuerza media con los átomos S^i, $N1^{ii}$ y O^{iii} (ver operaciones de simetría y distancias de enlace en Tabla IV-23). Teniendo en cuenta estas cinco interacciones el entorno de coordinación del metal puede definirse como octaédrico muy distorsionado con la cuarta posición ecuatorial ocupada por el par electrónico solitario estereoquímicamente activo (ver Figura IV-11), siendo probablemente este par el responsable de que los ángulos $N(1)^{ii}$-Pb-O^{iii} (164º) y S-Pb-S^i (130º) difieran notablemente del valor ideal (180º) y de que la interacción más fuerte metal-ligado sea la que establece con el átomo $N2^i$, átomo situado en posición opuesta (*trans)* al par solitario[6-8].

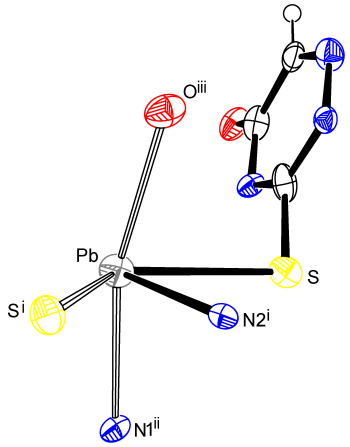


Figura IV-11.- *Entorno de coordinación del metal en* $[Pb(Tz)]_n$ *(teniendo en cuenta las cinco interacciones más fuertes).*

Por otra parte, la presencia del supuesto par solitario estereoquímicamente activo es también responsable de que las interacciones más débiles metal-ligando (las establecidas con los átomos $N(3)^v$, O^{iv} y S^{ii}) se localicen en la dirección de dicho par, dando lugar finalmente a un entorno de coordinación con todas las interacciones fuertes en una misma dirección[9] (la opuesta al par, ver Figura IV-12).

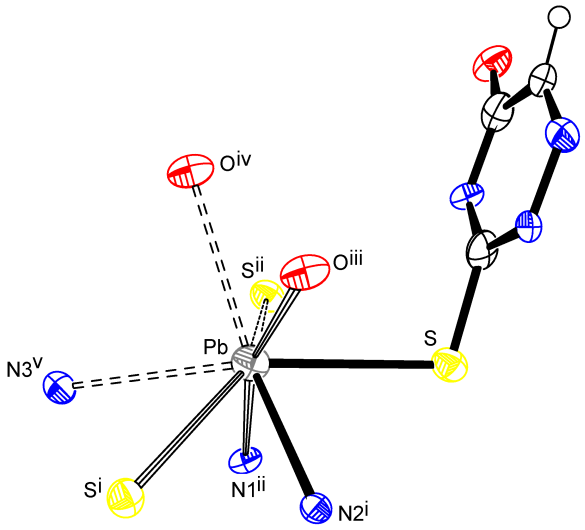


Figura IV-12.- *Entorno de coordinación del metal en* $[Pb(Tz)]_n$ *(teniendo en cuenta todas las interacciones metal-ligando).*

Cada átomo metálico interacciona con seis moléculas de ligando diferentes y alcanza, teniendo en cuenta interacciones primarias y secundarias, un número de coordinación igual ocho, con un entorno de coordinación muy asimétrico y difícil de definir geométricamente (probablemente un antiprisma cuadrado altamente distorsionado).

Por lo que respecta al ligando triazina, si bien la estructura de la forma libre no se conoce, si se dispone de la del ligando análogo metilado en C(2)[10]; y cuando se comparan los parámetros estructurales del ligando en el complejo con los del análogo libre se pone de manifiesto que la bidesprotonación y coordinación al metal provoca una importante evolución hacia la forma enol-tiol (C-O 1,219(5) Å y C-S 1,658(4) Å en el derivado metilado libre[10] y 1,266(13) Å y 1,743(12) Å, respectivamente, en el complejo).

El ligando triazina, que pone en juego todos sus átomos dadores (3 nitrógenos, 1 azufre y 1 oxígeno), actúa de puente entre seis átomos de Pb(II) (ver Figura IV-13).

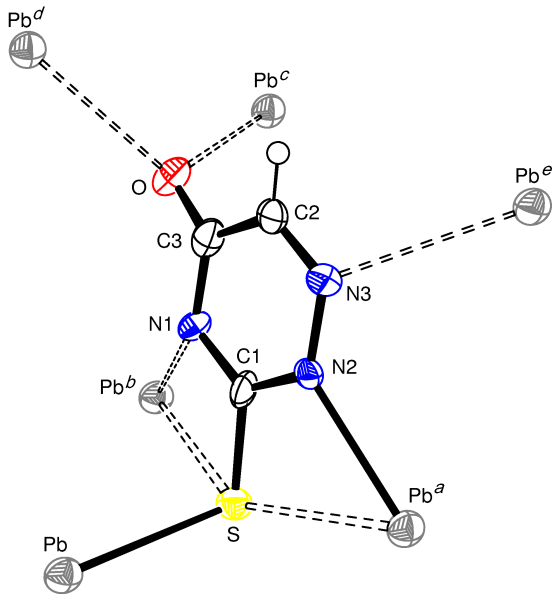


Figura IV-13.- *Denticidad del ligando triazina en [Pb(Tz)]$_n$*

(^{a}-x+1/2,y-1/2,-z-1/2, ^{b}1-x, 1-y, -z, ^{c}x+1/2,-y+1/2,z+1/2, ^{d}-x+1/2,y-1/2,-z+1/2, ^{e}x, y-1, z).

Este complicado entramado de interacciones metal-ligando, más o menos fuertes, da lugar a la red tridimensional que se muestra en la Figura IV-14. En esta red 3D, en la que no se establecen uniones por enlace hidrógeno, existen interacciones "*π-stacking*" entre pares de anillos paralelos de triazina cuyos centroides se sitúan a una distancia de ~3,2 Å (Figura IV-15).

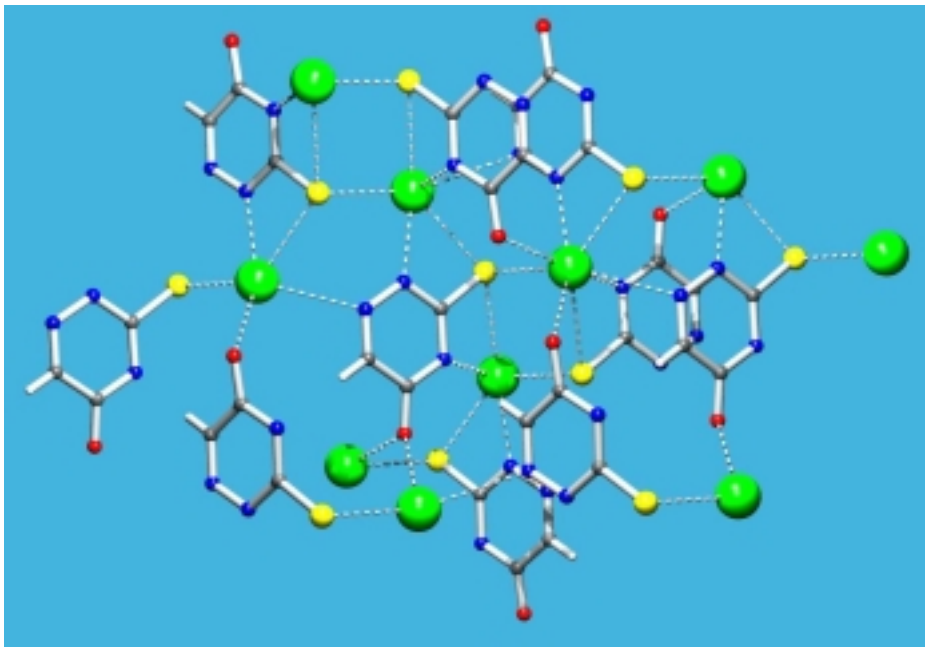


Figura IV-14.- *Red tridimensional en* $[Pb(Tz)]_n$

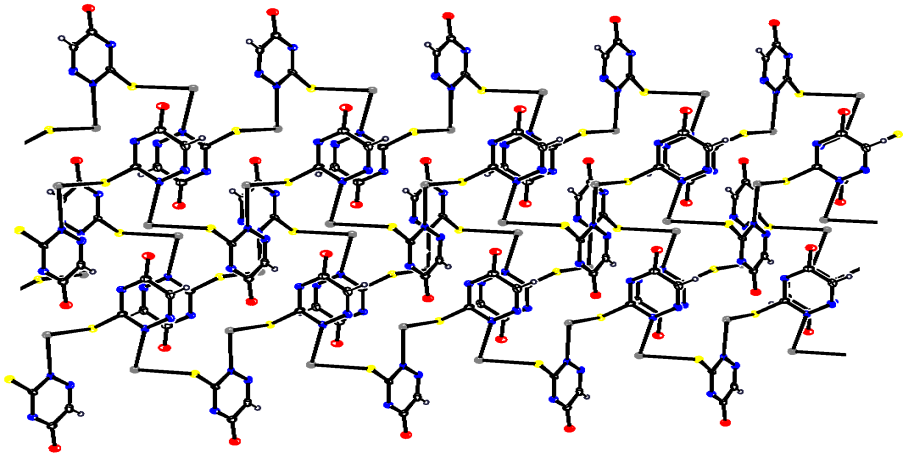


Figura IV-15 .- *Interacciones "π-π stacking" entre anillos de triazina paralelos pertenecientes a cadenas adyacentes de* $[Pb(Tz)]_n$

IV.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

Los espectros ESI de los complejos de Pb(II) con los ligandos tiosemicarbazona, pirazolona y tiosemicarbazida, así como su asignación se recogen en el Apéndice IV (CD-ROM). La identificación de los fragmentos más significativos se muestra en la Tabla IV-25.

Para los compuestos de fórmula general $[Pb(HL)_2]$ (donde HL es el ligando pirazolona desprotonado), en la mayoría de los casos y con diferentes fragmentadores se forma la especie que resulta de la pérdida de uno de los ligandos pirazolona y el grupo carbotiamida $\{C(S)NH_2\}$ del otro, tal y como ocurre en el complejo $[Pb(HA)_2]$ (donde H_2A es el ligando obtenido tras la ciclación de HMATSC) para el que se observa el ion $[M-\{(HA)+(C(S)NH_2)\}]^+$ con los cuatro fragmentadores ensayados, siendo además el pico base. Para el resto de los compuestos con esta misma fórmula, además de esta especie (que no se observa con todos los fragmentadores) se aprecia también la pérdida de los diferentes R y sólo en el caso de $[Pb(HP)_2]$ se detecta el ion molecular.

Para los compuestos de pirazolonas con fórmula general [Pb(OAc)(HL)] se observan en todos los casos, la especie que se origina cuando se pierde un grupo acetato (lo que sugiere una alta labilidad para este ligando bajo las condiciones de la técnica) junto con, en muchos casos, la especie que se forma cuando, además, se pierde el grupo carbotiamida. El resto de los fragmentos suponen la pérdida de los diferentes grupos R y la presencia de iones Na contaminando la fuente ESI, que permiten identificar, en algunos casos, los iones [M+Na] o $[H_2L+Na]$.

Por último, en los complejos de fórmula general $[Pb(TSC)_2]$ (donde TSC es el ligando tiosemicarbazona monodesprotonada) se observa el ion molecular protonado y la especie [M-(TSC)], con abundancias que dependen del tipo de fragmentador utilizado. El resto de los iones son el resultado de la pérdida del grupo carbotiamida o de los diferentes grupos R. Sin embargo, cuando uno de los ligandos tiosemicarbazona se sustituye por un ligando acetato, como ocurría en los compuestos [Pb(OAc)(HL)], no se detecta el ion molecular en ningún caso y el fragmento de

mayor masa corresponde con la especie [M-(OAc)], cuya abundancia aumenta a medida que se pasa del fragmentador de 20 al de 100V. Se detectan también, en algunos casos, las especies que se obtienen tras la pérdida adicional del grupo carbotioamida.

De los complejos de Pb(II) y tiosemicarbazidas únicamente se han podido obtener buenos espectros en el caso de los complejos [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] y [Pb(HBAPTSC)$_2$]. Sólo en el primero con la mayor parte de los fragmentadores se detecta, con una abundancia importante, el ion molecular protonado, que en algún caso es también el pico base. En los espectros de ambos compuestos se detecta la especie originada tras la pérdida de un ligando tiosemicarbazida, siendo esta especie el pico base, en ambos casos, cuando se emplean los fragmentadores de 60 y 100V.

Tabla IV-25.- Espectros de masas ESI de los complejos de Pb(II).

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[Pb(HA)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	43
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	35
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	45
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	45
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
[Pb(OAc)(HA)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	45
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	43
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	43
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100

	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	50
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100
[$Pb(HB)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(HB)]	425	23
	[M-{(HB)+Ph+NH_3}]	331	27
		179	100
	[HB-{(C(S)NH_2)+H}]	157	63
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	645	5
	[M+H-(HB)]	426	86
	[M-{(HB)+Ph+NH_3}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(HB)]	426	100
	[M-{(HB)+Ph+NH_3}]	331	43
	[M-{(HB)+(C(S)NH_2)+Ph+H}]	287	35
	Fragmentador de 100 V		
	[M+-(HB)]	426	25
	[M+H-{(HB)+(C(S)NH_2)}]	367	100
[Pb(OAc)(HB)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(OAc)+Ph+NH_3}]	331	17
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	426	33
	[M-{(OAc)+Ph+NH_3}]	331	70
		221	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{OAc+NH_2}]	426	100
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OAc)}]	367	17
	[M-{(OAc)+Ph+NH_3}]	331	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	425	10
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OAc)}]	367	100
[$Pb(HX)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(HX)+H}]	392	25
	[H_2X+Na-(CH_3O)]	179	100
	[H_2X+H-(CH_3O)]	157	54
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(C(S)NH_2)+(CH_3OCH_2)+2H}]	472	23
	[M+H-(HX)]	394	100
	[M-{(HX)+(CH_3OCH_2)+NH_2+H}]	331	18
	[H_2X+Na-(CH_3O)]	179	25
	[H_2X+H-(CH_3O)]	157	15
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(HX)]	394	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(HX)]	394	15
	[M-{(HX)+(C(S)NH_2)+(CH_3O)}]	303	100

[Pb(OAc)(HX)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	394	10
	[M-{(OAc)+(CH_3OCH_2)+NH_2+H}]	331	8
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	394	100
	[M-{(OAc)+(CH_3OCH_2)+NH_2+H}]	331	54
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	394	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-{(OAc)+($C(S)NH_2$)}]	335	30
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)+(CH_3O)}]	303	43
[Pb(HP)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M]	548	5
	[M-{(HP)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	14
		179	100
	[H_2P+H-(CH_3)]	157	33
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HP)]	378	78
	[M-{(HP)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	548	75
	[M-(CH_3+H)]	532	76
	[M-($NCNC(S)NH_2$)]	448	63
	[M-(HP)]	378	100
	[M-{(HP)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	77
	[M-{(HP)+($C(S)NH_2$)+(CH_3CH_2)+H}]	287	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-{(HP)+($C(S)NH_2$)}]	319	100
[Pb(OAc)(HP)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(CH_3CH_2)]	409	25
	[M-{(OAc)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	[H_2P+Na-(CH_3)]	179	54
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	378	40
	[M-{(OAc)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	378	98
	[M-{(OAc)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)}]	287	45
	Fragmentador de 100 V		
	[M-($C(S)NH_2$)]	376	7
	[M+H-{(OAc)+($C(S)NH_2$}]	319	100

[Pb(OAc)(HE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[H_2E+Na-(CH_3)]	179	100
	[H_2E+H-(CH_3)]	157	37
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(OAc)+2(CH_3)+NH_2}]	331	100
	[Pb+N]	221	83
	[H_2E+H-(CH_3)]	157	15
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-($C(S)NH_2$)]	378	100
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)+2(CH_3)}]	287	18
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-($C(S)NH_2$)]	378	12
	[M+H-{(OAc)+($C(S)NH_2$)}]	319	100
[$Pb(HEE)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[H_2EE+Na-(CH_2CH_3)]	179	100
	[H_2EE+H-(CH_2CH_3)]	157	27
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HEE)]	392	75
	[M+H-{(HEE)+($C(S)NH_2$)}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HEE)]	392	75
	[M+H-{(HEE)+($C(S)NH_2$)}]	331	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HEE)]	392	7
	[M+2H-{(HEE)+($C(S)NH_2$)}]	333	100
[Pb(OAc)(HEE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	392	20
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)}]	331	25
	[H_2EE+Na-(CH_2CH_3)]	179	100
	[H_2EE+H-(CH_2CH_3)]	157	35
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	392	35
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	392	100
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)+H}]	331	65
	[M-{(OAc)+($C(S)NH_2$)+(CH_3)+(CH_2CH_3)}]	287	35
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-{(OAc)+($C(S)NH_2$)}]	333	100
[Pb(OAc)(HMAE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	392	47
		221	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	392	100
	[M-{(OAc)+($NHCH_2CH_3$)+H+CH_3}]	331	40
		221	65

	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	392	100
	[M-{(OAc)+($NHCH_2CH_3$)+H+CH_3}]	331	45
	[M-{(OAc)+($C(S)NHCH_2CH_3$)}]	305	30
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	392	10
	[M-{(OAc)+($C(S)NHCH_2CH_3$)}]	305	100
	[H_2MAE+Na]	208	15
[Pb(HMAE)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{($C(S)NHCH_2CH_3$)+2(CH_3)+H}]	456	30
	[M-{(HMAE)+(CH_2CH_3NH)+(CH_3)+H}]	331	38
	[H_2MAE+Na-(CH_2CH_3)]	179	100
	[H_2MAE+H-(CH_2CH_3)]	157	65
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(HMAE)+(CH_2CH_3NH)+(CH_3)+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-{(HMAE)+(CH_3)}]	378	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(HMAE)+($NHCH_2CH_3$)+(CH_3)+CH}]	319	100
[Pb(ISTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	767	10
	[M-(ISTSC)]	487	5
	[M+H-{(HISTSC)+($C(S)NH_2$)}]	429	14
	[HISTSC+Na]	303	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	767	13
	[M-(ISTSC)]	487	15
	[M+H-{(HISTSC)+($C(S)NH_2$)}]	429	13
	[HISTSC+Na]	303	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	767	25
	[M-(ISTSC)]	487	35
	[M+H-{(HISTSC)+($C(S)NH_2$)}]	429	22
	[HISTSC+Na]	303	100
	Fragmentador de 100 V	789	30
	[M+Na]	767	5
	[M+H]	487	100
	[M-(ISTSC)]	364	20
	[M-{(HISTSC)+(OCH_3Ph)+(CH_3)}]	303	85
	[HISTSC+Na]		
[Pb(OAc)(ISTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	487	25
	[HISTSC+Na]	303	45
		179	100

	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	487	85
	[HISTSC+Na]	303	100
	[HISTSC-$(C(S)NH_2)$]	220	43
	[ISTSC-$(NH\text{-}Ph\text{-}OCH_3)$]	158	23
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	487	100
	[HISTSC+Na]	303	75
	[HISTSC-$(NH\text{-}Ph\text{-}OCH_3)$]	158	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	487	100
	[HISTSC+Na]	303	58
[$Pb(PSTSC)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	767	100
	[M-(PSTSC)]	487	67
	[HPSTSC+Na]	303	47
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	767	100
	[M-{2$(C(S)NH_2)$+$(NPhOCH_3)$}]	525	53
	[M-(PSTSC)]	487	65
	[M+H-{(HPSTSC)+$(C(S)NH_2)$}]	429	18
	[HPSTSC+Na]	303	17
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	767	100
	[M+H-{2$(C(S)NH_2)$+$(NPhOCH_3)$}]	525	73
	[M-(PSTSC)]	487	85
	[M+H-{(HPSTSC)+$(C(S)NH_2)$}]	429	15
	[M-{(PSTSC)+(OCH_3Ph)+(CH_3)}]	364	20
	[HPSTSC+Na]	303	17
	Fragmentador de 100 V	767	8
	[M+H]	525	38
	[M+H-{2$(C(S)NH_2)$+$(NPhOCH_3)$}]	487	100
	[M-(PSTSC)]	364	23
	[M-{(PSTSC)+(OCH_3Ph)+(CH_3)}]		
[Pb(OAc)(MeGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
		382	100
	[M-(OAc)]	368	58
	[M-{(OAc)+$(C(S)NH_2)$+H}]	307	35
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	368	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	368	100
	[M-{(OAc)+$(C(S)NH_2)$}]	308	30
[$Pb(BuGTSC)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	613	10
	[M-(BuGTSC)]	409	33
		221	100

	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(BuGTSC)]	410	54
		331	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(BuGTSC)]	410	37
	[M+H-{(BuGTSC)+(C_4H_9)}]	354	100
[Pb(PAPTSC) (H_2PAPTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	777	39
	[M+H-(PAPTSC)]	492	15
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	777	100
	[M+H-(PAPTSC)]	492	32
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	777	77
	[M+H-(PAPTSC)]	492	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(PAPTSC)]	492	100
[Pb(HBAPTSC)$_2$]	*Fragmentador de 40 V*		
	[M-(HBAPTSC)]	506	18
		101	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HBAPTSC)]	506	100
	[M-{(HBAPTSC)+(NC(O)Ph)}]	416	13
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HBAPTSC)]	506	100
	[M-{(HBAPTSC)+(NC(O)Ph)}]	416	43

IV.2.5.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

Los espectros IR de los complejos de Pb(II) con ligandos pirazolona y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas se recogen en el Apéndice IV (CD-ROM) y su asignación se muestra en las Tablas IV-26 y IV-27.

Los espectros IR de estos compuestos con pirazolonas son muy diferentes de los obtenidos para los ligandos tiosemicarbazona de partida y similares a los obtenidos para los ligandos secundarios derivados. Esto es coherente con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, que ponen de manifiesto la evolución de los ligandos perdiendo el resto HR_3 para dar lugar a la formación de la

correspondiente 5-pirazolona como ocurría en el caso de algunas reacciones con Zn(II) y Cd(II)[3-5].

Tabla IV-26.- Bandas IR más significativas en los complejos de Pb(II) con ligandos pirazolona.

	ν(N-H)	**ν(C=O)**	**ν(C-N)**	**ν(C=S)**	**ν(anillo)**
[$Pb(HA)_2$]	3425 *m* 3273 *d* 3219 *d* 3050 *d*	1636 *f*	1363 *f*	1006 *m* 769 *m*	1597 *f*
[Pb(OAc)(HA)][a]	3420 *m* 3344 *m* 3224 *d* 3126 *f*	1613 *f*	1379 *f*	1012 *m* 796 *m*	1598 *hm*
[$Pb(HB)_2$]	3358 *m* 3096 *m*	1598 *f*	1384 f	1028 *d* 877 *m*	1592 *f*
[Pb(OAc)(HB)][b]	3409 *m* 3358 *m* 3094 *m*	1599 *f*	1384 f	1028 *m* 877 *d*	
[$Pb(HX)_2$]	3423 *m* 3281 *m* 3169 *d* 3155 *d*	1606 *f*	1381 *mf*	1009 *m* 812 *m*	
[Pb(OAc)(HX)][c]	3452 *d* 3390 *d* 3123 *d*	1608 *f*	1380 *f*	1010 *f* 812 *m*	
[$Pb(HP)_2$]	3426 *m* 3278 *d* 3132 *d*	1624 *f*	1385 *mf*	1013 *m* 877 *d*	1598 *hm*
[Pb(OAc)(HP)][d]	3453 *m* 3091 *d*	1606 *f*	1388 *mf*	1012 *m* 878 *d*	1597 *hm*
[Pb(OAc)(HE)][e]	3386 *m* 3127 *m*	1623 *f*	1388 *mf*	1019 *m* 803 *m*	
[$Pb(HEE)_2$]	3405 m 3240 *d* 3058 *m*	1613 *f*	1397 *mf*	1000 *d* 808 *m*	
[Pb(OAc)(HEE)][f]	3418 *f* 3060 *m*	1613 *f*	1394 *mf*	1003 *d* 808 *m*	1597 *hm*
[$Pb(HMAE)_2$]	3440 *m* 3118 *m*	1619 *f*	1350 *m*	983 *d* 800 *m*	
[Pb(OAc)(HMAE)][g]	3447 *f*	1612 *f*	1349 *m*	984 *d* 800 *m*	

[a]**ν(CH_3COO^-):** [a]1554 *h*, 1375 *m* (Δν: 179);[b]1572 *f*, 1400 *h* (Δν: 172); [c]1576 *f*, 1400 *f* (Δν: 176); [d]1552 *f*, 1400 *h* (Δν: 152); [e]1542 *f*, 1388 *f* (Δν: 154); [f]1553 *f*, 1394 *m* (Δν: 159) ; [g]1568 *f*, 1400 *m* (Δν: 164) cm^{-1}

En estos compuestos las bandas asociadas a ν(N-H) se desplazan en general a números de onda significativamente mayores que en los ligandos libres. La banda que en el ligando libre se asociaba al modo de vibración ν(C-N) se desplaza a números de onda mayores en todos los complejos, mientras que las bandas asociadas a ν(C=S) aparecen a números de onda menores o pierden intensidad con respecto a los ligandos libres, lo que es coherente con la participación del átomo de S en la coordinación al metal.

En los complejos en los que está presente el ligando acetato el valor de Δν [ν_{asim}(COO)- ν_{sim}(COO)], comprendido entre 150 y 170 cm^{-1}, sugiere un comportamiento análogo en todos los casos para este ligando actuando como anisobidentado puente[11].

Tabla IV-27.- Bandas IR más significativas en los complejos de Pb(II) y ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoamidas.

	ν(N-H)	**ν(C=O)**	**ν(C=N)**	**ν(NH-Ph)**	**δ(OCH_3)**	**ν(C=S)**
[Pb(ISTSC)$_2$]	3462 *f* 3347 *f* 3244 *d* 3184 *m*	1677 *f*	1609 *f*	1544 *f* 1249 *m*	1435 *d*	1026 *m* 789 *d*
[Pb(OAc)(ISTSC)]^{h}	3461 *m* 3414 *f* 3320 *m* 32178 *d* 3165*f*	1676 *f*	1614 *f*	1540 *f* 1256 *m*	1436 *d*	1019 *m* 788 *d*
[Pb(PSTSC)$_2$]	3456 *f* 3330 *f* 3136 *d*	1656 *f*	1609 *f*	1576 *f* 1244 *m*	1448 *d*	1032 *m* 791 *m*

ν(CH_3COO^-): ^{h} 1608 *f*; 1503 *m* (Δν: 105 cm^{-1})

En los compuestos con ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoamidas, los espectros IR (Tabla IV-27) no son muy diferentes de los obtenidos para los ligandos tiosemicarbazona libres, no apreciándose la notable evolución observada en los compuestos anteriores. Se observan, sin embargo, pequeños desplazamiento en

algunas de las bandas que indican la desprotonación y coordinación al metal. Así, en todos los casos, se modifica la zona comprendida entre 3000 y 3500 cm^{-1} como consecuencia de la desprotonación del grupo N(2)H y de la desaparición de algunos (y la formación de otros) enlaces de hidrógeno presentes en los ligandos libres. Aunque la banda asignada al modo de vibración ν(C=N) no experimenta prácticamente cambios con respecto a su posición en el ligando libre, no puede descartarse la participación de N(3) en la coordinación ya que, si ésta se produce a través del par electrónico libre del átomo, esto no implicaría un cambio en el enlace C=N y por tanto no modificaría, o modificaría poco, la posición de la banda.

La absorción intensa en torno a 1650-1670 cm^{-1} asignada al modo de vibración ν(C=O) no modifica prácticamente su posición respecto de los ligandos libres (se desplaza de 2-4 cm^{-1} a números de onda mayores) lo que probablemente indique la no participación de este grupo en la coordinación al metal. De hecho, para algunos compuestos en los que se puso de manifiesto, por difracción de rayos X, la participación de este grupo en la coordinación al metal (ver Apartado V.B.2.5) esta banda se desplaza ligeramente a números de onda menores (5-10 cm^{-1}).

La disminución en la intensidad y el desplazamiento a números de onda menores de ν(C=S) son coherentes con la participación del átomo de azufre en la coordinación al metal.

IV.2.6.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C de los complejos de Pb(II) preparados se recogen en el Apéndice IV (CD-ROM) y su asignación en las Tablas IV-28 a IV-31.

Los espectros RMN de ^{1}H en DMSO-d_6 de los compuestos con ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres, $[Pb(HL)_2]$ y $[Pb(OAc)(HL)]$ (H_2L = ligando pirazolona), muestran la desaparición del grupo $-R_3$ (presente en las tiosemicarbazonas de partida) y del protón situado sobre C(3); lo que sugiere la pérdida o eliminación de la molécula HR_3 (metanol o etanol dependiendo de la naturaleza del grupo R_3). Esta pérdida indica la evolución de los ligandos a la forma

pirazolona. Esta evolución es también confirmada por los espectros RMN de ^{13}C, en los que desaparece la señal (o señales) correspondiente al grupo $-R_3$ y la señal de C(3) se desapantalla aproximadamente 40 ppm con respecto a su posición en los ligandos tiosemicarbazona libres.

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C para ambos tipos de complejos ($[Pb(HL)_2]$ y $[Pb(OAc)(HL)]$**)** de un mismo ligando (o incluso ligandos diferentes) son muy similares en lo que a las señales correspondientes a la pirazolona se refiere. Cuando se comparan estos espectros con los obtenidos para los ligandos pirazolona libres se observan modificaciones análogas a las descritas para los complejos de Zn(II) y Cd(II) previamente estudiados[3-5]. Estas modificaciones incluyen, en los espectros de ^{1}H, la desaparición de la señal correspondiente a N(3)H debida a la desprotonación, y el desapantallamiento de las señales de los protones situados sobre N(1). En los espectros RMN de ^{13}C, mientras C(1) no modifica prácticamente su posición, C(2) y C(4) se desapantallan [de 5 a 13 ppm C(2) y de 3 a 5 ppm C(4)], y C(3) se apantalla (de 5 a 8 ppm). Estas modificaciones son coherentes con que el modo de coordinación observado para los ligandos pirazolona en estado sólido por difracción de rayos X en el caso de los complejos $[Pb(HEE)_2]$ y $[Pb(HMAE)_2]$, sea también el que existe en disolución de DMSO en todos los complejos estudiados de este tipo.

A diferencia de lo que ocurre en las reacciones de acetato de Pb(II) con tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres, las reacciones con tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas y α-cetoésteres conducen a los correspondientes tiosemicarbazonatos de Pb(II).

La baja solubilidad de los tiosemicarbazonatos de β-cetoamidas dificultó el registro de sus espectros, siendo solamente posible obtenerlos para el complejo $[Pb(PSTSC)_2]$. Para este compuesto, la existencia de equilibrios en disolución es probablemente responsable de la ausencia de alguna señal en el espectro de ^{13}C (la correspondiente a C(1)), así como de que las señales sean anchas o incluso se desdoblen para algunos grupos (ver Tabla IV-28).

Tabla IV-28.- Espectros de RMN de ^{1}H de los complejos de Pb(II) con ligandos tiosemicarbazona y pirazolona*.

	$N_{(1)}H_2/N_{(1)}H$	**$N_{(3)}H$**	**$C_{(3)}H_2/H$**	**R_1**	**R_2**
[Pb(HA)$_2$]	11,76 *s* (1) 9,69 *s* (1)		4,67 *s* (1)	1,97 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
[Pb(OAc)(HA)][a]	11,80 *s* (1) 9,70 *s* (1)		4,71 *s* (1)	1,78 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
[Pb(HB)$_2$]	11,82 *s* (1) 9,79 *s* (1)		5,08 *s* (1)	7,53 *m* (2) [$C_{(6,10)}H$] 7,28 *m* (3) [$C_{(7-9)}H$]	
[Pb(OAc)(HB)][b]	11,84 *s* (1) 9,87 *s* (1)		5,08 *s* (1)	7,53 *m* (2) [$C_{(6,10)}H$] 7,28 *m* (3) [$C_{(7-9)}H$]	
[Pb(HX)$_2$]	11,61 *s* (1) 9,64 *s* (1)		4,59 *s* (1)	3,16 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$] 4,39 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]	
[Pb(OAc)(HX)][c]	11,61 *s* (1) 9,73 *s* (1)		4,60 *s* (1)	3,21 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$] 4,40 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]	
[Pb(HP)$_2$]	11,71 *s* (1) 9,63 *s* (1)		4,60 *s* (1)	2,40 *c* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,08 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]	
[Pb(OAc)(HP)][d]	11,72 *s* (1) 9,65 *s* (1)		4,58 *s* (1)	2,42 *c* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,08 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]	
[Pb(OAc)(HE)][e]	11,82 *s* (1) 9,61 *s* (1)			1,67 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$]	1,16 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]
[Pb(HEE)$_2$]	11,67 *s* (1) 9,46 *s* (1)			1,94 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	2,03 *c* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,84 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]
[Pb(OAc)(HEE)][f]	11,82 *s* (1) 9,62 *s* (1)			1,86 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	2,09 *c* [$C_{(6)}H_2$] 0,93 *t* [$C_{(7)}H_3$]
[Pb(HMAE)$_2$][1]	12,85 *s* (1)		4,57 *s* (1)	1,17 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	
[Pb(OAc)(HMAE)][2g]	12,85 *s* (1)		4,56 *s* (1)	1,18 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	
[Pb(PSTSC)$_2$][3]	6,68 *s* (1) 6,48 *s* (1)	10,11 *s* 10,08 *s* (2) 9,99 *s* 9,86 *s*	3,57 *s* 3,51 *s* (4) 3,24 *s*	2,15 s 2,08 s 1,96 s (6) [$C_{(5)}H_3$] 1,93 s	
[Pb(BuGTSC)$_2$][4]	7,86 *sa* (2)			4,21 *t* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,61 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,33 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,89 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]	
[Pb(OAc)(EtGTSC)][5h]	8,02 *sa* (2)			4,24 *c* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,25 *t* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
[Pb(OAc)(MeGTSC)][6i]	7,98 *sa* (2)			3,78 *s* (3) [$C_{(4)}H_3$]	
[Pb(HTz)$_2$].3H$_2$O[7]	13,07 *s* (1)				

*****Para la numeración ver esquemas III-1 a III-3 y III-5 en Capítulo III (pág. 153, 155, 156, 177 y 178). Para [Pb(HTz)$_2$] ver numeración empleada en el apartado de síntesis.

CH_3COO^-: [a]2,10 *s* (3); [b]1,69 *s* (3); [c]1,68 *s* (3); [d]1,69 *s* (3); [e]2,07 *s* (3); [f]1,86 s (3); [g]1,66 s (3); [h]1,66 *s* (3); [i]1,66 *s* (3)

[1]3,54 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$]; 2,05 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]; [2]3,56 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$]; 2,08 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]; [3]7,48 *d* (2) [$C_{(7,11)}H$], 6,87 *d* (2) [$C_{(8,10)}H$], 3,71 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$],[4] 7,62 *s* (1) [$C_{(2)}H$]; [5]7,64 *s* (1) [$C_{(2)}H$]; [6]7,66 *s* (1) [$C_{(2)}H$]; [7]7,69 *s* (1) [$C_{(2)}H$]

Tabla IV-29.- Espectros RMN de ^{13}C de los complejos de Pb(II) con ligandos tiosemicarbazona y pirazolona*.

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_2	R_3
[Pb(HA)$_2$]	175,9	158,8	85,4	168,1	15,2 [$C_{(5)}$]		
[Pb(OAc)(HA)][a]	176,1	158,9	85,4	168,1	15,2 [$C_{(5)}$]		
[Pb(HB)$_2$]	175,9	158,4	82,8	167,7	132,9 [$C_{(5)}$] 129,0 [$C_{(6,10)}$] 128,6 [$C_{(7,9)}$] 126,0 [$C_{(8)}$]		
[Pb(OAc)(HB)][b]	176,3	158,4	82,4	167,5	133,1 [$C_{(5)}$] 128,7 [$C_{(6,10)}$] 128,5 [$C_{(7)}$] 125,9 [$C_{(9)}$] 124,5 [$C_{(8)}$]		
[Pb(HX)$_2$]	177,2	158,5	82,5	168,5	69,2 [$C_{(5)}$] 59,3 [$C_{(6)}$]		
[Pb(OAc)(HX)][c]	176,3	158,4	82,3	167,8	68,0 [$C_{(5)}$] 58,8 [$C_{(6)}$]		
[Pb(HP)$_2$]	174,9	163,6	82,7	167,4	22,0 [$C_{(5)}$] 12,7 [$C_{(6)}$]		
[Pb(OAc)(HP)][d]	175,5	164,3	83,3	167,8	22,4 [$C_{(5)}$] 13,1 [$C_{(6)}$]		
[Pb(OAc)(HE)][e]	175,3	157,4	90,9	165,9	13,1 [$C_{(5)}$]	6,4 [$C_{(6)}$]	
[Pb(HEE)$_2$]	175,0	156,4	97,8	165,4	13,1 [$C_{(5)}$]	14,9 [$C_{(6)}$] 14,7 [$C_{(7)}$]	
[Pb(OAc)(HEE)][f]	175,3	156,9	97,8	165,7	13,0 [$C_{(5)}$]	14,8 [$C_{(6)}$] 14,7 [$C_{(7)}$]	
[Pb(HMAE)$_2$][1]	175,0	156,8	85,3	167,3	13,8 [$C_{(7)}$]		
[Pb(OAc)(HMAE)][g,2]	175,1	157,0	85,2	167,3	13,9 [$C_{(7)}$]		
[Pb(PSTSC)$_2$]	?	155,1	46,5	165,8	25,0 [$C_{(5)}$]		132,1-113,7 [C(Ph)] 55,1 [$C_{(12)}$]
[Pb(BuGTSC)$_2$]	184,2	133,9	166,2		64,7 [$C_{(4)}$] 30,1 [$C_{(5)}$] 18,5 [$C_{(6)}$] 13,5 [$C_{(7)}$]		
[Pb(OAc)(EtGTSC)][h]	184,5	133,1	166,2		61,1 [$C_{(4)}$] 14,1 [$C_{(5)}$]		
[Pb(OAc)(MeGTSC)][i]	184,6	132,8	166,6		52,1 [$C_{(4)}$]		
[Pb(HTz)$_2$].3H$_2$O	174,7	140,5	156,9				

* Para la numeración ver los esquemas en Capítulo III (pág. 155, 177 y 178). Para [Pb(HTz)$_2$] ver la numeración empleada en el apartado de síntesis .

CH_3COO^-: [a]178,2, 27,0; [b]177,6, 26,8; [c]178,0; 27,0; [d]177,5, 26,3; [e]177,7, 26,5; [f]177,7, 26,5; [g]177,8, 26,9; [h]177,6, 26,6; [i]177,6, 26,7.

[1]79,1 [$C_{(5)}$], 14,8 [$C_{(6)}$] (**R**); [2]79,1 [$C_{(5)}$], 14,7 [$C_{(6)}$] (**R**)

En el espectro de ^1H de este compuesto, $[Pb(PSTSC)_2]$, desaparecen las señales a campo bajo correspondientes a N(2)H, si bien se observan, aunque anchas y desdobladas en cuatro, las correspondientes a N(4)H. Las señales correspondientes a $N(1)H_2$ se apantallan y aproximan entre ellas por efecto de la desprotonación y coordinación al metal a través del S tiólico, como es habitual en este tipo de compuestos. La integración en defecto de las dos señales anchas asignadas a este grupo es coherente con la presencia de los equilibrios antes mencionados. En el espectro de ^{13}C, el desapantallamiento de C(2) en aproximadamente 6 ppm sugiere la implicación de N(3) en la coordinación al metal.

Los espectros de los complejos con ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres, [Pb(OAc)(RGTSC)] (R= Me, Et) y $[Pb(BuGTSC)_2]$ muestran señales en posiciones muy próximas para los protones de los grupos $N(1)H_2$ y C(2)H y los carbonos C(1), C(2) y C(3) lo que sugiere un comportamiento análogo para el ligando tiosemicarbazona en los tres casos. Así, en todos los espectros de ^1H, como consecuencia de la desprotonación y coordinación al metal, desaparece la señal correspondiente al protón N(2)H y las señales correspondientes al grupo $N(1)H_2$ confluyen en una señal muy ancha en posiciones próximas a 8 ppm. La coordinación al metal modifica en sólo 0,2 ppm la posición de C(2)H que se desapantalla. En los espectros RMN de ^{13}C las señales correspondientes a C(1), C(2) y C(3) se desapantallan respecto de su posición en el ligando libre. Estas modificaciones, junto con las observadas en los espectros de ^1H, apuntan a la participación de los átomos de S, N(3) y O en la coordinación al metal.

El espectro de RMN de ^1H y ^{13}C de $[Pb(HTz)_2].3H_2O$ es coherente con la presencia del ligando triazina monodesprotonado y con la estequiometría propuesta. En ambos espectros desaparecen las señales del ligando primario correspondientes a los grupos R_1 y en el espectro de RMN de ^1H desaparece la señal correspondiente al grupo NH_2. En el espectro de ^1H aparecen únicamente dos señales, que integran por el mismo número de protones, una a 13,07 ppm que se asigna al grupo NH y otra a 7,64 que se asigna al grupo C(2)H. En el espectro de ^{13}C aparecen sólo tres señales, a 174,7, 156,9 y 140,5 ppm, que se asignan a C(1), C(3) y C(2) respectivamente.

La asignación de los espectros RMN de ^{1}H y ^{13}C de los complejos de Pb(II) y ligandos tiosemicarbazida se recoge en las Tablas IV-30 y IV-31. Los espectros RMN de ^{1}H de [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] y [Pb(PAPTSC)], junto con el del ligando libre se muestran en la Figura IV-16.

Tabla IV-30.- Espectros de RMN de ^{1}H de los complejos de Pb(II) con ligandos tiosemicarbazida[#].

	$N_{(1/2)}H$	**$N_{(3)}H$**	**$C_{(2)}H_2$**	**Ph(H)**
[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)]	9,61*s* (2) 8,21s(1)[N(1)]*	10,19*s* (1)	3,84*s* (2)* 3,52*s* (2)	7,66-6,71 *m* (10) **
[Pb(PAPTSC)]	8,20*s* (1)		3,84*s* (2)	7,66-6,69 *m* (10)
[Pb(HBAPTSC)$_2$]	11,70*s* (2) 10,29*s* (2)			7,90 *d* (4) [$C_{(5),(9)}H$] 7,69 *d* (4) [$C_{(12),(16)}H$] 7,60-7,37 *m* (12) [$C_{(6)-(8);\ C(13)-(15)}H$]

[#]Para la numeración ver el esquema III-4 en el Capítulo III (pág. 158).
*Señales correspondientes al ligando bidesprotonado.
** Incluye señales correspondientes a ligando neutro y bidesprotonado.

Tabla IV-31.- Espectros RMN de ^{13}C de los complejos de Pb(II) con ligandos tiosemicarbazida.

	$C_{(1)}$	**$C_{(2)}$**	**$C_{(3)}$**	**Ph(C)**
[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)]	180,1 173,1*	169,1 156,8*	40,4	144,5-116,8* 139,7-124,5
[Pb(PAPTSC)]	172,9	156,6	40,1	144,3-116,8
[Pb(HBAPTSC)$_2$]	[a]	[a]	[a]	131,9-126,7

[#]Para la numeración ver el esquema III-4 en el Capítulo III (pág. 158).
*Señales correspondientes al ligando bidesprotonado.
[a] No se observa.

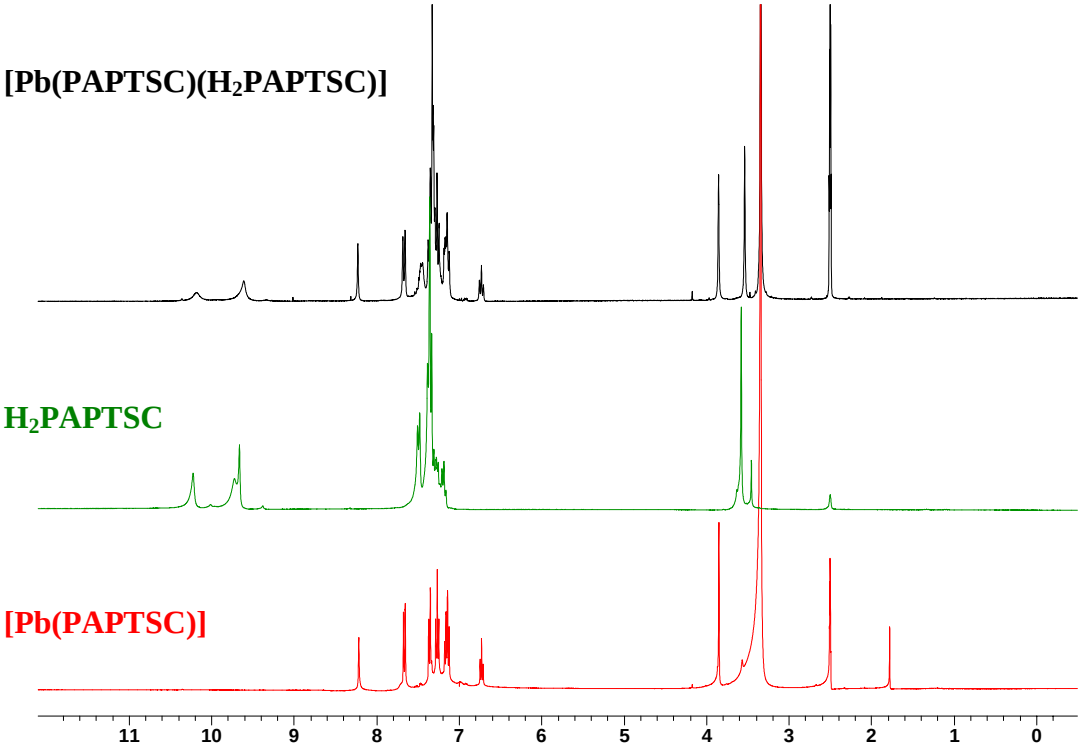


Figura IV-16.- *Espectros RMN de ^{1}H de H_2PAPTSC y sus complejos de Pb(II).*

En el espectro RMN de ^{1}H de [Pb(PAPTSC)], de acuerdo con la doble desprotonación del ligando desaparecen las señales correspondientes a dos de los grupos NH y la señal del NH que permanece se apantalla considerablemente (aprox. 1,4 ppm). Coherente con esta doble desprotonación y la evolución de los grupos C=O y C=S hacia la forma enol y tiol, en el espectro RMN de ^{13}C las señales de C(1) y C(2) se apantallan *ca.* 7 y 12 ppm, respectivamente. Esto sugiere la participación de ambos grupos en la coordinación al metal junto con, probablemente, alguno de los átomos de nitrógeno (tal y como ocurre en otros complejos de plomo que contienen este ligando doblemente desprotonado, *vide infra).*

La presencia de ligando neutro y desprotonado complica los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C del compuesto [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)], puesto que en ambos tipos de espectros se observan señales para ambas formas del ligando (Figura IV-16 y las Tablas IV-30 y IV-31). La presencia de señales en posiciones análogas a las observadas en los espectros del ligando H_2PAPTSC y en los espectros del complejo [Pb(PAPTSC)] sugiere la disociación de [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] en disolución de DMSO liberando el ligando neutro.

$$[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)] \overset{DMSO}{<====>} [Pb(PAPTSC)(DMSO)_n] + H_2PAPTSC$$

La presencia de dos señales a campo bajo en el espectro RMN de ^{1}H de [$Pb(HBAPTSC)_2$] confirma la monodesprotonación del ligando. La ausencia de señales en el espectro RMN de ^{13}C para los carbonos C(1) a C(3) impide hacer una propuesta sobre la coordinación del ligando en disolución.

BIBLIOGRAFÍA

[1] B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, S.S. Al-Juaid, P.B.Hitchcock y J.D. Smith, *Inorg. Chim. Acta,* **250**, 173 (1996)

[2] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)

[3] J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez Castellón, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Dalton Trans.*, 2019 (2004)

[4] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Inorg. Chem.*, **41(6)**, 1550 (2002)

[5] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán y J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 83 (2000)

[6] A. Morsali y A.R. Mahjoub, *Inorg. Chem. Comm*., **7**, 915 (2000)

[7] A.R. Mahjoub y A. Morsali, *Chem. Lett.*, 1234 (2001)

[8] A.R. Mahjoub y A. Morsali, *Polyhedron*, **21**, 197 (2002)

[9] S. Wang, D.B. Mitzi, C.A. Field y A. Guloy, *J. Amer. Chem. Soc*., **117**, 5297 (1995)

[10] M.B. Ferrari, G.G. Fava, G. Pelosi, M.C. Rodríguez-Argüelles y P. Tarasconi, *J. Chem. Soc; Dalton Trans*., 3035 (1995)

[11] K. Nakamoto, "*Infrarred and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1997)

V Interacción de tiosemicarbazonas y tiosemicarbazidas con $R_nSn(IV)$ y $Ph_2Pb(IV)$

V.A.- INTERACCIÓN DE LOS LIGANDOS CON $PbPh_2Cl_2$

V.A.1.-SÍNTESIS

V.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.A.2.1.- SÍNTESIS

V.A.2.2.- SOLUBILIDAD

V.A.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

V.A.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

V.A.2.5.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

V.A.2.6.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

V.B.- INTERACCIÓN DE LOS LIGANDOS CON $PbPh_2(OAc)_2$

V.B.1.-SÍNTESIS

V.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.B.2.1.- SÍNTESIS

V.B.2.2.- SOLUBILIDAD

V.B.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

V.B.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

V.B.2.5.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

V.B.2.6.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICE V (CD-ROM)

En este Capítulo se estudia la reactividad de ligandos tiosemicarbazona y tiosemicarbazida frente a diferentes compuestos organometálicos de Sn(IV) y Pb(IV). Todas las reacciones se han llevado a cabo, a temperatura ambiente y a reflujo, en relación molar 1:1, 1:2 y en algunos casos 2:1 (metal-ligando). Se describen únicamente las reacciones a temperatura ambiente y en relación molar 1:2 quedando el resto resumidas en las Tablas V-1 a V-10 y descritas en detalle en el Apéndice V-A (CD-ROM) y en las Tablas V-28 a V-40 y descritas en detalle en el Apéndice V-B (CD-ROM).

Al hacer reaccionar los ligandos HMATSC y HANTSC con $SnPh_2Cl_2$, $SnMe_2Cl_2$, $SnMe_2(OAc)_2$, $SnMe_2O$, $SnPh_2O$ y $SnPh_3OH$, en H_2O, MeOH, EtOH o benceno, en relación molar 1:1 y 1:2 (metal-ligando), a temperatura ambiente o a reflujo no se obtuvieron, en ningún caso, complejos de estequiometría definida (ver Apéndice V.A (CD-ROM)). Una situación diferente se produjo con los derivados organoplúmbicos. Por ello, a continuación, se describen los resultados obtenidos en los estudios de reactividad de los ligandos seleccionados frente a $PbPh_2Cl_2$ y $PbPh_2(OAc)_2$.

V.A.- INTERACCIÓN DE LOS LIGANDOS SELECCIONADOS CON $PbPh_2Cl_2$

V.A.1.-SÍNTESIS

$PbPh_2Cl_2$ + HMATSC

Síntesis 1:2, T^a ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,11 g (0,26 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca (0,097 g, 60 % de rendimiento).

La recristalización de este sólido en una mezcla 1:1 etanol/acetona, permitió aislar cristales de composición $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Tabla V-1.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HMATSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	245 (d)	34,7	3,6	6,9	5,3
		$C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$		*(34,8)*	*(3,4)*	*(6,7)*	*(5,2)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	245 (d)	34,7	3,4	6,7	5,4
		$C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$		*(34,8)*	*(3,4)*	*(6,7)*	*(5,2)*
2:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	245 (d)	34,5	3,5	6,8	5,1
		$C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$		*(34,8)*	*(3,4)*	*(6,7)*	*(5,2)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	245 (d)	34,7	3,6	6,9	5,3
		$C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$		*(34,8)*	*(3,4)*	*(6,7)*	*(5,2)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	245 (d)	34,5	3,3	6,6	5,2
		$C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$		*(34,8)*	*(3,4)*	*(6,7)*	*(5,2)*
2:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	246 (d)	34,2	3,3	6,8	5,1
		$C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$		*(34,8)*	*(3,4)*	*(6,7)*	*(5,2)*

$PbPh_2Cl_2$ + HEBTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,08 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forman un sólido cristalino incoloro que se filtra a vacío y seca. Estos cristales, de composición $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$, resultaron adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

De una segunda fracción se aislan cristales amarillos también adecuados para difracción de rayos X, de composición $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$ (0,08 g, 46 % de rendimiento).

En todas las reacciones ensayadas, en la primera fracción se aisló un sólido blanco cuyos datos analíticos y espectro RMN de ^1H confirman que se trata de $PbPh_2Cl_2$.

Tabla V-2.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HEBTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$	158	44,8	4,0	8,9	6,6
		$C_{36}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(44,9)*	*(4,1)*	*(8,7)*	*(6,5)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$	158	44,7	4,1	8,8	6,5
		$C_{36}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(44,9)*	*(4,1)*	*(8,7)*	*(6,5)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$	158	43,2	4,0	7,5	5,2
		$C_{36}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(44,9)*	*(4,1)*	*(8,7)*	*(6,5)*
1:1	Reflujo/MeOH	Aceite					

$PbPh_2Cl_2$ + HXOTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Sobre una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco ($PbPh_2Cl_2$) que se filtra a vacío y se seca. Las aguas madres se concentran en línea de vacío y se obtiene un aceite naranja que no se puede romper con ningún disolvente ni mezclas de estos.

Tabla V-3.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HXOTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:1	Tª amb./MeOH	Producto no identificado					
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HXOTSC)_2]$	205	38,7	3,8	10,0	7,9
		$C_{24}H_{28}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(39,1)*	*(4,3)*	*(10,5)*	*(8,0)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250				
1:1	Reflujo/MeOH	Aceite					

$PbPh_2Cl_2$ + HPRTSC

Todas las reacciones ensayadas dieron lugar a mezclas de productos no identificados.

$PbPh_2Cl_2$ + HEMTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco ($PbPh_2Cl_2$) que se filtra a vacío y se seca.

De una segunda fracción se obtuvieron cristales de $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X (0,06 g, 30 % de rendimiento).

En el resto de las reacciones ensayadas se aísla también una primera fracción de $PbPh_2Cl_2$.

Tabla V-4.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HEMTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$	149	38,6	4,7	9,6	7,7
		$C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(38,7)*	*(4,6)*	*(9,7)*	*(7,4)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$	150	37,8	4,2	9,5	7,7
		$C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(38,7)*	*(4,6)*	*(9,7)*	*(7,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$	148	38,7	4,7	9,7	7,0
		$C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(38,7)*	*(4,6)*	*(9,7)*	*(7,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$	148	38,0	4,3	8,2	6,0
		$C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(38,7)*	*(4,6)*	*(9,7)*	*(7,4)*

$PbPh_2Cl_2$ + HEETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,09 g (0,21 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma ($PbPh_2Cl_2$). En una

segunda fracción se aísla un sólido blanco que se filtra a vacío y seca (0,07 g, 37 % de rendimiento).

Al igual que en reacciones previamente descritas, en una primera fracción se aisló, en todos los casos, $PbPh_2Cl_2$.

Tabla V-5.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HEETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$	143 (d)	40,7	4,8	9,7	7,0
		$C_{30}H_{44}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(40,2)*	*(5,0)*	*(9,4)*	*(7,2)*
1:1	Tª amb./MeOH	Aceite					
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$	142 (d)	40,2	5,0	9,4	7,1
		$C_{30}H_{44}N_6O_4S_2Cl_2Pb$		*(40,2)*	*(5,0)*	*(9,4)*	*(7,2)*
1:1	Reflujo/MeOH	Aceite					

$PbPh_2Cl_2$ + HMAETSC

En todas las reacciones se obtuvo un aceite cuya composición no pudo ser determinada.

$PbPh_2Cl_2$ + HANTSC

En todas las reacciones ensayadas se aísla de nuevo el ligando o mezclas no identificadas.

$PbPh_2Cl_2$+ HISTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,08 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,096 g, 53 % de rendimiento).

Tabla V-6.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HISTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$	183	44,1	4,6	12,1	6,7
		$C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$		*(43,5)*	*(4,2)*	*(11,3)*	*(6,4)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$	193	39,9	3,7	7,1	3,0
		$C_{24}H_{26}N_4O_2SCl_2Pb$		*(40,4)*	*(3,6)*	*(7,9)*	*(4,5)*
1:2	Reflujo/MeOH	Aceite					
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$	259	43,4	4,4	12,0	6,7
		$C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$		*(43,5)*	*(4,2)*	*(11,3)*	*(7,0)*

$PbPh_2Cl_2$ + HPSTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,07 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado.

Tabla V-7.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HPSTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción: [HPSTSC],					
		$C_{12}H_{16}N_4O_2S$	150	51,2	5,8	19,8	11,1
		2ª fracción: $PbPh_2Cl_2$		*(51,4)*	*(5,7)*	*(20,0)*	*(11,4)*
1:1	Tª amb./MeOH	1ª fracción: Producto no identificado					
		2ª fracción:					
		$[PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2]$	153 (d)	42,7	4,2	11,1	6,3
		$C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$		*(43,5)*	*(4,2)*	*(11,3)*	*(6,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2]$	153 (d)	43,5	4,2	11,3	5,8
		$C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$		*(43,5)*	*(4,2)*	*(11,3)*	*(6,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	Aceite					

$PbPh_2Cl_2$ + HOAcTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,08 g (0,19 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma ($PbPh_2Cl_2$). En una segunda fracción se obtiene un aceite.

Tabla V-8.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / HOAcTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	Producto no identificado					
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2]$ $C_{36}H_{42}N_8O_2S_2Cl_2Pb$	148	43,9 *(44,9)*	4,3 *(4,4)*	11,4 *(11,6)*	6,3 *(6,6)*
1:2	Reflujo/MeOH	Aceite					
1:1	Reflujo/MeOH	Aceite					

$PbPh_2Cl_2$ + HBuGTSC y $PbPh_2Cl_2$ + HEtGTSC

Se llevaron a cabo reacciones en condiciones análogas a las descritas con los ligandos anteriores, obteniéndose en todos los casos aceites que no pudieron ser identificados.

$PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se prepara una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,07 g, 0,17 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,07 g, 36 % de rendimiento).

La recristalización del sólido obtenido en etanol/ acetona (1:1) permitió aislar monocristales de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$.4MeOH adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Tabla V-9.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / $H_2PAPTSC$

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	155	50,4	4,0	8,5	6,5
		$C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$		*(50,3)*	*(4,0)*	*(8,4)*	*(6,4)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	155	50,0	4,0	8,5	6,2
		$C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$		*(50,3)*	*(4,0)*	*(8,4)*	*(6,4)*
2:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	157	50,2	4,1	8,2	6,3
		$C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$		*(50,3)*	*(4,0)*	*(8,4)*	*(6,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	158	50,2	4,0	8,4	6,4
		$C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$		*(50,3)*	*(4,0)*	*(8,4)*	*(6,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	158	50,0	4,0	8,4	6,2
		$C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$		*(50,3)*	*(4,0)*	*(8,4)*	*(6,4)*
2:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	156	50,1	4,0	8,5	6,5
		$C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$		*(50,3)*	*(4,0)*	*(8,4)*	*(6,4)*

$PbPh_2Cl_2$ + $H_2BAPTSC$ (1:2)

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Sobre una suspensión de 0,07 g (0,17 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,33 mmol) de $H_2BAPTSC$ en 5 mL de metanol con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo, la disolución se deja concentrar al aire hasta que aparece un precipitado, que se filtra a vacío y seca (0,07 g, 38 % de rendimiento).

Tabla V-10- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2Cl_2$ / $H_2BAPTSC$

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	213	42,4	2,6	3,6	2,8
		$C_{39}H_{31}N_3O_2SCl_2Pb_2$		*(42,9)*	*(2,8)*	*(3,8)*	*(2,9)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	212	41,4	2,4	3,5	2,4
		$C_{39}H_{31}N_3O_2SCl_2Pb_2$		*(42,9)*	*(2,8)*	*(3,8)*	*(2,9)*

Tabla V-10- (continuación)

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)*			
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	187	63,4	3,8	14,5	11,3
1:1	Reflujo/MeOH	$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$ $C_{39}H_{31}N_3O_2SCl_2Pb_2$	215	41,8 *(42,9)*	2,9 *(2,8)*	3,7 *(3,8)*	2,6 *(2,9)*

V.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.A.2.1.-SÍNTESIS

La reactividad de $PbPh_2Cl_2$ con ligandos tiosemicarbazona es baja, no produciéndose reacción con un buen número de ligandos (HPRTSC, HMAETSC, HANTSC y α-cetoéster tiosemicarbazona) y cuando esta tiene lugar los complejos aislados son en todos los casos aductos 1:1 o 1:2 con los ligandos tiosemicarbazona de partida, no detectándose en ningún caso la formación de ligandos ciclados. No se observó frente a esta sal metálica diferente comportamiento entre las tiosemicarbazonas derivadas de compuestos β-dicarbonílicos (β-cetoésteres o β-cetoamidas).

Si se observaron sin embargo diferencias en la reactividad de las dos tiosemicarbazidas ensayadas frente a esta sal metálica, aislándose de nuevo un aducto en el caso del ligando H_2PAPTSC, mientras que en el caso de H_2BAPTSC se aisló un complejo con el ligando desprotonado.

V.A.2.2.-SOLUBILIDAD

La Tabla V-11 recoge la solubilidad cualitativa de los compuestos aislados en las reacciones de los ligandos tiosemicarbazona y tiosemicarbazida con $PbPh_2Cl_2$. Como se puede observar, con respecto a los complejos tiosemicarbazona, todos son insolubles en H_2O y poco solubles o insolubles en hexano, eter, cloroformo y diclorometano.

Tabla V-11.- Solubilidad de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ en diferentes disolventes*.

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]	s	s	s	ps	ps	s	s	s	ps	ps	i
[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	s	ps	ps	i
[$PbPh_2Cl_2$(HXOTSC)$_2$]	ps	ps	ps	i	i	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	s	ps	ps	i
[$PbPh_2Cl_2$(HEETSC)$_2$]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)$_2$]	ps	ps	i	i	i	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)]	ps	ps	i	i	i	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2Cl_2$(HPSTSC)$_2$]	ps	ps	i	i	i	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2Cl_2$(HOAcTSC)$_2$]	s	ps	ps	i	i	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2Cl_2$(H_2PAPTSC)$_2$]	ps	ps	ps	i	i	s	s	s	i	i	ps
[$Pb_2Ph_4Cl_2$(BAPTSC)]	ps	ps	ps	i	i	s	s	s	i	i	ps

*s = soluble, ps = parcialmente soluble,i = insoluble

Por otra parte, la mayoría son solubles en alcohol y acetona cuando se trata de complejos derivados de β-cetoésteres y poco solubles en el caso de los complejos de β-cetoamidas. En lo que se refiere a los compuestos obtenidos con los ligandos tiosemicarbazida estos compuestos son poco solubles o insolubles en la mayoría de los disolventes ensayados y solubles en DMSO, DMF y acetonitrilo.

V.A.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructuras cristalinas de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$, $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$, $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$ y $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$.

Los datos cristalográficos y de refinamiento para los compuestos mencionados se resumen en la Tabla V-12; y las distancias y ángulos de enlace, y los enlaces de hidrógeno se recogen en las Tabla V-13 a V-15, respectivamente.

La estructura molecular de **$[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$,** junto con el esquema de numeración empleado se muestra en la Figura V-1.

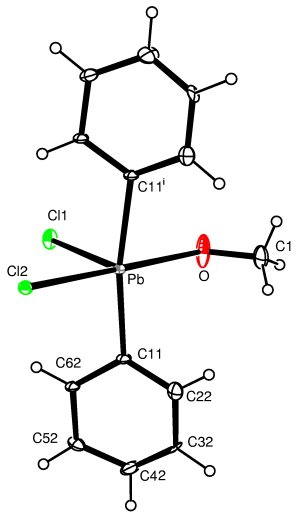


Figura V-1.- *Estructura molecular de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$*

Como muestra la figura, el plomo se encuentra unido a dos átomos de carbono de dos grupos fenilo, dos átomos de cloro y un átomo de oxígeno de una molécula de MeOH. A estas cinco interacciones fuertes se suma una interacción media-débil con

un átomo de cloro Cl(1) de una molécula vecina [Cl(1)^{ii}, ver Tabla V-13, Figura V-2) originando un entorno octaédrico distorsionado [PbC_2OCl_3], en el que los carbonos ocupan posiciones axiales y los otros cuatro átomos definen, junto con el metal, el plano ecuatorial.

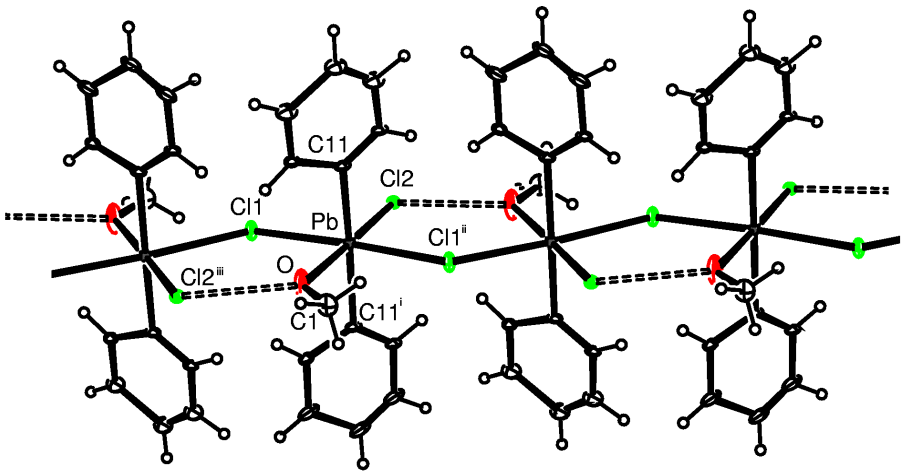


Figura V-2.- *Cadena infinita formada por puentes cloro en [$PbPh_2Cl_2(MeOH)$]*

Las dos distancias Pb-Cl(1), 2,687(3) y 2,843(3) Å, son más largas que la distancia Pb-Cl(2) 2,605(3) Å, como era de esperar ya que Cl(1) es puente entre dos átomos metálicos y Cl(2) es terminal. La presencia del puente cloro da lugar a la formación de cadenas paralelas al eje *b* (Figura V-2), cuya estabilidad se ve además reforzada por la presencia de un enlace de hidrógeno entre el O-H de la molécula de MeOH y el átomo Cl(2)^{iii} (^{iii}-x+3/2, y+1/2, -z+3/2, d(O···Cl) = 3,040 Å).

La presencia de la molécula de MeOH en la esfera de coordinación del metal impide la formación de dos puentes cloro como los existentes en la estructura cristalina de $[PbPh_2Cl_2]_n$ [1].

Un entorno de coordinación similar al encontrado aquí había sido ya previamente descrito en el complejo aniónico del compuesto $[\{PbPh_2Cl(HPyTSC)\}_2][PbPh_2Cl_3(MeOH)]_2$ (HPyTSC = formilpiridina tiosemicarbazona)[2], observándose también en este último caso tres distancias Pb-Cl

diferentes [2,6318(14), 2,6671(14) y 2,8147(15) Å] pese a ser todos los ligandos cloro terminales. En este caso, la distancia más larga Pb-Cl implica al átomo de cloro que establece un enlace de hidrógeno con la molécula de MeOH para originar dímeros $[PbPh_2Cl_3(MeOH)]_2^{2-}$. Las distancias Pb-O, son muy similares en ambos complejos.

El desorden de los anillos fenilo impide analizar con rigor la presencia de interacciones π-π, aunque el empaquetamiento reticular sugiere la presencia de este tipo de interacciones.

Las Figuras V-3 y V-4 muestran, respectivamente, la unidad asimétrica con el esquema de numeración empleado y la estructura molecular para el aducto **$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$**.

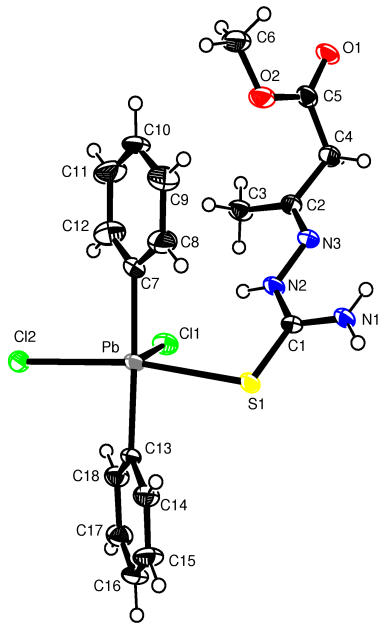


Figura V-3.- *Unidad asimétrica en $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$*

Como se observa en la Figura V-4, el compuesto es un dímero centrosimétrico donde cada átomo de plomo se encuentra coordinado a un ligando tiosemicarbazona a través del átomo de S tiocarbonílico, a dos cloros puente [Cl(2) y $Cl(2)^i$, ^{i}-x, -y, -z], a un cloro terminal [Cl(1)] y a dos átomos de carbono de dos grupos fenilo. El entorno de coordinación del metal puede definirse como octaédrico ligeramente distorsionado,

con la mayor distorsión afectando a los ángulos C(13)-Pb-S(1), C(7)-Pb-S(1) y Cl(2)-Pb-S(1) [84,33(12), 96,62(13) y 170,65(3)º, respectivamente].

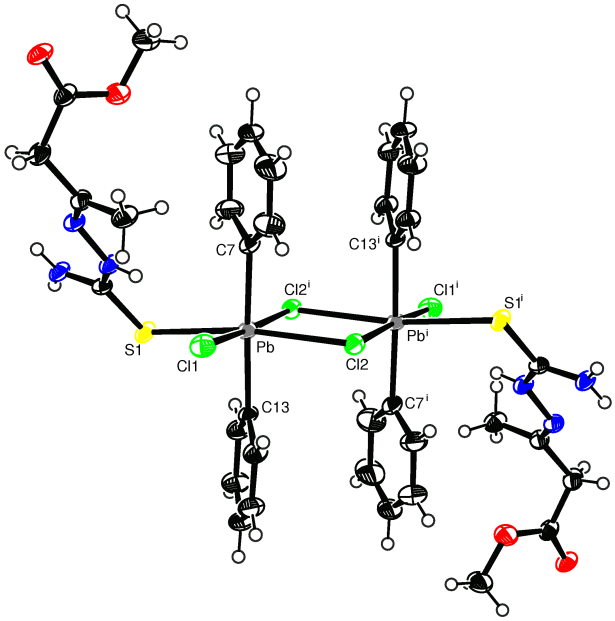


Figura V-4.- *Estructura molecular de* $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

Como era de esperar, las distancias Pb-Cl_{puente} [2,8131(11) y 2,8860(12) Å] son significativamente más largas que la distancia Pb-$Cl_{terminal}$ [2,6193(13) Å], pese a que el Cl(1) (terminal) está implicado en un enlace hidrógeno intramolecular N(2)-H(2A)···Cl(1) como se comentará más adelante (ver Fig. V-5).

La configuración del ligando tiosemicarbazona en el aducto es la misma que la observada en el ligando libre[3]; es decir, configuración E con respecto al enlace C(2)-N(3), y con los átomos de S y N(3) en posición *trans* respecto al enlace C(1)-N(2). Se mantiene también en el complejo el enlace de hidrógeno intramolecular N(1)-H···N(3) presente en el ligando libre. Por otra parte, las distancias de enlace a lo largo de la cadena tiosemicarbazona son también análogas a las observadas en el ligando libre, excepto la distancia C(1)-S(1) que pasa de 1,685(3) Å a 1,715(4) Å en el aducto, consecuente con una ligera evolución hacia la forma tiol después de la coordinación al metal. No obstante, como cabe esperar, esta evolución a tiol es menor, y el enlace Pb-S es significativamente más débil que el encontrado en otros complejos de difenilplomo con el ligando tiosemicarbazona desprotonado[2].

Tabla V-12.- Datos cristalográficos de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con MeOH y los ligandos tiosemicarbazona.

	[$PbPh_2Cl_2$(MeOH)]	**[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]$_2$**	**[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]**	**[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$]**
Fórmula Empírica	$C_{13}H_{13}Cl_2OPb$	$C_{36}H_{42}Cl_4N_6O_4Pb_2S_2$	$C_{36}H_{39}Cl_2N_6O_4PbS_2$	$C_{28}H_{38}Cl_2N_6O_4PbS_2$
Masa Molecular	463,32	1243,06	961,94	864,86
T(K)	120(2)	293(2)	120(2)	120(2)
λ (Å)	0,71073	0,71070	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	*Pbnm*	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$C2/c$
a (Å)	9,0943(2)	9,34400(10)	24,4159(4)	13,1465(3)
b (Å)	10,0478(3)	10,01500(10)	9,5016(1)	13,1768(3)
c (Å)	15,2259(4)	13,0640(2)	17,9110(2)	20,6959(4)
α (º)	---	91,1680(10)	90	90
β (º)	---	109,5300(10)	109,6992(5)	92,018(2)
γ(º)	---	112,0470(10)	90	90
V (Å^3)	1391,31(6)	1052,95(2)	3911,99(9)	3582,90(13)
Z	4	1	4	4
D(cal) Mg/m^3	2,212	1,960	1,633	1,603
μ (mm^{-1})	12,491	8,383	4,602	5,014
F(000)	860	596	1,08	1712
Dimensiones (mm)	0,10 x 0,05 x 0,02	0,25 x 0,17 x 0,10	0,26 x 0,14 x 0,10	0,18 x 0,10 x 0,08
Intervalo de θ (º)	3,02 - 25,00	1,68 - 30,09	2,28 – 25,05	2,91 - 25,00
Intervalo h, k, l	-10, 10; -11, 11; -17, 18	-13, 13; -14, 14; -18, 18	-29, 28; -11, 11, -21, 21	-15, 15; -15, 15; -24, 24
No. Reflex. medidas	2288	21472	22822	6037
No. Reflex. únicas	1267	6149	6881	3149
$R_{(int)}$	0,0317	0,0844	0,0607	0,0245
R	0,0369	0,0354	0,0540	0,0254
R_w	0,0886	0,0932	0,1185	0,0589
GOF	1,356	1,117	1,061	1,108

Tabla V-13.- Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$ y los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con ligandos tiosemicarbazona.

Parámetros	$[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$[a]	$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$[b]	$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$[c]		$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$[c]
			molécula 1	molécula 2	
Pb-C(1)	2,187(9)	2,162(4)	2,187(9)	2,201(8)	2,175(4)
		2,163(5)			
Pb-S		2,8301(11)	2,878(2)	2,854(2)	2,8484(9)
Pb-Cl(2)	2,605(3)	2,8131(11)			
Pb-Cl(2)[i]		2,8860(12)			
Pb-Cl(1)	2,687(3)	2,6193(13)	2,696(2)	2,710(2)	2,7144(9)
Pb-Cl(1)[ii]	2,843(3)				
Pb-O	2,547(10)				
C-S		1,715(4)	1,714(10)	1,712(8)	1,707(4)

a

i = x, y, -z+3/2;
ii = -x+3/2, y-1/2, z

b

i = -x, -y, -z

c

*molécula 1, -x, -y, -z+1;
molécula 2, -x+1, -y, -z

*-x, -y, -z+1

Tabla V-14.- Ángulos de enlace (º) para $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$ y los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con ligandos tiosemicarbazona.

$[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$[a]			
C(11)-Pb-C(11)^{i}	169,3(5)	Cl(2)-Pb-Cl(1)	90,88(10)
C(11)-Pb-O	85,0(3)	C(11)-Pb-Cl(1)^{ii}	87,9(3)
C(11)-Pb-Cl(2)	95,1(3)	O-Pb-Cl(1)^{ii}	86,2(3)
O-Pb-Cl(2)	178,7(3)	Cl(2)-Pb-Cl(1)^{ii}	95,10(10)
C(11)-Pb-Cl(1)	91,5(3)	Cl(1)-Pb-Cl(1)^{ii}	174,01(6)
O-Pb-Cl(1)	87,8(3)		
$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$[b]			
C(13)-Pb-C(7)	176,25(16)	Cl(1)-Pb-Cl(2)^{i}	177,26(3)
Cl(1)-Pb-Cl(2)	93,43(4)	Cl(2)-Pb-Cl(2)^{i}	87,05(3)
Cl(1)-Pb-S(1)	90,35(4)	S(1)-Pb-Cl(2)^{i}	89,58(3)
Cl(2)-Pb-S(1)	170,65(3)		
$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$[c]			
Molécula 1		**Molécula 2**	
C(121)^{i}-Pb(1)-C(121)	180,00(2)	C(221)-Pb(2)-C(221)^{ii}	180,00(5)
Cl(1)-Pb(1)-Cl(1)^{i}	180,00(10)	Cl(2)-Pb(2)-Cl(2)^{ii}	180,00(12)
Cl(1)-Pb(1)-S(1)	91,16(8)	Cl(2)-Pb(2)-S(2)	90,90(6)
Cl(1)^{i}-Pb(1)-S(1)	88,84(8)	Cl(2)^{ii}-Pb(2)-S(2)	89,10(6)
S(1)-Pb(1)-S(1)^{i}	180,00(7)	S(2)^{ii}-Pb(2)-S(2)	180,00(11)
$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$[d]			
C(11)-Pb-C(11)^{i}	180,00	Cl-Pb-S	91,23(3)
Cl^{i}-Pb-Cl	180,00	S-Pb-S^{i}	180,00
Cl^{i}-Pb-S	88,77(3)		

[a] ^{i}x, y, -z+3/2; ^{ii}-x+3/2, y-1/2, z; [b] ^{i}-x, -y, -z; [c] ^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}-x+1,-y,-z; [d] ^{i}-x,-y,-z+1

Tabla V-15.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con los ligandos tiosemicarbazona.

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$[a]				
N(1)-H(1A)···N(3)	0,86	2,26	2,608(6)	104,2
N(1)-H(1A)···O(1)^{ii}	0,86	2,40	3,049(5)	132,8
N(1)-H(1B)···O(1)^{iii}	0,86	2,15	2,955(5)	156,2
N(2)-H(2A)···Cl(1)	0,86	2,62	3,434(4)	159,2
$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$[b]				
N(11)-H(11A)···N(13)	0,88	2,2919	2,6403	103,54
N(11)-H(11B)···O(11)^{i}	0,88	2,1076	2,9705	166,56
N(12)-H(12)···Cl(1)	0,88	2,7022	3,5702	169,10
N(12)-H(12)···O(11)	0,88	2,5609	2,9405	106,95
N(21)-H(21A)···N(23)	0,88	2,2794	2,6321	103,81
N(21)-H(21B)···O(21)^{ii}	0,88	1,9945	2,8743	178,65
N(22)-H(22)···Cl(2)	0,88	2,4725	3,2877	154,32
$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$[c]				
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,24	2,603(4)	104,3
N(1)-H(1B)···O(1)^{ii}	0,88	2,02	2,885(4)	168,0
N(2)-H(2)···Cl^{i}	0,88	2,58	3,391(3)	153,9

[a] ^{ii}-x-1,-y+1,-z-1; ^{iii}x+1,y,z; [b] ^{i}-x, 0,5+y, 0,5-z; ^{ii}1-x, -0,5+y, 0,5-z; [c] ^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}x-1/2,y-1/2,z

En la red cristalina, un enlace de hidrógeno intermolecular N(1)-H(1B)···O(1)^{iii} asocia los dímeros formando cadenas que crecen paralelas al eje *a*. A su vez, un segundo enlace N(1)-H(1A)···O(1)^{ii} asocia las cadenas originando una red bidimensional (ver Figura V-5).

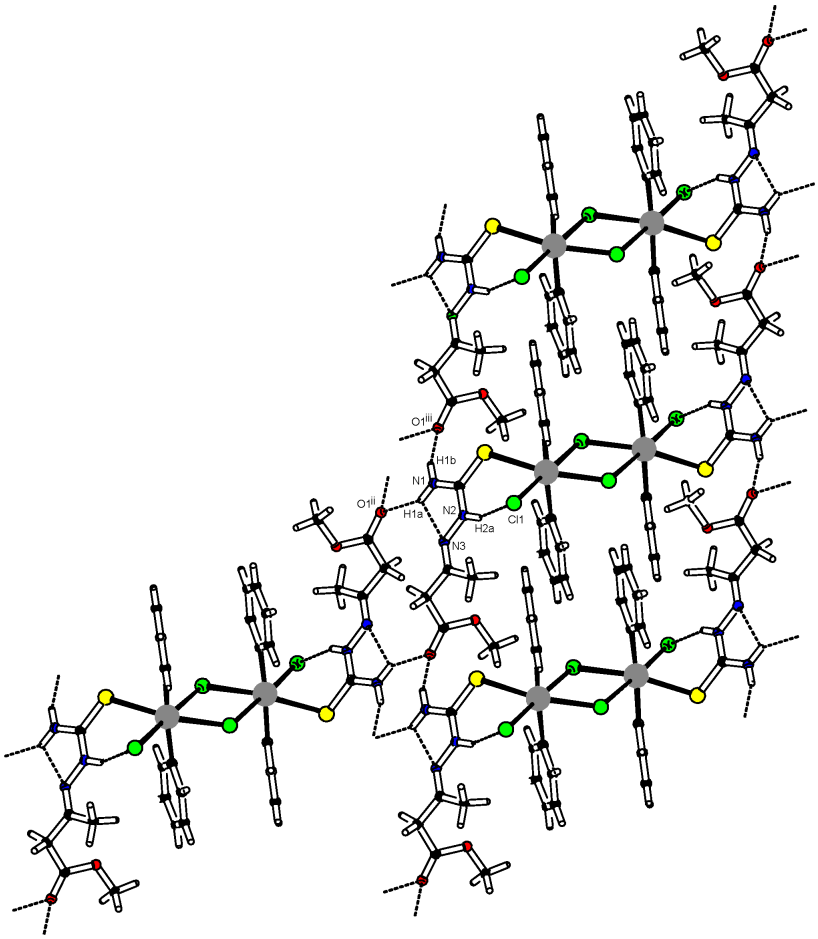


Figura V-5.- *Enlaces de hidrógeno en* $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

Las Figuras V-6 y V-7 muestran la estructura molecular y el esquema de numeración empleado para **$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$** y **$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$**, respectivamente. El compuesto $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$ contiene dos moléculas ligeramente distintas (molécula 1 y molécula 2) en la red y en $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$ el átomo de C(6) se encuentra desordenado ocupando dos posiciones diferentes, con ocupaciones del 67 y el 33%.

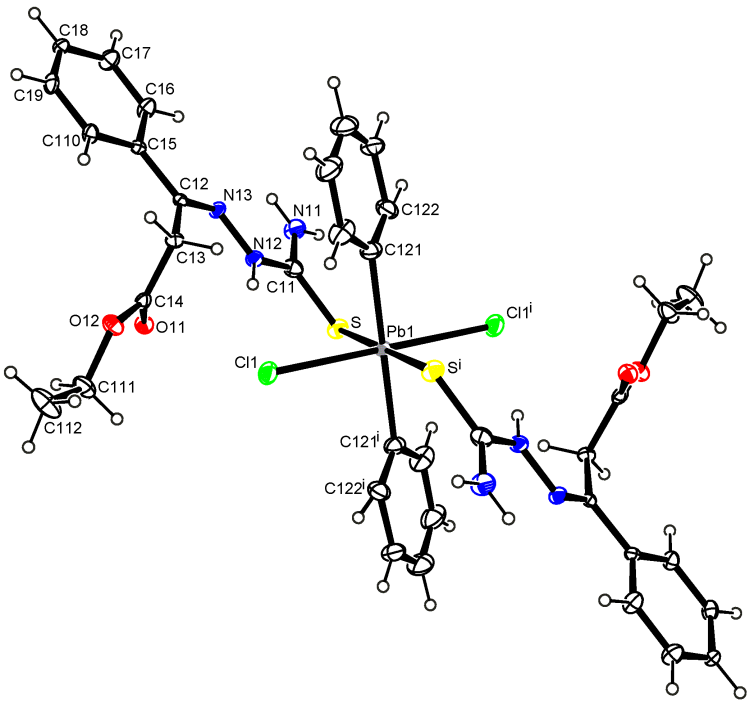


Figura V-6.-. *Estructura molecular de $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$*

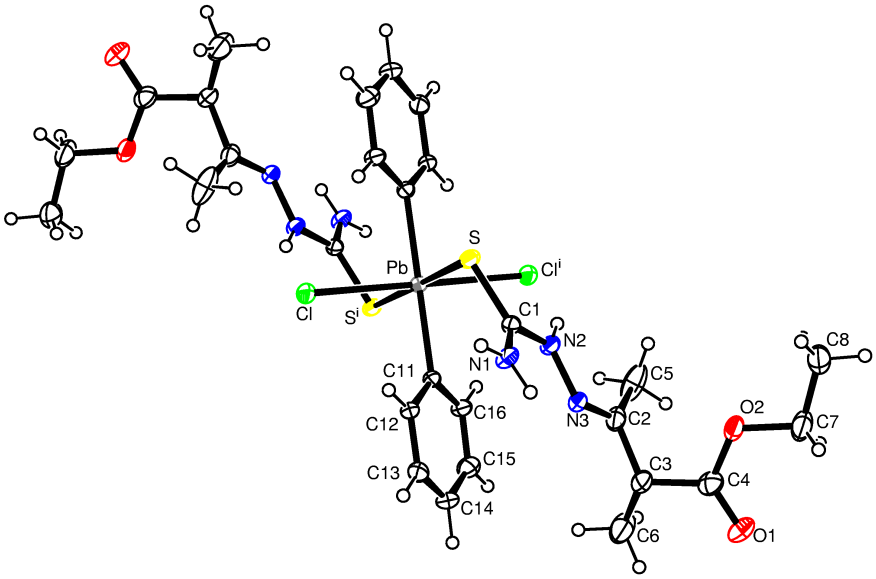


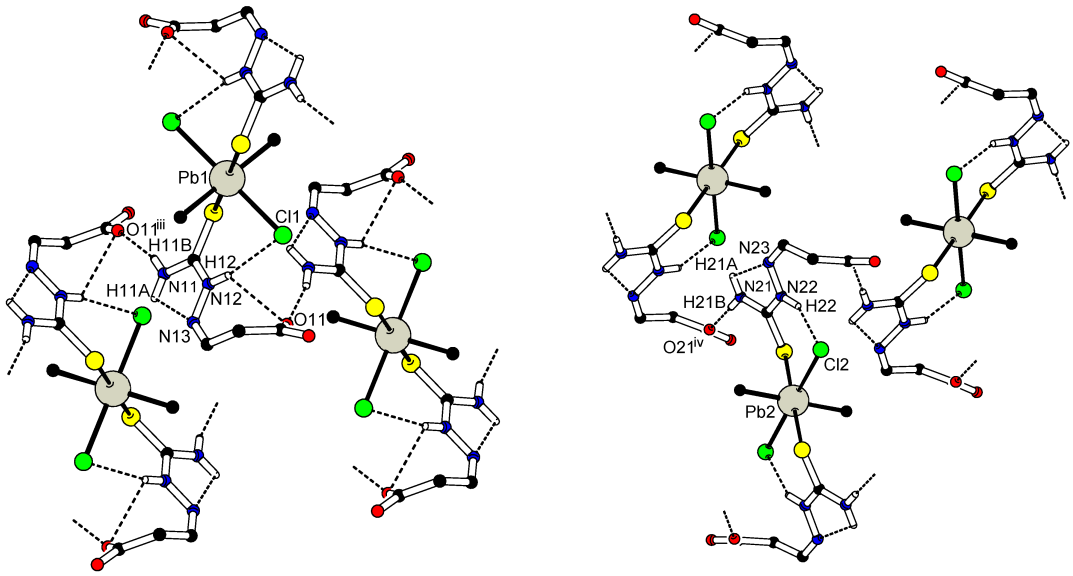
Figura V-7.- *Estructura molecular de $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$*

Ambos compuestos son centrosimétricos con el átomo de plomo en un entorno octaédrico ligeramente distorsionado y coordinado a dos carbonos de dos grupos fenilo, a dos ligandos cloro y a dos átomos de azufre de dos ligandos tiosemicarbazona neutros. Las distancias Pb-S son muy similares en ambos

compuestos y análogas a las encontradas en $[PbPh_2Cl_2(HSTSC)_2]$ (donde el ligando es la salicialdehido tiosemicarbazona)[2]. También las distancias Pb-Cl son muy similares, aunque Pb(1)-Cl(1) en la molécula 1 del aducto de HEBTSC, 2,696(2) Å, es ligeramente más pequeña que en la molécula 2 [2,710(2) Å] y también más corta que la del aducto de HEMTSC [2,7144(9) Å].

Los ligandos tiosemicarbazona adoptan la misma configuración para la cadena tiosemicarbazona presente en el ligando libre, si bien en ambos complejos el fragmento esterificado, que no participa en la coordinación al metal, cambia su orientación con respecto a la citada cadena, probablemente por razones estéricas.

Los enlaces de hidrógeno presentes en ambos aductos se recogen en la Tabla V-15 y en las Figuras V-8 y V-10. En $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$, sólo se establecen interacciones entre moléculas análogas, es decir, moléculas 1 interaccionan únicamente con moléculas 1 mientras que las moléculas 2 interaccionan sólo con moléculas 2. Estas interacciones dan lugar a dos capas, capa 1 (incluye moléculas 1) y capa 2 (incluye moléculas 2), que son paralelas al plano *bc* y se disponen alternadas (ver Figura V-9)



Molécula 1 **Molécula 2**

Figura V-8.- *Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$ (para mayor claridad se omiten fenilos y etilos)*

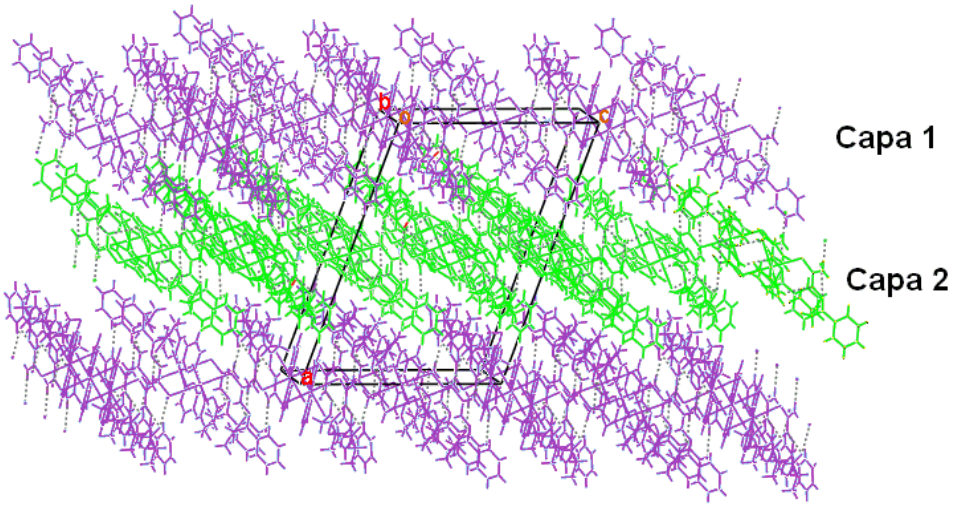


Figura V-9.- *Disposición en capas en $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$*

En $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$ hay tres enlaces de hidrógeno, dos intramoleculares, [N(1)-H(1A)···N(3)] y [N(2)-H(2)···Cl^i], que contribuyen a la estabilización de la molécula y uno intermolecular [N(1)-H(1B)···$O(1)^{ii}$] que asocia las moléculas en cadenas (Fig. V-10) cuya disposición en la red se muestra en la Figura V-11.

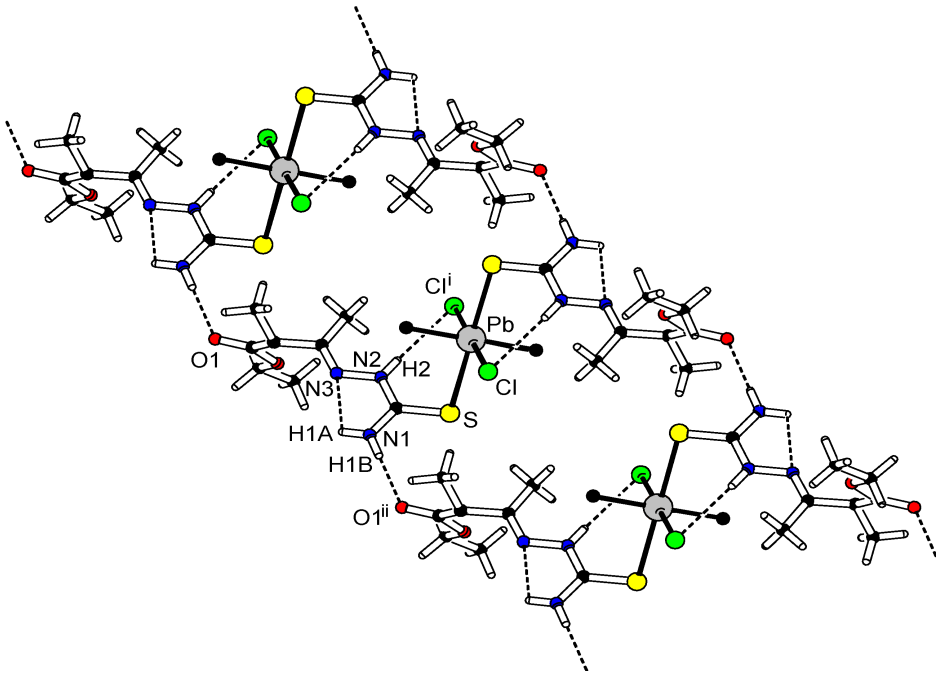


Figura V-10.- *Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$*

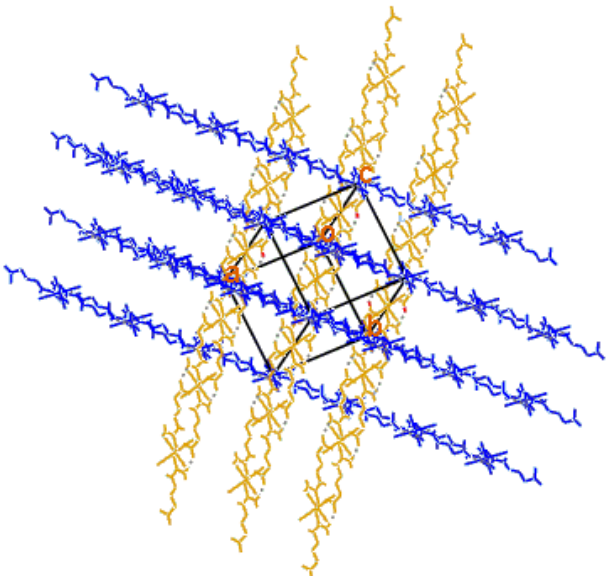


Figura V-11.- *Disposición en cadenas en* $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$

Estructura cristalina de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

La estructura molecular de **$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$**, junto con el esquema de numeración empleado se muestran en la Figura V-12. Los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las Tablas V-16 a V-18.

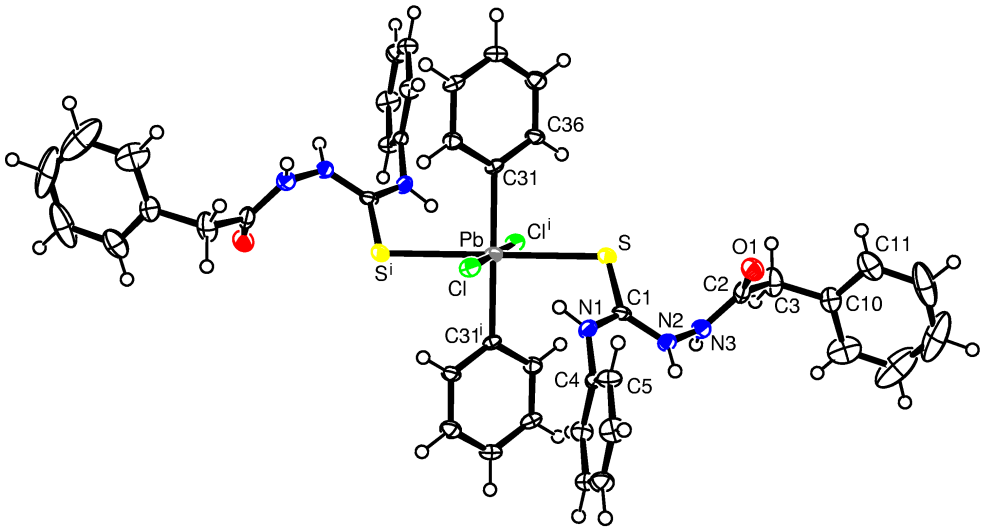


Figura V-12.- *Estructura molecular de* $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$ *(se omiten, para mayor claridad, las moléculas de MeOH)*

Tabla V-16.- Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

Fórmula Empírica	$C_{46}H_{56}Cl_2N_6O_6PbS_2$	**Z**	2
Masa Molecular	1131,18	**D(cal) Mg/m^3**	1,557
T(K)	100(2)	**μ (mm^{-1})**	3,745
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1140
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,18 x 0,12 x 0,02
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	2,25 - 27,52
a (Å)	8,11300(10)	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -12, 12; -40, 40
b (Å)	9,44600(10)	**No. Reflex. medidas**	15252
c (Å)	31,5070(4)	**No. Reflex. únicas**	5528
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0707
β (º)	91,6770(10)	**R**	0,0377
γ (º)	90	**R_w**	0,0816
V (Å^3)	2413,52(5)	**GOF**	1,079

Tabla V-17.- Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(31)	2,186(4)	N(1)-C(4)	1,429(6)
Pb-Cl	2,7449(10)	N(2)-C(1)	1,328(5)
Pb-S	2,8237(11)	N(2)-N(3)	1,389(5)
S-C(1)	1,716(5)	N(3)-C(2)	1,360(6)
O(1)-C(2)	1,219(5)	C(2)-C(3)	1,512(6)
N(1)-C(1)	1,332(6)	C(3)-C(10)	1,509(6)
C(4)-C(5)	1,374(6)		

Tabla V-18.- Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

Enlace	Ángulo	Enlace	Ángulo
C(31)-Pb-C(31)^i	180,00(2)	C(31)-Pb-S	89,29(11)
C(31)-Pb-Cl^i	90,53(11)	Cl-Pb-S	95,13(3)
C(31)-Pb-Cl	89,47(11)	Cl-Pb-S^i	84,87(3)
Cl^i-Pb-Cl	180,00(5)	S^i-Pb-S	180,00(3)
C(31)-Pb-S^i	90,71(11)		

^{i}-x,-y,-z

En $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$, el Pb(IV) se encuentra en un entorno octaédrico $[C_2Cl_2S_2]$ todo-*trans* formado por los dos átomos de carbono de los dos grupos fenilo, los dos ligandos cloro y los dos átomos de S de los dos ligandos tiosemicarbazona, en el que las principales distorsiones afectan a los ángulos Cl-Pb-S [95,13(3)º] y Cl-Pb-S^i [84,87(3)º]. Un entorno similar se ha observado en

$[PbPh_2Cl_2(HSTSC)_2]$ (HSTSC= salicilaldehido tiosemicarbazona)[2], para el cual las distancias Pb-C y Pb-S son muy similares a las encontradas aquí, mientras que las distancias Pb-Cl son más cortas. En el caso de este nuevo aducto, el hecho de que la coordinación tenga lugar a través del átomo de S en lugar de a través del átomo de O (lo que probablemente no implicaría cambios significativos en la demanda estérica del ligando, ver estructura del ligando en Capítulo III) sugiere que $PbPh_2Cl_2$ es un ácido de Lewis "blando"[4].

La coordinación del ligando H_2PAPTSC al plomo provoca sólo pequeños cambios en sus distancias de enlace (fundamentalmente un alargamiento de C-S), pero la configuración de la cadena acetil-tiosemicarbazida se altera significativamente. Además de las rotaciones de los grupos fenilo minimizando las interacciones estéricas, el enlace N(2)-N(3) adopta ahora una configuración *cis* con respecto a los enlaces N(2)-O(1) (como en el ligando libre) y C(1)-S (como resultado de la rotación sobre C(1)-N(2)). Esta configuración permite que cada átomo de Cl pueda formar un enlace hidrógeno con el grupo N(1)-H más cercano de su propia molécula (lo cual refuerza la débil coordinación S-monodentada del ligando) y con un grupo N(3)-H de una molécula vecina, que enlaza las moléculas dando lugar a una cadena polimérica (ver Fig V-13 y Tabla V-19). Los grupos fenilo impiden la formación de una estructura supramolecular más compleja por interacción directa entre estas cadenas, pero la presencia de moléculas de metanol permite interacciones indirectas, una secuencia de tres enlaces de hidrógeno que enlazan los grupos N(2)-H de una cadena a los átomos de O(1) más próximos de otra a través de dos moléculas de metanol (ver Figura V-14 y Tabla V-19).

Tabla V-19.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···Cl	0,88	2,35	3,210(4)	166,0
N(2)-H(2)···O(1S)	0,88	1,93	2,749(5)	154,5
N(3)-H(3)···Cl^{ii}	0,88	2,46	3,268(4)	152,4
O(1S)-H(1S)···O(2S)^{iii}	0,84	1,93	2,736(5)	160,6
O(2S)-H(2S)···O(1)	0,84	2,04	2,825(5)	154,7

^{ii}x+1,y,z; ^{iii}-x+1,y-1/2,-z+1/2

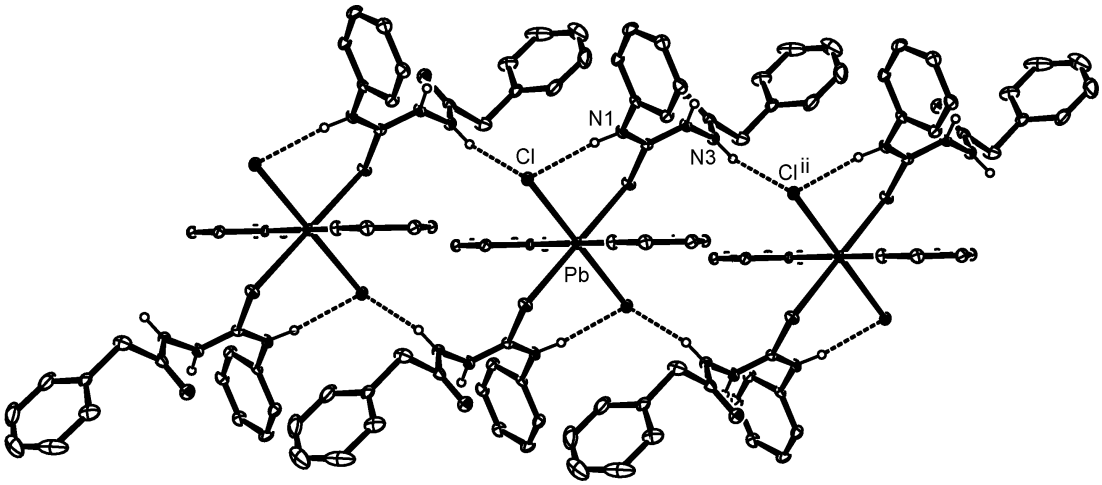


Figura V-13.- *Enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares N-H···Cl*

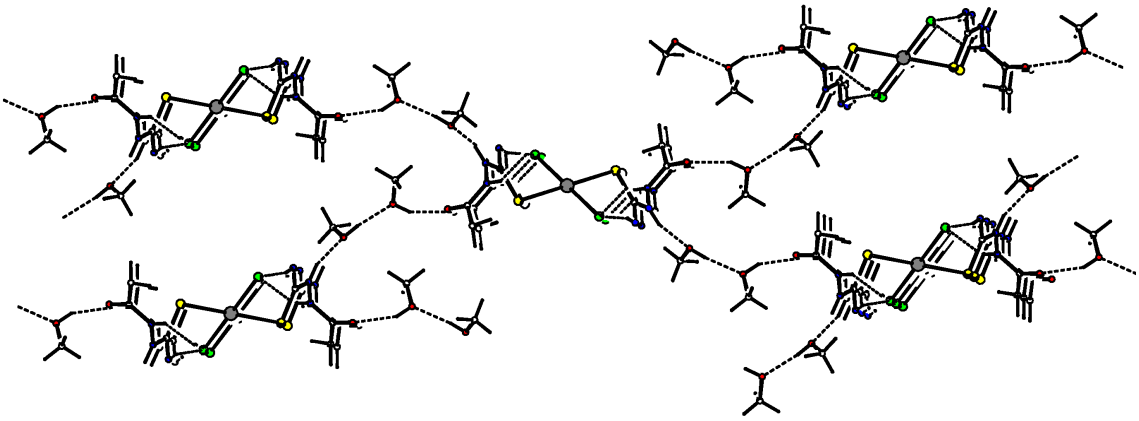


Figura V-14.- *Enlaces de hidrógeno N(2)H···MeOH···MeOH···O(1) en* $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

V.A.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

Los espectros ESI de los complejos preparados se recogen en el Apéndice V.A (CD-ROM) y la asignación para los fragmentos más significativos se recoge en la Tablas V-20 y V-21.

Complejos con ligandos tiosemicarbazona

Para todos los complejos con ligandos tiosemicarbazona, exceptuando los dos del ligando HISTSC y el de HEBTSC, se observan unas pautas de fragmentación similares que implican, en primer lugar, la pérdida de un ligando cloro [en el caso de los complejos con fórmula $[PbPh_2Cl_2(HTSC)]$ (HTSC= ligando tiosemicarbazona)] o un ligando cloro y un ligando tiosemicarbazona [en el caso de los complejos con fórmula $[PbPh_2Cl_2(HTSC)_2]$ para formar la especie $[PbPh_2Cl(HTSC)]$. Esta especie es muy estable en algunos casos, como en $[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$, constituyendo el pico base con todos los fragmentadores utilizados. La pérdida adicional del segundo ligando cloro y de un protón por parte del ligando conduce a la formación del fragmento $[PbPh_2(TSC)]$, también presente en todos los casos y con una abundancia relativa elevada. Para algunos de estos compuestos existen también fragmentos del tipo $[PbPh_2(HL)]$ (H_2L= ligando pirazolona) que ponen de manifiesto la ciclación del ligando en las condiciones de la técnica o la presencia de trazas del complejo con el ligando ciclado en la muestra de partida.

En el espectro del compuesto $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$, todos los fragmentos detectados, excepto $[PbPh_2Cl]$, incluyen el ligando pirazolona (o éste tras la pérdida de grupos R) no detectándose fragmentos que incluyan únicamente al ligando tiosemicarbazona o restos de éste.

En cuanto a los dos aductos del ligando HISTSC, $[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$ y $[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$, el comportamiento es diferente. Para el primero, aunque con abundancias relativas bajas, se detecta la especie $[PbPh_2(ISTSC)]$ y la presencia del ligando pirazolona, H_2A, que es además el pico base en el espectro obtenido con el fragmentador de 20V. Con el resto de los fragmentadores empleados el pico base corresponde al fragmento [HISTSC+Na]. Sorprendentemente, en los espectros de

[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)] no se registra ninguno de los fragmentos anteriores que incluyen al ligando tiosemicarbazona o a la pirazolona completos, siendo el fragmento [M-{2Cl+CONHPhOCH_3+CH_3+H}] la única especie que incluye un resto del ligando tiosemicarbazona.

Tabla V-20.- Espectros de masas ESI de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ y los ligandos tiosemicarbazona.

COMPUESTO	ESPECIE	m/z	%
[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	100
	[$PbPh_2$(MATSC)]	550	90
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	68
	[$PbPh_2$(HMATSC)]	550	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	18
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	68
	[$PbPh_2$(MATSC)]	550	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	20
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	57
	[$PbPh_2$(MATSC)]	550	100
	[$PbPh_2$(HA)]	518	27
	[$PbPh_2$(HA)]+H-C(S)NH_2	459	33
	[$PbPh_2Cl$]	397	97
	(H_2A= pirazolona)		
[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl$(H_2B)(HEBTSC-Me)]	866	45
	[Pb(HB)(H_2B)-2Ph-NH_2]	475	100
	(H_2B = pirazolona)		
	Fragmentador de 40 V		
	[Pb(HB)(H_2B)-2Ph-NH_2]	475	100
	(H_2B = pirazolona)		
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl$]	397	100
	Fragmentador de 100 V		
		285	100
[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	100
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	76

	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	100
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	80
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	100
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	87
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	95
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	53
[$PbPh_2Cl_2$(HEETSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	73
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	80
	HEETSC+H	232	17
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	93
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	95
	[$PbPh_2Cl$]	397	35
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	H_2A	157	100
	(H_2A= pirazolona)		
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2$(ISTSC)]	641	10
	[HISTSC + Na]	303	100
	[H_2A + H]	158	25
	(H_2A= pirazolona)		
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2$(ISTSC)]	641	8
	[HISTSC + Na]	303	100
	[H_2A + H]	158	14
	(H_2A= pirazolona)		
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2$(ISTSC)]	641	23
	[HISTSC + Na]	303	100
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{2Cl+CONHPhOCH_3+CH_3+H}]	475	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{2Cl+CONHPhOCH_3+CH_3+H}]	475	100

	Fragmentador de 60 V		
	[M-{2Cl+CONHPhOCH$_3$+CH$_3$+H}]	475	57
	[PbPh$_2$Cl]	397	100
	Fragmentador de 100 V		
	[PbPh$_2$Cl]	397	56
	[PbPh]	285	100
[PbPh$_2$Cl$_2$(HPSTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[PbPh$_2$Cl(HPSTSC)]	677	31
	[PbPh$_2$(PSTSC)]	641	100
	Fragmentador de 40 V		
	[PbPh$_2$Cl(HPSTSC)]	677	23
	[PbPh$_2$(PSTSC)]	641	100
	Fragmentador de 60 V		
	[PbPh$_2$Cl(HPSTSC)]	677	20
	[PbPh$_2$(PSTSC)]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[PbPh$_2$(PSTSC)]	641	100
	[PbPh$_2$(HA)]	518	15
	(H_2A = pirazolona)		
[PbPh$_2$Cl$_2$(HOAcTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[PbPh$_2$Cl(HOAcTSC)]	661	18
	[PbPh$_2$(OAcTSC)]	625	100
	Fragmentador de 40 V		
	[PbPh$_2$Cl(HOAcTSC)]	661	30
	[PbPh$_2$(OAcTSC)]	625	100
	Fragmentador de 60 V		
	[PbPh$_2$Cl(HOAcTSC)]	661	28
	[PbPh$_2$(OAcTSC)]	625	100
	Fragmentador de 100 V		
	[PbPh$_2$Cl(HOAcTSC)]	661	9
	[PbPh$_2$(OAcTSC)]	625	100

Complejos con los ligandos tiosemicarbazida

Los asignación para los espectros de los complejos [PbPh$_2$Cl$_2$(H$_2$PAPTSC)$_2$] y [Pb$_2$Ph$_4$Cl$_2$(BAPTSC)] se recoge en la Tabla V-21.

Los espectros de [PbPh$_2$Cl$_2$(H$_2$PAPTSC)$_2$] muestran la presencia de la especie correspondiente a la pérdida de dos cloros y un ligando tiosemicarbazida, siendo además esta especie el pico base con los cuatro fragmentadores. Con el fragmentador de 60 V se observa también, con una abundancia del 50%, la especie que se origina

tras la pérdida de los dos ligandos tiosemicarbazida y de un ligando cloro. Con el fragmentador de 100 V se detecta ligando tiosemicarbazida libre con una abundancia relativa del 65%.

El complejo $[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$ resultó mucho menos estable que el anterior en las condiciones de la técnica, no detectándose ninguna especie metalada que incluya el ligando tiosemicarbazida o un resto de éste.

Tabla V-21.- Espectros de masas ESI de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ y los ligandos tiosemicarbazida.

COMPUESTO	ESPECIE	m/z	%
$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[PbPh_2(HPAPTSC)]$	646	100
	Fragmentador de 40 V		
	$[PbPh_2(HPAPTSC)]$	646	100
	Fragmentador de 60 V		
	$[PbPh_2(HPAPTSC)]\}$	646	100
	$[PbPh_2Cl]$	397	50
	Fragmentador de 100 V		
	$[PbPh_2(HPAPTSC)]$	646	100
	$H_2PAPTSC$	285	65
$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[PbPh_3Cl]+H$	475	67
	HBAPTSC-{PhC(O)NH}	179	48
	[PhC(O)NHN]+Na	157	100
	Fragmentador de 40 V		
	$[PbPh_3Cl]+H$	475	100
	$[PbPh_2Cl]$	397	18
	[PhC(O)NHN]+Na	157	10
	Fragmentador de 60 V		
	$[PbPh_3Cl]+H$	475	47
	$[PbPh_2Cl]$	397	100
	Fragmentador de 100 V		
	$[PbPh_2Cl]$	397	65
	[PbPh]	285	100
	[PbCl]	243	38

V.A.2.5.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

Los espectros IR de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ y los ligandos tiosemicarbazona se recogen en el Apéndice V.A (CD-ROM). Las asignaciones de las bandas más significativas de estos espectros se recogen en la Tabla V-22.

Tabla V-22.- Bandas IR más significativas en los complejos de $PbPh_2Cl_2$ y ligandos tiosemicarbazona.

	ν(N-H)	**δ(NH_2)**	**ν(C=O)**	**ν(C=N)**	**ν(C=S)**	**ν(NH-Ph)**	**ν(anillo)**
[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)][a]	3428 *f* 3308 *f* 3184 *m*	1562 *f*	1709 *f*	1601 *f*	1092 *m* 896 *m*		
[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$][b]	3406 *f* 3292 *f* 3181 *m* 3057 *m*	1561 *m*	1720 *f*	1598 *f*	1095 *m* 842 *m*		
[$PbPh_2Cl_2$(HXOTSC)$_2$][c]	3382 *f* 3273 *f* 3191 *f* 3050 *d*	1561 *m*	1726 *f*	1607 *f*	1089 *m* 880 *m*		
[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$][d]	3421 *f* 3304 *f* 3188 *f*	1563 *m*	1717 *f*	1609 *f*	1102 *m* 852 *m*		
[$PbPh_2Cl_2$(HEETSC)$_2$][e]	3422 *f* 3304 *f* 3187 *f* 3046 *d*	1562 *m*	1702 *f*	1599 *f*	1013 *m* 854 *m*		
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)$_2$][f]	3399 *f* 3355 *m* 3259 *m* 3160 *f*	1562 *m*	1660 *f*	1616 *f*	1023 *f* 853 *m*	1538 *f* 1258 *m*	761-650 *m*
[$PbPh_2Cl_2$(HPSTSC)$_2$][g]	3420 *m* 3285 *f* 3170 *d* 3053 *d*	1552 *h*	1652 *f*	1603 *f*	1094 *m* 853 *m*	1549 *m* 1244 *m*	813-653 *m*
[$PbPh_2Cl_2$(HOAcTSC)$_2$]	3381 *f* 3269 *f* 3162 *m* 3050 *m*	1561 *m*	1688 *f*	1590 *f*	1013 *m* 861 *m*	1520 *f* 1265 *m*	801-614 *m*

δ(OCH_3): [a]1439 *f*; [f]1439 *m*; [g]1439 *d;* **δ(OCH_2):** [b]1474 *m*; [c]1452 *hm*, 1435 *f*; [d]1440 *m*; [e]1471 *m*

En los espectros IR de estos aductos con ligandos tiosemicarbazona las bandas asociadas a los ligandos muestran pocas modificaciones con respecto a sus posiciones en los ligandos libres. Así, una pequeña modificación en la posición de la banda ν(C=S) es coherente con la participación del átomo de azufre en la coordinación al metal, aunque sugiere una escasa modificación en el orden de este enlace. Las bandas asignadas a los modos de vibración ν(C=N) y ν(C=O) no modifican su posición con respecto al ligando libre, en coherencia con los resultados de difracción de rayos X para aquellos complejos en los que se han obtenido cristales adecuados, confirmándose para todos los compuestos la no desprotonación de los ligandos y la coordinación al metal únicamente a través del átomo de S.

V.A.2.6.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

Los espectros de RMN se recogen en el Apéndice V.A y su asignación en las Tablas V-23 a V-27.

Los espectros de los aductos contienen señales en posiciones que son prácticamente idénticas a las encontradas para los ligandos (ver Cap. III) y aceptor $(PbPh_2Cl_2)$[5] libres, lo que sugiere la completa disociación de estos aductos en disolución. Los espectros de RMN de ^{207}Pb confirman esta hipótesis, ya que todos muestran una única señal (Tabla V-27) cuya posición (entre -505 y -509 ppm) es prácticamente coincidente con la obtenida para $PbPh_2Cl_2$ en disolución de DMSO (-508,4 ppm)[2] y que probablemente se corresponde con la especie $[PbPh_2Cl_2(DMSO)_2]$ previamente estudiada por difracción de rayos X[6,7].

Para el compuesto **$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$**, la integración relativa de las señales del ligando respecto de las señales del resto organometálico en el espectro RMN de ^{1}H, la ausencia de dos de las tres señales asignadas a los protones de grupos NH (apareciendo ahora una única señal a 13,14 ppm que se asigna al protón de N(1)H que es el que permanece tras la bidesprotonación, como se pudo observar mediante difracción de rayos X para el compuesto $[Pb_2Ph_4(OAc)_2(BAPTSC)]$, ver Apartado V.B) y el apantallamiento sufrido por las señales de C(1), C(2) y C(3) en el espectro

RMN de ^{13}C apoyan la estequiometría propuesta que incluye un ligando bidesprotonado, dos cloruros y dos unidades difenilplomo. Puesto que para el resto organometálico hay un único grupo de señales cuyos parámetros (desplazamientos químicos de ^{1}H, ^{13}C y ^{207}Pb y constantes de acoplamiento) son similares a los obtenidos para el $PbPh_2Cl_2$ en disolución de DMSO[5-7] probablemente la formulación más correcta para este compuesto sea $[\{PbPh_2Cl\}_2(BAPTSC)]$ con el ligando tiosemicarbazida unido a las dos unidades $\{PbPh_2Cl\}$ y ejerciendo sobre cada una de éstas un efecto electrónico análogo al del anión cloruro, lo que justificaría el sorprendente valor de $\delta(^{207}Pb)$.

Tabla V-23.- Espectros de RMN de ^1H de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con los ligandos tiosemicarbazona

	$N_{(1)}H_2$*	$N_{(2)}H$	$C_{(3)}H_2/H$	HPh(M)	R_1	R_3
[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]	8,30 *sa* 7,62 *sa*	10,14 *s* (1)	3,32#	8,12 *d* [H_o], $^3J(^1H$-$^{207}Pb)$= 204 Hz 8,09*t* [H_m], $^4J(^1H$-$^{207}Pb)$= 84 Hz 7,62 *t* [H_P]	1,94 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	3,62 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]	8,35 *sa* (1) 8,02 *sa* (1)	10,57 *s* (1)	3,50 *s* (2)	8,14 *d* (2) [H_o] 7,60 *t* (4) [H_m] 7,43 *t* (4) [H_P]	7,88 *d* (2) [$C_{(5,10)}H$] 7,38 *m* (2) [$C_{(7,9)}H$]	4,06 *q* (2) [$C_{(11)}H_2$] 1,15 *t* (3) [$C_{(12)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2$(HXOTSC)$_2$]	8,24 *sa* (1) 7,77 *sa* 7,71 *sa* (1)	10,51 *s* 10,30 *s* (1)	3,59 s 3,39 s (2)	8,12 *d* (4) [H_o] 7,58 *t* (4) [H_m] 7,41 *t* (2) [H_p]	4,24 *s* 3,94 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$] 3,26 *s* 3,19 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]	3,61 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$][a]	8,17 *sa* (1) 7,48 *sa* (1)	10,37 *s* (1) 10,09 *s* (1)	3,42 *c* (1)	8,12 *d* (2) [H_o] 7,60 *t* (4) [H_m] 7,43 *t* (4) [H_P]	1,89 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	4,08 *c* (2)[$C_{(7)}H_2$] 1,16 *t* [$C_{(8)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2$(HEETSC)$_2$][b]	8,15 *sa* (1) 7,48 *sa* (1)	10,08 *s* (1)	3,20 *t* (1)	8,13 *d* (2)[H_o] 7,60 *t* (4)[H_m] 7,43 *t* (4)[H_p]	1,88 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	4,08 *c* (2) [$C_{(8)}H_2$] 1,16 *t* (3) [$C_{(9)}H_3$]

Tabla V-23.-(continuación)

	$N_{(1)}H_2$*	$N_{(2)}H$	$C_{(3)}H_2$/H	HPh(M)	R_1	R_3
[$PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2$]	7,67 sa	10,44 *s* (1) 10,15 *s* 9,53 *s* (1) 9,28 *s*	3,63 *s* 3,39 *s* (2)	8,13 *d* (2) [H_o] 7,59 *t* (4) [H_m] 7,42 *t* (4) [H_p]	2,00 *s* 1,96 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,88 t (1) [H_{11}] 7,06 m (2) [$H_{8,9}$] 6,88 m (1) [H_{10}] 3,84 s 3,80 s (3) [$C_{(12)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2(HISTSC)$]	7,67 sa	10,44 *s* (1) 10,15 *s* 9,53 *s* (1) 9,28 *s*	3,63 *s* 3,39 *s* (2)	8,13 *d* (2) [H_o] 7,60 *t* (4) [H_m] 7,42 *t* (4) [H_p]	2,00 *s* 1,96 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,88 *t* (1)[H_{11}] 7,06 *m* (2)[$H_{8,9}$] 6,88 *m* (1) [H_{10}] 3,84 *s* 3,80 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$]	7,65 *sa* (2)	10,45 s (1) 10,12 s (1) 9,89 s (1)	3,48 3,23	8,13 *d* (2) [H_o] 7,60 *t* (4) [H_m] 7,43 *t* (4) [H_P]	1,99 *s* 1,96 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,48 *d* (2) [$H_{7,11}$] 6,86 *d* (2)[$H_{8,10}$] 3,71 *s* 3,70 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]
[$PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2$]	7,66 sa (2)	10,42 s (1) 10,14 s 9,65 s (1) 9,43 s	3,56 s 3,16 s (2)	8,13 *d* (2) [H_o] 7,60 *t* (4) [H_m] 7,43 *t* [H_P]	2,03 *s* 1,98 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,37-7,05 *m* (4) [H_{8-11}] 2,19 *s* 2,17 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]

Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pág. 153 y 155).
*Señales solapadas con las de los protones aromáticos
Señales solapadas con la que corresponde al H_2O
[a]**R_2:** 1,24 *d* (3) [$C_{(6)}H_3$]; [b]**R_2:** 1,68 *dc* (2) [$C_{(6)}H_2$], 0,81 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]

Tabla V-24.- Espectros de RMN de ^{13}C de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con tiosemicarbazonas

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	C(Ph)M	R_1	R_3
$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	178,9 178,8	147,0 145,2	43,6	170,1 168,6	170,3 [C_{ipso}] 133,5 [C_0] 129,6 [C_m] 129,5 [C_p]	23,7 [$C_{(5)}$] 16,7	52,0 51,8 [$C_{(6)}$]
$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$	178,9	142,0	33,2	168,0	170,1 [C_{ipso}] 133,3 [C_0] 130,0 [C_m] 129,4 [C_p]	136,6 [$C_{(5)}$] 129,0 [$C_{(6,10)}$] 128,1 [$C_{(7,9)}$] 126,3 [$C_{(8)}$]	60,7 [$C_{(11)}$] 14,0 [$C_{(12)}$]
$[PbPh_2Cl_2(HXOTSC)_2]$	179,1 178,6	146,2 143,6	32,8	169,6 168,0	170,3 [Cipso] 133,3 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 125 Hz 129,4 [C_m], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 200 Hz 129,3 [C_p],	74,58 69,3 [$C_{(5)}$] 58,6 57,7 [$C_{(6)}$]	51,9 51,8 [C(7)]
$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$[a]	178,9	150,8	47,7	172,0	170,3 [C_{ipso}] 133,5 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 126 Hz 129,6 [C_m], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 200 Hz 129,5 [C_p]	14,0 [$C_{(5)}$]	60,5 [$C_{(7)}$] 14,8 [$C_{(8)}$]
$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$[b]	178,9	149,8	55,0	171,4	170,3 [C_{ipso}] 133,5 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 125 Hz 129,6 [C_m] $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 199 Hz 129,5 [C_p]	14,5 [$C_{(5)}$]	60,3 [$C_{(8)}$] 14,0 [$C_{(9)}$]

Tabla V-24.- (continuación)

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	C(Ph)M	R_1	R_3
$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$[c]	178,9	149,8 146,8	48,6 46,4	167,3 166,2	170,3 [C_{ipso}] 133,6 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 125 Hz 129,7 [C_m], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 199 Hz 129,6 [C_p]	24,0 16,9 [$C_{(5)}$]	149,2 – 111,2 [$C_{(6\text{-}11)}$] 55,8 55,7 $C_{(12)}$]
$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$	178,8 178,7	149,2 146,8	48,6 46,4	167,2 166,2	170,4 [C_{ipso}] 133,5 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 126 Hz 129,6 [C_m], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 200 Hz 129,5 [C_p]	23,9 16,8 [$C_{(5)}$]	149,7 - 111,7 [$C_{(6\text{-}11)}$] 55,7 [$C_{(12)}$]
$[PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2]$	178,8 178,7	149,0 146,8	46,4	166,7 165,6	170,3 [C_{ipso}] 133,5 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 125 Hz 129,6 [C_m], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 199 Hz 129,5 [C_p]	23,9 16,8 [$C_{(5)}$]	155,3 [C_{ipso}] 132,0 [C_0] 120,9 [C_m] 113,8 [C_p] 55,2 [$C_{(12)}$]
$[PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2]$	178,8 178,7	148,9 146,8	46,0	167,0 166,1	170,3 [C_{ipso}] 133,5 [C_0] 129,6 [C_m] 129,5 [C_p]	23,8 16,7 [$C_{(5)}$]	136,0 -125,1 [$C_{(6\text{-}11)}$] 17,7 [$C_{(12)}$]

Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pág. 153 y 155).
[a] **R_2**: 14,2 [$C_{(6)}$]
[b] **R_2**: 21,8 [$C_{(6)}$], 11,6 [$C_{(7)}$]
[c] **R_2**: 14,2 [$C_{(6)}$]

Tabla V-25.- Espectros de RMN de ^1H de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con los ligandos tiosemicarbazida

	$N_{(1/2)}H$	$N_{(3)}H$	$C_{(2)}H_2$	HPh(M)	HPh
$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	9,66 *s* (1) [$N_{(2)}H$] 9,60 *s* (1) [$N_{(1)}H$]	10,16 *s* (1)	3,52 *s* (2)	8,11 [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$= 205 Hz 7,60 [H_m], $^4J(^1H\text{-}^{207}Pb)$= 83 Hz 7,40 [H_p]	7,50–7,00 (10)
	$N_{(1)}H$	**$N_{(2)}H$**	**$N_{(3)}H$**	**HPh(M)**	**HPh**
$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	13,14 *s* (1)	---	---	8,11 [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$= 205 Hz 7,60 [H_m], $^4J(^1H\text{-}^{207}Pb)$= 84 Hz 7,42 [H_p]	8,14; 7,98 [H_o] 7,54–7,36 [H_m+H_p]

Tabla V-26.- Espectros de RMN de ^{13}C de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ con ligandos tiosemicarbazida.

	C(1)	C(2)	C(3)	C(Ph)Pb	C(Ph)
$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	181,1	169,9	40,3	170,4 [C_{ipso}] 133,5 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 127,2 Hz 129,6 [C_m], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 199,8 Hz 129,3 [C_p]	139,5-126,8
$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	159,2[a]	165,1[a]	162,1[a]	170,3 [C_{ipso}] $^1J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ = 1543 Hz[b]	133,5-126,9

Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pág. 158).

[a] Asignación dudosa; pueden estar intercambiados

[b] Las restantes señales para el fragmento $PbPh_2$ se solapan con las señales para los grupos fenilo del ligando, lo que impidió su asignación.

Tabla V-27.- Espectros de RMN de ^{207}Pb (DMSO-d_6, δ en ppm)

Compuesto	**$\delta^{207}Pb$**
$PbPh_2Cl_2$*	-508,4
$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$	-506,9
$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$	-507,2
$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$	-505,3
$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$	-509,5
$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$	-505,4
$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$	-506,5
$[PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2]$	-505,8
$[PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2]$	-505,6
$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$	-509,5
$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	-506,2

*Ref. 3

V.B.- INTERACCIÓN DE LOS LIGANDOS CON $PbPh_2(OAc)_2$

V.B.1.-SÍNTESIS

$PbPh_2(OAc)_2$ + HMATSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,26 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma.

El producto aislado resultó ser en todos los casos el ligando secundario H_2A libre.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HEBTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido beige formado.

Tabla V-28- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HEBTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	Producto no identificado	143	54,2	4,0	18,6	14,0
1:1	Tª amb./MeOH	1ª fracción: [$PbPh_2Cl(HB)$] $C_{22}H_{18}N_3OSClPb$ 2ª fracción: aceite	191 (d)	42,8 *(42,9)*	3,1 *(3,0)*	6,8 *(6,8)*	5,1 *(5,2)*
1:2	Reflujo/MeOH	[$PbPh_2(HB)_2$] $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$	163 (d)	47,4 *(46,4)*	3,3 *(3,6)*	10,7 *(10,8)*	8,8 *(8,2)*

1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(HB)]$	135 (d)	44,6	3,4	6,2	4,8
		$C_{24}H_{21}N_3O_3SPb$		*(45,1)*	*(3,3)*	*(6,4)*	*(5,0)*

Del compuesto $[PbPh_2Cl(HB)]$ obtenido en la síntesis 1:1 a Tª ambiente se aislaron cristales adecuados para su estudió por difracción de rayos X. La obtención de esto complejo deriva de la presencia de iones cloruro en la disolución, preparada *in situ* y empleada inmediatamente, de $PbPh_2(OAc)_2$ (ver Capítulo II para la obtención de esta disolución).

$PbPh_2(OAc)_2$ + HXOTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca (0,067 g, 48 % de rendimiento).

Tabla V-29.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HXOTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl(XOTSC)]$	135	37,4	3,6	7,0	5,3
		$C_{19}H_{22}N_3O_4SClPb$		*(37,1)*	*(3,6)*	*(6,8)*	*(5,2)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2Cl(XOTSC)]$	135	37,6	3,7	6,7	5,6
		$C_{19}H_{22}N_3O_4SClPb$		*(37,1)*	*(3,6)*	*(6,8)*	*(5,2)*
1:2	Reflujo/MeOH	1ª fracción:					
		$[Pb(HX)_2]$	184	24,2	2,7	13,4	10,4
		$C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$		*(24,8)*	*(2,9)*	*(14,5)*	*(11,0)*
		2ª fracción: $[PbPh_2(HX)_2]$	121	37,5	3,7	11,6	9,0
		$C_{24}H_{26}N_6O_4S_2Pb$		*(39,3)*	*(3,5)*	*(11,4)*	*(8,7)*
1:1	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	144	27,1	3,0	11,7	9,2

Al igual que en el caso anterior, la obtención de $[PbPh_2Cl(XOTSC)]$ deriva de la presencia de iones cloruro en la disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (ver Capítulo II para la obtención de esta disolución).

$PbPh_2(OAc)_2$ + HPRTSC

Todas las reacciones ensayadas condujeron a la obtención de mezclas de productos que no han sido identificados.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HEMTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado.

Tabla V-30.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HEMTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fraccción:					
		$[Pb(HE)_2]$,	154 (d)	26,1	2,6	15,2	11,5
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pb$		*(26,3)*	*(2,9)*	*(15,3)*	*(11,7)*
		2ª fracción:					
		$[PbPh_2(HE)_2]\cdot H_2O$	175	40,6	3,8	11,0	8,5
		$C_{24}H_{28}N_6O_3S_2Pb$		*(40,0)*	*(3,8)*	*(11,6)*	*(8,9)*
1:1	Tª amb./MeOH	Producto o mezcla no identificada	153	39,0	4,8	9,7	7,3
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pb(OAc)(HE)]$	186 (d)	20,3	2,4	10,8	8,2
		$C_8H_{11}N_3O_3SPb$		*(22,0)*	*(2,5)*	*(9,6)*	*(7,3)*
1:1	Reflujo/MeOH	1ª fracción:					
		$[Pb(OAc)(HE)]$	186 (d)	20,3	2,4	10,8	8,2
		$C_8H_{11}N_3O_3SPb$		*(22,0)*	*(2,5)*	*(9,6)*	*(7,3)*
		2ª fracción:					
		$[PbPh_2(OAc)(HE)]$	138 (d)	40,4	3,9	6,5	5,4
		$\cdot MeOH$		*(40,5)*	*(4,0)*	*(6,7)*	*(5,1)*
		$C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$					

Del compuesto $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HEETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,21 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,065 g, 42 % de rendimiento).

Tabla V-31.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HEETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)*			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(HEE)_2]$	184 (d)	42,4	4,2	11,3	8,7
		$C_{26}H_{30}N_6O_2S_2Pb$		*(42,8)*	*(4,1)*	*(11,5)*	*(8,7)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(HEE)]$	132	41,0	3,6	6,3	5,1
		$C_{23}H_{27}N_3O_5SPb$		*(41,7)*	*(3,8)*	*(6,9)*	*(5,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	151	41,0	4,2	10,4	8,1
		$C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Pb$		*(40,7)*	*(4,5)*	*(10,9)*	*(8,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	151	41,3	4,4	10,6	8,3
		$C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Pb$		*(40,7)*	*(4,5)*	*(10,9)*	*(8,4)*

$PbPh_2(OAc)_2$ + HMAETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol), con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,062 g, 44 % de rendimiento).

Tabla V-32.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HMAETSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(HMAE)]$	146	40,7	3,7	7,5	5,8
		$C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$		*(41,6)*	*(3,8)*	*(7,0)*	*(5,3)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(HMAE)]$	146	41,6	3,7	7,0	5,4
		$C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$		*(41,6)*	*(3,8)*	*(7,0)*	*(5,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(HMAE)]$	146	41,3	3,7	7,2	5,4
		$C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$		*(41,6)*	*(3,8)*	*(7,0)*	*(5,3)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(HMAE)]$	146	39,7	3,6	7,2	5,4
		$C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$		*(41,6)*	*(3,8)*	*(7,0)*	*(5,3)*

$PbPh_2(OAc)_2$ + HANTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,20 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,048 g, 36 % de rendimiento).

Tabla V-33.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HANTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot$ MeOH, $C_{26}H_{30}N_4O_4SPb$	126	43,7	3,8	8,1	4,5
				(44,5)	*(4,3)*	*(8,0)*	*(4,6)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot$ 2MeOH, $C_{27}H_{34}N_4O_5SPb$	126	44,0	4,6	7,6	4,0
				(44,1)	*(4,6)*	*(7,6)*	*(4,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot$ 2MeOH, $C_{27}H_{34}N_4O_5SPb$	126	43,7	4,1	7,9	4,5
				(44,1)	*(4,6)*	*(7,6)*	*(4,3)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot$ MeOH, $C_{26}H_{30}N_4O_4SPb$	126	42,3	4,2	8,3	5,0
				(44,5)	*(4,3)*	*(8,0)*	*(4,6)*

De las aguas madres de la síntesis 1:1, a temperatura ambiente, se aislaron cristales de $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HISTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC disueltos en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,054 g, 32 % de rendimiento).

Tabla V-34.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HISTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)*			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(ISTSC)_2]$	181 (d)	46,8	4,4	12,1	7,1
		$C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$		*(47,0)*	*(4,3)*	*(12,2)*	*(7,0)*
1:1	Tª amb./MeOH	1ª fracción:					
		$[PbPh_2(ISTSC)_2]$	183 (d)	47,0	4,4	12,0	6,3
		$C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$		*(47,0)*	*(4,3)*	*(12,2)*	*(7,0)*
		2ª fracción:					
		$[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$	162 (d)	44,5	4,3	7,8	4,4
		$C_{26}H_{28}N_4O_4SPb$		*(44,6)*	*(4,0)*	*(8,0)*	*(4,6)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(ISTSC)_2]$	184 (d)	46,7	4,3	12,3	7,1
		$C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$		*(47,0)*	*(4,3)*	*(12,2)*	*(7,0)*
1:1	Reflujo/MeOH	1ª fracción:					
		$[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$	162 (d)	44,1	4,2	7,8	4,4
		$C_{26}H_{28}N_4O_4SPb$		*(44,6)*	*(4,0)*	*(8,0)*	*(4,6)*
		2ª fracción:					
		$[PbPh_2(ISTSC)_2]$	183 (d)	46,3	4,3	12,0	7,0
		$C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$		*(47,0)*	*(4,3)*	*(12,2)*	*(7,0)*

$PbPh_2(OAc)_2$ + HPSTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una

disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado (0,045 g, 36 % de rendimiento).

Tabla V-35.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HPSTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]$ $\cdot H_2O$, $C_{26}H_{30}N_4O_5SPb$	148	44,0 *(43,5)*	4,4 *(4,2)*	7,7 *(7,8)*	4,4 *(4,5)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]$ $\cdot H_2O$, $C_{26}H_{30}N_4O_5SPb$	148	44,1 *(43,5)*	4,4 *(4,2)*	7,6 *(7,8)*	4,2 *(4,5)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]$ $\cdot H_2O$, $C_{26}H_{30}N_4O_5SPb$	143	43,4 *(43,5)*	4,2 *(4,2)*	8,2 *(7,8)*	4,6 *(4,5)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]$ $\cdot 2H_2O$, $C_{26}H_{32}N_4O_6SPb$	147	42,8 *(42,4)*	3,9 *(4,3)*	7,6 *(7,6)*	4,2 *(4,3)*

De las aguas madres de la síntesis 1:1 a temperatura ambiente se obtuvieron cristales adecuados para ser medidos por difracción de rayos X.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HOAcTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,19 mmol, 20 mL de metanol) y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece unos cristales amarillos que se filtran a vacío y se secan (0,043 g, 32 % de rendimiento).

Tabla V-36.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$ /HOAcTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1.2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]$ $\cdot 0{,}75$ MeOH,$C_{26{,}75}H_{31}N_4O_{3{,}75}SPb$	132	44,8 *(44,8)*	4,6 *(4,4)*	7,5 *(7,8)*	4,2 *(4,4)*

1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]$ ·0,75 MeOH,$C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}SPb$	132	44,9 *(44,8)*	4,6 *(4,4)*	7,8 *(7,8)*	4,4 *(4,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]$ ·0,75 MeOH,$C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}SPb$	132	45,5 *(44,8)*	4,5 *(4,4)*	7,6 *(7,8)*	4,3 *(4,4)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]$ ·0,75 MeOH,$C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}SPb$	132	45,2 *(44,8)*	4,5 *(4,4)*	7,8 *(7,8)*	4,4 *(4,4)*

De la síntesis 1:2 a temperatura ambiente se aislaron cristales de $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]$·0,75 MeOH adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HBuGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,25 mmol, 20 mL de metanol). La suspensión se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo las aguas madres se mantienen a baja temperatura durante 12 horas hasta que aparece un sólido amarillo cristalino que se filtra a vacío y se seca, y que resultó ser el compuesto $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$ (0,074 g, 48 % de rendimiento).

Cuando se repitió la síntesis en las mismas condiciones, se obtuvo un sólido cristalino amarillo identificado como $[PbPh_2(BuGTSC)_2]$. En una segunda fracción se obtuvieron cristales amarillos de $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Como en el caso de los compuestos $[PbPh_2Cl(HB)]$ y $[PbPh_2Cl(XOTSC)]$, la obtención de este complejo deriva de la presencia de iones cloruro en la disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (ver Capítulo II para la obtención de esta disolución).

Tabla V-37.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HBuGTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** ***(teórico)*** **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$ $C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$	181	40,2 *(40,5)*	4,0 *(4,0)*	6,7 *(6,7)*	5,0 *(5,1)*

1:2	Tª amb./MeOH (repetida)	1ª Fracción: $[PbPh_2(BuGTSC)_2]$ $C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Pb$ 2ª Fracción: $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$	171	39,6 *(40,7)*	4,4 *(4,4)*	10,5 *(10,9)*	8,0 *(8,3)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$ $C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$	180	40,5 *(40,5)*	4,1 *(4,0)*	6,7 *(6,7)*	5,0 *(5,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250	37,0	3,2	6,9	5,8
1:1	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250	37,4	3,1	7,1	5,7

De los compuestos $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$ y $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$, a partir de aguas madres, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$PbPh_2(OAc)_2$ + HEtGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,28 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,095 g, 46 % de rendimiento).

Tabla V-38.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2$/HEtGTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** ***(teórico)*** **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$ $C_{22}H_{28}N_6O_5S_2Pb$	207 (d)	36,1 *(36,3)*	3,8 *(3,8)*	11,4 *(11,5)*	8,7 *(8,8)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$ $C_{19}H_{21}N_3O_4SPb$	185 (d)	38,5 *(38,4)*	3,5 *(3,5)*	7,0 *(7,1)*	5,1 *(5,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$* $C_{18}H_{19}N_3O_4SPb$	>250	37,1 *(37,2)*	3,3 *(3,3)*	7,2 *(7,2)*	5,4 *(5,5)*

1:1	Reflujo/MeOH	1ª fracción: Producto no identificado 2ª fracción; Sólido A: $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$* $C_{18}H_{19}N_3O_4SPb$ Sólido B: $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$** $C_{15}H_{15}N_3O_3SPb$	>250 >250 >250	14,7 37,1 *(37,2)* 34,5 *(34,3)*	0,9 3,3 *(3,3)* 2,7 *(2,9)*	5,0 7,2 *(7,2)* 7,6 *(8,0)*	4,0 5,4 *(5,5)* 5,8 *(6,1)*
1:1	Reflujo/EtOH	$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$ $C_{19}H_{21}N_3O_4SPb$	>250	38,5 *(38,4)*	3,6 *(3,9)*	7,1 *(7,1)*	5,4 *(5,4)*

*HMeGTSC = metilglioxilato tiosemicarbazona

**H_2GTSC = ácido glioxílico tiosemicarbazona

De las aguas madres de las distintas reacciones se han podido aislar cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$, $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$, $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$ y $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$.

$PbPh_2(OAc)_2$ + H_2PAPTSC

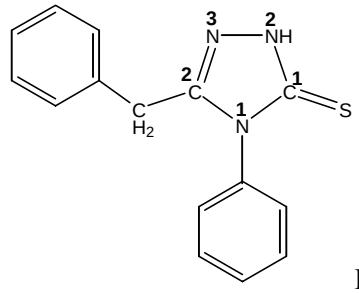
Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol se le añade una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,17 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo, se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca.

Tabla V-39.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2/H_2$PAPTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** ***(teórico)***			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	Producto no identificado	162	37,9	3,1	3,7	2,5
1:1	Tª amb./MeOH	$[PbPh_2(PAPTSC)]$ $C_{27}H_{24}N_3OSPb$	145	49,6 *(50,3)*	3,9 *(3,6)*	5,9 *(6,5)*	4,7 *(4,9)*

1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	188	52,8	4,3	8,8	6,5
1:1*	Reflujo/MeOH	Mezcla de [$PbPh_2$(PAPTSC)], $C_{27}H_{24}N_3OSPb$ y [$PbPh_2$(OAc)(PA)]	147	50,9 *(50,3)*	3,9 *(3,6)*	5,8 *(6,5)*	4,5 *(4,9)*
		$C_{29}H_{25}N_3O_2SPb$	148	50,9 *(50,7)*	4,0 *(3,7)*	5,7 *(6,1)*	4,4 *(4,7)*
2:1	Reflujo/MeOH	Mezcla de [$PbPh_2$(PAPTSC)] $C_{27}H_{24}N_3OSPb$ y [$PbPh_2$(OAc)(PA)]	145	50,6 *(50,3)*	3,9 *(3,6)*	5,9 *(6,5)*	4,4 *(4,9)*
		$C_{29}H_{25}N_3O_2SPb$	148	50,8 *(50,7)*	3,9 *(3,7)*	6,0 *(6,1)*	4,5 *(4,7)*

Las reacciones en relación molar 1:1 y 2:1 a reflujo (ver Tabla V-39) originaron un producto verde aceitoso que se redisolvío en acetona. De esta disolución, cuando se concentró, precipitaron dos tipos de cristales, unos de color verde y de composición [$PbPh_2$(PAPTSC)]·$(CH_3)_2CO$ y otros amarillos de composición [$PbPh_2$(OAc)(PA)] (HPA = 3-benzil-4-fenil-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-tiona), ambos adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



HPA

$PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC

Síntesis 1:2, T[a] ambiente. Sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,08 g, 0,17 mmol) en 20 mL de metanol (preparada *in situ*). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y las aguas madres se concentran lentamente al aire. Se obtiene un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca.

Tabla V-40.- Condiciones y resultados obtenidos para $PbPh_2(OAc)_2/H_2BAPTSC$

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$ $\cdot H_2O\cdot MeOH$, $C_{71}H_{64}N_6O_{10}S_2Pb_3$	227 (d)	45,2 (45,7)	3,3 (3,6)	5,2 (4,5)	3,9 (3,4)
1:1	Tª amb./MeOH	$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$, $C_{70}H_{58}N_6O_8S_2Pb_3$	226 (d)	45,5 *(46,8)*	3,1 *(3,2)*	4,7 *(4,7)*	3,7 *(3,6)*
2:1	Tª amb./MeOH	$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$, $C_{43}H_{37}N_3O_6SPb_2$	218 (d)	46,0 *(45,4)*	3,2 *(3,3)*	4,1 *(3,7)*	2,9 *(2,8)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250 ºC	38,1	1,7	4,4	8,1
1:1	Reflujo/MeOH	$[Pb(HBAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$	207 (d)	44,1 *(44,8)*	2,8 *(3,0)*	9,9 *(10,4)*	8,3 *(8,0)*
2:1	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	218 (d)	40,7	3,0	4,	3,3

De las aguas madres de las síntesis 1:1 y 2:1 a Tª ambiente, así como de la síntesis 1:1 a reflujo, se aislaron cristales adecuados para estudiar por difracción de rayos X de los productos $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$, $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[Pb(HBAPTSC)_2]$, respectivamente.

V.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.B.2.1.-SÍNTESIS

La reactividad de los ligandos β-dicarbonílicos frente a $PbPh_2(OAc)_2$ depende esencialmente del tipo de ligando; es decir, de que éste sea derivado de un β-cetoéster o de una β-cetoamida. Así, en el caso de los ligandos derivados de β-cetoestéres, en todos los casos (excepto para HMATSC, con el que se aisla siempre el ligando pirazolona H_2A libre), se aislan complejos, tanto a temperatura ambiente como a reflujo, con el ligando pirazolona; incumple esta generalización el ligando HXOTSC con el que, a temperatura ambiente y con tiempos de reacción cortos se ha podido aislar el complejo $[PbPh_2Cl(XOTSC)]$ con el ligando tiosemicarbazona sin evolucionar. Mientras que cuando se utilizan los ligandos derivados de β-cetoamidas no se observa esta evolución en ningún caso. Esta diferencia en la reactividad probablemente esté relacionada con la capacidad dadora del grupo C=O que es mayor en β-cetoamidas que en β-cetoésteres y la participación de este grupo en la coordinación al metal (como se observó por difracción de rayos X, *vide infra*) fuerza la coordinación a través del N(2) (en lugar de coordinación vía N(3), como es habitual en tiosemicarbazonas) e impide que este grupo (que necesariamente está implicado en los procesos de ciclación de estos ligandos para formar 5-pirazolonas) esté disponible para atacar al grupo C=O, impidiendo así el proceso de ciclación y estabilizando el complejo tiosemicarbazonato.

Por otra parte, en las reacciones a reflujo con los ligandos HEMTSC y HXOTSC se aislan, además de los complejos de difenilplomo(IV), complejos de Pb(II) lo que sugiere que probablemente han tenido lugar procesos de protodesmetalación y reducción de $Pb(IV)Ph_2$ a Pb(II), acompañados de un proceso de oxidación que probablemente conduzca a la formación de ligando disulfuro. Estos procesos podrían esquematizarse como:

$$PbPh_2(OAc)_2 + HL \text{ ----> } [PbPh_2(OAc)L] + HOAc$$

$$[PbPh_2(OAc)L] + HL \text{ ----> } [PbPh_2(L)_2] + HOAc$$

Parte de los complejos formados, pudieran experimentar en presencia del ácido, un proceso de protodesmetalación

$$[PbPh_2L_2] + HOAc \text{ ----> } C_6H_6 + [PhPb(OAc)L_2]$$

$$[PhPb(OAc)L_2] + HOAc \text{ ----> } C_6H_6 + [Pb(OAc)_2L_2]$$

y el compuesto de plomo(IV) obtenido, sufrir la reducción a Pb(II) al mismo tiempo que el ligando se oxida a disulfuro :

$$[Pb(OAc)_2L_2] \text{ ----> } Pb(OAc)_2 + L\text{-}S\text{-}S\text{-}L$$

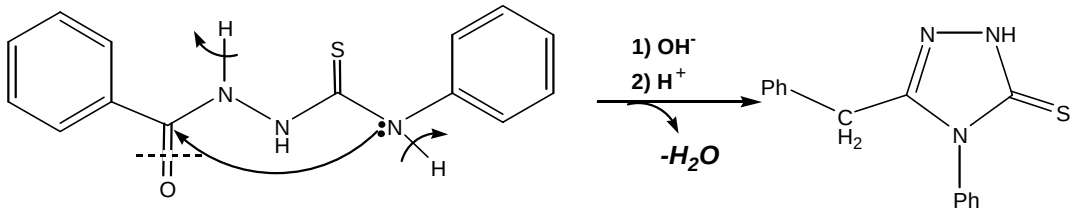
Una vez iniciada la formación de Pb(II) a través del anterior proceso redox, el nuevo cation podría participar en reacciones de intercambio con el complejo $[Pb(OAc)_2L_2]$ que todavía no se ha reducido:

$$[Pb(OAc)_2L_2] + Pb(OAc)_2 \text{ ----> } Pb(OAc)_4 + [PbL_2]$$

Dado que $Pb(OAc)_4$ y L-S-S-L son, probablemente muy solubles en metanol, precipitaría tan sólo el complejo $[PbL_2]$, menos soluble como es habitual en los derivados de Pb(II).

En cuanto a los ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres, HBuGTSC y HEtGTSC, su facilidad para sufrir procesos de transesterificación e hidrólisis (fundamentalmente HEtGTSC) permitió aislar complejos de los que forman parte nuevos ligandos obtenidos mediante estos procesos (HMeGTSC y H_2GTSC).

Las diversas reacciones de acetato de difenilplomo(IV) con los ligandos tiosemicarbazida H_2PAPTSC y H_2BAPTSC originaron complejos que contienen a estos ligandos en su forma mono y/o bidesprotonada. En el caso del ligando H_2PAPTSC, se aisla además un complejo que contiene al ligando ciclado triazol-tiona (HPA). Este proceso de ciclación, observado previamente en medio básico, para ligandos de este tipo[8], da lugar a 1,2,4-triazol-5-tionas. La ciclación podría ser descrita de la siguiente manera:



HPA

Con el ligando H_2BAPTSC, las reacciones a reflujo dieron como resultado la obtención de mezclas de productos no identificados o complejos en los que el difenilplomo(IV) sufre un proceso de desfenilación y reducción para dar Pb(II).

V.B.2.2.-SOLUBILIDAD

En la Tabla V-41 se recoge la solubilidad cualitativa de los complejos aislados en diferentes disolventes.

Se observa que en todos aquellos complejos en los que el ligando es una tiosemicarbazona derivada de un β-cetoéster o una β-cetoamida, excepto [$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)], la solubilidad es muy similar, siendo prácticamente todos poco solubles o insolubles en la mayoría de los disolventes utilizados y sólo solubles en DMSO y DMF. El complejo con el ligando $ANTSC^-$ es soluble en alcohol, DMSO y DMF y poco soluble o insoluble en eter, hexano o H_2O. Cuando el ligando es un α-cetoéster, también en la mayoría de los casos los compuestos son solubles en alcohol, DMSO y DMF y poco solubles o insolubles en el resto de los disolventes probados.

La mayoría de los complejos con ligandos pirazolona son poco solubles en alcohol o acetona, muy solubles en DMSO y DMF e insolubles en H_2O.

Los compuestos con ligandos tiosemicarbazida son poco solubles o insolubles en la mayoría de los disolventes y muy solubles en DMSO y DMF, a excepción de [$PbPh_2$(PAPTSC)] que es soluble en prácticamente todos los disolventes y poco soluble en H_2O, eter o hexano.

Tabla V-41.- Solubilidad de los complejos en diferentes disolventes***.**

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
[$PbPh_2$(Cl)(XOTSC)]	ps	ps	ps	s	ps	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)] ·2MeOH	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[$PbPh_2$(ISTSC)$_2$]	i	i	i	s	s	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)]	ps	i	i	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]·H_2O	ps	i	i	s	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)] ·0,75MeOH	s	ps	i	s	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[$PbPh_2$(BuGTSC)$_2$]	ps	ps	ps	s	ps	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2$(EtGTSC)$_2$]	ps	ps	ps	s	ps	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)]	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[$PbPh_2Cl$(HB)]	ps	ps	ps	ps	i	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2$(HB)$_2$]	ps	ps	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(HB)]	ps	ps	ps	s	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(HX)$_2$]	ps	ps	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(HE)$_2$]	ps	ps	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(HE)]	s	s	ps	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
[$PbPh_2$(HEE)$_2$]	ps	ps	i	i	i	s	s	i	i	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(HEE)]	ps	ps	ps	ps	i	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(OAc)(HMAE)]	s	s	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
[$PbPh_2$(GTSC)]·H_2O	s	s	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
[$PbPh_2$(PAPTSC)]	s	s	s	s	s	s	s	ps	ps	ps	ps
[($PbPh_2$)$_3$(OAc)$_2$(BAPTSC)$_2$] ·H_2O·0,7MeOH	ps	ps	ps	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
[Pb(HBAPTSC)$_2$]	ps	ps	ps	i	i	s	s	i	i	i	i
[($PbPh_2$)$_2$(OAc)(BAPTSC)]	ps	ps	ps	ps	ps	s	s	ps	i	i	i

*s = soluble, ps = parcialmente soluble, i = insoluble

V.B.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructura cristalina de los complejos formados por reacción de $PbPh_2(OAc)_2$ con tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas: $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$, $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$ y $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$

La estructura molecular de estos tres complejos se muestra en las Figuras V-15 a V-17). En las Tablas V-42 a V-44 se recogen sus datos cristalográficos y de refinamiento, así como las distancias y ángulos de enlace más representativos.

Las tres estructuras incluyen disolvente (MeOH o H_2O) en la red cristalina. En $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$, la molécula de agua se encuentra desordenada en dos posiciones con ocupaciones de 0,75 y 0,25, respectivamente. Solamente la molécula con mayor ocupación se incluye en las Figuras y en las Tablas. Este desorden es probablemente el responsable de la baja calidad de los datos obtenidos. No obstante, los sucesivos refinamientos permitieron la resolución completa de la estructura, si bien los datos estructurales obtenidos deben de tomarse con cautela a la hora de hacer comparaciones cuantitativas debido a las altas desviaciones estándar que presentan en algún caso.

Como muestran las figuras, en los tres complejos el difenilplomo(IV) se encuentra coordinado a un ligando tiosemicarbazona monodesprotonado y un ligando acetato. Así, el átomo de plomo se une a los átomos de S, N(2) y O(1) de un ligando tiosemicarbazonato, a los dos átomos de oxígeno de un ligando acetato y a los dos carbonos fenílicos. Los cinco primeros átomos conforman el plano ecuatorial de una bipirámide pentagonal en la que los dos átomos de carbono fenílicos ocupan las posiciones apicales.

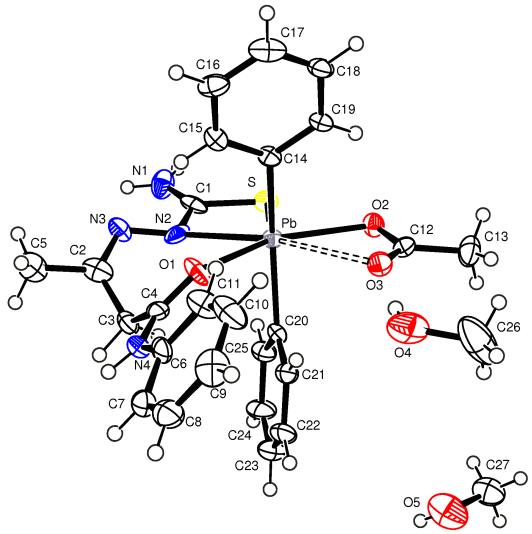


Figura V-15.- *Estructura molecular de $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$*



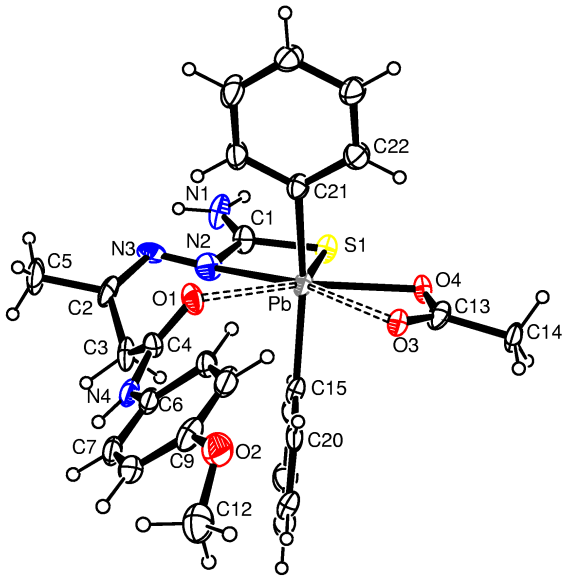
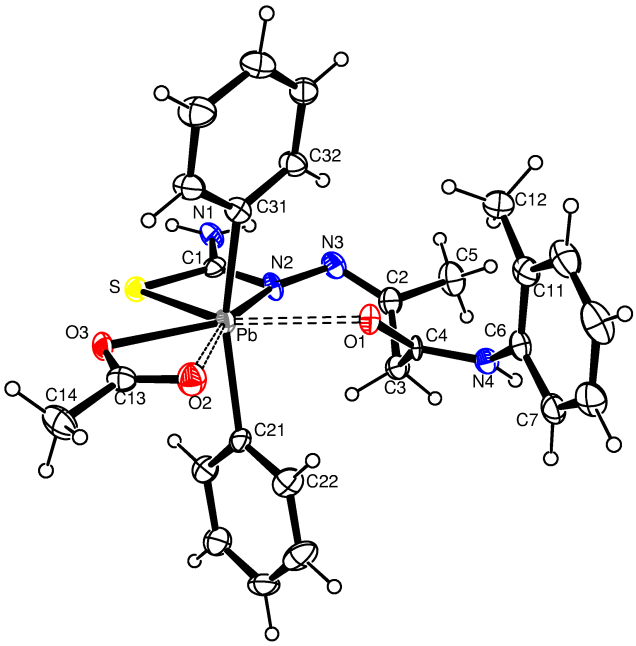


Figura V-16.- *Estructura molecular de $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$*



FiguraV-17.- *Estructura molecular de $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$ (se omite el disolvente)*

Tabla V-42.- Datos cristalográficos para los complejos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas.

	$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$	**$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$**	**$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$**
Fórmula Empírica	$C_{27}H_{34}N_4O_5PbS$	$C_{26}H_{30}N_4O_5PbS$	$C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}PbS$
Masa Molecular	733,83	717,79	707,81
T(K)	293(2)	140(2)	120(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$Pna2_1$	$P2_1/n$	$Pna2_1$
a (Å)	19,539(4)	10,0550(2)	19,4506(4)
b (Å)	9,7859(18)	18,7710(6)	10,0005(2)
c (Å)	14,957(3)	15,0200(4)	14,9527(2)
α (º)	90	90	90
β (º)	90	95,7340(10)	90
γ (º)	90	90	90
V ($Å^3$)	2859,9(9)	2820,73(13)	2908,54(9)
Z	4	4	4
D(cal) Mg/m^3	1,704	1,690	1,616
μ (mm^{-1})	6,015	6,096	5,908
F(000)	1448	1408	1390
Dimensiones (mm)	0,27 x 0,11 x 0,13	0,06 x 0,04 x 0,02	0,18 x 0,17 x 0,12
Intervalo de θ (º)	2,33 – 28,28	1,74 – 25,00	2,29 – 24,99
Intervalo h, k, l	0, 26; 0, 12; -9, 19	-11, 11; -22, 22; -17, 17	-23, 22; -11, 11; -17, 17
No. Reflex. Medidas	16806	16655	23250
No. Reflex. únicas	4985	4964	5021

Tabla V-42.- (continuación)

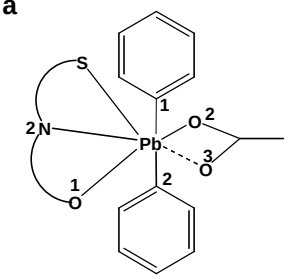
	[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)] ·2MeOH	**[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]· H_2O**	**[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)] ·0,75MeOH**
$R_{(int)}$	0,0392	0,0659	0,0748
R	0,0258	0,0808	0,0438
R_w	0,0492	0,1941	0,1142
GOF	1,054	1,204	1,077

El ligando tiosemicarbazonato, que actúa en los tres casos de forma análoga, establece una interacción fuerte con el metal a través del átomo de S (Pb-S = 2,6134(16) Å en HANTSC; 2,620(5) Å en HPSTSC y 2,638(2) Å en HOAcTSC; suma de radios covalentes 2,56 Å)[9,10], una interacción media-fuerte a través del átomo de N(2) (Pb-N(2) = 2,423 (4) Å en HANTSC; 2,473(16) Å en HPSTSC y 2,445(7) Å en HOAcTSC; suma de radios covalentes 2,29 Å)[9,10] y una débil con el átomo de oxígeno O(1) (Pb-O(1) = 2,617(4) Å en HANTSC; 2,647(12) Å en HPSTSC y 2,634(6) Å en HOAcTSC; suma de radios covalentes 2,27 Å)[9,10]. Este tipo de coordinación origina dos anillos quelato de cuatro y siete miembros (ver Fig. V-15 a V-17).

Tabla V-43.- Distancias interatómicas (Å) de los compuestos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas.

Enlace[a]	**[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)] ·2MeOH**	**[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)] ·H_2O**	**[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)] ·0,75MeOH**
Pb-C1	2,185(5)	2,172(18)	2,188(9)
Pb-C2	2,186(6)	2,164(17)	2,188(10)
Pb-O2	2,419(4)	2,403(10)	2,456(6)
Pb-N2	2,423(4)	2,473(16)	2,445(7)
Pb-S	2,6134(16)	2,620(5)	2,638(2)
Pb-O1	2,617(4)	2,647(12)	2,634(6)
Pb-O3	2,831(4)	2,793(11)	2,772(8)
S-C	1,736(7)	1,736(18)	1,737(9)

a



En estos compuestos, que son los primeros estudiados por difracción de rayos X para estos tres ligandos β-cetoamida tiosemicarbazona, los ligandos muestran un comportamiento coordinativo muy distinto del observado para el ligando análogo HISTSC en el complejo $[Zn(ISTSC)_2]$[11], ya que en este último $ISTSC^-$ coordina al metal a través del átomo de S y del átomo de N(3), originando un quelato de cinco miembros, no participando el átomo de oxígeno O(1) en la coordinación al metal.

La desprotonación y coordinación al metal origina cambios significativos en la configuración y en otros parámetros estructurales de los ligandos, cambios que pueden ser evaluados en el caso de los complejos con HANTSC y HPSTSC, ya que se conoce su estructura en estado libre (ref. 3 y esta memoria). Ambas moléculas presentan una estructura muy similar (ver Capítulo III para HPSTSC) en su forma libre y esta similitud se mantiene también en los complejos de su forma aniónica. En ambos casos la desprotonación y coordinación al metal provocan un alargamiento del enlace C=S [1,688(3) Å en HANTSC[3] y 1,693(9) Å en HPSTSC], mientras que N(2)-N(3) se acorta. La coordinación simultánea de O(4), junto con S y N(2) implica necesariamente un giro en torno al doble enlace C(2)=N(3) con respecto a la tiosemicarbazona libre. Si bien disminuye ligeramente el orden de este enlace en los complejos, parece poco probable que tal rotación ocurra en el transcurso de la metalación. Posiblemente en disolución existan las dos conformaciones posibles, E y Z, en torno a este enlace y son las moléculas de ligando con conformación Z las que coordinan al metal, mientras que las que se aislan en estado sólido cuando precipita el ligando libre son las de conformación E.

En los tres compuestos el ligando acetato se encuentra prácticamente en el mismo plano que los átomos de S, N(2), O(4) Pb, y actúa siempre como anisobidentado.

Tabla V-44.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para los complejos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas.

[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH			
C(14)-Pb-C(20)	154,3(2)	N(2)-Pb-O(1)	74,3(3)
N(2)-Pb-S	63,5(3)	O(1)-Pb-O(3	96,09(13)
O(2)-Pb-S	77,79(10)	O(2)-Pb-O(3)	48,54(13)
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]·H_2O			
C(21)-Pb-C(15)	157,5(7)	O(4)-Pb-S(1)	78,6(3)
N(2)-Pb-S(1)	62,5(4)	O(3)-Pb-O(1)	96,3(4)
N(2)-Pb-O(1)	73,4(5)	O(3)-Pb-O(3)	49,5(4)
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)]·0,75MeOH			
C(21)-Pb-C(31)	157,7(4)	O(3)-Pb-O(2)	49,1(2)
N(2)-Pb-S	60,8(2)	O(1)-Pb-O(2)	92,8(2)
O(3)-Pb-S	80,14(18)	N(2)-Pb-O(1)	77,4(3)

Los enlaces de hidrógeno presentes en estos compuestos se recogen en la Tabla V-45 y se representan en las Figuras V-18 a V-23. En los tres casos un enlace de hidrógeno que implica al grupo N(4)H y a uno de los oxígenos de un grupo acetato conduce a la formación de cadenas. Las moléculas de disolvente (MeOH ó H_2O) presentes en las tres estructuras forman puentes entre estas cadenas dando lugar, en los tres casos, a la formación de redes en capas (Ver Figuras V-19, V-21 y V-23).

Tabla V-45.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) para los complejos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas.

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH[a]				
N(1)-H(1B)···O(4)^{i}	0,86	2,34	3,188(8)	166,7
N(4)-H(4)···O(2)^{ii}	0,86	2,01	2,843(6)	163,9
O(4)-H(4A)···O(3)	0,82	1,86	2,679(6)	172,1
O(5)-H(5)···O(4)^{iii}	0,82	2,03	2,841(9)	170,8
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]·H_2O[b]				
N(1)-H(1B)···O(1W)^{i}	0,88	2,00	2,88(2)	173,6
N(4)-H(4)···O(4)^{i}	0,88	1,95	2,827(19)	174,1
O(1W)-H(12W)···O(3)^{ii}	0,80	2,13	2,755(19)	136,1
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)]·0,75MeOH[c]				
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,34	2,645(13)	100,7
N(1)-H(1B)···O(1S)^{i}	0,88	2,07	2,903(14)	156,8
O(1S)-H(1S)···O(2)	0,84	1,92	2,712(13)	157,8
N(4)-H(4)···O(3)^{ii}	0,88	1,95	2,782(11)	156,1

[a] ^{i}-x+1/2,y-1/2,z+1/2; ^{ii}-x+1/2,y-1/2,z-1/2; ^{iii}x-1/2,-y+3/2,z; [b] ^{i}x-1/2,-y+1/2,z-1/2; ^{ii}x,y,z+1; [c] ^{i}-x-1/2,y+1/2,z-1/2; ^{ii}-x-1/2,y+1/2,z+1/2

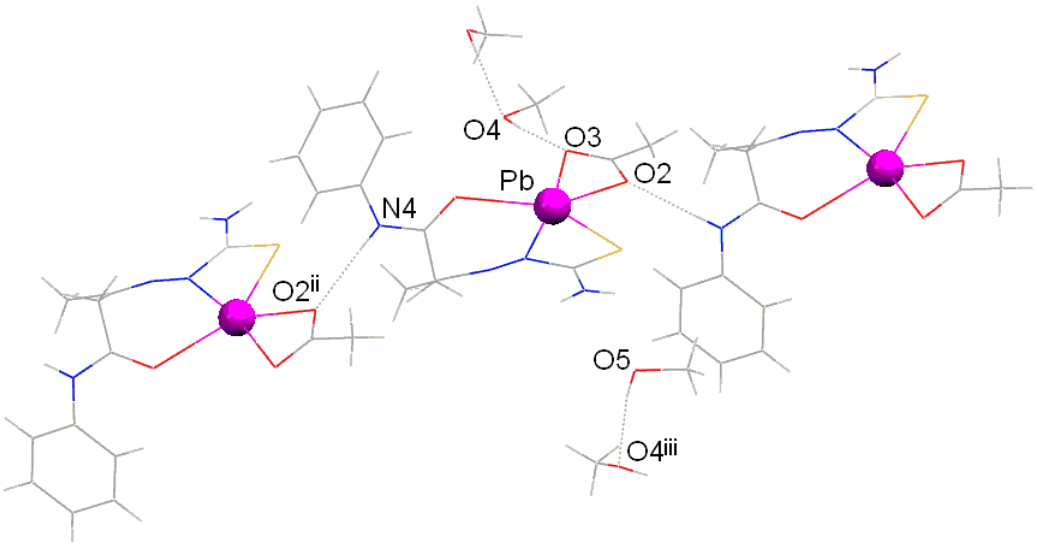


Figura V-18.- *Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$ (se omiten los grupos fenilo unidos al metal)*

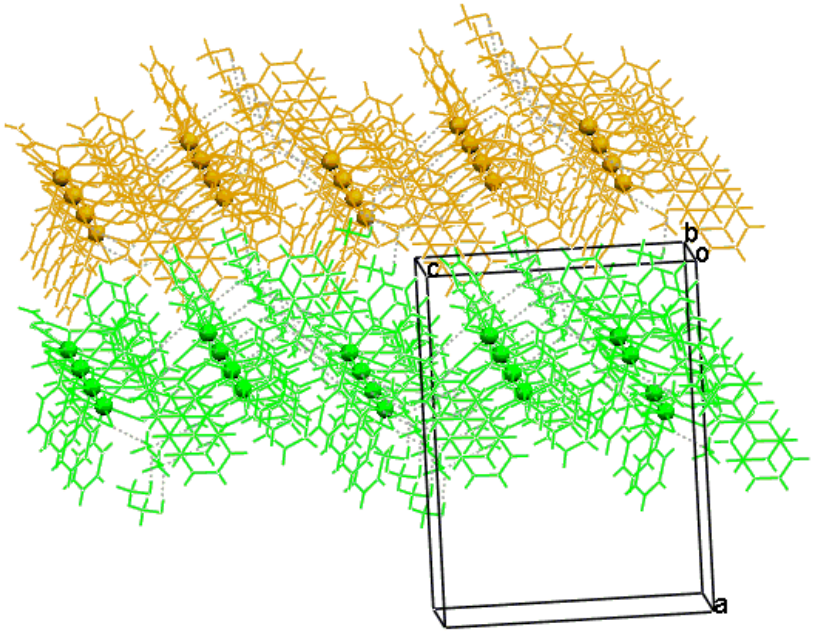


Figura V-19.- *Red en capas paralelas al plano bc en $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$*

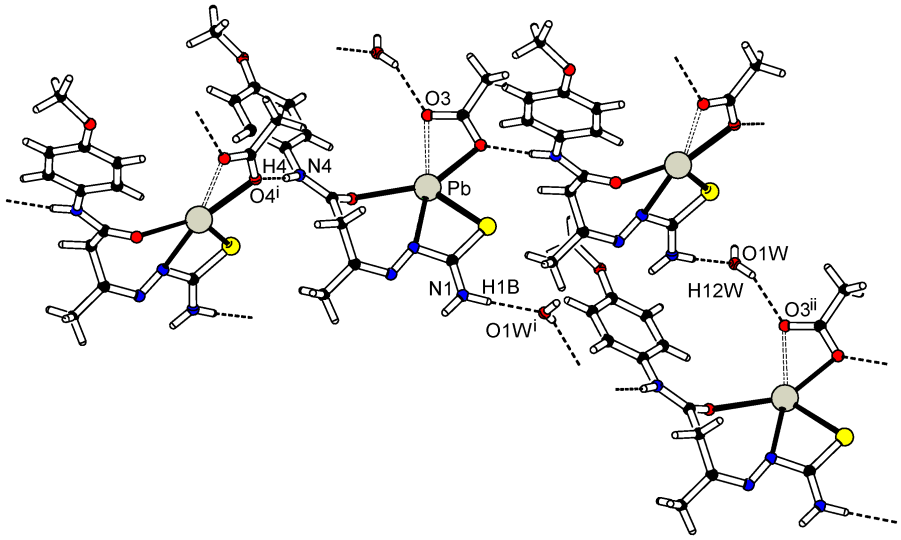


Figura V-20.- *Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$ (se omiten los grupos fenilo unidos al metal)*

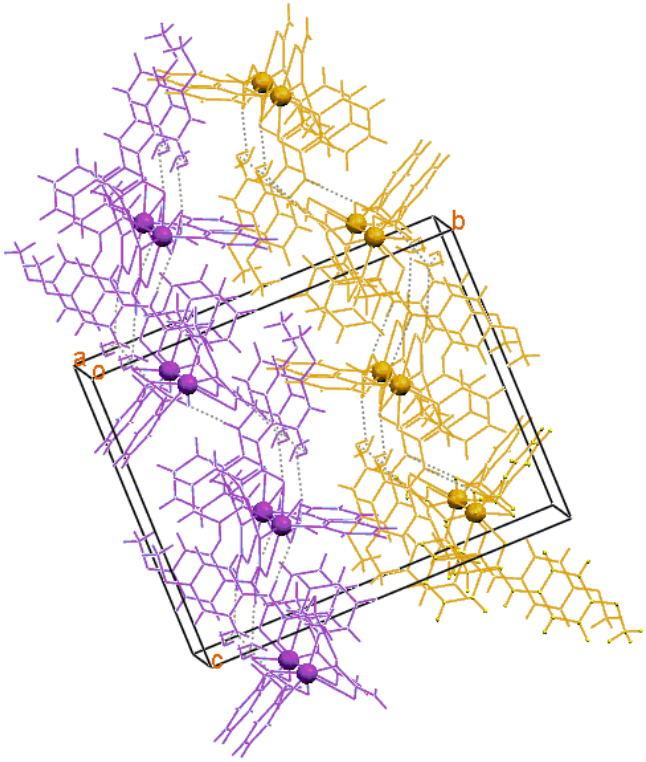


Figura V-21.- *Red en capas paralelas al plano ac en $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$*

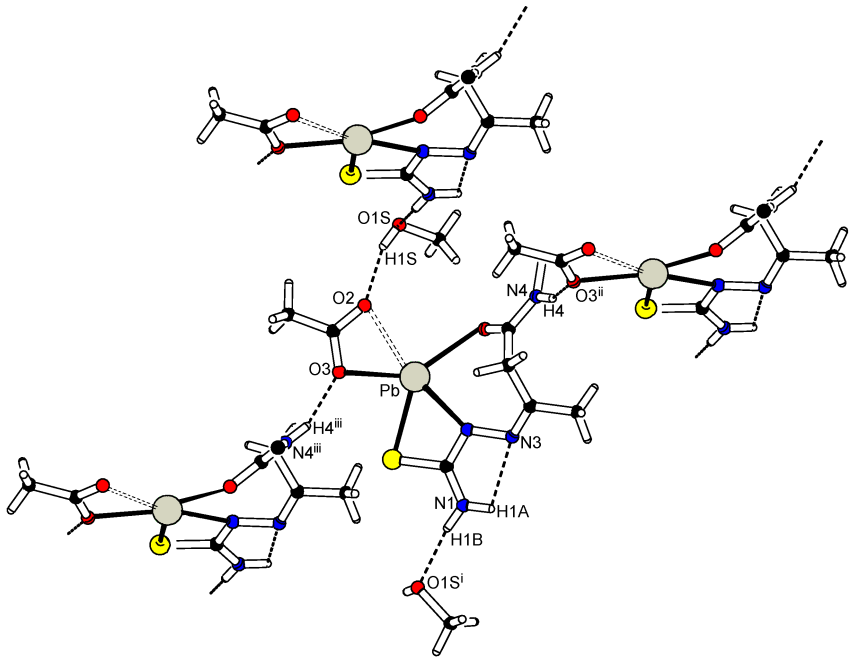


Figura V-22.- *Enlaces de hidrógeno para $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$ (se omiten los grupos fenilo unidos al metal)*

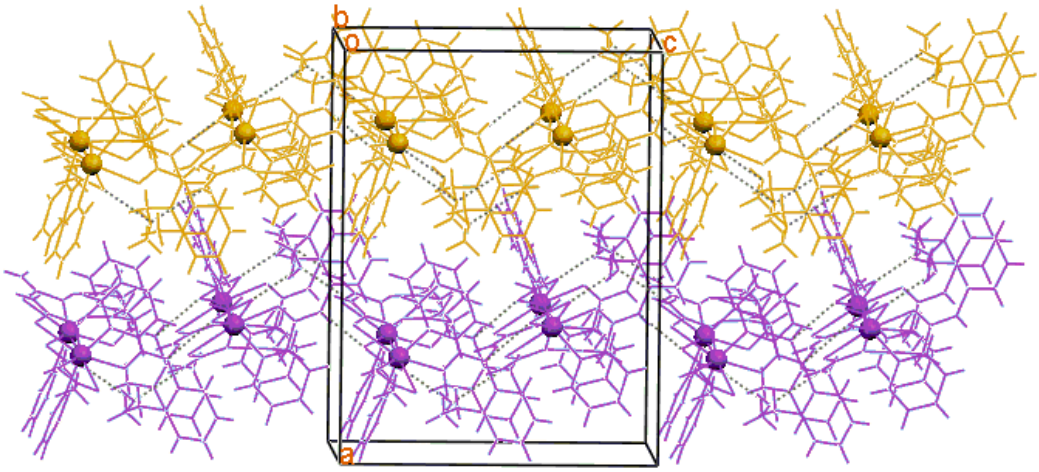


Figura V-23.- *Red en capas paralelas al plano bc en $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$*

Estructuras cristalinas de complejos formados por reacción de $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres: $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ y $[PbPh_2Cl(HB)]$.

Como ya se comentó previamente, estas reacciones conducen mayoritariamente a la obtención de complejos pirazolonato. Dos de estos complejos, $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ y $[PbPh_2Cl(HB)]$, han podido ser estudiados por difracción de rayos X.

La unidad asimétrica para cada uno de estos compuestos, junto con el esquema de numeración empleado se muestran en las Figuras V-24 y V-25. Los datos critalográficos y de refimaniento, y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en las Tablas V-46 a V-48, respectivamente.

En **$[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$** el átomo metálico se coordina a los átomos de S y N(3) de un ligando pirazolona monodesprotonado que actúa como bidentado quelatante, a uno de los oxígenos de un grupo acetato [O(2), el otro oxígeno, O(3), se sitúa a 3,08 Å], y más débilmente a un oxígeno $O(3)^i$ (^{i}-x, -y+1, -z) de un acetato de una molécula vecina. De esta forma, el ligando acetato actúa como bis-monodentado formando un puente asimétrico entre unidades difenilplomo(IV) dando lugar a dímeros como muestra la Figura V-26.

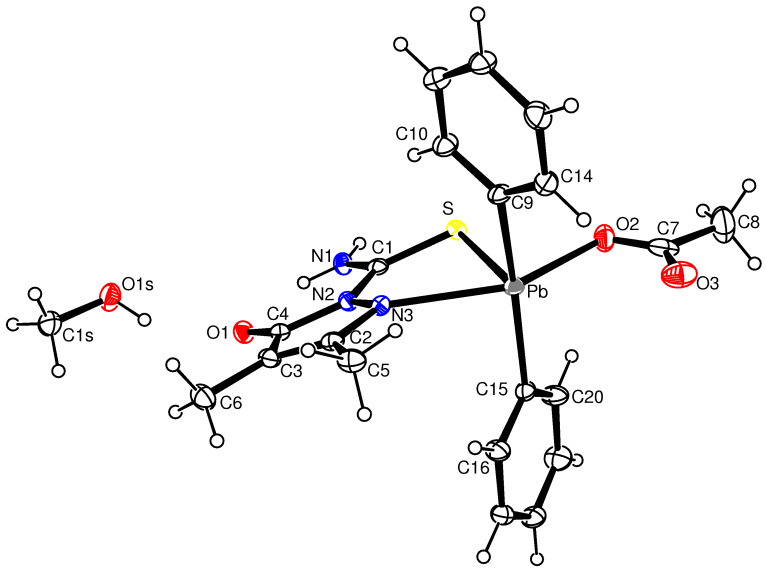


Figura V-24.- *Unidad asimétrica de $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$*

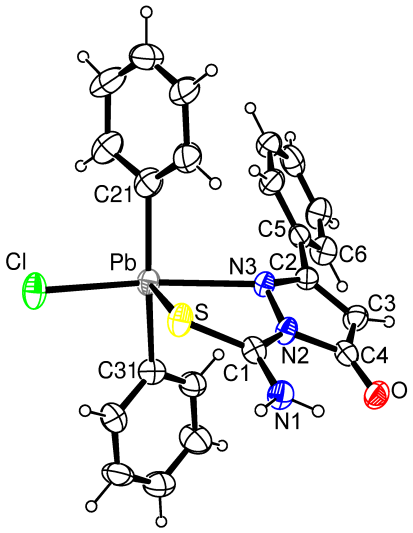


Figura V-25.- *Unidad asimétrica de [$PbPh_2Cl(HB)$]*

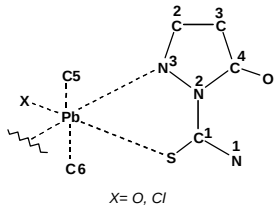
Tabla V-46.-Datos cristalográficos de [$PbPh_2(OAc)(HE)$]·MeOH y [$PbPh_2Cl(HB)$]

	[$PbPh_2(OAc)(HE)$]·MeOH	**[$PbPh_2Cl(HB)$]**
Fórmula Empírica	$C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$	$C_{22}H_{18}ClN_3OPbS$
Masa Molecular	622,69	615,09
T(K)	120(2)	120(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a (Å)	7,68970(10)	9,6303(8)
b (Å)	11,7006(2)	14,3190(10)
c (Å)	12,7776(3)	97,727(4)
α (º)	96,8530(10)	90
β (º)	105,8530(10)	15,9170(10)
γ (º)	90,4740(10)	90
V ($Å^3$)	1097,02(3)	2175,0(3)
Z	2	4
D(cal) Mg/m^3	1,885	1,878
μ (mm^{-1})	7,817	7,994
F(000)	604	1176
Dimensiones (mm)	0,30 x 0,11 x 0,05	0,11 x 0,08 x 0,07
Intervalo de θ (º)	3,20 – 27,53	3.43 - 25.00.
Intervalo h, k, l	-9, 9, -15, 15; 0, 16	-11, 11; -15, 17; -18, 18
No. Reflex. medidas	10112	9774
No. Reflex. únicas	5020	3816
$R_{(int)}$	0,0683	0,0958
R	0,0299	0,0512
R_w	0,0677	0,1148
GOF	1,072	1,021

Tabla V-47.-Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ y $[PbPh_2Cl(HB)]$.

Enlace[a]	**$[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$**[b]	**$[PbPh_2Cl(HB)]$**[c]
Pb-C(5)	2,178(4)	2,173(13)
Pb-C(6)	2,166(4)	2,171(12)
Pb-N(3)	2,516(3)	2,562(8)
Pb-S	2,7031(10)	2,686(3)
Pb-O(2)	2,343(3)	--
Pb-O(3)^{i}	2,721(4)	--
Pb-O^{i}	--	2,581(7)
Pb-Cl	--	2,625(3)
C-S	1,710(4)	1,704(11)

a



b ^{i}-x,-y+1,-z
c ^{i}-x+3/2,y-1/2,-z+1/2

Tabla V-48.-Ángulos de enlace (º) seleccionados para $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ y $[PbPh_2Cl(HB)]$.

$[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$[a]			
C(15)-Pb-C(9)	162,67(16)	N(3)-Pb-S	70,33(8)
O(2)-Pb-S	72,72(8)	N(3)-Pb-O(3)^{i}	110,36(12)
O(2)-Pb-O(3)^{i}	106,48(12)		
$[PbPh_2Cl(HB)]$[b]			
C(31)-Pb-C(21)	164,6(4)	O^{i}-Pb-Cl	101,07(18)
N(3)-Pb-O^{i}	104,5(2)	Cl-Pb-S	84,15(9)
N(3)-Pb-S	70,35(18)		

a ^{i}-x,-y+1,-z; **b** ^{i}-x+3/2,y-1/2,-z+1/2

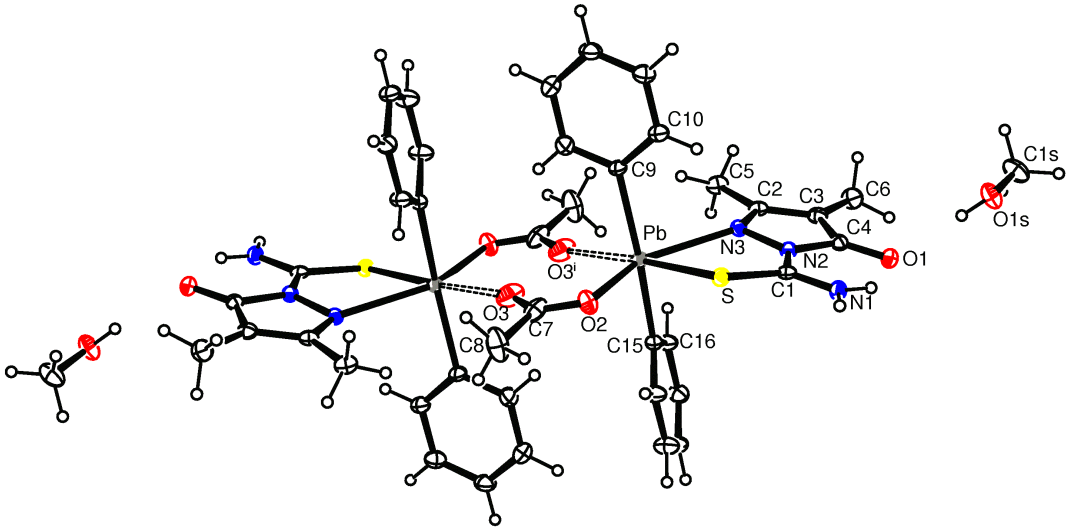


Figura V-26.- *Dímeros por puentes acetato en $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$*

Teniendo en cuenta solamente las cuatro interacciones más fuertes metal-ligando y las dos establecidas con los átomos de carbono fenílicos [C(9) y C(15)], la geometría de coordinación del metal puede ser descrita como octaédrica distorsionada, con la mayor distorsión en el ángulo C(15)-Pb-C(9) [162,67(16)º] que se desvía de la linealidad en casi 20º.

La desprotonación del grupo N(2)H de la pirazolona y su coordinación al metal provoca la evolución del enlace C-S hacia la forma tiol, ya que se alarga desde 1,6682(17) Å en el ligando libre[12] hasta 1,710(4) Å en el complejo. Además, los enlaces N(1)-C(1) y N(2)-C(1) se acortan, al igual que ocurre en otros compuestos de este tipo, mientras que el enlace N(2)-C(4) se alarga ligeramente. El resto de las distancias en el ligando pirazolona apenas se modifican.

Los enlaces de hidrógeno intermoleculares presentes en este complejo [N(1)-H(1B)···O(1S)^{ii} y O(1S)-H(1S)···O(1)] dan lugar a una cadena a expensas de la molécula de MeOH que actúa como puente entre dímeros (ver Figura V-27).

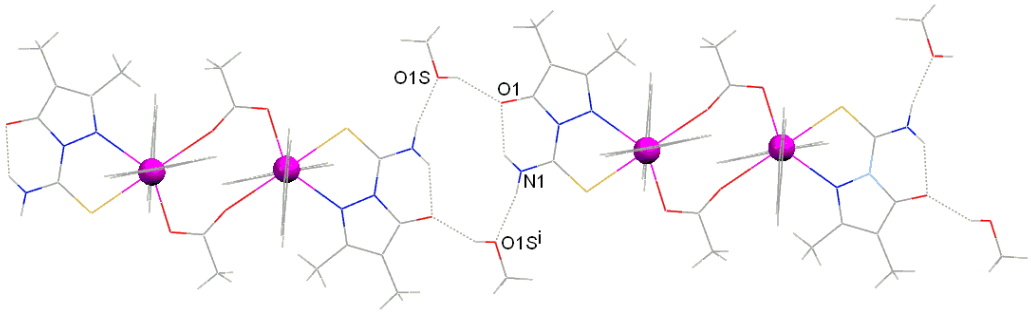


Figura V-27.- *Cadena formada por enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$*

Tabla V-49.-Enlaces de hidrógeno (Å, º) en los complejos $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ y $[PbPh_2Cl(HB)]$.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
$[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$[a]				
N(1)-H(1A)···O(1)	0,88	1,93	2,633(4)	135,6
N(1)-H(1B)···O(1S)^{ii}	0,88	1,92	2,783(5)	166,9
O(1S)-H(1S)···O(1)	0,84	1,95	2,718(4)	151,1
$[PbPh_2Cl(HB)]$[b]				
N(1)-H(1A)···O	0,88	1,94	2,650(11)	136,4
N(1)-H(1B)···Cl^{ii}	0,88	2,50	3,355(9)	165,4

[a] ^{ii} -x,-y,-z+1; [b] ^{ii} -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

El empaquetamiento de estas cadenas en la celdilla se representa en la Figura V-28.

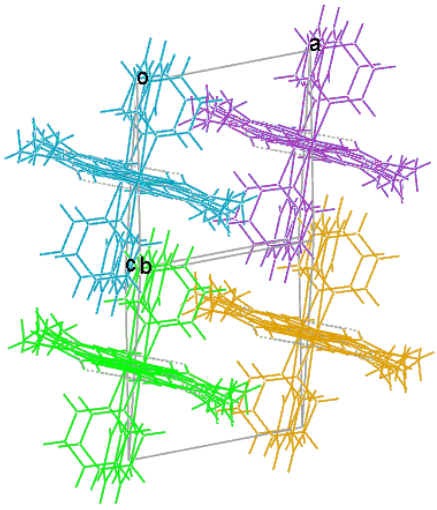


Figura V-28.- *Empaquetamiento de las cadenas en la red cristalina de $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$*

En **[$PbPh_2Cl(HB)$]** (Figura V-25), el ligando pirazolona se encuentra también monodesprotonado, pero tiene una coordinación diferente a la observada en el compuesto anterior, ya que funciona como puente entre dos centros metálicos, quelatando a una unidad difenilplomo a través de los átomos de S y N(3) e interaccionando con una segunda unidad mediante el átomo de oxígeno exocíclico O. Este comportamiento tridentado da lugar a cadenas infinitas (ver Figura V-29). Un comportamiento análogo a éste fue previamente descrito para el ligando pirazolona H_2A en el complejo de renio $[Re(HA)(CO)_3]_4 \cdot C_7H_8$[13], si bien en este último caso la polimerización da lugar a un tetrámero en lugar de una cadena infinita.

La coordinación de la unidad $PbPh_2^{2+}$ se completa con un ligando Cl y la geometría de coordinación puede definirse como octaédrica distorsionada, con los grupos fenilo axiales y las mayores distorsiones en los ángulos C(21)-Pb-C(31) [164,6(4)º] y N(3)-Pb-S [70,35(18)º].

La distancia Pb-Cl es ligeramente más corta que la encontrada para otros compuestos de difenilplomo(IV) con ligandos tiosemicarbazona[2], el enlace Pb-S [2,686(3) Å] es próximo a la suma de radios covalentes (2,56 Å)[9, 10] y las distancias Pb-N(3) y Pb-O^i [2,562(8) y 2,581(7) Å, respectivamente], aunque mayores que la suma de los radios de covalentes (2,29 y 2,27 Å, respectivamente) son muy inferiores a la suma de radios de van der Waals[10] (3,55 y 3,50 Å, respectivamente).

El ligando pirazolona sufre, respecto del ligando libre[14], un alargamiento de los enlaces C(1)-S, N(2)-N(3) y N(2)-C(4) y un acortamiento de los enlaces N(1)-C(1) y N(2)-C(1).

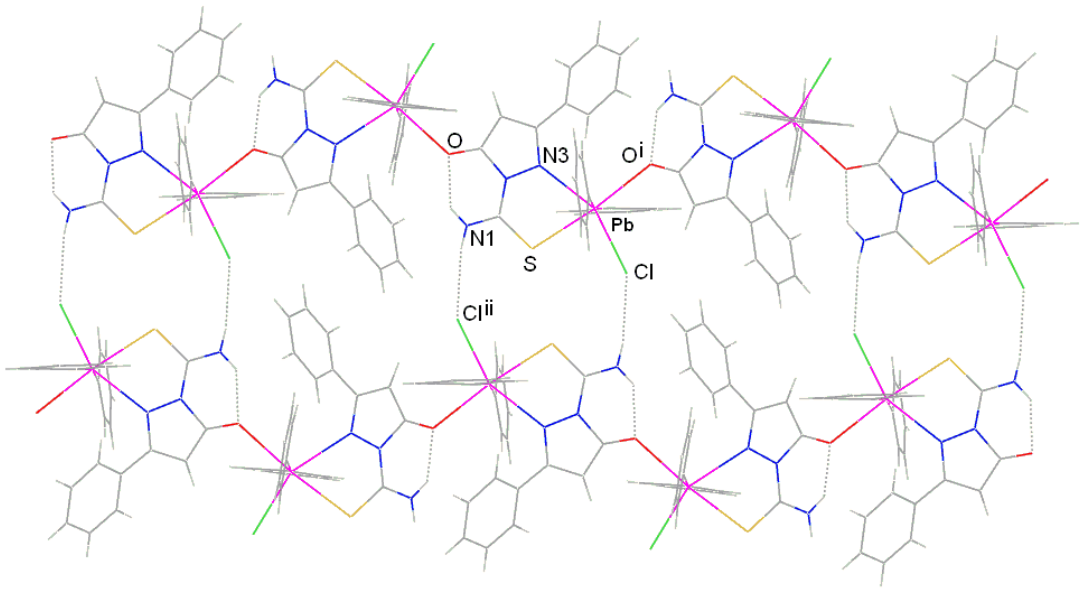


Figura V-29.- *Interacciones Pb-O^i y enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en [$PbPh_2Cl(HB)$]*

En la red cristalina, las cadenas interaccionan entre ellas mediante un enlace de hidrógeno intermolecular N(1)-H(1B)···Cl^{ii}, dando lugar a una red en capas (ver Figura V-29, Tabla V-49). El empaquetamiento de estas capas se muestra en la Figura V-30.

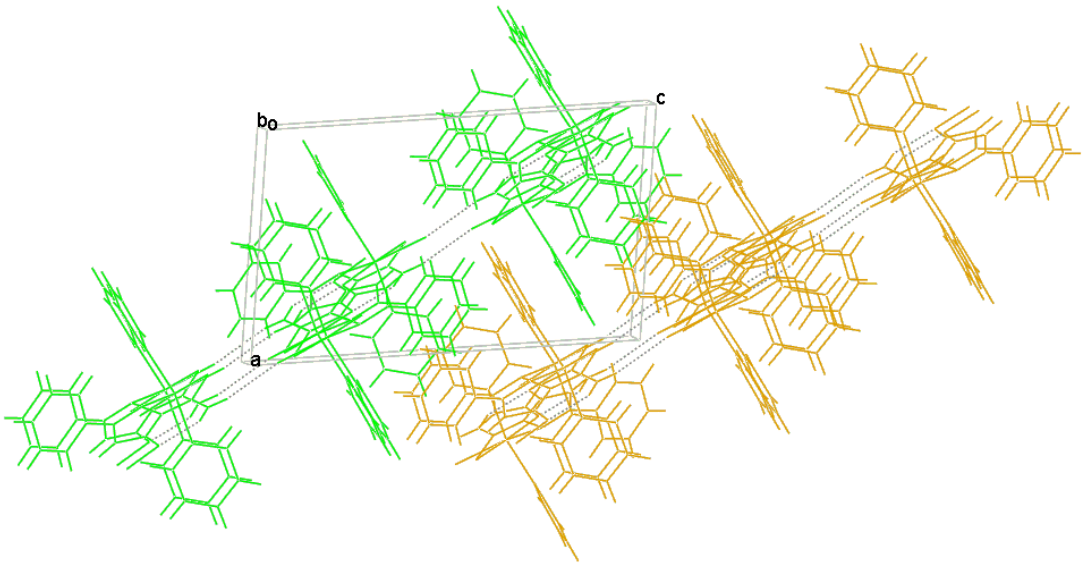


Figura V-30.- *Empaquetamiento de las capas en [$PbPh_2Cl(HB)$] (vista paralela al eje b)*

Estructuras cristalinas de los complejos formados por reacción de $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres: $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$, $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$, $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$ y $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$

La estructura molecular y el esquema de numeración empleado para los compuestos **$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$**, **$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$** y **$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$** se muestran en las Figuras V-31 a V-33 y los datos cristalográficos y de refinamiento, así como las distancias y ángulos de enlace seleccionados, se recogen en las Tablas V-50 y V-51, respectivamente.

El cristal de **$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$** presenta desorden en uno de los anillos fenilo [C(21)-C(26)] con todos sus átomos ocupando dos posiciones con factores de ocupación de 0,65 y 0,35.

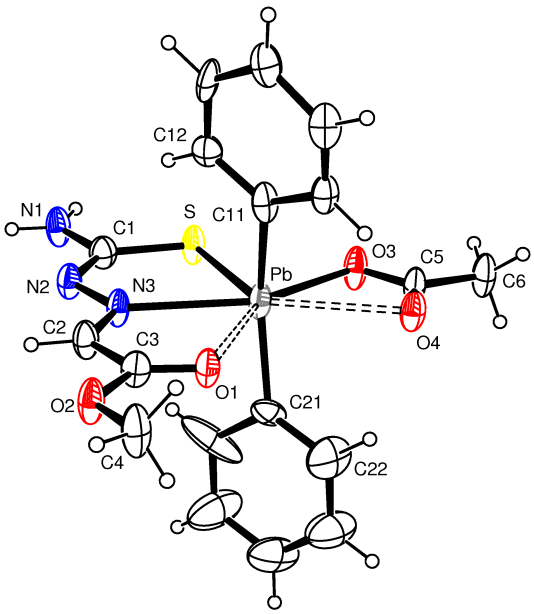


Figura V-31.- *Estructura molecular y esquema de numeración para $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$*

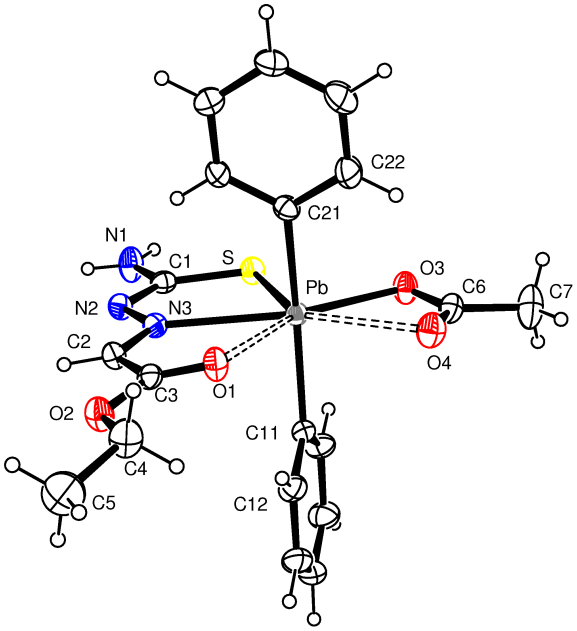


Figura V-32.- *Estructura molecular y esquema de numeración para* *$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$*

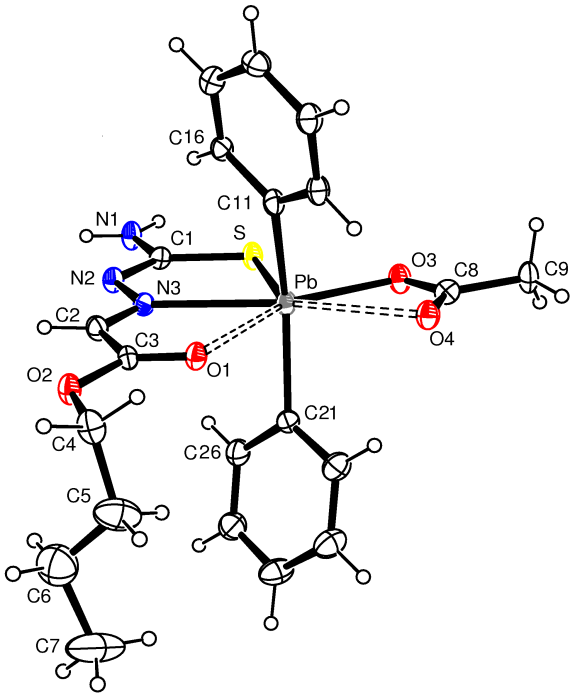


Figura V-33.- *Estructura molecular y esquema de numeración para* *$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$*

Tabla V-50.- Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$ y $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$.

	$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$	**$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$**	**$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$**
Fórmula Empírica	$C_{18}H_{19}N_3O_4SPb$	$C_{19}H_{21}N_3O_4SPb$	$C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$
Masa Molecular	580,61	594,64	622,69
T(K)	120(2)	293(2)	120(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	*C2/c*	$P\overline{1}$	$P2_1/n$
a (Å)	22,4494(9)	8,5119(17)	14,0379(5)
b (Å)	10,4641(5)	9,4092(19)	10,5272(4)
c (Å)	19,7493(8)	15,0230(3)	15,7062(6)
α (º)	90	83,031(3)	90
β (º)	94,433(3)	87,134(3)	96,084(2)
γ (º)	90	63,961(3)	90
V ($Å^3$)	4625,5(3)	1073,0(4)	2307,99(15)
Z	8	2	4
D(cal) Mg/m^3	1,668	1,840	1,792
μ (mm^{-1})	7,409	7,987	7,431
F(000)	2224	572	1208
Dimensiones (mm)	0,08 x 0,04 x 0,04	0,26 x 0,15 x 0,13	0,14 x 0,12 x 0,04
Intervalo de θ (º)	1,03 - 25,01	1,37 – 26,51	3,25 - 25,00
Intervalo h, k, l	-26, 26; -12, 12; -23, 23	-10, 10; -11, 11; -18, 18	-16, 16; -11, 12; -18, 18
No. Reflex. Medidas	14631	12357	13160
No. Reflex. Únicas	4064	4426	4063
$R_{(int)}$	0,0726	0,0513	0,0895
R	0,0697	0,0248	0,0453
R_w	0,1845	0,0562	0,1140
GOF	1,052	1,146	1,021

Tabla V-51.- Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (º) seleccionados para $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$ y $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$.

Distancias	**$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$**	**$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$**	**$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$**
Pb-C(21)	2,083(13)	2,193(5)	2,171(6)
Pb-C(11)	2,197(15)	2,191(5)	2,172(7)
Pb-O(3)	2,330(8)	2,329(4)	2,316(5)
Pb-N(3)	2,551(9)	2,613(4)	2,579(5)
Pb-S	2,609(3)	2,6036(14)	2,5987(17)
Pb-O(1)	2,803(10)	2,861(4)	2,808(5)
Pb-O(4)	2,746(9)	2,637(4)	2,748(5)
S-C	1,727(14)	1,730(6)	1,744(7)
Ángulos			
C(11)-Pb-C(21)	153,(6)	159,79(19)	149,9(3)
O(3)-Pb-S	77,6(2)	80,35(10)	78,09(12)
N(3)-Pb-S	70,6(2)	70,52(10)	70,67(13)
O(3)-Pb-O(4)	50,5(3)	52,06(13)	50,69(16)
N(3)-Pb-O(1)	62,4(3)	61,12(12)	62,17(15)
O(1)-Pb-O(4)	98,9(2)	96,09(12)	98,43(13)

En los tres complejos el átomo de plomo se encuentra en un entorno [C_2NO_3S], enlazándose a los dos átomos de carbono de los grupos fenilo y a los átomos de S, N(3) y O(1) de un ligando tiosemicarbazonato y a dos átomos de oxígeno [O(3) y O(4)] de un ligando acetato anisobidentado. El entorno de coordinación del metal puede definirse como bipiramidal pentagonal distorsionado (ver ángulos C-Pb-C en Tabla V-51), donde los carbonos de los grupos fenilo [C(11) y C(12)] se encuentran en posiciones apicales y los átomos de la tiosemicarbazona [S, N(3), O(1)] junto con los dos oxígenos del grupo acetato forman el plano ecuatorial que incluye también al Pb [PbSN(3)O(1)O(3)O(4); rms = 0,0326, 0,0493, 0,0304 para R = Me, Et, Bu, respectivamente].

La coordinación de los tres ligandos tiosemicarbazonato es similar, actuando en los tres casos como tridentados a través de los mismos átomos [S, N(3), O(1)], si bien se observan algunas diferencias cuando se analiza en detalle la fuerza de estas interacciones metal-ligando. En los tres compuestos la interacción más fuerte con el metal es a través del átomo de S (suma de radios covalentes 2,56 Å)[9, 10], al que sigue un enlace de fuerza media con el nitrógeno N(3) (suma de radios covalentes 2,29 Å)[9, 10] y uno débil con el O(1) (suma de radios covalentes 2,27 Å)[9, 10] (ver Tabla V-51). Las distancias de enlace Pb-S son muy similares en los tres compuestos y las distancias Pb-N(3) y Pb-O(1) son semejantes en [$PbPh_2$(OAc)(MeTSC)] y [$PbPh_2$(OAc)(BuTSC)], y ligeramente más cortas que las encontradas en [$PbPh_2$(OAc)(EtTSC)].

La desprotonación y coordinación de los ligandos tiosemicarbazona al átomo de plomo provoca cambios en su conformación. Así, los enlaces C(1)-S se sitúan en los complejos en posición *cis* con respecto al enlace N(2)-N(3). Sin embargo, la conformación *E* en torno al enlace C(2)-N(3) presente, en los ligandos libres, se mantiene en los complejos permitiendo la coordinación simultanea a través de los átomos de S, N(3) y O(1).

El enlace fuerte S-Pb implica una evolución significativa de los ligandos hacia la forma tiol (valor promedio de los cuatro enlaces C-S en los ligandos HEtGTSC y HBuGTSC es 1,687 Å; en los correspondientes complejos es 1,737 Å).

La similitud encontrada en las interacciones metal-ligando para los complejos [$PbPh_2$(OAc)(MeTSC)] y [$PbPh_2$(OAc)(BuTSC)] se mantiene también cuando se analizan los enlaces de hidrógeno intermoleculares en estos dos compuestos. Así, en ambos se establece un enlace intermolecular entre el grupo $N(1)H_2$ y el átomo de oxígeno O(4) (ver Tabla V-52, Figuras V-34 a V-37) que asocia a las moléculas en cadenas paralelas al eje *c* en el derivado metilo y en cadenas que bisectan el plano *ac* en el derivado butilo. En [$PbPh_2$(OAc)(EtTSC)], además del enlace descrito anteriormente, hay un segundo enlace de hidrógeno entre el grupo $N(1)H_2$ y el O(1), que refuerza el primero dando lugar a una cadena con las moléculas fuertemente asociadas que se extiende a lo largo del eje *a* (ver Figuras V-38 y V-39).

Tabla V-52.-Enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares (Å, º) en [$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)], [$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)] y [$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)].

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
[$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)][a]				
N(1)-H(1A)···O(4)^{i}	0,88	2,07	2,941(14)	170,6
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)][b]				
N(1)-H(1A)···O(1)^{i}	0,86	2,33	3,091(6)	147,4
N(1)-H(1B)···O(4)^{i}	0,86	1,96	2,808(6)	166,4
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)][c]				
N(1)-H(1A)···O(4)^{i}	0,88	2,06	2,925(7)	166,3

[a] ^{i}x,-y+1, z+1/2
[b] ^{i}x-1,y,z
[c] ^{i}x+1/2,-y+1/2,z+1/2

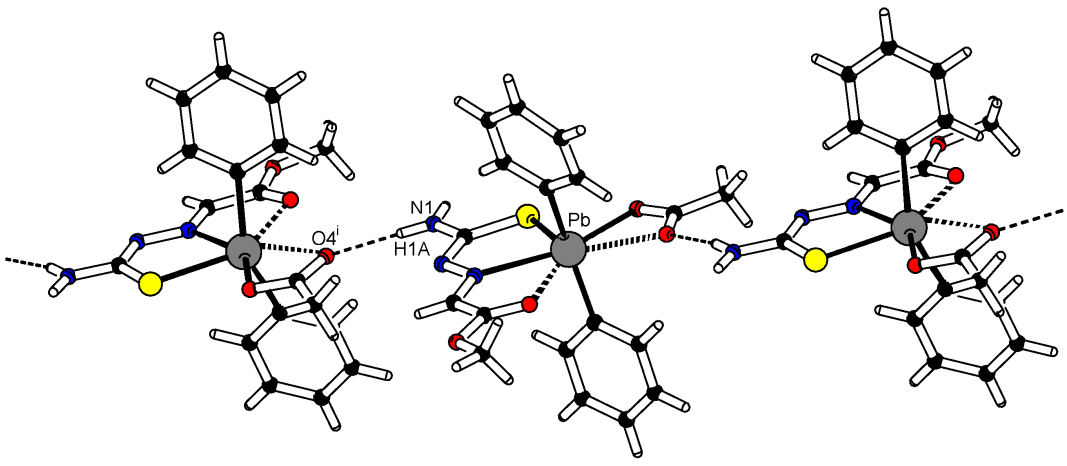


Figura V-34.- *Enlaces de hidrógeno en [$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)]*

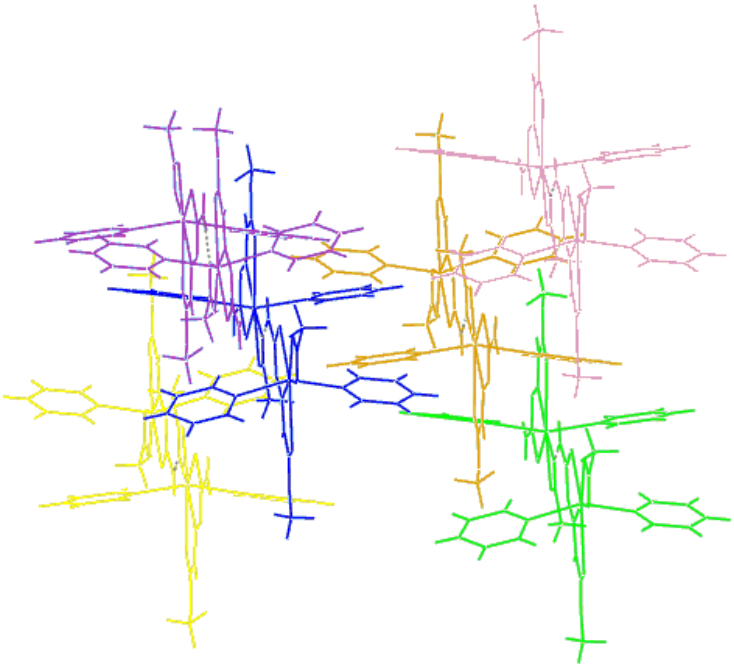


Figura V-35.- *Empaquetamiento de cadenas en $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$ (vista paralela al eje c)*

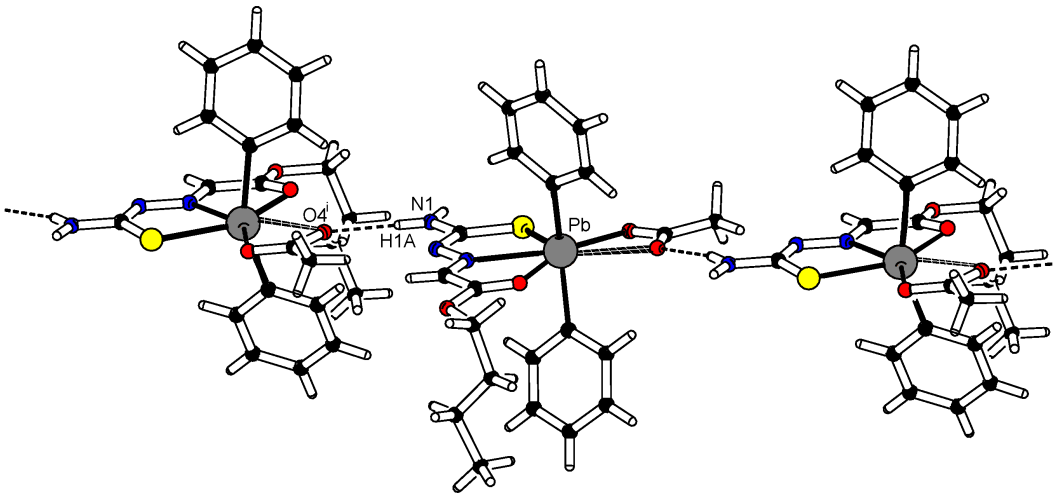


Figura V-36.- *Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$*

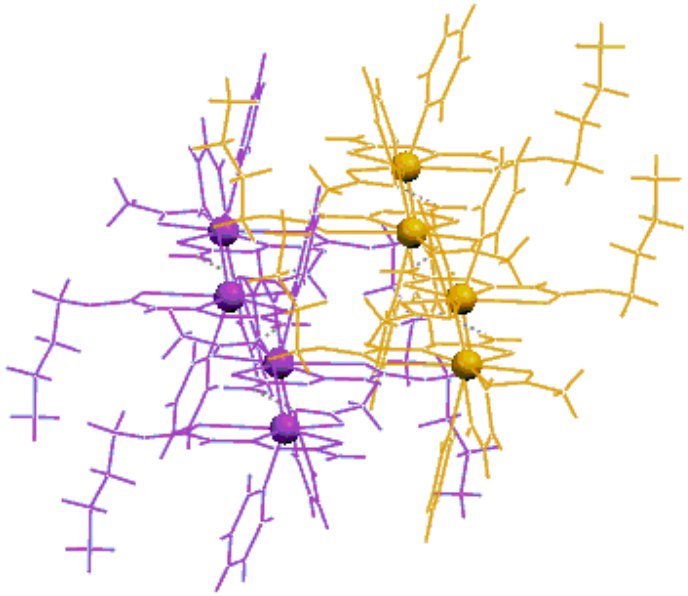


Figura V-37.- *Empaquetamiento de cadenas en [$PbPh_2(OAc)(BuGTSC)$]*

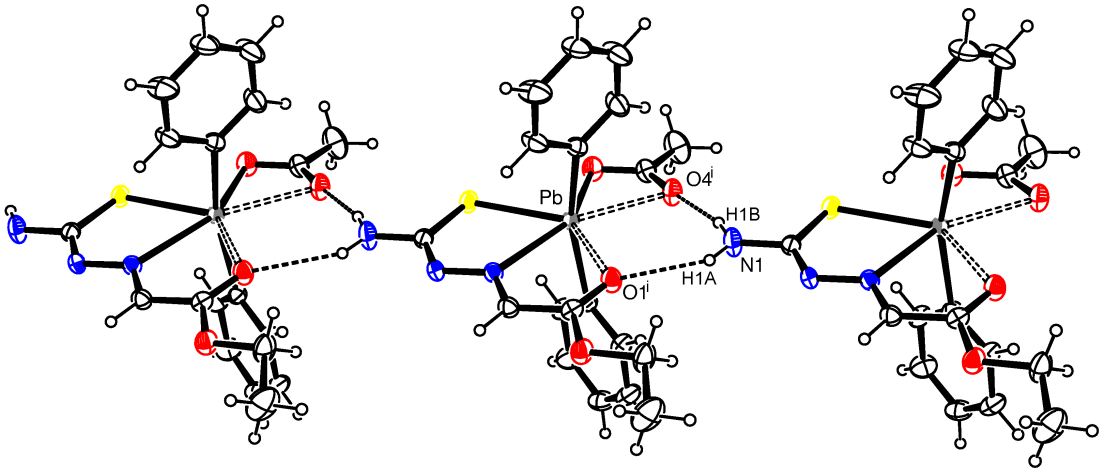


Figura V-38.- *Enlaces hidrógeno en [$PbPh_2(OAc)(EtGTSC)$]*

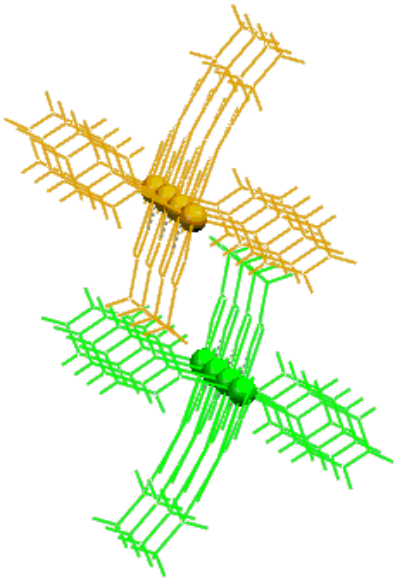


Figura V-39.- *Empaquetamiento de cadenas en [$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]*

La unidad asimétrica de **[$PbPh_2$(GTSC)]·H_2O**, junto con el esquema de numeración empleado, se muestran en la Figura V-40. Los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las Tablas V-53 y V-54, respectivamente.

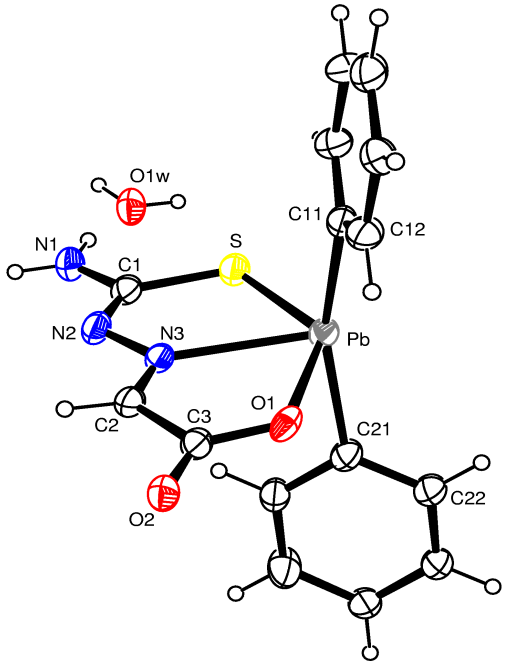


Figura V-40.- *Unidad asimétrica de [$PbPh_2$(GTSC)]·H_2O*

Tabla V-53.- Datos cristalográficos para $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{15}H_{15}N_3O_3SPb$	**Z**	8
Masa Molecular	524,55	**D(cal) Mg/m^3**	2,136
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	10,489
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1984
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,22 x 0,07 x 0,05
Grupo Espacial	*C2/c*	**Intervalo de θ (º)**	2,20 - 27,47
a (Å)	24,5585(7)	**Intervalo h, k, l**	-31, 31; -12, 12; -23, 23
b (Å)	9,7790(4)	**No. Reflex. Medidas**	13150
c (Å)	17,9794(6)	**No. Reflex. únicas**	3740
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0719
β (º)	130,931(2)	**R**	0,0469
γ (º)	90	**R_w**	0,1114
V (Å^3)	3262,2(2)	**GOF**	1,057

Tabla V-54.- Distancias (Å) y ángulos de enlace (º) seleccionados en $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$.

Distancias			
Pb-C(21)	2,178(10)	**Pb-S**	2,634(3)
Pb-C(11)	2,200(10)	**Pb-O(1)^i**	2,645(7)
Pb-O(1)	2,580(8)	**Pb-O(2)^i**	2,708(6)
Pb-N(3)	2,504(8)	**C-S**	1,770(10)
Ángulos			
C(11)-Pb-C(21)	157, 7(4)	**S-Pb-O(1)^i**	71,44(16)
N(3)-Pb-S	71,6(2)	**O(1)-Pb-O(2)^i**	102,7(2)
N(3)-Pb-O(1)	64,2(2)	**O(1)^i-Pb-O(2)^i**	50,3(2)

^{i}-x+1/2,y+1/2,-z+1/2

Este compuesto con un *kernel* $[C_2NO_3S]$ análogo al encontrado en los tres compuestos anteriores, contiene al metal enlazado a los carbonos fenílicos, a los átomos de S, N(3) y O(1) de un ligando tiosemicarbazona bidesprotonado y a dos átomos de oxígeno, O(1)^i y O(2)^i de un grupo carboxilo vecino. Estos dos últimos átomos ocupan las posiciones del grupo acetato en los compuestos anteriores. Los siete átomos de la esfera de coordinación del plomo describen una bipirámide pentagonal distorsionada alrededor del metal con los grupos fenilos axiales y los átomos de S, N(3), O(1), O(1)^i y O(2)^i ocupando el plano ecuatorial (rms = 0,0688 o 0,0732 si se incluye el átomo de plomo). Esta coordinación da lugar a la formación de una cadena polimérica, paralela al eje *b*, que se representa en la Figura V-41.

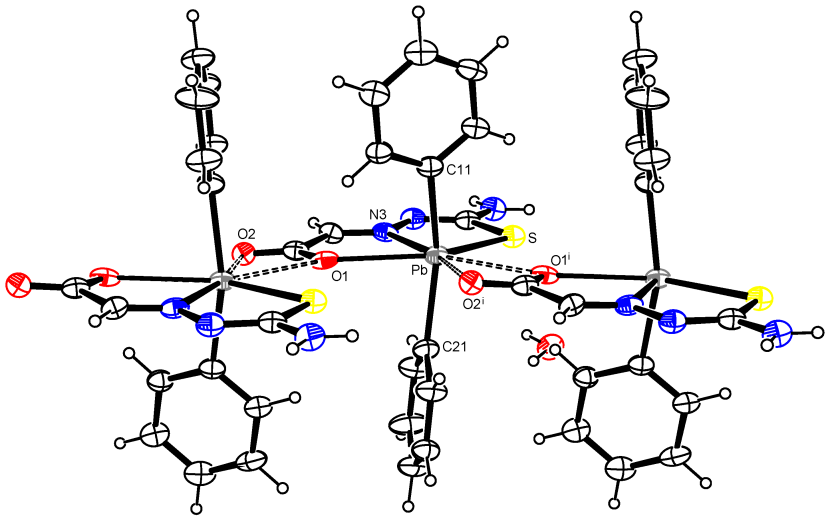


Figura V-41.- *Cadena polimérica en $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$*

El ligando tiosemicarbazona, que forma un puente entre dos átomos de plomo Pb y Pb^i, actúa como tridentado respecto al átomo de plomo Pb a través de los átomos de S, N(3) y O(1), y como un ligando bidentado respecto al átomo de plomo vecino Pb^i (^{i}0,5-x, -0,5+y, 0,5-z), a través de los átomos de oxígeno, O(1) y O(2), sirviendo además el átomo de O(1) como puente entre ambos metales.

Respecto a la fuerza de las interacciones metal-ligando, el enlace más fuerte es también en este caso el establecido con el átomo de azufre, haciendo que el enlace C(1)-S se convierta en un enlace sencillo [1,770(10) Å; suma de los radios covalentes 1,79 Å[10]]. Las interacciones Pb-N(3) y Pb-O(1) aunque de fuerza media, son más fuertes que las encontradas en los compuestos anteriores, mientras que las uniones $Pb\text{-}O(1)^i$ y $Pb\text{-}O(2)^i$ se pueden considerar de intensidad media-débil.

La molécula de agua en la red es puente, por medio de enlaces de hidrógeno, entre dos moléculas de complejo de una misma cadena (ver Tabla V-55 y Figura V-42).

Tabla V-55.- Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1B)···O(1W)	0,88	1,98	2,854(12)	169,8
$O(1W)\text{-}H(2W)\cdots O(2)^{ii}$	0,85	2,02	2,792(10)	150,0

^{ii}-x, 1+y, z

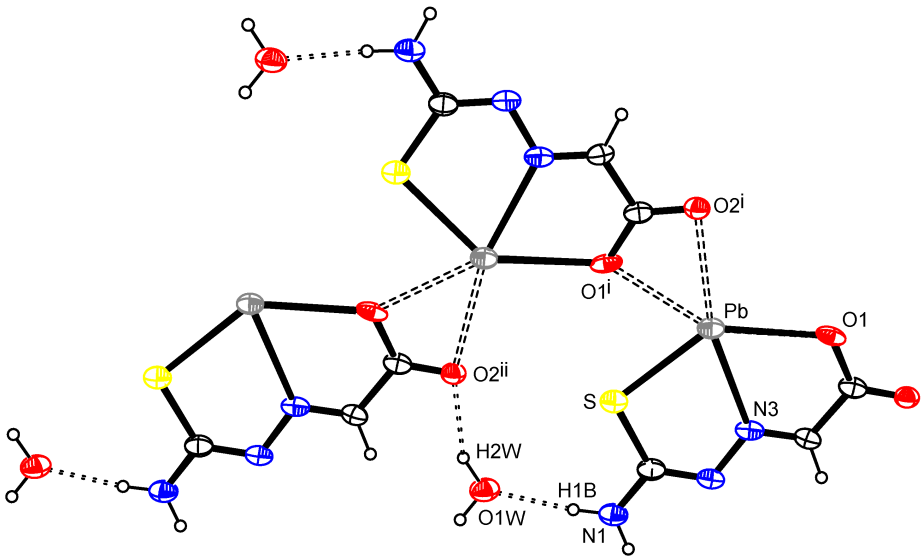


Figura V-42.- *Enlaces de hidrógeno en $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$ (se omiten los grupos fenilo sobre el netal)*

El empaquetamiento de las cadenas en la red cristalina se muestra en la Figura V-43.

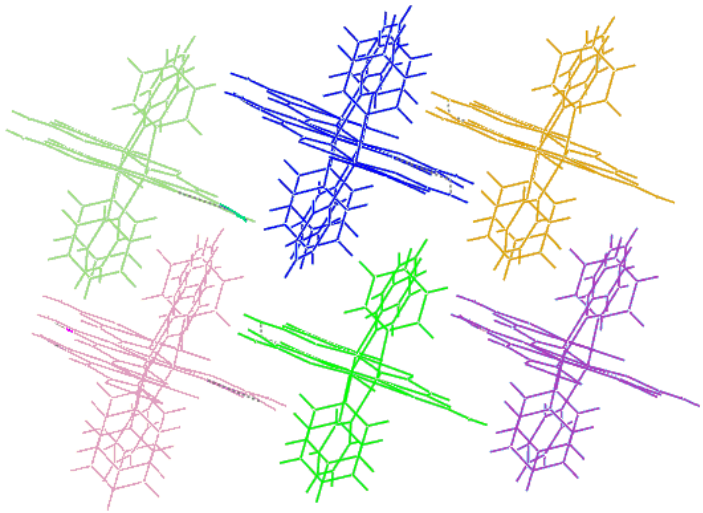


Figura V-43.- *Empaquetamiento de cadenas en $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$*

La estrutura molecular y el esquema de numeración empleado para el compuesto **$[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$** se muestra en la Figura V-44 y las Tablas V-56 y V-57 recogen las distancias y ángulos de enlace más representativos.

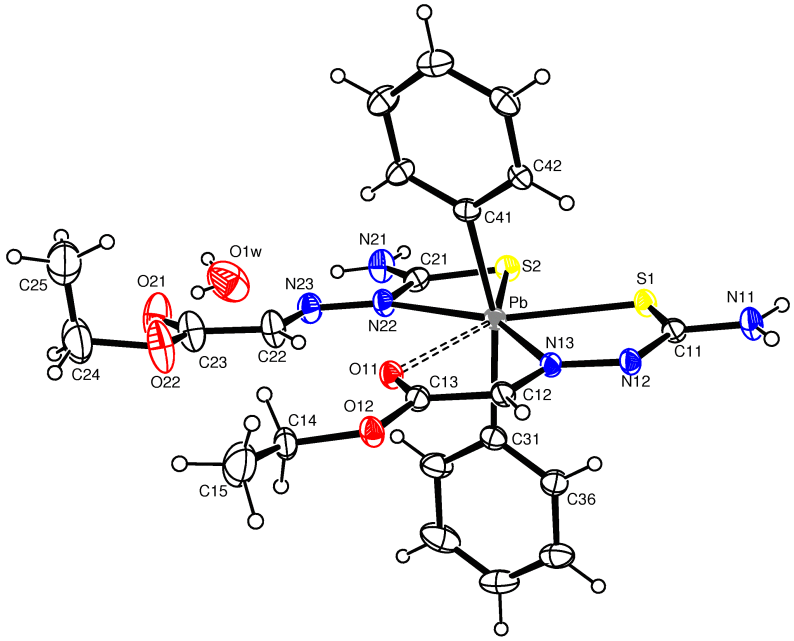


Figura V-44.- *Estructura molecular de $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$*

Tabla V-56.- Datos cristalográficos para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{22}H_{28}N_6O_5PbS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	727,81	**D(cal) Mg/m^3**	1,735
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	6,245
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1424
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,16 x 0,04 x 0,04
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	2,59 – 25,00
a (Å)	8,322(2)	**Intervalo h, k, l**	-9, 9; -20, 18; -23, 23
b (Å)	17,576(7)	**No. Reflex. Medidas**	14810
c (Å)	20,516(8)	**No. Reflex. Únicas**	4906
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0452
β (º)	94,419(2)	**R**	0,0435
γ (º)	90	**R_w**	0,0886
V (Å^3)	2787,04(17)	**GOF**	1,172

Tabla V-57.- Distancias (Å) y ángulos de enlace (º) seleccionados para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$.

Distancias			
Pb-C(31)	2,198(7)	**Pb-S(1)**	2,6737(17)
Pb-C(41)	2,208(7)	**Pb-O(11)**	2,691(5)
Pb-N(22)	2,537(6)	**Pb-S(2)**	2,7317(17)
Pb-N(13)	2,618(5)	**C-S**	1,735(7)

Tabla V-57.- (continuación)

Ángulos			
C(31)-Pb-C(41)	160,2(3)	**N(13)-Pb-O(11)**	62,86(15)
N(22)-Pb-S(2)	58,84(14)	**N(13)-Pb-S(1)**	68,96(12)
N(22)-Pb-O(11)	84,33(16)	**S(1)-Pb-S(2)**	85,00(5)

En **$[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$** la unidad difenilplomo(IV) coordina dos ligandos tiosemicarbazona monodesprotonados. La esfera de coordinación del metal se puede definir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los grupos fenilos en posiciones apicales. Las principales distorsiones con respecto a esta geometría se observan en el ángulo C(31)-Pb-C(41) [160,2(3)º en lugar de 180º] y en los ángulos agudos derivados de los cortos "bites" de los dos ligandos. En el plano ecuatorial se sitúan los ligandos tiosemicarbazona, de los cuales uno coordina al metal en su forma habitual a través de los átomos de S y N(3) originando un metalaciclo de cinco miembros, mientras que el otro se une a través de los átomos de S y N(2) originando un metalaciclo de cuatro miembros. Las distancias de enlace [Pb-S(1), 2,6737(17); Pb-N(13), 2,618(5); Pb-S(2), 2,7317 y Pb-N(22), 2,537(6) Å] sugieren que en el quelato de cuatro miembros el enlace Pb-N es más fuerte y el enlace Pb-S es más débil que en el caso del quelato de cinco miembros. El ligando que se coordina mediante los átomos de S y N(3) forma, además, un enlace Pb-O, lo que, de acuerdo con la bases de datos CSD[15], convierte a este complejo en el primer compuesto heptacoordinado de difenilplomo(IV) estudiado por difracción de rayos X conteniendo un átomo de oxígeno en la esfera de coordinación del metal. Debe notarse, sin embargo, que la longitud del enlace Pb-O, 2,691(5) Å, sugiere que éste es probablemente débil, ya que en un compuesto previamente estudiado en los que el átomo de plomo se encuentra hexacoordinado y enlazado también a átomos de O y S tienen distancias $Pb\text{-}O_{terminal}$ considerablemente más cortas, 2,443(3) y 2,471(3) Å[16]. El plomo y los átomos ecuatoriales [S(1), S(2), N(13), N(22) y O(11)] son prácticamente coplanares (rms = 0,0174) y los grupos fenilo son casi paralelos entre sí [ángulo diédro 14,10±0,44º].

El ligando N(2),S-coordinado mantiene la misma configuración que el ligando libre HEtGTSC excepto en la orientación del grupo etilo (ver Capítulo III). Como era

de esperar, los principales cambios inducidos por la coordinación del metal son el alargamiento del enlace C(21)-S(2) [1,718(8) Å en el complejo y 1,685(2) Å en el ligando], el acortamiento del enlace C(21)-N(22) [1,339(9) Å en el complejo y 1,359(3) Å en el ligando] y el cierre del ángulo de enlace S(2)-C(21)-N(22) [115,6(5)º y 119,96(17)º en el complejo y ligando, respectivamente].

El grupo [N(21)-H(21A)] está implicado en un enlace de hidrógeno bifurcado, uno de cuyos brazos es la unión intramolecular también observada en el ligando libre [N(21)-H(21A)···N(23)], mientras que el otro es un enlace intermolecular con el átomo de oxígeno de la molécula de agua [N(21)-H(21A)···O(1W)], la cual se enlaza también con el átomo de oxígeno carbonílico [O(21)] (ver Tabla V-58, Figura V-45).

Tabla V-58.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···N(12)^{i}	0,86	2,12	2,980(8)	174,5
O(1W)-H(2W)···O(21)	0,85	2,19	2,972(12)	154,6
N(21)-H(21A)···O(1W)	0,86	2,17	3,018(11)	171,1
N(21)-H(21A)···N(23)	0,86	2,30	2,609(10)	101,2

^{i}2-x, 1-y, 1-z

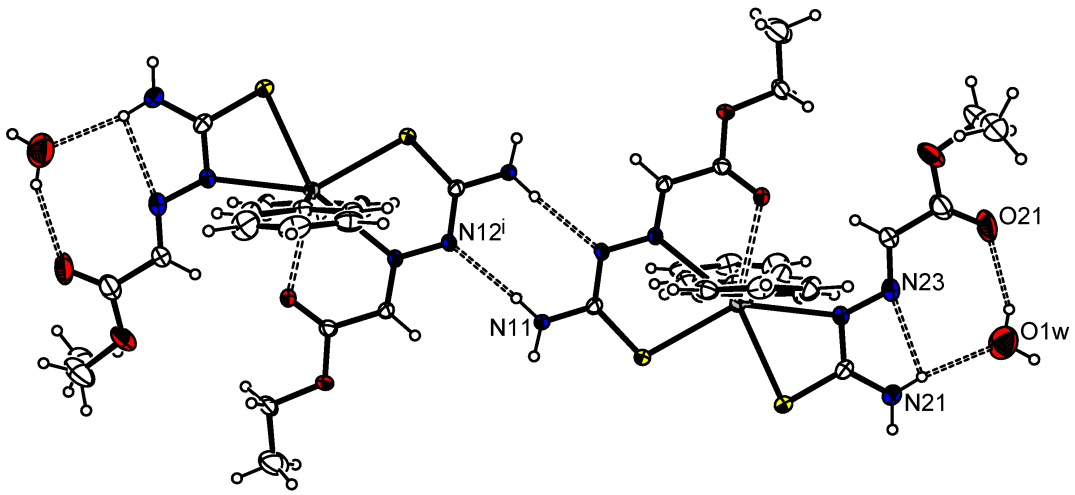


Figura V-45.- *Enlaces* de *hidrógeno intra e intermoleculares en* $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

El ligando N(3),S-enlazado tiene también básicamente la misma estructura que el ligando libre excepto por lo que respecta a la orientación del grupo etilo y a la rotación de 180º alrededor del enlace C(11)-N(12). Este ligando está implicado en dos enlaces de hidrógeno intermoleculares N(11)-H···N(12)^{i} que asocian a las moléculas en dímeros (ver Figura V-45). La disposición de estos dímeros en la red se muestra en la Figura V-46.

Curiosamente, ambos ligandos se orientan en la misma dirección, con los grupos etilo hacia un mismo lado (ver Figura V-44) y los átomos de S [(S(1) y S(2)] o N [N(13) y N(22)] en disposición relativa *cis* alrededor del plomo.

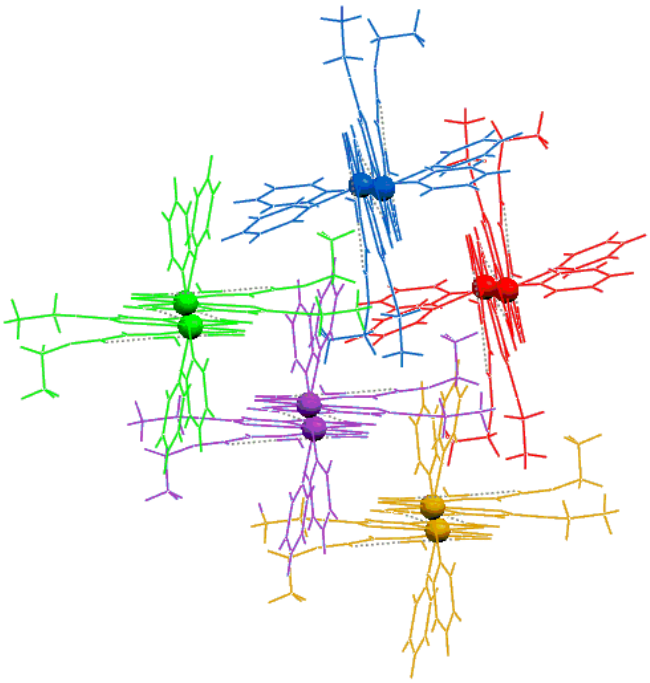


Figura V-46.- *Red cristalina en* $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

A la luz de lo aquí comentado y de resultados previos, parece que el modo de coordinación adoptado por los ligandos tiosemicarbazonato debe depender, al menos en estado sólido, de varios factores, entre los cuales se encuentran los enlaces de hidrógeno y otras fuerzas débiles que forman parte del empaquetamiento. Las estabilidades de los dos modos de coordinación, -S,N(2) y -S,N(3), pudieran no ser muy diferentes, ya que, aunque el último da lugar a anillos quelato más estables, el

primero retiene el enlace intramolecular N(1)-H···N(3) del ligando libre. Por tanto, pueden ser pequeñas diferencias en las interacciones débiles o en los requerimientos estéricos del empaquetamiento lo que determina el modo de coordinación finalmente adoptado y solamente cuando estos factores se combinan a favor de la coordinación S,N(2) se pueden aislar complejos con este tipo de coordinación.

La unidad asimétrica de **[$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]** junto con el esquema de numeración se muestra en la Figura V-47. Los datos cristalográficos y de refinamiento y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las Tablas V-59 y V-60, respectivamente.

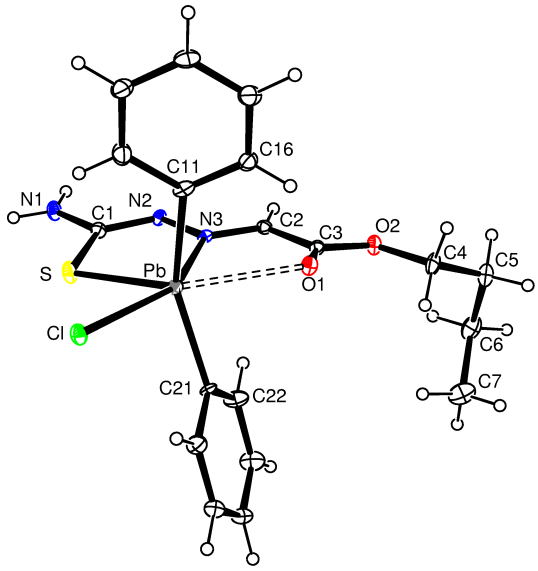


Figura V-47.- *Unidad asimétrica de [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]*

En este complejo el átomo de plomo se encuentra coordinado a un ligando tiosemicarbazona desprotonado a través de los átomos de S, N(3) y O(1), a un átomo de cloro y a los carbonos fenílicos [C(11) y C(21)]. Estos últimos se sitúan en posiciones axiales y los átomos de S, N(3), O(1) y Cl en posiciones ecuatoriales. La esfera de coordinación del átomo metálico se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con una posición vacante [Cl-Pb-O(1) = 145,93(7)º] hacia la que el ángulo C-Pb-C se cierra, forzado posiblemente por la fuerte interacción del Pb(IV) con los átomos de S y N(3) del ligando. Esto, junto con la presencia del grupo

butilo, provoca un elevado impedimiento estérico que probablemente impide la aproximación de un quinto átomo dador a la posición ecuatorial vacante (el átomo más próximo es un S de una cadena vecina situado a 4,9 Å).

Tabla V-59.- Datos cristalográficos para [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]

Fórmula Empírica	$C_{19}H_{22}ClN_3O_2PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	599,10	**D(cal) Mg/m^3**	1,874
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	8,187
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1152
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,19 x 0,17 x 0,09
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	3,21 – 25,00
a (Å)	9,6638(2)	**Intervalo h, k, l**	-11, 11; -18, 16; -16, 16
b (Å)	15,8556(4)	**No. Reflex. Medidas**	11403
c (Å)	14,1897(4)	**No. Reflex. Únicas**	3732
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0612
β (º)	102,388(2)	**R**	0,0277
γ (º)	90	**R_w**	0,0655
V (Å^3)	2123,60(9)	**GOF**	1,099

Tabla V-60.- Distancias (Å) y ángulos de enlace (º) seleccionados para [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)].

Distancias			
Pb-C(21)	2,184(4)	**Pb-S**	2,5399(11)
Pb-C(11)	2,188(5)	**Pb-Cl**	2,6976(9)
Pb-O(1)	2,747(3)	**C-S**	1,735(4)
Pb-N(3)	2,554(4)		
Ángulos			
C(21)-Pb-C(11)	152,39(17)	**O(1)-Pb- Cl**	145,93(7)
S-Pb-N(3)	71,55(8)	**Cl-Pb-S**	80,17(3)
N(3)-Pb-O(1)	62,42(10)		

En cuanto al ligando tiosemicarbazona, éste mantiene la configuración *E* con respecto al enlace C=N, presente en el ligando libre HBuGTSC (ver Capítulo III), y el enlace C-S se alarga lo que indica la evolución del ligando a la forma tiol debido a la desprotonación y complejación al metal.

Los enlaces de hidrógeno presentes en la red son intermoleculares e implican al grupo $N(1)H_2$ y a los átomos de Cl y de N(2), dando lugar a una cadena que se extiende en la dirección del eje *a* (ver Tabla V-61, Figura V-48).

Tabla V-61.- Enlaces de hidrógeno en [$PbPh_2Cl(BuGTSC)$]

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...N(2)^{i}	0,88	2,14	3,006(5)	169,0
N(1)-H(1B)...Cl^{ii}	0,88	2,49	3,293(4)	151,7

^{i}-x+2,-y,-z+1; ^{ii}-x+1,-y,-z+1

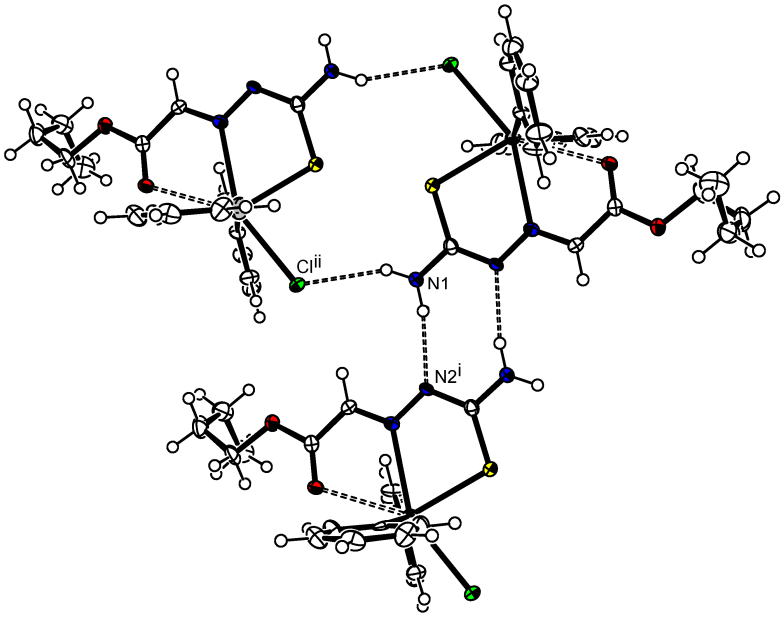
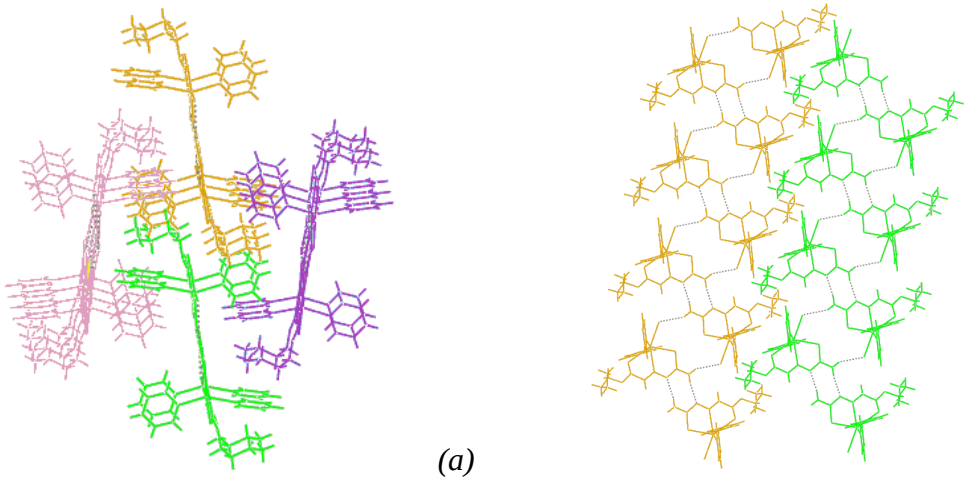


Figura V-48.- *Enlaces de hidrógeno en [$PbPh_2Cl(BuGTSC)$]*

El empaquetamiento de estas cadenas en la red se muestra en la Figura V-49 .



(a) *(b)*

Figura V-49.- *Red cristalina en [$PbPh_2Cl(BuGTSC)$]: (a)vista paralela al eje a; (b) vista paralela al eje b*

Estructuras cristalinas de los compuestos formados por reacción de $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazidas: $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$, $[PbPh_2(OAc)(PA)]$, $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot 0,6MeOH$, $[Pb_2Ph_4(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[Pb_3Ph_6(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0,7MeOH$

La unidad asimétrica, junto con el esquema de numeración empleado para el compuesto **$[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$**, se muestra en la Figura V-50. Los datos cristalográficos y distancias y ángulos seleccionados se recogen en las Tablas V-62 y V-63.

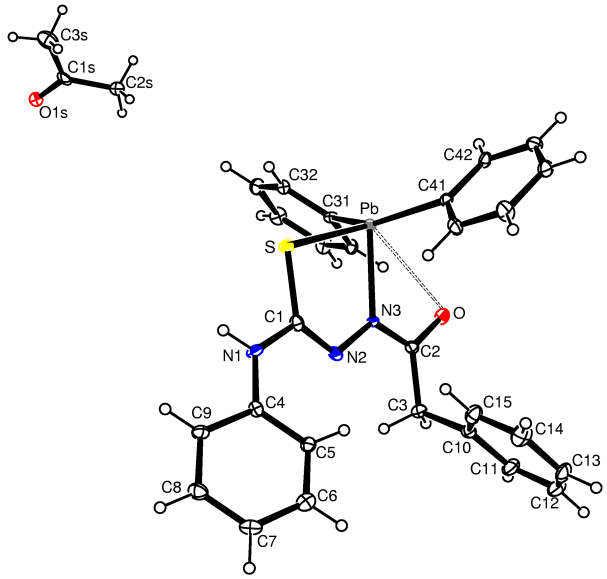


***Figura V-50.-** Unidad asimétrica de $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$*

Tabla V-62.-Datos cristalográficos para $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$.

Fórmula Empírica	$C_{30}H_{29}N_3O_2PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	702,81	**D(cal) Mg/m^3**	1,718
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,318
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1376
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,29 x 0,16 x 0,04
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	1,71 – 26,37
a (Å)	11,1020(16)	**Intervalo h, k, l**	-13, 13; 0, 12; 0, 28
b (Å)	10,2641(14)	**No. Reflex. medidas**	5674
c (Å)	23,865(3)	**No. Reflex. únicas**	5382
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0359
β (º)	92,366(3)	**R**	0,0343
γ (º)	90	**R_w**	0,0821
V (Å^3)	2717,2(7)	**GOF**	1,028

Tabla V-63.-Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (º) seleccionados para $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$.

Distancias			
Pb-C(31)	2,169(6)	**Pb-O**	3,011(5)
Pb-C(41)	2,196(6)	**S-C(1)**	1,768(7)
Pb-N(3)	2,281(5)	**O-C(2)**	1,276(7)
Pb-S	2,5492(17)	**O-Pb^{ii}**	2,579(4)
Pb-O^{i}	2,579(4)		
Ángulos			
C(31)-Pb-C(41)	143,5(2)	**O^{i}-Pb-O**	163,35(7)
N(3)-Pb-S	74,96(13)	**N(3)-Pb-O**	47,14(15)
S-Pb-O^{i}	74,49(11)		

[i] -x+2,y+1/2,-z+3/2 [ii] -x+2,y-1/2,-z+3/2

A diferencia de lo que ocurría en el caso de la reacción de ligando H_2PAPTSC con cloruro de difenilplomo, en la que se aislaba un aducto, en la reacción con el acetato se aisló el complejo con el ligando doblemente desprotonado. En este complejo, el ligando tiosemicarbazida actúa como puente entre dos unidades $PbPh_2$(IV) coordinando a una de ellas mediante el átomo de azufre, el átomo de nitrógeno N(3) y, más débilmente, el átomo de oxígeno O, y a la otra, a través del átomo de oxígeno (Figura V-51).

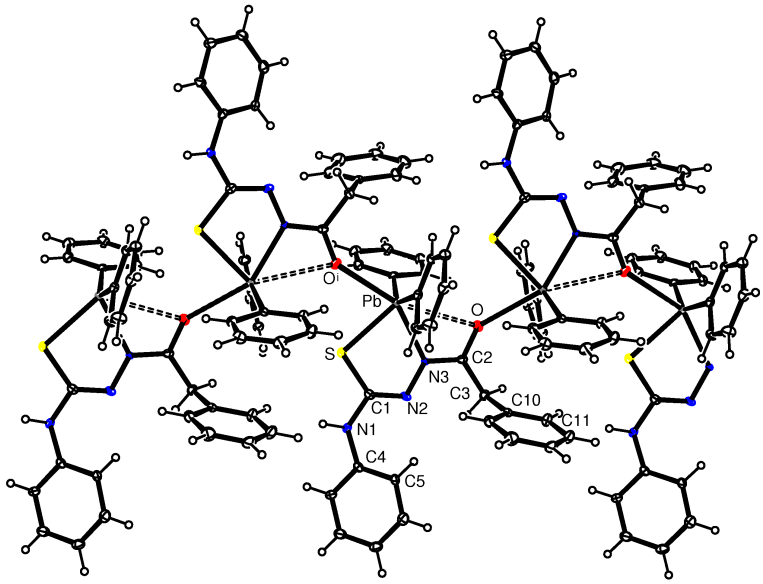


Figura V-51.- *Interacciones metal-ligando en $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$*

Probablemente debido al volumen del ligando, el Pb(IV) se encuentra en un entorno [C_2NO_2S] muy distorsionado, el cual puede ser descrito como un octaedro o una bipirámide trapezoidal con las principales distorsiones en los ángulos C-Pb-C [143,5(2)º], O-Pb-N(3) [47,14(3)º] y O-Pb-O^i [163,35(7)º] (ver Figura V-52).

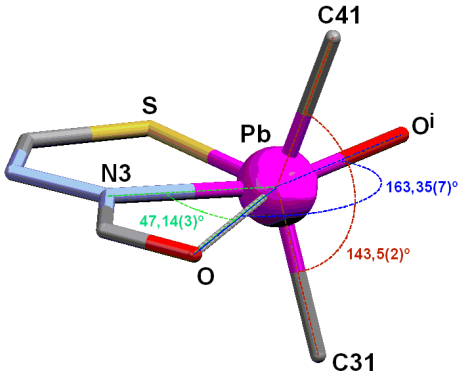


***Figura V-52**.- Entorno de coordinación del metal en [$PbPh_2$(PAPTSC)]·$(CH_3)_2CO$*

No había sido descrito hasta momento ningún compuesto de plomo con este entorno de coordinación[15]. La distribución de los átomos dadores del ligando, ocupando únicamente la mitad del plano ecuatorial, permite que la unidad C(31)-Pb-C(41) se cierre alejándose aprox. 40º de la linealidad, lo cual impide que el átomo de S de la molécula vecina se aproxime al metal (Pb-S^{ii} = 4,037 Å). Los valores de las distancias de enlace Pb-C son similares a las encontradas previamente para otros complejos de difenilplomo(IV)[2].

La doble desprotonación del ligando y la coordinación del dianión resultante al difenilplomo(IV) provoca cambios en las distancias de enlace y en la configuración del ligando. Los cambios en la configuración sitúan los enlaces C-S y C-O en *cis* y *trans*, respectivamente, al enlace N(2)-N(3), con los átomos de O, C(2), N(3), N(2), C(1), S y N(1) en el mismo plano. Los principales cambios en la longitud de enlace se observan en S-C(1), O-C(2) y N(1)-C(1) que se hacen más largos, mientras que los enlaces N(2)-C(1) y N(3)-C(2) se acortan.

El comportamiento del ligando, actuando como puente entre dos átomos de plomo, origina una cadena que se extiende en la dirección del eje *b* (ver Figura V-51). La molécula de disolvente está unida a esta cadena mediante un enlace de hidrógeno

N(1)-H(1)···O(1S)^{iii} [^{iii}-x+1, -y+2, -z+1, N(1)-H(1) 0,86; H(1)···O(1S) 2,19; N(1)···O(1S) 3,000(7) Å, N(1)-H(1)···O(1S) 157,6 º].

El empaquetamiento de estas cadenas en la red cristalina se muestra en la Figura V-53.

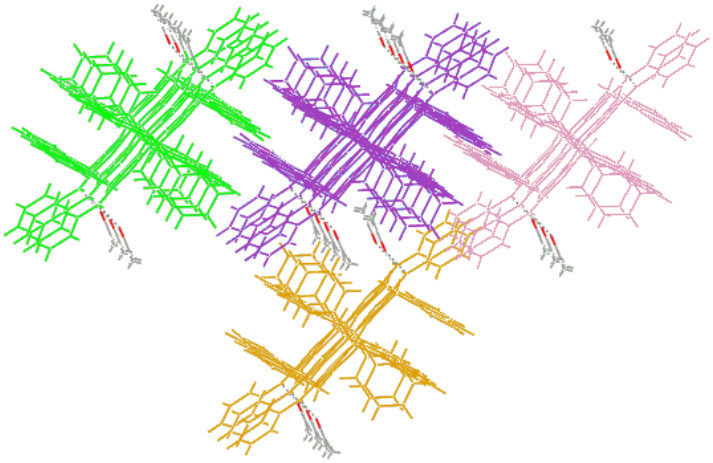


Figura V-53.- *Empaquetamiento de cadenas en $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$*

La unidad asimétrica y el esquema de numeración empleado para el compuesto **$[PbPh_2(OAc)(PA)]$** se muestra en la Figura V-54. Los datos cristalográficos y de refinamiento, y las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en las Tablas V-64 y V-65.

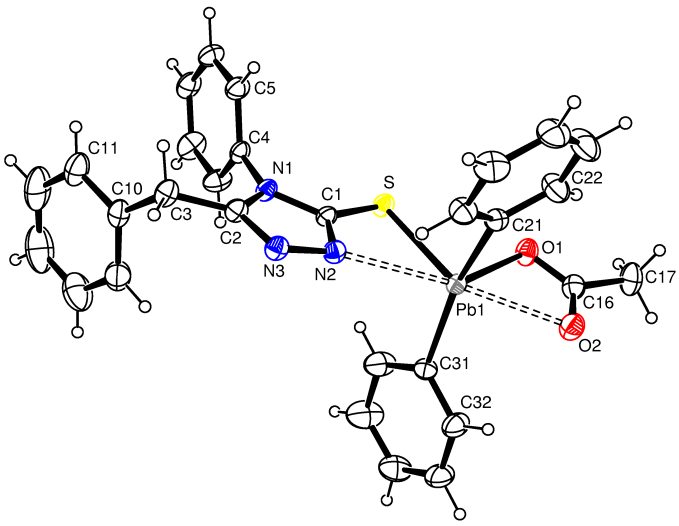


Figura V-54.- *Unidad asimétrica de $[PbPh_2(OAc)(PA)]$*

Tabla V-64.-Datos cristalográficos para $[PbPh_2(OAc)(PA)]$

Fórmula Empírica	$C_{29}H_{25}N_3O_2PbS$	**Z**	2
Masa Molecular	686,77	**D(cal) Mg/m^3**	1,625
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,115
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	668
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,60 x 0,20 x 0,14
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	1,69 – 27,14
a (Å)	9,5390(17)	**Intervalo h, k, l**	-11, 12; -14, 16; 0, 17
b (Å)	12,588(2)	**No. Reflex. medidas**	16921
c (Å)	13,389(2)	**No. Reflex. únicas**	6159
α (º)	64,902(2)	**$R_{(int)}$**	0,0240
β (º)	77,918(3)	**R**	0,0240
γ (º)	76,216(3)	**R_w**	0,0829
V (Å^3)	1403,3(4)	**GOF**	1,229

Tabla V-65.- Distancias interatómicas (Å) y ángulos (º) más relevantes para $[PbPh_2(OAc)(PA)]$.

Distancias			
Pb(1)-C(21)	2,180(4)	**Pb(1)-S**	2,6993(11)
Pb(1)-C(31)	2,191(4)	**Pb(1)-N(2)**	2,734(4)
Pb(1)-O(1)	2,318(3)	**Pb(1)-N(3)^i**	2,838(3)
Pb(1)-O(2)	2,595(4)	**S-C(1)**	1,722(4)
Ángulos			
C(21)-Pb(1)-C(31)	160,39(17)	**S-Pb(1)-N(2)**	59,44(8)
O(1)-Pb(1)-O(2)	52,73(11)	**O(2)-Pb(1)-N(3)^i**	87,48(11)
O(1)-Pb(1)-S	80,33(8)	**N(2)-Pb(1)-N(3)^i**	80,46(10)

^{i}-x+1,-y+2,-z+1

La unidad asimétrica de $[PbPh_2(OAc)(PA)]$ incluye un ligando acetato, un ligando triazol-tiona monodesprotonado y una unidad difenilplomo(IV) (Figura V-54). El ligando triazol-tiona pone en juego todos sus átomos dadores coordinando simultáneamente a dos átomos metálicos Pb(1) y Pb(1)^i (^{i}1-x, 2-y, 1-z), al primero mediante los átomos de S y N(2) y al segundo mediante el átomo de nitrógeno N(3). El ligando PA^- actúa, por tanto, como puente entre dos unidades difenilplomo asociando las moléculas en dímeros (ver Figura V-55). La coordinación del átomo de plomo se completa, hasta alcanzar un número de coordinación siete, con un ligando acetato anisobidentado fuertemente enlazado al metal mediante el átomo de oxígeno O(1). El entorno de coordinación del metal puede ser descrito como una bipirámide

pentagonal distorsionada con los grupos fenilo en las posiciones apicales y los átomos de S,N(2),N(3)^i,O(2),O(1) y Pb(1) en el plano ecuatorial (rms = 0,0816). El ángulo C-Pb-C se desvía de la linealidad aproximadamente 20º cerrándose en la dirección de las interacciones más débiles metal-ligando [Pb(1)-N(3)^i y Pb(1)-O(2)] y alejándose de las interacciones más fuertes [Pb(1)-O(1) y Pb(1)-S].

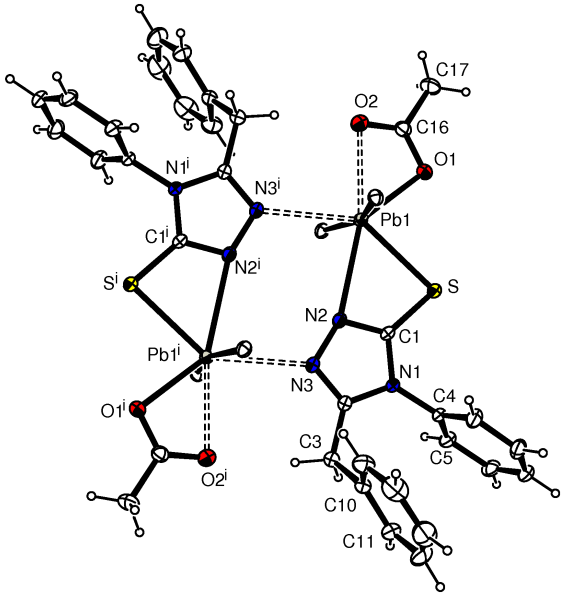


Figura V-55.- *Dímeros en [$PbPh_2$(OAc)(PA)] (se omiten los fenilos sobre el metal)*

El ligando libre HPA, que fue previamente estudiado por difracción de rayos X[17], adopta en estado sólido la forma triazol-tiona con una distancia de enlace C-S de 1,6717(15) Å. La desprotonación y coordinación al plomo modifica apreciablemente la longitud de este enlace, que pasa a ser de 1,722(4) Å en el complejo, mientras que de los enlaces del anillo triazol el único que sufre una ligera modificación es el enlace C(1)-N(2) que se acorta desde 1,338(2) a 1,320(5) Å.

Este compuesto no presenta enlaces de hidrógeno clásicos.

La estructura molecular, junto con el esquema de numeración utilizado para **[Pb(HBAPTSC)$_2$]·0,6MeOH** se muestra en la Figura V-56. Los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las Tablas V-66 a V-68.

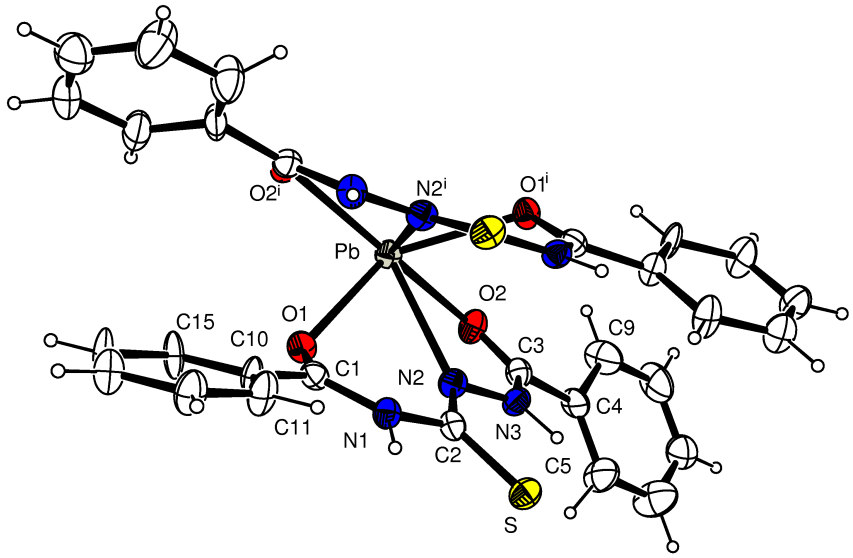


Figura V-56.- *Estructura molecular de [Pb(HBAPTSC)$_2$]·0,6MeOH (se omite el MeOH para mayor claridad)*

Tabla V-66.- Datos cristalográficos para [Pb(HBAPTSC)$_2$]·0,6MeOH

Fórmula Empírica	$C_{30,6}H_{26,4}N_6O_{4,6}PbS_4$	**Z**	4
Masa Molecular	823,04	**D(cal) Mg/m^3**	1,695
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	5,424
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1602
Sistema Cristalino	Tetragonal	**Dimensiones (mm)**	0,29 x 0,16 x 0,04
Grupo Espacial	*$P\bar{4}2_1c$ (Nº 114)*	**Intervalo de θ (º)**	2,91 - 25,00
a (Å)	15,6520(6)	**Intervalo h, k, l**	-18, 18; -18, 18; -15, 15
b (Å)	15,6640(8)	**No. Reflex. medidas**	39415
c (Å)	13,1150(5)	**No. Reflex. únicas**	2845
α (º)	90,181(2)	**$R_{(int)}$**	0,1319
β (º)	90,086(2)	**R**	0,0399
γ (º)	90,058(2)	**R_w**	0,1067
V (Å^3)	3215,4(2)	**GOF**	1,036
Parámetro de Flack	0,17(2)		

La unidad asimétrica de este compuesto incluye, además del metal, una molécula de ligando y una molécula de MeOH desordenada con una ocupación de 0,30. En el ligando tiosemicarbazida los grupos fenilo están ocupando dos posiciones diferentes con una ocupación de 0,50 cada una (para mayor claridad en las figuras se incluyen únicamente los átomos de una de las posiciones).

Tabla V-67.-Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para el compuesto Pb(HBAPTSC)$_2$]·0,6MeOH.

Distancias			
Pb-O(1)^{i}	2,527(5)	Pb-O(2)^{i}	2,613(6)
Pb-O(1)	2,528(5)	Pb-S^{ii}	3.158(3)
Pb-N(2)^{i}	2,595(7)	Pb-S^{iii}	3.150(2)
Pb-N(2)	2,604(7)	S-C(2)	1,707(9)
Pb-O(2)	2,612(6)		

^{i}-x, -y+1, z; ^{ii}0,5-y, 0,5-x, -0,5+z; ^{iii}-0,5+y, 0,5+x, -0,5+z

Tabla V-68.-Ángulos de enlace (º) seleccionados para [Pb(HBAPTSC)$_2$]·0,6MeOH.

Ángulos			
O(1)^{i}-Pb-O(1)	128,2(2)	N(2)^{i}-Pb-O(2)	127,2(2)
O(1)^{i}-Pb-N(2)^{i}	63,4(2)	N(2)-Pb-O(2)	62,4(2)
O(1)-Pb-N(2)^{i}	77,03(19)	O(1)^{i}-Pb-O(2)^{i}	111,7(2)
O(1)^{i}-Pb-N(2)	77,02(19)	O(1)-Pb-O(2)^{i}	73,40(19)
O(1)-Pb-N(2)	63,3(2)	N(2)^{i}-Pb-O(2)^{i}	62,6(2)
N(2)^{i}-Pb-N(2)	79,2(3)	N(2)-Pb-O(2)^{i}	127,4(2)
O(1)^{i}-Pb-O(2)	73,22(19)	O(2)-Pb-O(2)^{i}	169,2(2)
O(1)-Pb-O(2)	111,6(2)		

El átomo metálico interacciona con cuatro átomos de oxígeno [O(1), O(1)^{i}, O(2) y O(2)^{i}] y dos átomos de nitrógeno [N(2) y N(2)^{i}] de dos ligandos tiosemicarbazida, que actúan como tridentados dando lugar, cada uno, a la formación de dos anillos quelato de cinco y seis miembros. Este modo de coordinación no requiere de ningún cambio significativo en la configuración de la cadena tiosemicarbazida, respecto de la encontrada para el ligando libre[18] puesto que ya en este caso, los átomos O(1), O(2) y N(2) se disponen de manera que pueden coordinar simultáneamente al átomo metálico, como se muestra en la Figura. Las distancias de enlace Pb-O y Pb-N son ligeramente más largas que la suma de radios covalentes[9, 10]. El establecimiento de las interacciones más fuertes con los átomos de O y N, y no con el átomo de S, pone de manifiesto el carácter más "duro" del cation Pb(II) frente al difenilplomo(IV)[4]. Estas seis interacciones de intensidad media-fuerte se sitúan de forma muy asimétrica, disponiéndose en lo que geométricamente podría considerarse como la mitad del entorno de coordinación del metal. Esta distribución hemidirigida

es coherente con la presencia de un par electrónico solitario estereoquímicamente activo. Teniendo en cuenta su potencial presencia, el entorno de coordinación del metal puede describirse como una bipirámide trigonal biapuntada, con el par electrónico y los átomos O1 y $O1^i$ ocupando las posiciones ecuatoriales (ver Figura V-57), los átomos O2 y $O2^i$ ocupando las posiciones axiales y los átomos N2 y $N2^i$ apicando dos caras trigonales de la bipirámide.

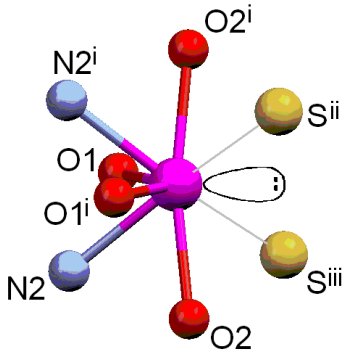


Figura V-57.- *Entorno de coordinación del metal en $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot 0,6MeOH$*

En la dirección del par solitario, el átomo metálico establece además dos interacciones débiles con los átomos de S de una molécula vecina (ver Figura V-58 y Tabla V-67) dando lugar a la formación de una cadena que se extiende a lo largo del eje *c*. Estos largos contactos en los bordes del hueco ocupado por el par estereoquímicamente activo, son típicos en los complejos de plomo(II) con los átomos dadores hemidirigidos.

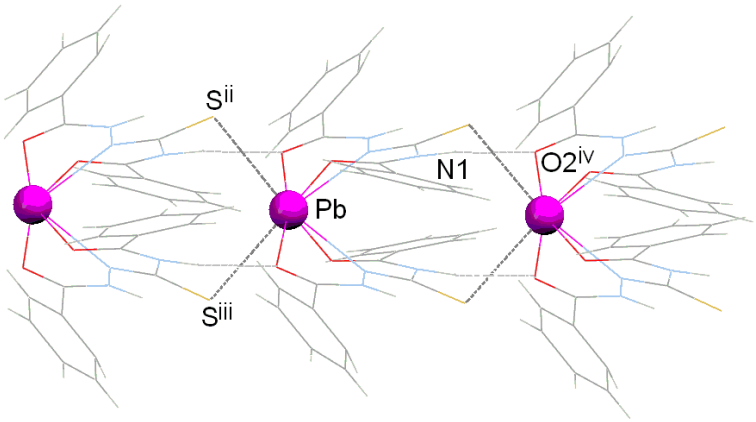


Figura V-58.- *Interacciones Pb···S y enlaces de hidrógeno intermoleculares en $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot 0,6MeOH$*

Un enlace de hidrógeno N(1)-H(1)···O(2)^{iv} entre moléculas vecinas (ver Tabla V-69, Figura V-58) refuerza esta cadena.

Tabla V-69.-Enlaces de hidrógeno (Å, º) para $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···O(2)^{iv}	1,03	2,08	3,106(8)	173,6
N(3)-H(3)···S	1,00	2,33	2,864(7)	112,8

[ii] y-1/2,x+1/2,z+1/2

El empaquetamiento de estas cadenas en la red se muestra en la Figura V-59.

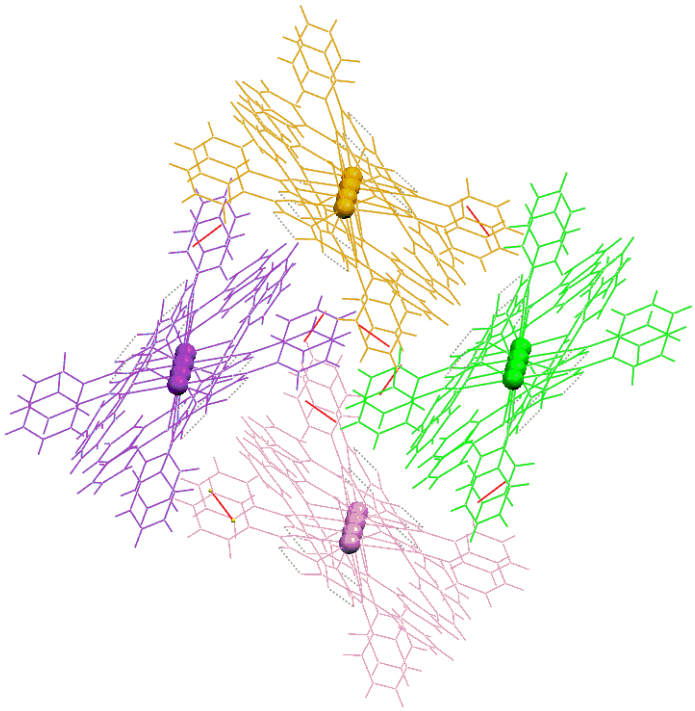


Figura V-59.- *Empaquetamiento de cadenas en $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$ (vista paralela eje c)*

La estructura molecular de los complejos **$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$** y **$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$**, junto con el esquema de numeración empleado, se muestran en las Figuras V-60 y V-61. Los datos cristalográficos y de refinamiento y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las Tablas V-70 a V-72.

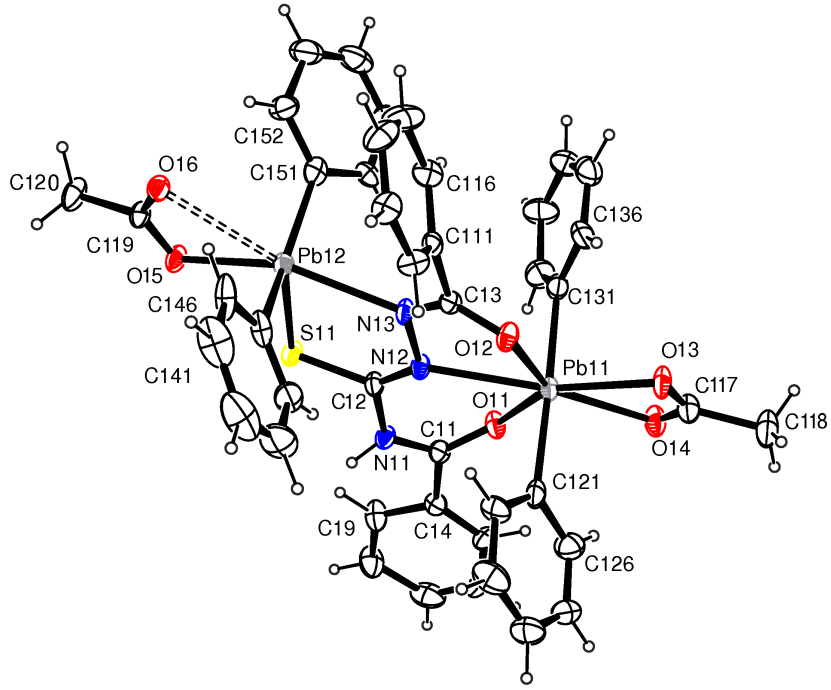


Figura V-60.- *Estructura molecular de $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ (molécula 1)*

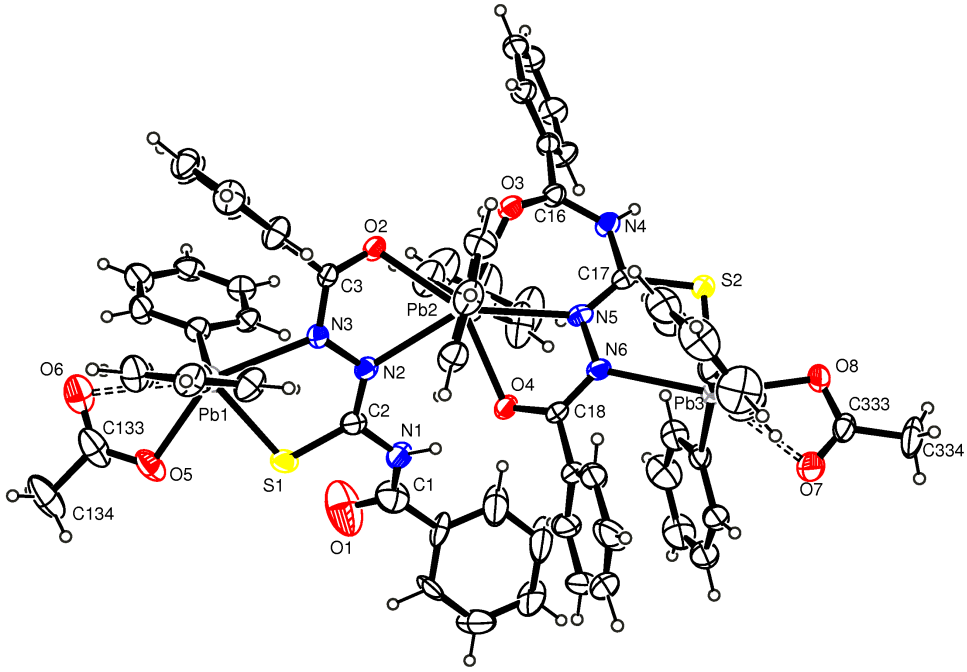


Figura V-61.- *Estructura molecular de $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$*

Ambas estructuras presentan algunos grupos desordenados. Este desorden afecta fundamentalmente a átomos de carbono de los grupos fenilo, principalmente, aunque no de forma exclusiva, los unidos a metal; en el caso del complejo dinuclear afecta también a los grupos metilo de los ligandos acetato y en el caso del complejo trinuclear a las moléculas de disolvente (la molécula de agua ocupa dos posiciones con ocupaciones de 0,40 y 0,60 y la molécula de MeOH se refinó con un factor de ocupación de 0,70) y a los átomos O(1) y C(10) a C(15). Pese a este desorden, los refinamientos sucesivos permitieron una resolución aceptable de ambas estructuras.

Tabla V-70-.-Datos cristalográficos para $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$.

	$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$	**$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O$ ·0,7 MeOH**
Fórmula Empírica	$C_{43}H_{37}N_3O_6Pb_2S$	$C_{70}H_{58}N_6O_8Pb_3S_2\cdot H_2O\cdot 0{,}7MEOH$
Masa Molecular	1138,20	1837,36
T(K)	296(2)	293(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	14,143(1)	13,7501(3)
b (Å)	18,371(1)	14,3518(3)
c (Å)	33,165(1)	19,2258(5)
α (º)	---	84,930(2)
β (º)	90,47(1)	75,9320(10)
γ (º)	---	79,272(2)
V ($Å^3$)	8616,7(8)	3612,18(14)
Z	8	2
D(cal) Mg/m^3	1,755	1,689
μ (mm^{-1})	7,901	7,090
F(000)	4352	1769
Dimensiones (mm)	0,300 x 0,237 x 0,118	0,14 x 0,10 x 0,06
Intervalo de θ (º)	2,58 – 25,00	2,89 - 27,21
Intervalo h, k, l	-16, 16; -20, 21; -39, 39	-17, 17; -18, 18, -24, 24
No. Reflex. medidas	55042	28443
No. Reflex. únicas	15139	16027
$R_{(int)}$	0,0922	0,0354
R	0,0606	0,0485
R_w	0,1467	0,1194
GOF	1,118	1,069

En el complejo dinuclear, $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$, la unidad asimétrica incluye dos moléculas (moléculas 1 y 2), muy similares, de complejo; mientras en el complejo trinuclear, $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$, incluye sólo una, junto con una molécula de agua y 0,7 moléculas de MeOH.

Tabla V-71.- Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$.

$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$			
Molécula 1			
Pb(11)		**Pb(12)**	
Pb(11)-C(131)	2,169(17)	Pb(12)-C(151)	2,137(17)
Pb(11)-C(121)	2,169(17)	Pb(12)-C(141)	2,220(18)
Pb(11)-O(12)	2,347(9)	Pb(12)-O(15)	2,315(9)
Pb(11)-O(13)	2,399(9)	Pb(12)-N(13)	2,500(10)
Pb(11)-O(14)	2,442(9)	Pb(12)-S(11)	2,557(4)
Pb(11)-O(11)	2,534(10)	Pb(12)-O(16)	2,867
Pb(11)-N(12)	2,537(10)		
Pb(11)-C(117)	2,749(15)		
S(11)-C(11)	1,756(13)		
Molécula 2			
Pb(21)		**Pb(22)**	
Pb(21)-C(231)	2,159(15)	Pb(22)-C(241)	2,162(14)
Pb(21)-C(221)	2,174(15)	Pb(22)-C(251)	2,180(15)
Pb(21)-O(22)	2,324(9)	Pb(22)-O(25)	2,355(9)
Pb(21)-O(23)	2,403(10)	Pb(22)-N(23)	2,517(10)
Pb(21)-O(24)	2,478(10)	Pb(22)-S(21)	2,563(4)
Pb(21)-O(21)	2,510(9)	Pb(22)-O(26)	2,734(9)
Pb(21)-N(22)	2,525(9)		
Pb(21)-C(217)	2,806(18)		
S(21)-C(21)	1,754(13)		

$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7$ MeOH					
Pb(1)		**Pb(2)**		**Pb(3)**	
Pb(1)-C(111)	2,171(7)	Pb(2)-C(221)	2,170(7)	Pb(3)-C(321)	2,164(7)
Pb(1)-C(121)	2,198(7)	Pb(2)-C(211)	2,170(7)	Pb(3)-C(311)	2,187(8)
Pb(1)-O(5)	2,323(5)	Pb(2)-O(4)	2,348(4)	Pb(3)-O(8)	2,358(5)
Pb(1)-N(3)	2,506(5)	Pb(2)-O(2)	2,359(4)	Pb(3)-N(6)	2,509(5)
Pb(1)-S(1)	2,535(2)	Pb(2)-O(3)	2,466(5)	Pb(3)-S(2)	2,5883(17)
Pb(1)-O(6)	2,852(7)	Pb(2)-N(2)	2,492(6)	Pb(3)-O(7)	2,667(6)
		Pb(2)-N(5)	2,567(6)		
S(1)-C(2)	1,740(8)	S(2)-C(17)	1,733(7)		

Tabla V-72.-Ángulos de enlace (º) seleccionados para $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$.

$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$			
Molécula 1	**Pb(1)**		
C(131)-Pb(11)-C(121)	177,2(6)	O(14)-Pb(11)-O(11)	85,9(3)
O(12)-Pb(11)-O(13)	85,4(3)	O(12)-Pb(11)-N(12)	65,1(3)
O(12)-Pb(11)-O(14)	138,9(4)	O(13)-Pb(11)-N(12)	150,5(4)
O(13)-Pb(11)-O(14)	53,6(4)	O(14)-Pb(11)-N(12)	155,8(4)
O(12)-Pb(11)-O(11)	135,1(3)	O(11)-Pb(11)-N(12)	70,0(3)
O(13)-Pb(11)-O(11)	139,5(3)		
Molécula 1	**Pb(2)**		
C(151)-Pb(12)-C(141)	150,9(6)	C(141)-Pb(12)-S(11)	103,4(5)
O(15)-Pb(12)-N(13)	150,9(3)	O(15)-Pb(12)-S(11)	77,7(2)
C(151)-Pb(12)-S(11)	104,4(4)	N(13)-Pb(12)-S(11)	73,3(3)
Molécula 2	**Pb(1)**		
C(231)-Pb(21)-C(221)	174,5(6)	O(24)-Pb(21)-O(21)	85,2(4)
O(22)-Pb(21)-O(23)	85,8(4)	O(22)-Pb(21)-N(22)	65,4(3)
O(22)-Pb(21)-O(24)	139,7(4)	O(23)-Pb(21)-N(22)	151,2(4)
O(23)-Pb(21)-O(24)	53,9(4)	O(24)-Pb(21)-N(22)	154,9(4)
O(22)-Pb(21)-O(21)	135,1(3)	O(21)-Pb(21)-N(22)	69,7(3)
O(23)-Pb(21)-O(21)	139,1(3)		
Molécula 2	**Pb(2)**		
C(241)-Pb(22)-C(251)	145,6(6)	C(251)-Pb(22)-S(21)	106,7(4)
O(25)-Pb(22)-N(23)	149,5(3)	O(25)-Pb(22)-S(21)	76,5(3)
C(241)-Pb(22)-S(21)	105,3(4)	N(23)-Pb(22)-S(21)	73,3(3)
$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$			
Pb(1)			
C(111)-Pb(1)-C(121)	146,2(3)	O(5)-Pb(1)-S(1)	74,45(19)
O(5)-Pb(1)-N(3)	146,3(2)	N(3)-Pb(1)-S(1)	72,32(13)
N(3)-Pb(1)-O(6)	164,7(2)		
Pb(2)			
C(221)-Pb(2)-C(211)	172,3(3)	O(3)-Pb(2)-N(2)	146,63(17)
O(4)-Pb(2)-O(2)	147,89(17)	O(4)-Pb(2)-N(5)	63,45(17)
O(4)-Pb(2)-O(3)	131,44(16)	O(2)-Pb(2)-N(5)	148,07(17)
O(2)-Pb(2)-O(3)	80,58(16)	O(3)-Pb(2)-N(5)	68,08(16)
O(4)-Pb(2)-N(2)	81,91(17)	N(2)-Pb(2)-N(5)	145,27(17)
O(2)-Pb(2)-N(2)	66,16(17)		
Pb(3)			
C(321)-Pb(3)-C(311)	150,5(3)	N(6)-Pb(3)-S(2)	72,80(12)
O(8)-Pb(3)-N(6)	154,23(19)	O(8)-Pb(3)-O(7)	51,1(2)
O(8)-Pb(3)-S(2)	82,21(15)	N(6)-Pb(3)-O(7)	153,8(2)

En $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$, los átomos metálicos de las dos unidades difenilplomo(IV) de cada molécula (mol. 1 y 2) presentan números de coordinación y entornos diferentes (ver Figura V-62). Así, mientras en las unidades $[Pb(12)Ph_2]^{2+}$ (mol. 1) y $[Pb(22)Ph_2]^{2+}$ (mol. 2) el metal tiene un número de coordinación 6 y un entorno $[C_2NO_2S]$, en las unidades $[Pb(11)Ph_2]^{2+}$ (mol. 1) y $[Pb(21)Ph_2]^{2+}$ (mol. 2) el metal presenta número de coordinación 7 y un entorno de coordinación $[C_2NO_4]$.

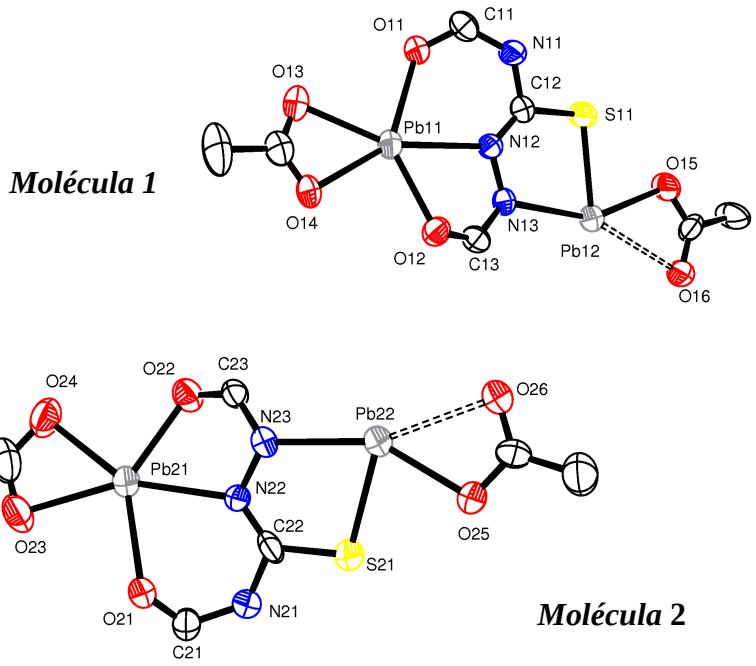


Figura V-62.- *Entorno de coordinación del metal en moléculas 1 y 2 de* $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ *(se omiten los grupos fenilo para mayor claridad).*

Como muestra la Figura V-62, los átomos que conforman el entorno de coordinación $[C_2NO_2S]$ proceden de dos grupos fenilo, un ligando acetato muy anisobidentado (ver en Tabla V-71 las distancias Pb-O), y un ligando tiosemicarbazida bidesprotonado que actúa, respecto de Pb(12) y Pb(22), como bidentado y quelatante a través de los átomos de S y N(3). Las unidades $[Pb(12)Ph_2]^{2+}$ y $[Pb(22)Ph_2]^{2+}$ distan mucho de ser lineales (ver ángulos C-Pb-C en Tabla V-72) alejándose los grupos fenilo de las interacciones fuertes Pb-S y Pb-O. El

entorno de coordinación del metal en estas dos unidades puede describirse como bipiramidal pentagonal con una posición ecuatorial vacante sobre la que se cierra el ángulo C-Pb-C.

Para Pb(11) y Pb(21), el entorno de coordinación [C_2NO_4] lo constituyen dos carbonos procedentes de dos grupos fenilo, un átomo de nitrógeno N(2) y dos átomos de oxígeno O(1) y O(2) pertenecientes al ligando tiosemicarbazida que, respecto a estos átomos metálicos, actúa como tridentado y biquelatante formando dos anillos quelato de cinco y seis miembros, y dos átomos de oxígeno, O(3) y O(4), de un grupo acetato ligeramente anisobidentado. Estas unidades difenilplomo(IV), a diferencia de las anteriores, son prácticamente lineales (ver ángulos C-Pb-C en Tabla V-72) y establecen sus interacciones más fuertes con el átomo de oxígeno O(2) del ligando tiosemicarbazida y los dos oxígenos del grupo acetato. El entorno de coordinación para el plomo puede describirse en este caso como bipiramidal pentagonal, distorsionado por el *"bite"* de los ligandos ecuatoriales, con los átomos de carbono en posiciones apicales.

El ligando tiosemicarbazida, sin modificar prácticamente la configuración que presenta cuando se encuentra libre[18], pone en juego en este complejo cinco de sus seis posibles átomos dadores coordinando a dos unidades difenilplomo(IV) diferentes y formando dos anillos quelato de cinco miembros y uno de seis. Sin embargo, la desprotonación de los grupos N(2)H y N(3)H y la coordinación al metal modifica, de forma muy significativa en algún caso, las longitudes de enlace. Así, la distancia de enlace C-S pasa de 1,695(3) Å, en el ligando libre, a 1,756(13) y 1,754(13) Å en el complejo. También sufren modificaciones, aunque menos destacables, los enlaces C(2)-N(2) y C(3)-O(2) que se acortan y alargan, respectivamente, al pasar del ligando al complejo.

En el complejo trinuclear, $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$, las dos unidades difenilplomo(IV) situadas en los extremos, $[Pb(1)Ph_2]^{2+}$ y $[Pb(3)Ph_2]^{2+}$, aunque ligeramente diferentes en cuanto a la anisobidenticidad de los ligandos acetato (ver distancias Pb-O en Tabla V-71), presentan un número de coordinación y un entorno análogo (en cuanto a geometría, naturaleza y procedencia de los átomos

dadores) al observado en el complejo dinuclear para las unidades $[Pb(12)Ph_2]^{2+}$ y $[Pb(22)Ph_2]^{2+}$ (NC = 6 y $[C_2NSO_2]$). La unidad central $[Pb(2)Ph_2]^{2+}$ presenta número de coordinación 7, como $[Pb(11)Ph_2]^{2+}$ y $[Pb(21)Ph_2]^{2+}$ en el complejo dinuclear pero, en este caso, el entorno del metal es $[C_2NO_4]$ (ver Figura V-63) y lo configuran átomos de nitrógeno y oxígeno procedentes de dos ligandos tiosemicarbazato diferentes. El átomo de plomo Pb(2) establece las interacciones más fuertes con los átomos de oxígeno análogos O(2) y O(4). El poliedro de coordinación puede definirse también en este caso como bipiramidal pentagonal ligeramente distorsionado con los fenilos en posiciones apicales.

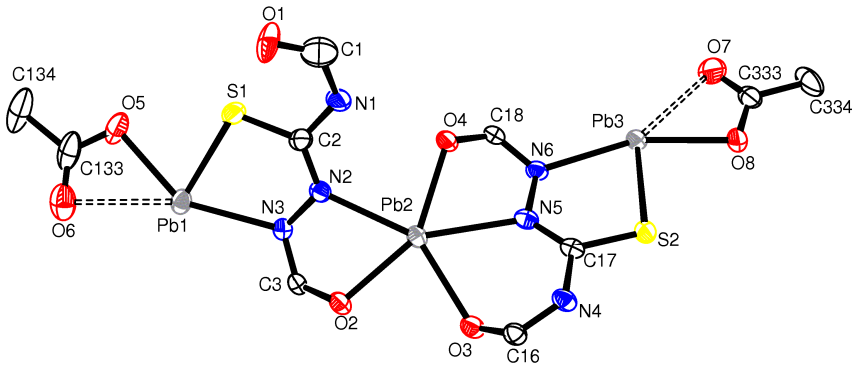


Figura V-63.- *Entorno de coordinación del metal en $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$ (se omiten grupos fenilo para mayor claridad).*

En este complejo están presentes dos ligandos tiosemicarbazato, ambos bidesprotonados, pero con un comportamiento coordinativo diferente. Así, mientras uno de ellos (el que coordina a Pb(2) y Pb(3)) muestra un comportamiento muy similar al observado para el ligando en el complejo dinuclear (pentadentado), el otro funciona como tetradentado. Este último ligando modifica su configuración, probablemente por razones estéricas, girando alrededor del enlace N(1)-C(2) y alejando el resto –C(O)Ph de los grupos fenilo sobre el Pb(2). Sin embargo, las distancias de enlace en la cadena tiosemicarbazida sufren cambios análogos a los comentados para el otro ligando.

En ambos complejos se detectaron interacciones débiles mediante enlaces de hidrógeno (ver Tabla V-73, Figuras V-64 y V-66).

Tabla V-73.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ [a]				
N(11)-H(11)···O(26)^{i}	0,8601	2,0230	2,8324	156,46
N(21)-H(21)···O(16)^{ii}	0,8600	1,9916	2,8159	160,22
$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$ [b]				
O(1W)-H(12W)···O(6)^{i}	0,85	2,00	2,850(13)	171,7
N(1)-H(1) ···O(4)	0,86	1,97	2,794(8)	160,5
N(4)-H(4) ···O(1S)	0,86	2,03	2,801(8)	149,1
O(1W)-H(11W)···O(1)^{ii}	0,85	2,12	2,910(13)	155,0

[a] ^{i}-x, 0,5+y, 0,5-z; ^{ii} 1-x, -0,5+y, 0,5-z
[b] ^{i}-x,-y+1,-z+1; ^{ii} x, 1+y, z

En $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$, estos enlaces de hidrógeno implican a los grupos N(1)H no desprotonados y el oxígeno O(6) de moléculas 1 y 2, que se enlazan de forma alternada dando lugar a una cadena que se extiende a lo largo del eje *a*. El empaquetamiento de estas cadenas en la red se muestra en la Figura V-65.

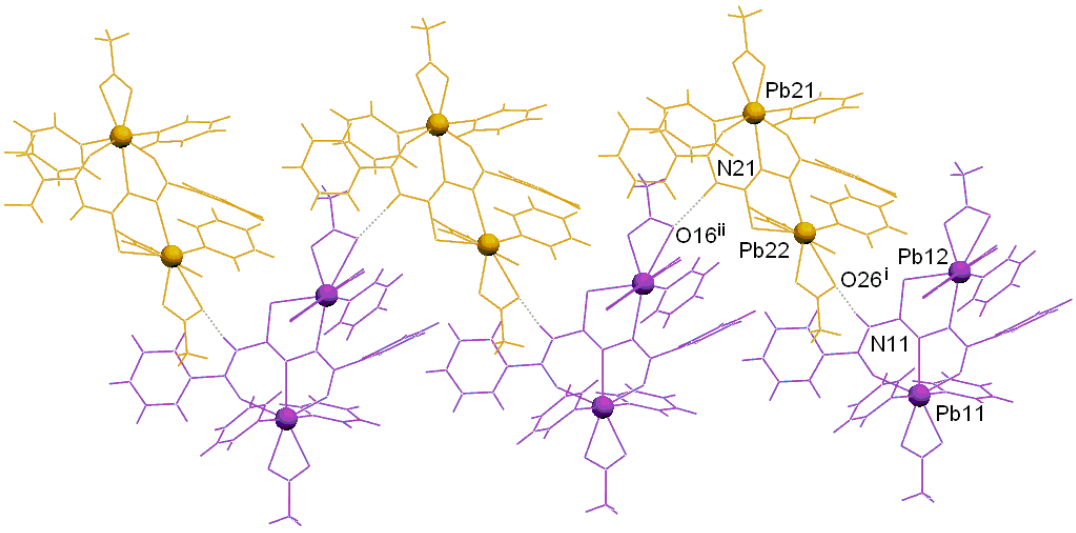


Figura V-64.- *Cadenas formadas mediante puentes de hidrógeno en $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$*

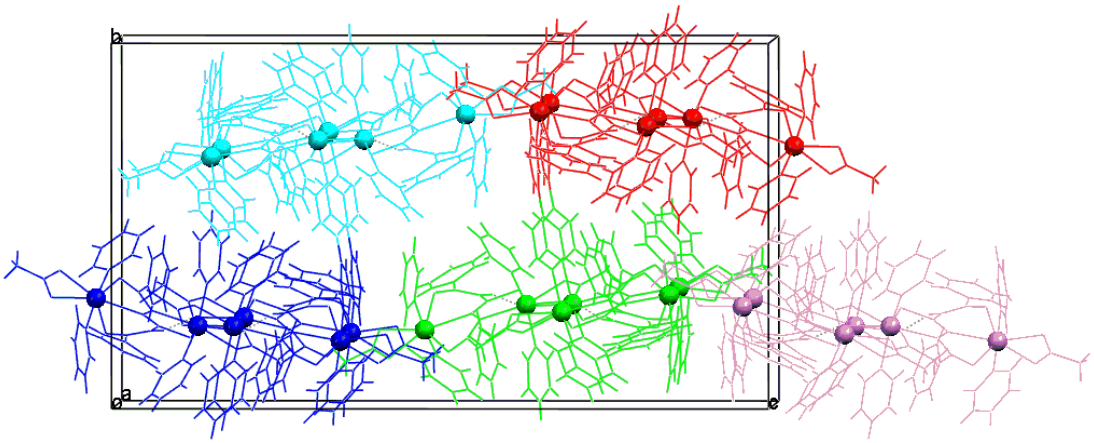


Figura V-65.- *Empaquetamiento de cadenas en* $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

En $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$, los enlaces de hidrógeno intermoleculares implican a las moléculas de disolvente de manera que una molécula de agua es puente entre dos moléculas de complejo asociando éstas de dos en dos, formando dímeros (ver Figura V-66).

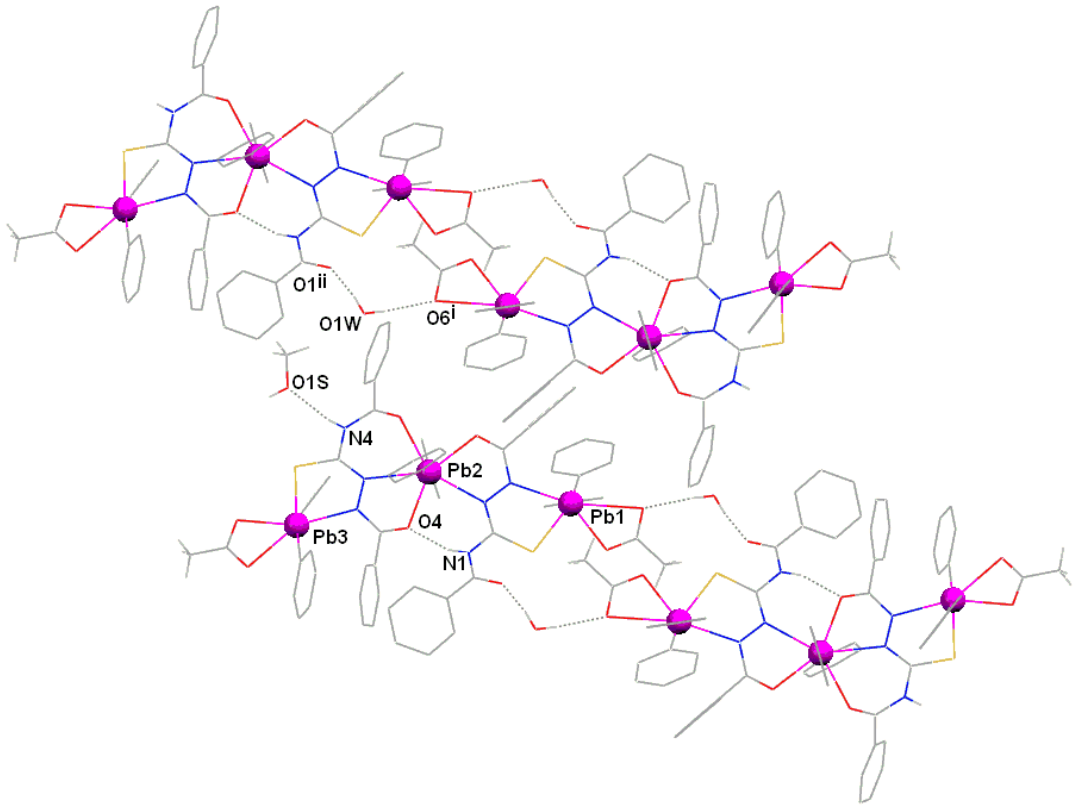


Figura V-66.- *Enlaces de hidrógeno en* $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$

El empaquetamiento de estos dímeros en la red se muestra en la Figura V-67.

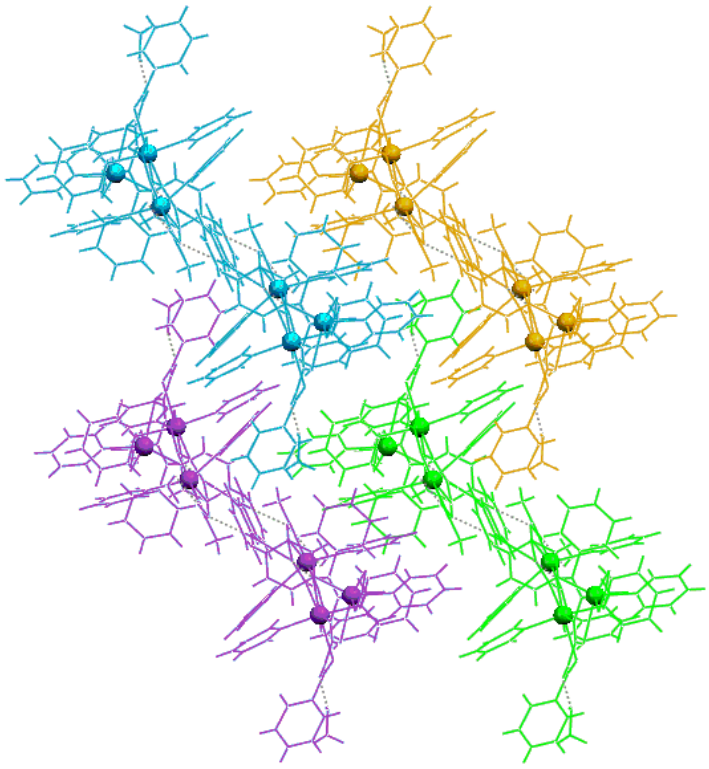


Figura V-67.- *Empaquetamiento de dímeros en la red cristalina de* $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$

V.B.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

Los espectros ESI de los compuestos preparados se recogen en el Apéndice V-B (CD-ROM), la asignación para los fragmentos más significativos en los espectros de los complejos tiosemicarbazonato se recoge en la Tabla V-74, la correspondiente a complejos pirazolonato se muestra en la Tabla V-75 y la del complejo tiosemicarbazato [$PbPh_2$(PAPTSC)] en la Tabla V-76.

Tabla V-74.- Espectros de masas ESI de los complejos tiosemicarbazonato

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[$PbPh_2(OAc)(ANTSC)$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	611	100
	[$PbPh_2(HCOO)$]	407	20
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	611	100
	[$PbPh_2(HCOO)$]	407	30
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	611	100
	[$PbPh_2(HCOO)$]	407	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	611	100
[$PbPh_2(ISTSC)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(ISTSC)]	641	12
	Fragmentador de 40 V		
	[M+Na]	943	13
	[M+H+Na-(Ph)]	867	4
	[M-(ISTSC)]	641	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+Na]	943	12
	[M-(ISTSC)]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	943	7
	[M-(ISTSC)]	641	100
	[M+H-{(ISTSC)+Ph+OCH_3+NH_2}]	518	42
[$PbPh_2(OAc)(ISTSC)$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	641	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	[$PbPh_3(HCOO)$+ H]	485	16
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	[M-{(OAc)+Ph+OCH_3+CH_3}]	518	42
	[PbPh]	285	55
[$PbPh_2(OAc)(PSTSC)$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	641	100
	[$PbPh_3(HCOO)$+ H]	485	51
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	[$PbPh_3(HCOO)$+ H]	485	32
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	641	100

	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	[M-{(OAc)+Ph+OCH_3+CH_3}]	518	16
	[PbPh]	285	17
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	625	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	625	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	625	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	625	100
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	564	56
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	82
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	564	88
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	45
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	564	78
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	564	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	33
	[$PbPh_2$H]	363	23
	[PbPh]	285	24
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	536	61
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	536	86
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	40
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	536	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	80
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	536	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	25
	[$PbPh_2$H]	363	18
	[PbPh]	285	23
[$PbPh_2$(EtGTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(EtGTSC)]	536	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(EtGTSC)]	536	100

	Fragmentador de 60 V		
	[M-(EtGTSC)]	536	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(EtGTSC)]	536	100
[$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	522	85
	[$PbPh_3$(HCOO) + H]	485	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	522	100
	[$PbPh_3$(HCOO) + H]	485	70
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	37
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	522	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	80
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	522	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	13
	[$PbPh_2H$]	363	14
	[PbPh]	285	12

Para los compuestos de fórmula general [$PbPh_2$(OAc)(TSC)] (siendo TSC un ligando β-cetoamida o α-cetoéster tiosemicarbazona monodesprotonado) no se detecta, en ningún caso, el ion molecular y el fragmento de mayor masa corresponde, con todos los fragmentadores, a la especie que se obtiene cuando el complejo pierde el ligando acetato, [M-(OAc)], siendo además este fragmento, en la mayor parte de los espectros, el pico base. En otros casos, el pico base corresponde a un fragmento que se asigna a especies que resultan de la combinación de derivados organoplúmbicos con el ácido fórmico presente en las disoluciones ensayadas.

En el caso de los compuestos [$PbPh_2(TSC)_2$], la fragmentación implica fundamentalmente la pérdida de uno de los ligandos para dar la especie [M-(TSC)], que es el pico base con todos los fragmentadores en el caso del ligando EtGTSC y también en el caso del ligando ISTSC, excepto con el fragmentador de 20V. Para el complejo [$PbPh_2(ISTSC)_2$] se detecta, aunque con abundancias muy bajas, el fragmento que resulta de la asociación del ion molecular con el sodio (presente como contaminante de la fuente) [M+Na].

Tabla V-75.-Espectros de masas ESI de los complejos pirazolonato

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
$[PbPh_2(HB)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 40 V		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 60 V		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 100 V		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
$[PbPh_2(OAc)(HB)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	580	25
	[M-(2Ph)] ≡ [Pb(OAc)(HB)]	485	47
	[Pb(HB)]-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}	288	63
	H_2B + Na	242	22
	(H_2B)+H+Na-{$C(S)NH_2$}	185	23
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	580	25
	[M-(2Ph)]	485	58
	[M-{(2Ph)+Ph}] ≡ [Pb(OAc)(HB-Ph)]	407	64
	[Pb(HB)]-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}	288	72
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	580	20
	[M-{(2Ph)+Ph}] ≡ [Pb(OAc)(HB-Ph)]	407	100
	[Pb(HB)]-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}	288	62
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	98
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(2Ph)+Ph}] ≡ [Pb(OAc)(HB-Ph)]	407	46
	[Pb(HB)]-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}	288	70
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
$[PbPh_2(HX)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(HX)]	548	46
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HX)]	548	98
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HX)]	548	58
	[Pb(HX)(HCOO)]	439	14
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HX)]	548	18
	[M+H-{(HX)+($C(S)NH_2$)}]	489	42
	[M-{(HX)+($C(S)NH_2$)+ (OCH_3)}]	457	100
	[Pb(HX)(HCOO)]	439	62
	[PbPh]	285	59

[$PbPh_2(OAc)(HE)$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H-{Ph+2CH_3}]	485	100
	H_2E+Na-(CH_3)	179	62
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H-(C(S)NH_2)]	532	18
	[M+H-{Ph+2CH_3}]	485	93
	[M-{2Ph+2CH_3}] ≡ [Pb(OAc)(HE-2CH_3]	407	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{2Ph+2CH_3}]	407	100
	Fragmentador de 100 V	439	27
	[M-{Ph+CH_3COO+CH_3}] ≡ [PbPh(HE-CH_3]	407	55
	[M-{2Ph+2CH_3}] ≡ [Pb(OAc)(HE-2CH_3]	363	41
	[M-{2Ph+CH_3COO+CH_3}] ≡[Pb(HE-CH_3)]	285	100
	[PbPh]	253	40
	[Pb(HCOO)]	208	15
	[^{208}Pb]		
[$PbPh_2(HEE)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{HEE+C(S)NH_2}]	485	56
	H_2EE+Na–{CH_3CH_2}	179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{HEE+C(S)NH_2}]	485	100
	[PbMe(HEE)]	407	87
	Fragmentador de 60 V		
	[PbMe(HEE)]	407	100
	Fragmentador de 100 V		
	[PbPh(HEE-Et)]	439	100
	[PbMe(HEE)]	407	32
	[^{208}Pb]	208	23
[$PbPh_2(OAc)(HMAE)$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+2H-(CH_2CH_3)]	578	37
	[M-(OAc)]	546	100
	[M-{2Ph+($NHCH_2CH_3$)}] ≡ [Pb(OAc)(HMAE-$NHCH_2CH_3$)]	407	16
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H-(CH_2CH_3)]	578	35
	[M-(OAc)]	546	100
	[M-{2Ph+($NHCH_2CH_3$)] ≡ [Pb(OAc)(HMAE-$NHCH_2CH_3$)]	407	18
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(CH_2CH_3)]	578	43
	[M-(OAc)]	546	100
	[M-{2Ph+($NHCH_2CH_3$)}] ≡ [Pb(OAc)(HMAE-$NHCH_2CH_3$)]	407	18

	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(CH_2CH_3)]	578	53
	[M-(OAc)]	546	42
	[PbPh{HMAE-C(S)$NHCH_2CH_3$}]	459	100
	[M-{2Ph+($NHCH_2CH_3$)}] ≡ [Pb(OAc)(HMAE-$NHCH_2CH_3$)]	407	39
	[PbPh]	285	41

Para los compuestos de fórmula general [$PbPh_2$(OAc)(HL)] (HL = ligando pirazolona monodesprotonado) se observa, en todos los casos excepto cuando HL = HE, la especie [M-(OAc)], que en el espectro del compuesto de HMAE es, además, el pico base. Esto pone de nuevo de manifiesto la mayor labilidad de la unión del metal al ligando acetato que al ligando sulfurado en los complejos heterolépticos de $PbPh_2^{2+}$, en correspondencia con el carácter más bien "blando" del ion. Se detectan también especies que incluyen Pb(II) originadas tras la desfenilación y reducción del plomo, pudiendo ser, en algunos casos, el pico base del espectro (como cuando HL es HB con el fragmentador 60 V y cuando HL es HE con los fragmentadores de 40, 60 y 100 V).

En compuestos de fórmula general [$PbPh_2(HL)_2$], cuando HL es HB no se detecta ningún fragmento metalado. Cuando HL es HX o HEE se observa la pérdida de uno de los ligandos pirazolona o la pérdida del ligando y el grupo carbotiamida, siendo estas especies en algunos casos el pico base del espectro.

Para el complejo [$PbPh_2$(PAPTSC)] (Tabla V-76) se detecta, con todos los fragmentadores, el pico correspondiente al ion molecular protonado, que en el caso de los fragmentadores de 40, 60 y 100 V es, además, el pico base del espectro. También, con los fragmentadores de mayor intensidad, se produce la pérdida del grupo fenilo para dar la especie [M+H-(Ph)].

Tabla V-76.-Espectros de masas ESI del complejo [$PbPh_2$(PAPTSC)].

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[$PbPh_2$(PAPTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	646	37
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	646	100
	[M+H-(Ph)]	569	5
	H_2PAPTSC+H	286	5
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	646	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	646	100
	[M+H-(Ph)]	569	3
	H_2PAPTSC	285	32

V.B.2.5.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

Los espectros IR de los complejos con ligandos tiosemicarbazona derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas y con los ligandos pirazolona se recogen en el Apéndice V-B (CD-ROM). Las asignaciones de las bandas más significativas de estos espectros se recogen en las Tablas V-77 y V-78, respectivamente.

En los espectros IR de los complejos [$PbPh_2$(OAc)(TSC)] (donde TSC es ANTSC, PSTSC o OAcTSC) la banda ν(C=O) (correspondiente al grupo C=O β-dicarbonílico) se desplaza ligeramente hacia números de onda menores, respecto a su situación en los ligandos libres. Esta modificación, aunque pequeña, es coherente con la participación de ese grupo en la coordinación al metal, tal y como fue puesto de manifiesto mediante difracción de rayos X para estos tres compuestos. Sin embargo, para el compuesto análogo [$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)] (y también para [$PbPh_2(ISTSC)_2$]) esta banda no se modifica respecto del ligando libre, lo que probablemente permite descartar la participación de este grupo en la coordinación al metal en estos compuestos.

Tabla V-77.- Bandas IR (cm^{-1}) más significativas en los complejos tiosemicarbazonato.

	ν(N-H)	**ν(C=O)**	**ν(C=N)**	**ν(C=S)**	**ν(NH-Ph)**	**δ(OCH_3)**
[$PbPh_2Cl$(XOTSC)][a]	3478 *f* 3358 *f* 3170 *d* 3053 *d*	1725 *f*	1597 f	1014 *m* *744 f*		
[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)] **·2MeOH**[b]	3424 *m* 3358 *m* 3277 *m* 3172 *d* 3132 *d* 3057 *m*	1651 *f*	1597 *f*	1082 *d* 872 *d*	1552 *f* 1246 *d*	
[$PbPh_2$(ISTSC)$_2$]	3439 *d* 3408 *d* 3338 *m* 3301 *m* 3189 *m* 3051 *m*	1675 *f*	1602 *f*	1046 *m* 897 *d*	1542 *f* 1254 *f*	1434 *m*
[$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)][c]	3437 *d* 3404 *m* 338 *m* 3300 *m* 3189 *m*	1674 *f*	1602 *f*	1024 *m* 897 *d*	1544 *f* 1257 *f*	1433 *m*
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)] **·H_2O**[d]	3410 *m* 3351 *m* 3284 *m* 3052 *m*	1646 *f*	1604 *f*	1032 *m* 836 *m*	1552 *f* 1237 *f*	1434 *m*
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)] **·0,75 MeOH**[e]	3432 *m* 3368 *d* 3267 *m* 3157 *m* 3053 *m*	1642 *f*	1602 *h*	1016 *m* 850 *d*	1535 *f* 1248 *d*	---

[a] **ν(C-O):** 1247 *d*, **δ(OCH_2):** 1432 *f*, 1453 *d*
[b] **ν(COO):** 1566 *fh*, 1330 *f* (Δν: 226)
[c] **ν(COO):** 1581 *f*, 1330 *f* (Δν: 251)
[d] **ν(COO):** 1580 *f*, 1331 *m* (Δν: 249)
[e] **ν(COO):** 1577 *f*, 1329 *f* (Δν: 248)

La posición de la banda asociada a ν(C=N) no se modifica con respecto a los ligandos libres en ninguno de los complejos tiosemicarbazonato estudiados, excepto en el caso de [$PbPh_2Cl$(XOTSC)]. Esto es coherente con la no participación del N(3) en la coordinación al metal, tal y como se puso de manifiesto en los complejos estudiados por difracción de rayos X en los que el átomo de nitrógeno que se coordina es el N(2). En el complejo de $XOTSC^-$, el desplazamiento de ν(C=N) a

números de onda ligeramente menores (≈ 10 cm^{-1}) podría sugerir, o al menos no permite descartar, la participación de este grupo en la coordinación al metal.

En todos los complejos tiosemicarbazonato aquí estudiados, el desplazamiento a números de onda menores o la pérdida de intensidad en las bandas asociadas a ν(C=S) es coherente con la participación de este grupo en la unión al metal.

La posición de las bandas asociadas al grupo acetato [ν(COO)] y el valor de Δν sugieren un comportamiento coordinativo análogo de este grupo en los cuatro complejos tiosemicarbazonato heterolépticos, actuando como ligando bidentado asimétrico (o anisobidentado)[19].

Las bandas más significativas en los espectros de los complejos pirazolonato se asignan en la Tabla V-78.

Tabla V-78.- Bandas IR (cm^{-1}) más significativas en los complejos pirazolonato.

	ν(N-H)	**ν(C=O)**	**ν(C-N)**	**ν(C=S)**	**ν(anillo)**
[$PbPh_2Cl(HB)$]	3283 *f* 3111 *d* 3058 *f*	1612 *f*	1402 *f*	922 *m* 764 *m*	1578 *f*
[$PbPh_2(HB)_2$]	3295 *f* 3160 *d* 3118 *f* 3064 *d*	1652 *f*	1369 *f*	918 d 765 *m*	1590 *hf*
[$PbPh_2(OAc)(HB)$][a]	3138 *d* 3053 *m*	1609 *f*	1385 *f*	921 *m* 754 *m*	1575 *h*
[$PbPh_2(HX)_2$]	3277 *f* 3094 *d* 3055 *d*	1663 *m*	1369 *f*	903 *m* 760 *d*	1580 *f* 1517 *m*
[$PbPh_2(HE)_2$]·H_2O	3411 *m* 3071 *d*	1645 f	1367 *f*	992 *m* 762 *d*	1576 *m* 1518 *m*
[$PbPh_2(OAc)(HE)$]·MeOH[b]	3295 *m* 3053 *m*	1631 *f*	1368 *m*	909 *d* 750 *h*	1586 *h* 1518 *m*
[$PbPh_2(HEE)_2$]	3414 *d*	1616 *f*	1369 *f*	967 *m* 748 *m*	1586 *h* 1518 *m*
[$PbPh_2(OAc)(HEE)$][c]	3138 *m* 3055 *m*	1611 *f*	1370 *h*	938 *d* 773 *d*	1585 *h* 1521 *f*
[$PbPh_2(OAc)(HMAE)$][d]	3437 *m* 3052 *d*	1609 *f*	1345 *m*	947 *m* 776 *d*	1580 *h*

[a] **ν(COO):** 1567 *f*, 1398 *f* (Δν: 169)
[b] **ν(COO):** 1559 *m*, 1401 *m* (Δν: 158)
[c] **ν(COO):** 1564 *f*, 1405 *m* (Δν: 159)
[d] **ν(COO):** 1568 *f*, 1415 *m* (Δν: 153)

En estos espectros IR, el desplazamiento a números de onda menores y la pérdida de intensidad de las bandas atribuidas a ν(C=S), con respecto de los ligandos libres, es coherente con la evolución de este enlace hacia la forma tiol y la participación del átomo de S en la coordinación al metal. Por otra parte, esta unión provoca una deslocalización de la carga π y un aumento del orden del enlace C-N que lleva a que, en todos los casos, la tensión ν(C-N) se desplace a números de onda mayores que en los ligandos libres. Puesto que en todos estos complejos se observa una tendencia análoga en cuanto al comportamiento de las bandas asociadas con estos dos grupos y que por difracción de rayos X se confirmó, para los complejos $[PbPh_2Cl(HB)]$ y $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$, la participación de los átomos de S y N(3) en la coordinación al metal, probablemente, este modo de unión $PbPh_2$/pirazolona puede hacerse extensivo a todos los compuestos de este tipo preparados.

Por su parte, la banda asociada con la tensión ν(C=O) se desplaza a números de onda menores (entre 20 y 50 cm^{-1}) en todos los casos con respecto a los ligandos libres, excepto en $[PbPh_2(HB)_2]$ donde no modifica su posición. Debe notarse, sin embargo, que este desplazamiento no indica necesariamente la participación de este grupo en la coordinación al metal. Así, en $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$, esta banda se desplaza aproximadamente 30 cm^{-1}, aunque el estudio por difracción de rayos X puso de manifiesto (ver Figura V-26) la no implicación de este grupo en el enlace al metal. Sin embargo, para $[PbPh_2Cl(HB)]$, en donde sí existe una interacción de este grupo con el plomo el desplazamiento de ν(C=O) es tan solo un poco mayor (aprox. 40 cm^{-1}). Probablemente, la redistribución de carga en el anillo pirazolona generada por la desprotonación, así como la participación del átomo de O en la formación de enlaces de hidrógeno, provoca desplazamientos en esta banda en el mismo sentido que lo hace la coordinación del oxígeno a un catión metálico, por lo que Δν(C=O) es un parámetro poco adecuado para establecer la coordinación de un pirazolonato a través del oxígeno carbonílico.

Finalmente, en cuanto al ligando acetato presente en los complejos heterolépticos, el valor Δν [$\nu_{asim}(COO)$- $\nu_{sim}(COO)$] está comprendido entre 150 y

170 cm^{-1}, lo que sugiere un comportamiento análogo en todos los casos para este ligando que probablemente actúa como anisobidentado puente[19] como fue puesto de manifiesto por difracción de rayos X en el caso de [$PbPh_2$(OAc)(HE)].

V.B.2.6.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

En las Tablas V-79 a V-90 se recogen las asignaciones de los espectros RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{207}Pb de los complejos obtenidos mediante las reacciones de $PbPh_2(OAc)_2$ y ligandos tiosemicarbazona (derivados de compuestos β- y α-dicarbonílicos) y tiosemicarbazida. Los espectros se recogen en el Apéndice V-B (CD-ROM).

Se comentarán en primer lugar los espectros correspondientes a los complejos tiosemicarbazonato obtenidos a partir de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas. Las Tablas V-79 a V-81 muestran las asignaciones para los espectros de estos compuestos.

La evolución, más o menos rápida, de estos complejos en disoluciones de DMSO dificultó, en algunos casos, la obtención de los espectros RMN de ^{13}C y ^{207}Pb. Esta evolución, que probablemente tenga lugar mediante un proceso de hidrólisis debida a las trazas de agua siempre presentes en este disolvente, conduce a la liberación de benceno (señal a 7,35 ppm en los espectros de ^{1}H y a 128,3 ppm en los espectros de ^{13}C) y al oscurecimiento paulatino de las disoluciones.

En los espectros de ^{1}H, la desaparición de la señal a campo bajo asignada al protón N(2)H en los espectros de los ligandos libres es coherente con la desprotonación de este grupo en todos los compuestos. La señal correspondiente al grupo $N(1)H_2$ se observa únicamente en los complejos con los ligandos $XOTSC^-$ y $ANTSC^-$, ya que en el resto de los complejos, esta señal queda enmascarada por la señal de los grupos fenilo presentes en los ligandos y en el resto organometálico [$PbPh_2$]. La señal de los protones $C(3)H_2$, que habitualmente es ancha (o incluso se desdobla) y que aparece muy próxima a la señal del agua, se observa únicamente en los complejos [$PbPh_2Cl$(XOTSC)] y [$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)]. Las señales de los

protones correspondientes a los grupos R_1 y R_3 no presentan modificaciones significativas respecto de su posición en los ligandos libres.

Tabla V-79.- Espectros de RMN de ^{1}H de los complejos tiosemicarbazonato (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$N_{(1)}H_2$	$N_{(2/4)}H$	$C_{(3)}H_2$	R_1	R_3	HPh(M)
[$PbPh_2$(Cl)(XOTSC)]	6,93 *s*	---	3,61 *s* (2) 3,51 *s*	3,97 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$] 2,91 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]	3,60 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	7,92 *d* (4)[H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=110 Hz 7,55 *t* (4)[H_m]
[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH[a]	7,00 *s*(2)	10,25 10,15 (1) 10,04 (1)		1,98 *s* [$C_{(5)}H_3$]	7,55 (2) [H_o] 7,29 (2) [H_m] 7,04 (1) [H_p]	7,82 *d* (4) [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=111,4 Hz 7,52 *t* (4) [H_m] 7,35 *m* (2) [H_p]
[$PbPh_2$(ISTSC)$_2$][b]		10,08 9,80 9,52 9,28		2,15 [$C_{(5)}H_3$] 1,98 1,94	7,80-6,80 [$_{H8\text{-}11}$] 3,81 [$C_{(12)}H_3$]	8,00-7,00
[$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)][c]		9,55 9,29	3,73 3,83 3,63 3,38	2,00 [$C_{(5)}H_3$] 1,96	7,88 [H_{11}] 7,03 [$H_{8,9}$] 6,88 [H_{10}] 3,81 [$C_{(12)}H_3$]	7,80 [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=112 Hz 7,51 [H_m] 7,35 [H_p]
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]·H_2O[d]		10,20 9,90		1,98 [$C_{(5)}H_3$] 1,96	7,40 [$H_{7,11}$] 6,86 [$H_{8,10}$] 3,70 [$C_{(12)}H_3$]	7,82 *d* [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=112,8 Hz 7,52 *t* [H_m],
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)] ·0,75MeOH[e]		10,15 9,64 9,42		2,03 [$C_{(5)}H_3$] 1,98	7,35-7,05 *m* [$H_{8\text{-}11}$] 2,19 [$C_{(12)}H_3$] 2,17	7,82 *d* [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=113,2 Hz 7,53 *t* [H_m], $^4J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=58,4 Hz 7,37 *m* [H_p]

*Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pág. 153 y 155)

[a] **CH_3COO^-:** 1,74 *s*; MEOH: 3,16, 4,09; la señal de $C_{(3)}H_2$ aparece solapada con la señal del H_2O.

[b] La señal de $N_{(1)}H_2$ aparece solapada con las señales de los grupos fenilo y la señal de $C_{(3)}H_2$ aparece solapada con la señal del H_2O.

[c] **CH_3COO^-:** 1,74 *s*; la señal del NH_2 aparece solapada con las señales de los grupos fenilo.

[d] **CH_3COO^-:** 1,73 *s*; la señal del NH_2 aparece solapada con las señales de los grupos fenilo y la señal de $C_{(3)}H_2$ se solapa con la señal del H_2O.

[e] **CH_3COO^-:** 1,74 s (3); MEOH: 3,16, 4,10; la señal del NH_2 aparece solapada con las señales de los grupos fenilo y la señal de $C_{(3)}H_2$ se solapa con la señal del H_2O.

Los protones correspondientes al resto organometálico pudieron ser asignados en todos los casos, excepto en el complejo $[PbPh_2(ISTSC)_2]$, donde originan señales anchas, poco resueltas y solapadas con las señales del grupo aromático presente en el ligando. Estos protones aparecen en posiciones muy similares en todos los compuestos estudiados y la constante de acoplamiento $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$ es, en todos los casos, próxima a 112 Hz.

En los espectros RMN de ^{13}C (Tabla V-80), el carbono que modifica su posición de forma más significativa respecto del ligando libre es el carbono C(2) [C(2)=N(3)] que se desapantalla entre 6 y 16 ppm, lo que sugiere una coordinación a través del N(3). Los carbonos pertenecientes al resto organometálico aparecen en posiciones análogas en todos los complejos y la constante de acoplamiento $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ es, en todos los casos, del mismo orden, 87-88 Hz.

Tabla V-80.- Espectros de RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonatos β-dicarbonílicos (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_3 + C(Ph)M
$[PbPh_2(Cl)(XOTSC)]$[a]		159,8	32,8	168,4	74,7 [$C_{(5)}$] 58,8 [$C_{(6)}$]	52,1 [$C_{(7)}$] **(R_3)** 136,7[C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 88 Hz 129,9 [$C_m$] 129,2 [$C_p$]
$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]$ ·2MeOH[b]		155,3	46,5	167,3	18,5 16,9 [$C_{(5)}$]	138,9-119,2 **(R_3)** 160,9 [C_{ipso}] 136,3 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 88,5 Hz 129,6 [$C_m$], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 111,4 Hz 128,8 [$C_p$]
$[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$[c]		154,4	46,2	166,9	16,9	149-110 55,6 [$C_{(12)}H_3$] **(R_3)** 160,6 [C_{ipso}] 136,1 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 86,5 Hz 129,3 [$C_m$], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 111,2 Hz 128,6 [$C_p$]

Tabla V-80.- (continuación)

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_3 + C(Ph)M	
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)] ·H_2O[d]	178,2		46,3	166,7		155,3-113,8 55,2 [$C_{(12)}$] 136,2 [C_o] 129,7 [C_m] 129,0 [C_p]	**(R_3)**
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)] ·0,75MeOH[e]	176,3	157,7	48,6	167,2	16,9 [$C_{(5)}$]	136,4-125,2 17,8 [$C_{(12)}$] 160,9 [C_{ipso}] 136,3 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 87,2 Hz 129,6 [$C_m$] 128,9 [$C_p$]	**(R_3)**

*Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pág. 153 y 155)
[a]La señal correspondiente al C(1) no se observa.
[b]**CH_3COO^-:**23,7. No se observan las señales correspondientes a COO y a C(1).
[c]No se observan las señales correspondientes al grupo CH_3COO y a C(1).
[d]No se observan las señales correspondientes al grupo CH_3COO, a C(2) y a C(5).
[e]No se observan las señales correspondientes al grupo CH_3COO.

El estudio previo en estado sólido (ver discusión de rayos X) de los complejos [$PbPh_2$(OAc)(TSC)] (TSC = ANTSC, PSTSC, OAcTSC) puso de manifiesto un NC igual a 7 para el metal en estos compuestos, con la unidad difenilplomo coordinada a un ligando acetato anisobidentado y a un ligando tiosemicarbazonato tridentado enlazado al metal a través de los átomos de S, N(2) y O(1). Sin embargo, los espectros RMN de ^1H y ^{13}C aquí comentados apuntan a que, probablemente, tanto el número de coordinación como el modo de coordinación de los ligandos, se modifica considerablemente en disolución de DMSO. De hecho, el valor de las constantes de acoplamiento $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$ y $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$, muy inferior al valor obtenido para compuestos con NC = 6 (aprox. 190 Hz) o incluso 5 (160-160 Hz)[16], sugiere un número de coordinación igual a 4[16]. Por otra parte, este número de coordinación bajo es apoyado por el desplazamiento químico del plomo (aproximadamente –294 ppm) en los espectros RMN de ^{207}Pb de algunos de estos compuestos (ver Tabla V-81), ya que la señal de este núclido presenta un desapantallamiento importante (aprox. 200 ppm) con respecto a la señal de otros tiosemicarbazonatos de difenilplomo para los que se postula un NC = 6[16].

Tabla V-81 .- Espectros de RMN de ^{207}Pb de tiosemicarbazonatos derivados de β-cetoamidas (DMSO, δ en ppm).

	δ ^{207}Pb
[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH	-294,5 (-863,3)
[$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)]	-294,5
[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]	-294,3

Teniendo en cuenta todos estos datos relativos al resto organometálico (constantes de acoplamiento y desplazamiento químico para ^{207}Pb) y que el desapantallamiento sufrido por C(2) es coherente con una coordinación a través de N(3) y no a través de N(2) como ocurría en estado sólido, parece probable que estos compuestos en disolución modifiquen su estructura para formar especies complejas donde la unidad difenilplomo(IV) pasa a encontrarse únicamente coordinada a un ligando tiosemicarbazona enlazándose fuertemente a sus átomos de S y N(3). El impedimento estérico provocado por los sustituyentes voluminosos de estos ligandos, junto con el plegamiento que probablemente experimentará la unidad PhPbPh cerrándose y alejándose del ligando tiosemicarbazona en una evolución del metal hacia una hibridación sp^3, podrían desplazar al ligando acetato y además impedir la aproximación de moléculas de disolvente, no permitiendo que el metal alcance números de coordinación elevados. Si bien esta posibilidad parece, teniendo en cuenta los datos disponibles, la más plausible, no puede descartarse que ese número de coordinación bajo se alcance a expensas de que los dos ligandos (tiosemicarbazona y acetato) se mantengan en la esfera de coordinación del metal actuando ambos como monodentados.

La asignación de los espectros obtenidos para los compuestos que incluyen ligandos pirazolonato se recoge en las Tablas V-82 a V-84. Aquellos complejos de Pb(II) que han sido también obtenidos en las reacciones con acetato de plomo(II) se discuten en el Capítulo IV y no serán comentados aquí. Tal como ocurría en los complejos tiosemicarbazonato anteriormente discutidos, la presencia de señales en los espectros de ^1H y ^{13}C correspondientes a benceno sugiere, de nuevo, la evolución de

alguno de estos compuestos en disolución de DMSO. Esta evolución dificultó la obtención de los espectros que requerían tiempos largos de acumulación o dio lugar a espectros con multitud de señales que complican y hacen prácticamente imposible su asignación. Se cometan a continuación aquellos espectros que pudieron ser asignados.

Tabla V-82.- Espectros de RMN de ^1H de complejos pirazolonato (DMSO-d_6,δ ppm).*

	$N_{(1)}H_2$	**$C_{(3)}H$**	**R_1**	**HPh(M)**
[$PbPh_2Cl(HB)$]	11,80 *sa* 9,93 *sa*	5,87 *s* 5,45 sa [$C_{(3)}H$]	7,38 *m* [$C_{(6,10)}H$] 7,28 *m* [$C_{(7\text{-}9)}H$]	8,03 *d* (4) [H_o] 7,63 *t* (4) [H_m] 7,47 *t* (2) [H_p]
[$PbPh_2(HB)_2$]	12,19 *sa* 9,96 *sa*	6,06 *sa* 5,87 *s* [$C_{(3)}H$]	7,85 *s* [$C_{(6,10)}H$] 7,45 *s* [$C_{(7\text{-}9)}H$]	7,96 *d* [Ho], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=206,5 Hz 7,63 [H_o] 7,67 *t* [H_m] 7,37 *t* [H_m] 7,50 *t* [H_p] 7,27 *t* [H_p]
[$PbPh_2(OAc)(HB)$][a]	12,00-9,00 (2)	5,87 *s* 5,19 *s* (1)[$C_{(3)}H$]	8,30-7,00 m (15)	
[$PbPh_2(HX)_2$]	11,59 *s* (2) 9,64 *s* (2)	4,60 *s* (2) [$C_{(3)}H$]	4,37 (4) [$C_{(5)}H_2$] 3,30 (6) [$C_{(6)}H_3$]	7,98 *d* (4) [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=208 Hz 7,57 *t* (4) [H_m] 7,42 *t* (2) [H_p]
[$Pb(HE)_2$][b]	11,82 *s* (1) 9,65 *s* (1)	---	2,08 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	---
[$PbPh_2(HE)_2$]·H_2O[c]	11,75 *s* 9,76 *s*	---	2,07 *s* 2,00 *s* [$C_{(5)}H_3$]	7,81 (4) [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=210 Hz 7,56 (4) [H_m] 7,43 (2) [H_p]
[$PbPh_2(OAc)(HE)$][d]	11,72 *sa* (1) 9,74 *sa* (1)	---	2,03 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,84 *d* (4) [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=204 Hz 7,55 *t* (4) [H_m], 7,41 *m* (2)[H_p]
[$PbPh_2(HEE)_2$][e]	11,83 *sa* 9,63 *s* (2)	---	2,08 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,87 *d* (4) [H_o] 7,55 *t* (4) [H_m] 7,43 *m* (2) [H_p]
[$PbPh_2(OAc)(HEE)$][f]	11,64 *s* 9,71 *s* (2)	---	2,02 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	7,81 *d* (4) [H_o] 7,60 *m* (4) [H_m] 7,46 *m* (2) [H_p]
[$PbPh_2(OAc)(HMAE)$][g]	12,71 *sa* (1)	4,70 *s* (1)[$C_{(3)}H$]	2,06 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	7,81 *d* (4) [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$= 208 Hz 7,56 *m* (4) [H_m] 7,41 *m* (2) [H_p]

*Para la numeración ver Esquemas en Capítulo III (pág. 177).
[a]**CH_3COO^-**: 1,80 *s* (3); [b]**R_2**: 1,61 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]; [c]**R_2**: 1,63 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]; [d]**R_2**: 1,62 *s* (3) [$C_{(6)}H_3$]; **CH_3COO^-**: 1,82 s (3); [e]**R_2**: 0,94 *t* [$C_{(7)}H_3$]; 2,11 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$]; [f]**R_2**: 0,95, 0,97 [$C_{(7)}H_3$]; **CH_3COO^-**: 1,81; [g]**R**: 3,50 (2) [$C_{(5)}H_2$]; 1,11 (3) [$C_{(6)}H_3$]; **CH_3COO^-:** 1,84 *s* (3)

La presencia, en los espectros de algunos de los compuestos, de señales correspondientes al grupo acetato confirmó las estequiometrías previamente propuestas para algunos de estos compuestos mediante análisis elemental y ratificadas en los estudios en estado sólido mediante IR y difracción de rayos X (para [$PbPh_2$(OAc)(HE)]). La duplicidad de señales para alguno de los grupos, incluido el resto organometálico sugiere la presencia simultánea de diversas especies en disolución.

La ausencia, en los espectros de ^{1}H, de la señal a campo bajo correspondiente al protón del grupo N(3)H confirmó, en todos los casos, la desprotonación del ligando pirazolona. En cuanto al resto de las señales del ligando pirazolona, los cambios más significativos en los espectros de ^{13}C de los ligandos libres afectan a los carbonos C(4) (se desapantalla en todos los casos), C(3) (se apantalla, excepto en los complejos de HB y HEE en los que no modifica prácticamente su posición) y C(2) (se desapantalla de forma significativa en todos los casos, excepto en los complejos de HB), lo que sugiere modificaciones significativas en la distribución de carga del anillo pirazolona después de la desprotonación y coordinación al metal.

El valor de las constantes de acoplamiento $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$ en los espectros RMN de ^{1}H de algunos de estos compuestos (aprox. 200 Hz) es coherente con un número de coordinación 6 o superior[16]. Sin embargo, la presencia de dos señales para el carbono *orto* en los espectros RMN de ^{13}C (obtenidos con tiempos de acumulación mucho más largos) de algunos de los compuestos, con valores de $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$ de aproximadamente 130 y 90 Hz pone de manifiesto la evolución en disolución de estos compuestos con el tiempo hacia la formación de especies con números de coordinación inferiores (probablemente 5)[16].

Tabla V-83.- Espectros de RMN de ^{13}C de complejos pirazolonato (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	C(PhM)
$[PbPh_2(HB)_2]$	175,8	143,3	86,7	165,9	130,0-124,5	160,9 [C_{ipso}] 135,8 [C_o] $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 90,0 Hz 132,9 [$C_o$] $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 132,9 Hz 130,3 [$C_m$] 130,2 [$C_p$]
$[PbPh_2(OAc)(HB)]$[a]	175,5	143,3	86,8 83,7	166,5	130,0 -124,7	161,0 [C_{ipso}] 136,1 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 87,2 Hz 132,9 [$C_o$], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 128,0 Hz 130,2 [$C_m$] 130,0 [$C_p$]
$[PbPh_2(HX)_2]$	175,7	157,6	81,9	167,3	68,2 [$C_{(5)}$] 58,5 [$C_{(6)}$]	132,7 [C_o] 130,2 [C_m] 129,6 [C_p]
$[Pb(HE)_2]$	175,2		90,7	166,0	13,3 [$C_{(5)}$]	6,4 [$C_{(6)}$]
$[PbPh_2(OAc)(HE)]$[b]	175,2 *a* 174,3 *a*	159,7 158,2	95,5 91,8	166,5 165,6	13,1 9,8 [$C_{(5)}$]	167,7 [C_{ipso}] 136,1 –128,3 [Co-Cp]
$[PbPh_2(HEE)_2]$[c]		155,2	104,6		13,4 [$C_{(5)}$]	136,9-128,1
$[PbPh_2(OAc)(HMAE)]$[d]	174,4	158,7	86,7	167,5	13,7 [$C_{(7)}$]	167,1 [C_{ipso}] 132,2 [C_o] 130,1 [C_m] 129,7 [C_p]

*Para la numeración ver Esquemas en Capítulo III (pág. 177)
[a]**CH_3COO^-:** 23,2
[b]**CH_3COO^-:** 23,1, 21,0; $C_{(6)}$: 6,5, 6,3
[c]**R_2:** 15,0 [$C_{(6)}$]; 14,7 [$C_{(7)}$]. No se observan señales correspondientes a los carbonos $C_{(1)}$ y $C_{(4)}$
[d]**R:** 14,6 [$C_{(6)}$]; señal [$C_{(5)}$] solapada con el DMSO-d_6. **CH_3COO^-:** 23,4, 179,6

Tan solo fue posible obtener los espectros RMN de ^{207}Pb para los compuestos recogidos en la Tabla V-84. Ambos complejos mixtos muestran una señal próxima a la obtenida cuando se disuelve $PbPh_2(OAc)_2$ en DMSO (-858 ppm) que podría sugerir la presencia de esta especie en la disolución. La existencia de una segunda señal en el espectro del complejo $[PbPh_2(OAc)(HE)]$ confirma que hay más de una especie en disolución y el valor de su desplazamiento químico (–575 ppm), sugiere un apantallamiento importante del átomo metálico respecto del observado en los compuestos anteriormente discutidos debido probablemente a que esta señal corresponde a una especie donde el metal mantiene al menos un número de coordinación 5 con los dos ligandos enlazados.

Para los complejos $[PbPh_2(HX)_2]$ y $[PbPh_2(HEE)_2]$ se obtiene un desplazamiento químico similar (≈ -700 ppm). La posición considerablemente apantallada de esta señal sugiere que los dos ligandos pirazolona mantienen su coordinación al metal y que probablemente el número de coordinación puede verse incluso incrementado por la incorporación de moléculas de disolvente.

Tabla V-84 .- Espectros de RMN de ^{207}Pb de complejos de pirazolonato (DMSO, δ en ppm)

	δ ^{207}Pb
$[PbPh_2(HX)_2]$	-738,1
$[PbPh_2(OAc)(HE)]$	-871,9, -575,3
$[PbPh_2(HEE)_2]$	-706,4
$[PbPh_2(OAc)(HEE)]$	-869,5

La asignación de los espectros RMN de los complejos obtenidos por reacción de acetato de difenilplomo con tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres se muestra en las Tablas V-85 a V-87.

A diferencia de los compuestos anteriormente estudiados en este Capítulo, éstos parecen originar disoluciones estables en DMSO, no observándose en ningún caso descomposición apreciable.

Los espectros RMN de ^1H confirman la desprotonación de los ligandos, en todos los casos, así como las estequiometrías propuestas. La presencia de dos o más señales para los grupos C(2)H, R_1, acetato, y, en algún caso, incluso para el resto organometálico, sugieren la presencia de equilibrios en disolución probablemente originados por cambios en el modo de coordinación de los ligandos tiosemicarbazona. Como fue puesto de manifiesto en el estudio por difracción de rayos X, estos ligandos son muy versátiles pudiendo incluso coexistir, en los complejos con estequiometría 1:2, $[PbPh_2(TSC)_2]$, dos ligandos tiosemicarbazonato con modos de coordinación diferentes (ver difracción de rayos para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]$).

Tabla V-85.- Espectros de RMN de ^1H de tiosemicarbazonatos derivados de α-cetoésteres (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$N_{(1)}H_2$	**$C_{(2)}H$**	**R_1**	**HPh(M)**
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)][a]	8,45 s (2)	8,13 s 8,04 s (1) 7,54 s	4,17 t 4,10 t (2) [$C_{(4)}H_2$] 4,04 t 1,58 q (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,40 m 1,40 m (2) [$C_{(6)}H_2$] 1,06 sext. 0,90 t 0,87 t (3) [$C_{(7)}H_3$] 0,74 t	7,84 d 7,77 d (4) [H_o] 7,50 t (4) [H_m] 7,37 t (2) [H_p]
[$PbPh_2$($BuGTSC)_2$]	8,22 s (2) 8,08 s	8,13 s (1) 7,42 s	4,17 t 4,11 t (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,61 q (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,36 m 1,36 m (2) [$C_{(6)}H_2$] 1,06 sext. 0,89 t (3) [$C_{(7)}H_3$] 0,74 t	7,73 d (4) [H_o] 7,43 t (4) [H_m] 7,32 t (2) [H_p]
[$PbPh_2$($EtGTSC)_2$]	8,22 s (4) 8,07 s	8,18 s (2) 7,42 s	4,20 c 4,12 c (4) [$C_{(4)}H_2$] 1,24 t 1,06 t (6) [$C_{(5)}H_3$]	7,74 d (4) [H_o] ($^3J(^1H$-^{207}Pb)= 200 Hz) 7,44 t (4) [H_m] 7,32 t (2) [H_p]
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)][b]	8,44 s 8,50 s	7,54 s 8,05 s (1) 8,20 s	4,21 c 4,15 c 4,13 c (2) [$C_{(4)}H_2$] 4,08 c 1,00 t 1,05 t 1,21 t (3) [$C_{(5)}H_3$] 1,24 t	7,76 d 7,79 d ($^3J(^1H$-^{207}Pb)= 186 Hz) (4) [H_o] 7,85 d 7,52 t ($^4J(^1H$-^{207}Pb)= 73 Hz) (4) [H_m] 7,45 t 7,34 t (2) [H_p] 7,39 t
[$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)][c]	8,50 s (2)	8,15 s 8,07 s (1) 7,39 s	3,75 s 3,69 s 3,64 s (3) [$C_{(4)}H_3$] 3,59 s	7,85 d 7,79 d (4) [H_o] 7,53 t 7,50 t (4) [H_m] 7,44 t 7,39 t (2) [H_p]
[$PbPh_2$(GTSC)]·H_2O	7,60 s (2)	7,70 s (1)	---	7,95 d (4) [H_o] ($^3J(^1H$-^{207}Pb)= 187,5 Hz) 7,52 t (4) [H_m] 7,38 t (2) [H_p]

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 156 y 178)
[a]**CH_3COO^-:**1,72 s, 1,81 s (3)
[b]**CH_3COO^-:**1,71 s, 1,82 s (3)
[c]**CH_3COO^-:**1,71 s, 1,82 s (3)

Tabla V-86.- Espectros de RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonatos derivados de α-cetoésteres y $PbPh_2(OAc)_2$ (DMSO-d_6, δ ppm).*

	C(1)	C(2)	C(3)	R_1	C(Ph)M
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)][a]	179,6	132,2	165,2	65,3 [$C_{(4)}$] 63,9 [$C_{(4)}$] 30,1 [$C_{(5)}$] 30,0 [$C_{(5)}$] 18,7 [$C_{(6)}$] 18,2 [$C_{(6)}$] 13,6 [$C_{(7)}$] 13,4 [$C_{(7)}$]	168,9 [C_{ipso}] 132,6 [C_o] 129,9 [C_m] 129,4 [C_p]
[$PbPh_2$(BuGTSC)$_2$]	179,6 177,5	135,3	166,2 164,0	64,8 64,0 [$C_{(4)}$] 30,2 [$C_{(5)}$] 18,6 18,2 [$C_{(6)}$] 13,7 13,4 [$C_{(7)}$]	169,2 [$C_{(ipso}$] 131,6 131,0 [C_o] 130,0 [C_m] 129,0 [C_p]
[$PbPh_2$(EtGTSC)$_2$]	179,5	131,4	166,0	61,5 60,3 [$C_{(4)}$] 14,1 14,0 [$C_{(5)}$]	169,0 [C_{ipso}] 130,7 [C_o] 129,8 [C_m] 128,8 [C_p]
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)][c]	179,6 177,1	136,3 135,5 131,4	169,0 167,7 165,5 163,7	61,9 61,5 [$C_{(4)}$] 60,2 14,1 13,9 [$C_{(5)}$] 13,8	166,0 165,2 ($^1J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=1474 Hz) [$C_{ipso}$] 132,7 ($^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=119 Hz) 132,2 [$C_o$] 129,9 [$C_m$] ($^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=186 Hz) 129,4 129,8 129,2 [C_p]
[$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)][d]	179,8	136,0 131,6	169,0 168,2	52,7 52,2 51,7 [$C_{(4)}$] 51,5	165,4 [Cipso] 132,8 ($^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=118 Hz) [$C_o$] 132,4 130,1 [$C_m$] 129,6 130,0 [$C_p$] 129,3
[$PbPh_2$(GTSC)]·H_2O	178,3	140,8	165,6	---	165,5 [C_{ipso}] 133,6 [C_o] ($^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=120 Hz) 129,7 [$C_m$] ($^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=182 Hz) 129,4 [$C_p$]

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 156 y 178)
[a]**CH_3COO^-:**23,2
[b]**CH_3COO^-:**23,0; **MEOH:** 52,8
[c]**CH_3COO^-:**178,6, 23,2
[d]**CH_3COO^-:**23,5

Esta duplicidad de señales está presente también en algunos de los espectros RMN de ^{13}C. En estos espectros la modificación más significativa afecta a los carbonos C(3), que se desapantallan con respecto de su posición en los ligandos libres (163,2 para HBuGTSC o 162,6 para HEtGTSC) lo que es coherente con la participación de este grupo en la coordinación al metal, y C(2) que se desapantalla ligeramente en algunos casos (probablemente en aquellos en los que el enlace al metal se establece a través del nitrógeno N(3)).

El valor de las constantes de acoplamiento en aquellos casos en los que fue posible su determinación (ver Tablas) apunta a la presencia de especies con números de coordinación 6 o incluso superiores[16] y sugieren que los ligandos se mantienen, al menos parcialmente, coordinados al metal.

Posiblemente, la presencia de equilibrios fluxionales en las disoluciones de estos compuestos en DMSO impidió la obtención de señales cuando se trataron de registrar sus espectros RMN de ^{207}Pb. Por esta razón, en los compuestos que mostraron solubilidad suficiente se registraron en cloroformo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla V-87.

Tabla V-87.- Espectros de RMN de ^{207}Pb de tiosemicarbazontos derivados de α-cetoésteres ($CDCl_3$, δ en ppm).

	δ ^{207}Pb
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]	-534,1
[$PbPh_2$(BuGTSC)$_2$]	-489,5 -253,8
[$PbPh_2$(EtGTSC)$_2$]	-255,7 (-490,1, -136,7)*
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]	-525,1

*Señales correspondientes a especies minoritarias.

Como muestra la Tabla, los complejos mixtos dan lugar a una única señal, en posición similar en ambos complejos y con un desplazamiento químico más negativo que el obtenido para otros tiosemicarbazonatos de difenilplomo (IV) (≈ -500 ppm)[2]

para los que se proponía un número de coordinación 6 o superior para el metal. En este caso, esos números de coordinación implicarían, puesto que el disolvente (Cl_3CD) es poco dador, que estos complejos mantienen en disolución la misma estructura que en estado sólido. La situación es diferente en el caso de los complejos homolépticos, para los que se detecta más de una especie en disolución. Probablemente, en estos compuestos la señal más apantallada (aprox. – 490 ppm) corresponde a la especie análoga a la aislada en estado sólido (ver difracción de rayos X para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]$) en la que el metal tiene un número de coordinación 6 o mayor. Sin embargo, este modo de coordinación detectado en estado sólido, debido a la voluminosidad de los ligandos tiosemicarbazona, provoca un cierto impedimento estérico en el plano ecuatorial que puede conducir a que la interacción metal-ligando se relaje en disolución y se formen especies con números de coordinación inferiores que serían las responsables de las señales a campo más bajo.

La asignación de los espectros de los compuestos obtenidos por reacción de acetato de difenilplomo(IV) con los ligandos tiosemicarbazida se recoge en las Tablas V-88 a V-90 .

La presencia de dos grupos fenilo en los ligandos dificultó, en algunos casos, la asignación y el cálculo de las constantes de acoplamiento correspondientes al fragmento organometálico. La asignación para el complejo de Pb(II), $[Pb(HBAPTSC)_2]$, se recoge en el Capítulo IV.

Tabla V-88.- Espectros de RMN de ^1H de los compuestos obtenidos en las reacciones de $PbPh_2(OAc)_2$ y ligandos tiosemicarbazida (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$N_{(1,2)}H$	**$N_{(3)}H$**	**$C_{(2)}H_2$**	**H(Ph)**	**H(Ph)M**
$[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$[a]	8,56 s (1)	---	3,87 s (2)	7,55 d (4) 7,21 7,18 (6) 6,75	7,75 d (4) [H_o], $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$=155 Hz 7,51 t (4) [H_m] 7,40 t (2) [H_p]
$[PbPh_2(OAc)(PA)]$[b] ***(HPA = ligando triazol-tiona)***	---	---	3,91 *s* (2)	7,50-6,70 (10)	7,96 [H_o] 7,55 [H_m] (10) [H_p]
	$N_{(1)}H$	**$N_{(2)}H$**	**$N_{(3)}H$**	**H(Ph)**	**H(Ph)M**
$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$[c]	10,35 s	---	---	8,00-7,20 m	7,88 *d* [H_o] $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$ = 156Hz 7,60 *t* [H_m] [H_p]
$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$ **$\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$**[d]	10,35 *s* (2)	---	---	8,00-7,30 *m*	7,88 *d* [H_o] $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$ = 160Hz 7,61 *t* [H_m] [H_p]

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 158)

[a] **$(CH_3)_2CO$:**2,10 *s* (6)

[b] **$(CH_3)_2CO$:**2,07 *s*, (restos de disolvente); **CH_3COO^-:**1,80 *s* (3). La señal correspondiente a [H_p] del fragmento organometálico aparece solapada con fenilos del ligando.

[c] **CH_3COO^-:**1,82 *sa* (3). La señal correspondiente a [H_p] del fragmento organometálico aparece solapada con fenilos del ligando.

[d] **CH_3COO^-:**1,84 *sa* (3). La señal correspondiente a [H_p] aparece solapada con fenilos del ligando.

En el espectro de ^1H del complejo $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$ no se observan las señales correspondientes a los grupos N(2)H y N(3)H de acuerdo con la doble desprotonación del ligando y la señal correspondiente a N(1)H se apantalla significativamente. Los cambios más significativos que la desprotonación y la coordinación provocan sobre el espectro de ^{13}C son el desapantallamiento de C(2) (aprox. 20 ppm) y de C(1) (aprox. 10 ppm), lo que sugiere la participación de estos grupos, C(O) y C(S), en la coordinación al metal. Las constantes de acoplamiento correspondientes al fragmento organometálico, $^3J(^1H\text{-}^{207}Pb)$= 155 Hz y $^1J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$=

955 Hz son más pequeñas que las encontradas para otros compuestos de número de coordinación 6[2,16,20] sugiriendo que, en DMSO, el número de coordinación del metal disminuye a cinco o incluso a cuatro. El desplazamiento químico para el ^{207}Pb, -229 ppm, es también coherente con un número de coordinación menor que seis[20]. De hecho, la elevada solubilidad de este complejo en DMSO sólo puede entenderse si la cadena polimérica que se forma en estado sólido se disgrega en moléculas aisladas en disolución, y el bajo número de coordinación sugerido por los datos de RMN indica, a su vez, que estas moléculas aisladas no incorporan disolvente en la esfera de coordinación del metal, probablemente debido a la gran capacidad dadora y al impedimento estérico del ligando $PAPTSC^{2-}$.

Tabla V-89.- Espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos obtenidos en las reacciones de $PbPh_2(OAc)_2$ con ligandos tiosemicarbazida (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$C_{(1)}$	**$C_{(2)}$**	**$C_{(3)}$**	**C(Ph)**	**C(Ph)M**
$[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$[a]	172,0	148,1		142,5-117,5	160,3 [C_{ipso}], $^1J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 955Hz 134,8 [$C_o$], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 113 Hz 130,1 [$C_m$], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 148 Hz 129,8 [$C_p$]
$[PbPh_2(OAc)(PA)]$[b]	180,2	152,8	31,1	136,4-126,5	
	$C_{(1)}$	**$C_{(2)}$**	**$C_{(3)}$**	**C(Ph) + C(Ph)M**	
$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$[c]	165,5	169,9	160,8	145,7-126,6 134,9 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 112,8 Hz 130,3 [$C_m$]	
$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$[d]	165,5	169,8	160,8	145,7 – 127,7 134,9 [C_o], $^2J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 112,9 Hz 130,3 [$C_m$], $^3J(^{13}C\text{-}^{207}Pb)$= 149,6 Hz	

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 158)

[a] La señal correspondiente a C(3) aparece solapada con las señales del DMSO (40,3 ppm)

[b] **CH_3COO^-:**23,6 ppm, señal muy ancha; **$(CH_3)_2CO$:** 30,7 ppm (restos de disolvente).

[c] **CH_3COO^-:**22,9 ppm, señal ancha.

[d] **CH_3COO^-:**23,0 ppm, señal ancha.

Tabla V-90.- Espectros de RMN de ^{207}Pb de complejos tiosemicarbazato (DMSO, δ en ppm).

	δ ^{207}Pb
$[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$	-229,4
$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$	-201,3 (-862)*
$[(PbPh_3)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$	-862,4
$\cdot H_2O\cdot 0,7MeOH$	-201

***** Señal minoritaria

El espectro RMN de ^1H del compuesto $[PbPh_2(OAc)(PA)]$ confirma la desprotonación del ligando (desaparece la señal a 13,8 ppm presente en el espectro del ligando libre) y la estequiometría propuesta; mientras que el desplazamiento químico obtenido para C(1) en el espectro RMN de ^{13}C sugiere la participación del átomo de azufre en la coordinación al metal. El desapantallamiento observado para este carbono (aprox. 12 ppm) se puede explicar en base al efecto inductivo del metal, que compensa el apantallamiento provocado por la evolución hacia la forma tiol.

Los compuestos $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0,7MeOH$ y $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$ dan lugar a espectros RMN en DMSO muy similares. Para ambos complejos se confirma la bidesprotonación del ligando ya que en los espectros de ^1H, de las tres señales asignadas a los tres grupos NH en los espectros del ligando libre, aparece una única señal asociada con N(1)H, el único protón que permanece después de la formación de los complejos (ver discusión de rayos X). Tanto en RMN de ^1H como en RMN de ^{13}C se observa un solo grupo de señales para los restos organometálicos y para los carbonos de la cadena tiosemicarbazida y la señal correspondiente a los grupos acetato es ancha en ambos tipos de espectros. En los espectros de RMN de ^{13}C, C(2) y C(3) se apantallan, mientras que C(1) apenas modifica su posición. Los espectros de ^{207}Pb son también similares, con dos señales en torno a –200 y –860 ppm, de intensidad (integración) análoga en el compuesto dinuclear mientras que en el trinuclear la señal más apantallada es minoritaria. La señal a –860 ppm sugiere la presencia de acetato de difenilplomo en la disolución,

mientras que la señal a –200 ppm, una posición próxima a la de la señal obtenida en el espectro de [$PbPh_2$(PAPTSC)], podría apuntar a la formación de especies análogas a las propuestas en aquel caso, con números de coordinación bajos (5 o 4) para el metal. Estos datos sugerirían, por tanto, que las estructuras encontradas en estado sólido para estos dos compuestos no prevalecen, probablemente, en disolución de DMSO.

BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Mammi, V. Busetti y A. Del Para, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 419 (1967)

[2] J.S. Casas, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo y M.J. Vidarte, *Inorg. Chem.*, **42**, 2584 (2003)

[3] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán y J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 83 (2000)

[4] R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev*., **100**, 403 (1990)

[5] T.A.K. Al-Allaf, *J. Iraqui Chem. Soc.*, **11**, 25 (1986)

[6] A.V. Yatsenko, L.A. Aslanov y H. Schenk, *Polyhedron*, **14**, 2371 (1995)

[7] K. Hills y M.C. Henry, *J. Organomet. Chem*., **3**, 159 (1965)

[8] L. Labanauskas, E. Udrenaite, P. Gaidelis y A. Brukštus, *IL FARMACO*, **59**, 255 (2004)

[9] John Emsley, *The Elements*, Oxford University Press (1998)

[10] J.E. Huheey, E.A. Keiter y R.L. Keiter (Eds.) *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed., Harper Collins, New York, (1993)

[11] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Inorg. Chem*., **41**, 1550 (2002)

[12] R. Carballo, J.S. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo y E.M. Vázquez-López, *Acta Cryst*., **E58**, o787 (2002)

[13] R. Carballo . J.S. Casas, E. García-Martínez, G. Pérez-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo y E. M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.*, **42**, 6395 (2003)

[14] J.S.Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)

[15] F.H. Allen, *Acta Crystallogr., B* **58**, 380 (2002)

[16] S.N. Ólafsson, C.N. Flensburg y P. Andersen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4360 (2000)

[17] M. Akkurt, S. Öztürk, S. Servi, A. Cansiz, M. Sekerci y C. Kazak, *Acta Cryst.*, **E60**, o1507 (2004)

[18] M.S.M. Yusof, B. M. Yamin y M. Shamsuddin, *Acta Cryst*., **E59**, o810-0811 (2003)

[19] K. Nakamoto, "*Infrarred and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1997)

[20] M. Schürmann y H. Huber, *J. Organomet. Chem*., **530**, 121 (1997)

VI Interacción de tiosemicarbazonas y tiosemicarbazidas con Pd(II) y Pt(II)

VI.1.-SÍNTESIS

VI.1.1.- REACCIONES CON $Pd(OAc)_2$

VI.1.2.- REACCIONES CON K_2PdCl_4

VI.1.3.- REACCIONES CON K_2PtCl_4

VI.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.2.1.-SÍNTESIS

VI.2.2.- SOLUBILIDAD

VI.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

VI.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

VI.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{195}Pt

VI.3.- ESTUDIOS DE CITOTOXICIDAD

BIBLIOGRAFÍA

En este capítulo se estudia la reactividad de los ligandos tiosemicarbazona y tiosemicarbazida con las sales de Pd(II) y Pt(II) $Pd(OAc)_2$, K_2PdCl_4 y K_2PtCl_4. Si bien las condiciones de las reacciones ensayadas con estas sales son las mismas que en los capítulos anteriores (relación molar M:L 1:1 y 1:2, a temperatura ambiente y a reflujo), en el caso de las reacciones con $Pd(OAc)_2$ sólo se obtuvieron resultados positivos (y no en todos los casos) cuando la relación molar utilizada fue la 1:2 (a Tª ambiente o a reflujo), mientras que las reacciones con K_2PdCl_4 y K_2PtCl_4 conducen a buenos resultados (aunque tampoco en todos los casos) cuando se trabaja en relación molar 1:2 a reflujo. Algunas de estas reacciones se describen a continuación, quedando el resto resumidas en las Tablas VI-1 a VI-31 y descritas en detalle en el Apéndice VI (CD-ROM).

VI.1.-SÍNTESIS

VI.1.1.- REACCIONES CON $Pd(OAc)_2$

$Pd(OAc)_2$ + HMATSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,06 g (0,26 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,08 g, 64 % de rendimiento).

Tabla VI-1.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HMATSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)*			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción: $[Pd(MATSC)_2]$ $C_{12}H_{20}N_6O_4S_2Pd$	>250	29,7 *(29,8)*	4,3 *(4,1)*	17,4 *(17,4)*	13,4 *(13,3)*

		2ª fracción : $[Pd(HA)_2]\cdot H_2O$ $C_{10}H_{14}N_6O_3S_2Pd$	228 (d)	27,3 *(27,5)*	3,2 *(3,2)*	19,4 *(19,2)*	16,5 *(14,6)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250	23,8	2,7	15,1	12,2

De la síntesis 1:2 a temperatura ambiente se aislan, en una tercera fracción, cristales de composición $[Pd(HA)_2]$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$Pd(OAc)_2$ + HEBTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,38 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,19 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja formado (0,07 g, 58 % de rendimiento).

Tabla VI-2.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HEBTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción: $[Pd(EBTSC)_2]$ $C_{24}H_{28}N_6O_4S_2Pd$	184 (d)	45,5 *(45,6)*	4,6 *(4,4)*	13,3 *(13,2)*	10,2 *(10,1)*
		2ª fracción : $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH$ $C_{21}H_{20}N_6O_3S_2Pd$	210 (d)	42,8 *(43,9)*	3,5 *(3,5)*	14,4 *(14,6)*	10,7 *(11,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	1ª fracción: $[Pd(EBTSC)_2]$ $C_{24}H_{28}N_6O_4S_2Pd$	184 (d)	45,3 *(45,6)*	4,4 *(4,4)*	13,2 *(13,2)*	9,8 *(10,1)*

		2ª fracción:					
		$[Pd(HB)_2]\cdot MeOH$	210 (d)	43,4	3,3	14,2	11,7
		$C_{21}H_{20}N_6O_3S_2Pd$		*(43,9)*	*(3,5)*	*(14,6)*	*(11,1)*

$Pd(OAc)_2$ + HXOTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una disolución de 0,10 g (0,45 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma.

Tabla VI-3.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HXOTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción: Producto no identificado	>250	22,3	3,3	20,4	15,7
		2ª fracción:					
		$[Pd(HX)_2]$	>250	29,9	3,2	16,8	13,9
		$C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pd$		*(30,1)*	*(3,4)*	*(17,5)*	*(13,4)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250	22,4	3,2	20,4	15,7

$Pd(OAc)_2$ + HPRTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,05 g (0,25 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol, se le añade gota a gota una disolución de 0,10 g (0,50 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma.

De una segunda fracción se obtuvieron cristales de $[Pd(HP)_2]$, adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Tabla VI-4.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HPRTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción: Producto no identificado	238 (d)	28,4	3,5	20,3	16,7
		2ª fracción: $[Pd(HP)_2]$	245 (d)	32,1	3,6	18,8	14,5
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$		*(32,3)*	*(3,6)*	*(18,8)*	*(14,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pd(HP)_2]$	245 (d)	31,0	3,5	19,5	15,9
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$		*(32,3)*	*(3,6)*	*(18,8)*	*(14,3)*

$Pd(OAc)_2$ + HEMTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se le añade una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,08 g, 78 % de rendimiento).

Tabla VI-5.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HEMTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pd(HE)_2]$	235 (d)	32,0	3,8	17,8	13,6
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$		*(32,3)*	*(3,6)*	*(18,8)*	*(14,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pd(HE)_2]$	235 (d)	32,2	3,9	18,0	13,7
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$		*(32,3)*	*(3,6)*	*(18,8)*	*(14,3)*

$Pd(OAc)_2$ + HEETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,22 mmol) de $Pd(OAc)_2$

en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h. Transcurrido este tiempo precipita un sólido color salmón que se filtra a vacío y se seca.

Tabla VI-6.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HEETSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	236 (d)	32,4	4,0	16,0	12,3
		$C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pd$		*(32,8)*	*(4,6)*	*(16,4)*	*(12,5)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	232 (d)	33,2	4,5	16,2	12,5
		$C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pd$		*(32,8)*	*(4,6)*	*(16,4)*	*(12,5)*

$Pd(OAc)_2$ + HMAETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma (0,031 g, 25 % de rendimiento).

Tabla VI-7.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HMAETSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pd(MAETSC)_2]$	165 (d)	35,3	5,3	15,3	11,8
		$C_{16}H_{28}N_6O_4S_2Pd$		*(35,6)*	*(5,2)*	*(15,6)*	*(11,9)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pd(HMAE)_2]$	>250	34,9	4,3	17,1	13,5
		$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$		*(35,4)*	*(4,2)*	*(17,7)*	*(13,5)*

$Pd(OAc)_2$ + HANTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,20 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este

tiempo las aguas madres se mantienen a baja temperatura durante 12 h hasta que aparece un precipitado naranja que se filtra a vacío y se seca (0,04 g, 48 % de rendimiento).

Tabla VI-8.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HANTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pd(HA)_2]$ $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$	245 (d)	28,7 *(28,7)*	3,0 *(2,9)*	19,0 *(20,1)*	15,4 *(15,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	1ª fraccción: Producto no identificado	228 (d)	28,7	2,8	17,9	13,4
		2ª fracción: $[Pd(HA)_2]$ $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$	245 (d)	29,2 *(28,7)*	2,8 *(2,9)*	18,9 *(20,1)*	15,3 *(15,3)*

$Pd(OAc)_2$ + HISTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y lentamente se añaden a una suspensión de 0,04 g (0,18 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma (0,035 g, 30 % de rendimiento).

Tabla VI-9.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HISTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción: $[Pd(ISTSC)_2]$ $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pd$	170 (d)	43,1 *(43,3)*	4,7 *(4,5)*	16,7 *(16,9)*	9,6 *(9,6)*

		2ª fracción: [Pd(HA)$_2$] $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$	243 (d)	28,3 *(28,7)*	3,0 *(2,9)*	18,0 *(20,1)*	14,5 *(15,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	172 (d)	38,6	4,1	14,9	8,5

Pd(OAc)$_2$ + HPSTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,04 g (0,17 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado color salmón que se forma. (0,086 g, 76 % de rendimiento).

Tabla VI-10.- Condiciones y resultados obtenidos para Pd(OAc)$_2$ / HPSTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Pd(PSTSC)$_2$] $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pd$	188 (d)	42,8 *(43,3)*	4,1 *(4,6)*	16,4 *(16,9)*	9,2 *(9,6)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Pd(PSTSC)$_2$] $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pd$	190 (d)	41,9 *(43,3)*	4,3 *(4,6)*	17,0 *(16,9)*	9,9 *(9,6)*

Pd(OAc)$_2$ + HOAcTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. A una suspensión de 0,04 g (0,19 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,07 g, 58 % de rendimiento).

Tabla VI-11.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / HOAcTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pd(OAcTSC)_2]$	180 (d)	45,6	5,0	17,1	10,3
		$C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Pd$		*(45,6)*	*(4,8)*	*(17,7)*	*(10,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pd(OAcTSC)_2]$	181 (d)	44,9	4,8	17,0	10,3
		$C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Pd$		*(45,6)*	*(4,8)*	*(17,7)*	*(10,1)*

$Pd(OAc)_2$ + HBuGTSC y $Pd(OAc)_2$ + HEtGTSC

En todas las síntesis ensayadas utilizando estos reactivos se han obtenido productos que no han podido ser identificados.

$Pd(OAc)_2$ + H_2PAPTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Una suspensión de 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC y 0,04 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 10 mL de metanol se mantiene agitando durante 6h. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,065 g, 56 % de rendimiento).

Tabla VI-12.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / H_2PAPTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) (teórico) C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Pd(HPAPTSC)_2]$	208 (d)	53,0	4,1	12,3	9,4
		$C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pd$		*(53,4)*	*(4,2)*	*(12,5)*	*(9,5)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Pd(HPAPTSC)_2]$	207 (d)	52,5	4,1	12,3	9,3
		$C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pd$		*(53,4)*	*(4,2)*	*(12,5)*	*(9,5)*

$Pd(OAc)_2$ + H_2BAPTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente. Se disuelven 0,03 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y se añaden con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se

mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón formado (0,032 g, 46 % de rendimiento).

Tabla VI-13.- Condiciones y resultados obtenidos para $Pd(OAc)_2$ / H_2BAPTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) (teórico) C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	[Pd(BAPTSC)] $C_{15}H_{11}N_3O_2SPd$	>250	44,8 *(44,6)*	2,9 *(2,7)*	10,1 *(10,4)*	7,7 *(7,9)*
1:2	Reflujo/MeOH	Producto no identificado	>250	47,6	3,4	10,9	8,1

VI.1.2.- REACCIONES CON K_2PdCl_4

K_2PdCl_4 + HMATSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,08 g (0,26 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre la del ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,071 g, 65 % de rendimiento).

Tabla VI-14.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HMATSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$	230(d)	26,1 *(26,4)*	3,2 *(3,5)*	18,6 *(18,5)*	14,2 *(14,1)*

K_2PdCl_4 + HEBTSC

Síntesis 1:2, reflujo. A una disolución de 0,06 g (0,19 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a

reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rojo que se forma (0,065 g, 63 % de rendimiento).

Tabla VI-15.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HEBTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HB)_2]$ $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pd$	218 (d)	44,3 *(44,3)*	3,0 *(3,0)*	15,1 *(15,5)*	11,4 *(11,8)*

De la recristalización de este sólido en DMSO se obtuvieron cristales rojos de composición $[Pd(HB)_2]\cdot 0{,}75DMSO\cdot CH_3OH$, adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

K_2PdCl_4 + HXOTSC

De todas las reacciones ensayadas con estos reactivos se aislaron productos que no han podido ser correctamente identificados.

K_2PdCl_4 + HPRTSC

Síntesis 1:2, reflujo. Una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compesada, a una disolución de 0,08 g (0,25 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,08 g, 71 % de rendimiento).

TablaVI-16 .- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HPRTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HP)_2]\cdot H_2O$ $C_{12}H_{18}N_6O_3S_2Pd$	>250	30,6 *(31,0)*	3,5 *(3,8)*	18,0 *(18,1)*	13,8 *(13,8)*

K_2PdCl_4 + HEMTSC

Síntesis 1:2, reflujo. 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,07 g (0,23 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón formado (0,052 g, 50 % de rendimiento).

Tabla VI-17.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HEMTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HE)_2]$	235 (d)	31,6	3,4	18,2	14,2
		$C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$		*(32,3)*	*(3,6)*	*(18,7)*	*(14,2)*

K_2PdCl_4 + HEETSC

Síntesis 1:2, reflujo. Sobre una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de 0,07 g (0,22 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma (0,074 g, 70 % de rendimiento).

Tabla VI-18.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HEETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	235 (d)	33,6	4,1	16,0	12,0
		$C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pd$		*(32,8)*	*(4,6)*	*(16,4)*	*(12,5)*

K_2PdCl_4 + HMAETSC

Síntesis 1:2, reflujo. 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC se disuelven en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,23 mmol) de K_2PdCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O. Lentamente se añade la disolución del tetracloropaladato(II) sobre el ligando y la mezcla se

mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido salmón que se forma (0,064 g, 58 % de rendimiento).

Tabla VI-19.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HMAETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	1ª fracción:					
		$[Pd(HMAE)_2]$	>250	34,9	4,0	17,6	13,4
		$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$		*(35,4)*	*(4,2)*	*(17,7)*	*(13,5)*
		2ª fracción:					
		$[Pd(EtTs)_2]Cl_2$	215	17,7	4,5	20,1	15,4
		$C_6H_{18}N_6S_2Cl_2Pd$		*(17,3)*	*(4,3)*	*(20,2)*	*(15,4)*

Del compuesto $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$ (EtTs = N^1-etil tiosemicarbazida) se aislaron cristales de color naranja adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

K_2PdCl_4 + HANTSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, sobre una disolución de 0,06 g (0,20 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,063 g, 75 % de rendimiento).

Tabla VI-20.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HANTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$	>250	26,3	3,0	18,6	14,4
		$C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$		*(26,4)*	*(3,5)*	*(18,5)*	*(14,1)*

K_2PdCl_4 + HISTSC

Síntesis 1:2, reflujo. 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,06 g (0,18 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja formado (0,04 g, 53 % de rendimiento).

Tabla VI-21.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HISTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$	>250	26,4 *(26,4)*	2,9 *(3,5)*	18,2 *(18,5)*	13,8 *(14,1)*

K_2PdCl_4 + HPSTSC

Síntesis 1:2, reflujo. A una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol se le añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de 0,06 g (0,18 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,052 g, 69 % de rendimiento).

Tabla VI-22.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HPSTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$	>250	26,8 *(26,4)*	2,6 *(3,5)*	18,3 *(18,5)*	13,9 *(14,1)*

K_2PdCl_4 + HOAcTSC

Síntesis 1:2, reflujo. Una disolución de 0,06 g (0,18 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O se añade lentamente a una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este

tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,044 g, 55 % de rendimiento).

Tabla VI-23.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / HOAcTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$	>250	26,6 *(26,4)*	2,9 *(3,5)*	18,5 *(18,5)*	14,0 *(14,1)*

K_2PdCl_4 + HBuGTSC y K_2PdCl_4 + HEtGTSC

Se llevaron a cabo reacciones con estos reactivos en condiciones análogas a las descritas con los anteriores, obteniéndose en todos los casos mezclas de productos que no pudieron ser identificados.

K_2PdCl_4 + H_2PAPTSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC en 5 mL de metanol y 0,05 g (0,17 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. Con ayuda de un embudo de presión compensada, se añade lentamente la disolución del tetracloropaladato(II) sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,10 g, 87 % de rendimiento).

Tabla VI-24.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / H_2PAPTSC

Relación Molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HPAPTSC)_2]$ $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pd$	210 (d)	53,2 *(53,4)*	4,1 *(4,1)*	12,4 *(12,4)*	9,3 *(9,4)*

K_2PdCl_4 + H_2BAPTSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,05 g (0,15 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O y se añade lentamente a una suspensión de H_2BAPTSC (0,10 g, 0,33 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rosa precipitado (0,076 g, 72 % de rendimiento).

Tabla VI-25.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PdCl_4 / H_2BAPTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%) (teórico)**			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pd(HBAPTSC)_2]$	>250	51,5	3,2	12,1	9,0
		$C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pd$		*(51,2)*	*(3,4)*	*(11,9)*	*(9,1)*

De la recristalización de sólido en DMSO se aislaron cristales de composición $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$, adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

VI.1.3.- REACCIONES CON K_2PtCl_4

K_2PtCl_4 + HMATSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,10 g (0,26 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,07 g, 47 % de rendimiento).

Tabla VI-26.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PtCl_4 / HMATSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%) *(teórico)***			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pt(HA)_2]$	>250	23,1	2,8	14,9	13,1
		$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pt$		*(23,6)*	*(2,4)*	*(16,6)*	*(12,6)*

K_2PtCl_4 + HEBTSC

Síntesis 1:2, reflujo. 0,08 g (0,19 mmol) de K_2PtCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O y se añaden lentamente a una disolución 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,074 g, 61 % de rendimiento).

Tabla VI-27.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PtCl_4 / HEBTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pt(HB)_2]$ $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pt$	>250	38,1 *(38,0)*	2,6 *(2,5)*	12,8 *(13,3)*	9,9 *(10,1)*

K_2PtCl_4 + HXOTSC y K_2PtCl_4 + HPRTSC

En todas las síntesis ensayadas con estos reactivos se aislaron productos que no han podido ser identificados.

K_2PtCl_4 + HEMTSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,23 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La disolución del metal se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada sobre la disolución del ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma.

Tabla VI-28.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PtCl_4 / HEMTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pt(HE)_2]$? $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pt$	>250	22,5 *(26,9)*	2,8 *(3,0)*	16,1 *(15,7)*	13,5 *(12,0)*

K_2PtCl_4 + HEETSC

Síntesis 1:2, reflujo. Se disuelven 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,22 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade, gota a gota y con la ayuda de un embudo de presión compensada, la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,071 g, 60 % de rendimiento).

Tabla VI-29.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PtCl_4 / HEETSC

Relación molar (M:L)	**T[a]/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)*			
				C	**H**	**N**	**S**
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pt(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	>250	27,1	3,5	14,1	10,7
		$C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pt$		*(28,0)*	*(4,0)*	*(14,0)*	*(10,6)*

La recristalización del sólido aislado en DMSO permitió aislar unos cristales amarillos de composición $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$, adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

K_2PtCl_4 + HMAETSC, K_2PtCl_4 + HANTSC y K_2PtCl_4 + HISTSC

En todas las síntesis ensayadas con estos reactivos se han obtenido productos que no han podido ser identificados.

K_2PtCl_4 + HPSTSC

Síntesis 1:2, reflujo. 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,18 mmol) de K_2PtCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O. Lentamente, se añade con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,043 g, 45 % de rendimiento).

Tabla VI-30.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PtCl_4 / HPSTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pt(HA)_2]\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pt$	>250	22,8 *(22,1)*	2,3 *(2,9)*	15,3 *(15,4)*	11,7 *(11,7)*

K_2PtCl_4 + HOAcTSC

Síntesis 1:2, reflujo. A una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, una disolución de 0,08 g (0,18 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,055 g, 57 % de rendimiento).

Tabla VI-31.- Condiciones y resultados obtenidos para K_2PtCl_4 / HOAcTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Reflujo/MeOH:H_2O	$[Pt(HA)_2]\cdot 2H_2O$ $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pt$	>250	22,3 *(22,1)*	2,3 *(2,9)*	15,1 *(15,4)*	11,6 *(11,7)*

K_2PtCl_4 + HBuGTSC y K_2PtCl_4 + HEtGTSC

Con estos reactivos se llevaron a cabo reacciones en condiciones análogas a las descritas con los ligandos anteriores, obteniéndose en todos los casos mezclas de productos que no pudieron ser identificados.

K_2PtCl_4 + H_2PAPTSC y K_2PtCl_4 + H_2BAPTSC

Todas las reacciones ensayadas con estos reactivos, dieron lugar a mezclas de productos que no han podido ser identificados.

VI.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.2.1.-SÍNTESIS

Como ya se comentó, tanto en el caso de Pd(II) como en el caso de Pt(II), sólo condujeron a resultados positivos algunas de las reacciones llevadas a cabo en relación 1:2 (M:L). En el caso de Pt(II) reaccionaron sólo algunos de los ligandos tiosemicarbazona en condiciones de reflujo, originando, en todos los casos, complejos pirazolonato [$Pt(HL)_2$] (H_2L = ligando pirazolona).

Con Pd(II), cuando el producto de partida fue $Pd(OAc)_2$, se aislaron en algunos casos, tanto con ligandos tiosemicarbazona como con ligandos tiosemicarbazida, complejos en condiciones de reflujo y a temperatura ambiente. En el caso de los ligandos tiosemicarbazona, se formaron complejos tiosemicarbazonato [$Pd(TSC)_2$] (HTSC = ligando tiosemicarbazona) y/o pirazolonato [$Pd(HL)_2$] (H_2L = ligando pirazolona). Cuando se partió de K_2PdCl_4, sólo se aislaron complejos pirazolonato en algunas de las reacciones llevadas a cabo a reflujo con tiosemicarbazonas.

Las reacciones con los ligandos derivados de α-cetoésteres resultaron infructuosas en todos los casos ensayados y tampoco fue posible aislar ningún tiosemicarbazato de Pt(II).

VI.2.2.-SOLUBILIDAD

Las Tablas VI-32 y VI-33 recogen la solubilidad cualitativa de los compuestos de Pd(II) y Pt(II).

Los compuestos de fórmula general [$M(TSC)_2$], donde M es Pd(II) o Pt(II) y TSC es el ligando tiosemicarbazona monodesprotonado, son poco solubles o insolubles en alcohol, cloroformo, diclorometano, H_2O, eter y hexano y solubles en acetona, DMSO y DMF. Sin embargo, los compuestos de fórmula general [$M(HL)_2$], donde M = Pd(II) o Pt(II) y H_2L es un ligando 5-pirazolona, son prácticamente

insolubles en todos los disolventes ensayados, excepto en DMSO donde su solubilidad depende del ligando y de la estequiometría del compuesto.

Por otra parte, la mayoría de los compuestos aislados con tiosemicarbazidas son poco solubles o insolubles en alcohol, cloroformo, hexano y eter y solubles en acetona, DMSO y DMF.

Tabla VI-32.- Solubilidad de los complejos de Pd(II) en diferentes disolventes*.

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
$[Pd(MATSC)_2]$	ps	ps	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Pd(HA)_2]$	i	i	i	i	i	s	ps	i	i	i	i
$[Pd(EBTSC)_2]$	ps	ps	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Pd(HB)_2]\cdot MeOH$	i	i	i	i	i	s	s	i	i	i	i
$[Pd(HX)_2]$	i	i	i	i	i	s	ps	i	i	i	i
$[Pd(HP)_2]$	i	i	i	i	i	s	i	i	i	i	i
$[Pd(HE)_2]$	i	i	i	i	i	s	i	i	i	i	i
$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	i	i	i	i	i	s	ps	i	i	i	i
$[Pd(MAETSC)_2]$	ps	ps	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Pd(HMAE)_2]$	i	i	i	i	i	s	ps	i	i	i	i
$[Pd(ISTSC)_2]$	ps	ps	i	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Pd(PSTSC)_2]$	ps	ps	i	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Pd(OAcTSC)_2]$	ps	ps	i	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Pd(HPAPTSC)_2]$	i	i	i	i	i	s	i	i	i	i	i
[Pd(BAPTSC)]	ps	ps	s	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
$[Pd(HBAPTSC)_2]$	ps	ps	s	ps	ps	s	s	ps	ps	i	i
$[Pd(EtTs)_2]Cl_2$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i

*s = soluble, ps = parcialmente soluble, i = insoluble

Tabla VI-33.- Solubilidad de los complejos de Pt(II) en diferentes disolventes*

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
$[Pt(HA)_2]$	i	i	i	i	i	s	ps	i	i	i	i
$[Pt(HB)_2]$	i	i	i	i	i	s	ps	i	i	i	i
$[Pt(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	i	i	i	i	i	s	i	i	i	i	i

*s = soluble, ps = parcialmente soluble, i = insoluble

VI.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructura cristalina de [Pd(EtTs)$_2$]Cl$_2$

La Figura VI-1 muestra la estructura molecular y el esquema de numeración para [Pd(EtTs)$_2$]Cl$_2$. Los datos cristalográficos y de refinamiento, y las distancias y ángulos más significativas, se recogen en las Tablas VI-34 a VI-36. Los datos completos de la resolución estructural se recogen en el Apéndice VI (CD-ROM).

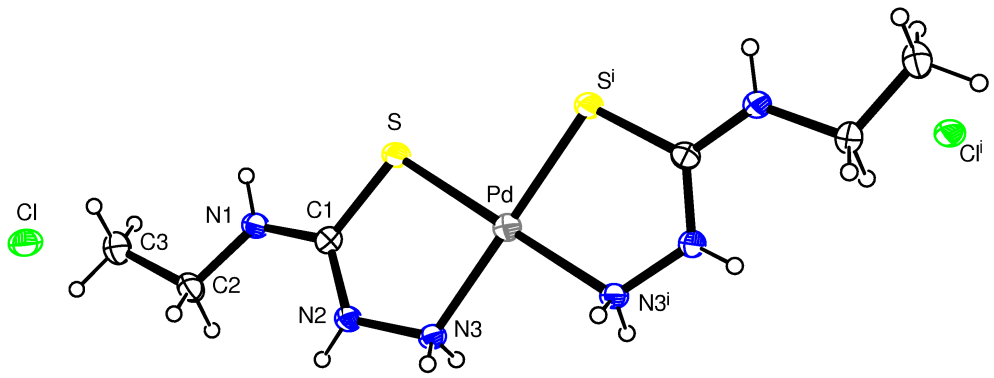


Figura VI-1.- *Estructura molecular de [Pd(EtTs)$_2$]Cl$_2$*

Tabla VI-34.- Datos cristalográficos de [Pd(EtTs)$_2$]Cl$_2$

Fórmula Empírica	$C_6H_{18}Cl_2N_6PdS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	415,68	**D(cal) Mg/m^3**	1,900
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	1,921
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	832
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,20 x 0,04 x 0,04
Grupo Espacial	*C*2/*c*	**Intervalo de θ (º)**	3,05 - 24,99
a (Å)	18,2120(7)	**Intervalo h, k, l**	-21, 21; -8, 8; -13, 13
b (Å)	7,1720(3)	**No. Reflex. medidas**	4717
c (Å)	11,1410(3)	**No. Reflex. únicas**	1281
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0386
β (º)	93,226(2)	**R**	0,0258
γ (º)	90	**R_w**	0,0562
V (Å^3)	1452,89(9)	**GOF**	1,090

Tabla VI-35.- Distancias interatómicas seleccionadas (Å) para $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd-N(3)	2,076(2)	S-C(1)	1,729(3)
Pd-S	2,2571(7)		

Tabla VI-36.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

Ángulo		Ángulo	
N(3)-Pd-N(3)^{i}	95,00(12)	N(3)-Pd-S	85,37(6)
N(3)-Pd-S^{i}	179,55(7)	S^{i}-Pd-S	94,27(4)

^{i}-x,y,-z+1/2

En este complejo la unidad asimétrica está constituida por una molécula de ligando, un átomo de cloro y el átomo de Pd. El átomo metálico está coordinado a dos átomos de S y a dos átomos de N hidrazínicos procedentes de dos ligandos tiosemicarbazida neutros. Los cuatro átomos dadores, en disposición *cis* alrededor del metal, originan un entorno plano cuadrado [Pd,S,N(3),S^{i},N(3)^{i}; rms = 0,0044].

Los ligandos tiosemicarbazida, bidentados, forman dos anillos quelato de cinco miembros, prácticamente planos [Pd,S,C(1),N(2),N(3); rms = 0,0465] con un ángulo diedro de 2,34º. La carga del catión complejo $[Pd(EtTs)_2]^{2+}$ se compensa con la presencia en la red de dos aniones cloruro.

Las distancias Pd-N y Pd-S se encuentran comprendidas en el rango habitual para estos enlaces en complejos de Pd(II) con kernels $[PdN_2S_2]$ (Pd-N, 1,968-2,176 Å; Pd-S, 2,227-2,371 Å)[1] siendo además próximas a los valores promedios de las distancias Pd-N (2,066 Å) y Pd-S (2,287 Å)[1] y a la suma de radios covalentes (2,03 Å y 2,30 Å, respectivamente)[2,3].

No había, hasta el momento, ningún estudio estructural mediante difracción de rayos X de complejos de Pd(II) con ligandos tiosemicarbazida N^{1}-monosustituidos, R-N(H)-C(S)-N(H)-NH_2, del tipo aquí discutido. Sí se conocen, sin embargo, las estructuras de algunos complejos de Ni(II) con ligandos de este tipo[4-7] y, en concreto, dos con el ligando N^{1}-etiltiosemicarbazida que muestran también un entorno de

coordinación N_2S_2 para el metal[4,5]. Si se comparan las distancias de enlace del ligando en el complejo de Pd(II) con las encontradas en estos compuestos de Ni(II) se observa que son similares en los tres casos, si bien la distancia N(2)-N(3) es ligeramente más corta en el complejo de Pd(II). Estas distancias son también análogas a las encontradas en el ligando N^1-metiltiosemicarbazida libre[8], aunque en los complejos el enlace C-S se hace ligeramente más largo y el enlace C(1)-N(2) más corto.

Un complicado entramado de enlaces de hidrógeno (ver Tabla VI-37, Figura VI-2), que implica a todos los grupos NH y NH_2 y al anión Cl^-, da lugar a la formación de una red en capas que se extiende a lo largo del plano *bc* (ver Figura VI-3). Como muestra la Figura, cada catión complejo interacciona con seis aniones de cloro y cada anión cloro es puente entre tres cationes complejo con una disposición tal que da origen a la formación de capas en las que alternativamente se disponen los aniones Cl^- y los cationes $[Pt(EtTs)_2]^{2+}$.

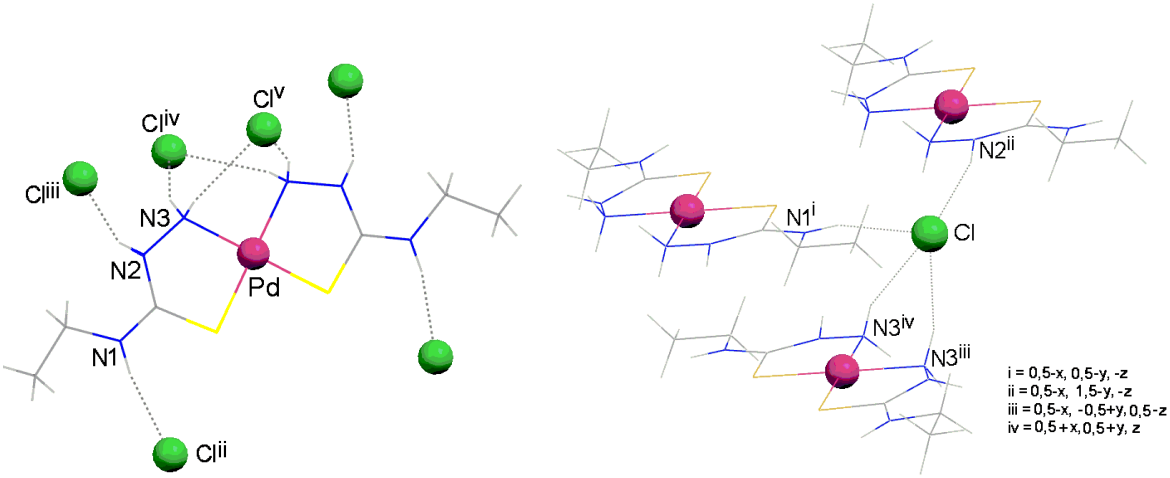
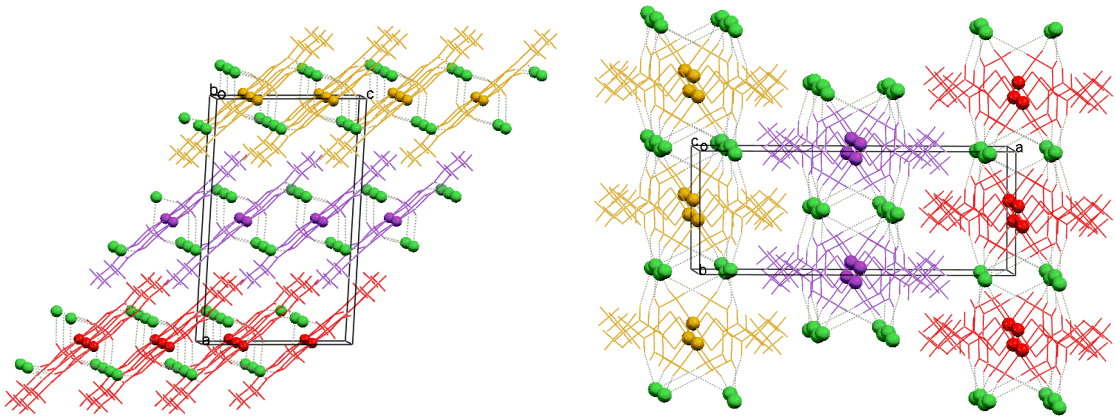


Figura VI-2 .- *Enlaces de hidrógeno en el complejo* $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

Tabla VI-37.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) de $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···Cl^{ii}	0,86	2,37	3,201(3)	162,2
N(2)-H(2)···Cl^{iii}	0,87	2,28	3,082(2)	154,4
N(3)-H(3A)···Cl^{iv}	0,86	2,45	3,251(2)	156,2
N(3)-H(3B)···Cl^{v}	0,75	2,63	3,284(2)	147,2

^{ii}-x+1/2,-y+1/2,-z; ^{iii}-x+1/2,-y+3/2,-z; ^{iv}-x+1/2,y+1/2,-z+1/2; ^{v}x-1/2,y+1/2,z



(a) ***(b)***

Figura VI-3 .- *Empaquetamiento de las capas en $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$ (átomos de Cl en color verde). (a) Vista paralela al eje b, (b)vista paralela al eje c.*

Estructuras cristalinas de $[Pd(HA)_2]$, $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75 DMSO, $[Pd(HP)_2]$ y $[Pd(HEE)_2]$·2DMSO

La estructura molecular y el esquema de numeración empleado para estos complejos se muestra en las Figuras VI-4 a VI-7. Los datos cristalográficos y de refinamiento, así como las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en las Tablas VI-38 a VI-40.

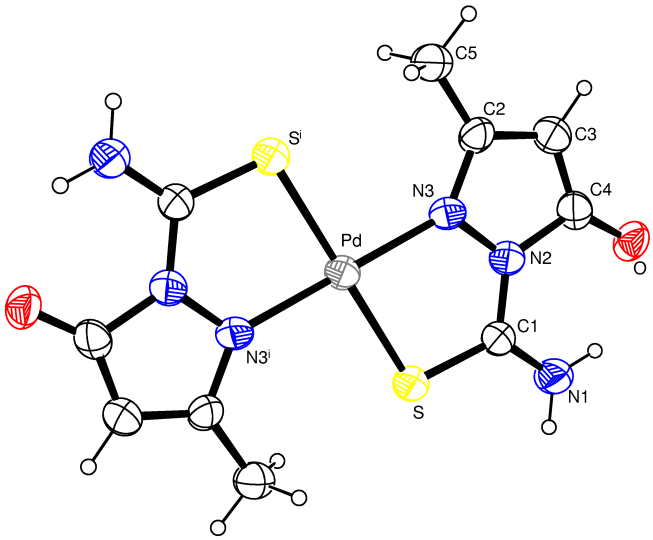


Figura VI-4.- *Estructura molecular de [Pd(HA)$_2$]*

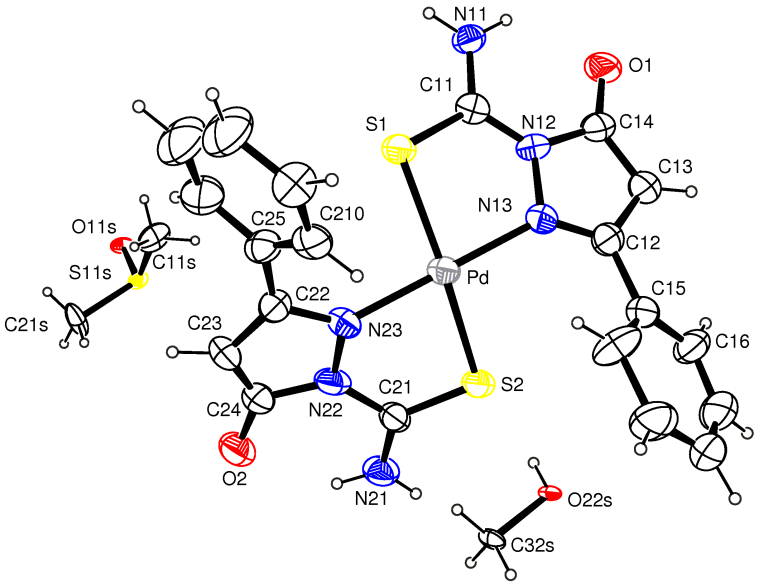


Figura VI-5.- *Estructura molecular de [Pd(HB)$_2$]·MeOH·0,75 DMSO*

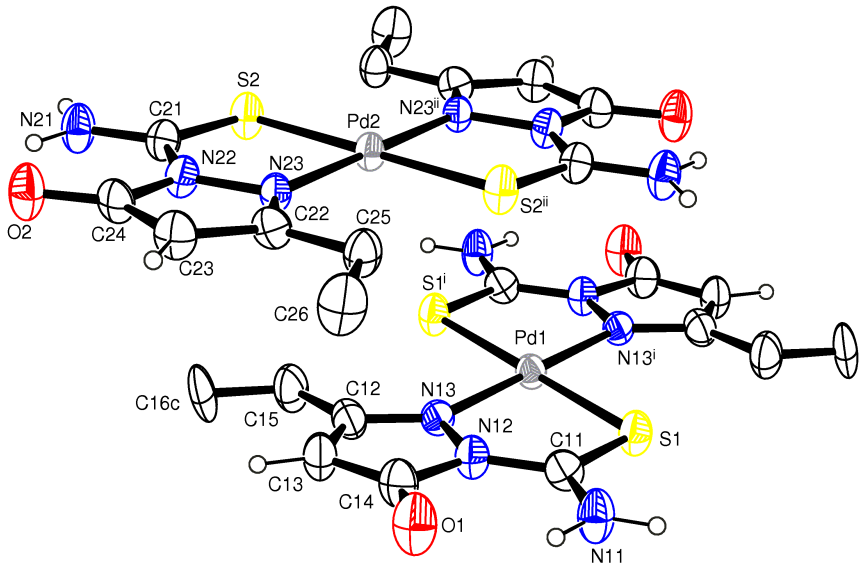


Figura VI-6.- *Estructura molecular de $[Pd(HP)_2]$*

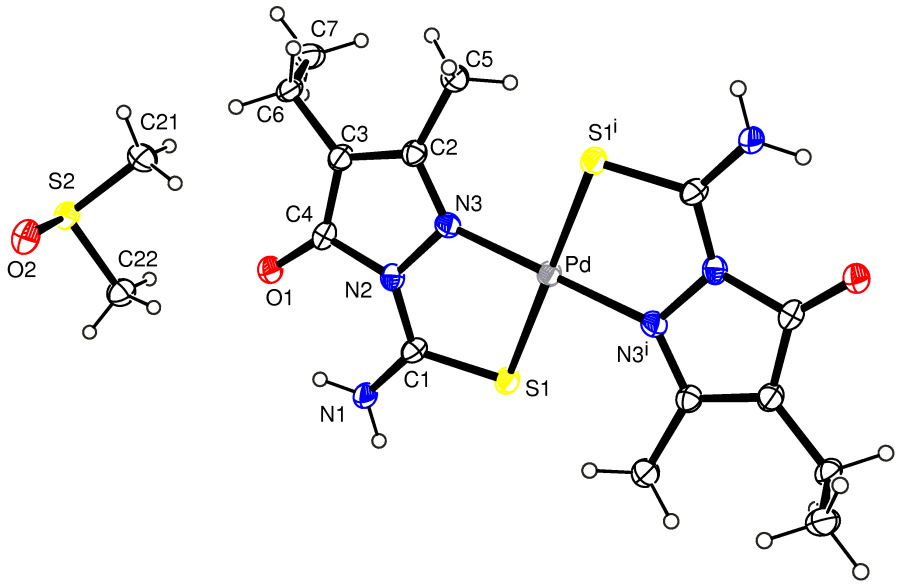


Figura VI-7.- *Estructura molecular de $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$*

Tabla VI-38.- Datos cristalográficos para los pirazolonatos de Pd(II) .

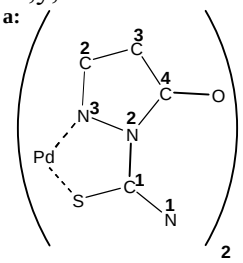
	[Pd(HA)$_2$]	[Pd(HB)$_2$]·MeOH ·0,75DMSO	[Pd(HP)$_2$]	[Pd(HEE)$_2$]·2DMSO
Fórmula Empírica	$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$	$C_{22,50}H_{24,50}N_6O_{3,75}PdS_{2,75}$	$C_{12}H_{16}N_6O_2PdS_2$	$C_{18}H_{32}N_6O_4PdS_4$
Masa Molecular	418,78	633,55	446,83	631,14
T(K)	200(2)	120(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Hexagonal	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	*R*-3	*C*2*cb*	$P2_1/c$	$P2_1/a$
a (Å)	31,343(5)	14,0430(19)	8,8208(4)	8,8780(10)
b (Å)	90	19,5400(13)	15,5867(9)	10,9090(10)
c (Å)	31,343(11)	23,550(2)	11,8976(6)	12,9100(10)
α (º)	90	90	90	90
β (º)	3,926(2)	90.	94,463(4)	92,460(10)
γ (º)	120	90	90	90
V (Å^3)	3340(2)	6462,1(12)	1630,81(15)	1249,2(2)
Z	9	8	4	2
D(cal) Mg/m3	1,874	1,302	1,820	1,678
μ (mm-1)	1,544	0,784	1,411	1,115
F(000)	1872	2572	896	648
Dimensiones (mm)	0,12 x 0,04 x 0,02	0,26 x 0,18 x 0,08	0,07 x 0,05 x 0,04	0,18 x 0,10 x 0,02
Intervalo de θ (º)	3,44 – 25,00	3,46 - 24,99	3,07 – 25,00	3,31 – 24,99
Intervalo h, k, l	-36, 17; 0, 37; 0, 4	-15, 13; -16, 23; -27, 28	-10, 8; -18, 18; -14, 14	-10, 10; -11, 12; -14, 15
No. Reflex. medidas	1307	12719	8767	6511
No. Reflex. únicas	1307	5048	2867	2191
R(int)	0,1143	0,1496	0,0570	0,0781
R	0,0755	0,0957	0,0408	0,0426
Rw	0,1648	0,2496	0,0872	0,0979
GOF	1,078	1,140	1,039	1,051

Tabla VI-39.- Distancias interatómicas (Å) seleccionadas en los pirazolonatos de Pd(II).

Parámetros[a]	**[Pd(HA)$_2$]**	**[Pd(HB)$_2$]·MeOH ·0,75DMSO**	**[Pd(HP)$_2$]** **Mol. 1**	**Mol. 2**	**[Pd(HEE)$_2$]· 2DMSO**
Pd-N(3)	2,028(8)	**2,029(11)**[b] 2,034(11)	2,057(4)	2,060(4)	2,017(3)
Pd-S	2,293(3)	**2,322(3)** 2,325(3)	2,3049(14)	2,3050(14)	2,3176(12)
S-C(1)	1,687(9)	**1,711(14)** 1,690(13)	1,699(6)	1,696(5)	1,707(4)
Pd-Pd^{ii}	3,926(2)				

[ii]x,y,z+1

a:



b: Datos fuente negrita para ligando 1 y datos fuente normal para ligando 2

Tabla VI-40.- Ángulos de enlace (º) seleccionados en los pirazolonatos de Pd(II).

[Pd(HA)$_2$][a]			
N(3)^{i}-Pd-N(3)	179,994(1)	N(3)-Pd-S	83,3(2)
N(3)^{i}-Pd-S	96,7(2)	S-Pd-S^{i}	180,0
[Pd(HB)$_2$]·MeOH·0,75DMSO[b]			
N(13)-Pd-N(23)	179,7(4)	N(13)-Pd-S(2)	97,1(3)
N(13)-Pd-S(1)	83,5(3)	N(23)-Pd-S(2)	83,2(3)
N(23)-Pd-S(1)	96,3(3)	S(1)-Pd-S(2)	164,28(13)
[Pd(HP)$_2$][c]			
N(13)^{i}-Pd(1)-N(13)	180,0(3)	N(23)^{ii}-Pd(2)-N(23)	180,0(3)
N(13)-Pd(1)-S(1)^{i}	95,17(12)	N(23)-Pd(2)-S(2)^{ii}	95,21(12)
N(13)-Pd(1)-S(1)	84,83(12)	N(23)-Pd(2)-S(2)	84,79(12)
S(1)^{i}-Pd(1)-S(1)	180,00(4)	S(2)-Pd(2)-S(2)^{ii}	180,00(9)
[Pd(HEE)$_2$]·2DMSO[d]			
N(3)^{i}-Pd-N(3)	180,000(1)	N(3)-Pd-S(1)^{i}	97,16(10)
N(3)-Pd-S(1)	82,84(10)	S(1)^{i}-Pd-S(1)	180,00(3)

a [i]-x+2/3,-y+1/3,-z+1/3; [ii]x,y,z+1; [iii]x,y,z-1

b [i]x,-y+1,-z

c [i]-x+2,-y,-z; [ii]-x+1,-y,-z

d [i]-x+2,-y+1,-z+1

En $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO la unidad asimétrica está constituida por una molécula de complejo e incluye además una molécula de DMSO con una ocupación de 0,75 y muy desordenada y una molécula de metanol con todos sus átomos desordenados ocupando dos posiciones diferentes (60 % y un 40% de ocupación).

En $[Pd(HP)_2]$ el desorden afecta al átomo de carbono C(16) (ocupando tres posiciones diferentes con 35, 35 y 30% de ocupación) y, a diferencia de lo que ocurre en los otros tres casos, en la celdilla de este complejo están presentes dos moléculas de complejo, muy similares, pero cristalográficamente independientes.

En los cuatro complejos está presente un ligando pirazolona obtenido por la ciclación del correspondiente ligando tiosemicarbazona en presencia de la sal metálica. Este ligando, monodesprotonado, muestra en los cuatro compuestos su comportamiento coordinativo más habitual[9-12], actuando como N,S-bidentado y quelatante. El átomo metálico, en un entorno de coordinación plano-cuadrado, más o menos distorsionado (ver ángulos en Tabla VI-40), coordina a dos ligandos que sitúan sus átomos dadores en disposición *trans* en todos los casos. Como muestran los valores de los ángulos N-Pd-N y S-Pd-S, las mayores distorsiones de la geometría plano-cuadrada están presentes en el complejo $[Pd(HB)_2]$ y son probablemente ocasionadas por el grupo fenilo situado sobre el carbono contiguo al nitrógeno enlazado al metal. Como muestra la Figura VI-8, el átomo S2 se sitúa por encima (aprox. 0,6354 Å) del plano constituido por los átomos Pd, N(13), S(1), N(23) (rms= 0,0019) [PdN(13)S(1)N(23)S(2); rms = 0,1570].

Por otra parte, los anillos quelato disponen sus átomos en dos planos, que forman entre sí, en el caso del quelato mostrado en la Figura VI-8, un ángulo de 24º.

En los otros tres complejos, el metal y los cuatro átomos dadores definen un entorno perfectamente plano (rms = 0,0000), con los dos anillos quelato prácticamente sobre ese mismo plano, excepto en el caso de $[Pd(HEE)_2]$ en el que estos anillos vuelven a situar, de nuevo, sus átomos en dos planos que forman entre sí un ángulo de aprox. 16º.

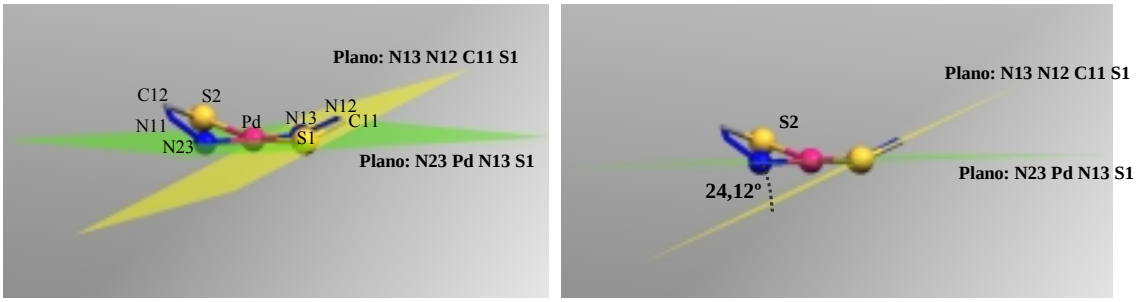


Figura VI-8.- *Disposición no plana del anillo quelato [Pd,N(23),N22),C(21),S(1)] en el complejo [Pd(HB)$_2$]·0,75DMSO·MeOH. Se destacan los planos que contienen a los fragmentos del quelato {Pd, N(13), S(1)} y {N(13), N(12), C(11), S(1)}, así como el ángulo que forman entre sí.*

La desprotonación del ligando y su coordinación al metal provoca la evolución del enlace C(1)-S hacia la forma tiol. Los enlaces N(1)-C(1) y N(2)-C(1) se acortan, mientras que N(2)-N(3) y N(2)-C(4) se alargan o apenas se modifican.

Las distancias Pd-S y Pd-N, que oscilan entre 2,017(3)-2,060(4) y 2,293(3)-2,325(3) Å, respectivamente, son similares a la suma de radios covalentes (2,03 y 2,30 Å)[2,3] y análogas a las encontradas en complejos de Pd(II) con ligandos tiosemicarbazona que coordinan también a través de los átomos de S y N[13-21].

En las cuatro estructuras se observan interacciones débiles por enlaces de hidrógeno (ver Tablas VI-41 a VI-44 y Figuras VI-9, VI-11, VI-13 y VI-15) que dan lugar a diferentes entramados. En los cuatro compuestos se observa el enlace intramolecular N(1)-H(1A)···O, típico en este tipo de compuestos[9-12], y uno o más enlaces intermoleculares.

Así, en el compuesto [Pd(HA)$_2$] (ver Fig. VI-9 y Tabla VI-41), el enlace intermolecular N(1)-H(1B)···O^{iv} une moléculas contiguas en cadenas de seis que se cierran en círculo originando huecos de proximadamente 9,5 Å de diámetro. Cada molécula de complejo participa de dos de estos círculos dando lugar finalmente a una red trimensional a través de la que discurren nanotubos paralelos (ver Figura VI-10).

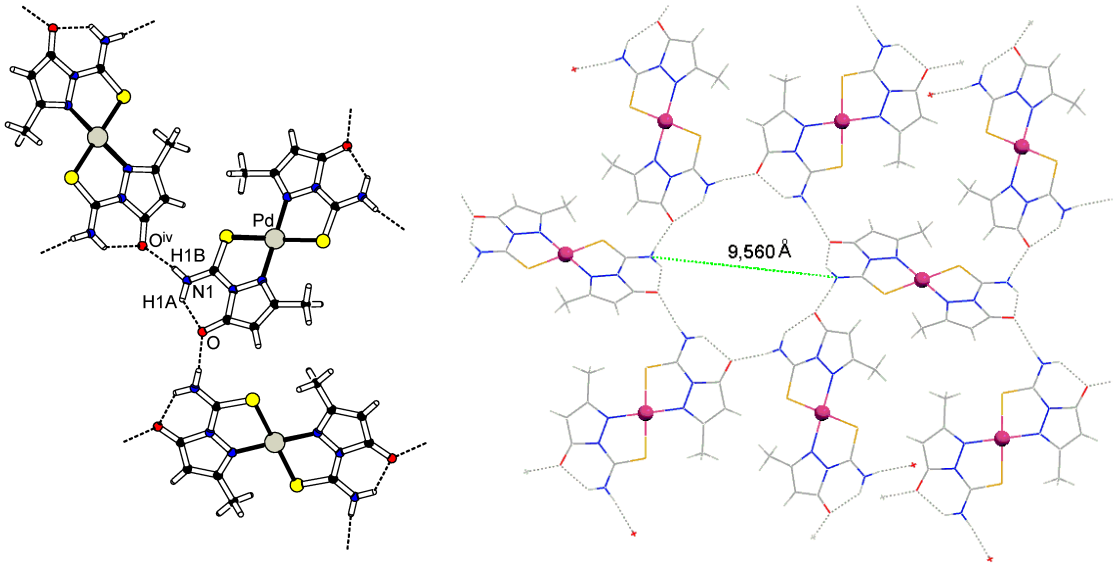


Figura VI-9.- *Enlaces de hidrógeno en [Pd(HA)$_2$]*

Tabla VI-41.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en [Pd(HA)$_2$].

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O	0,88	1,96	2,642(11)	132,9
N(1)-H(1B)···O^{iv}	0,88	1,90	2,779(11)	172,2

^{iv}x-y,x,-z

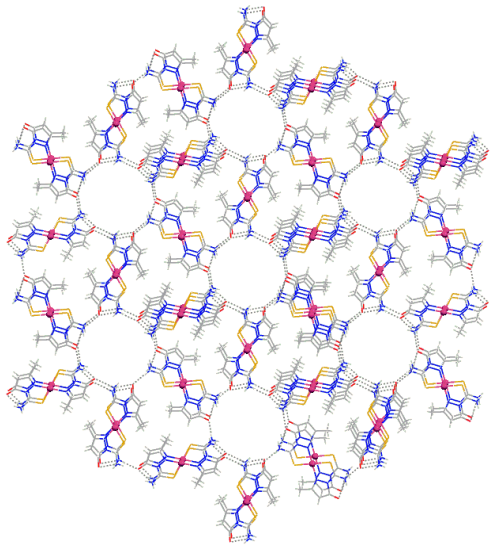


Figura VI-10.- *Red tridimensional en [Pd(HA)$_2$] mostrando la formación de nanotubos.*

En $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH\cdot 0{,}75MeOH$, además de los dos enlaces intramoleculares N(1)H···O (que en este caso son diferentes entre sí), hay dos enlaces intermoleculares que implican a los grupos NH_2 y a una molécula de DMSO y que dan lugar a cadenas infinitas en las que la molécula de disolvente es puente entre dos moléculas de complejo (ver Figura VI-11 y VI-12).

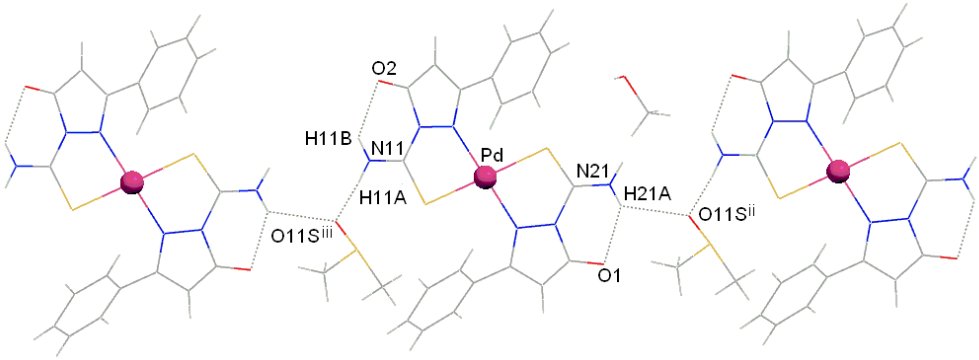


Figura VI-11.- *Enlaces de hidrógeno en $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH\cdot 0{,}75MeOH$*

Tabla VI-42.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH\cdot 0{,}75MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11A)···O(1)	0,88	2,09	2,724(17)	128,8
N(11)-H(11B)···O(11S)^{ii}	0,88	1,89	2,731(14)	159,2
N(21)-H(21A)···O(2)	0,88	2,07	2,762(17)	134,5
N(21)-H(21A)···O(11S)^{iii}	0,88	2,38	3,002(15)	128,2

^{ii} x,y-1/2,-z+3/2; ^{iii} x-1/2,y+0,-z+3/2

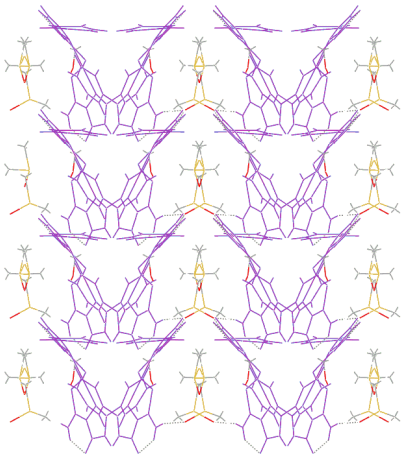


Figura VI-12.- *Empaquetamiento en la red cristalina de $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH\cdot 0{,}75DMSO$ (vista paralela al eje b)*

En $[Pd(HP)_2]$, donde están presentes dos moléculas independientes (1 y 2) en la unidad asimétrica hay, además de los enlaces de hidrógeno intramoleculares, dos enlaces intermoleculares [N(11)-H(11B)···O(2)^{iii}; N(21)-H(21B)···O(1)^{iv}] que asocian moléculas 1 con moléculas 2, para dar lugar a una red en capas (ver Tabla VI-43, Figura VI-13).

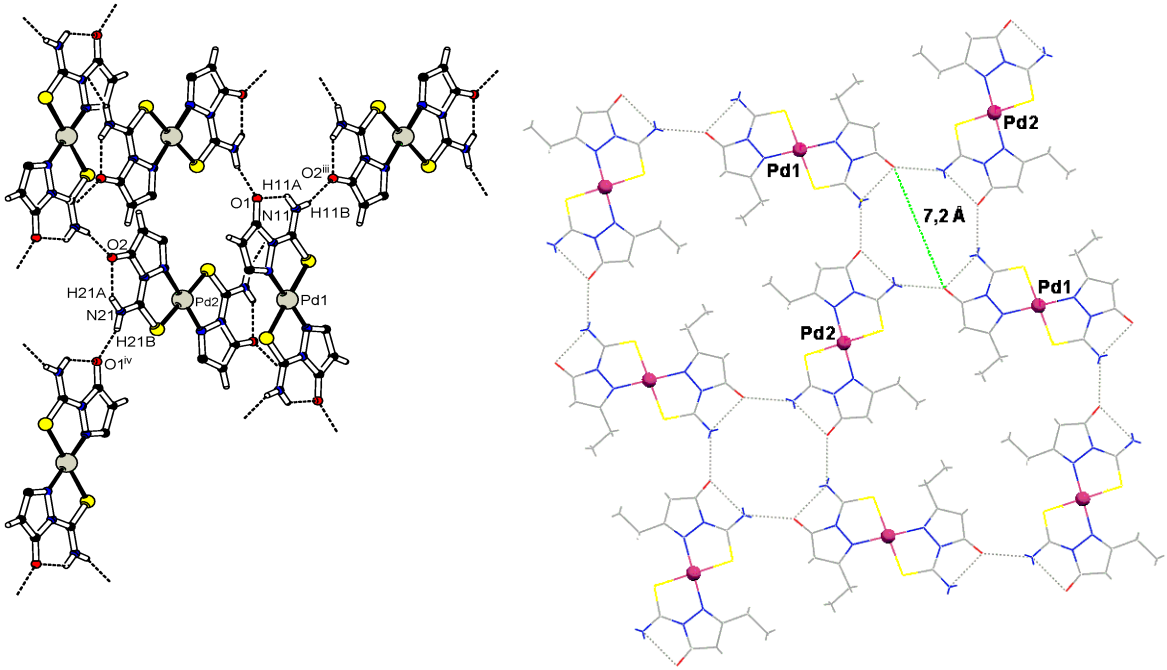


Figura VI-13.- *Enlaces de hidrógeno en $[Pd(HP)_2]$*

Tabla VI-43.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en $[Pd(HP)_2]$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11A)···O(1)	0,86	1,95	2,619(6)	133,7
N(11)-H(11B)···O(2)^{iii}	0,86	1,92	2,735(6)	156,5
N(21)-H(21A)···O(2)	0,86	1,97	2,640(6)	134,0
N(21)-H(21B)···O(1)^{iv}	0,86	1,90	2,723(6)	160,4

^{iii}x+1,-y+1/2,z-1/2; ^{iv}-x+1,y-1/2,-z+1/2

En este caso, la red bidimensional formada asocia las moléculas de complejo de cuatro en cuatro formando también huecos (diámetro de aprox. 7 Å), aunque más pequeños que los formados en el caso del compuesto $[Pd(HA)_2]$. Estos huecos no se

situan de manera apilada en las distintas capas y no dan lugar a la formación de canales o nanotubos.

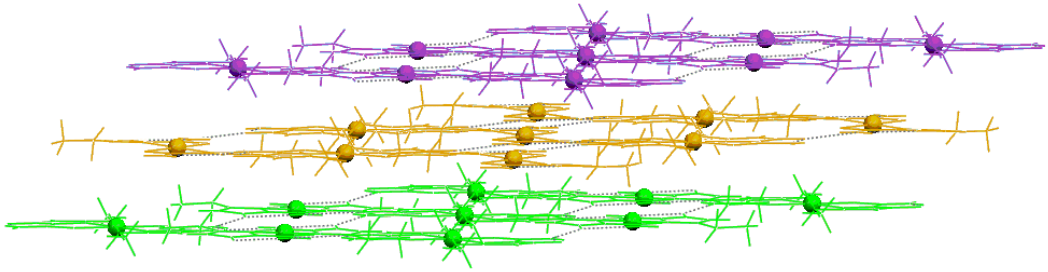


Figura VI-14.- *Empaquetamiento en capas en [Pd(HP)$_2$]*

En [Pd(HEE)$_2$]·2DMSO se detectan, además del enlace intramolecular, tres enlaces intermoleculares. Estos enlaces implican a los grupos NH_2, al oxígeno carbonílico O(1)^{ii} y a la molécula de DMSO (ver Tabla VI-44, Figura VI-15).

El enlace N(1)-H(1B)···O(1)^{ii} asocia las moléculas para dar lugar a una red en capas paralelas al plano *ab*. Este enlace se ve reforzado por la presencia de las moléculas de DMSO, cada una de las cuales es puente, mediante enlaces N-H···O(2), entre las dos moléculas vecinas asociadas por el enlace N(1)-H(1B)···O(1) anterior. Como muestra la Figura VI-16, estas moléculas de DMSO se disponen a ambos lados de las capas generadas por las molécula de complejo.

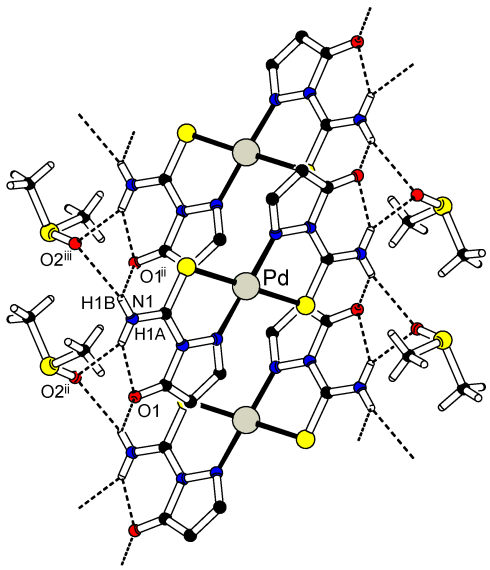
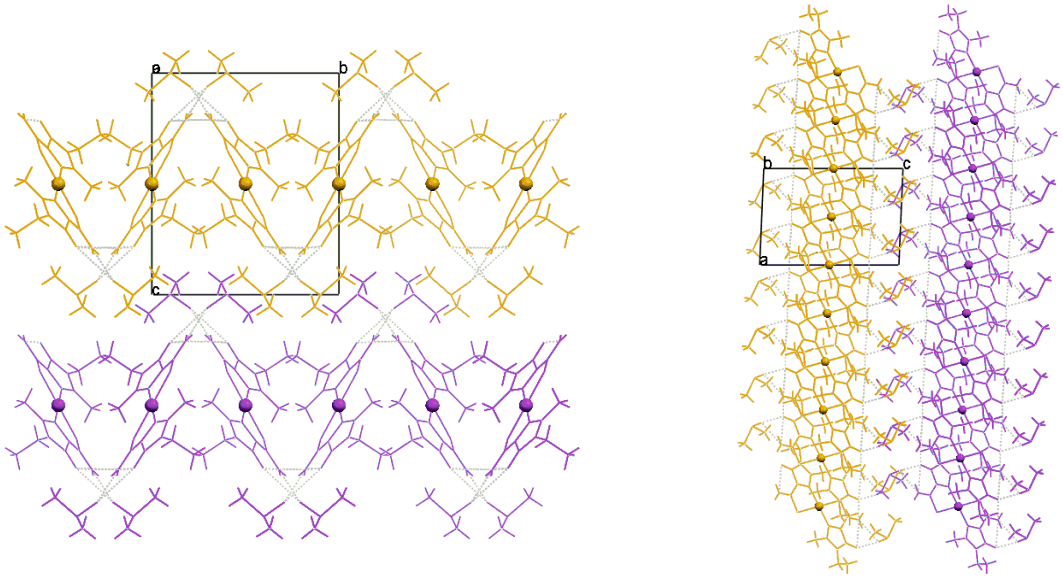


Figura VI-15.- *Enlaces de hidrógeno en [Pd(HEE)$_2$]·2DMSO*

Tabla VI-44.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$.

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	2,10	2,743(5)	131,2
N(1)-H(1A)···O(2)^{ii}	0,86	2,24	2,969(5)	142,2
N(1)-H(1B)···O(2)^{iii}	0,86	2,38	3,144(5)	148,6
N(1)-H(1B)···O(1)^{ii}	0,86	2,41	3,067(5)	134,0

^{ii}x+1/2,-y+1/2,z; ^{iii}x+1,y,z



(a) ***(b)***

Figura VI-16 .- *Red en capas en $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$ vista desde (a) el eje a y (b) el eje b*

Estructura cristalina de $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

La estructura molecular y el esquema de numeración empleado para el complejo $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$ se muestra en la Figura VI-17. Los datos cristalográficos y de refinamiento, junto con las distancias y ángulos de enlace más representativos, se recogen en las Tablas VI-45 a VI-47. De las dos moléculas de disolvente presentes, una de ellas se encuentra desordenada en dos posiciones con ocupaciones del 70 y el 30%, respectivamente.

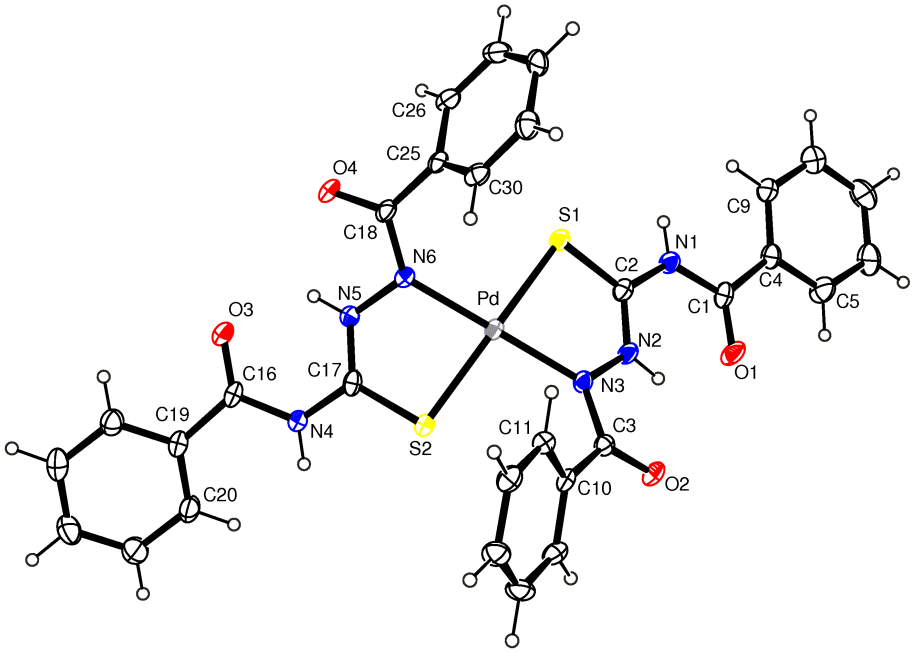


Figura VI-17.- *Unidad asimétrica de [Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO (se omite el disolvente para mayor claridad)*

Como muestra la Figura, el ligando tiosemicarbazida N^1,N^3-sustituido actúa como bidentado, coordinándose al metal a través del átomo de S [S(1) o S(2)] y del N hidrazínico [N(3) o N(6)], originando una geometría plano-cuadrada distorsionada en torno al metal, donde la principal distorsión afecta al ángulo S(2)-Pd-S(1) que se aleja unos 15º de su valor ideal (180º). Las distancias de enlace Pd-S y Pd-N, del mismo orden que la suma de radios covalentes[2,3], son similares a las de los compuestos anteriormente discutidos.

Los principales cambios en el ligando afectan a las distancias de enlace C-S, que se alargan con respecto del ligando libre [1,659(3) Å en el ligando[22] y 1,707(7) y 1,706(7) Å en el complejo] y N(3)-C(3) [ó N(6)-C(18)] que se acorta. El resto de las distancias se alargan ligeramente o apenas se modifican. Tampoco en este complejo la cadena tiosemicarbazida modifica su configuración respecto a la encontrada para el ligando libre[22]; tan solo los grupos fenilo giran para acomodarse y rebajar el impedimento estérico.

Tabla VI-45.- Datos cristalográficos de $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

Fórmula Empírica	$C_{34}H_{36}N_6O_6PdS_4$	**Z**	4
Masa Molecular	859,33	**D(cal) Mg/m^3**	1,489
T(K)	150(2)	**μ (mm^{-1})**	0,753
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1760
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,16 x 0,03 x 0,02
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	2,97 – 25,01
a (Å)	15,3852(3)	**Intervalo h, k, l**	-18, 18; -10, 10; -32, 32
b (Å)	9,2299(2)	**No. Reflex. medidas**	12840
c (Å)	27,0010(7)	**No. Reflex. únicas**	6724
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0833
β (º)	91,5640(10)	**R**	0,0456
γ (º)	90	**R_w**	0,1021
V (Å^3)	3832,82(15)	**GOF**	1,041

Tabla VI-46.- Distancias interatómicas (Å) seleccionadas en $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$**.**

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
Pd-N(3)	2,018(5)	Pd-S(1)	2,3166(17)
Pd-N(6)	2,023(5)	S(1)-C(2)	1,716(6)
Pd-S(2)	2,3112(18)	S(2)-C(17)	1,716(7)

Tabla VI-47.- Ángulos de enlace (º) seleccionados en $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$.

Ángulos		**Ángulos**	
N(3)-Pd-N(6)	178,0(2)	N(3)-Pd-S(1)	83,66(15)
N(3)-Pd-S(2)	95,85(15)	N(6)-Pd-S(1)	96,04(15)
N(6)-Pd-S(2)	83,94(15)	S(2)-Pd-S(1)	165,03(6)

En este compuesto hay seis enlaces de hidrógeno (ver Tabla VI-48, Figura VI-18), cuatro de los cuales son enlaces intramoleculares, N(2)-H(2)···O(1), N(2)-H(2)···O(2), N(5)-H(5)···O(3) y N(5)-H(5)···O(4). Los otros dos son intermoleculares e implican a los grupos N-H, al oxígeno O(2) de una molécula y al oxígeno de una de las moléculas de DMSO. El primero de ellos, [N(4)-H(4)···O(2)^{ii}], asocia las moléculas en cadenas helicoidales infinitas (ver Figura VI-19) y el otro, [N(1)-H(1)···O(1S)^{i}], une una de las moléculas de DMSO a estas cadenas (ver Figuras VI-18 y VI-19).

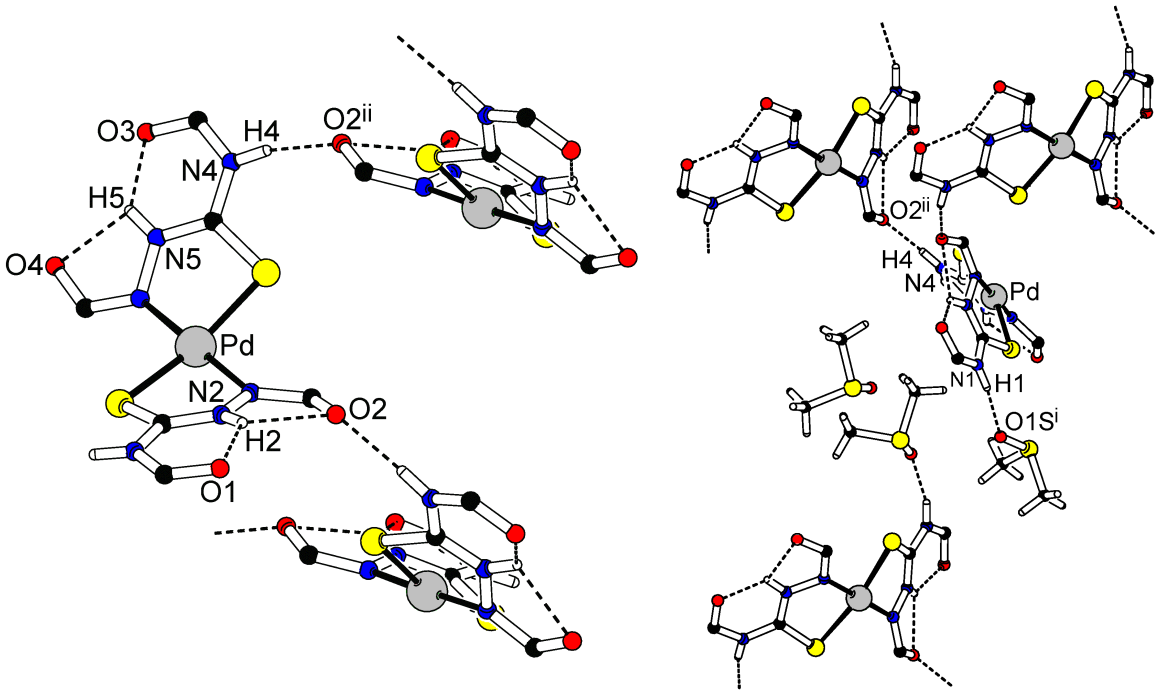
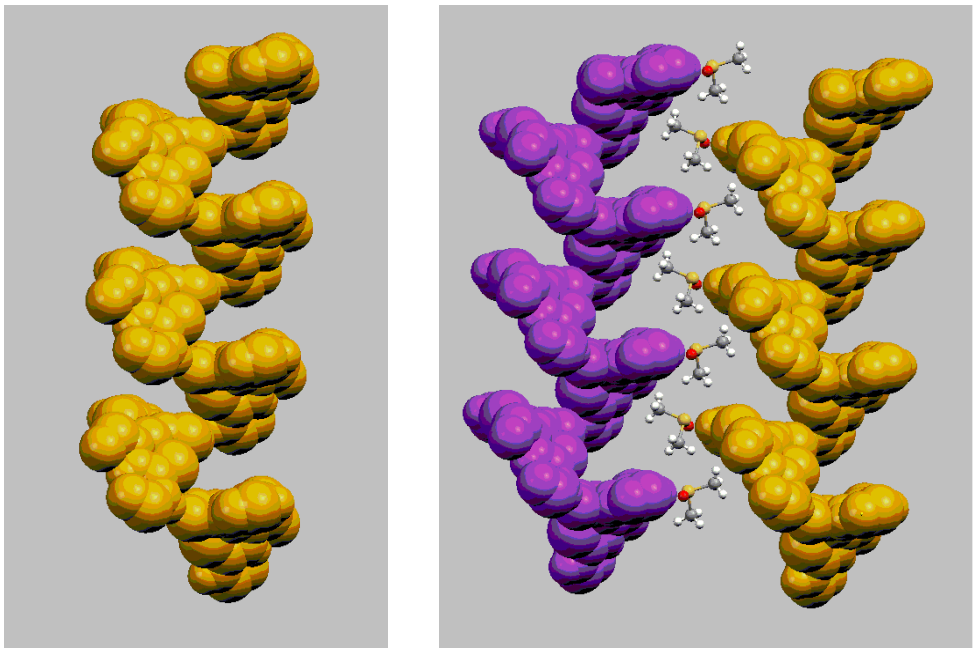


Figura VI-18.- *Enlaces de hidrógeno en [Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO (se omiten los grupos fenilo).*



(a) **(b)**

Figura VI-19.- ***(a)*** *Hélice formada mediante enlaces de hidrógeno en [Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO,* ***(b)*** *Disposición de las moléculas de DMSO entre hélices. Se omiten los grupos fenilo para mayor claridad.*

Tabla VI-48.- Enlaces hidrógeno (Å, º) en $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···O(1S)^{i}	0,88	1,94	2,799(7)	164,4
N(2)-H(2)···O(1)	0,88	1,89	2,537(7)	129,4
N(2)-H(2)···O(2)	0,88	2,17	2,524(7)	103,1
N(4)-H(4)···O(2)^{ii}	0,88	1,98	2,841(7)	164,8
N(5)-H(5)···O(3)	0,88	1,96	2,582(7)	126,6
N(5)-H(5)···O(4)	0,88	2,16	2,497(7)	102,3

^{i} -x,y-1/2,-z+1/2; ^{ii} -x+1,y+1/2,-z+1/2

Estructura cristalina de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

La estructura molecular del pirazolonato de Pt(II) preparado se muestra en la Figura VI-20, junto con el esquema de numeración empleado. Las Tablas VI-49 a VI-51 recogen los datos cristalográficos y de refinamiento, y las distancias y ángulos de enlace seleccionados. El resto de los datos se recogen en el Apéndice VI (CD-ROM).

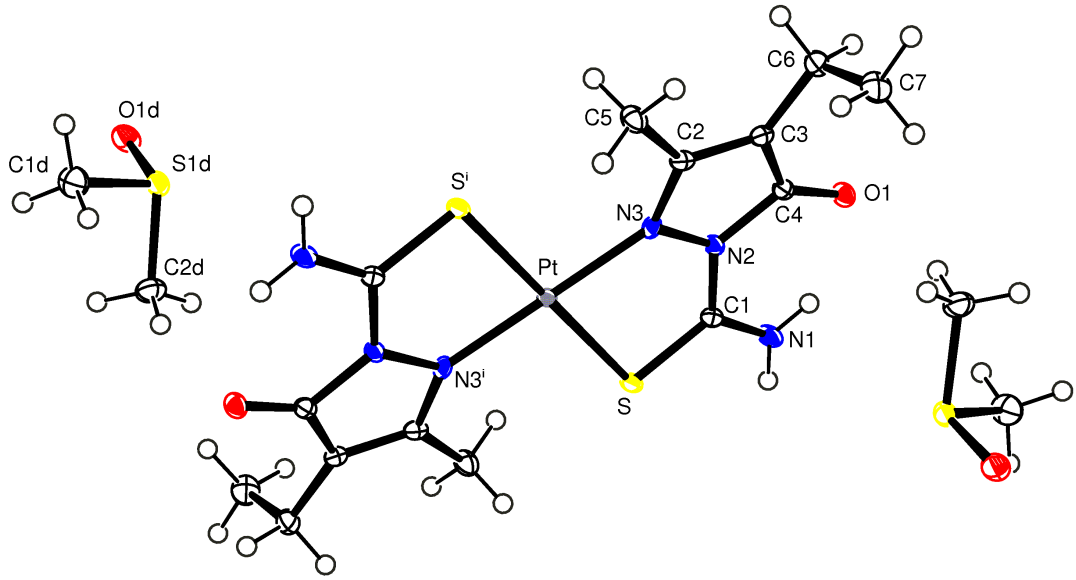


Figura VI-20.- *Estructura molecular de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$*

En el complejo, la unidad asimétrica incluye, además de la molécula de disolvente, el metal y una de las moléculas de ligando, generándose la segunda por simetría.

Tabla VI-49.- Datos cristalográficos de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

Fórmula Empírica	$C_{18}H_{32}N_6O_4S_4Pt$	**Z**	2
Masa Molecular	359,91	**D(cal) Mg/m^3**	1,928
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,032
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	712
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,20 x 0,15 x 0,14
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	1,59 – 26,41
a (Å)	12,7973(17)	**Intervalo h, k, l**	-15, 15; -13, 13; -11, 11
b (Å)	10,9455(15)	**No. Reflex. medidas**	10624
c (Å)	8,8610(12)	**No. Reflex. únicas**	2528
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0251
β (º)	92,295(2)	**R**	0,0165
γ (º)	90	**R_w**	0,0447
V (Å^3)	1240,2(3)	**GOF**	1,181

El complejo es isoestructural con el complejo de Pd(II) $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$ (*vide supra*) y el ligando pirazolona, monodesprotonado, se comporta de forma análoga a la comentada en los complejos de Pd(II); es decir, actúa como bidentado quelatante coordinando al metal a través del átomo de S y el N hidrazínico N(3). El entorno de coordinación del metal es plano-cuadrado, con ángulos de enlace N(3)-Pt-N(3)^i y S-Pt-S^i de 180º.

Las distancias Pt-S y Pt-N son próximas a la suma de radios covalentes del Pt y el S (2,31 Å) y del Pt y el N (2,04 Å)[2,3] y se encuentran en el margen habitual de distancias de enlace en complejos con entorno $[PtN_2S_2]$ (Pt-N, 1,928-2,125 Å, promedio 2,042 Å; Pt-S, 2,218-2,374 Å, promedio 2,280 Å)[1].

La desprotonación y coordinación al Pt(II) provoca, sobre el ligando pirazolona, modificaciones análogas a las ya comentadas en los complejos de Pd(II) (*vide supra*).

Tabla VI-50.- Distancias interatómicas (Å) seleccionadas para $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

Enlace	**Distancias**
Pt-N(3)	2,015(3)
Pt-S	2,3079(8)
S-C(1)	1,714(3)

Tabla VI-51.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$.

Ángulos		**Ángulos**	
N(3)-Pt-N(3)^{i}	180,0	N(3)-Pt-S	82,75(7)
N(3)^{i}-Pt-S	97,25(7)	S-Pt-S^{i}	180,0

^{i}-x,-y,-z

El complejo muestra interacciones débiles por enlaces de hidrógeno (ver Tabla VI-52, Figura VI-21 y VI-22). Así, se produce el enlace intramolecular [N(1)-H(1A)···O] típico en este tipo de compuestos. Existen además dos enlaces intermoleculares con las moléculas de DMSO [N(1)-H(1A)···O(1D)^{ii}] y [N(1)-H(1B)···O(1D)^{iii}] y una unión intermolecular con el oxígeno carbonílico de una molécula de complejo vecina N(1)-H(1B)···O(1)^{iv} lo que origina una asociación en capas (ver Figura VI-22).

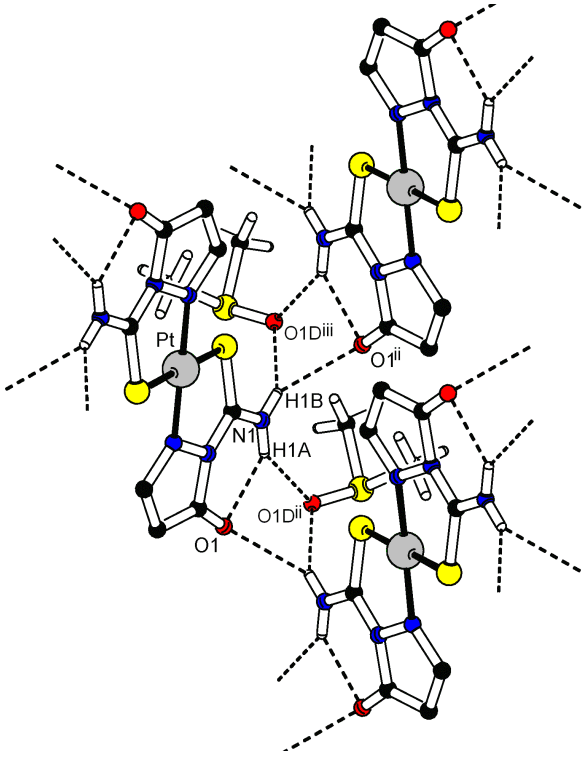


Figura VI-21.- *Enlaces hidrógeno en $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$*

Tabla VI-52.- Enlaces hidrógeno (Å, º) para $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	2,12	2,755(3)	130,5
N(1)-H(1A)···O(1D)[ii]	0,86	2,22	2,953(3)	142,9
N(1)-H(1B)···O(1D)[iii]	0,86	2,32	3,089(3)	149,7
N(1)-H(1B)···O(1)[iv]	0,86	2,43	3,078(3)	132,3

[a] [ii]-1+x, 0,5-y, -0,5+z; [iii]-1+x, y, z; [iv]x, 0,5-y, 0,5+z

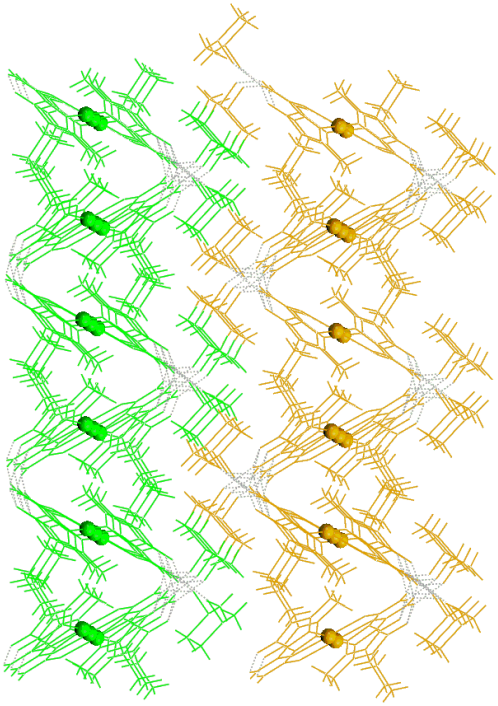


Figura VI-22.- *Empaquetamiento en capas en $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$ (vista paralela al eje c)*

VI.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

Los espectros de masas ESI de los complejos de Pd(II) y Pt(II) se recogen en el Apéndice VI (CD-ROM). Para algunos de los complejos, fundamentalmente los de Pt, se obtuvieron espectros en los que prácticamente no se observan señales, por lo que no han sido incluidos. La asignación de los fragmentos espectrales más significativos se recoge en la Tablas VI-53 y VI-54.

Los complejos tiosemicarbazonato y tiosemicarbazato de Pd(II) son bastante estables en las condiciones de la técnica, detectándose en todos los casos, en menor o

mayor proporción, el ion molecular. De hecho, en los complejos de β-cetoamida tiosemicarbazonas con todos los fragmentadores, el ion molecular, [M+H], es el pico base. La estabilidad de este fragmento es también elevada en los complejos de Pd(II) con β-cetoéster tiosemicarbazonas (aunque para $[Pd(EBTSC)_2]$ los fragmentos que se detectan son [M] y [M+Na]) y con tiosemicarbazidas. En algunos casos se registran fragmentos con masas elevadas que sugieren la formación de especies con más de un átomo metálico.

En cuanto a los complejos pirazolonato de Pd(II), sólo en algunos casos y con abundancia relativa baja, aparecen los iones [M] o [M+H]. La fragmentación de estos compuestos deriva fundamentalmente de la pérdida de los grupos $C(S)NH_2$, NH_2 y R. También en estos compuestos se originan especies con masa superior a la del ion molecular con perfiles que sugieren la presencia de dos átomos de metal.

De los complejos de Pt(II), tan solo dos originan registros con picos significativos. En ambos aparece el ion molecular y en $[Pt(HEE)_2]$ aparece también el fragmento originado tras la pérdida de grupos $C(S)NH_2$ y CH_3.

Tabla VI-53.- Espectros de masas (ESI) de los complejos de Pd(II)

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
$[Pd(MATSC)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[Pd(MATSC)_2]_2$-{4(OCH_3)+4(NH_2)}	778	23
	[M+H]	483	52
	Fragmentador de 40 V		
	$[Pd(MATSC)_2]_2$-{4(OCH_3)+4(NH_2)}	778	25
	[M+Na]	505	35
	[M+H]	483	100
	Fragmentador de 60 V		
	$[Pd(MATSC)_2]_2$-{4(OCH_3)+4(NH_2)}	778	27
	[M+Na]	505	51
	[M+H]	483	100
	Fragmentador de 100 V		
	$[Pd(MATSC)_2]_2$-{4(OCH_3)+4(NH_2)}	778	31
	[M+Na]	505	33
	[M+H]	483	100
$[Pd(HA)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[Pd(HA)_2]_2$-{(HA)+$C(S)NH_2$+NH_2 + H}	605	25
		179	100

	Fragmentador de 40 V $[Pd(HA)_2]_2$-{(HA)+$C(S)NH_2$+NH_2+ H}	605	100
	Fragmentador de 60 V $[Pd(HA)_2]_2$-{(HA)+$C(S)NH_2$+NH_2+ H}	605	100
	Fragmentador de 100 V $[Pd(HA)_2]_2$+H-{(HA)+$C(S)NH_2$+NH_2}	607	100
$[Pd(EBTSC)_2]$	*Fragmentador de 20 V* [M+Na] [M]	657 634 179	4 3 100
	Fragmentador de 40 V [M+Na] [M]	657 634	100 22
	Fragmentador de 60 V [M+Na] [M]	657 634	100 28
	Fragmentador de 100 V [M+Na] [M]	657 634	100 14
$[Pd(HB)_2]$·MeOH	*Fragmentador de 20 V* [M+H]	543 179	3 100
	Fragmentador de 40 V $[Pd(HB)_2]_2$+Na-{2(HB)+NH_2} $[Pd(HB)_2]_2$+H-{2(HB)+NH_2} [M+H]	657 635 543	43 45 20
	Fragmentador de 60 V $[Pd(HB)_2]_2$+Na-{2(HB)+NH_2} $[Pd(HB)_2]_2$+H-{2(HB)+NH_2} [M+H]	657 635 543	40 100 26
	Fragmentador de 100 V $[Pd(HB)_2]_2$+Na-{2(HB)+NH_2} $[Pd(HB)_2]_2$+H-{2(HB)+NH_2}	657 635	26 100
$[Pd(HX)_2]$	*Fragmentador de 20 V* $[Pd(HX)_3$-{2($C(S)NH_2$)+CH_3O}]	545	74
	Fragmentador de 40 V $[Pd(HX)_3$-{2($C(S)NH_2$)+CH_3O}]	545	100
	Fragmentador de 100 V $[Pd(HX)_3$-{2($C(S)NH_2$)+CH_3O}]	545	100

[Pd(HP)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M]	446	3
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M]	446	23
	[M]-{(C(S)NH$_2$)+NH$_2$+H}	369	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M]-{(C(S)NH$_2$)+NH$_2$+H}	369	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M]-{(C(S)NH$_2$)+NH$_2$+H}	369	100
[Pd(HEE)$_2$]·2H$_2$O	*Fragmentador de 100 V*		
	[M]	474	23
		525	100
[Pd(MAETSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	539	35
	Fragmentador de 40 V		
	[Pd(MAETSC)$_2$]$_2$+H-(MAETSC)	862	40
	[M+H]	539	100
	Fragmentador de 60 V		
	[Pd(MAETSC)$_2$]$_2$+H-(MAETSC)	862	38
	[M+H]	539	100
	Fragmentador de 100 V		
	[Pd(MAETSC)$_2$]$_2$+H-(MAETSC)	862	100
	[M+H]	539	86
[Pd(ISTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	665	100
[Pd(PSTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	665	27
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	665	100
[Pd(OAcTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M]	633	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M]	633	100

	Fragmentador de 60 V		
	[M]	633	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M]	633	100
[Pd(HPAPTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20*		
	[M+H]	675	9
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	675	35
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	674	100
	H_2PAPTSC + Na	308	90
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	675	100
[Pd(HBAPTSC)$_2$]	*Fragmentador de 40 V*		
	[M+H]	703	37
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	703	87
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	703	100

Tabla VI-54.- Espectros de masas (ESI) de los complejos de Pt(II)

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[Pt(HA)$_2$]	*Fragmentador de 40 V*		
	[M]	507	20
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	507	22
[Pt(HEE)$_2$]·2H$_2$O	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	564	38
	[M]-{C(S)NH_2+2CH_3}	470	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	564	20
	[M]-{C(S)NH_2+2CH_3}	470	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	564	15
	[M]-{C(S)NH_2+2CH_3}	470	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M]	563	55
	[M]-{C(S)NH_2+2CH_3}	470	100

VI.2.5.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{195}Pt

Los espectros de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{195}Pt de los complejos de Pd(II) y Pt(II) preparados se recogen en el Apéndice VI (CD-ROM) y la asignación de los mismos se muestra en las Tablas VI-55 a VI-61.

Tabla VI-55-.- Espectros RMN de ^{1}H de tiosemicarbazonatos de Pd(II) (DMSO-d_6, δ en ppm)*.

	$N_{(1)}H_2$/ $N_{(1)}H$	$N_{(2/4)}H$	$C_{(3)}H_2$	R_1	R_3
[Pd(MATSC)$_2$]	6,57 *s* (4)	---	a	2,27 *s* (6) [$C_{(5)}H_3$]	3,58 *s* (6) [$C_{(6)}H_3$]
[Pd(EBTSC)$_2$]	6,66 *s* (4)	---	3,42 *s* 3,37 *s* (4) 2,98 *s* 2,93 *s*	7,94 *s* (4) [$H_{6,10}$] 7,40 *s* (6) [$H_{7\text{-}9}$]	4,07 *m* 3,78 *m* (4) [$C_{(11)}H_2$] 1,17 *t* 1,14 *t* 1,06 *t* 0,94 *t* (6) [$C_{(12)}H_3$]
[Pd(MAETSC)$_2$][b]	7,01	---		2,30 [$C_{(7)}H_3$]	3,56 3,53 [$C_{(8)}H_3$]
[Pd(ISTSC)$_2$]	6,74 *s* 6,60 *s*	9,57 *s* 9,40 *s* (2) 9,11 *s*	3,84 *s* 3,80 *s* (4) 3,68 *s* 3,66 *s*	2,30 *s* 2,17 *s* 2,01 *s* (6) 1,99 *s* [$C_{(5)}H_3$] 1,90 *s*	8,00-6,80 (8) [$H_{8\text{-}11}$] 3,77 *s* (6) [$C_{(12)}H_3$]
[Pd(PSTSC)$_2$]	6,65 *s* 6,63 *s* 6,60 *s* (4) 6,59 *s*	10,09 *s* 9,84 *s* (2) 9,78 *s*	3,76 *s* 3,67 *s* (4)	2,31 *s* 2,05 *s* (6) 1,95 *s* [$C_{(5)}H_3$]	7,51-6,76 (8) [$H_{(7,8,10,11)}$] 3,71 *s* (6) [$C_{(12)}H_3$]
[Pd(OAcTSC)$_2$]	6,73 *s* 6,60 *s* (4)	9,61 *s* 9,52 *s* (2) 9,25 *s*	3,81 *s* 3,78 *s* (4) 3,76 *s*	2,33 *s* (6) 2,06 *s* [$C_{(5)}H_3$]	7,51-6,60 (8) [$H_{8\text{-}11}$] 2,24 *s* 2,21 *s* (6) [$C_{(12)}H_3$] 2,17 *s*

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 153 y 155)

[a]Solapada con la señal del agua

[b]**R**: 1,06 *t*, 1,01 *t* [$C_{(6)}H_3$]; 3,07 *m* [$C_{(5)}H_2$]; la señal para [$C_{(3)}H_2$] aparece solapada con la señal del agua.

Tabla VI-56-.- Espectros RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonatos de Pd(II) (DMSO-d_6, δ en ppm)*.

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_3
[Pd(MATSC)$_2$]	171,6	159,5	37,8	168,4	25,2 [$C_{(5)}$]	51,8 [$C_{(6)}$]
[Pd(EBTSC)$_2$]	172,7	157,1	36,9	167,5	136,5-127,3 [$C_{(5\text{-}10)}$]	60,0 [$C_{(11)}$] 13,8 [$C_{(12)}$]
[Pd(MAETSC)$_2$][a]	169,3	160,5	39,6	168,7	25,6 [$C_{(7)}$]	51,6 [$C_{(8)}$]
[Pd(ISTSC)$_2$]	172,6 171,3	149,0 148,6	47,9 47,2 41,8	166,0 165,2	25,5 18,4 [$C_{(5)}$]	162,3-110,6 [$C_{(6\text{-}11)}$] 55,7 55,6 [$C_{(12)}$]
[Pd(PSTSC)$_2$]	172,2 172,0 171,5	155,3 155,2	47,6 46,9 40,9	165,7 165,4	25,9 19,0 [$C_{(5)}$]	162,6- 113,7 [$C_{(6\text{-}11)}$] 55,2 55,1 [$C_{(12)}$]
[Pd(OAcTSC)$_2$]	172,5 171,6	162,4 161,7	46,6 41,3	166,1 165,8	25,7 18,6 [$C_{(5)}$]	136,3-123,4 [$C_{(6\text{-}11)}$] 17,8 17,7 [$C_{(12)}$]

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 153 y 155)

[a]**R**: 39,0 [$C_{(5)}$]; 14,2 [$C_{(6)}$]

Las principales modificaciones en los espectros RMN de ^1H de los ligandos tiosemicarbazona después de la formación de los complejos [Pd(TSC)$_2$] son la desaparición de la señal correspondiente al grupo N(2)H y el desapantallamiento, en todos los casos excepto en [Pd(EBTSC)$_2$], de la señal correspondiente al grupo C(3)H_2. Los espectros de estos complejos (excepto [Pd(MATSC)$_2$]) sugieren la presencia de más de un confórmero en disolución, puesto que se observa más de una señal para la mayoría de los grupos. En particular, los espectros de los compuestos con ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoamidas son los más complicados, con prácticamente todas sus señales desdobladas.

Al igual que los espectros RMN de ^1H, los espectros RMN de ^{13}C de β-cetoamidas tiosemicarbazonas, con al menos dos señales para todos sus grupos, son

también los más complicados. Los cambios principales provocados por la desprotonación y la coordinación a Pd(II) sobre los espectros de los ligandos afectan al carbono C(1) que se apantalla (6-7 ppm) debido a la evolución tiona-tiol y la coordinación del átomo de S, y el desapantallamiento de C(2) (6-15 ppm, excepto en [Pd(ISTSC)$_2$] donde no modifica prácticamente su posición) debido a la coordinación del átomo de N(3).

Las asignaciones de los espectros RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{195}Pt de los complejos pirazolonato de Pd(II) y Pt(II) se recogen en las Tablas VI-57 a VI-59, respectivamente.

Tabla VI-57.- Espectros RMN de ^{1}H de pirazolonatos de Pd(II) y Pt(II) (DMSO-d$_6$, δ en ppm)*

	$N_{(1)}H_2/N_{(1)}H$	**$N_{(3)}H$**	**R_1**	**$C_{(3)}H/R_2$**
[Pd(HA)$_2$]	10,67 *s* 10,54 *s* (2)	---	2,12 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	4,91 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
[Pd(HB)$_2$]·MeOH[a]	10,51 *s* 10,36 *s* (2)	---	7,71 *d* (4) [H_o] 7,54 *m* (6) [$H_{m+}H_p$]	5,21 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
[Pd(HX)$_2$]	10,85 *s* 10,62 *s* (2)	---	4,20 *s* (2) [$C_{(5)}H_2$] 3,33 *s* [$C_{(6)}H_3$]	5,02 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
[Pd(HP)$_2$]	10,68 *s* 10,57 *s* (2)	---	2,39 *c* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,16 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]	4,92 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
[Pd(HE)$_2$]	10,65 s (2)	---	2,06 s (3) [$C_{(5)}H_3$]	1,64 s (3) [$C_{(6)}H_3$]
[Pd(HEE)$_2$]	10,67 *s* 10,63 *s* (2)	---	2,07 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	2,12 *c* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,94 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]
[Pd(HMAE)$_2$][b]	11,55 s (1)	---	2,30 *s* 2,14 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	4,93 *s* 4,83 *s* s (1) [$C_{(3)}H$]
[Pt(HA)$_2$]	10,71 *s* 10,64 *s* (2)	---	2,12 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	4,95 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
[Pt(HB)$_2$]	10,60 *s* 10,49 *s* (2)	---	7,72 *d* (4) [$C_{(6,10)}H$] 7,55 *m* (6) [$C_{(7-9)}H$]	5,24 *s* (1) [$C_{(3)}H$]
[Pt(HEE)$_2$]·2H$_2$O	10,65 10,38 (2)	---	2,13 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	0,95 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$] 2,16 *c* (2) [$C_{(6)}H_2$]

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 177)

[a]3,16 *d* MeOH; [b]**R:** 3,58 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$]; 1,23 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]

Tabla VI-58.- Espectros RMN de ^{13}C de pirazolonatos de Pd(II) y Pt(II) (DMSO-d_6, δ en ppm)*

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_2
[Pd(HA)$_2$]	171,0	164,2	88,2	164,9	16,5 [$C_{(5)}$]	
[Pd(HA)$_2$][a]	170,8	164,5	92,1	165,3	19,5 [$C_{(5)}$]	
[Pd(HB)$_2$]·MeOH[b]	173,0	164,3	87,6	164,6	131,3 - 127,5 [$C_{(5\text{-}10)}$]	
[Pd(HX)$_2$]	171,7	164,0	87,1	164,8	67,6 [$C_{(5)}$] 58,3 [$C_{(6)}$]	
[Pd(HP)$_2$]	171,5	165,2	86,2	169,5	23,1 [$C_{(5)}$] 12,7 [$C_{(6)}$]	
[Pd(HE)$_2$]	171,4	162,0	93,7	164,0	14,4 [$C_{(5)}$]	6,6 [$C_{(6)}$]
[Pd(HEE)$_2$]	171,4	161,5	100,4	163,8	14,2 [$C_{(5)}$]	15,0 [$C_{(6)}$] 14,4 [$C_{(7)}$]
[Pd(HEE)$_2$][a]	172,1	161,6	104,0	163,8	16,8 [$C_{(5\text{-}7)}$]	
[Pt(HA)$_2$]	177,0 170,3	161,1	86,7	164,9	13,7 [$C_{(5)}$]	
[Pt(HB)$_2$]	175,2	165,6	87,7	165,8	131,3 -127,5 [$C_{(5\text{-}10)}$]	
[Pt(HEE)$_2$]·2H$_2$O	178,5	161,8	101,4	163,8	14,2 [$C_{(5)}$]	15,0 [$C_{(6)}$] 14,4 [$C_{(7)}$]

*Para la numeración ver Esquemas en el Capítulo III (pág. 177)

[a]Espectros CP/MAS (estado sólido)

[b]48,5 ppm MeOH

En los espectros de ^1H desaparece, en todos los casos, la señal correspondiente al protón N(3)H, confirmando la desprotonación de los ligandos, mientras que las señales correspondientes al grupo N(1)H_2 se desapantalllan respecto de los ligandos libres y se aproximan entre sí, si bien en ningún caso llegan a confluir en una señal única.

En los espectros RMN de ^{13}C, la señal correspondiente a C(1) se apantalla (~ 5 ppm) en los espectros de los complejos de Pd(II), lo que es coherente con la evolución del enlace C=S hacia la forma tiol y la coordinación del átomo de S. En los complejos de Pt(II), para los que en estado sólido (ver difracción de rayos X) se demostró una coordinación análoga a la de los complejos de Pd(II), esta señal, en

general, se desapantalla o apenas modifica su posición. El diferente comportamiento de este carbono en los complejos de Pd(II) y Pt(II) se debe probablemente a que el efecto desapantallante del metal es mayor en Pt(II) y compensa el apantallamiento que provoca la evolución tiona-tiol.

Para el resto de los carbonos, los desplazamientos químicos son análogos en los complejos de ambos metales y el cambio más significativo respecto de su posición en los ligandos libres es el desapantallamiento de C(2), coherente con la participación del átomo de nitrógeno N(3) en la coordinación al metal.

Esta misma tendencia en los desplazamientos químicos de los carbonos C(1) y C(2) fue observada en los espectros RMN de ^{13}C CP/MAS en estado sólido de los complejos $[Pd(HA)_2]$ y $[Pd(HEE)_2]$, lo que permite postular que estos compuestos retienen en disolución la coordinación presente en estado sólido (ver difracción de rayos X).

Para los complejos $[Pt(HB)_2]$ y $[Pt(HEE)_2]$ fue posible obtener sus espectros RMN de ^{195}Pt. Los desplazamientos químicos $\delta^{195}Pt$ se muestra en la Tabla VI-59. Ambos complejos muestran una única señal con un desplazamiento químico próximo al encontrado para otros complejos con entornos $[PtN_2S_2]$[23-25].

Tabla VI-59.- Espectros de RMN de ^{195}Pt (DMSO, δ en ppm).

	δ ^{195}Pt
$[Pt(HB)_2]$	-3129,5
$[Pt(HEE)_2]$	-3163,8

Los espectros RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos tiosemicarbazato de Pd(II) se recogen en las Tablas VI-60 y VI-61.

En los del complejo $[Pd(HPAPTSC)_2]$, la gran flexibilidad de este ligando origina registros muy complicados con varias señales para cada uno de sus grupos; no obstante, la integración del espectro de ^1H confirma la estequiometría propuesta según la cual dos ligandos monodesprotonados, o un ligando bidesprotonado y otro neutro, coordinan al metal. La presencia de señales en el espectro de ^1H en posiciones análogas a las del ligando neutro podrían sugerir la presencia de éste en la disolución

de DMSO. El elevado número de señales en el espectro RMN de ^{13}C impide hacer una propuesta sobre el modo de coordinación del ligando en disolución.

Tabla VI-60.- Espectros RMN de ^{1}H de los complejos de Pd(II) con ligandos tiosemicarbazida (DMSO-d_6, δ en ppm)*.

	$N_{(1,2)}H$	**$N_{(3)}H$**	**$C_{(2)}H_2$**	**H(Ph)**
[Pd(HPAPTSC)$_2$]	11,60 - 9,00 (2)	---	4,65 - 3,50 (2)	7,80 – 6,50 *m* (20)
	$N_{(1)}H$	**$N_{(2)}H$**	**$N_{(3)}H$**	**H(Ph)**
[Pd(BAPTSC)]	---	12,18 *s* (1)	---	8,05 – 7,47 *m* (10)
[Pd(HBAPTSC)$_2$]	13,69 *sa* (2) 13,15 *s*	12,18 *s* (2)	---	8,15 – 7,48 *m* (20)

* Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pag. 158)

Tabla VI-61.- Espectros RMN de ^{13}C de los complejos de Pd(II) con ligandos tiosemicarbazida (DMSO-d_6, δ en ppm)*.

	$C_{(1)}$	**$C_{(2)}$**	**$C_{(3)}$**	**C(Ph)**
[Pd(HPAPTSC)$_2$]	178,0 172,5 171,3 170,8	169,6 167,5 167,3 167,0 165,1	**	138,9 – 121,4
[Pd(BAPTSC)]	164,1	171,1	167,6	134,9 – 127,8
[Pd(HBAPTSC)$_2$]	164,0	171,1	167,6	135,0 – 126,9

***** Para la numeración ver esquemas en Capítulo III (pag. 158)

******Señal solapada con el DMSO

Los espectros RMN de ^{1}H de los compuestos [Pd(BAPTSC)] y [Pd(HBAPTSC)$_2$] son coherentes con las estequiometrías propuestas según las cuales el ligando se encuentra bi- o monodesprotonado. Los espectros RMN de ^{13}C son prácticamente idénticos en ambos complejos. La única señal que modifica su posición corresponde a C(2) (C-S) que se apantalla aproximadamente 9 ppm con respecto de su posición en el ligando libre, lo que está de acuerdo con la evolución del ligando a la forma tiol (tal y como fue puesto de manifiesto por difracción de rayos X para [Pd(HBAPTSC)$_2$]).

VI.3.- ESTUDIOS DE CITOTOXICIDAD

Desde que Rosenberg descubrió que el cisplatino exhibía actividad antitumoral, han sido muchos los estudios biológicos sobre otros complejos de platino en busca de una capacidad terapéutica mejor y/o distinta a la de $[PtCl_2(NH_3)_2]$. Debido a la analogía estructural entre los complejos de Pt(II) y Pd(II) estos estudios se han ampliado a los compuestos de paladio[26,27].

En esa línea de análisis de las propiedades citostáticas de este tipo de compuestos, se han ensayado *in vitro* la actividad antitumoral de $[Pt(HEE)_2]$, $[Pd(HEE)_2]$, $[Pd(HB)_2]$ y $[Pd(HMAE)_2]$.

Para ello se seleccionó una línea celular clásica, muy utilizada en los estudios preliminares sobre la acción anticancerígena de los compuestos químicos (células HeLa, carcinoma de cerviz humano), así como otros dos tipos de células complementarias procedentes de carcinoma de ovario humano: las células A2780 que son sensibles al cisplatino y las A2780cis, desarrolladas a partir de las primeras, pero que son resistentes al mismo. De esta forma, el estudio *in vitro* permitió, no sólo establecer el grado de efectividad de nuestros compuestos con relación a cisplatino a la hora de detener el crecimiento de las células tumorales, sino también comprobar en que medida eran capaces de inhibir el desarrollo de células poco sensibles a la acción de $[PtCl_2(NH_3)_2]$, un importante problema en la práctica clínica actual.

VI.3.1.- CONDICIONES DE CULTIVO

a) HeLa-229. Estas células se cultivaron con medio de crecimiento DMEM (Dulbeco Modified Eagle´s Medium) suplementado con un 10% de FCS (Fetal Calf Serum) y L-Glutamina (2mM) en una atmósfera de 95% de O_2 y 5% de CO_2, a una temperatura de 37 ºC.
b) A2780 y A2780cis. Estas células se cultivaron con medio de crecimiento RPMI 1640 suplementado con un 10% de FBS (Fetal Bovine Serum) y L-Glutamina (2 mM) en una atmósfera de 95% de O_2 y 5% de CO_2, a una temperatura de 37ºC.

VI.3.2.-ESTUDIO DE LA CITOTOXICIDAD DE LOS COMPUESTOS

La inhibición del crecimiento celular inducida por el compuesto se evaluó usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación[28].

Las células se sembraron en una placa estéril de 96 pocillos a una densidad de 4000 células/pocillo en 100 µL de medio y se incubaron durante 24 horas. Posteriormente se añadió el compuesto disuelto en DMSO, manteniendo la misma proporción de DMSO (1%) en cada pocillo. Al cabo de 48 horas (células HeLa-229) o 96 horas (células A2780 y A2780cis) se procedió a la fijación de las células a la placa con 10 µL de una solución de glutaraldehido al 11%, bajo agitación y a temperatura ambiente durante 15 minutos. Una vez fijadas se retiró el medio y se lavaron 3-4 veces con agua destilada.

A continuación se procedió a la tinción de las células con 100 µL de una solución de cristal violeta 0,1%. Esta solución se preparó diluyendo 0,1g de cristal violeta en 100 mL de tampón compuesto por ácido fosfórico 200 mM, ácido fórmico 200 mM y ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfónico (MES) 200 mM (pH=6). Se mantuvo la placa con agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos, se retiró el colorante, se lavó 3-4 veces con agua destilada y se procedió a su secado.

Posteriormente se añadieron 100 µL de ácido acético al 10% y se mantuvo la agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente para homogenizar la coloración.

Finalmente se leyó la absorbancia en un espectrofotómetro de placa (Tecan Ultra Evolution) a una longitud de onda de 595 nm.

Todos los experimentos se realizaron por cuadriplicado (células HeLa-229) o triplicado (células A2780 y A2780cis).

El rango de medida de absorbancia se estableció entre un punto (cuadruplicado o triplicado) que contenía 4000 células en DMEM (células HeLa-229) o RPMI 1640 (células A2780 y A2780cis), en ausencia de factores de crecimiento (con lo que se mantiene estable la concentración celular) y otro punto (cuadruplicado o triplicado) que contenía el medio de crecimiento habitual [que permite medir el crecimiento máximo a las 48 horas (HeLa) o 96 horas (A2780 y A2780cis)].

Se incluyeron en todos los experimentos un control con el DMSO (1%) en el que van disueltos los compuestos, lo que permitió observar una inhibición del crecimiento celular de un 8-10% debida a la presencia del dimetilsulfóxido.

VI.3.3.- ANÁLISIS Y EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los datos se expresaron como porcentaje de inhibición del crecimiento. Este porcentaje se calculó mediante la fórmula:

$$\textbf{\% Inhibición} = 100-((AO*100)/AT)$$

donde **AO** es la absorbancia observada en los pocillos con el compuesto objeto de estudio y **AT** es la absorbancia observada en los pocillos con DMSO.

Se evaluó también la potencia inhibitoria del compuesto mediante el cálculo de las curvas concentración-% inhibición del mismo.

Estas curvas se ajustaron a la ecuación:

$$y = \frac{E_{max}}{1 + \left(\frac{IC_{50}}{x}\right)^{n}}$$

donde **y** es el efecto observado a una concentración x, **Emax** se corresponde con el efecto máximo, $\mathbf{IC_{50}}$ es la concentración a la cual se obtiene una inhibición del crecimiento del 50% y **n** es la pendiente de la curva.

Este ajuste no lineal se realizó con el programa de regresión GraphPad Prism Versión 2.01, 1996 (GraphPad Software Inc.) y permite el cálculo de IC_{50}.

Los parámetros utilizados para la evaluación del compuesto fueron la eficacia (expresada como el % máximo de inhibición alcanzado por el compuesto) y la potencia inhibitoria (la inversa de la IC_{50}).

VI.3.4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos preliminares a la más alta concentración (100 μM) permitieron identificar aquellos compuestos cuya actividad inhibitoria es comparable a la del cisplatino. Sobre esta base, el compuesto [$Pt(HEE)_2$] fue desechado. Sin embargo, el compuesto [$Pd(HEE)_2$] presentó una inhibición del crecimiento celular elevada (84±6 %), frente a la línea celular HeLa-229 por lo que, para este compuesto, se hizo un estudio comparativo de sus efectos con las tres líneas celulares, HeLa-229, A2780 y A2780cis.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras VI-23 a VI-26 y en las Tablas VI-62 y VI-63.

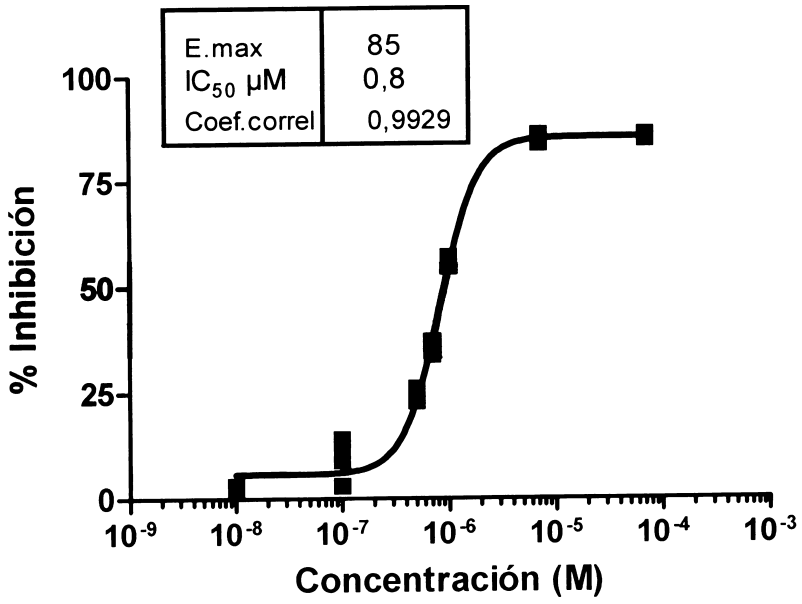


Figura VI-23.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por [$Pd(HEE)_2$].*

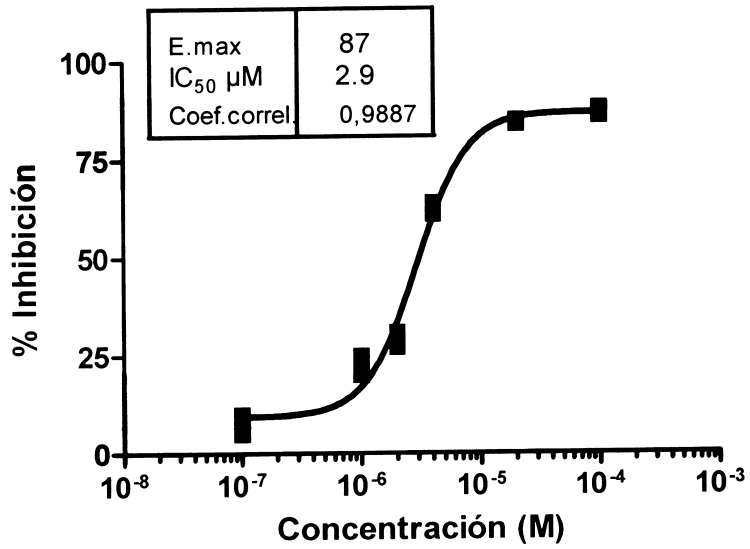


Figura VI-24.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el cisplatino.*

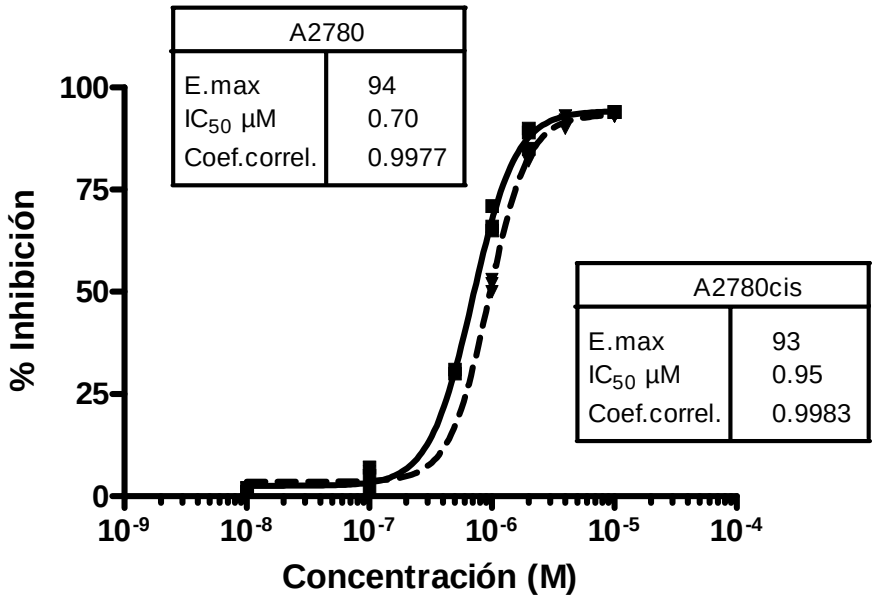


Figura VI-25.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780 y A2780cis inducida por el [Pd(HEE)$_2$].*

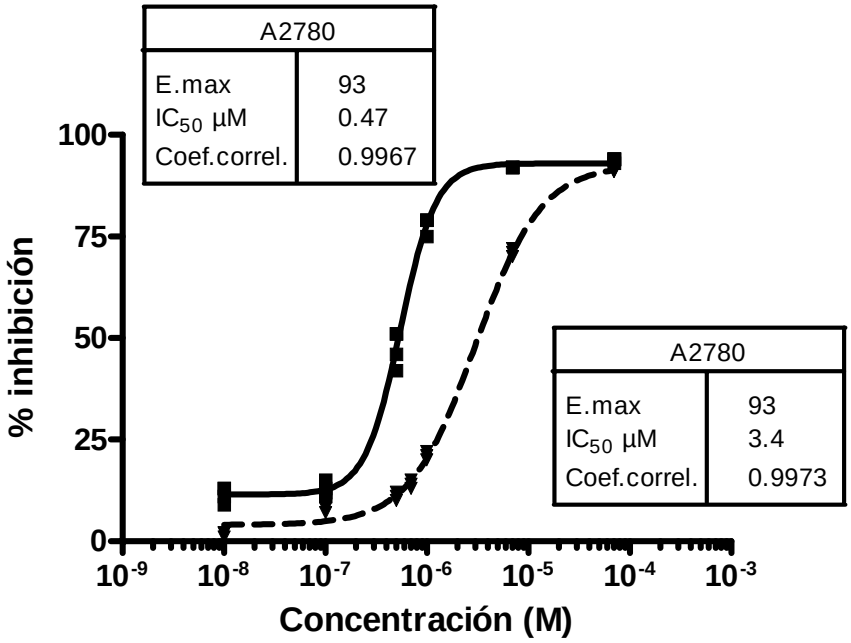


Figura VI-26.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780 y A2780cis inducida por el cisplatino.*

Tabla VI-62.- Eficacia inhibidora del crecimiento celular para [Pd(HEE)$_2$]

Compuesto	**HeLa-229**		**A2780**		**A2780cis**	
	E_{max} (% inhibición)	*Error Estándar de la Media (% inhibición)*	*E_{max} (% inhibición)*	*Error Estándar de la Media (% inhibición)*	*E_{max} (% inhibición)*	*Error Estándar de la Media (% inhibición)*
[Pd(HEE)$_2$]	87	3	94	4	93	3
Cisplatino	85	4	93	3	93	3

Tabla VI-63.- Potencia inhibitoria del crecimiento celular para [Pd(HEE)$_2$]

Compuesto	**HeLa-229**		**A2780**		**A2780cis**	
	IC_{50} (µM)	*Error Estándar de la Media (µM)*	*IC_{50} (µM)*	*Error Estándar de la Media (µM)*	*IC_{50} (µM)*	*Error Estándar de la Media (µM)*
[Pd(HEE)$_2$]	0,8	0,4	0,70	0,05	0,95	0,07
Cisplatino	2,9	0,3	0,47	0,06	3,4	0,5

El orden de eficacia del compuesto $[Pd(HEE)_2]$ fue:

Línea Celular	Eficacia del compuesto
HeLa-229	$[Pd(HEE)_2] \geq$ Cisplatino
A2780	$[Pd(HEE)_2] \geq$ Cisplatino
A2780cis	$[Pd(HEE)_2]$ = Cisplatino

mientras que el orden de potencia fue:

Línea Celular	Potencia del compuesto
HeLa-229	$[Pd(HEE)_2]$ < Cisplatino
A2780	$[Pd(HEE)_2]$ < Cisplatino
A2780cis	$[Pd(HEE)_2]$ > Cisplatino

Como se puede observar, este compuesto muestra una alta citotoxicidad frente a las células A2789cis con un valor para la IC_{50} de 0,95 μM, inferior al del cisplatino (3,4 μM). El factor de resistencia (RF= IC_{50} línea resistente/IC_{50} línea sensible)[29] es de 1,36 para $[Pd(HEE)_2]$ y de 7,23 para el cisplatino.

A la vista de estos resultados obtenidos para este compuesto, se estudiaron otros dos compuestos, $[Pd(HB)_2]$ y $[Pd(HMAE)_2]$, frente a la línea celular A2780cis (células de carcinoma de ovario humano), ya que es con esta línea celular con la que se observa la mayor actividad para $[Pd(HEE)_2]$. Los resultados obtenidos para estos dos nuevos compuestos se muestran en las Figuras VI-27 a VI-29 y en las Tablas VI-64 y VI-65.

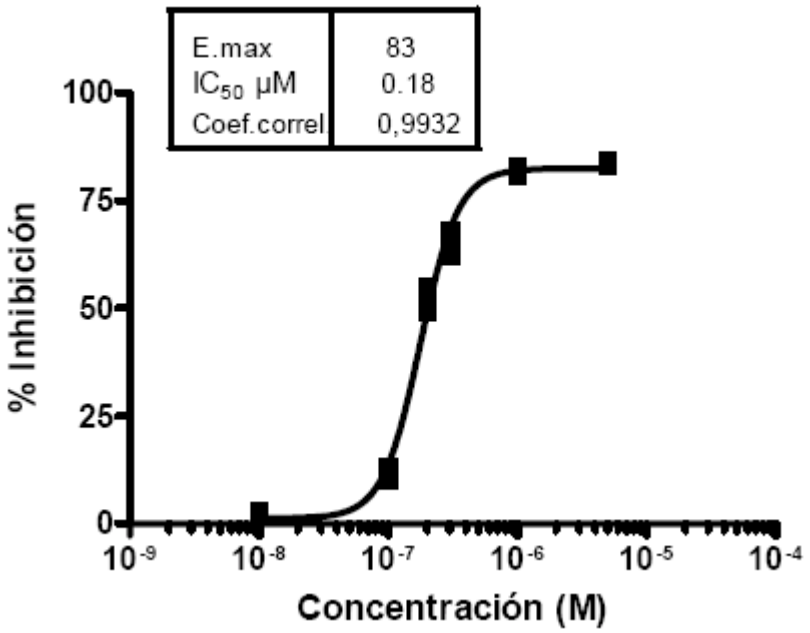


Figura VI-27.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780cis inducida por el compuesto [Pd(HB)$_2$].*

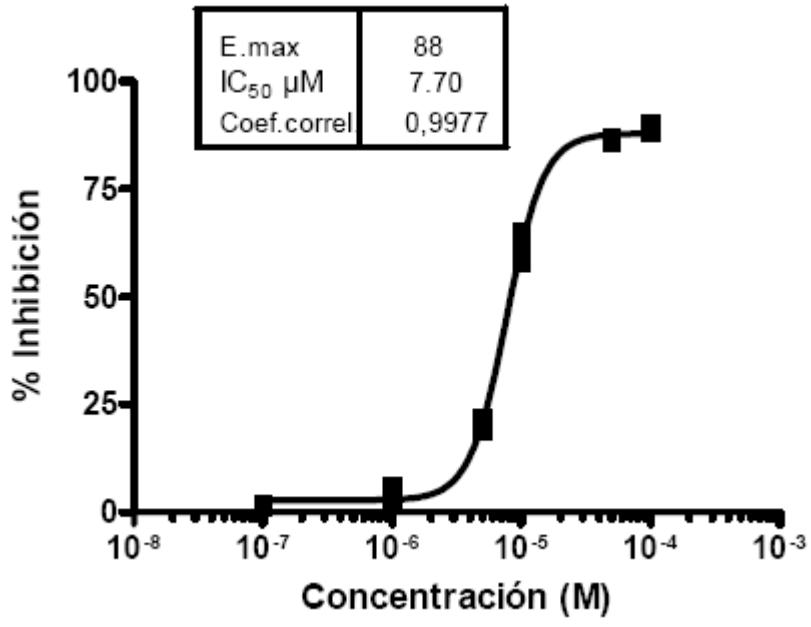


Figura VI-28.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780cis inducida por el compuesto [Pd(HMAE)$_2$].*

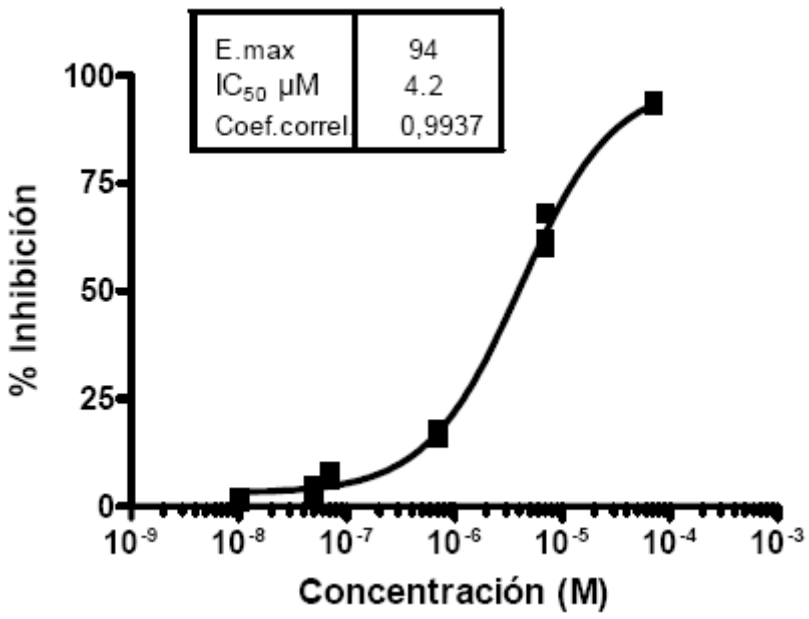


Figura VI-29.- *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780cis inducida por el Cisplatino.*

Tabla VI-64.- Eficacia inhibidora del crecimiento celular para $[Pd(HB)_2]$ y $[Pd(HMAE)_2]$

Compuesto	**A2780cis**	
	E_{max} (% inhibición)	*Error Estándar de la Media (% inhibición)*
$[Pd(HB)_2]$	83	4
$[Pd(HMAE)_2]$	88	4
Cisplatino	94	3

Tabla VI-65.- Potencia inhibitoria del crecimiento celular

Compuesto	**A2780cis**	
	IC_{50} (µM)	*Error Estándar de la Media (µM)*
$[Pd(HB)_2]$	0,18	0,06
$[Pd(HMAE)_2]$	7,70	0,09
Cisplatino	4,2	0,6

Es decir, tanto [Pd(HB)$_2$], como [Pd(HMAE)$_2$] originaron una inhibición del crecimiento celular elevada, siendo su orden de eficacia con respecto a cisplatino:

***Cisplatino* > [Pd(HMAE)$_2$] > [Pd(HB)$_2$]**

y su orden de potencia:

[Pd(HB)$_2$] >> *Cisplatino* > [Pd(HMAE)$_2$]

Por tanto, de los compuestos ensayados frente a la línea celular A2780cis, [Pd(HB)$_2$] muestra la mayor citotoxicidad y parece particularmente prometedor.

[Pd(HB)$_2$]>[Pd(HEE)$_2$]>>cisplatino>[Pd(HMAE)$_2$]

BIBLIOGRAFÍA

1 F.H. Allen, *Acta Crystallogr.* **B58**, 380 (2002)

2 J. Emsley, *The elements*, 3ª Ed., Oxford University Press, Gran Bretaña, 1998;

3 J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter (Eds.) *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed., Harper Collins, New York, 1993

4 A.D. Burrows, R.W. Harrington y M.F. Mahon, *Cryst. Eng. Comm.*, **2**, 77 (2000).

5 N.J. Burke, A.D. Burrows, M.F. Mahon y L.S. Pritchard, *Cryst. Eng. Comm.*, **5**, 355 (2003).

6 A.D. Burrows, R.W. Harrington, M.F. Mahon y S.J. Teat, *Cryst. Eng. Comm.*, **4**, 813 (2004).

7 Z.A. Saveleva, G.V. Romanenko, S.V. Larionov y N.V. Podberezskaya, *Sib. Khim.Zh.(Russ.)(Siberian Chem. J.)*, 67 (1991).

8 A. Castiñeiras, E. Bermejo, J. Valdes-Martínez, G. Espinosa-Pérez y D.X. West, *J. Mol. Struct.*, **522**, 271 (2000)

[9] J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez Castellón, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Dalton.Trans.,* 2019 (2004)

[10] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Inorg. Chem.*, **41(6)**, 1550 (2002)

[11] J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán y J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 83 (2000)

[12] R. Carballo, J.S Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo y E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.*, **42**, 6395 (2003)

[13] D. Kovala-Demertzi, J.R. Miller, N. Kourkoumelis, S.K. Hadjikakou, M.A. Demertzis, *Polyhedron*, **18**, 1005 (1999)

[14] D. Kovala-Demertzi, M. Demertzis, P.N. Yadav, A. Castiñeiras y D.X. West, *Transition Met. Chem*., **24**, 642 (1999)

[15] Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Chen, Y. Ma, A.L. Rheingold, L.N. Zakharov, N. Rath y S. Padhye, *Inorg. Chim. Acta*., **357**, 271 (2004)

[16] A.I. Matesanz, J.M. Pérez, P. Navarro, J.M. Montero, E. Colacio y P. Souza, *J. Inorg. Biochem.*, **76**, 29 (1999)

[17] A. Satake, H. Koshino y T. Nakata, *J. Organomet. Chem*., **595**, 208 (2000)

[18] J. M. Vila, T. Pereira, A. Amoedo, M. Graña, J. Martínez, M. López-Torres y A. Fernández, *J. Organomet. Chem*., **623,** 176 (2001)

[19] J.M. Vila, M.T. Pereira, J.M. Ortigueira, M. Graña, D. Lata, A. Suárez, J.J. Fernández, A. Fernández, M. López-Torres y H. Adams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 4193 (1999)

[20] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M.A. Demertzis, A. Papageorgiou y D.X. West, *Polyhedron*, **16**, 3625 (1997)

[21] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M.A. Demertzis, G. Valle y A. Papageorgiou, *J. Inorg. Biochem.,* **68**, 147 (1997)

[22] M.S.M. Yusof, B.M. Yamin y M. Shamsuddin, *Acta Cryst.,* **E59**, o810 (2003)

[23] G.J. Grant, K.N. Patel, M.L. Helm, L.F. Mehne, D.W. Klinger y D.G. VanDerveer, *Polyhedron*, **23(8)**, 1361 (2004)

[24] G. B. Onoa, V. Moreno, E. Freisinger y B. Lippert, *J. Inorg. Biochem*., **89(3-4)**, 237 (2002)

[25] P.S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev*., **44**, 247 (1982)

[26] E. Budzisz, B.K. Keppler, G. Giester, M. Wozniczka, A. Kufelnicki y B. Nawrot, Eur. *J. Inorg. Chem*., 4412 (2004)

[27] A.G. Quiroga y C.N. Ranninger, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 119 (2004)

[28] W. Kueng, E. Silber y U. Eppenberger, Quantification of cells cultured on 96-well plates, *Analytical Biochemistry*, 182:16-9 (1989)

[29] J.M. Pérez, L.R. Kelland, E.I.Montero, F.R. Boxall, M.A. Fuertes, C. Alonso y C. Navarro-Ranninger, *Mol. Pharmacol.*, **63**, 933 (2003)

VII Interacción de tiosemicarbazonas con Zn(II) y Cd(II)

VII.1.-SÍNTESIS

VII.1.1.- REACCIONES CON $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$

VII.1.2.- REACCIONES CON $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$

VII.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.2.1.- SÍNTESIS

VII.2.2.- SOLUBILIDAD

VII.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

VII.2.4.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

VII.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{113}Cd

VII.3.- ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ACTIVIDAD ANTIINFLAMATORIA

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICE VII (CD-ROM)

En este capítulo se estudia la reactividad de algunos de los ligandos tiosemicarbazona frente a los acetatos de los elementos del grupo 12.

Todas las síntesis se han llevado a cabo en relación molar 1:1 y 1:2 (metal-ligando), a temperatura ambiente y a reflujo. A continuación, se describen en detalle sólo las reacciones llevadas a cabo en relación molar 1:2 y a temperatura ambiente. Las restantes reacciones se recogen con detalle en el Apéndice VII (CD-ROM). Las condiciones y los resultados de todos los procesos estudiados se muestran en las Tablas VII-1 a VII-9.

Los esfuerzos encaminados a obtener compuestos de mercurio(II) han resultado, hasta el momento, infructuosos, probablemente debido a la rápida evolución que experimentan estos compuestos para formar sulfuro de mercurio(II). Por consiguiente, el capítulo hace referencia en exclusiva a los resultados con Zn(II) y Cd(II).

VII.1.-SÍNTESIS

VII.1.1.- REACCIONES CON $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$

$Zn(OAc)_2$ + HEETSC

Síntesis 1:2, T^a ambiente.- Una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,05 g (0,23 mmol) de $Zn(OAc)_2$ disueltos en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo precipita un sólido cristalino formado por dos tipos de cristales, unos blancos y otros ámbar que se filtra a vacío y se secan. Ambos cristales resultaron adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Cristales blancos: Punto de fusión: 147 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,1; H 4,6; N 19,4 y S 14,6.- teóricos (calculados para $[Zn(HEE)_2]$, $C_{14}H_{18}N_6O_2S_2Zn$): C 39,1; H 3,7; N 19,5 y S 14,9.

Cristales ámbar: Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,4; H 4,1; N 18,8 y S 14,3.- teóricos (calculados para [Zn(HEE)$_2$], $C_{14}H_{18}N_6O_2S_2Zn$): C 39,1; H 3,7; N 19,5 y S 14,9.

Tabla VII-1.- Condiciones y resultados obtenidos para Zn(OAc)$_2$ / HEETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Zn(HEE)$_2$]	148	39,4	4,1	18,8	14,3
		$C_{14}H_{18}N_6O_2S_2Zn$		*(39,1)*	*(3,7)*	*(19,5)*	*(14,9)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Zn(EE)]	>250	33,5	3,7	16,1	12,4
		$C_7H_9N_3OSZn$		*(33,8)*	*(3,6)*	*(16,9)*	*(12,9)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Zn(EE)]	>250	33,8	3,7	16,4	12,6
		$C_7H_9N_3OSZn$		*(33,8)*	*(3,6)*	*(16,9)*	*(12,9)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Zn(EE)]	>250	33,4	4,1	15,2	11,8
		$C_7H_9N_3OSZn$		*(33,8)*	*(3,6)*	*(16,9)*	*(12,9)*

Zn(OAc)$_2$ + HMAETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.- Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,05 g (0,23 mmol) de Zn(OAc)$_2$ en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco cristalino que se forma.

Cuando la reacción se realiza a reflujo se obtienen cristales de [Zn(HMAE)$_2$] adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Tabla VII-2.- Condiciones y resultados obtenidos para Zn(OAc)$_2$ / HMAETSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Zn(HMAE)$_2$]·H$_2$O	203	37,4	4,9	18,6	14,5
		$C_{14}H_{22}N_6O_3S_2Zn$		*(37,2)*	*(4,9)*	*(18,6)*	*(14,2)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Zn(HMAE)$_2$]·H$_2$O	202	37,6	5,1	18,6	13,9
		$C_{14}H_{22}N_6O_3S_2Zn$		*(37,2)*	*(4,9)*	*(18,6)*	*(14,2)*

1:2	Reflujo/MeOH	[Zn(HMAE)$_2$]	205	38,8	4,6	19,3	15,3
		$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Zn$		*(38,8)*	*(4,7)*	*(19,4)*	*(14,8)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Zn(MAE)]	193	34,0	3,5	16,9	14,1
		$C_7H_9N_3OSZn$		*(33,8)*	*(3,6)*	*(16,9)*	*(12,9)*

$Zn(OAc)_2$ + HOAcTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.- Se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol sobre una disolución de 0,04 g (0,19 mmol) de $Zn(OAc)_2$ en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo, se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado.

Tabla VII-3.- Condiciones y resultados obtenidos para $Zn(OAc)_2$ / HOAcTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** ***(teórico)*** **C**	***H***	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	[Zn(OAcTSC)$_2$]	180	48,5	5,3	17,8	10,2
		$C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Zn$		*(48,7)*	*(5,1)*	*(18,9)*	*(10,8)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Zn(OAcTSC)$_2$]	181	48,6	5,2	17,4	10,7
		$C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Zn$		*(48,7)*	*(5,1)*	*(18,9)*	*(10,8)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Zn(OAcTSC)$_2$]	180	48,6	5,6	17,7	10,1
		$C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Zn$		*(48,7)*	*(5,1)*	*(18,9)*	*(10,8)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Zn(OAcTSC)$_2$]	180	48,2	5,7	17,3	9,9
		$C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Zn$		*(48,7)*	*(5,1)*	*(18,9)*	*(10,8)*

$Zn(OAc)_2$ + HEBTSC y $Zn(OAc)_2$ + HPRTSC

La reactividad de estos dos ligandos frente al acetato de zinc(II) ya había sido previamente ensayada[1]. Siguiendo las síntesis descritas[1], se pudieron aislar cristales de [Zn(HB)$_2$]·MeOH y [Zn(HP)$_2$(MeOH)] adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$Zn(OAc)_2$ + HBuGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.- Se disuelven 0,16 g (0,74 mmol) de $Zn(OAc)_2$ en 15 mL de metanol y 0,30 g (1,47 mmol) de HBuGTSC en 15 mL del mismo disolvente. Lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada, se añade la disolución del ligando sobre la del metal y la mezcla se mantiene agitando 6 horas. Transcurrido este tiempo, las aguas madres se concentran en la línea de vacío y se mantienen a baja temperatura durante 2 días. Se filtra a vacío y se seca el precipitado blanco que se forma y que no parece contener el ligando de partida o su producto de ciclación.

Tratando de obtener complejos con el ligando HBuGTSC se llevó a cabo una reacción en condiciones análogas empleando como disolvente EtOH. Los resultados, que de nuevo conducen a un producto no esperado, se recogen en la TablaVII-4.

Tabla VII-4.- Condiciones y resultados obtenidos para $Zn(OAc)_2$ / HBuGTSC

Relación Molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$	230 (d)	26,0	3,9	19,5	15,0
		$C_9H_{16}N_6O_5S_2Zn$		*(25,9)*	*(3,8)*	*(20,1)*	*(15,3)*
1:2	Tª amb./EtOH	$[Zn(EtGTSC)_2]\cdot EtOH$	208 (d)	31,1	5,1	17,9	13,8
		$C_{12}H_{22}N_6O_5S_2Zn$		*(31,3)*	*(4,8)*	*(18,3)*	*(13,9)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$	230 (d)	25,7	3,8	19,6	15,2
		$C_9H_{16}N_6O_5S_2Zn$		*(25,9)*	*(3,8)*	*(20,1)*	*(15,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	Aceite amarillo	--	--	--	--	--
1:1	Reflujo/MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$	232 (d)	25,8	3,4	19,8	15,9
		$C_9H_{16}N_6O_5S_2Zn$		*(25,9)*	*(3,8)*	*(20,1)*	*(15,3)*

$Zn(OAc)_2$ + HEtGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.- Se disuelven 0,06 g (0,28 mmol) de $Zn(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y seca el precipitado amarillo que se forma y que parece contener al ligando de partida modificado (ver TablaVII-5).

De la reacción 1:2 a reflujo se obtuvo un sólido cristalino ($[Zn(MeGTSC)_2]\cdot CH_3OH$) apto para su estudio mediante difracción de rayos X.

Tratando de aislar complejos con el ligando HEtGTSC se llevó a cabo una reacción en condiciones análogas pero empleando como disolvente EtOH. Los resultados se recogen en la Tabla VII-5.

Tabla VII-5.- Condiciones y resultados obtenidos para $Zn(OAc)_2$ / HEtGTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]$	230 (d)	24,5	3,0	19,7	15,7
		$C_8H_{12}N_6O_4S_2Zn$		*(24,9)*	*(3,1)*	*(21,8)*	*(16,6)*
1:2	Tª amb./EtOH	$[Zn(EtGTSC)_2]\cdot EtOH$	208 (d)	31,5	5,1	18,1	13,8
		$C_{12}H_{22}N_6O_5S_2Zn$		*(31,3)*	*(4,8)*	*(18,3)*	*(13,9)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]$	231 (d)	23,6	3,5	19,9	15,6
		$C_8H_{12}N_6O_4S_2Zn$		*(25,8)*	*(3,8)*	*(20,1)*	*(15,3)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$	232 (d)	25,8	3,7	19,8	15,5
		$C_9H_{16}N_6O_5S_2Zn$		*(25,8)*	*(3,8)*	*(20,1)*	*(15,3)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$	232 (d)	25,7	3,9	19,8	15,5
		$C_9H_{16}N_6O_5S_2Zn$		*(25,8)*	*(3,8)*	*(20,1)*	*(15,3)*

VII.1.2.- REACCIONES CON $Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O$

$Cd(OAc)_2$ + HEETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.- Una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,06 g (0,22 mmol) de $Cd(OAc)_2$ en 5 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado.

Tabla VII-6.- Condiciones y resultados obtenidos para $Cd(OAc)_2$ / HEETSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Cd(HEE)_2]\cdot MeOH$	174	34,5	5,0	15,4	12,7
		$\cdot H_2O$, $C_{15}H_{26}N_6O_4S_2Cd$		*(33,9)*	*(4,9)*	*(15,9)*	*(12,1)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Cd(HEE)_2]\cdot MeOH$	174	33,7	4,7	15,2	12,6
		$\cdot H_2O$, $C_{15}H_{26}N_6O_4S_2Cd$		*(33,9)*	*(4,9)*	*(15,9)*	*(12,1)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Cd(HEE)_2]\cdot MeOH$	174	34,3	4,9	15,5	12,7
		$\cdot H_2O$, $C_{15}H_{26}N_6O_4S_2Cd$		*(33,9)*	*(4,9)*	*(15,9)*	*(12,1)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[Cd(HEE)_2]$	174	32,3	4,4	14,6	12,0
		$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Cd$		*(34,9)*	*(4,2)*	*(17,5)*	*(13,3)*

$Cd(OAc)_2$ + HMAETSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.- Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una disolución de 0,06 g (0,23 mmol) de $Cd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma.

Tabla VII-7.- Condiciones y resultados obtenidos para $Cd(OAc)_2$ / HMAETSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) *(teórico)* C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Cd(HMAE)_2]\cdot H_2O$	186	34,7	5,1	15,5	12,2
		$C_{14}H_{22}N_6O_3S_2Cd$		*(33,7)*	*(4,5)*	*(16,8)*	*(12,8)*
1:1	Tª amb./MeOH	$[Cd(HMAE)_2]\cdot H_2O$	186	33,4	4,8	15,4	11,9
		$C_{14}H_{22}N_6O_3S_2Cd$		*(33,7)*	*(4,5)*	*(16,8)*	*(12,8)*
1:2	Reflujo/MeOH	$[Cd(HMAE)_2]\cdot H_2O$	185	34,5	5,0	15,5	12,3
		$C_{14}H_{22}N_6O_3S_2Cd$		*(33,7)*	*(4,5)*	*(16,8)*	*(12,8)*
1:1	Reflujo/MeOH	$[Cd(HMAE)_2]\cdot H_2O$	185	32,1	4,6	15,7	12,7
		$C_{14}H_{22}N_6O_3S_2Cd$		*(33,7)*	*(4,5)*	*(16,8)*	*(12,8)*

$Cd(OAc)_2$ + HOAcTSC

Se llevaron a cabo reacciones en condiciones análogas a las descritas para los ligandos anteriores, obteniéndose en todos los casos mezclas de productos que no pudieron ser purificados y que incluyen (de acuerdo con los espectros RMN de ^1H) complejos tiosemicarbazonato y pirazolonato.

$Cd(OAc)_2$ + HBuGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.-Se disuelven 0,30 g (1,48 mmol) de HBuGTSC en 15 mL de metanol y 0,20 g (0,74 mmol) de $Cd(OAc)_2$ en 15 mL de metanol. Lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada se añade la disolución del ligando sobre la del metal y la mezcla se mantiene agitando 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y seca el sólido amarillo formado. De las aguas madres se obtiene una segunda fracción de composición analítica diferente de la primera (ver TablaVII-8).

Tabla VII-8.- Condiciones y resultados obtenidos para $Cd(OAc)_2$ / HBuGTSC

Relación molar (M:L)	**Tª/Disolvente**	**Producto obtenido**	**Pf (ºC)**	**Datos analíticos (%)** *(teórico)* **C**	**H**	**N**	**S**
1:2	Tª amb./MeOH	1ª fracción:	>250	27,3	3,8	11,8	8,0
		[Cd(OAc)(BuGTSC)]		*(28,9)*	*(4,2)*	*(11,2)*	*(8,6)*
		$C_9H_{15}N_3O_4SCd$					
		2ª fracción:					
		[Cd(BuGTSC)$_2$]	168	31,6	4,6	15,9	9,4
		$C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Cd$		*(32,5)*	*(4,6)*	*(16,3)*	*(8,6)*
1:1	Tª amb./MeOH	[Cd(MeGTSC)$_2$]	>250	22,5	2,9	18,5	14,9
		$C_8H_{12}N_6O_4S_2Cd$		*(22,2)*	*(2,8)*	*(19,4)*	*(14,8)*
1:2	Reflujo/MeOH	[Cd(MeGTSC)$_2$]·MeOH	>250	22,7	3,4	17,5	13,2
		·H_2O, $C_9H_{18}N_6O_6S_2Cd$		*(22,4)*	*(3,7)*	*(17,4)*	*(13,3)*
1:1	Reflujo/MeOH	[Cd(MeGTSC)$_2$]·MeOH	>250	22,1	3,2	17,9	13,6
		·H_2O, $C_9H_{18}N_6O_6S_2Cd$		*(22,4)*	*(3,7)*	*(17,4)*	*(13,3)*

De la recristalización de [Cd(BuGTSC)$_2$] en acetona se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

$Cd(OAc)_2$ + HEtGTSC

Síntesis 1:2, Tª ambiente.-0,20 g (0,86 mmol) de $Cd(OAc)_2$ se disuelven en 15 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,30 g (1,71 mmol) de HEtGTSC en 15 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene agitando 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado.

Tabla VII-9.- Condiciones y resultados obtenidos para $Cd(OAc)_2$ / HEtGTSC

Relación molar (M:L)	Tª/Disolvente	Producto obtenido	Pf (ºC)	Datos analíticos (%) (teórico) C	H	N	S
1:2	Tª amb./MeOH	$[Cd(EtGTSC)_2]\cdot 0{,}5MeOH$	198	25,7	3,6	17,3	13,7
		$C_{10,5}H_{18}N_6O_{4,5}S_2Cd$		(26,4)	(3,7)	(17,6)	(13,4)
1:1	Tª amb./MeOH	$[Cd(EtGTSC)_2]\cdot 0{,}5MeOH$	197	26,0	3,7	17,0	13,5
		$C_{10,5}H_{18}N_6O_{4,5}S_2Cd$		(26,4)	(3,7)	(17,6)	(13,4)
1:2	Reflujo/MeOH	$[Cd(EtGTSC)_2]\cdot 0{,}5MeOH$	198	26,0	3,6	17,5	13,5
		$C_{10,5}H_{18}N_6O_{4,5}S_2Cd$		(26,4)	(3,7)	(17,6)	(13,4)
1:1	Reflujo/MeOH	$[Cd(EtGTSC)_2]\cdot 0{,}5MeOH$	197	26,3	3,4	17,7	13,3
		$C_{10,5}H_{18}N_6O_{4,5}S_2Cd$		(26,4)	(3,7)	(17,6)	(13,4)

VII.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.2.1.-SÍNTESIS

En este capítulo se estudia tan solo la reactividad de algunas de las tiosemicarbazonas utilizadas en este trabajo, como complemento a estudios anteriores utilizando estas sales metálicas.

Las reacciones de ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres con Zn(II) y Cd(II) condujeron a complejos pirazolonato de fórmula general $[M(HL)_2]$ (M= Zn, Cd, H_2L = ligando pirazolona) o [Zn(L)]. Sin embargo, la reacción de Zn(II) con el ligando β-cetoamida tiosemicarbazona HOAcTSC permitió aislar el complejo tiosemicarbazonato $[Zn(OAcTSC)_2]$.

En el caso de ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres, su facilidad para sufrir procesos de transesterificación (en alcoholes) dificultó en algunos casos el aislar complejos con la tiosemicarbazona de partida; no pudiendo en el caso de Zn(II) aislar complejos con el ligando HBuGTSC. Todos los complejos obtenidos con estos ligandos y ambos metales tienen estequiometría $[M(TSC)_2]$ (M = Zn, Cd; HTSC= ligandos α-cetoéster tiosemicarbazonas) excepto el complejo de cadmio [Cd(OAc)(BuGTSC)] que retiene un ligando acetato coordinado al metal.

VII.2.2.-SOLUBILIDAD

La solubilidad cualitativa de los complejos preparados en diferentes disolventes se recoge en la Tabla VII-10.

Tabla VII-10.- Solubilidad de los complejos de Zn(II) y Cd(II) en diferentes disolventes.

	MeOH	EtOH	Acetona	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	DMSO	DMF	CH_3CN	Eter	Hexano	H_2O
$[Zn(HEE)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
[Zn(EE)]	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
$[Zn(HMAE)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
[Zn(MAE)]	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i
$[Zn(OAcTSC)_2]$	ps	ps	ps	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Zn(MeGTSC)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Cd(HEE)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
$[Cd(HMAE)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	i	i	i
[Cd(OAc)(BuGTSC)]	s	s	ps	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
$[Cd(BuGTSC)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i
$[Cd(MeGTSC)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	s	ps	ps	ps
$[Cd(EtGTSC)_2]$	s	s	s	ps	ps	s	s	ps	ps	ps	i

Los complejos que contienen el ligando pirazolona doblemente desprotonado, como [Zn(EE)] o [Zn(MAE)], son insolubles en todos los disolventes ensayados, a diferencia de los complejos del tipo $[M(HL)_2]$ (M= Zn, Cd; HL = ligando tiosemicarbazona o ligando pirazolona monodesprotonado), que son muy solubles en

DMSO y en DMF, solubles en alcoholes y acetona y muy poco solubles o insolubles en eter, hexano o agua.

VII.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructuras cristalinas de [Zn(HEE)$_2$] (blanco), [Zn(HEE)$_2$] (ámbar), [Zn(HMAE)$_2$], [Zn(HB)$_2$]·MeOH y [Zn(HP)$_2$(MeOH)]

La estructura molecular y el esquema de numeración empleado para los complejos mencionados se muestran en las Figuras VII-1 a VII-5 y los datos cristalográficos y de refinamiento, así como las distancias y ángulos de enlace seleccionados, se recogen en las Tablas VII-11 a VII-13, respectivamente.

Para el complejo [Zn(HEE)$_2$] se han aislado dos tipos de cristales, unos de color blanco y otros de color ámbar, que si bien pertenecen al mismo sistema cristalino, ortorrómbico, presentan celdillas y grupos espaciales diferentes. Así, en el caso de los cristales blancos, la unidad asimétrica está constituida por una sola molécula de complejo, en la que los dos ligandos son cristalográficamente independientes, mientras que en los cristales ámbar, la unidad asimétrica está constituida por dos medias moléculas de complejo (es decir, en cada molécula, los dos ligandos son idénticos desde el punto vista cristalográfico).

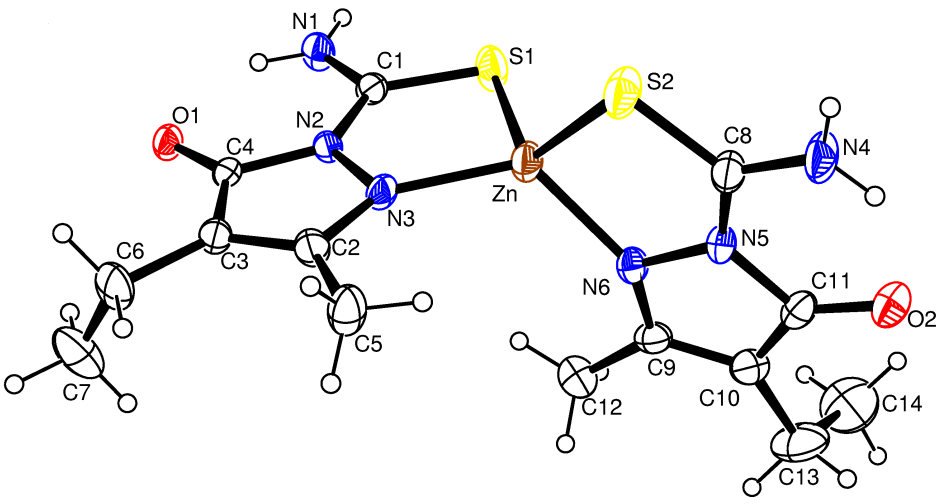


Figura VII-1.- *Estructura molecular de [Zn(HEE)$_2$] (cristales blancos)*

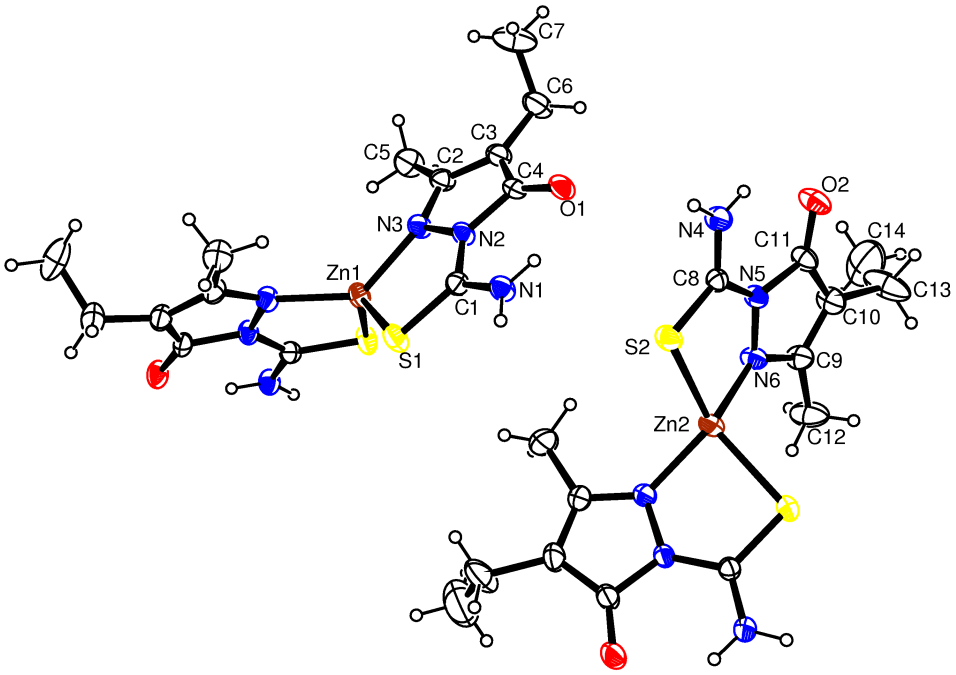


Figura VII-2.- *Estructura molecular de [Zn(HEE)$_2$] (cristales ámbar)*

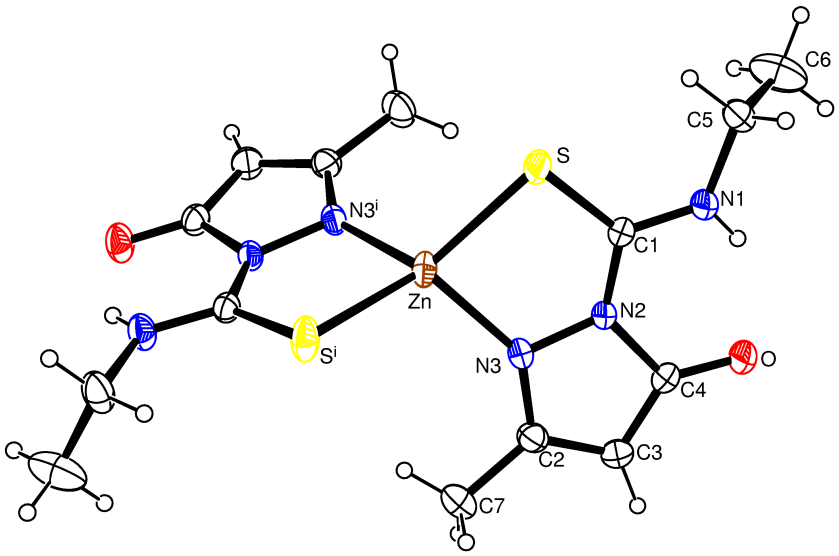


Figura VII-3.- *Estructura molecular de [Zn(HMAE)$_2$]*

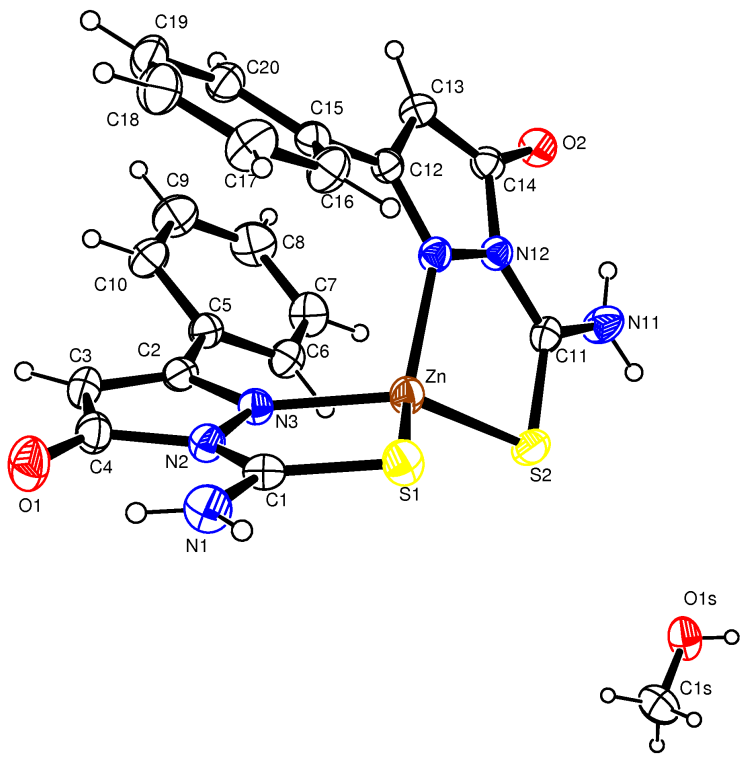


Figura VII-4.- *Estructura molecular de $[Zn(HB)_2]\cdot MeOH$*

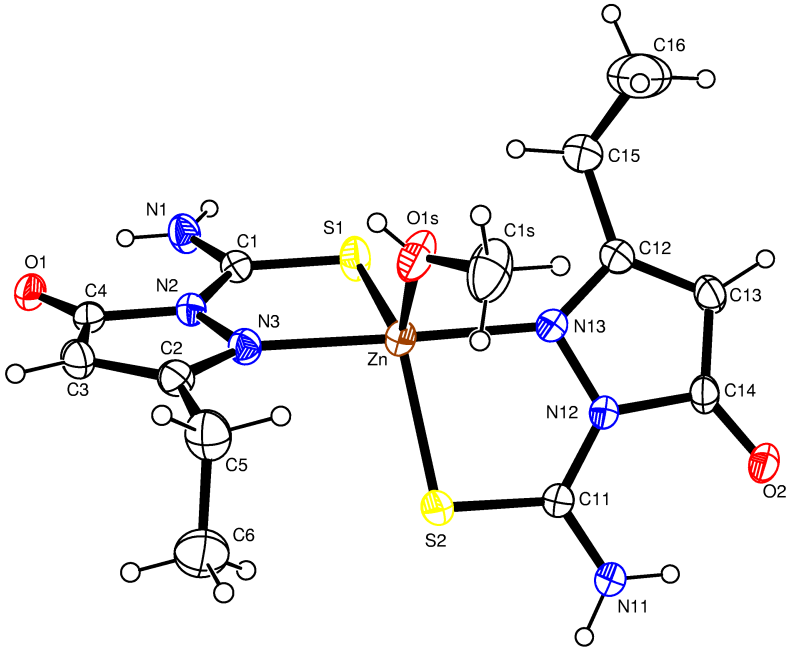


Figura VII-5.- *Estructura molecular de $[Zn(HP)_2(MeOH)]$*

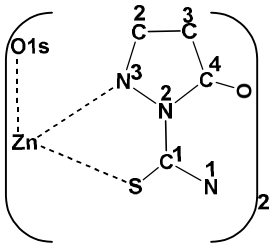
Tabla VII-11.- Datos cristalográficos para los pirazolonatos de Zn(II)

	[Zn(HEE)$_2$] (blancos)	[Zn(HEE)$_2$] (ámbar)	[Zn(HMAE)$_2$]	[Zn(HB)$_2$]·MeOH	[Zn(HP)$_2$(MeOH)]
Fórmula Empírica	$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Zn$	$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Zn$	$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Zn$	$C_{21}H_{20}N_6O_3S_2Zn$	$C_{13}H_{20}N_6O_3S_2Zn$
Masa Molecular	433,85	433,85	433,85	533,92	437,84
T(K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	*Pna*2$_1$	*Ibca*	*C*2/*c*	*P*2$_1$/*c*	*P*2$_1$/*n*
a (Å)	9,420(2)	17,505(2)	24,385(2)	11,1993(13)	9,3674(13)
b (Å)	16,805(4)	21,880(3)	8,7102(8)	20,759(2)	17,407(2)
c (Å)	12,225(3)	19,737(3)	8,8322(9)	9,9762(12)	11,9457(17)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	103,785(2)	93,538(2)	98,517(2)
γ (°)	90	90	90	90	90
V (Å^3)	1935,3(8)	7559,4(17)	1821,9(3)	2314,9(5)	1926,3(5)
Z	4	16	4	4	4
D(cal) Mg/m^3	1,489	1,525	1,582	1,532	1,510
μ(mm^{-1})	1,505	1,541	1,598	1,277	1,516
F(000)	896	3584	896	1096	904
Dimensiones (mm)	0,45 x 0,23 x 0,07	0,28 x 0,20 x 0,06	0,22 x 0,21 x 0,18	0,24 x 0,20 x 0,17	0,47 x 0,10 x 0,10
Intervalo de θ (°)	2,06 – 26,44	1,86 - 28,96	1,72 - 26,38	1.82 - 28.33	2,08 - 26,41
Intervalo h, k, l	0, 11; 0, 21; 0, 15	0, 23; 0, 26; 0, 29	-30, 29; 0, 10; 0, 11	-14, 14; 0, 27; 0, 13	-11, 11; -21, 21; -14, 14
No. Reflex. medidas	16167	35892	7834	21961	16226
No. Reflex. únicas	2084	4777	1861	5621	3942
R(int)	0,0636	0,0585	0,0221	0,0312	0,0303
R	0,0512	0,0467	0,0283	0,0323	0,0305
R$_w$	0,1290	0,0923	0,0742	0,0777	0,0765
GOF	1,052	1,061	1,048	1,015	1,067

Tabla VII-12.- Distancias interatómicas (Å) seleccionadas en complejos pirazolonato de Zn(II)

Parámetros[a]	**[Zn(HEE)$_2$] (blanco)**	**[Zn(HEE)$_2$] (ambar)**		**[Zn(HMAE)$_2$]**	**[Zn(HB)$_2$]·MeOH**	**[Zn(HP)$_2$(MeOH)]**
		Mol. 1	***Mol. 2***			
Zn-N^3	**1,965(6)** [b]	1,967(3)	1,993(3)	2,0017(17)	**1,9832(19)**[b]	**2,114(2)**[b]
	1,970(7)				2,0110(18)	2,108(2)
Zn-S	**2,339(2)**	2,3219(12)	2,3316(12)	2,3137(6)	**2,3110(7)**	**2,3679(8)**
	2,333(3)				2,3176(7)	2,3513(8)
Zn-O1s						2,043(2)
S-C^1	**1,697(8)**	1,700(4)	1,704(4)	1,714(2)	**1,716(3)**	**1,698(2)**
	1,703(9)				1,707(2)	1,695(2)
O-C^4	**1,259(9)**	1,254(4)	1,249(5)	1,248(3)	**1,244(3)**	**1,285(3)**
	1,261(10)				1,272(3)	1,262(3)
N^1-C^1	**1,303(10)**	1,308(4)	1,302(5)	1,309(3)	**1,305(3)**	**1,306(3)**
	1,323(11)				1,309(3)	1,307(3)
N^2-C^1	**1,364(9)**	1,366(5)	1,367(4)	1,367(3)	**1,358(3)**	**1,368(3)**
	1,333(12)				1,368(3)	1,366(3)
N^2-N^3	**1,389(8)**	1,395(4)	1,396(4)	1,400(2)	**1,389(3)**	**1,386(3)**
	1,381(9)				1,385(2)	1,389(3)
N^2-C^4	**1,416(9)**	1,430(5)	1,429(4)	1,433(3)	**1,446(3)**	**1,414(3)**
	1,427(10)				1,422(3)	1,434(3)
N^3-C^2	**1,343(10)**	1,337(5)	1,338(5)	1,340(3)	**1,345(3)**	**1,328(3)**
	1,315(11)				1,341(3)	1,330(3)
C^2-C^3	**1,383(11)**	1,394(5)	1,386(6)	1,381(3)	**1,387(3)**	**1,397(4)**
	1,358(12)				1,389(3)	1,393(4)
C^3-C^4	**1,394(10)**	1,404(6)	1,404(6)	1,392(3)	**1,394(4)**	**1,370(4)**
	1,378(13)				1,379(3)	1,381(4)

[a]:



[b]: Datos en letra negrita para el ligando 1 y datos en letra normal para el ligando 2

Tabla VII-13.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para los pirazolonatos de Zn(II)

[Zn(HEE)$_2$] (cristales blancos)			
N(3)-Zn-N(6)	125,6(3)	N(3)-Zn-S(1)	86,97(17)
N(3)-Zn-S(2)	122,7(2)	N(6)-Zn-S(1)	118,4(2)
N(6)-Zn-S(2)	87,2(2)	S(2)-Zn-S(1)	119,89(12)
[Zn(HEE)$_2$] (cristales ámbar)[a]			
N(3)-Zn(1)-N(3)^{i}	133,33(19)	N(6)-Zn(2)-N(6)^{ii}	140,63(19)
N(3)-Zn(1)-S(1)	87,47(9)	N(6)-Zn(2)-S(2)	86,63(9)
N(3)-Zn(1)-S(1)^{i}	113,21(10)	N(6)-Zn(2)-S(2)^{ii}	109,39(10)
S(1)-Zn(1)-S(1)^{i}	127,58(7)	S(2) -Zn(2)-S(2)^{ii}	132,14(7)
[Zn(HMAE)$_2$][b]			
N(3)-Zn-N(3)^{i}	127,48(10)	N(3)-Zn-S	86,90(5)
N(3)-Zn-S^{i}	113,01(5)	S-Zn-S^{i}	135,26(4)
[Zn(HB)$_2$]·MeOH			
N(3)-Zn-N(13)	104,36(7)	N(3)-Zn-S(2)	133,38(6)
N(3)-Zn-S(1)	88,13(6)	N(13)-Zn-S(2)	86,72(5)
N(13)-Zn-S(1)	129,79(6)	S(1)-Zn-S(2)	119,32(3)
[Zn(HP)$_2$(MeOH)]			
O(1S)-Zn-N(13)	89,77(9)	N(3)-Zn-S(2)	98,26(6)
O(1S)-Zn-N(3)	90,88(9)	O(1S)-Zn-S(1)	119,31(8)
N(13)-Zn-N(3)	177,78(8)	N(13)-Zn-S(1)	95,33(6)
O(1S)-Zn-S(2)	113,92(8)	N(3)-Zn-S(1)	82,50(6)
N(13)-Zn-S(2)	83,41(6)	S(2)-Zn-S(1)	126,75(3)

a ^{i}-x+1,-y+1/2,z; ^{ii}-x+3/2,y,-z

b ^{i}-x,y,-z+1/2

En [Zn(HMAE)$_2$], la unidad asimétrica está formada por media molécula, generándose el segundo ligando por simetría, mientras que en [Zn(HB)$_2$]·MeOH y [Zn(HP)$_2$(MeOH)], la unidad asimétrica está constituida por la molécula de complejo, e incluye, además, una molécula de metanol, que en el primer caso no establece enlaces con el metal, y en el segundo ocupa una posición de coordinación, aumentando el número de coordinación a cinco.

En las cinco estructuras está presente el ligando pirazolona, demostrando la evolución, en todos los casos del ligando tiosemicarbazona mediante un proceso de ciclación (ver Introducción). En todos los complejos el ligando pirazolona monodesprotonado coordina de forma análoga a la observada en otros complejos de Zn(II) y Cd(II)[1-3], actuando como bidentado quelato a través de los átomos de S y

N(3). La desprotonación del grupo N(2)H y la coordinación al metal provoca, en todos los compuestos aquí descritos, la evolución del enlace C(1)S hacia la forma tiol (ver distancias para ligandos libres en Capítulo III y en la ref. 1); mientras que, en general, los enlaces N(1)-C(1) y N(2)-C(1) se acortan y N(2)-N(3) y N(2)-C(4) se alargan o apenas se modifican.

En los complejos $[Zn(HEE)_2]$ (blanco), $[Zn(HEE)_2]$ (ámbar), $[Zn(HMAE)_2]$ y $[Zn(HB)_2]\cdot MeOH$, el catión Zn(II) presenta un número de coordinación cuatro y una geometría tetraédrica bastante distorsionada, ocurriendo la mayor distorsión en el ángulo N(3)-Zn-N(6) para $[Zn(HEE)_2]$ (blanco), en los ángulos N(3)-Zn-N(3)^{i} y N(6)-Zn-N(6)^{ii} para $[Zn(HEE)_2]$ (ámbar), en el ángulo S-Zn-S^{i} para $[Zn(HMAE)_2]$ y en el ángulo N(3)-Zn-S(2) para $[Zn(HB)_2]\cdot MeOH$.

En el complejo $[Zn(HP)_2(MeOH)]$, la incorporación del disolvente a la esfera de coordinación del metal eleva a cinco el número de coordinación y la geometría pasa a ser bipiramidal trigonal distorsionada (τ= 0,85)[4], con las mayores distorsiones en los ángulos O(1S)-Zn- S(2) y S(2)-Zn-S(1) y con los átomos de nitrógeno N(3) y N(13) en posiciones apicales. La interacción del metal con la molécula de disolvente y el consecuente aumento en el número de coordinación permiten que los enlaces metal-pirazolona se relajen, fundamentalmente los enlaces Zn-S, que son ligeramente más largos que los encontrados en las estructuras con número de coordinación cuatro, y análogos (o ligeramente más cortos) a los encontrados en los pirazolonatos de Zn(II) que incorporan una molécula de agua en la esfera de coordinación[2]. La distancia Zn-O(1S) en $[Zn(HP)_2(MeOH)]$ es similar a la distancia Zn-O(agua) encontrada en los complejos mencionados[2].

En todos estos compuestos se detectan interacciones débiles por enlaces de hidrógeno (ver Tabla VII-14) que dan lugar a entramados más o menos complejos que crecen en una ($[Zn(HMAE)_2]$), dos ($[Zn(HEE)_2]$ ámbar y $[Zn(HB)_2]\cdot MeOH$) o tres dimensiones ($[Zn(HEE)_2]$ blanco y $[Zn(HP)_2(MeOH)]$).

En $[Zn(HMAE)_2]$, la sustitución de uno de los hidrógenos del grupo $N(1)H_2$ disminuye, respecto a los no sustituidos, la posibilidad de enlaces de hidrógeno, dando únicamente lugar a dos enlaces de este tipo, uno intramolecular N(1)-H···O,

que está presente también en las otras cuatro estructuras, y otro intermolecular N(1)-H···O^{i} que une las moléculas en cadenas (Fig. VII-6).

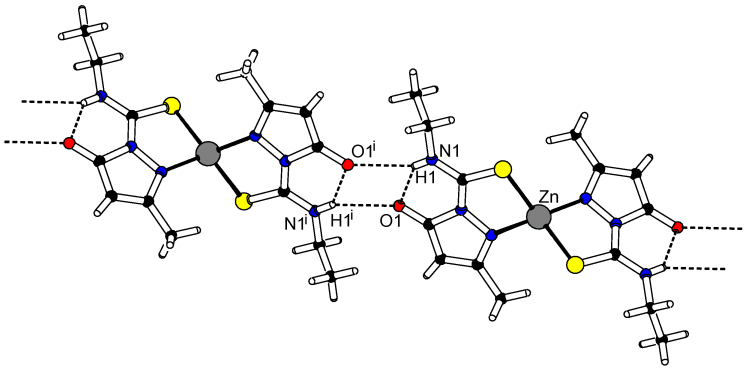


Figura VII-6.- *Cadena formada por enlaces de hidrógeno en [Zn(HMAE)$_2$]*

En [Zn(HEE)$_2$] (ámbar), en el que la unidad asimétrica está constituida por dos medias moléculas (1 y 2), se detectan, además de enlaces intramoleculares análogos a los comentados en la estructura anterior, enlaces de hidrógeno intermoleculares que conectan moléculas 1 con moléculas 2 (ver Figura VII-7) para dar lugar a una red en capas que se expanden a lo largo del plano *ac*. Cada una de estas capas puede considerarse como constituida por un apilamiento de tubos (o canales) que crecen en la dirección del eje *a* y que se apilan en la dirección *c*. Capas adyacentes se encuentran parcialmente intercaladas (aunque no entrelazadas) (ver Figura VII-8).

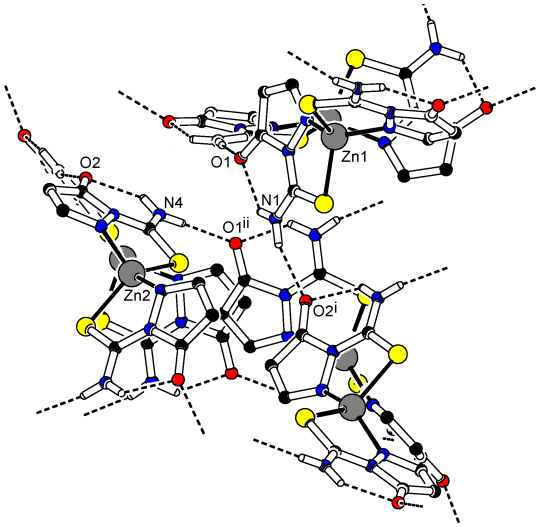


Figura VII-7.- *Enlaces de hidrógeno en [Zn(HEE)$_2$] (ámbar)*

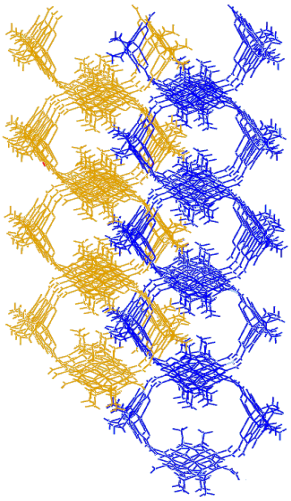


Figura VII-8.- *Disposición en capas en [Zn(HEE)$_2$] (ámbar)*

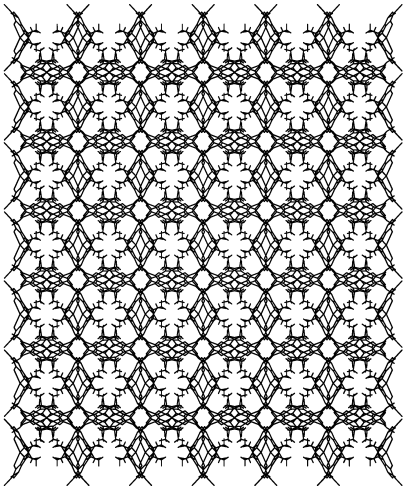


Figura VII-9.- *Vista paralela al eje a del empaquetamiento en la red cristalina en [Zn(HEE)$_2$] (ámbar)*

Los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares presentes en [Zn(HB)$_2$]·MeOH se representan en la Figura VII-10 (ver Tabla VII-14).

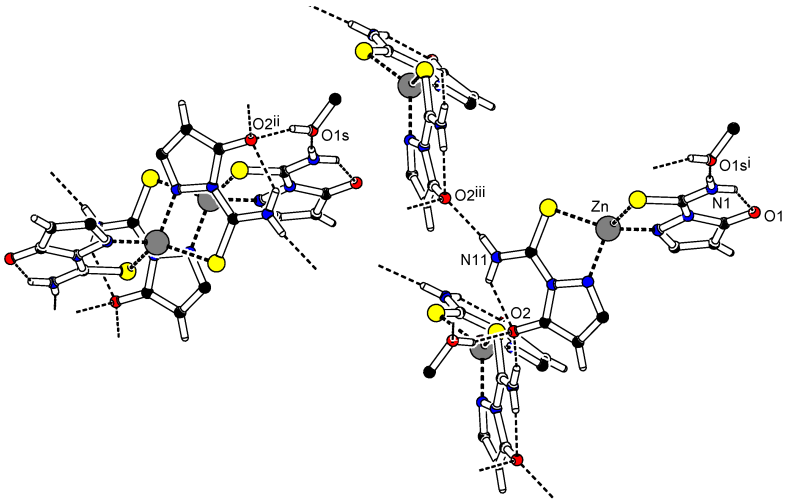


Figura VII-10.- *Enlaces de hidrógeno en [Zn(HB)$_2$]·MeOH*

En este caso, un enlace de hidrógeno entre moléculas de complejo [N(11)-H(11B)···O(2)^{iii}] da lugar a cadenas que se extienden paralelas al eje *c*. Cada una de estas cadenas interacciona con dos cadenas vecinas mediante puentes MeOH originando, como en el caso anterior, una red en capas (ver Figura VII-11).

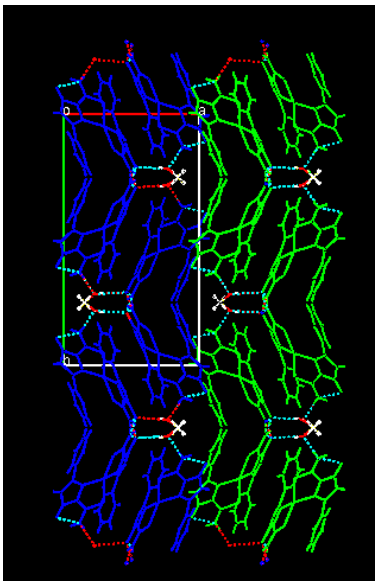


Figura VII-11.- *Red en capas en [Zn(HB)$_2$]·MeOH (vista paralela a c)*

Los enlaces de hidrógeno en [Zn(HEE)$_2$] (blanco) y [Zn(HP)$_2$(MeOH)] (ver Figuras VII-12 a VII-15 y Tabla VII-14) originan, como ya se comentó, redes tridimensionales.

En [Zn(HEE)$_2$] (blanco), un enlace de hidrógeno intermolecular N(1)-H(1B)···O(1)^{i} da lugar a la formación de cadenas que crecen paralelas al eje *a* (ver Figura VII-12). La interacción N(4)-H(4B)···O(1)^{ii} establecida entre cadenas adyacentes da lugar a una red 3-D (ver Figura VII-13).

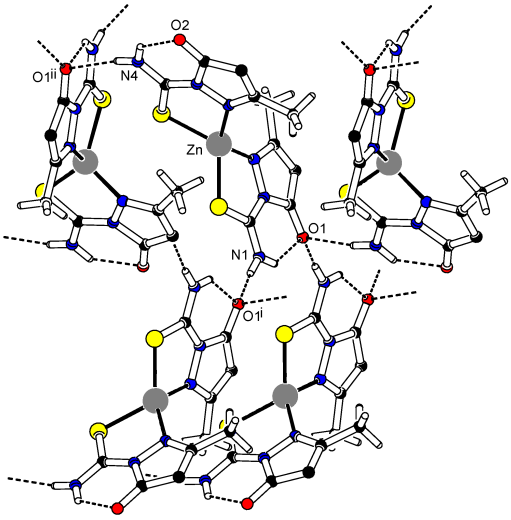


Figura VII-12.- *Enlaces de hidrógeno en [Zn(HEE)$_2$] (cristales blancos)*

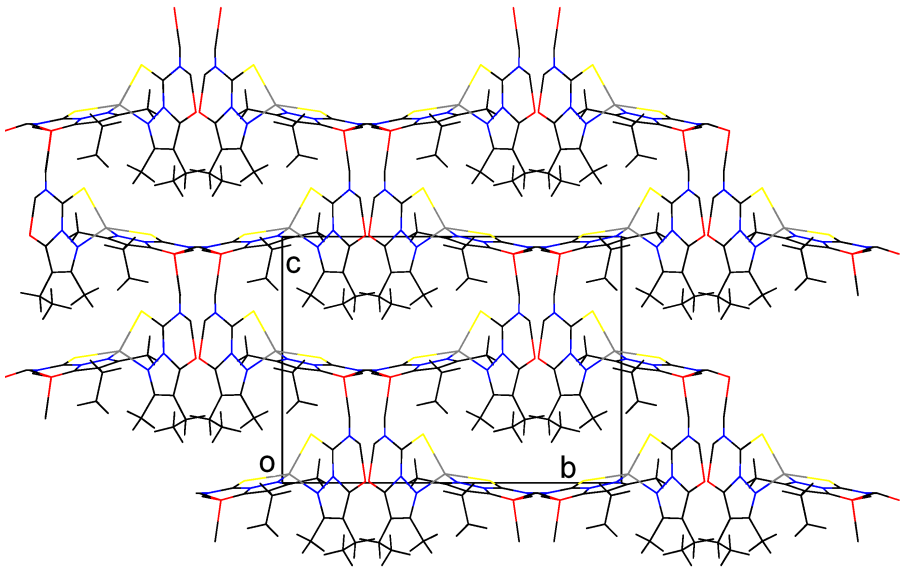


***Figura VII-13**.- Red tridimensional en [Zn(HEE)$_2$] (blanco). Vista paralela al eje a*

En [Zn(HP)$_2$(MeOH)], el enlace O(1S)-H(1S)···O(1)^{iii} asocia las moléculas en dímeros. Estos dímeros, mediante el enlace N(11)-H(11B)···O(1)^{ii}, se asocian en cadenas paralelas al eje *a* (ver Figura VII-14), las cuales a su vez interaccionan entre sí (mediante el enlace N(1)-H(1B)···O(2)^{i}) dando lugar a la red tridimensional que se muestra en la Figura VII-15.

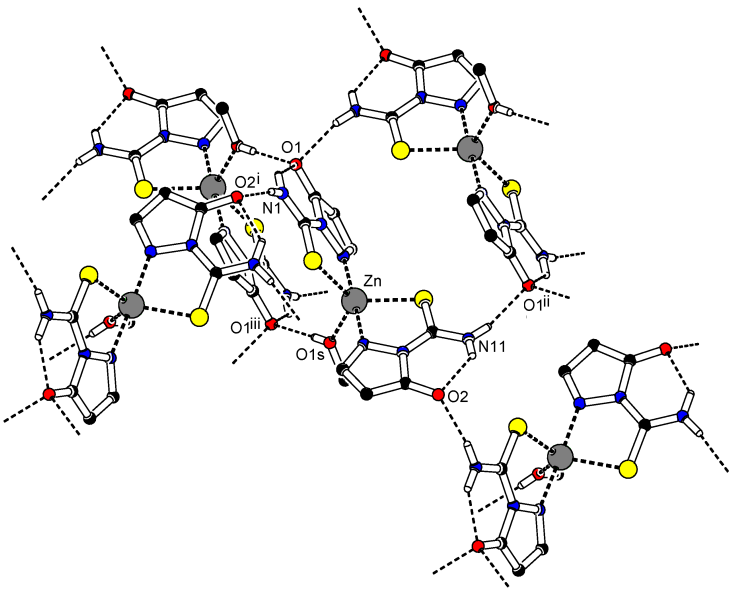


***Figura VII-14.**- Enlaces de hidrógeno en [Zn(HP)$_2$(MeOH)]*

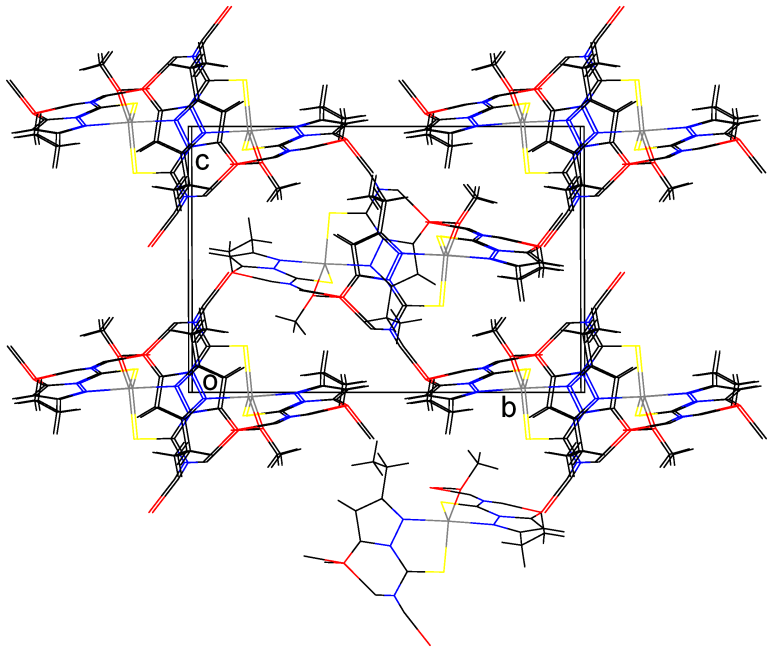


Figura VII-15.- *Red tridimensional en [Zn(HP)$_2$(MeOH)]. Vista paralela al eje a*

Tabla VII-14.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en pirazolonatos de Zn(II).

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
[Zn(HEE)$_2$] (cristales blancos)[a]				
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	1,98	2,658(8)	134,6
N(1)-H(1B)···O(1)^{i}	0,86	1,89	2,741(8)	168,2
N(4)-H(4A)···O(2)	0,86	1,95	2,630(11)	134,7
N(4)-H(4B)···O(1)^{ii}	0,86	2,08	2,927(11)	170,2
[Zn(HEE)$_2$] (cristales ámbar)[b]				
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	2,01	2,678(4)	134,1
N(1)-H(1B)···O(2)^{i}	0,86	2,09	2,916(4)	161,1
N(4)-H(4A)···O(2)	0,86	2,01	2,683(4)	133,8
N(4)-H(4B)···O(1)^{ii}	0,86	1,94	2,792(4)	170,0
[Zn(HMAE)$_2$][c]				
N(1)-H(1)···O	0,80(3)	1,97(3)	2,645(3)	142(3)
N(1)-H(1)···O^{i}	0,80(3)	2,50(3)	3,016(2)	123(2)
[Zn(HB)$_2$]·MeOH[d]				
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	1,9575	2,6412	135,58
N(1)-H(1B)···O(1S)^{i}	0,86	1,9361	2,7922	173,44
O(1S)-H(1S)···O(2)^{ii}	0,82	1,9731	2,7680	163,13
N(11)-H(11A)···O(2)	0,86	2,0109	2,6825	134,22
N(11)-H(11B)···O(2)^{iii}	0,86	1,9281	2,7711	166,28

Tabla VII-14.- (continuación)

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
		[Zn(HP)$_2$(MeOH)][e]		
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	1,99	2,670(3)	135,2
N(1)-H(1B)···O(2)^{i}	0,86	1,96	2,803(3)	165,2
N(11)-H(11A)···O(2)	0,86	2,01	2,682(3)	134,5
N(11)-H(11B)···O(1)^{ii}	0,86	2,14	2,982(3)	167,1
O(1S)-H(1S)···O(1)^{iii}	0,68(3)	1,90(3)	2,582(3)	176(4)

a ^{i}x+1/2,-y-1/2,z; ^{ii}-x,-y,z+1/2;
b ^{i} x-1/2,-y,z; ^{ii}x,-y,-z+1/2;
c ^{i}-x+1/2,-y+1/2,-z+1;
d ^{i}x, 1+y, z: ^{ii}1-x, 1-y, 1-z; ^{iii}x, 1,5-y, -0,5+z;
e ^{i}x+1/2,-y+3/2,z-1/2; ^{ii}-x,-y+2,-z; ^{iii}-x+1,-y+2,-z

Estructuras cristalinas de [Zn(MeGTSC)$_2$]·MeOH y [Cd(BuGTSC)$_2$]

La estructura molecular de [Zn(MeGTSC)$_2$]·MeOH y [Cd(BuGTSC)$_2$] se muestra en las Figuras VII-16 a VII-17 junto con el esquema de numeración empleado. Los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace se recogen en las Tablas VII-15 a VII-17 y en el Apéndice VII (CD-ROM). Como muestra la Figura VII-17, en el complejo de Cd(II) los grupos butilo presentan un desorden importante, si bien esto no impidió el alcanzar un refinamiento aceptable de la estructura.

En ambos complejos el átomo metálico se coordina a dos ligandos tiosemicarbazona cristalográficamente independientes. Cada ligando tiosemicarbazona se une al metal a través de los átomos de S, N(3) y O, actuando, por tanto como tridentado. El ión metálico tiene un entorno octaédrico muy distorsionado, debido principalmente a la rigidez de este tipo de ligandos que sitúan todos sus átomos dadores en un mismo plano.

La configuración de los ligandos tiosemicarbazona es *E* con respecto al enlace aldimina C(2)-N(3), al igual que en el ligando HBuGTSC libre, pero los enlaces C-S y N-N se sitúan ahora en posición *cis* con respecto a la unión C(1)-N(2) lo que permite la coordinación simultánea a través de N(3) y S. En el complejo de Cd(II), la

desprotonación y coordinación de HBuGTSC provoca modificaciones en las distancias de enlace de la cadena tiosemicarbazona análogas a las observadas para otras tiosemicarbazonas, y que implican, básicamente, el alargamiento de los enlaces C(1)-S y C(1)-N(1), mientras que el enlace C(2)-N(3) se acorta. Probablemente, algo similar le ocurra al ligando HMeGTSC (para el que hasta el momento no se conoce su estructura de rayos X) cuando se forma su complejo de Zn(II).

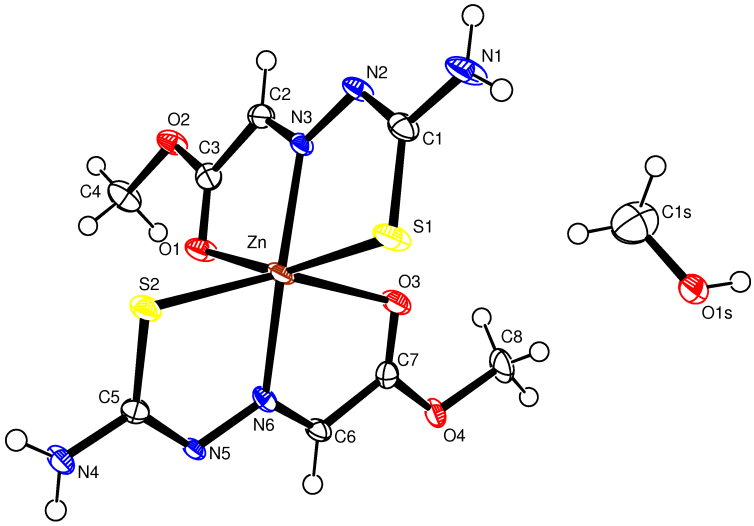


Figura VII-16.- *Estructura molecular de $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$*

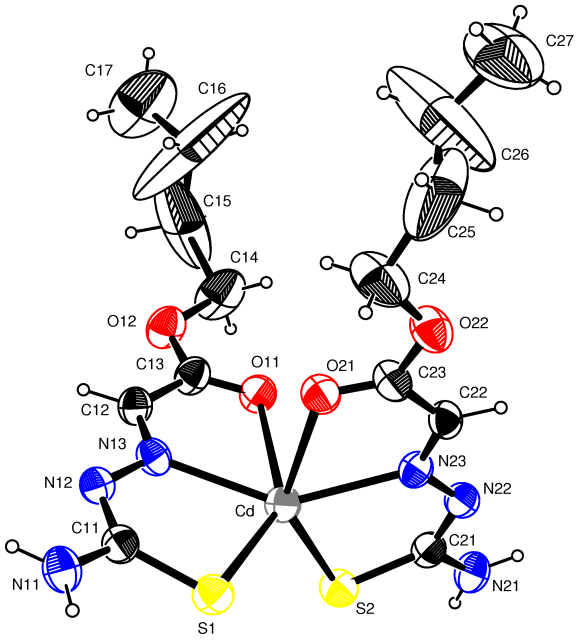


Figura VII-17.- *Estructura molecular de $[Cd(BuGTSC)_2]$*

Tabla VII-15 .- Datos cristalográficos de $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$ y $[Cd(BuGTSC)_2]$

	$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$	**$[Cd(BuGTSC)_2]$**
Fórmula Empírica	$C_9H_{16}N_6O_5S_2Zn$	$C_{336}H_{576}N_{144}O_{96}S_{48}Cd_{24}$
Masa Molecular	417,77	12405,89
T(K)	293(2)	120(2)
λ (Å)	0,71073	0,71073
Sistema Cristalino	Triclínico	Cúbico
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	*Fd*-3 (No. 203)
a (Å)	9,459(3)	39,345(2)
b (Å)	9,476(3)	---
c (Å)	10,688(3)	---
α (º)	73,387(4)	---
β (º)	89,416(4)	90
γ (º)	65,362(4)	---
V ($Å^3$)	827,9(4)	60907(5)
Z	2	4
D(cal) Mg/m^3	1,676	1,353
μ (mm^{-1})	1,768	1,051
F(000)	428	25152
Dimensiones (mm)	0,21 x 0,08 x 0,06	0,16 x 0,11 x 0,08
Intervalo de θ (º)	2,00 - 26,37	2,26 – 20,81
Intervalo h, k, l	-11, 11;-11, 11; 0, 13	-39, 39; -27, 27; -26, 26
No. Reflex. medidas	3302	5050
No. Reflex. únicas	3302	2616
$R_{(int)}$	0,0352	0,0313
R	0,0443	0,0765
R_w	0,0886	0,1890
GOF	1,017	1,123

Tabla VII-16.- Distancias interatómicas (Å) de $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$ y $[Cd(BuGTSC)_2]$.

$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$		**$[Cd(BuGTSC)_2]$**	
Enlace	***Distancia***	***Enlace***	***Distancia***
Zn-N(6)	2,083(3)	Cd-N(13)	2,346(13)
Zn-N(3)	2,092(3)	Cd-N(23)	2,352(13)
Zn-S(1)	2,3463(14)	Cd-S(1)	2,529(5)
Zn-S(2)	2,3631(12)	Cd-S(2)	2,531(5)
Zn-O(1)	2,452(3)	Cd-O(21)	2,587(11)
Zn-O(3)	2,492(3)	Cd-O(11)	2,588(11)
S(1)-C(1)	1,718(5)	S(2)-C(21)	1,733(18)
S(2)-C(5)	1,723(4)	S(1)-C(11)	1,732(18)
O(1)-C(3)	1,216(5)	O(11)-C(13)	1,21(2)
O(2)-C(3)	1,328(5)	O(21)-C(23)	1,200(19)
O(2)-C(4)	1,454(5)	O(12)-C(13)	1,29(2)
O(3)-C(7)	1,213(5)	O(12)-C(14)	1,49(3)
O(4)-C(7)	1,323(5)	O(22)-C(23)	1,28(2)
O(4)-C(8)	1,448(5)	O(22)-C(24)	1,48(3)
N(1)-C(1)	1,337(5)	N(23)-C(22)	1,291(19)
N(2)-C(1)	1,345(6)	N(23)-N(22)	1,341(17)
N(2)-N(3)	1,347(5)	N(13)-C(12)	1,283(19)
N(3)-C(2)	1,281(5)	N(13)-N(12)	1,346(17)
N(4)-C(5)	1,337(5)	N(12)-C(11)	1,35(2)
N(5)-C(5)	1,342(5)	N(22)-C(21)	1,35(2)
N(5)-N(6)	1,359(4)	C(11)-N(11)	1,33(2)
N(6)-C(6)	1,277(5)	C(21)-N(21)	1,335(19)
O(1S)-C(1S)	1,412(6)		

Tabla VII-17.- Ángulos de enlace (º) seleccionados para $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$ y $[Cd(BuGTSC)_2]$.

$[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$		**$[Cd(BuGTSC)_2]$**	
	Ángulos		**Ángulos**
N(6)-Zn-N(3)	142,90(14)	N(13)-Cd-N(23)	145,5(4)
N(6)-Zn-S(1)	122,07(10)	N(13)-Cd-S(1)	76,1(4)
N(3)-Zn-S(1)	82,92(10)	N(23)-Cd-S(1)	126,1(3)
N(6)-Zn-S(2)	82,43(10)	N(13)-Cd-S(2)	126,1(3)
N(3)-Zn-S(2)	118,17(10)	N(23)-Cd-S(2)	76,1(4)
S(1)-Zn-S(2)	107,68(5)	S(1)-Cd-S(2)	107,82(15)
N(6)-Zn-O(1)	77,55(12)	N(13)-Cd-O(21)	88,3(4)
N(3)-Zn-O(1)	72,51(12)	N(23)-Cd-O(21)	66,2(4)
S(1)-Zn-O(1)	154,72(8)	S(1)-Cd-O(21)	93,8(3)
S(2)-Zn-O(1)	89,54(8)	S(2)-Cd-O(21)	142,3(3)
N(6)-Zn-O(3)	71,98(12)	N(13)-Cd-O(11)	66,2(4)
N(3)-Zn-O(3)	82,89(11)	N(23)-Cd-O(11)	88,4(4)
S(1)-Zn-O(3)	88,41(8)	S(1)-Cd-O(11)	142,3(3)
S(2)-Zn-O(3)	154,30(7)	S(2)-Cd-O(11)	93,7(3)
O(1)-Zn-O(3)	82,84(11)	O(21)-Cd-O(11)	86,7(4)

En ambos complejos, los dos ligandos tiosemicarbazona coordinan de forma análoga al átomo metálico, con distancias M-O, M-N y M-S que son muy similares dentro de cada estructura. Estas distancias superan, en todos los casos, a la suma de los radios covalentes de los átomos (1,91 Å, 1,95 Å y 2,29 Å en el caso de Zn y 2,07 Å, 2,11 Å y 2,45 Å en el caso de Cd, respectivamente)[5], aunque se aproximan a esta suma en el caso de M-N y M-S, lo que indica la existencia de enlaces relativamente fuertes con ambos átomos. Sin embargo, las distancias M-O se corresponden con un enlace más débil, aunque apreciablemente más corto que la suma de radios de van der Waals (Zn+O = 2,9 Å, Cd+O = 3,4 Å)[6].

Las interacciones por enlace de hidrógeno presentes en la red de ambos complejos se recogen en la Tablas VII-18 y VII-19 y Figuras VII-18 a VII-21. En $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$, una interacción $N(1)\text{-}H(1A)\cdots N(2)^{i}$ asocia las moléculas de complejo en dímeros, que a su vez se asocian mediante enlaces $N(4)\text{-}H(4B)\cdots S(2)^{iii}$ para formar una cadena (Figura VII-18).

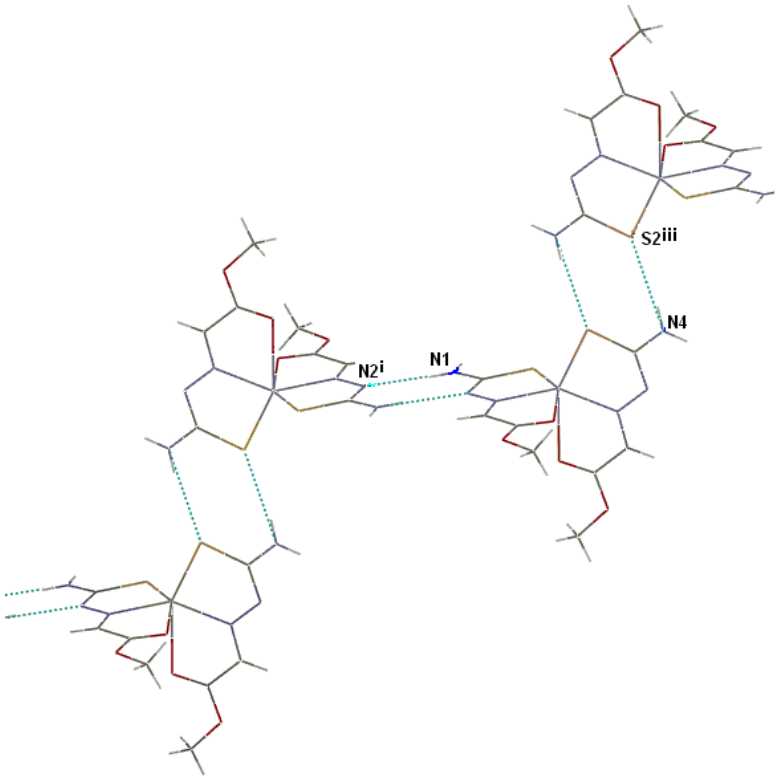


Figura VII-18.- *Cadena polimérica en $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$*

Tabla VII-18.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) de $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···N(2)^{i}	0,86	2,15	3,009(5)	177,4
N(4)-H(4A)···O(1S)^{ii}	0,86	2,02	2,877(5)	172,0
N(4)-H(4B)···S(2)^{iii}	0,86	2,60	3,459(4)	172,3
O(1S)-H(1S) ··N(5)^{iv}	0,82	2,10	2,846(5)	152,0

^{i}-x,-y+1,-z; ^{ii}-x+1,-y+1,-z+1; ^{iii}-x+1,-y+2,-z; ^{iv}x, -1+y, z

Las moléculas de MeOH forman puentes entre cadenas contiguas dando lugar a la formación de capas (Figura VII-19).

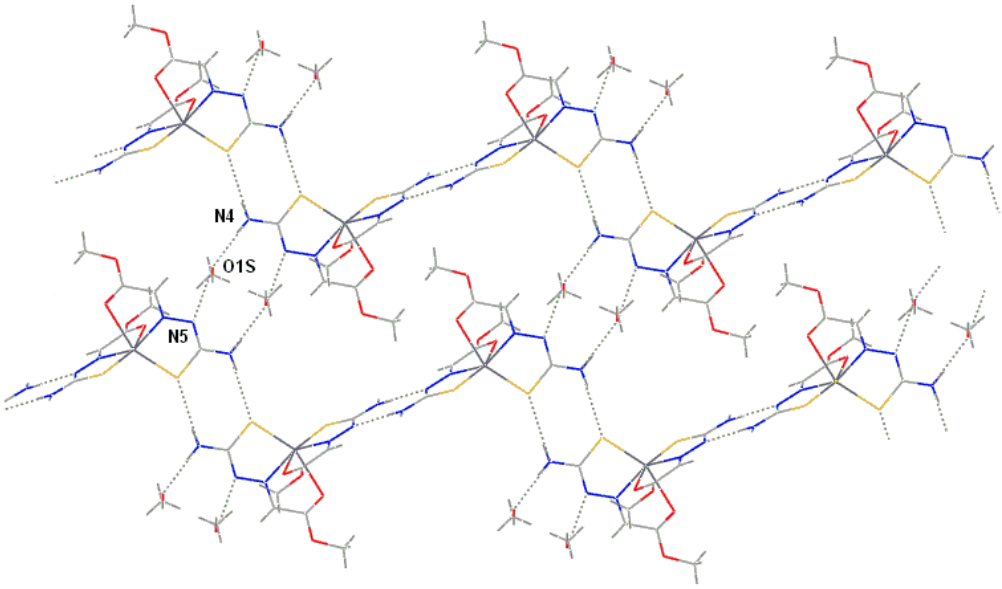


Figura VII-19.- *Puentes MeOH entre cadenas en $[Zn(MeGTSC)_2]\cdot MeOH$.*

En $[Cd(BuGTSC)_2]$, enlaces de hidrógeno entre los grupos $N(1)H_2$ y el nitrógeno N(2) dan lugar a cadenas idénticas que se extienden paralelas a los tres ejes (Figuras VII-20 y VII-21).

Tabla VII-19.- Enlaces de hidrógeno (Å, º) en $[Cd(BuGTSC)_2]$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11A)···N(12)^{i}	0,88	2,160	3,020(2)	167,50
N(11)-H(11B)···O11^{ii}	0,88	2,030	2,849(2)	154,36
N(21)-H(21A)···N(22)^{iii}	0,88	2,150	3,010(2)	167,90
N(21)-H(21B)···O(21)^{iv}	0,88	2,035	2,854(2)	154,39

^{i} -x+1/4,y,-z+1/4; ^{ii} -x,-y+1,-z+1; ^{iii} -x-1/4,-y+7/4,z; ^{iv} x+3/4,-y+1,z-1/4

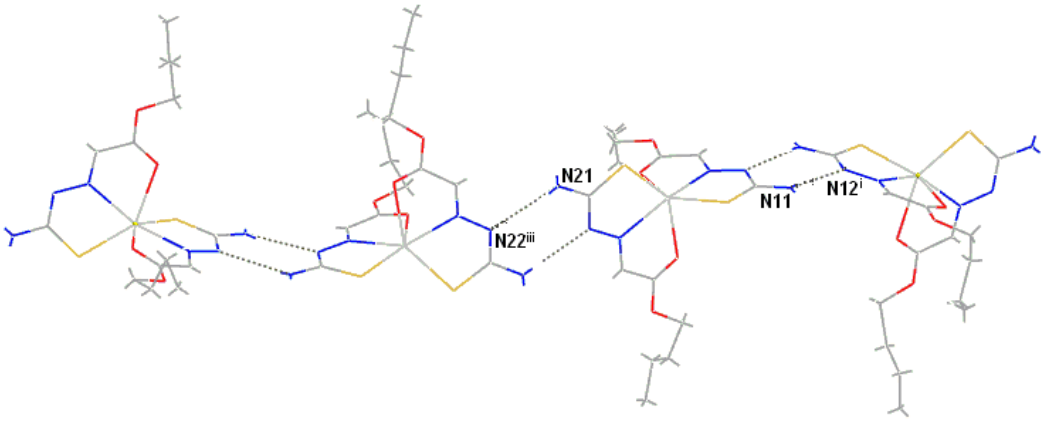


Figura VII-20.- *Cadena formada por enlaces de hidrógeno $N(1)H_2\cdots N(2)$ en $[Cd(BuGTSC)_2]$*

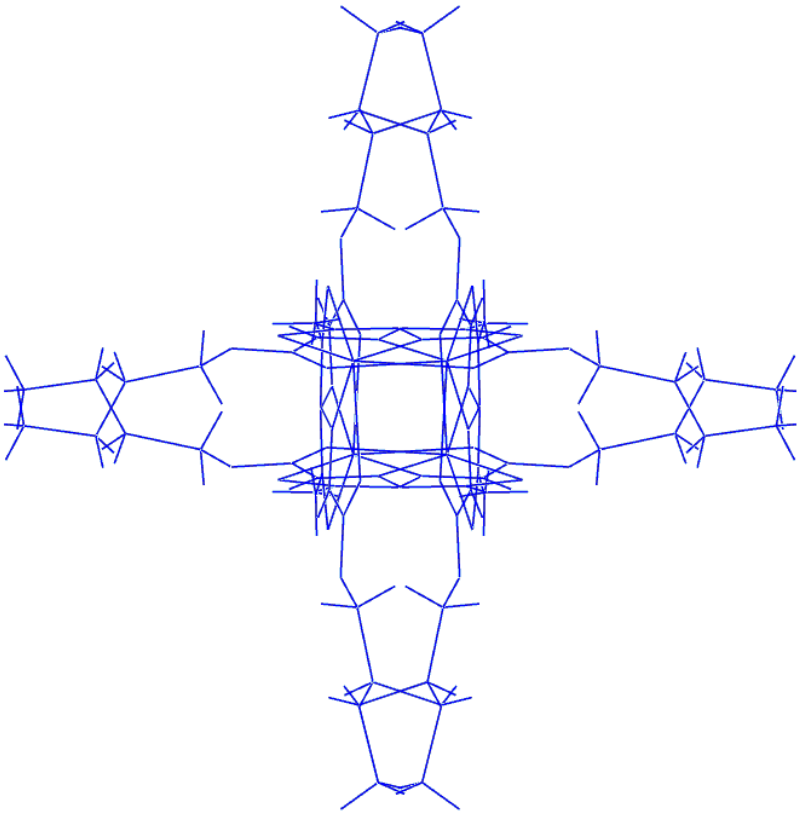


Figura VII-21.- *Cadena (vista paralela al eje sobre el que se extiende) en $[Cd(BuGTSC)_2]$*

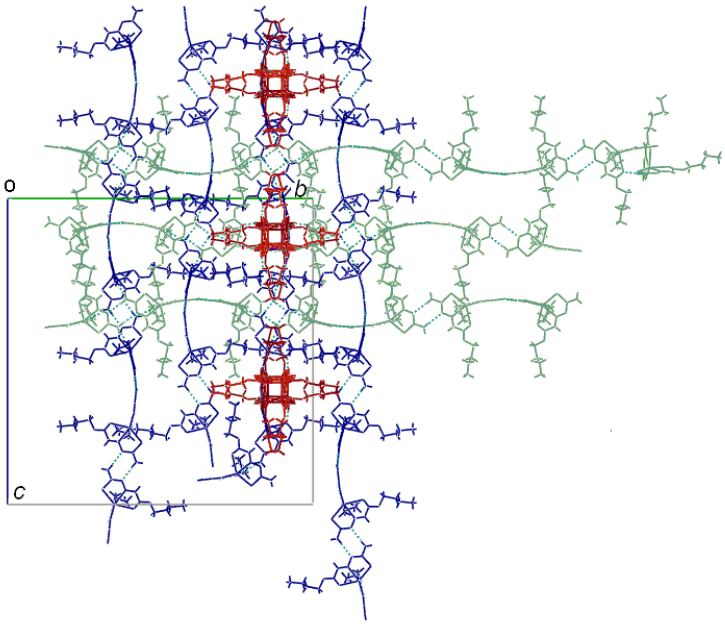


Figura VII-22.- *Cadenas paralelas a los ejes a (rojo), b (verde) y c (azul)*

Estas cadenas, que se entrecruzan, interaccionan entre ellas mediante enlaces de hidrógeno que implican a los grupos NH_2 y átomos de oxígeno y dan lugar a una red tridimensional infinita e idéntica en las direcciones *a*, *b*, *c* (Figuras VII-22 y VII-23).

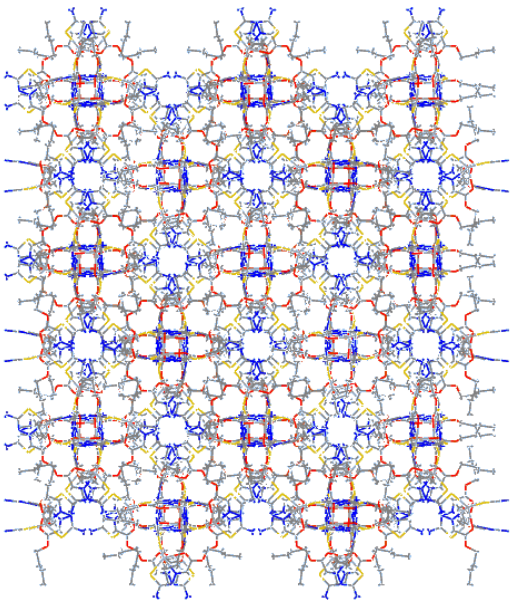


Figura VII-23.- *Red tridimensional formada por [Cd(BuGTSC)$_2$]*

VII.2.4.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

En la Tablas VII-20 y VII-21 se recogen las bandas más significativas de los espectros IR de los complejos obtenidos por reacción de Zn(II) y Cd(II) con tiosemicarbazonas. Los espectros se recogen en el Apéndice VII (CD-ROM).

Tabla VII-20.- Bandas IR (cm^{-1}) más significativas en tiosemicarbazonatos y pirazolonatos de Zn(II).

	ν(N-H)	**ν(C=O)/ ν(C-O)**	**ν(C=N)/ ν(C-N)**	**ν(C=S)**	**ν(anillo)**
[Zn(HEE)$_2$]	3428 *m* 3106 *m*	1616 *m*	1403 *mf*	1008 *m*	1534 *f*
[Zn(EE)]	3364 *d* 3307 *m*	1610 *mf*	1400 *m*	1015 *m* 853 *m*	1526 *f*
[Zn(HMAE)$_2$]	3417 *d,a* 3145 *d* 3112 *d*	1652 *f*	1407 *m*	1025 *f* 892 *d*	1582 *f*
[Zn(MAE)]	3434 *d,a* 3138 *d*	1600 *mf*	1423 *h,m*	1024 *f* 888 *d*	1510 *h,f*
[Zn(OAcTSC)$_2$][a]	3428 *f* 3322 *f* 3207 *m*	1662 *m*	1612 *f*	1043 *d*	
[Zn(MeGTSC)$_2$].MeOH	3452 *f* 3385 *f* 3311 *f*	1695 *m* / 1164 *mf*	1569 *m*	1011 *d* 883 *d*	
[Zn(EtGTSC)$_2$].EtOH	3424 *m* 3315 *m*	1677 *m* / 1174*mf*	1610 *m*	1025 *m* 875 *d*	

[a] ν(NH-Ph): 1483 *mf*

Tabla VII-21.- Bandas IR (cm^{-1}) más significativas en tiosemicarbazonatos y pirazolonatos de Cd(II).

	ν(N-H)	**ν(C=O) / ν(C-O)**	**ν(C=N) / ν(C-N)**	**ν(C=S)**	**ν(anillo)**
[Cd(HEE)$_2$]·MeOH·H$_2$0	3457 *m* 3203 *m,a*	1620 *f*	1393 *f*	1005 *m*	1578 *f*
[Cd(HMAE)$_2$]·H$_2$O	3478 *f* 3346 *m* 3188 *m* 3132 *m*	1613 *f*	1401 *m*	1023 *f*	1568 *f*

Tabla VII-21.-(continuación)

	ν(N-H)	**ν(C=O) / ν(C-O)**	**ν(C=N) / ν(C-N)**	**ν(C=S)**	**ν(anillo)**
[Cd(MeGTSC)$_2$].MeOH	3481 *m* 3432 *m* 3283 *m* 3118 *m*	1685 *f* / 1168 *f*	1562 *f*	875 *m*	
[Cd(EtGTSC)$_2$]·0,5H$_2$O	3410 *d* 3334 *d* 3291 *m*	1675 *f* / 1174 *f*	1559 *f*	1025 *m* 873 *m*	
[Cd(OAc)(BuGTSC)][a]	3408 *m* 3350 *m* 3222 *m* 3163 *f*	1662 *m* / 1166 *f*	1558 *m*	873 *d*	
[Cd(BuGTSC)$_2$]	3407 *f* 3300 *m* 3139 *m*	1666 *m* / 1164 *f*	1557 *m*	873 *d*	

[a] **ν(COO)** (acetato): 1716*m*, 1355*m*

En el espectro IR de [Zn(HOAcTSC)$_2$], el único tiosemicarbazonato derivado de una β-cetoamida que pudo ser aislado, las bandas ν(C=N) y ν(C=S) sufren modificaciones respecto de sus posiciones en el espectro del ligando libre, similares a las observadas en el complejo [Zn(ISTSC)$_2$]·DMSO, complejo previamente estudiado por difracción de rayos X[2]. Esto permite postular para el ligando en [Zn(HOAcTSC)$_2$] una coordinación análoga a la descrita en aquel caso, en el que el ligando actúa como bidentado a través de los átomos de S y N(3), dando lugar a una coordinación tetraédrica para el átomo metálico.

Los complejos del tipo [M(RGTSC)$_2$] (M = Zn, Cd; HRGTSC = ligando tiosemicarbazona derivado de un α-cetoéster, R= Me, Et o Bu) originan espectros IR cuyas bandas más significativas aparecen en posiciones análogas. Cuando la posición de estas bandas se compara con su posición en los correspondientes ligandos libres se observa que, en todos los casos, la bandas correspondiente a ν(C=O) y ν(C=N) se desplazan a números de onda menores con la complejación, mientras que las bandas

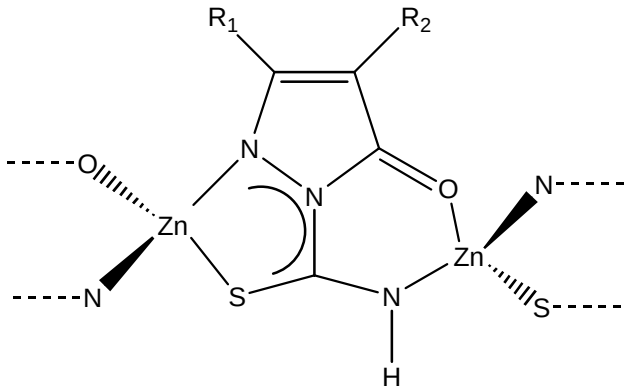
asociadas a ν(C=S) disminuyen su intensidad o incluso desaparecen. Puesto que para los complejos [Zn(MeGTSC)$_2$] y [Cd(BuGTSC)$_2$] se pudo confirmar, mediante difracción de rayos X, la participación de los átomos de S, N(3) y O, la similitud de los espectros IR en todos los complejos de este tipo parece sugerir una coordinación análoga en todos estos compuestos, con los dos ligandos tiosemicarbazona tridentados a través de los átomos antes mencionados formando un entorno octaédrico distorsionado para el metal.

El espectro del complejo [Cd(OAc)(BuGTSC)] muestra bandas para el ligando tiosemicarbazona en posiciones muy similares a las encontradas en [Cd(BuGTSC)$_2$], lo que sugiere un comportamiento de HBuGTSC análogo al encontrado en este caso, siendo la única diferencia significativa la presencia de dos bandas a 1716 y 1355 cm^{-1} que se asignan al grupo acetato.

Por lo que se refiere a los complejos del tipo [M(HL)$_2$] (M= Zn, Cd, HL = ligando pirazolona monodesprotonado), sus espectros difieren notablemente, como era de esperar, de los obtenidos para los ligandos tiosemicarbazona de los que derivan y muestran también diferencias significativas cuando se comparan con los espectros obtenidos para los ligandos pirazolona libres. Así, la desprotonación y complejación de estos ligandos pirazolona a través de los átomos de N(3) y S a Zn(II) y Cd(II) (ver Apartado VII-2.3) provoca modificaciones en las bandas atribuidas a ν(C=S) (fundamentalmente la que aparece a números de onda menores que se debilita o desaparece), ν(C-N) (que se desplaza a números de onda mayores coherentemente con un reforzamiento de este enlace) y, a veces, ν(C=O) (que en algún caso se mantiene en la posición del ligando libre aunque generalmente se desplaza a números de onda menores debido probablemente a su implicación en enlaces de hidrógeno, ya que el grupo C=O no parece participar en la coordinación; ver Apartado VII-2.3).

Los espectros de los complejos [Zn(L)] (L= ligando pirazolona doblemente desprotonado) son similares a los de los complejos [Zn(HL)$_2$], excepto en la región correspondiente a las absorciones ν(N-H), que es ahora más simple, y en la posición de la banda ν(C=O) que se desplaza a números de onda menores, fundamentalmente en [Zn(MAE)]. Estos cambios son coherentes con la desprotonación del grupo

$N(1)H_2$ (único grupo susceptible de sufrir desprotonación) y la participación del grupo C=O en la coordinación al metal, tal y como fue previamente propuesto para otros pirazolonatos de Zn(II)[1] de igual estequiometría y propiedades similares. Probablemente la estructura propuesta en aquel caso (Esquema VII-1) puede hacerse extensiva también a estos dos compuestos.



Esquema VII-1

VII.2.5.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{113}Cd

Los espectros RMN de ^{1}H y ^{13}C de los compuestos preparados de Zn(II) y Cd(II), así como los espectros de ^{113}Cd de los complejos de Cd(II) se recogen en el Apéndice VII (CD-ROM) y su asignación en las Tablas VII-22 a VII-24.

En los espectros RMN de ^{1}H y ^{13}C de $[Zn(OAcTSC)_2]$ se observan señales para todos los grupos R presentes en el ligando tiosemicarbazonato $OAcTSC^-$ lo que excluye su evolución a la forma pirazolona. La desprotonación y coordinación provoca, respecto del espectro de ^{1}H del ligando, la desaparición de la señal correspondiente a N(2)H y la confluencia de los protones del grupo $N(1)H_2$ en una única señal ancha y más apantallada; los principales cambios en el espectro RMN de ^{13}C afectan a C(1) y C(3), que se apantallan, y C(2) y C(5) que se desapantallan. Los cambios de C(1) y C(2) son los sufridos habitualmente por este tipo de ligandos cuando se coordinan a un centro metálico a través de los átomos de S y N(3)[2].

Tabla VII-22.- Espectros de RMN de ^{1}H de tiosemicarbazonatos y pirazolonatos de Zn(II) y Cd(II) (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$N_{(1)}H_2$	**$C_{(3)}H_2/C_{(2)}H$**	**R_1**	**R_2**
[Zn(HEE)$_2$]·nMeOH[a]	11,45 *s* (1) 10,23 *s* (1)		2,04 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	2,09 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,97 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]
[Zn(HMAE)$_2$][b]	12,59 *s* (1)	4,84 *s* (1)	2,09 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	
[Zn(OAcTSC)$_2$][c]	7,49 *s* (2)	3,76 *s* (2)	2,05 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
[Zn(MeGTSC)$_2$][d]	8,13 *sa* (1) 8,04 *sa* (1)	7,61 *s* (1)	3,72 *s* (3) 3,68 *s* (3) [$C_{(4)}H_3$]	
[Zn(EtGTSC)$_2$]·EtOH[e]	8,16 *sa* (2) 8,06 *sa* (2)	7,61 *s* (1)	4,18 *c* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,18 *t* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
	$N_{(1)}H_2$	**$C_{(3)}H/C_{(2)}H$**	**R_1**	**R_2**
[Cd(HEE)$_2$][f]	11,89 *s* (1) 9,66 *s* (1)		1,98 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	2,06 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,93 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]
[Cd(HMAE)$_2$][g]	12,59 *s* (1)	4,84 *s* (1)	2,09 *s* (3) [$C_{(7)}H_3$]	
[Cd(MeGTSC)$_2$][h]	8,09 *sa* (2)	7,57 *s* (1) $^{3}J(^{1}H\text{-}^{113}Cd)$,30Hz	3,73 *s* (3) 3,66 *s* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
[Cd(EtGTSC)$_2$]	8,12 *sa* (1) 8,03 *sa* (1)	7,55 *t* (1) $^{3}J(^{1}H\text{-}^{113}Cd)$,30Hz	4,20 *m* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,19 *t* (3) [$C_{(5)}H_3$]	
[Cd(OAc)(BuGTSC)][i]	8,10 *s* (2)	7,55 *s* (1) $^{3}J(^{1}H\text{-}^{113}Cd)$,31Hz	4,16 *t* (2) [$C_{(4)}H_2$] 1,58 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,30 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,85 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]	
[Cd(BuGTSC)$_2$]	8,11 *s* (1) 8,05 *s* (1)	7,55 *s* (1) $^{3}J(^{1}H\text{-}^{113}Cd)$,30Hz	4,16 *t* (2) ([$C_{(4)}H_2$] 1.56 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$] 1,30 *m* (2) [$C_{(6)}H_2$] 0,87 *t* (3) [$C_{(7)}H_3$]	

*Para la numeración ver Esquemas en Capítulo III (pág. 156, 177 y 178)

[a] **CH_3OH**: 3,15 *d* (3) [CH_3], 4,07 *m* (1) [OH]
[b] **R**: 3,62 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$]; 1,18 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]
[c] **R_3**: 7,46 – 6,67 *m* (4) [H-Ph]; 2,11 *s* (3) [$C_{(12)}H_3$]; **$N_{(2/4)}H$**: 9,38 *s* (1)
[d] **CH_3OH:** 3,16 *d* (3)[CH_3], 4,07 *m* (1) [OH]
[e] **CH_3CH_2OH:** 1,05 *t* (3) [CH_3]; 3,44 *m* (2) [CH_2]; 4,36 *t* (1) [OH]
[f] **CH_3OH:** 3,16 *d* (3) [CH_3]; 4,03 *c* (1) [OH]
[g] **R**: 3,62 *m* (2) [$C_{(5)}H_2$]; 1,18 *t* (3) [$C_{(6)}H_3$]
[h] **CH_3OH:** 3,16 *d* (3) [CH_3]; 4,07 *c* (1) [OH]
[i] **CH_3COO^-**: 2,07 s (3)

Tabla VII-23.- Espectros de RMN de ^{13}C de tiosemicarbazonatos y pirazolonatos de Zn(II) y Cd(II) (DMSO-d_6, δ ppm).*

	$C_{(1)}$	$C_{(2)}$	$C_{(3)}$	$C_{(4)}$	R_1	R_2
[Zn(HEE)$_2$][a]	173,7	155,2	99,3	164,0	14,4 [$C_{(5)}$]	12,7 [$C_{(6)}$] 12,3 14,9 [$C_{(7)}$]
[Zn(EE)][b]	172,5	157,5 155.5	101,8	163,5	13,9; 12,6; 11,6; 10,0	
[Zn(HMAE)$_2$][c]	172,9	155,7	86,8	165,4	14,3 [$C_{(7)}$]	
[Zn(MAE)][b,d]	174,6	154,1	85,8	164.3	15,0	
[Zn(OAcTSC)$_2$][e]	171,9	158,4	42,4	166,2	23,4 [$C_{(5)}$]	
Zn(MeGTSC)$_2$][f]	184,7	128,0	165,5	52,5		
[Zn(EtGTSC)$_2$] EtOH[g]	185,2	127,9	165,7		61,7 [$C_{(4)}$] 13,9 [$C_{(5)}$]	
[Cd(HEE)$_2$]	175,7	154,9	97,9	164,4	14,7 $C_{(5)}H_3$]	15,1 [$C_{(7)}H_3$] 12,8 [$C_{(6)}H_2$]
[Cd(HMAE)$_2$][h]	175,1	155,4	85,9	166,3	14,4 [$C_{(7)}$]	
[Cd(MeGTSC)$_2$]	184,8	127,3	167,3		79,1 [$C_{(4)}$]	
[Cd(EtGTSC)$_2$]	185,0	127,3	167,0		61,9 [$C_{(4)}$] 13,9 [$C_{(5)}$]	
[Cd(BuGTSC)$_2$]	184,2	127,1	167,2		65,4 [$C_{(4)}$ 30,0 [$C_{(5)}$] 18,3 [$C_{(6)}$] 13,4 [$C_{(7)}$]	

* Para la numeración ver Esquemas en Capítulo III (pág. 156, 177 y 178)

[a] **CH_3OH**: 48,6
[b] Espectros obtenidos en estado sólido
[c] **R**: Señal solapada con el DMSO [$C_{(5)}$]; 13,7 [$C_{(6)}$]
[d] **R**: 40,9 [$C_{(5)}$]; 13,1 [$C_{(6)}$]
[e] Duplicidad de señales, se incluyen sólo las correspondientes al isómero mayoritario
R_3: 136,3-123,9 [C(Ph)]; 23,6, 23,4 [$C_{(12)}$]
[f] **CH_3OH**: 48,5
[g] **CH_3CH_2OH:** 18,58 [CH_3]; 56,0 [CH_2]
[h] [$C_{(5)}$] Señal solapada con el DMSO; 13,7 [$C_{(6)}$]

Por lo que respecta a los complejos del tipo $[M(HL)_2]$ (HL= ligando pirazolona monodesprotonado), en los espectros de ^{1}H y ^{13}C se observan modificaciones, respecto de los espectros de los ligandos tiosemicarbazona, coherentes con la evolución (por ciclación) de los ligandos a la forma pirazolona. Estos cambios incluyen: a) la desaparición de las señales, en ambos tipos de espectros, correspondientes a los grupos R_3; b) la desaparición, en los espectros RMN de ^{1}H, del protón situado sobre C(3), y c) un apantallamiento considerable (aprox. 50 ppm), en el espectro RMN de ^{13}C, de la señal de C(3).

Por otra parte, en los espectros RMN de ^{1}H de estos complejos $[M(HL)_2]$ desaparecen las señales correspondientes a los grupos N(3)H presentes en los ligandos H_2EE y H_2MAE, y las señales correspondientes a $N(1)H_2$ / N(1)H se desapantallan respecto de sus posiciones en el ligando libre. En los espectros RMN de ^{13}C, C(1) se apantalla ligeramente en los complejos de Zn(II) y no modifica prácticamente su posición en los complejos de Cd(II); C(2) se desapantalla en todos los casos, mientras que C(3) se apantalla. La similitud en los espectros de los complejos de ambos cationes metálicos permite postular que, al menos en disolución, los pirazolonatos de Cd(II) adoptan una coordinación similar a la de los de Zn(II), para los que en estado sólido se confirmó, por difracción de rayos X, la presencia de ligandos bidentados a través de los átomos de S y N(3).

Los espectros RMN de ^{113}Cd de $[Cd(HEE)_2]$ y $[Cd(HMAE)_2]$ (Tabla VII-24) muestran una única señal a 288 y 268 ppm, respectivamente, un desplazamiento químico prácticamente idéntico o muy próximo al obtenido previamente para compuestos análogos[1,3]. Como en aquellos casos, el desplazamiento químico es mayor del esperado para un entorno $[N_2S_2]$[7], lo que puede ser debido a un incremento en el número de coordinación provocado por la incorporación de moléculas del disolvente.

La baja solubilidad de los complejos de Zn(II) con ligandos pirazolona bidesprotonados [Zn(EE)] y [Zn(MAE)], impidió obtener sus espectros de RMN en disolución, por lo que se registraron sus espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido. La presencia en estos espectros de señales para todos los carbonos presentes en H_2EE

y H_2MAE, confirma la permanencia del anillo pirazolona en estos complejos tal y como sugieren los datos de análisis elemental y la espectroscopia IR. Por otra parte, estas señales se encuentran en posiciones análogas a las obtenidas para los complejos [$M(HL)_2$] en disolución, lo que es coherente con la estructura propuesta anteriormente para estos compuestos en la discusión de IR.

Tabla VII-24.- Espectros de RMN de ^{113}Cd (DMSO-d_6, δ en ppm)

	δ(^{113}Cd)
[Cd(HEE)$_2$]	288,4
[Cd(HMAE)$_2$]	268,3
[Cd(MeGTSC)$_2$]	398,0 283,4
[Cd(EtGTSC)$_2$]	398,2 283,3
[Cd(BuGTSC)$_2$]	398,2 282,1

Los espectros RMN de los complejos de Zn(II) y Cd(II) con ligandos tiosemicarbazona derivados de α-cetoésteres, [$M(RGTSC)_2$] (R= Me, Et, Bu) muestran, para sus grupos comunes ($N(1)H_2$ y C(2)H en los espectros RMN de ^{1}H; C(1), C(2) y C(3) en los espectros RMN de ^{13}C) señales en, prácticamente, las mismas posiciones sugiriendo un comportamiento análogo para todos ellos en disolución de DMSO. Así, en todos los espectros de ^{1}H, como consecuencia de la desprotonación y coordinación al metal desaparece la señal correspondiente al protón N(2)H y las señales correspondientes al grupo $N(1)H_2$ aproximan sus posiciones llegando en algún caso a confluir. La coordinación al metal apenas modifica la posición de C(2)H que se desapantalla sólo muy ligeramente; pero la presencia de dos señales satélite [$^3J(^1H\text{-}^{113}Cd)$ aprox. 30 Hz] flanqueando la señal de este protón sugiere que la interacción Cd-N(3), detectada en estado sólido para los complejos estudiados por difracción de rayos X, probablemente se mantiene en disolución.

En los espectros RMN de ^{13}C las señales correspondientes a C(1) y C(3) se desapantallan respecto de su posición en el ligando libre, mientras que C(2) se apantalla en todos los casos. Estas modificaciones apuntan, junto con lo ya comentado previamente, a que las interacciones M-S, M-N y N-O detectadas en estado sólido se mantiene, al menos parcialmente en disolución, en todos los complejos estudiados.

Los espectros de ^{113}Cd de los complejos [Cd(RGTSC)$_2$] (R = Me, Et, Bu) (Tabla VII-24) muestran dos señales, en posiciones prácticamente idénticas en los tres casos, una en aproximadamente 398 ppm , y otra, de menor intensidad en torno a de 283 ppm, lo que es coherente con la presencia de al menos dos especies en la disolución en las que el átomo metálico tiene números de coordinación diferentes que probablemente oscilen entre 4 y 6[8,9].

La baja solubilidad de [Cd(OAc)(BuGTSC)] impidió registrar su espectro RMN de ^{13}C pero su espectro de RMN de ^{1}H, análogo al de los complejos antes comentados en lo que a las señales del ligando tiosemicarbazona se refiere, sugiere un comportamiento similar para el ligando BuGTSC$^-$.

VII.3.- ESTUDIO PRELIMINAR DE LA ACTIVIDAD ANTIINFLAMATORIA

El descubrimiento de la antipirina por Knorr en 1883 llevó a una amplia busqueda de otras pirazolonas teniendo las mismas propiedades analgésicas y antipiréticas pero más efectivas. Estas investigaciones dieron lugar al descrubrimiento de la aminopirina, análogo 4-dimetilamino de la antipirina, la fenilbutazona y muchas otras pirazolonas que se han utilizado como antiinflamatorios no esteroideos (AINEs). El mecanismo de acción de estos antiinflamatorios se basa en la inhibición de la ciclooxigenasa (COX), enzima encargado de la biosíntesis de prostaglandinas y autacoides, sustancias que participan en procesos de inflamación y febriles.

Teniendo en cuenta las propiedades farmacológicas de las pirazolonas y el papel biológico del Zn por su carácter esencial, se decidió ensayar dos de las pirazolonas utilizadas en este trabajo, H_2EE y H_2MAE, así como sus compuestos de Zn(II), $[Zn(HEE)_2]$ y $[Zn(HMAE)_2]$, para explorar las propiedades antiinflamatorias de los mismos.

VII.3.1.-ENSAYO DEL EDEMA PLANTAR INDUCIDO POR CARRAGENINA.

El edema inducido por la carragenina no es producido por un único mediador, sino que es el resultado de una inflamación no específica, donde se producen diversos procesos: la liberación de varios factores como histamina (HIS) y serotonina (5-HT) preformados en los mastocitos[10], factores lipídicos, prostaglandinas (PGs) y productos de la lipoxigenasa, generados por síntesis en el lugar de la inflamación, por mastocitos y células endoteliales[11], así como la migración hacia el lugar de la inflamación de leucocitos polimorfonucleares y las acciones de cininas como la bradicina[12].

Este modelo de inflamación aguda, es sumamente sensitivo a fármacos antiinflamatorios no esteroídicos (AINEs), observando que mientras que su efecto inhibitorio es usualmente débil en la primera fase, caracterizada por la participación de la histamina y la serotonina, actúan en fase posterior de la inflamación inducida por carragenina (agente irritante), en la cual participan, principalmente, las prostaglandinas.

Este ensayo es también altamente sensible a esteroides locales y sistémicos, lo que no sólo se atribuye a la inhibición de la síntesis de PGs, sino al hecho de que los glucocorticoides inducen la liberación de lipocortina, con la consiguiente inhibición de la fosfolipasa A_2 (PLA_2), lo que conlleva a la inhibición de las rutas 12 y 15-LO (lipooxigenasa), así como la producción del factor activador de plaquetas (PAF).

VII.3.2.- REALIZACIÓN DEL ENSAYO

Este ensayo consiste en inducir en animales de experimentación (ratas Sprague-Dawley) una reacción inflamatoria local en una de sus patas posteriores, empleando para ello una estimulación química con un agente irritante, la lambda-carragenina (solución al 1% en cloruro sódico 0,9%), y siguiendo el método propuesto por Winte y colaboradores[13] en el que se realiza una medida de la diferencia de volumen de la pata posterior derecha antes y después de inducir la inflamación en presencia y en ausencia del antiinflamatorio.

Se realizaron dos tipos de ensayos: control y problema. En el primero, los animales empleados recibieron una mezcla de polietilenglicol/agua (2:3) además de la carragenina y en el segundo los animales recibieron los compuestos a estudiar, H_2EE, $[Zn(HEE)_2]$, H_2MAE y $[Zn(HMAE)_2]$ disueltos en la mezcla control.

La solución de lambda-carragenina al 1% se inyectó vía subcutánea en la aponeurosis plantar de la pata posterior derecha de cada rata a razón de 0,05 ml/animal.

La administración de los productos a estudiar se realizó por vía intraperitoneal (10 mg/kg) 30 minutos antes de provocar el proceso inflamatorio con la administración de la carragenina. La medida del efecto sobre este proceso edematoso se efectuó cuatro horas después de esta administración, ya que ensayos previos destinados a observar el comportamiento de los animales frente al edema, mostraron que a este tiempo se alcanzaron valores adecuados de inflamación[14]. Las medidas de los vólumenes de las patas se realizaron con un pletismómetro de agua (Ugo-Basile 7140).

Los resultados obtenidos se expresan, para cada animal, en función del porcentaje de inflamación a las 4 horas de la administración de la carragenina en presencia y ausencia del extracto a ensayar:

$$\textbf{\% Inflamación} = \frac{V_f - V_i}{V_i} \times 100$$

donde $\mathbf{V_f}$ es el volumen de la pata de cada rata medido a las 4 horas de la administración de la carragenina y $\mathbf{V_i}$ es el volumen inicial de la pata de la rata medido antes de la inyección del agente antiinflamatorio.

La actividad antiinflamatoria se expresa como el porcentaje de reducción del edema en las ratas tratadas con respecto a los testigos según la siguiente fórmula:

$$\textbf{\% Reducción} = \frac{PI_c - PI_t}{PI_c} \times 100$$

donde $\mathbf{PI_c}$ es el % de inflamación medio alcanzado en los animales control y $\mathbf{PI_t}$ es el % de inflamación medio alcanzado en los animales tratados.

Los datos se expresaron como la media ± e.s.m. (error estándar de la media). Para la realización del contraste estadístico se empleó la "T" de Student, considerándose estadísticamente significativos valores de $p<0,05$.

VII.3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para determinar la actividad antiinflamatoria de los ligandos y los complejos ensayados se recogen en la Tabla VII-25.

Tabla VII-25.- Efecto antiinflamatorio sobre el edema plantar inducido por carragenina para los compuestos ensayados.

	Dosis	**N[a]**	**% Inflamación**	**% Reducción**
Control		12	33±2	
H_2EE	10	8	11±2*	66±6
[Zn(HEE)$_2$]	10	8	39±2	-18±6
H_2MAE	10	8	20±2*	40±7
[Zn(HMAE)$_2$]	10	8	29±3	10±9

[a]N: número de animales

*P = 0,05 (significativo respecto al control)

Los resultados que se recogen en la Tabla VII-25 muestran, que los ligandos H_2EE y H_2MAE presentan un alto efecto antiinflamatorio a la dosis de 10 mg/kg, mientras que los complejos de Zn(II) de ambos ligandos no muestran dicho efecto. La inactividad de estos complejos puede ser debida a que los enlaces de Zn-pirazolona que están presentes en el complejo, persistan en medios biológicos impidiendo así la interacción de la pirazolona con la ciclooxigenasa-2 (COX-2)[15], o que la forma aniónica de los ligandos carece de actividad. Un comportamiento análogo se observó también para otros complejos de Zn(II) con pirazolonas donde el ligando si presentaba un efecto antiinflamatorio[2].

Estos resultados ponen en evidencia la necesidad de ampliar este estudio incluyendo otras pirazolonas así como muestras animales más amplias en los experimentos más prometedores.

BIBLIOGRAFÍA

1 J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez Castellón, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Dalton.Trans.*, 2019 (2004)

2 J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuán y J. Sordo, *Inorg. Chem.*, **41(6)**, 1550 (2002)

3 J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán y J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 83 (2000)

4 A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn y G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1349 (1984)

5 John Emsley, *The Elements*, Oxford University Press (1998)

6 J.E. Huheey y E.A. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ª Ed., Harper Collins Collage Publishers, Nueva York, (1993)

7 R.A. Santos, E.S. Gruff, S.A. Koch y G.S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9257 (1990)

[8] J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García Tasende, I. Martínez Santamarta, J. Sordo, E.E. Castellano y J. Zukerman-Schpector, *J. Chem. Res. (S)*, 234 (1992)

[9] R.A. Santos, E.S. Gruff, S.A. Koch y G.S. Harbinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9257 (1990)

[10] K. Tsurumi, K. Kyuki, M. Niwa, S. Kokuba y H. Fujimura, *Arzeneimittelforschung.*, **36**, 1796 (1986)

[11] K. Tsurumi, K. Kyuki, M. Niwa, S. Kokuba y H. Fujimura, *Arzeneimittelforschung.*, **36**, 1801 (1986)

[12] M.L. Ferrándiz y M.J. Alcaraz, *Agents Actions*, **32**, 283 (1991)

[13] C.A. Winter, E.A. Risley y G.W. Nuss, *Proc. Soc. Ext. Biol. Med.*, **111**, 544 (1962)

[14] E. Cano, *Estudio de la actividad farmacológica de diversos ácidos arilalcanoicos como potenciales agentes antiinflamatorios*. Tesis Doctoral, Santiago de Compostela (1985)

[15] E. Pennini, *Science*, **280**, 1191 (1998)

VIII Conclusiones

1.- Se sintetizaron diversas tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres, β-cetoamidas y α-cetoésteres, así como dos tiosemicarbazidas α-aciladas. Estos *ligandos primarios* fueron caracterizados mediante análisis elemental, medidas espectroscópicas y, nueve de ellos, por difracción de rayos X. Las tiosemicarbazonas disponen su grupo tiocarbonilo *trans* a la unión N-N y todas, excepto HPRTSC y HEBTSC, adoptan una configuración E en torno al doble enlace C(2)=N(3).

2.- En los procesos de preparación de estos ligandos primarios o en el transcurso de su reacción con los sustratos metálicos utilizados, se obtuvieron *ligandos secundarios* del tipo 5-pirazolona (por ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de compuestos β-dicarbonílicos), triazina (por ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de compuestos α-dicarbonílicos), tiosemicarbazona α-dicarbonílica (a partir de tiosemicarbazonas de α-cetoésteres por hidrólisis y transesterificación) y triazol-tiona (por ciclación de la tiosemicarbazida H_2PAPTSC). El estudio por difracción de rayos X de tres pirazolonas puso de manifiesto que son moléculas prácticamente planas que adoptan en estado sólido la forma ceto-tiona.

3.- La reacciones de HMATSC y HANTSC con $SnCl_2$ y $Sn(OAc)_2$ no dieron lugar a la formación de complejos, aislándose, o bien los reactivos de partida, la correspondiente pirazolona libre formada por ciclación, o una mezcla de productos no identificados. Sin embargo, la reacción de estas dos tiosemicarbazonas con $Pb(OAc)_2$ sí generó complejos, lo que motivó el análisis de la interacción de este precursor metálico con todos los *ligandos primarios*. Estas reacciones originaron: *pirazolonatos* con las tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres o con la β-cetoamida tiosemicarbazona HANTSC; *tiosemicarbazonatos* con las tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres o con las tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas HISTSC y HPSTSC; *complejos de triazina* con el ligando α-cetoéster

tiosemicarbazona HBuGTSC y, finalmente, complejos con los ligandos tiosemicarbazida H_2PAPTSC y H_2BAPTSC. Todos estos compuestos fueron caracterizados por análisis elemental y medidas espectroscópicas que permitieron confirmar e identificar, en los casos en los que se produce, la formación de *ligandos secundarios*.

4.- La evolución de las tiosemicarbazonas hasta pirazolonas y triazina se confirmó también por difracción de rayos X en el caso de los complejos $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$, $[Pb(HMAE)_2]$ y $[Pb(Tz)]_n$. En los dos primeros, los nuevos ligandos pirazolonato son N,S-bidentados y el par electrónico solitario del plomo parece jugar un papel estereoquímico que contribuye al posicionamiento asimétrico de las cuatro interacciones fuertes metal-ligando. Adicionalmente, en la posible dirección del par solitario, hay interacciones débiles que incrementan el número de coordinación del plomo hasta 7 (en la molécula 1) y 8 (en las moléculas 2 y 3) en $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$, y hasta 6 en $[Pb(HMAE)_2]$. En el complejo $[Pb(Tz)]_n$, el ligando triazina bidesprotonado pone en juego todos sus átomos dadores actuando como puente entre seis átomos metálicos. Cada uno de estos átomos establece dos interacciones fuertes Pb-S y Pb-N, tres interacciones de fuerza media con átomos de S, N y O, y dos interacciones débiles con átomos de N y O. De nuevo, la presencia plausible sobre el plomo de un par de electrones activo desde el punto de vista estereoquímico, justifica la formación de un entorno de coordinación muy asimétrico.

5.- La reacción de $PbPh_2Cl_2$ con tiosemicarbazonas conduce, en los casos en los que tiene lugar, a la formación de aductos 1:1 o 1:2 (M:L) y su reacción con tiosemicarbazidas origina el complejo 2:1 $[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$ con H_2BAPTSC y un aducto 1:2 con H_2PAPTSC. De los aductos aislados, $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$, $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$, $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$ y $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$. $4H_2O$ se estudiaron por difracción de rayos X. El primero es un dímero centrosimétrico con

puentes cloro en el que cada átomo metálico, con un entorno octaédrico, se coordina a un ligando tiosemicarbazona a través del átomo de S, a dos ligandos cloro puente y uno terminal, y a los dos carbonos de los dos grupos fenilo. Los tres aductos 1:2 son monómeros con un entorno de coordinación $[C_2Cl_2S_2]$ octaédrico todo-*trans*.

6.- Los productos de la reacción de $PbPh_2(OAc)_2$ con tiosemicarbazonas derivadas de compuestos β-dicarbonílicos dependen fundamentalmente del tipo de ligando utilizado. En el caso de las tiosemicarbazonas procedentes de β–cetoésteres, se forman pirazolonatos, mientras que con las tiosemicarbazonas derivadas de β–cetoamidas se obtienen tiosemicarbazonatos. Además, en el caso de HEMTSC y HXOTSC, ligandos derivados de β–cetoésteres, se obtienen adicionalmente los pirazolonatos de Pb(II), poniendo de manifiesto que, en estas reacciones, junto con la ciclación del *ligando primario*, tiene lugar también la protodesmetalación y reducción parcial del fragmento $Pb(IV)Ph_2$.

7.- De los complejos preparados, dos de los pirazolonatos {$[PbPh_2Cl(HB)]$ y $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$} y tres de los tiosemicarbazonatos {$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$, $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot 2H_2O$ y $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$} se estudiaron por difracción de rayos X. En los tres últimos, el difenilplomo(IV) se encuentra unido a un ligando tiosemicarbazona monodesprotonado y S,N(2),O(1)-coordinado, así como a los dos átomos de oxígeno de un acetato. En $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$, la pirazolona se enlaza al metal a través de los átomos de S y N(3), y el acetato forma un puente asimétrico entre unidades difenilplomo (IV) originando dímeros. En $[PbPh_2Cl(HB)]$ la pirazolona monodesprotonada actúa como puente entre dos centros metálicos, coordinando a una unidad difenilplomo a través de los átomos de S y N(3), y a la otra mediante su átomo de oxígeno originando cadenas infinitas. Se observa que, en los pirazolonatos que no pudieron ser estructuralmente identificados por difracción de rayos X, la

espectroscopia IR es un buen instrumento para dictaminar si la pirazolona está N(3),S-coordinada, pero no si su grupo C=O participa en el enlace.

8.- La espectroscopia de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{207}Pb sugiere que estos complejos obtenidos de la reacción entre $PbPh_2(OAc)_2$ y las tiosemicarbazonas derivadas de compuestos β-dicarbonílicos evolucionan en disolución de DMSO, produciéndose fenómenos parciales de protodesfenilación y cambios en la coordinación.

9.- La interacción de $PbPh_2(OAc)_2$ con las tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres (HEtGTSC y HBuGTSC) conducen, debido a la facilidad con la que éstas sufren procesos de transesterificación e hidrólisis, a una gran variedad de compuestos que contienen a veces las formas desprotonadas de nuevos *ligandos secundarios* no cíclicos que se forman *in situ*, tales como HMeGTSC y H_2GTSC. En $[PbPh_2(OAc)(RGTSC)]$ (donde R= Me, Et o Bu), según se deduce de un estudio por difracción de rayos X, el átomo de plomo, situado en un entorno bipiramidal pentagonal, se enlaza a los dos carbonos de los grupos fenilo, a los átomos de S, N(3) y O(1) de un ligando tiosemicarbazonato y a los dos átomos de oxígeno de un ligando acetato anisobidentado. En el complejo $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$, el entorno de coordinación del metal es análogo al de los compuestos anteriores, con los dos oxígenos carboxílicos de un ligando $GTSC^{2-}$ vecino ocupando las posiciones del acetato en $[PbPh_2(OAc)(RGTSC)]$. En $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$, la tiosemicarbazona S,N(3),O(1)-tridentada y un ligando cloro terminal originan, junto con los fenilos, una esfera de coordinación bipiramidal pentagonal distorsionada con una posición vacante. En $[PbPh_2(EtGTSC)_2]$, la unidad difenilplomo se enlaza a dos tiosemicarbazonas monodesprotonadas, una S,N(3),O-coordinada y la otra unida tan solo a través de los átomos de S y N(2).

De acuerdo con el análisis de los espectros de masas (ESI) de estos complejos, el catión difenilplomo(IV) muestra una mayor afinidad por los ligandos

tiosemicarbazonato que por los ligandos acetato en coherencia con un carácter de ácido de Lewis más bien "blando".

10.- Cuando $PbPh_2(OAc)_2$ reacciona con la tiosemicarbazida H_2PAPTSC se forma, tanto a temperatura ambiente como a reflujo, el complejo $[PbPh_2(PAPTSC)]$. Adicionalmente, cuando se utilizan las relaciones molares 1:1 y 2:1 (M:L) a reflujo, se aísla en primer lugar un aceite verdoso que, tras ser recristalizado en acetona, da lugar a dos sólidos cristalinos de fórmula $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$ y $[PbPh_2(OAc)(PA)]$, donde HPA es el *ligando secundario* 1,2,4-triazol-5-tiona formado por ciclación de la tiosemicarbazida inicial. En $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$, $PAPTSC^{2-}$ forma un puente entre dos unidades $PbPh_2$(IV) uniéndose a una de ellas a través de los átomos S, N(3) y (más débilmente) O, y a la otra por medio de este último átomo. Estos puentes asimétricos Pb···O-Pb generan cadenas a lo largo del eje b. En el complejo $[PbPh_2(OAc)(PA)]$, el *ligando secundario* PA^- se coordina a dos átomos metálicos dando lugar a la formación de dímeros, mientras que el acetato es anisobidentado.

11.- Los complejos generados por la otra tiosemicarbazida, H_2BAPTSC, al reaccionar con $PbPh_2(OAc)_2$, son diferentes. A temperatura ambiente, se forman compuestos bi- $\{[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]\}$ o trinucleares $\{[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\}$, mientras que a reflujo (relación molar 1:1), tras un proceso de desfenilación y reducción, se origina el complejo de Pb(II) $[Pb(HBAPTSC)_2]$. En el derivado dinuclear, el ligando $BAPTSC^{2-}$ se une a uno de los átomos de plomo a través de sus dos átomos de O y del átomo de nitrógeno N(2), y al otro por medio de los átomos de S y N(3). En el complejo trinuclear, uno de los ligandos se coordina de manera similar a la descrita, mientras que el otro está O,N,N,S-coordinado, para lo cual modifica su configuración con respecto al ligando libre. Finalmente, en $[Pb(HBAPTSC)_2]$, los dos ligandos están O,O,N-coordinados, lo que está de acuerdo con el carácter más "duro" del catión Pb(II). La estereoquímica

hemidirigida de este complejo sugiere la presencia sobre el Pb(II) de un par electrónico estereoquímicamente activo.

12.- Las reacciones de $Pd(OAc)_2$ y K_2PdCl_4 con tiosemicarbazonas tan sólo originaron productos identificables con los derivados β-dicarbonílicos cuando se llevaron a cabo en relación molar 1:2 (M:L). Dependiendo del ligando y de las condiciones de temperatura, se forman tiosemicarbazonatos y/o pirazolonatos. Con K_2PtCl_4 sólo pudieron aislarse e identificarse complejos pirazolonato.

13.- En los complejos $[Pd(HA)_2]$, $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH\cdot 0{,}75DMSO$, $[Pd(HP)_2]$, $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$ y $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$, la difracción de rayos X indica que los ligandos pirazolonato son N,S- bidentados y que el átomo metálico se encuentra en un entorno de coordinación plano-cuadrado, más o menos distorsionado.

El estudio comparativo de los espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido y en disolución sugiere que los pirazolonatos de Pd(II) retienen en DMSO-d_6 la coordinación del estado sólido. El valor del parámetro $\delta(^{195}Pt)$ apoya una conclusión semejante para los pirazolonatos de Pt(II).

14.- La actividad antitumoral de $[Pd(HEE)_2]$, $[Pd(HB)_2]$, $[Pd(HMAE)_2]$ y $[Pt(HEE)_2]$ se ensayó *in vitro* con las líneas celulares HeLa-229, A2780 y A2780cis, la última resistente a cisplatino. Los resultados de los ensayos con $[Pd(HEE)_2]$ indican que el complejo produce una inhibición del crecimiento de las células HeLa-229 y A2780cis claramente superior a cisplatino, mientras que el potencia inhibitoria de $[Pd(HB)_2]$ frente a A2780cis es unas veinte veces superior a la del derivado platinado.

15.- Las tiosemicarbazidas al interaccionar con $Pd(OAc)_2$ y K_2PdCl_4 en relación 1:2 (M:L) originan un complejo 1:2 en el caso de $H_2PAPTSC$ y complejos 1:1 (con el

acetato) y 1:2 [con el tetracloropaladato(II)] en el caso de H_2BAPTSC. En [Pd(HBAPTSC)$_2$] la esfera de coordinación del metal adopta la esperada geometría plano-cuadrada distorsionada con el ligado N,S-bidentado.

16.- Como había sido observado en un estudio anterior, Zn(OAc)$_2$ y Cd(OAc)$_2$ son capaces de inducir, bajo condiciones suaves, la ciclación de ligandos tiosemicarbazona derivados de β-cetoésteres para formar pirazolonas, con independencia de los sustituyentes presentes en el ligando de partida. Este proceso parece estar mucho menos favorecido en el caso de las tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas. En los pirazolonatos de Zn(II) estudiados por difracción de rayos X con estequiometría 1:2 (M:L), la pirazolona monodesprotonada N,S-bidentada origina un entorno tetraédrico más o menos distorsionado alrededor del metal, excepto en un caso, en el que la acidez residual del centro metálico permite la coordinación adicional de una molécula de MeOH, dando lugar a una esfera de coordinación bipiramidal trigonal distorsionada.

17.- El análisis preliminar de la capacidad antiinflamatoria de las pirazolonas H_2EE y H_2MAE y sus complejos 1:2 (M:L) de Zn(II), empleando el ensayo del edema plantar en ratas inducido por la carragenina, puso de manifiesto que el elevado efecto antiinflamatorio mostrado por los ligandos desaparece cuando estos se encuentran enlazados al centro metálico. Ello sugiere que las interacciones Zn-pirazolona persisten en medios biológicos impidiendo la interacción de la pirazolona con el enzima responsable de inducir el proceso inflamatorio, o que la forma pirazolonato, presente en los complejos, carece de actividad.

18.- Las reacciones de acetato de zinc(II) con algunas tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres, cuando se llevan a cabo a reflujo, origina pirazolonatos con estequiometría 1:1 (M:L) lo que indica la doble desprotonación del anillo pirazolona.

Se trata de productos muy insolubles probablemente polímeros. El análisis de sus espectros IR sugiere que el segundo protón procede del grupo amino, por lo que posiblemente el dianión forma puentes entre dos iones Zn(II), formando dos anillos quelato de cinco y seis miembros, respectivamente.

19.- Los citados acetatos de zinc(II) y cadmio(II) reaccionan también con las tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres, originando complejos 1:2 (M:L) en los que, a veces, el ligando resulta de nuevo modificado por procesos de transesterificación en los que participa el disolvente. En estos complejos homolépticos, en los que los dos aniones tiosemicarbazonato están N,O,S-coordinados, el metal tiene una esfera de coordinación octaédrica distorsionada. En el complejo heteroléptico [Cd(OAc)(BuGTSC)], el anión $BuGTSC^-$ probablemente adopte un modo de coordinación similar al que exhibe en los complejos homolépticos, de acuerdo con el análisis comparativo de los espectros IR de ambos tipos de compuestos.

20.- Todos estos hechos experimentales ponen de manifiesto que la interacción entre los *ligandos primarios* y los reactivos metálicos seleccionados originan una rica química, que da lugar, tras una o varias etapas de reacción secuenciales o simultáneas, a: i) la simple formación de un aducto; ii) la desprotonación y coordinación del ligando primario aniónico; iii) la transesterificación e hidrólisis del compuesto primario, seguida de la desprotonación y coordinación del *ligando secundario* formado y iv) la ciclación para dar anillos del tipo 5-pirazolona, triazina o triazol-tiona, que también se desprotonan y coordinan.

El grado de evolución de los ligandos primarios depende, en gran medida, de su naturaleza y del compuesto metálico utilizado, aunque también viene condicionado por otros factores como el disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción.

Despúes del largo camino recorrido para llegar a la culminación de este trabajo, es cuando se hace recuento y se reflexiona sobre lo que ha supuesto todo esto en la vida de una persona. Ineludiblemente agradecer a todas las personas, amigos, familiares y compañeros, dentro y fuera de la universidad, que han estado presentes en mi vida durante todos estos años, sin ellos el punto y final de este trabajo hubiese sido muy distinto. Y como no me gustaría olvidarme de nadie mi agradecimiento va dirigido a todos en general. Gracias.

Sin embargo, si tengo que mencionar y agradecer a los directores de este trabajo, Prof. J. Sergio Casas y Prof. Soledad García, por la confianza y la dedicación que han depositado en mí. Gracias por vuestra paciencia, vuestro interés y vuestro trato. Sin duda sin vuestras ideas, sugerencias y correcciones, este trabajo no hubiese llegado a buen puerto.

A todos los que trabajan en el RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela, en el servicio de la unidad de masas del Campus de Lugo y en el Instituto de Física de San Carlos de la Universidad de San Carlos, San Paulo Brasil, por hacerme más llevadero mi trabajo. Gracias.

A Cholo, con quien tengo la suerte de compartir muchas cosas. Gracias por hacer que todo parezca más fácil.

Y por último, pero no por ello menos importante a mis padres, que me han dado su apoyo durante toda mi vida y en los avatares de mi vida universitaria, muchas veces sin entender en que consistía mi trabajo, pero no restándole importancia, siempre había una sonrisa y un sigue adelante. Gracias por haber sido capaces de aguantarme todos estos años (y lo que os queda).

“La vida no merece que uno se preocupe tanto”

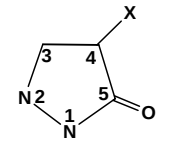
Marie Curie

APÉNDICE I.- INTRODUCCIÓN: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA 5-PIRAZOLONAS

INDEX

Pag.

I.2.1.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (I):

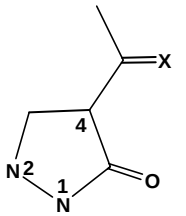


X =H, R (no donor)

I.2.1.1.-Mono-Pyrazolones……..……..…….……..... 6

I.2.1.2.- Bis-Pyrazolones……..…..……...…… 60

I.2.2.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (II):



X= O, S

I.2.2.1.- X=O

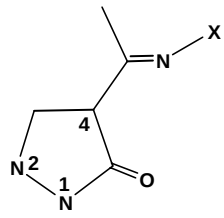
I.2.2.1.1.- Mono-Pyrazolones……..……...……. 67

I.2.2.1.2.- Bis-Pyrazolones……...……. 296

I.2.2.1.3.- Tris-Pyrazolones……....……...……. 331

I.2.2.2.- X=S……..……..…….. 334

I.2.3.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (III) :



X= R, OR, SR, NR, NH-C(O)-R, NH-C(S)-R

I.2.3.1.- X = R, OR, SR, NR

I.2.3.1.1.- Mono-Pyrazolones……..……...……...…….. 339

I.2.3.1.2.- Bis-Pyrazolones……..……...……...…….. 379

I.2.3.1.3.- Tetra-Pyrazolones……...……...……...…….. 411

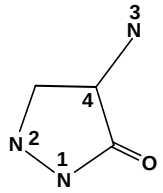
I.2.3.2.- X = NH-C(O)-R

I.2.3.2.1.- Mono-Pyrazolones……..……...…...…….. 415

I.2.3.2.2.- Bis-Pyrazolones……...……...…….. 435

I.2.3.3.- X = NH-C(S)-R……...……...……... 436

I.2.4.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (IV):



I.2.4.1.- 4-Amino-5-pyrazolones

I.2.4.1.1.- Type 1: -N(3)H_2…….……..…….. 456

I.2.4.1.2.- Type 2: -N(3)HR……..……..……..….. 472

I.2.4.1.3.- Type 3: -N(3)RR´

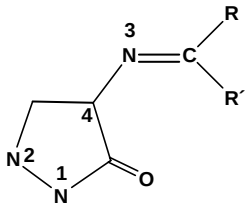
I.2.4.1.3.1.- Mono-Pyrazolones……..…….…...…….……. 488

I.2.4.1.3.2.- Bis-Pyrazolones……...……. 503

I.2.4.2.- Pyrazolones 4-nitroso derivated…….……...……...…… 509

I.2.4.3.- Pyrazolones 4-nitro derivated...…..……....……...…… 526

I.2.5.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (V):

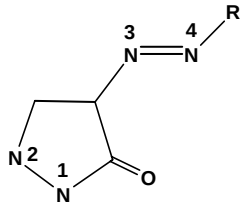


R, R´= H, alkyl, aryl or potential donor group

I.2.5.1.-Mono-Pyrazolones……..……...…… 529

I.2.5.2.-Bis-Pyrazolones……...…… 618

I.2.6.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (VI):

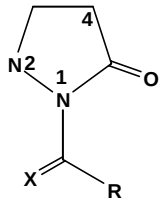


R = aryl or potential donor group

I.2.6.1.-Mono-Pyrazolones……...…… 627

I.2.6.2.-Bis-Pyrazolones……...…… 718

I.2.7.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (VII):



X= O, S

R = alkyl, aryl, NH_2, $NHNH_2$

I.2.7.1.- X= O…… 725

I.2.7.2.- X= S…….. 735

I.2.8.- COMPLEXES OF OTHER 5-PYRAZOLONES……... 743

Used abbreviation:

VC: cycling voltammetry

TDA: differential thermal analysis

κ: electric conductivity

ESR: electron spin resonance spectroscopy

ME: electronic microscopy

AE: elemental analysis

EXAFS: extended X-ray absorption fine structure

TF: fluorescence spectrometry

TP: fosforescencia spectrometry

IR: infrared spectroscopy

μ: magnetic moment

χ_m: magnetic susceptibility

FAB-MS: mass spectrometry

ESI-MS: mass spectrometry ionization

Λ_m: molar conductivity

Mös: Mössbauer spectroscopy

^{13}C: ^{13}C nuclear resonance spectroscopy

^{15}N: ^{15}N nuclear resonance spectroscopy

^{19}F: ^{19}F nuclear resonance spectroscopy

^{27}Al: ^{27}Al nuclear resonance spectroscopy

^{31}P: ^{31}P nuclear resonance spectroscopy

^{113}Cd: ^{113}Cd nuclear resonance spectroscopy

^{119}Sn: ^{119}Sn nuclear resonance spectroscopy

^{199}Hg: ^{199}Hg nuclear resonance spectroscopy

^{1}H: proton nuclear resonance spectroscopy

EPR: paramagnetic nuclear resonance

DP: power X-ray diffraction

R: Raman spectroscopy

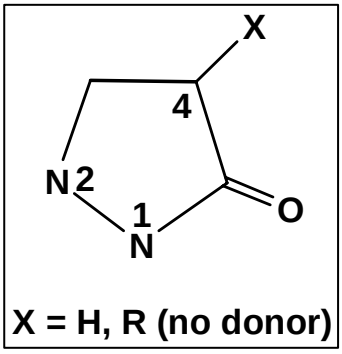
TGA: thermogravimetric analysis

UV: ultraviolet spectroscopy

DRX: X-ray diffraction

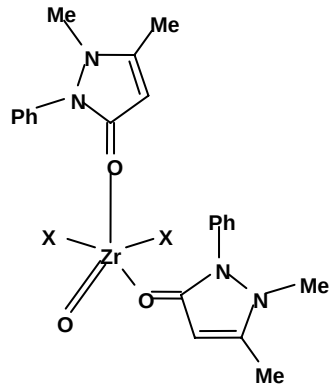
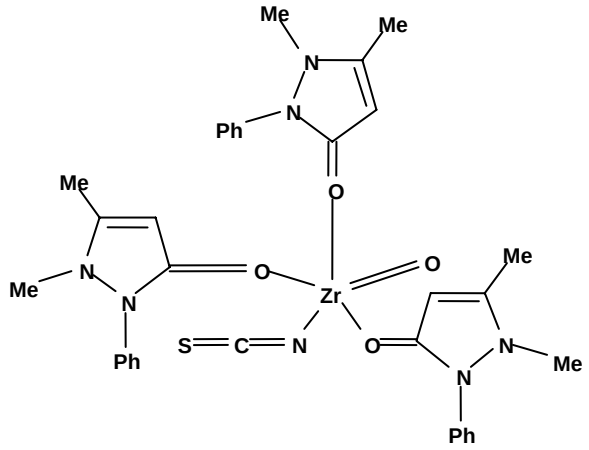
XPS: X-ray photoelectron spectroscopy

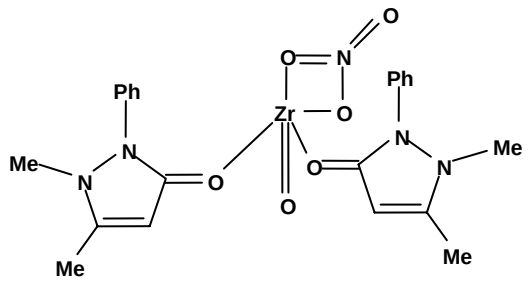
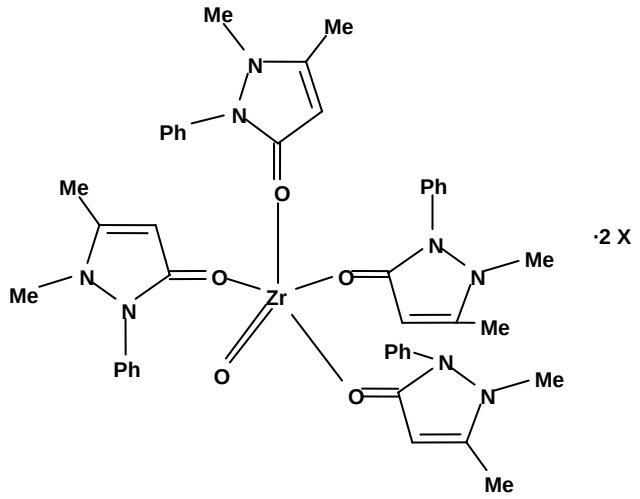
I.2.1.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (I):



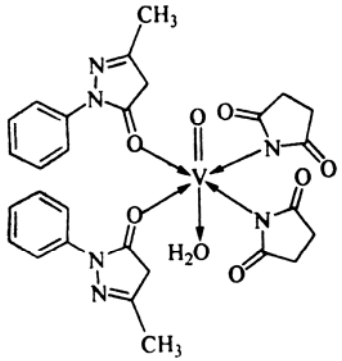
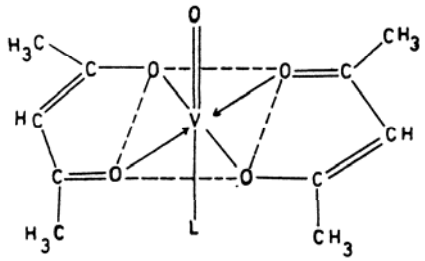
I.2.1.1- MONO-PYRAZOLONES

GROUP 4.- Zr

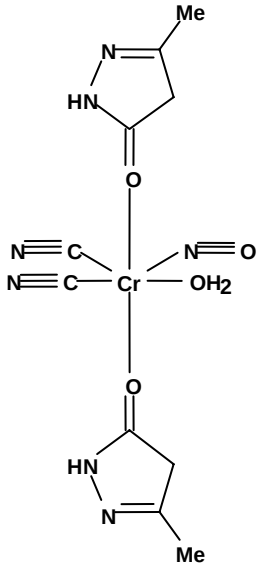
Compound	CN	Donors atoms	Characterization	Reference
 **$[ZrOL_2X_2]$ (X= Br, Cl)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	5	3O, 2X	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(7)**, 710 (1981)
 **$[ZrOL_3(SCN)]SCN$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	5	4O, N	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(7)**, 710 (1981)

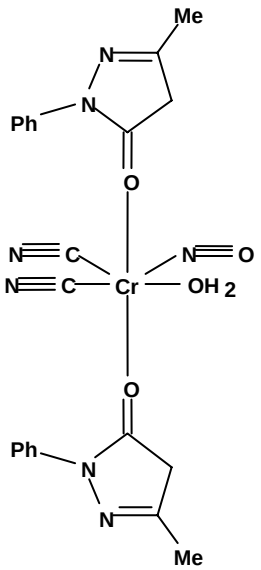
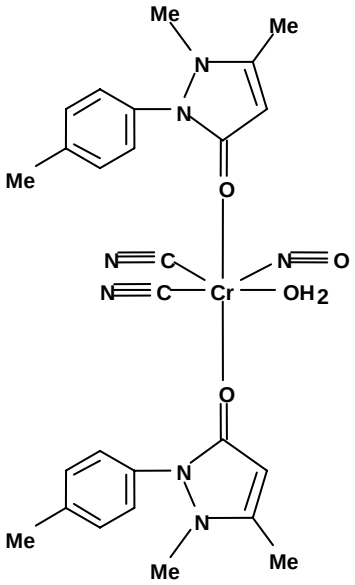
 **$[ZrOL_2(NO_3)]NO_3$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	5	5O	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(7)**, 710 (1981)
 **$[ZrOL_2]X_2$ (X= I, ClO_4)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	5	5O	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(7)**, 710 (1981)

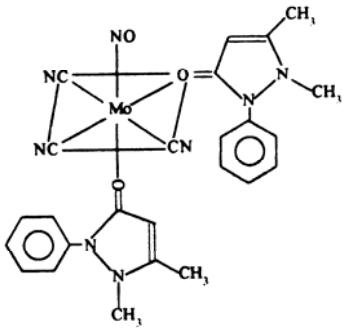
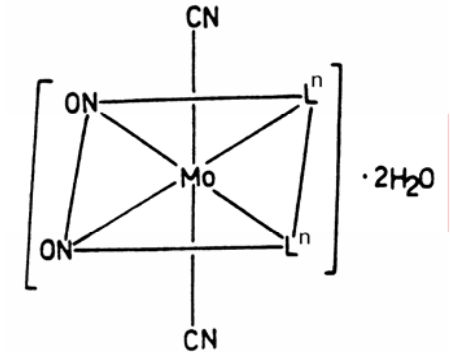
GROUP 5.- V

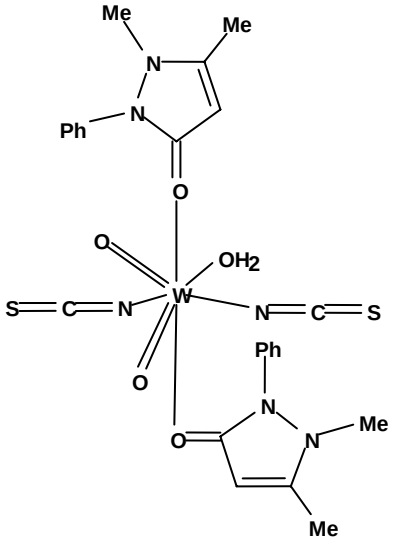
Compound	CN	Donors atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(sm)_2(L)_2(H_2O)]$** *Hsm= succinimide* *L= 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, AE, χ_m	[28]R.C. Maurya, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(10)**, 1877 (2003)
 **$[VO(acac)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ, Λ_m	[29]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1127 (1995)

Group 6.- Cr, Mo, W

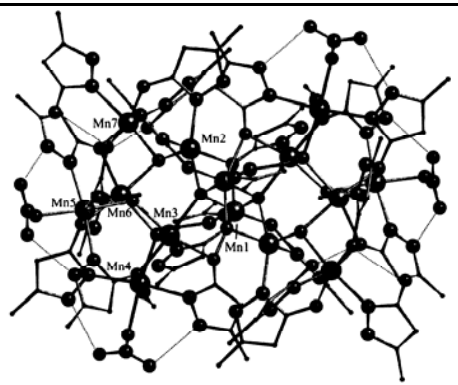
Compound	CN	Donors atoms	Characterization	Reference
 **$[Cr(NO)(CN)_2(HL)_2(H_2O)]$** *HL= 3-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR, TGA, μ	[30]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19(5)**, 533 (1989)

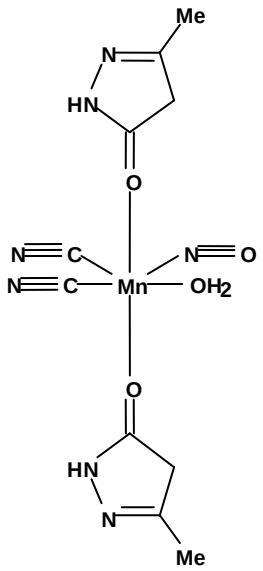
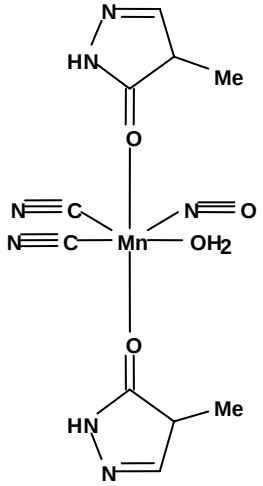
 **$[Cr(NO)(CN)_2(HL)_2(H_2O)]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR, TGA, μ	[30]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19(5)**, 533 (1989)
 **$[Cr(NO)(CN)_2(L)_2(H_2O)]$** *L= 1-(4-methylphenyl)-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR, TGA, μ	[30]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19(5)**, 533 (1989)

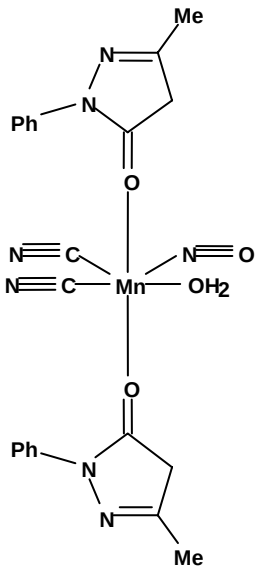
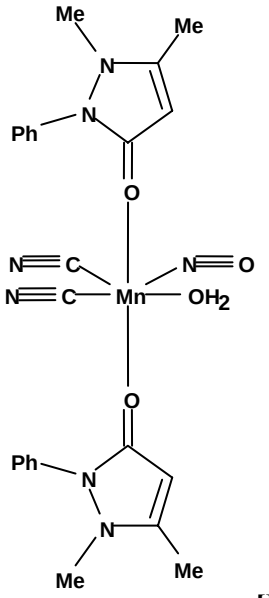
 **$[Mo(NO)(CN)_3(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	2O, N, 3C	IR, AE, χ_m, Λ_m	[31]R.C. Maurya, V. Pillai, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(4)**, 699 (2003)
 **$[Mo(NO)_2(CN)_2(L^n)_2]\cdot 2H_2O$** *$L^1$= 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2= 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* *L^3= 1-phenyl-2,3-dimethyl--5-pyrazolone (antipyrine)* *L^4= 1-(4-methylphenyl)-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m	[32]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Mukherjee, P.K. Trivedi, S.K. Jaiswal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(5)**, 723 (1993)

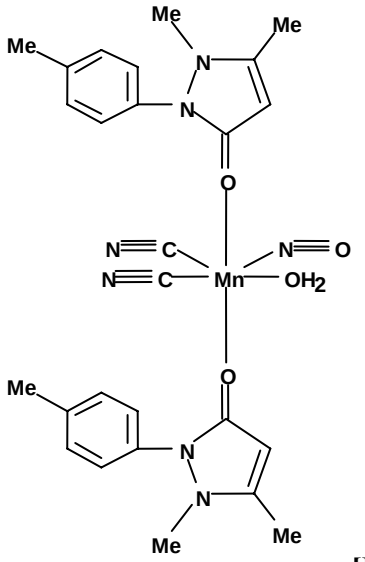
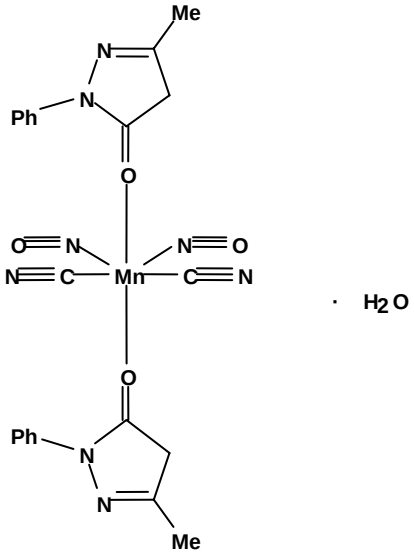
 **$[WO_2(NCS)_2(L)_2(H_2O)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl--5-pyrazolone (antipyrine)*	7	5O, 2N	AE, Λ_m, IR, TGA, μ	[33]R.C. Maurya, R. Verma, B. Shukla, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 730 (1999)

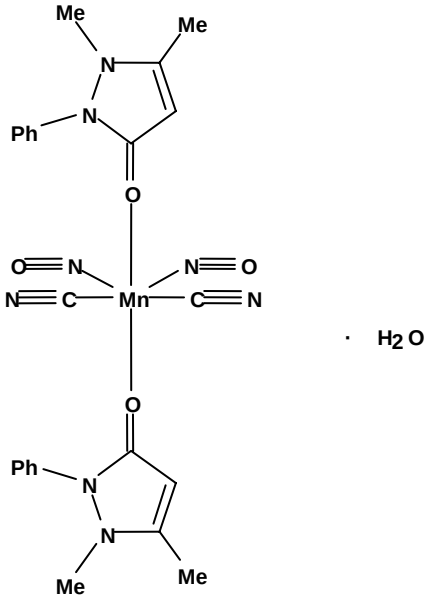
Group 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mn_{14}O_2(OH)_4(ppo)_{18}(Hppo)_4(NO_3)_4(MeCN)_4]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone*	Mn(II) 5 Mn(III) 6	3 O, 2 N 6 O	DRX, AE, ^{1}H, FAB-MS	[34]G. Aromí, A. Bell, S.J. Teat, A.G. Whittaker, R.E.P, Winpenny, *Chem. Commun*., 1896 (2002)

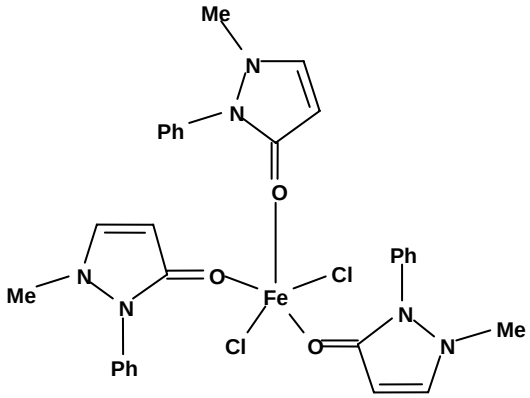
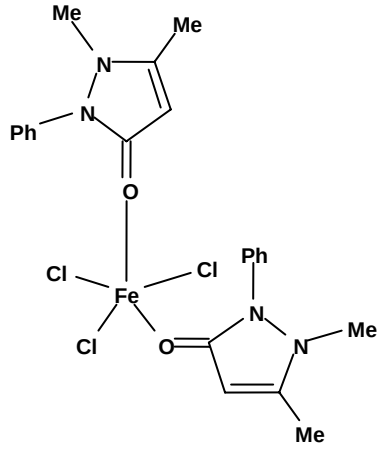
 **[Mn(NO)(CN)$_2$(HL)$_2$(H$_2$O)]** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR	[35]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 147 (1998) [36]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 596 (1997)
 **[Mn(NO)(CN)$_2$(HL)$_2$(H$_2$O)]** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR	[35]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 147 (1998) [36]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 596 (1997)

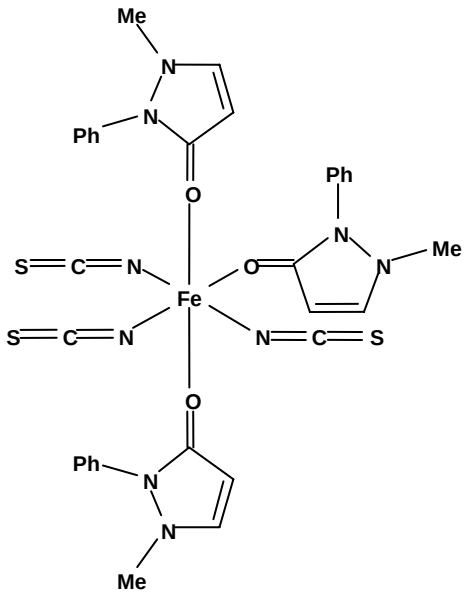
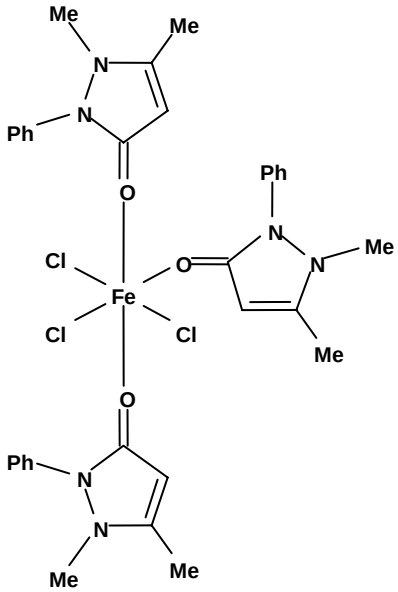
 **[Mn(NO)(CN)$_2$(HL)$_2$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR	[35]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 147 (1998) [36]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 596 (1997)
 **[Mn(NO)(CN)$_2$(L)$_2$(H$_2$O)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR	[35]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 147 (1998) [36]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 596 (1997)

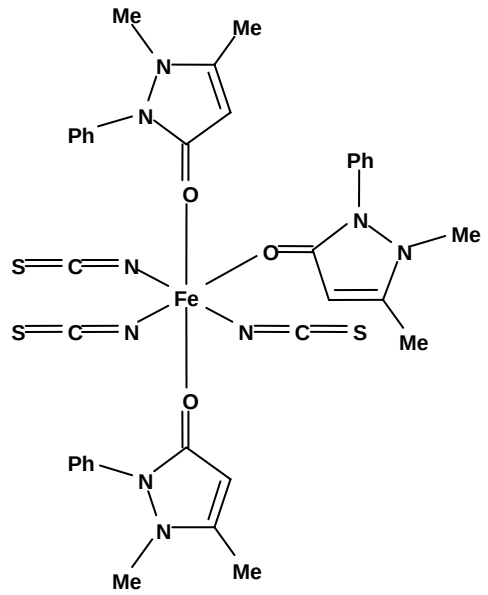
 **[Mn(NO)(CN)$_2$(L)$_2$(H$_2$O)]** *L = 1-(4-methylphenyl)-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR	[35]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 147 (1998) [36]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 596 (1997)
 **[Mn(NO)$_2$(CN)$_2$(HL)$_2$]·H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m, χ_m	[37]R.C. Maurya, J. Dubey, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(7)**, 1159 (1998)

 **$[Mn(NO)_2(CN)_2(L)_2]\cdot H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m, χ_m	[37]R.C. Maurya, J. Dubey, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(7)**, 1159 (1998)

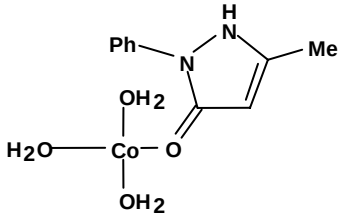
Group 8.- Fe

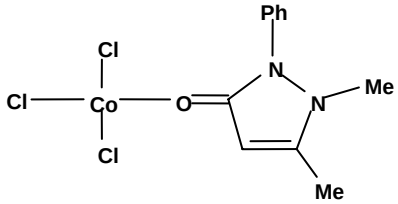
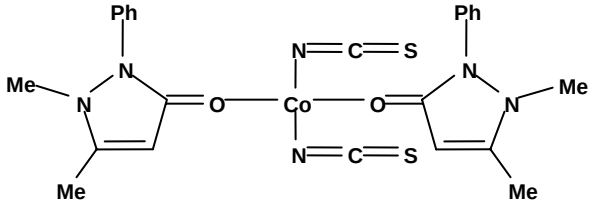
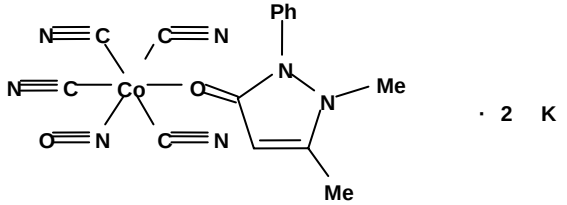
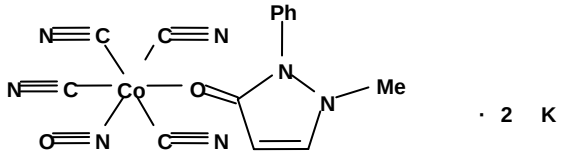
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Fe(L)_3Cl_2]$** *L = 1-phenyl-2-methyl-5-pyrazolone*	5	3O, 2Cl	IR	[38]C.P. Prabhakaran, C.C. Patel, *Indian J. Chem.*, **10(4)**, 438 (1972)
 **$[FeL_2Cl_3]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3Cl	IR, VC	[39]M.Z. Wisniewski, M. Scendo, *Polish Journal of Chemistry*, **72(7)**, 1269 (1998)

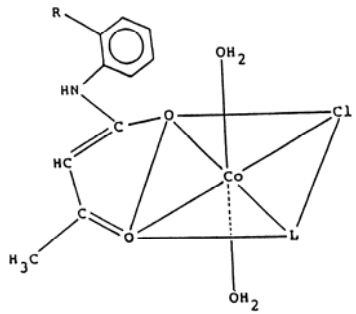
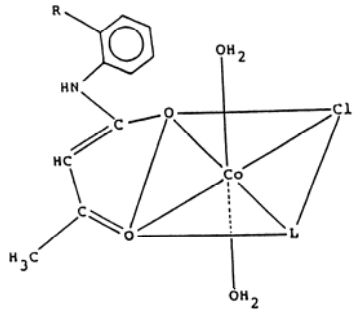
 **$[Fe(L)_3(NCS)_3]$** *L = 1-phenyl-2-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	IR	[38]C.P. Prabhakaran, C.C. Patel, *Indian J. Chem.*, **10(4)**, 438 (1972)
 **$[FeL_3Cl_3]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	3O, 3Cl	IR, VC	[39]M.Z. Wisniewski, M. Scendo, *Polish Journal of Chemistry*, **72(7)**, 1269 (1998)

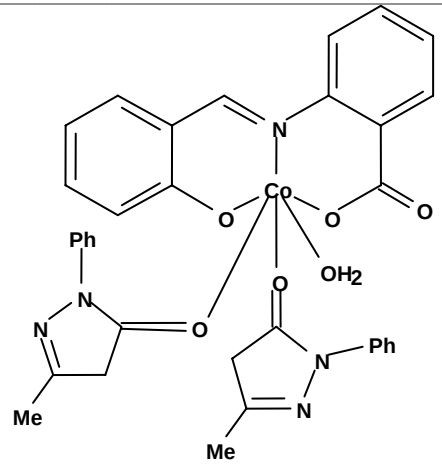
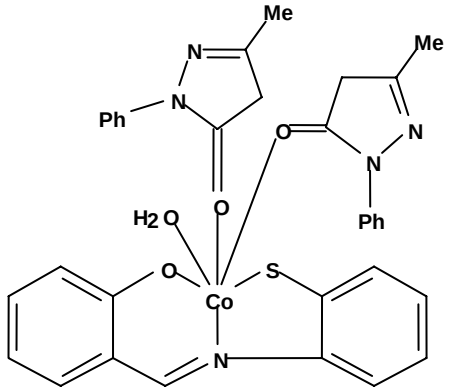
 **$[Fe(L)_3(NCS)_3]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	3O, 3N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)

Group 9.- Co

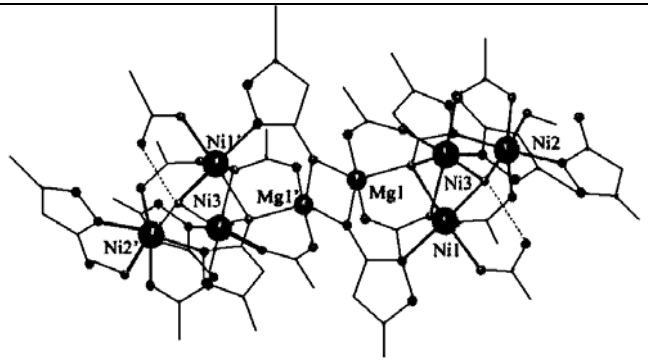
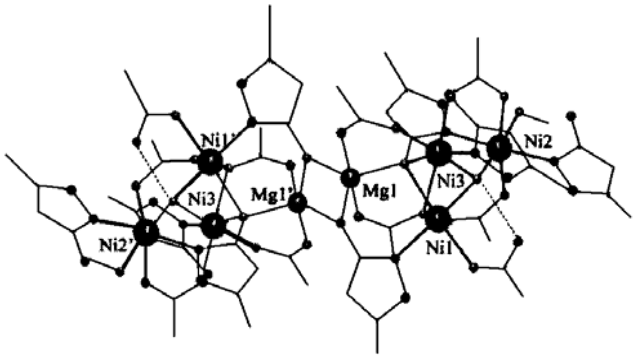
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co(HL)(H_2O)_3](CH_3COO)_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	4O	Λ_m, UV, IR	[41]U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary, B. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 627 (1995)

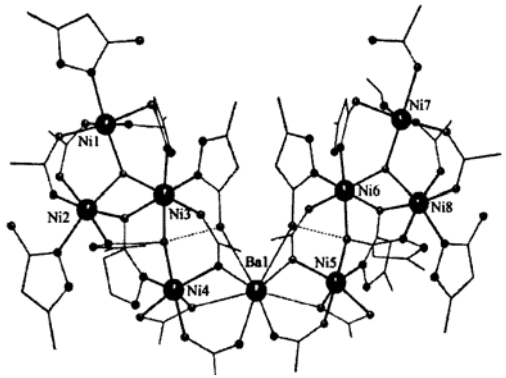
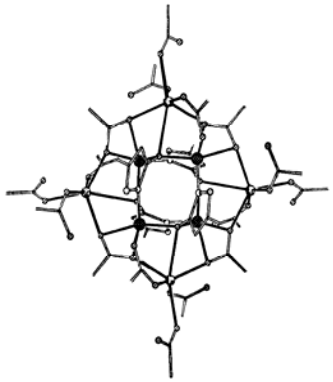
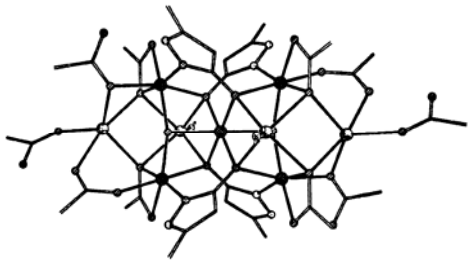
 **$[Co(L)Cl_3]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4	O, 3Cl	IR	[42]V.I. Sokol, V.V. Davydov, V.S. Sergienko, N. Yu. Merkur´eva, M.A. Ryabov, Yu-V. Shklyaev, S.M. Korchevoi, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **46**, 275 (2001)
$[CoCl_3L]\cdot CH_3COCH_3$ *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4	O, 3Cl	IR	[43]V.I. Sokol, M.A. Ryabov, V.V. Davydov, N.Y. Merkur´eva, Y.V. Shklyaev, V.S. Sergienko, B.E. Zaitsev, *Zh. Neorg. Khim (Russ. J. Inorg. Chem.)*, **43**, 561 (1998)
 **$[Co(L)_2(NCS)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)
 **$K_2[Co(NO)(CN)_4(L)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	2O, 4C	AE, IR, EPR, Λ_m, χ_m, TGA	[44]R.C. Maurya, T. Singh, B. Shukla, J. Dubey, G.P. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1467 (1997)
 **$K_2[Co(NO)(CN)_4(L)]$** *L = 1-phenyl-2-methyl-5-pyrazolone*	6	2O, 4C	AE, IR, EPR, Λ_m, χ_m, TGA	[44]R.C. Maurya, T. Singh, B. Shukla, J. Dubey, G.P. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1467 (1997)

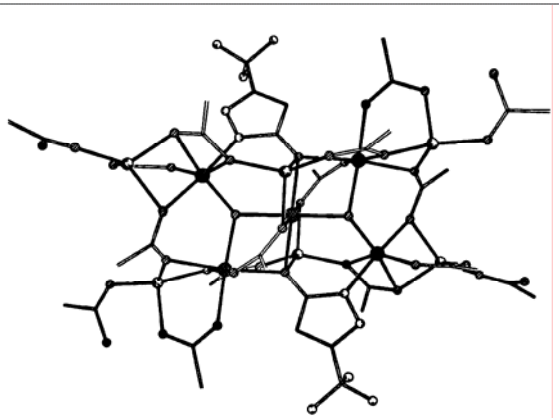
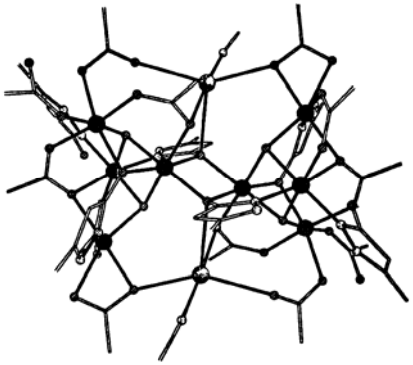
 **[CoCl(AAA)(L)(H_2O)$_2$]** *L = 3-methyl-5-pyrazolone* *HAAA = acetoacetanilide*	6	5O, Cl	AE, IR, TGA, EPR	[45]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)
 **[CoCl(AAA)(L)(H_2O)$_2$]** **[CoCl(OAAAN)(L)(H_2O)$_2$]** **[CoCl(OAAT)(L)(H_2O)$_2$]** *L = 3-methyl-5-pyrazolone* *HAAA = acetoacetanilide* *HOAAAN = o-acetoacetanisidide* *HOAAT = o-acetoacetotoluidide*	6	5O, Cl	AE, IR, TGA, EPR	[45]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)

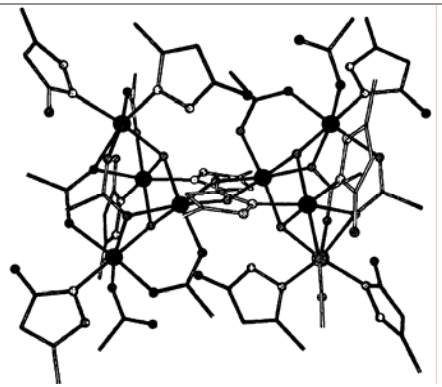
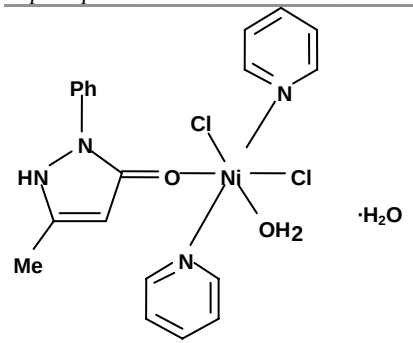
 **[Co(hbzaa)(HL)$_2$(H$_2$O)]** *H$_2$hbzaa = 2-hydroxybenzylidineanthranilic acid* *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)
 **[Co(hbzat)(HL)$_2$(H$_2$O)]** *H$_2$hbzat = 2-hydroxybenzilidenaminothiophenol* *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, N, S	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)

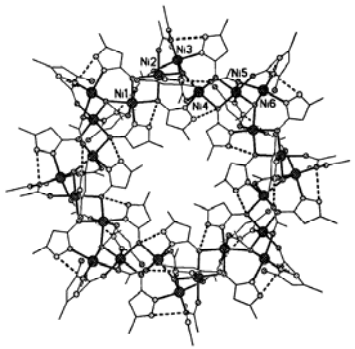
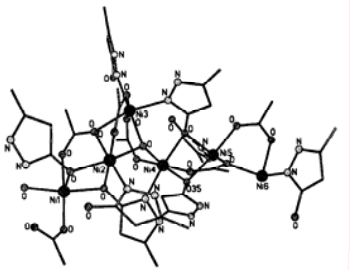
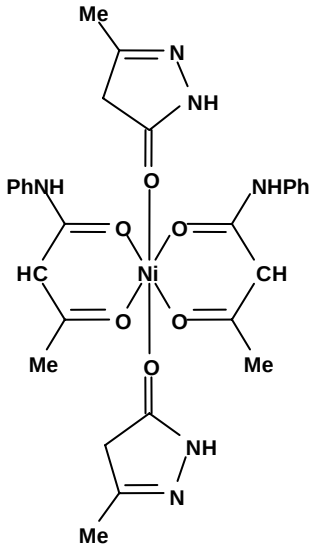
Group 10.- Ni, Pd

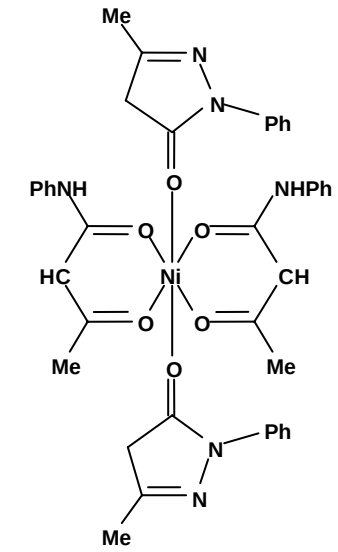
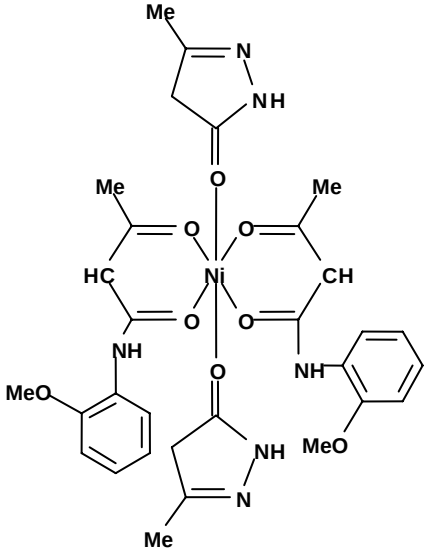
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni_6Mg_2(OH)_2(ppo)_4(piv)_{10}(Hppo)_4(MeOH)_2]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone* *Hpiv = pivalic acid*	6	6O	DRX, IR, χ_m	[47]G. Aromí, O. Roubeau, M. Helliwell, S.J. Teat, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 3436 (2003)
 **$[Ni_8Sr(OH)_2(ppo)_6(piv)_{10}(Hppo)_5(Hpiv)_2(MeCN)]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone* *Hpiv = pivalic acid*	6	6O	DRX, IR, χ_m	[47]G. Aromí, O. Roubeau, M. Helliwell, S.J. Teat, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 3436 (2003)

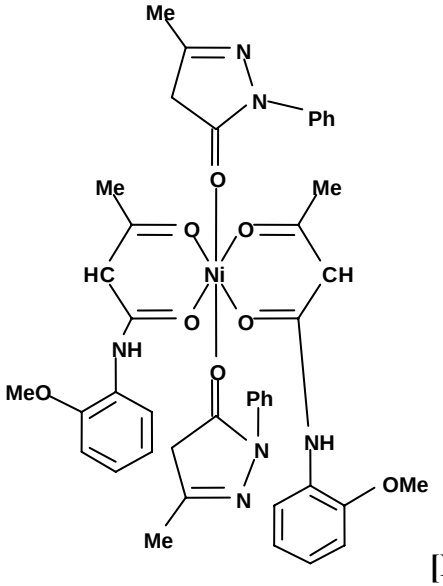
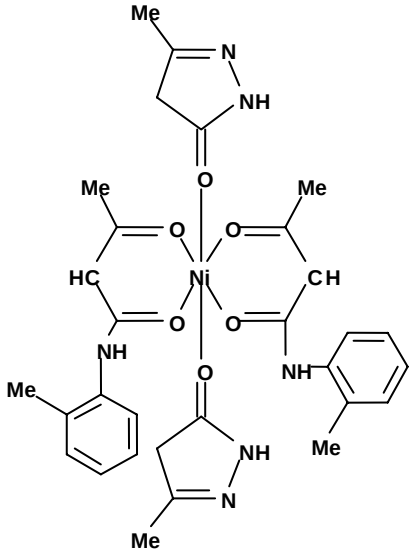
 **$[Ni_8Ba(OH)_2(ppo)_6(piv)_{10}(Hppo)_{5,3}(Hpiv)_{0,7}(MeCN)_2]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone* *Hpiv = pivalic acid*	6	6O	DRX, IR, χ_m	[47]G. Aromí, O. Roubeau, M. Helliwell, S.J. Teat, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.*, 3436 (2003)
 **$[Ni_4Na_4(fpo)_4(piv)_8(Hpiv)_8]$** *Hfpo = 3-trifluoromethyl-5-pyrazolone* *Hpiv =pivalic acid*	6	6O	DRX, AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)
 **$[Ni_5Na_4(OH)_2(mpo)_4(piv)_8(Hpiv)_2(MeCN)_2]$** *Hmpo = 3-methyl-5-pyrazolone* *Hpiv =pivalic acid*	6	6O	DRX, AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)

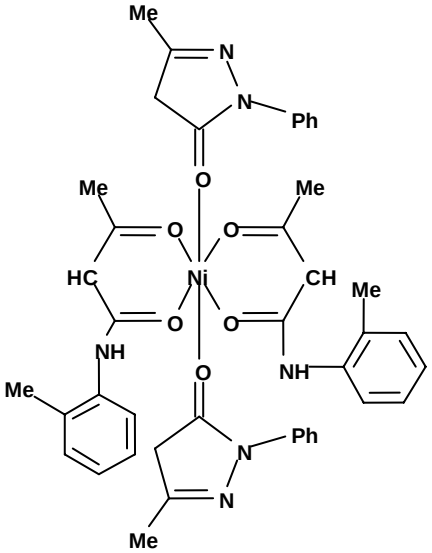
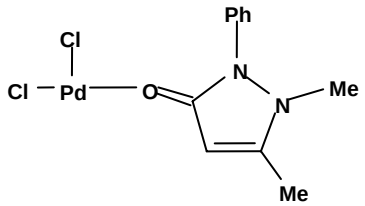
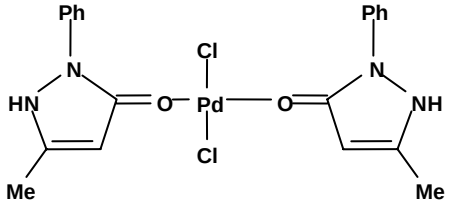
 **$[Ni_5Li_6(OH)_2(fpo)_2(piv)_{12}(Hpiv)_4]$** *Hfpo = 3-trifluoromethyl-5-pyrazolone* *Hpiv =pivalic acid*	6	6O	DRX, AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)
 **$[Ni_8K_2(OH)_4(ppo)_4(piv)_{10}(Hppo)_2(Hpiv)_2(MeCN)_2]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone* *Hpiv =pivalic acid*	6	6O	DRX, AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)
$[Ni_8Rb_2(OH)_4(ppo)_4(piv)_{10}(Hppo)_2(Hpiv)_2(MeCN)_2]$ **$[Ni_8Cs_2(OH)_4(ppo)_4(piv)_{10}(Hppo)_2(Hpiv)_2(MeCN)_2]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone* *Hpiv = pivalic acid*	6	6O	DRX, AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)

 **$[Ni_8(OH)_4(mpo)_2(PhCH_2CO_2)_{10}(Hmpo)_8]$** *Hmpo = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)
$[Ni_2(H_2O)(piv)_4(Hpiv)_4]$ **$[Ni_4Na_4(mpo)_4(piv)_8(Hpiv)_6]$** **$[Ni_4Na_4(epo)_4(piv)_8(Hpiv)_5]$** **$[Ni_5Na_4(OH)_2(epo)_4(piv)_8(MeCN)_4]$** **$[Ni_5Na_4(OH)_2(ppo)_4(piv)_8(Hpiv)_2(EtOAc)_2]$** **$[Ni_8K_2(OH)_4(epo)_4(piv)_{10}(Hepo)_4(MeCN)_2]$** **$[Ni_8Rb_2(OH)_4(epo)_4(piv)_{10}(Hepo)_4(MeCN)_2]$** **$[Ni_8Cs_2(OH)_4(epo)_4(piv)_{10}(Hepo)_2(Hpiv)_2(MeCN)_2]$** *Hppo = 3-phenyl-5-pyrazolone* *Hmpo = 3-methyl-5-pyrazolone* *Hepo = 3-ethyl-5-pyrazolone* *Hfpo = 3-trifluoromethyl-5-pyrazolone* *Hpiv =pivalic acid*	6	6O	AE, χ_m, IR, ^1H	[48]G. Aromí, A.R. Bell, M. Helliwell, J. Raftery, S.J. Teat, G.A. Timco, O. Roubeau, R.E.P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3024 (2003)
 **$[Ni(HL)(Py)_2(H_2O)Cl_2]H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* *Py = pyridine*	6	2O, 2N, 2Cl	Λ_m, UV, IR	[41]U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary, B. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 627 (1995)

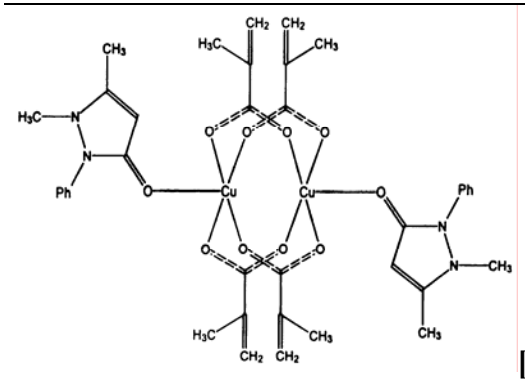
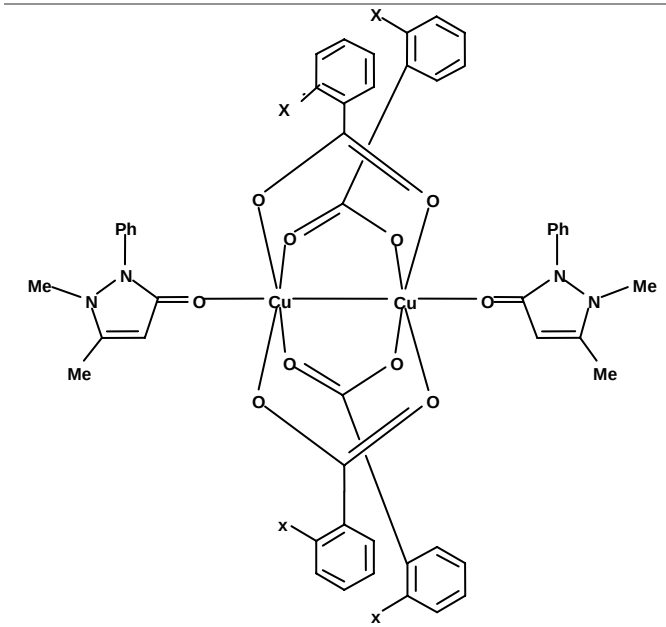
  **$[Ni_{24}(OH)_8(mpo)_{16}(O_2CMe)_{24}(Hmpo)_{16}]$** *Hmpo = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	5O, N	DRX, AE	[49]A.L. Dearden, S. Parsons, R.E.P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40(1)**, 152 (2001)
 **$[Ni(aaa)_2(HL)_2]$** *Haaa- acetoacetanilide* *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, μ, Λ_m	[50]R.C. Maurya, R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)

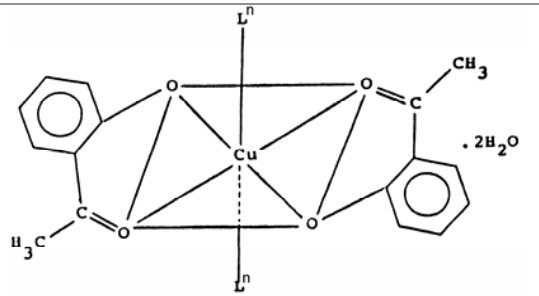
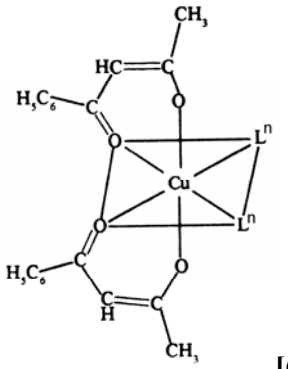
 **[Ni(aaa)$_2$(HL)$_2$]** *Haaa- acetoacetanilide* *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, μ, Λ_m	[50]R.C. Maurya, R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)
 **[Ni(aaams)$_2$(HL)$_2$]** *Haaams = o-acetoacetanisidide* *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, μ, Λ_m	[50]R.C. Maurya, R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)

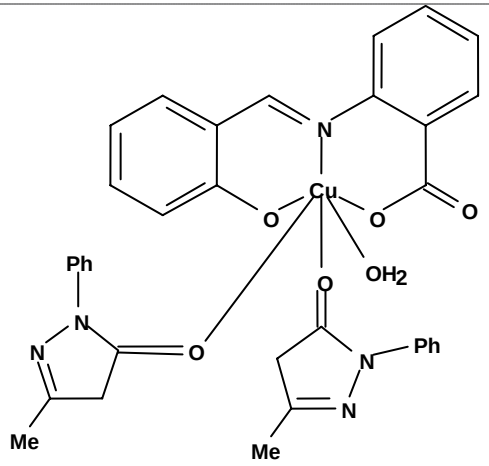
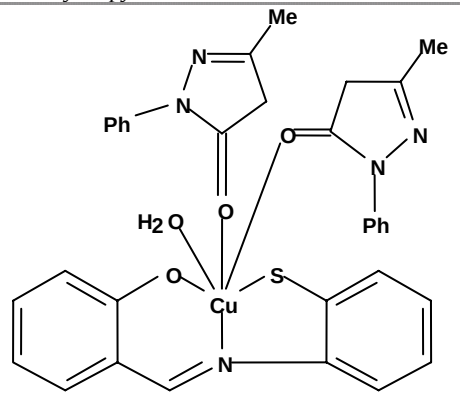
 **$[Ni(aaams)_2(HL)_2]$** *Haaams = o-acetoacetanisidide* *HL = 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, μ, Λ_m	[50]R.C. Maurya, R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)
 **$[Ni(aatd)_2(HL)_2]$** *Haatd = o-acetoacetotoluidide* *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, μ, Λ_m	[50]R.C. Maurya, R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)

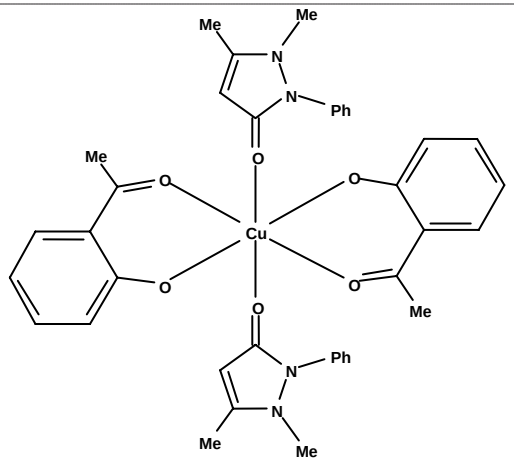
 **$[Ni(aatd)_2(HL)_2]$** *Haatd = o-acetoacetotoluidide* *HL = 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, μ, Λ_m	[50]R.C. Maurya, R. Verma, *J. Indian Chem. Soc.*, **75**, 29 (1998)
 **$[PdLCl_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	3	O, 2Cl	DRX, IR, χ_m	[51]M.Z. Wisniewski, *Polish Journal of Chemistry*, **71(2)**, 259 (1997)
 **$[Pd(HL)_2Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2Cl	IR, χ_m	[51]M.Z. Wisniewski, *Polish Journal of Chemistry*, **71(2)**, 259 (1997)

GROUP 11.- Cu

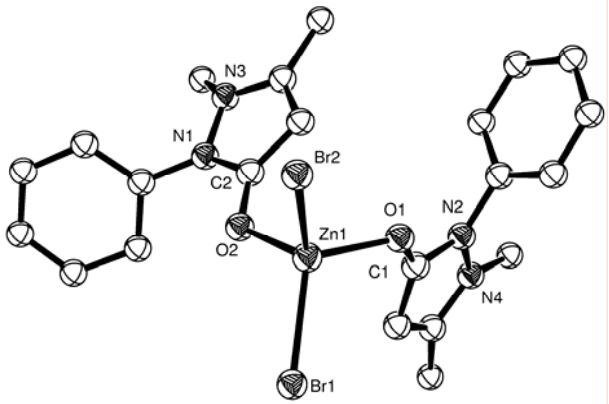
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cu(L)(A)_2]_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *HA = metacrilate*	5	5O	DRX	[52]Y-Y. Wang, Ch-Ch. Shi, Q. Shi, Y-C. Gao, Q-Zh. Shi, *Wuji Huaxue Xuebao*, **16**, 321 (2000)
 **$[Cu(XC_6H_4CO_2)_2L]$** **(X= F, Cl, Br)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	5	5O	EPR	[53]M. Melnik, J. Mrozinski, *Journal of Molecular Structure*, **57(1)**, 135 (1979)

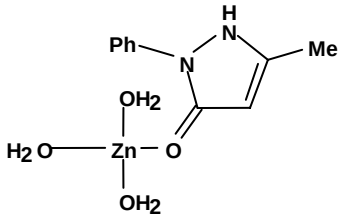
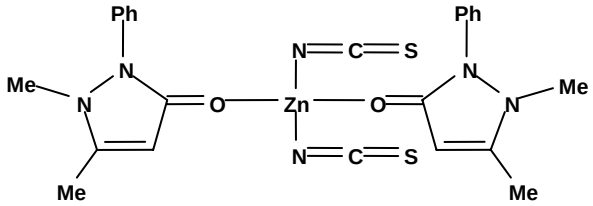
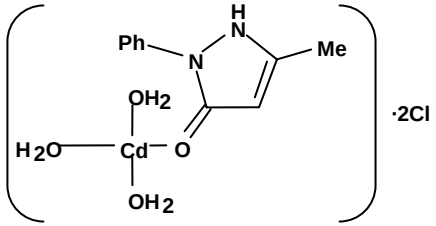
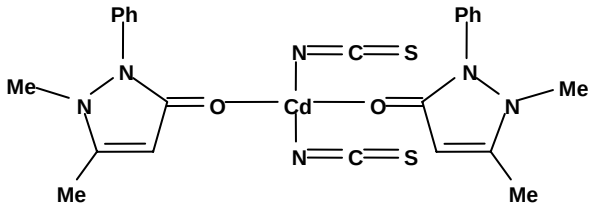
 **$[Cu(o\text{-}haph)_2(L^n)_2]\cdot 2H_2O$** *$L^1$ = 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2 = 4-methyl-5-pyrazolone* *L^3 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* *L^4 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *Ho-haph = o-hydroxyacetophenone*	6 6 6 6	6O 6O 6O 6O	AE, Λ_m, χ_m, TGA, EPR, IR	[54]R.C. Maurya, R. Verma, D.K. Trivedi, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 311 (1998)
 **$[Cu(bzac)_2(L^n)_2]$** *L^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *Hbzac = benzoylacetone*	6 6	6O 6O	AE, IR, Λ_m, χ_m, EPR	[55]R.C. Maurya, R. Verma, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(6)**, 1063 (2003)

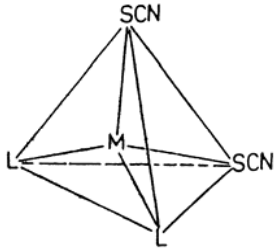
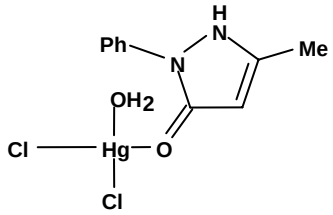
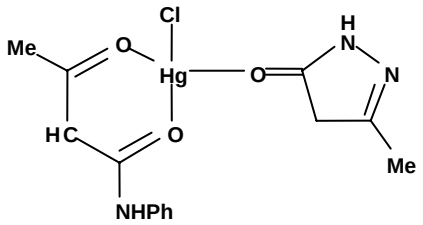
 **[Cu(hbzaa)(HL)$_2$(H$_2$O)]** *H$_2$hbzaa = 2-hydroxybenzylidineanthranilic acid* *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)
 **[Cu(hbzat)(HL)$_2$(H$_2$O)]** *H$_2$hbzat = 2-hydroxybenzilidenaminothiophenol* *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, N, S	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)

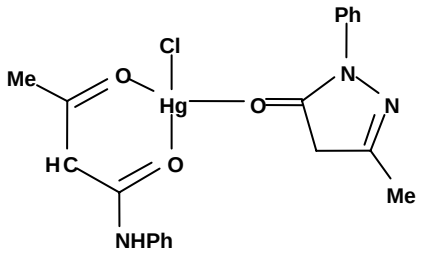
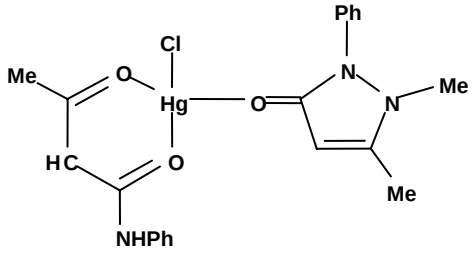
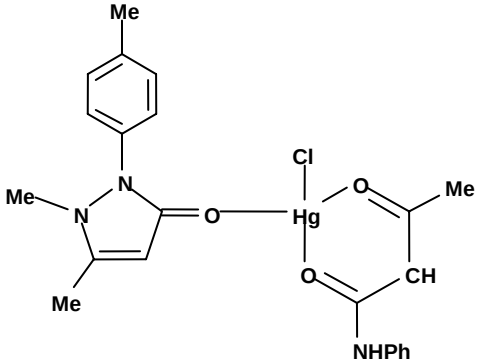
 **$[Cu(o\text{-}haph)_2L_2]\cdot H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *Ho-haph = 2-hydroxyacetophenone*	6	6O	AE, Λ_m, χ_m, EPR, IR	[56]R.C. Maurya, S. Pillai, S.K. Thakur, *Journal of the Institution of Chemists (India)*, **72(1)**, 9 (2000)

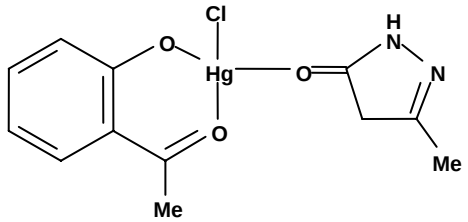
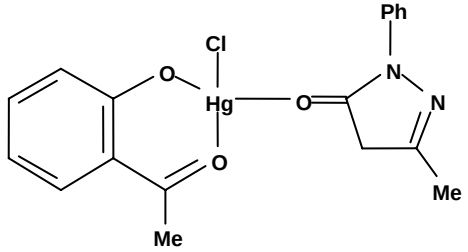
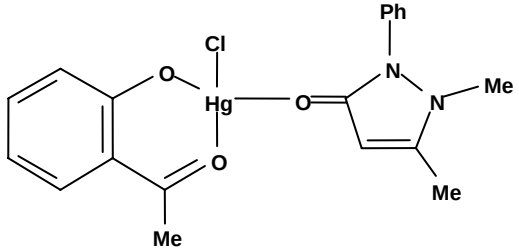
GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

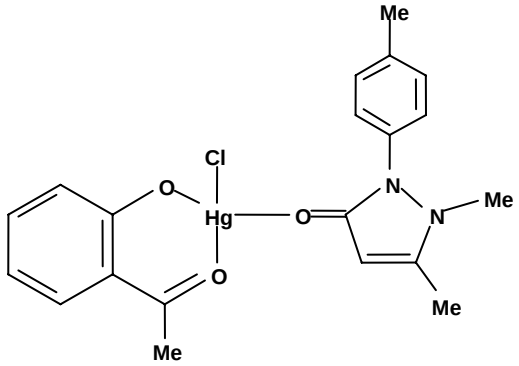
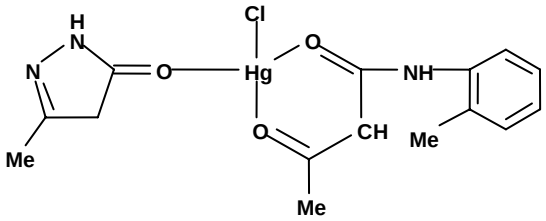
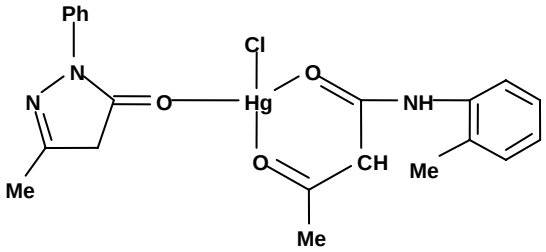
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ZnBr_2(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4	2O, 2Br	DRX	[57]V. Zelenak, K. Gyoryova, S. Vargova, *Main Group Metal Chemistry*, **22**, 179 (1999)

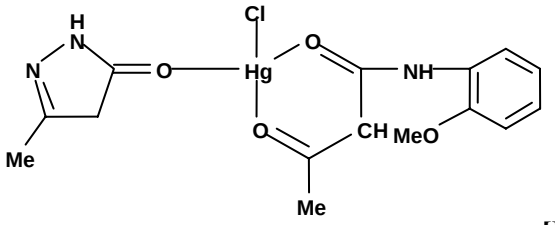
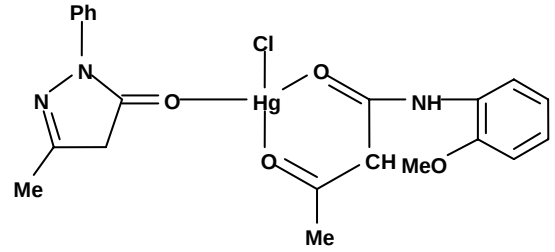
 **$[Zn(HL)(H_2O)_3](CH_3COO)_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	4O	Λ_m, UV, IR	[41]U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary, B. Singh, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 627 (1995)
 **$[Zn(L)_2(NCS)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)
 **$[Cd(HL)(H_2O)_3]Cl_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	4O	Λ_m, UV, IR	[41]U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary, B. Singh, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 627 (1995)
 **$[Cd(L)_2(NCS)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)

 **[Cd(NCS)$_2$(L)$_2$]** *L = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, IR, Λ_m, μ	[58]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)
[Hg$_2$(HL)(H$_2$O)(NO$_3$)$_2$] *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	4O	Λ_m, UV, IR	[41]U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary, B. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 627 (1995)
 **[Hg(HL)(H$_2$O)Cl$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2Cl	Λ_m, UV, IR	[41]U.S.P. Sharma, G.L. Choudhary, B. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 627 (1995)
 **[HgCl(aaa)(HL)]** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone* *Haaa = acetoacetanilide*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)

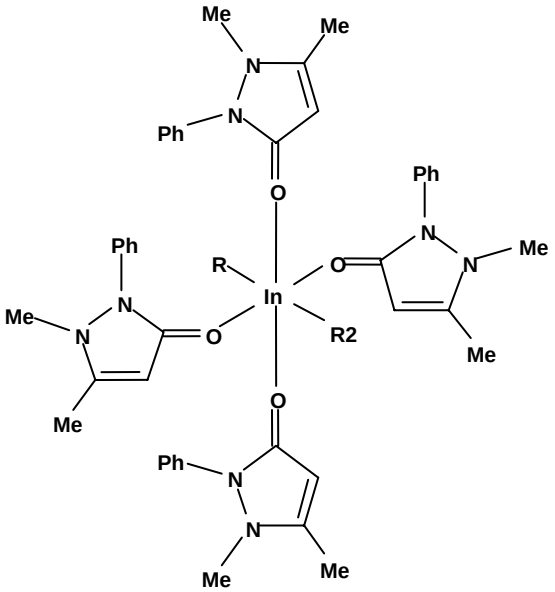
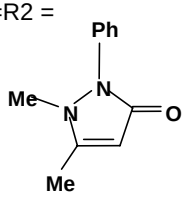
 **[HgCl(aaa)(HL)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* *Haaa = acetoacetanilide*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)
 **[HgCl(aaa)(L)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *Haaa = acetoacetanilide*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)
 **[HgCl(aaa)(L)]** *L = 1-(4-methylphenyl)-2,3-dimethyl-5-pyrazolone* *Haaa = acetoacetanilide*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)

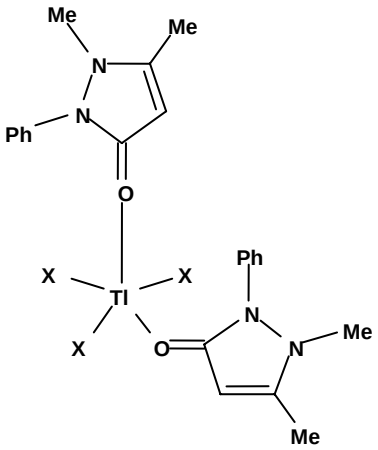
 **[HgCl(hacph)(HL)]** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone* *Hhacph = o-hydroxyacetophenone*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)
 **[HgCl(hacph)(HL)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* *Hhacph = o-hydroxyacetophenone*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)
 **[HgCl(hacph)(L)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *Hhacph = o-hydroxyacetophenone*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)

 **[HgCl(hacph)(L)]** *L = 1-(4-methylphenyl)-2,3-dimethyl-5-pyrazolone* *Hhacph = o-hydroxyacetophenone*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)
 **[HgCl(AA)(HL)]** *HAA = o-acetoacetotoluidide* *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	4	3O, Cl	AE, Λ_m, χ_m, TGA, IR, ^{1}H	[60]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, H. Singh, *National Academy Science Letters*, **21(1/2)**, 24 (1998)
 **[HgCl(AA)(HL)]** *HAA = o-acetoacetotoluidide* *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	3O, Cl	AE, Λ_m, χ_m, TGA, IR, ^{1}H	[60]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, H. Singh, *National Academy Science Letters*, **21(1/2)**, 24 (1998)

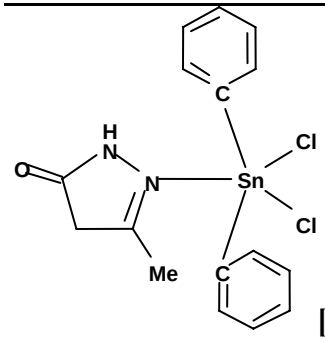
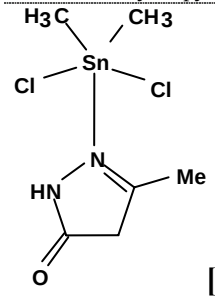
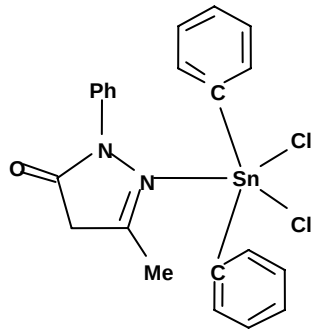
 **[HgCl(AA)(HL)]** *HAA = o-acetoacetanisidide* *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	4	3O, Cl	AE, Λ_m, χ_m, TGA, IR, ^{1}H	[60]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, H. Singh, *National Academy Science Letters*, **21(1/2)**, 24 (1998)
 **[HgCl(AA)(HL)]** *HAA = o-acetoacetanisidide* *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	3O, Cl	AE, Λ_m, χ_m, TGA, IR, ^{1}H	[60]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, H. Singh, *National Academy Science Letters*, **21(1/2)**, 24 (1998)

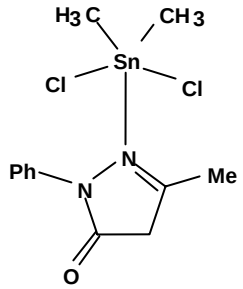
GROUP 13.- Al, Ga, In, Tl

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 R=R2 =  **$[In(L)_6]I_3$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	6O	IR	[61]V.J. Dick, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **14(12)**, 1603 (1969)
$[TlCl_4]^-[HL]^+$ **$[TlI_4]^-[HL]^+$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	4 4	4Cl 4I	IR	[61]V.J. Dick, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **14(12)**, 1603 (1969)

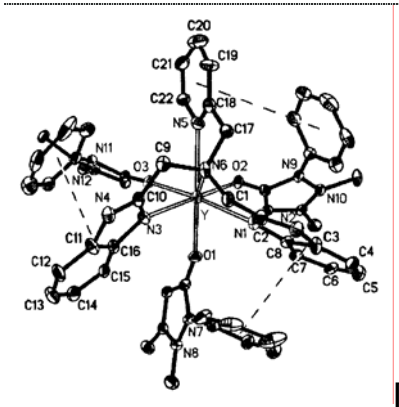
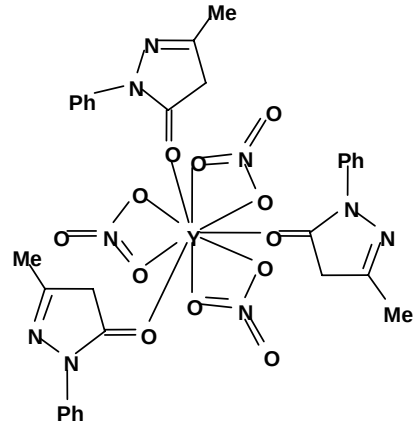
 **$[Tl(L)_2X_3]$ (X= Cl, Br, I)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3X	IR	[61]V.J. Dick, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **14(12)**, 1603 (1969)

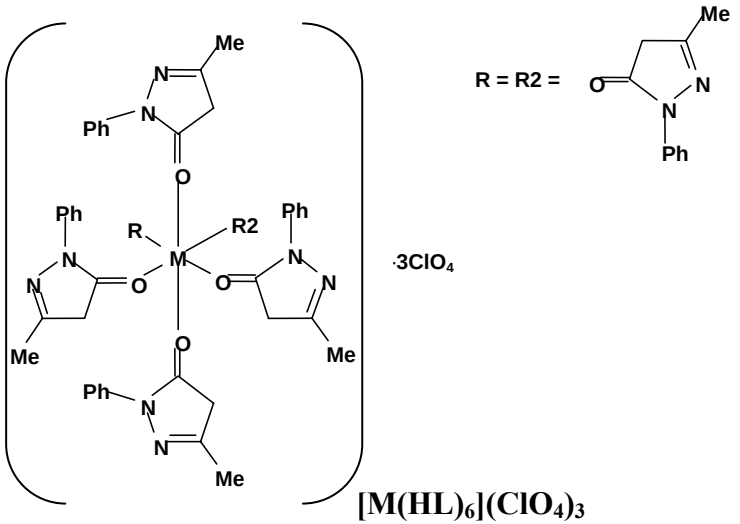
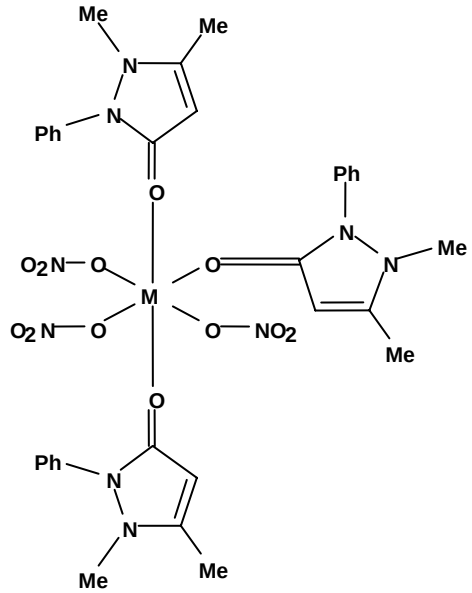
GROUP 14.- Sn

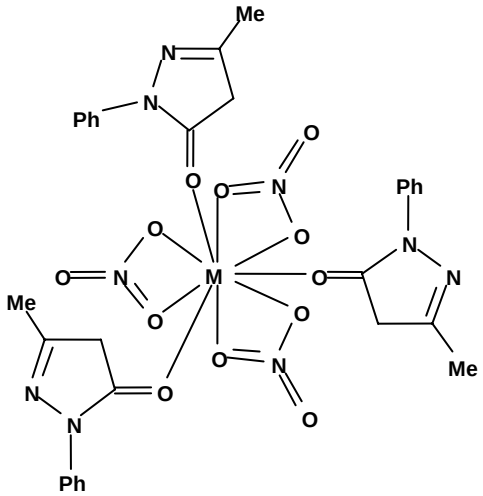
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[$SnPh_2Cl_2(HL)$]** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	5	N, 2C, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[62]T.A.K. Al-Allaf, R.H. Al-Bayati, S.H. Khalaf, *Applied Organometallic Chemistry*, **7**, 635 (1993)
 **[$SnMe_2Cl_2(HL)$]** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	5	N, 2C, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[62]T.A.K. Al-Allaf, R.H. Al-Bayati, S.H. Khalaf, *Applied Organometallic Chemistry*, **7**, 635 (1993)
 **[$SnPh_2Cl_2(HL)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	5	N, 2C, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[62]T.A.K. Al-Allaf, R.H. Al-Bayati, S.H. Khalaf, *Applied Organometallic Chemistry*, **7**, 635 (1993)

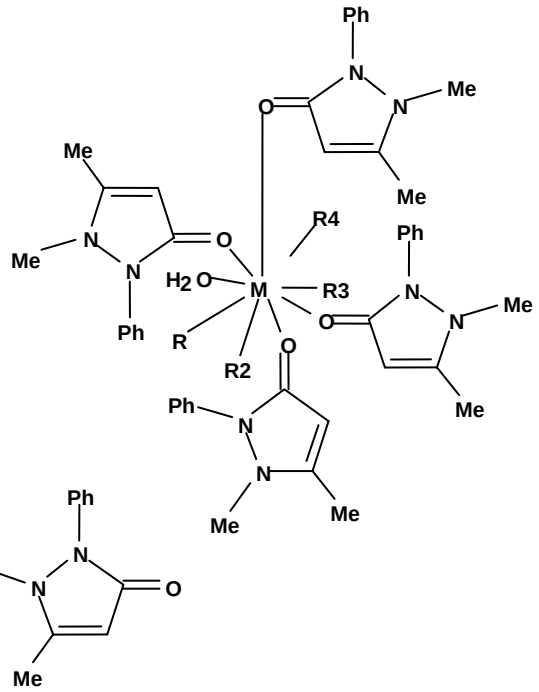
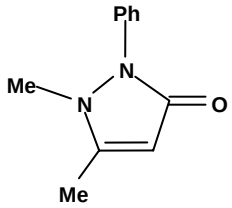
 **[$SnMe_2Cl_2$(HL)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	5	N, 2C, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[62]T.A.K. Al-Allaf, R.H. Al-Bayati, S.H. Khalaf, *Applied Organometallic Chemistry*, **7**, 635 (1993)
[$SnPh_3Cl(HL^1)$] **[$SnPh_3Cl(HL^2)$]** *HL^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	5	N, 3C, Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[62]T.A.K. Al-Allaf, R.H. Al-Bayati, S.H. Khalaf, *Applied Organometallic Chemistry*, **7**, 635 (1993)

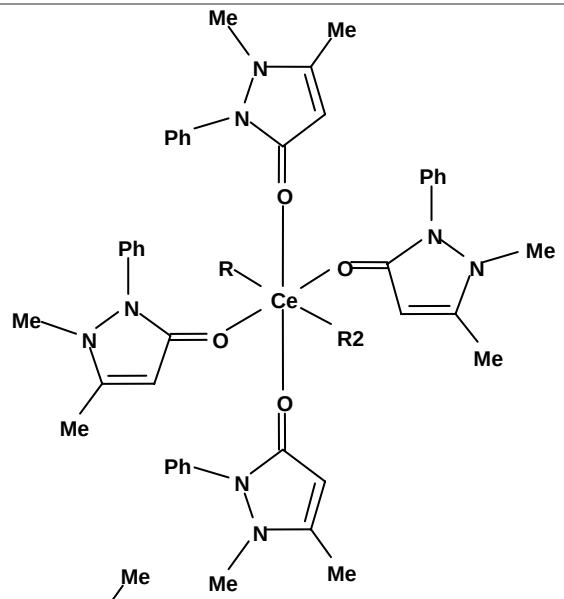
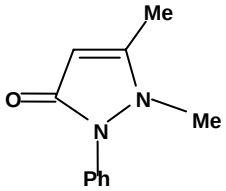
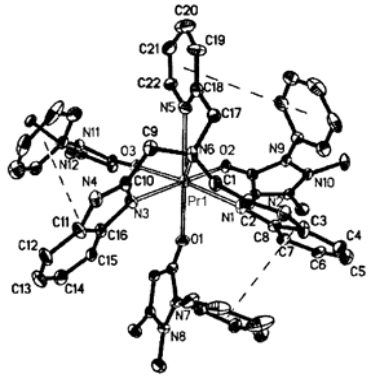
Group.- Y, and Lanthanides

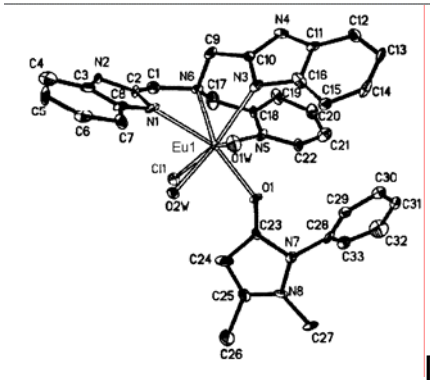
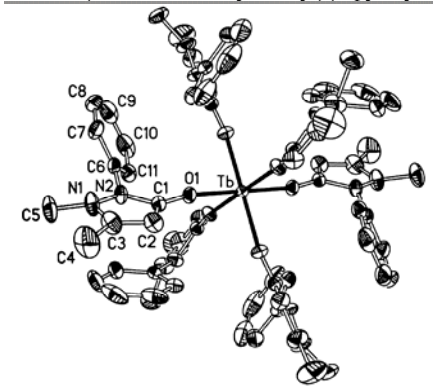
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
$[Y(HL)_6](ClO_4)_3$ *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	Λ_m, IR, TGA	[63]C.G.R. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Proceedings- Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, **90(6)**, 541 (1981)
 **$[Y(L)_3(A)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *A = bis(2-benzimidazolylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine*	7	3O, 4N	DRX, IR, ^1H, Λ_m, UV	[64]X-P. Yang, B-S. Kang, W-K. Wong, Ch-Y. Su, H-Q. Liu, *Inorg. Chem.*, **42**, 169 (2003)
 **$[Y(HL)_3(NO_3)_3]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	9	9O	Λ_m, IR, TGA	[63]C.G.R. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Proceedings- Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, **90(6)**, 541 (1981)

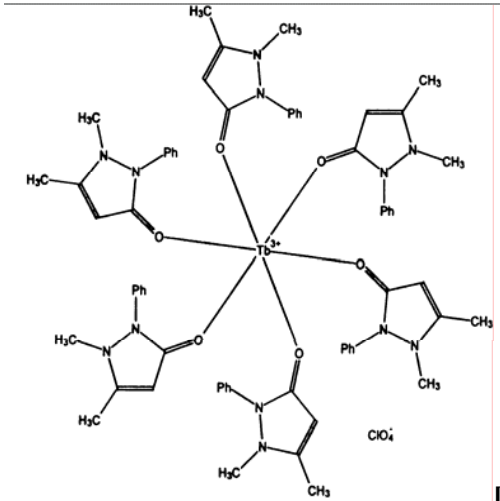
 **[M(HL)$_6$](ClO$_4$)$_3$** **(M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	Λ_m, IR, TGA	[63]C.G.R. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Proceedings- Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, **90(6)**, 541 (1981)
 **[M(NO$_3$)$_3$(L)$_3$]** **(M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Dy, Lu, Ho, Yb)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	6O	DRX	[65]B.F. Abdullin, G.G. Sadikov, M.G. Lutfullina, T.A. Malikova, M.A. Poraikoshites, *Kristallografiya*, **25(2)**, 397 (1980)

 **$[M(HL)_3(NO_3)_3]$** **(M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	9	9O	Λ_m, IR, TGA	[63]C.G.R. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Proceedings- Indian Academy of Sciences, Chemical Sciences*, **90(6)**, 541 (1981)

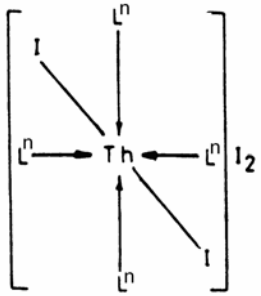
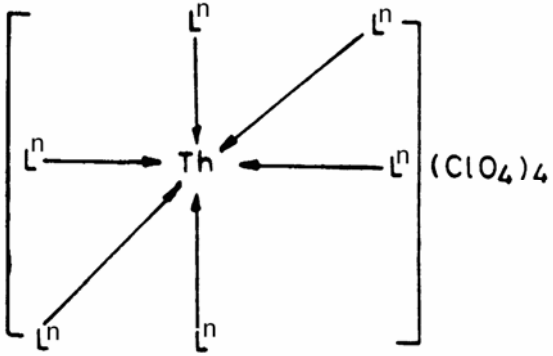
 R = R3 =  R_2, R_4: Se=C=N **$[M(L)_6(SeCN)_2(H_2O)]$** **(M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	9	7O, 2N	IR, TDA, Λ_m	[66]N. Hoang, Ch.K. Le, T.H. Tran, V.T. Do, *Tap Chi Hoa Hoc*, **26(2)**, 8 (1988)

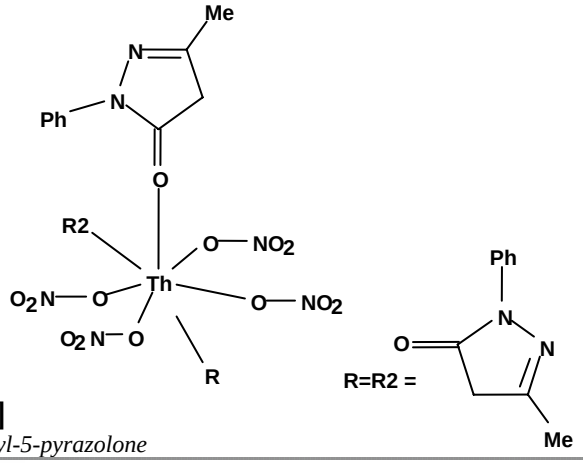
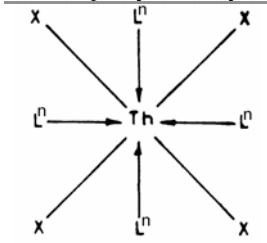
 R=R2 =  **$[Ce(L)_6]I_3$** **$[Nd(L)_6]I_3 \cdot DMF$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	6O	IR, AE	[67]N.S. Rukk, G.I, Kuznetsova, A.P. Belousova, B.D. Stepin, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **28(1)**, 252 (1983)
 **$[Pr(HL)_3(A)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone* *A = bis(2-benzimidazolylmethyl)-(2-pyridylmethyl)amine*	7	3O, 4N	DRX, IR, ^1H, Λ_m, UV	[64]X-P. Yang, B-Sh. Kang, W-K. Wong, Ch-Y. Su, H-Q. Liu, *Inorg. Chem.*, **42**, 169 (2003)

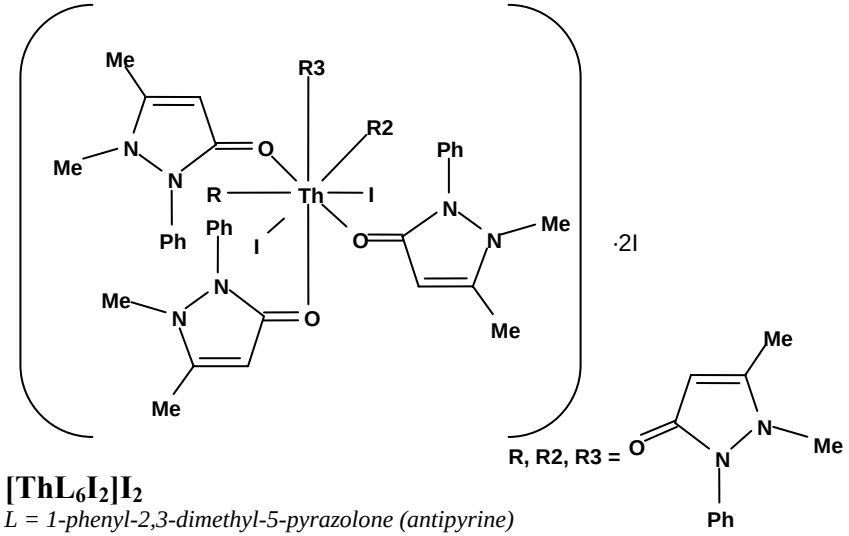
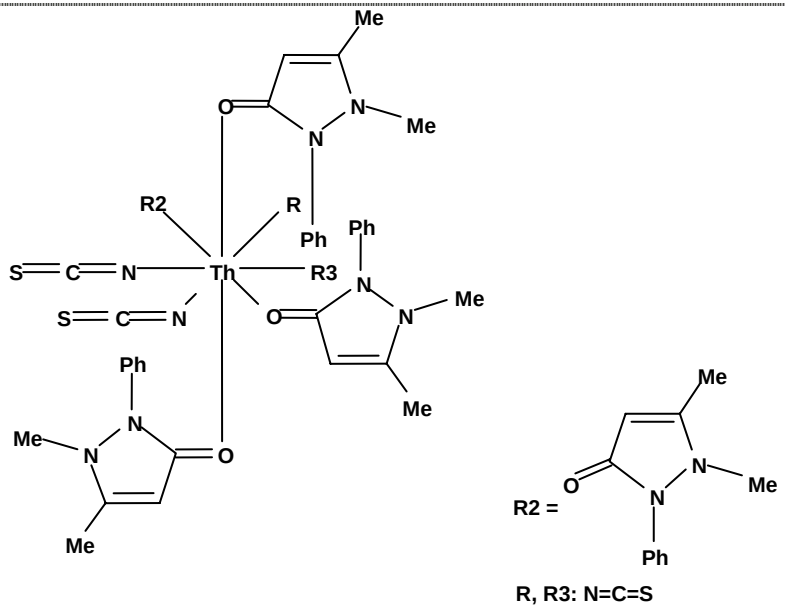
 **$[Eu(L)(A)Cl(H_2O)_2]Cl_2(H_2O)_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)* *A = bis(2-benzimidazolylmethyl)(2-pyridylmethyl)amine*	8	3O, 4N, Cl	DRX, IR, ^{1}H, Λ_m, UV	[64]X-P. Yang, B-Sh. Kang, W-K. Wong, Ch-Y. Su, H-Q. Liu, *Inorg. Chem.*, **42**, 169 (2003)
 **$[Tb(L)_6]I_3$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	6 O	DRX	[68]W. Clegg, G. Bourhill, I. Sage, *Acta Cryst.*, **E58**, m159 (2002) [69]A.L. Rheingold, W. King, *Inorg. Chem.*, **28**, 1715 (1989)

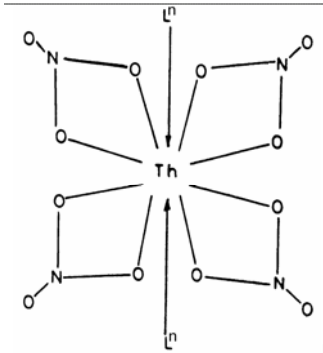
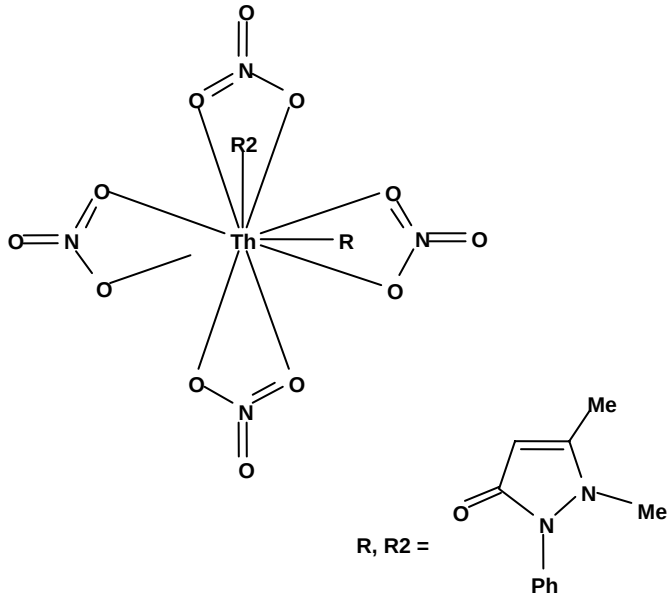
 **$[Tb(L)_6](ClO_4)_3$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	6O	DRX	[70]Ch-Y. Su, X-P. Yang, A-W. Xu, Z-F. Zhang, H-K. Liu, B-Sh. Kang, *Acta Cryst., Sect. C.*, **56**, e82 (2000)
$[M_2L^n{}_5(BPh_4)]$ **$[ML^n{}_3]$** **(M= Tb, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Yb)** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-tolyl-3-methyl-5-pyrazolone*	¿?	¿?	IR	[71]N.S. Poluektov, M.A. Tischchenko, G.I. Gerasimenko, *Zhurmal Analiticheskoi Khimii*, **30(7)**, 1325 (1975)

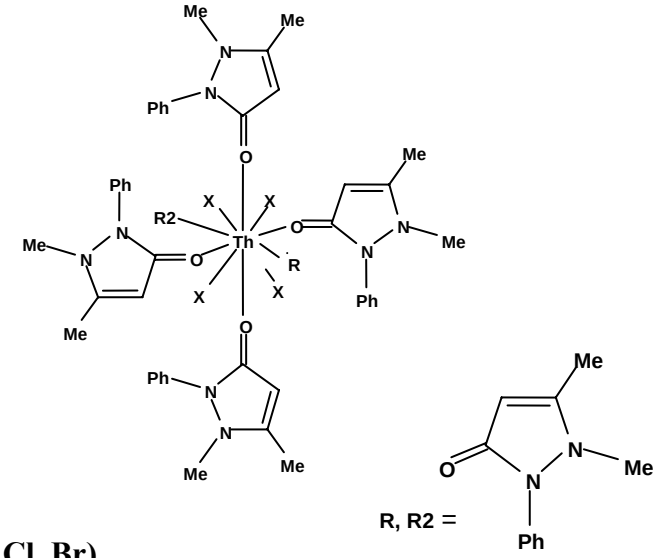
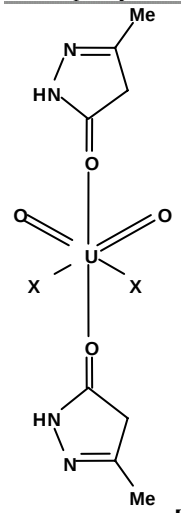
Group Actinides

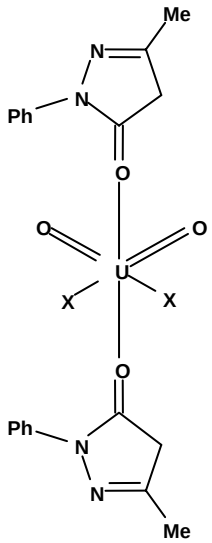
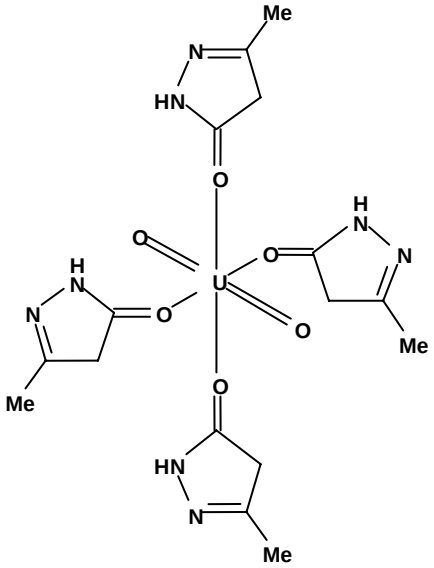
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ThI_2(L^n)_4]I_2$** *L^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2I	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)
 **$[Th(L^n)_6](ClO_4)_4$** *L^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)

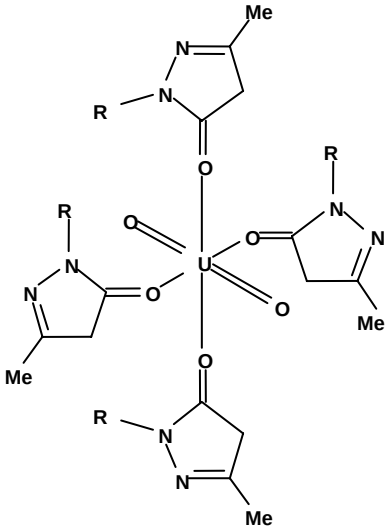
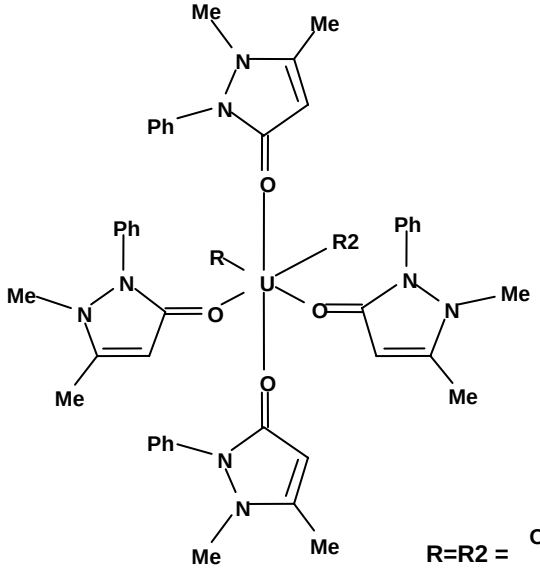
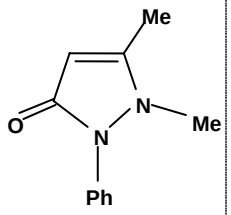
 **$[Th(HL)_3(NO_3)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	7	7O	AE, Λ_m, IR, μ	[73]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **27A**, 1005 (1988)
 **$[ThX_4(L^n)_4]$** **X= Cl, Br, NCS** *L^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	8	8O, 8X (X= Br, Cl, NCS)	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)

 **$[ThL_6I_2]I_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	8	6O, 2I	κ, IR, TGA, TDA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)
 **$[ThL_4(NCS)_4]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	8	4O, 4N	κ, IR, TGA, TDA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)

 **$[Th(NO_3)_4(L^n)_2]$** *L^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *L^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	10	10O	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)
 **$[ThL_2(NO_3)_4]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	10	10O	CE, IR, TGA, DTA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)

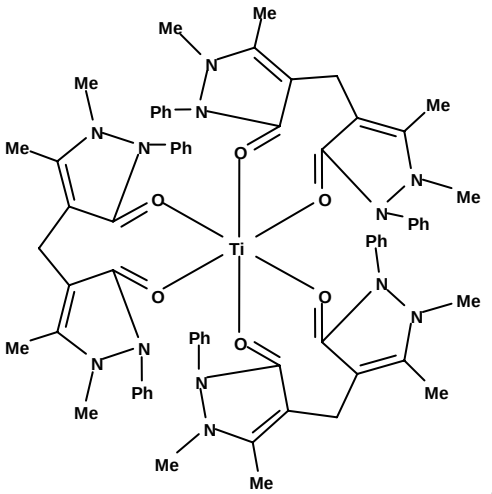
 **$[ThL_6X_4]$ (X= Cl, Br)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	10	6O, 4X	κ, IR, TGA, TDA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)
 **$[UO_2X_2(HL)_2]$** **(X= NO_3, Br, I, NCS, OAc)** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2X	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)

 **$[UO_2X_2(HL)_2]$** **(X= NO_3, Br, I, NCS, OAc)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2X	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)
 **$[UO_2(HL)_4]\cdot 2ClO_4$** *HL = 3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)

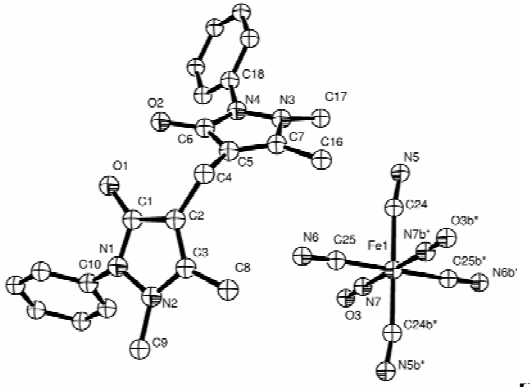
 **$[UO_2(HL^n)_4]\cdot 2ClO_4$** *R= H, HL^1 = 3-methyl-5-pyrazolone* *R= Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)
 R=R2 =  **$[UL_6X_3]$ (X= Cl, Ph_4B)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone (antipyrine)*	6	6O	IR	[76]R. Barnard, J.I. Bullock, B.J. Gellatly, L.F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans*., **18**, 1932 (1972)

I.2.1.2- BIS-PYRAZOLONES

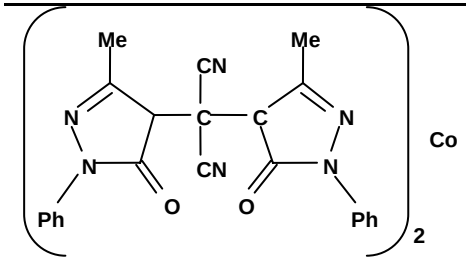
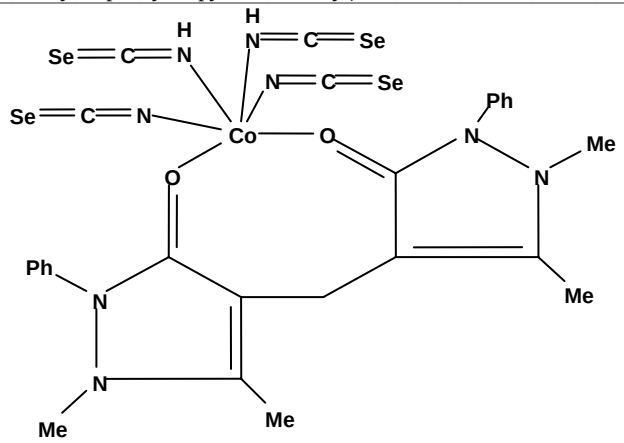
GROUP 4.- Ti

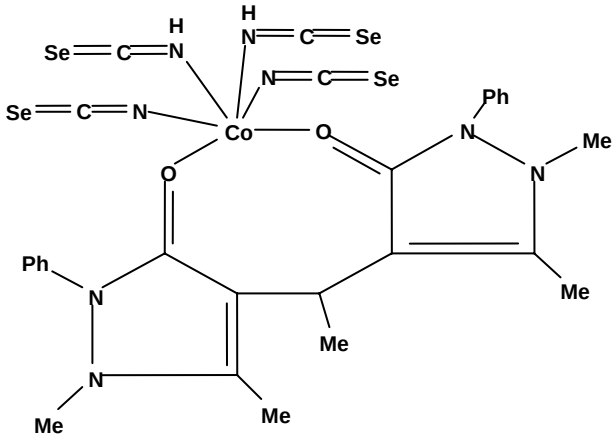
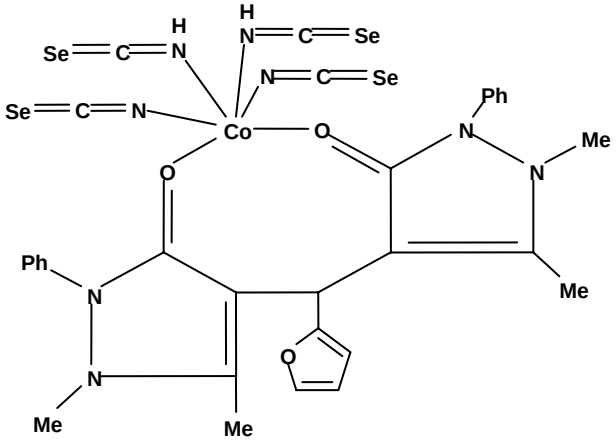
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 ·4ClO$_4$ **[Ti(L)$_3$](ClO$_4$)$_4$** *L = 4,4´-methylenebis(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone)*	6	6O	DRX	[77]A. Yuchi, M. Shiro, H. Wada, G. Nakagawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64(3)**, 760 (1991)

GROUP 8.- Fe

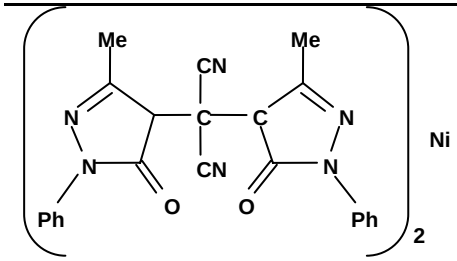
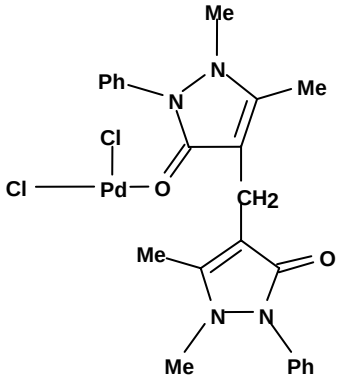
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Fe(CN)_5(NO)](H_2L)$** *L = 4,4´-methylenebis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	N, 5C	DRX	[78]V.K. Bel´skii, D.I. Semenishin, V.I. Yarovets, O.I. Kuntii, *Kristallografiya*, **32**, 1029 (1987)

Group 9.- Co, Rh, Ir

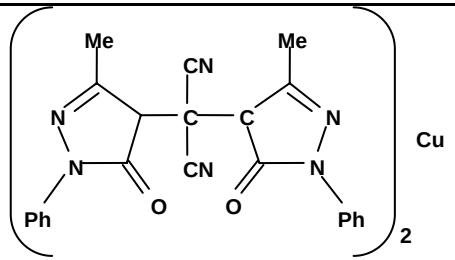
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[CoL_2]$** *HL = Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone-4-yl)methanedicarbonitrile*	4	2O, 2N	IR, AE	[79]F.M.A. Galil, B.N. Barsoum, M.M. Said, S.S. Saleh, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 658 (1988)
 **$[Co(L)(NCSe)_2(HNCSe)_2]$** *L = 4,4´-methylenebis(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone)*	6	2O, 4N	IR	[80]N. Hoang, B.T. Le, *Tap Chi Hoa Hoc*, **22(1)**, 18 (1984)

 **$[Co(L)(NCSe)_2(HNCSe)_2]$** *L = diantipyrilmethylmethane*	6	2O, 4N	IR	[80]N. Hoang, B.T. Le, *Tap Chi Hoa Hoc*, **22(1)**, 18 (1984)
 **$[Co(L)(NCSe)_2(HNCSe)_2]$** *L = 4,4'-(2-furanoylmethylene)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	IR	[80]N. Hoang, B.T. Le, *Tap Chi Hoa Hoc*, **22(1)**, 18 (1984)

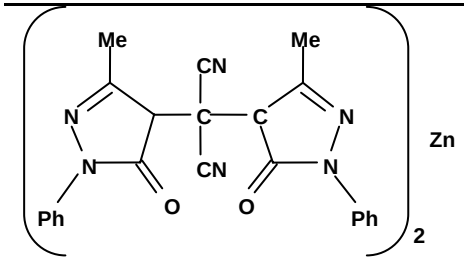
Group 10.- Ni, Pd

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[NiL_2]$** *HL = Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone-4-yl)methanedicarbonitrile*	4	2O, 2N	IR, AE	[79]F.M.A. Galil, B.N. Barsoum, M.M. Said, S.S. Saleh, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 658 (1988)
 **$[PdLCl_2]$** *L = 4,4´-methylenebis(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone)*	3	O, 2Cl	IR, χ_m	[51]M.Z. Wisniewski, *Polish Journal of Chemistry*, **71(2)**, 259 (1997)

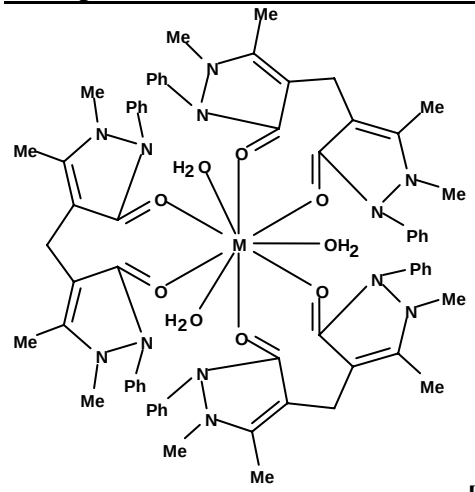
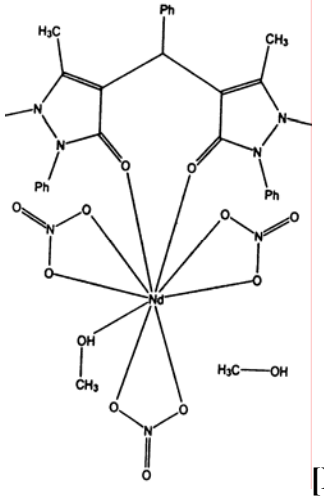
Group 11.- Cu

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CuL$_2$]** *HL = Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone-4-yl)methanedicarbonitrile*	4	2O, 2N	IR, AE	[79]F.M.A. Galil, B.N. Barsoum, M.M. Said, S.S. Saleh, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 658 (1988)

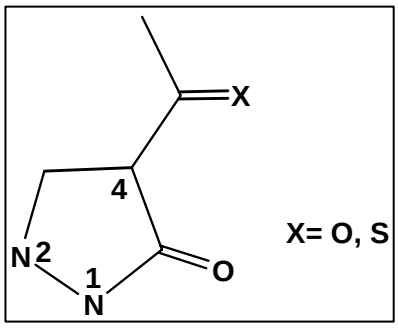
Group 12.- Zn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL$_2$]** *HL = Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone-4-yl)methanedicarbonitrile*	8	4O, 4N	IR, AE	[79]F.M.A. Galil, B.N. Barsoum, M.M. Said, S.S. Saleh, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 658 (1988)

Group.- La and lanthanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ML_3(H_2O)_3]\cdot 3SeCN$** **(M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho)** *L = 4,4´-methylenebis(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone)*	9	9O	IR, TDA, κ	[66]N. Hoang, Ch.K. Le, T.H. Tran, V.T. Do, *Tap Chi Hoa Hoc*, **26(2)**, 8 (1988)
 **$[Nd(NO_3)_3(L)MeOH]\cdot 2MeOH$** *L = bis(1-pheny- 2,3-dimethyl-5-pyrazolone-4-il)phenylmetano*	9	9O	DRX	[81]K.A. Lyssenko, M.L. Kuznetsov, Y.N. Medvedev, B.E. Zaitsev, *Crystallogr. Rep.*, **47**, 262 (2002)

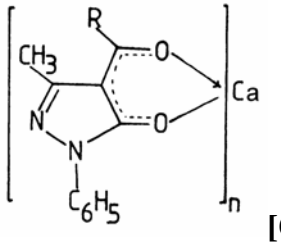
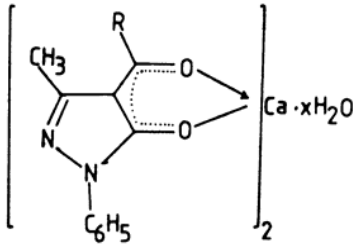
1.2.2.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (II):

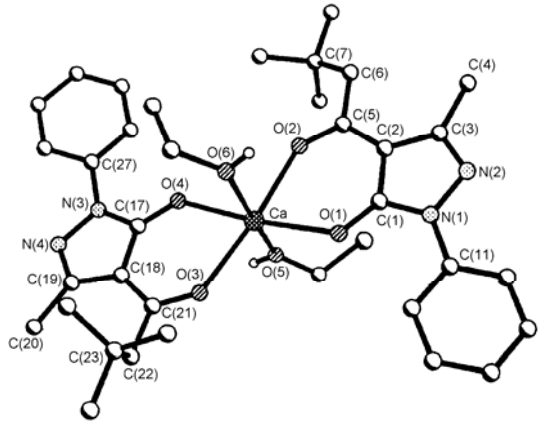
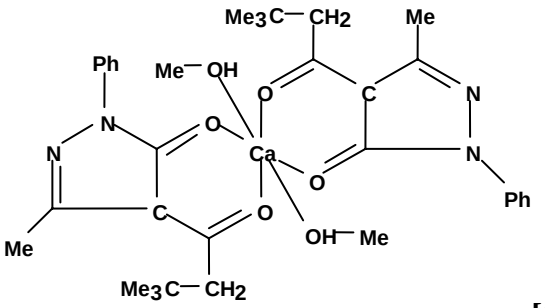
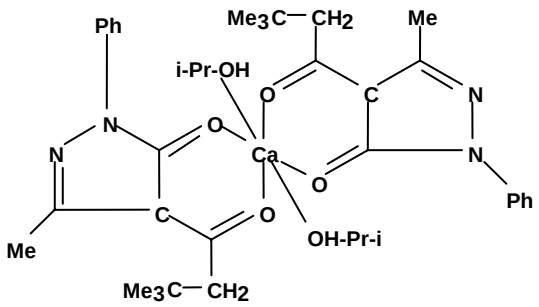


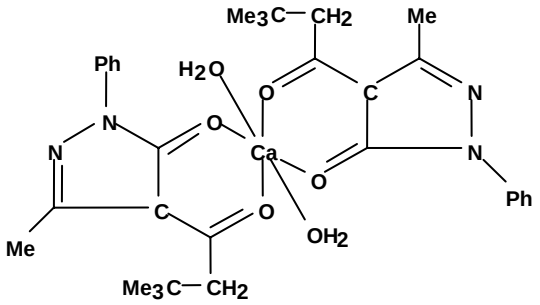
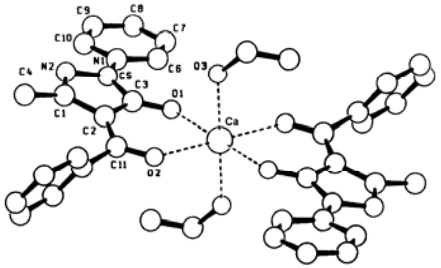
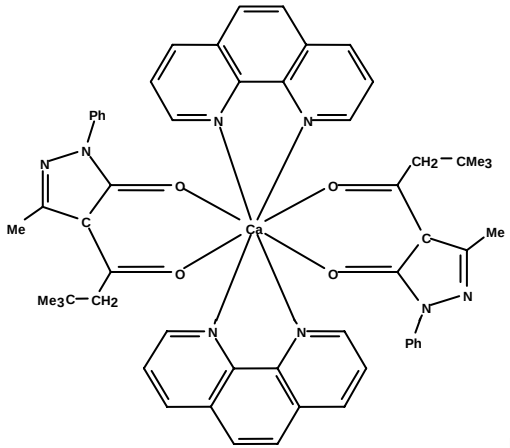
1.2.2.1.- X=O

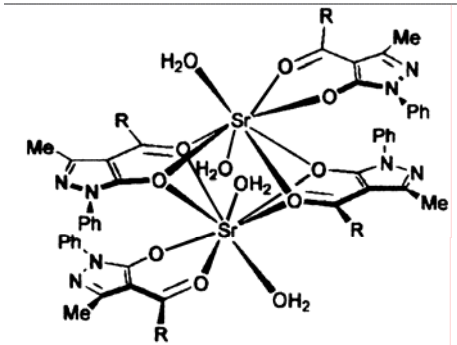
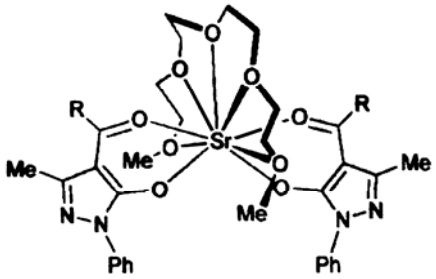
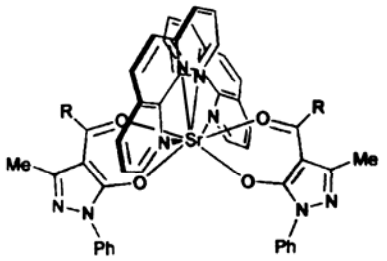
1.2.2.1.1.- MONO-PYRAZOLONES

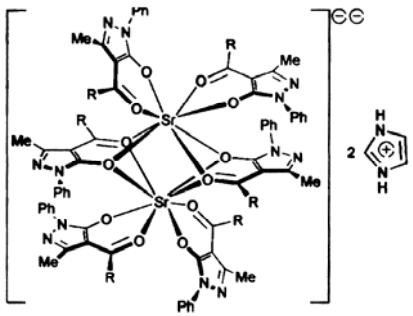
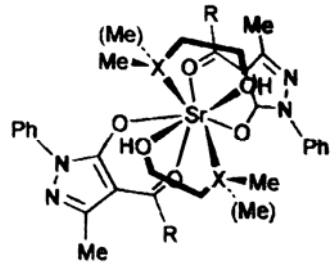
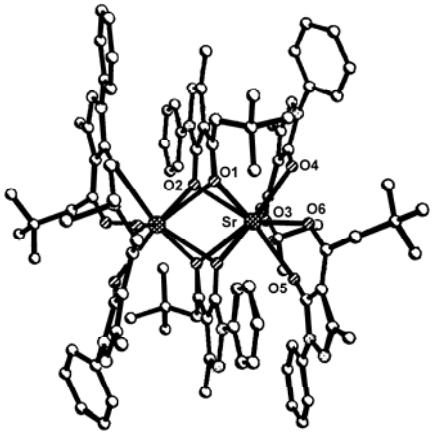
GROUP 2.- Ca, Sr, Ba, Ra

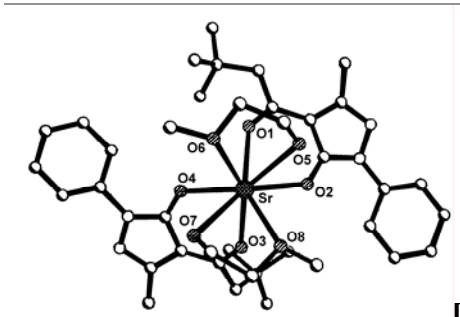
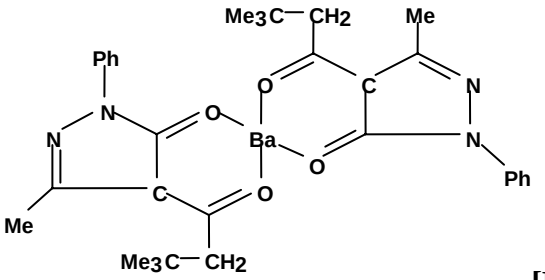
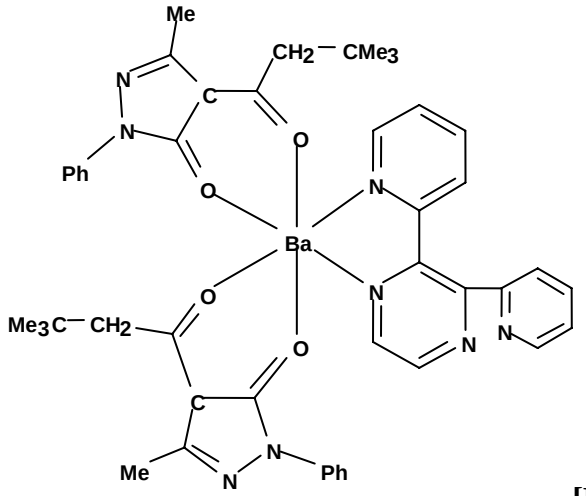
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ca(L^n)_2]\cdot 1/2H_2O$** *R = Pr^i, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^i, HL_2= 1-phenyl-3-methyl-4-isovaleroyl-5-pyrazolone*	4?	4O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[85]E.C. Okafor, P.U. Adiukwu, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(1)**, 97 (1993)
 **$[Ca(L^1)_2]\cdot 2H_2O$** **$[Ca(L^2)_2]\cdot 1/2H_2O$** **$[Ca(L^3)_2]\cdot 1/2H_2O$** **$[Ca(L^4)_2]$** **$[Ca(L^5)_2]$** **$[Ca(L^6)_2]\cdot H_2O$** **$[Ca(L^7)_2]\cdot 1/2H_2O$** *R = Me, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^4= 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_4$-Me, HL^5= 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_{14}$-Me, HL^6= 1-phenyl-3-methyl-4-palmitoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^7= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4?	4O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[86]E.C. Okafor, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(9)**, 1375 (1991)
$[Ca(L^n)_2]$ *HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, UV, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, μ	[89]B.A. Uzoukwu, *Indian J. Chem.*, **30A**, 372 (1991)

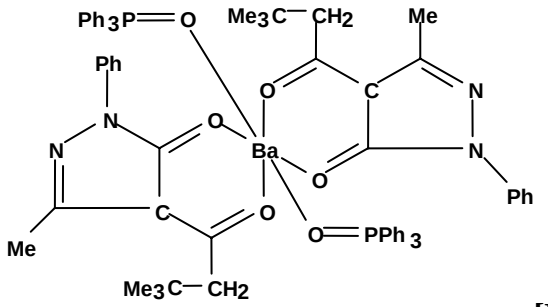
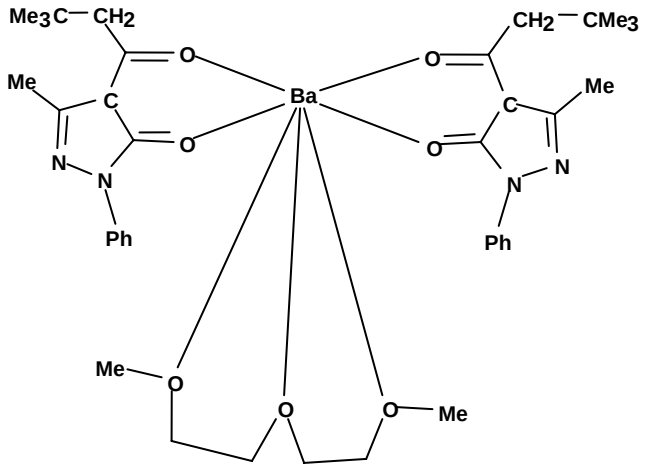
 **[$CaL_2(EtOH)_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, UV, AE, IR, ^1H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **[$CaL_2(MeOH)_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, AE, IR, ^1H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **[$CaL_2(PrOH)_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, AE, IR, ^1H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)

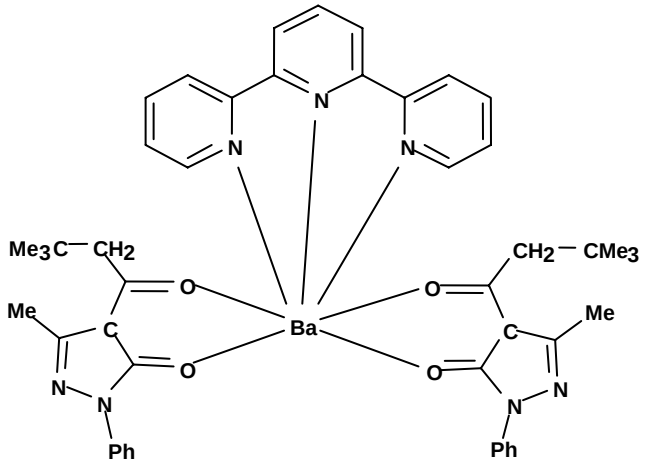
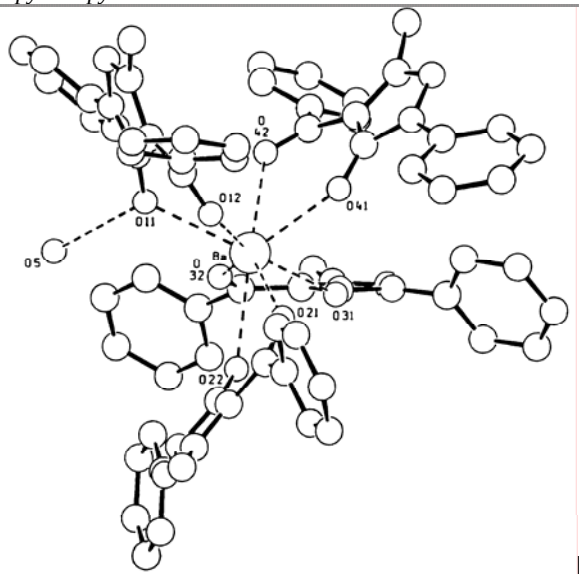
 **$[CaL_2(H_2O)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, AE, IR, ^{1}H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **$[CaL_2(EtOH)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, AE	[89]E. Uhlemann, U, Schilde, F. Weller, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 31 (1995)
 **$[CaL_2(Phen)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	UV, AE, IR, ^{1}H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)

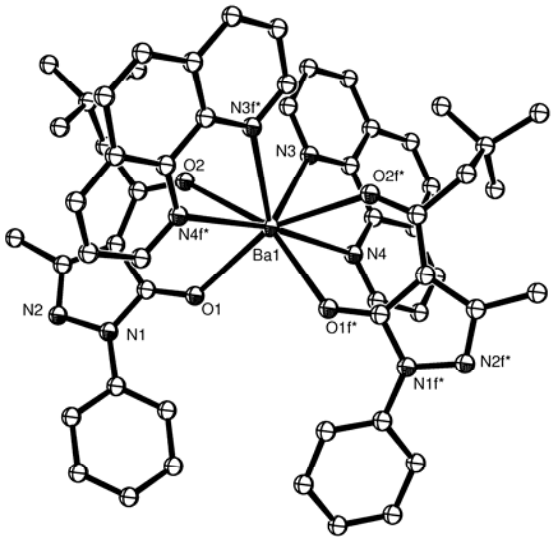
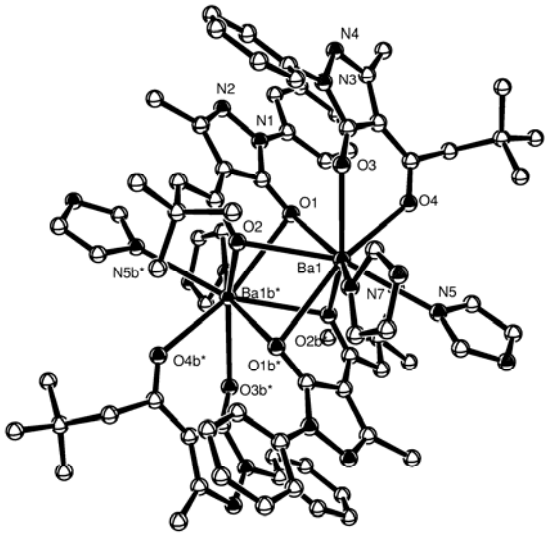
 **$[Sr_2(L^n)_4(H_2O)_4]$** *R = $(CH_3)C\text{-}CH_2$, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, IR, ^1H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)
 **$[Sr(L^n)_2(tetraglyme)]$** *R = $(CH_3)_3C\text{-}CH_2$, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *tetraglyme= 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane*	8	8O	AE, Λ_m, IR, ^1H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)
 **$[Sr(L^n)_2(phen)_2]$** *R = (Me)C-CH_2, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *phen= 1,10-phenanthroline*	8	4O, 4N	AE, Λ_m, IR, ^1H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)

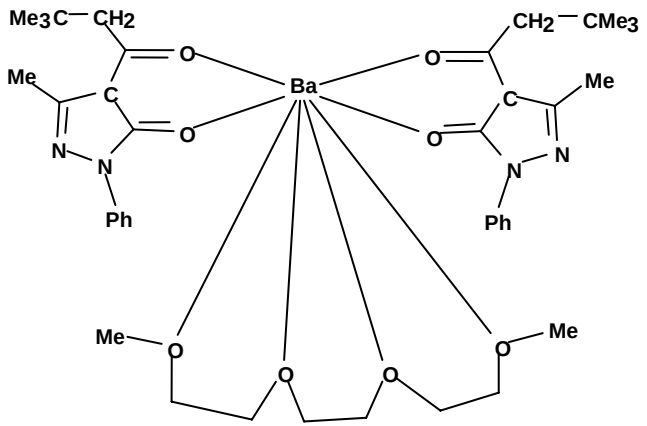
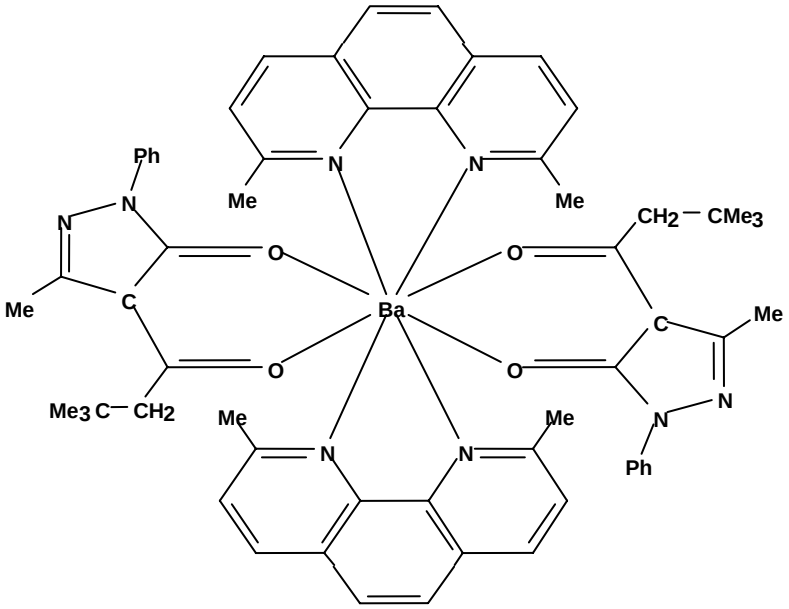
 **$[Sr_2(L^n)_6](H_2im)_2$** *R = p-FC_6H_4, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R =Ph, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *H_2im= imidazole*	8 8	8O 8O	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)
 **$[Sr(L)_2(Hdmae)_2]$** *R = $CH_2C(Me)_3$, HL= 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *X = N, Hdmae= N,N-dimethylaminoethanol*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)
 **$[Sr_2(L)_6](H_2im)_2$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *H_2im= imidazole*	8	8O	DRX, AE, Λ_m, IR, ^{1}H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)

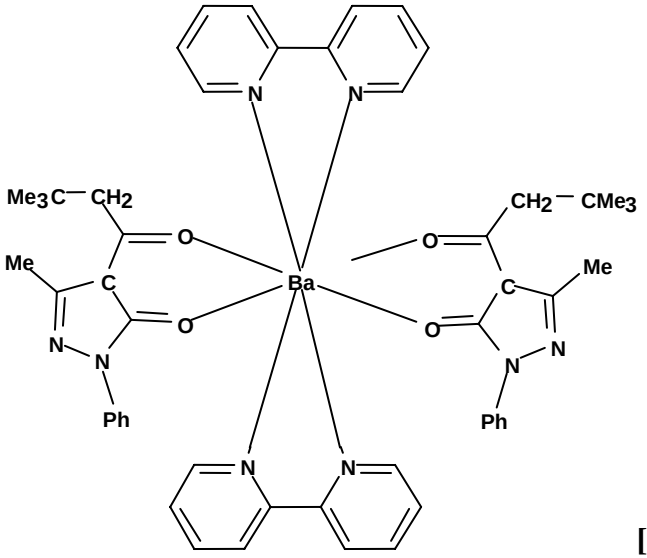
 **$[Sr(L)_2(Hmoe)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *Hmoe= 2-methoxyethanol*	8	8O	DRX, AE, Λ_m, IR, ^1H, ^{13}C	[90]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2616 (2002)
 **$[BaL_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
 **$[BaL_2(Pypy)]\cdot 2H_2O$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *Pypy= 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine*	6	4O, 2N	AE, IR, ^1H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

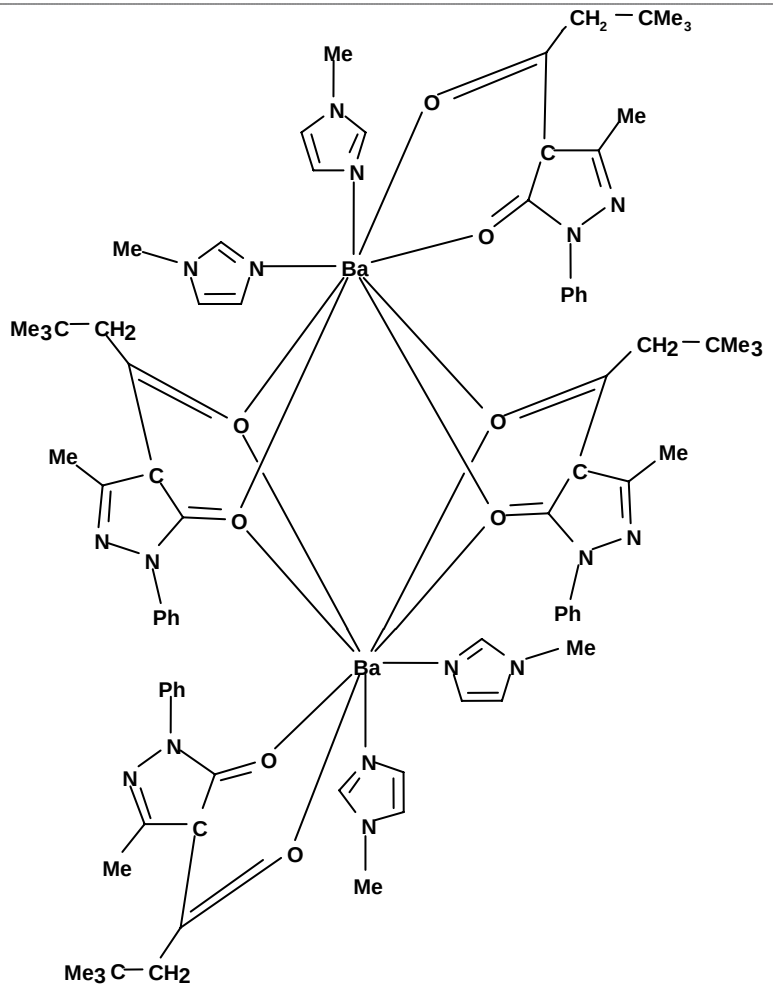
 **$[BaL_2(OPPh_3)_2]\cdot H_2O$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
 **$[BaL_2(diglyme)]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *diglyme= 2,5,8-trioxanonane*	7	7O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

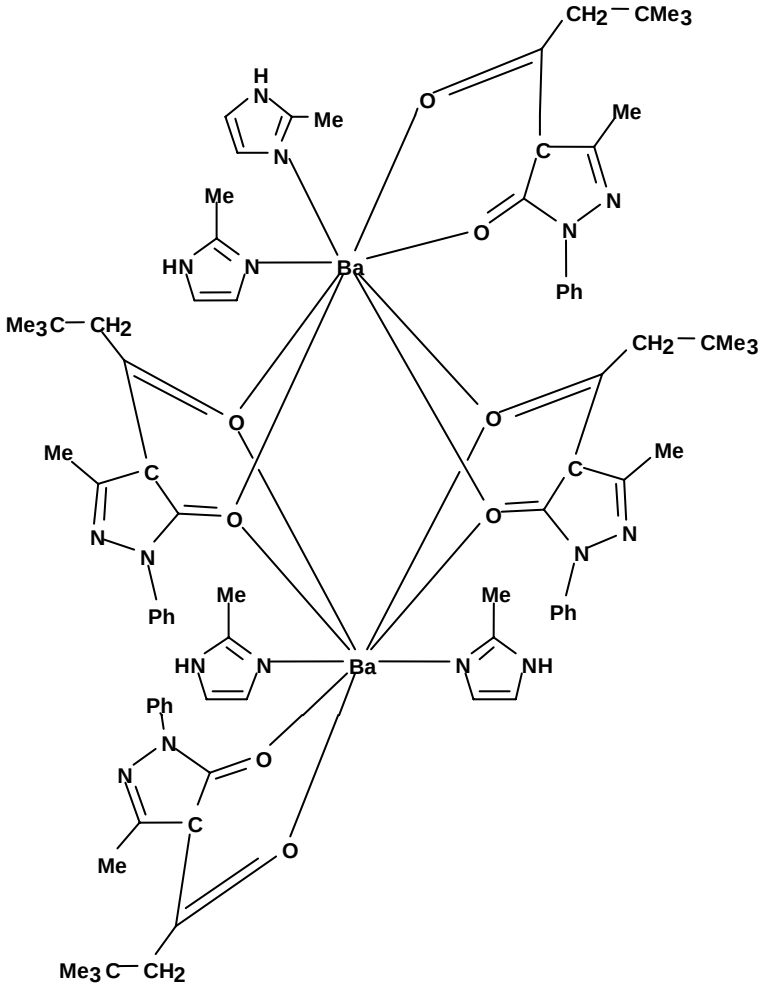
 **$[BaL_2(terpy)]\cdot H_2O$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *terpy= terpyridine*	7	4O, 3N	AE, IR, ^1H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
 **$[BaL_2(HL)_2]\cdot H_2O$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE	[89]E. Uhlemann, U, Schilde, F. Weller, *Z. Naturforsch.*, **50b**, 31 (1995)

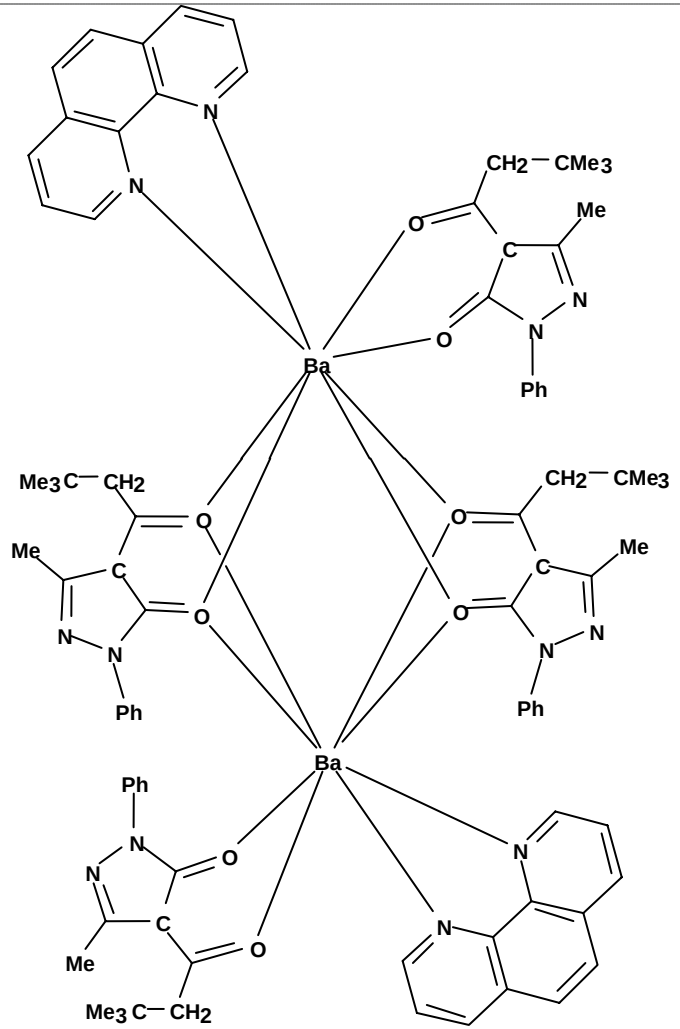
 **[$BaL_2(phen)_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *phen= 1,10-phenanthroline*		8	4O, 4N	DRX, AE, IR, ^1H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
 **[{$BaL_2(Him)_2$}$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *H_2im= imidazole*		8	6O, 2N	DRX, AE, IR, ^1H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

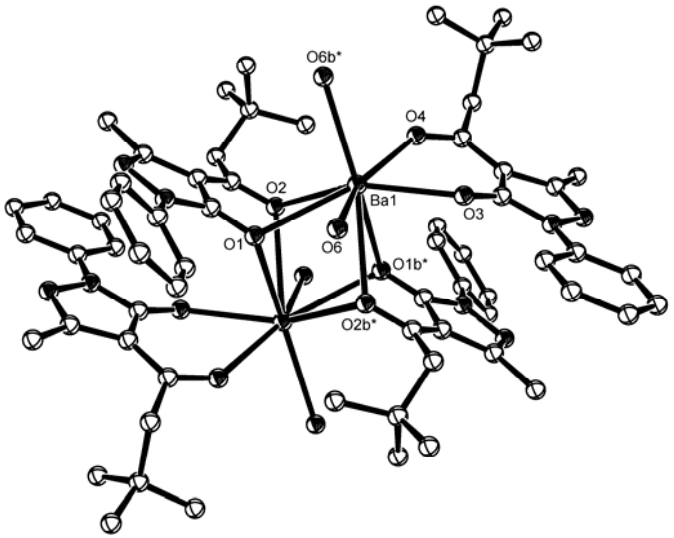
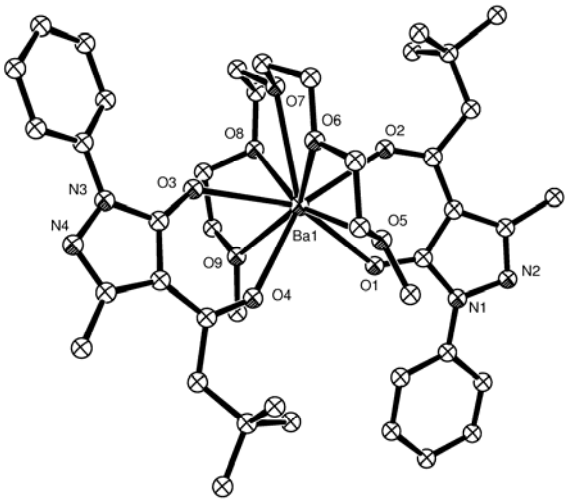
 **[BaL$_2$(triglyme)]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *triglyme= 2,5,8,11-tetraoxadodecane*	8	8O	AE, IR, ^{1}H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
 **[BaL$_2$(Cupr)$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *Cupr= 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline*	8	4O, 4N	AE, IR, ^{1}H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

 **$[BaL_2(Bipy)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *Bipy= 2,2´-bipyridine*	8	4O, 4N	AE, IR, ^1H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

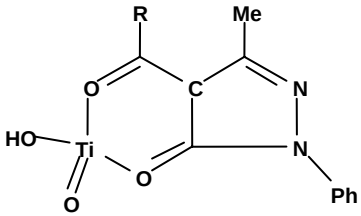
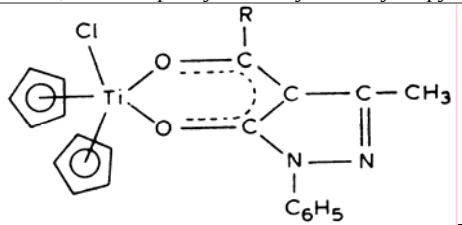
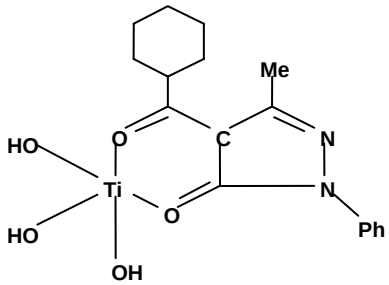
 **[{BaL$_2$(1-MeIm)}$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *H1-MeIm= 1-methylimidazole*	8	6O, 2N	AE, IR, ^{1}H, Λ_m	[2]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

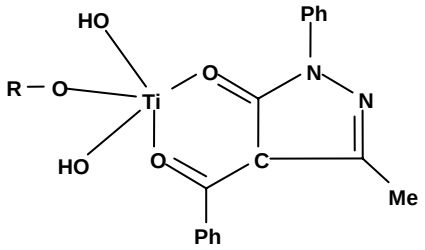
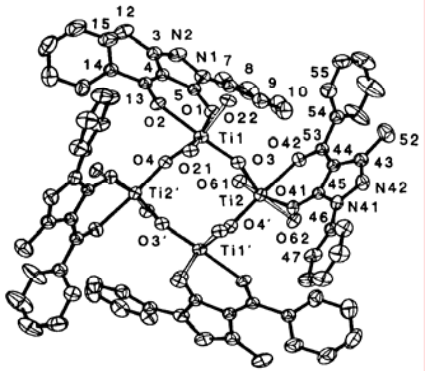
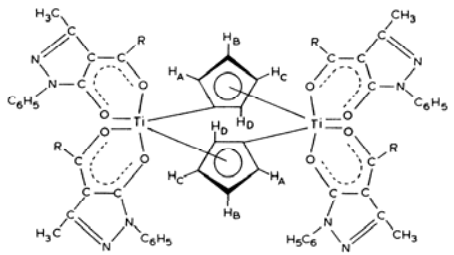
 **[{BaL$_2$(2-MeIm)}$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *H2-MeIm= 2-methylimidazole*	8	6O, 2N	AE, IR, ^{1}H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

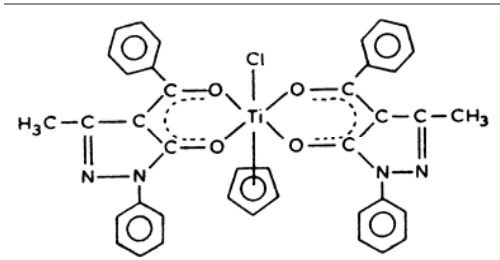
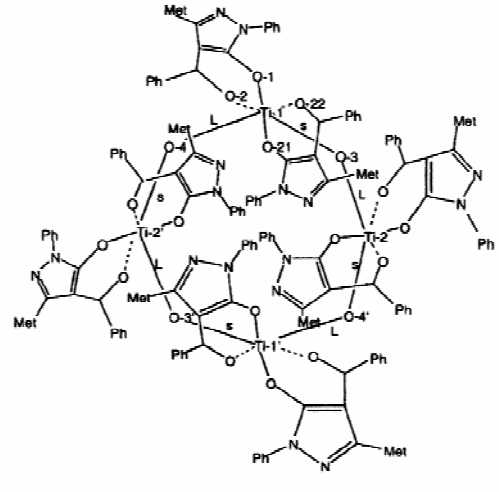
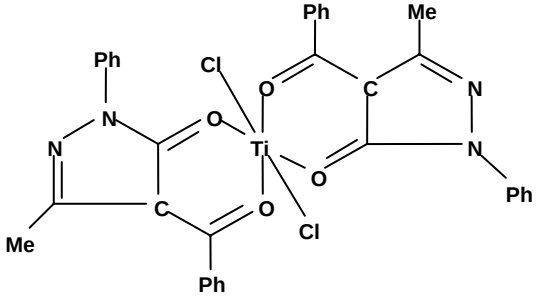
 **[{BaL$_2$(phen)}$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pirazolon* *phen= 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, IR, ^{1}H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

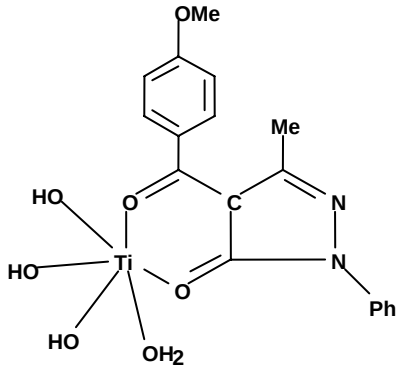
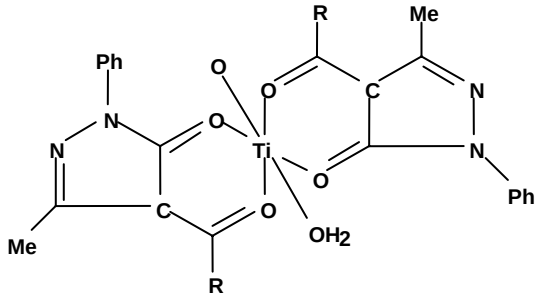
 **[{BaL$_2$(H$_2$O)$_2$}$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^{1}H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)
 **[BaL$_2$(tetraglyme)]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *tetraglyme= 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane*	9	9O	DRX, AE, IR, ^{1}H, Λ_m	^{2}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, S. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1555 (1999)

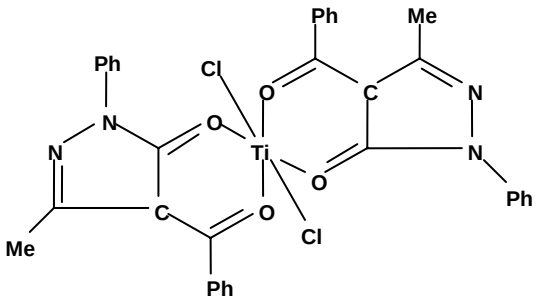
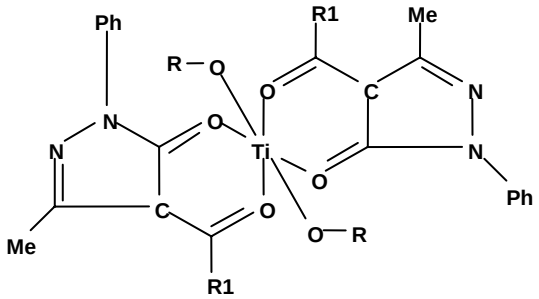
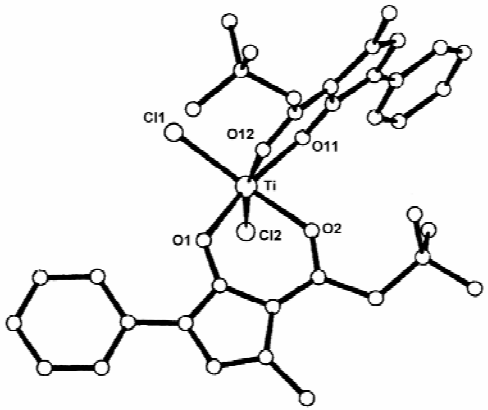
GROUP 4: Ti, Zr

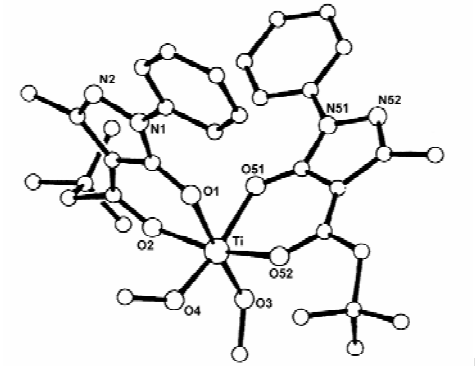
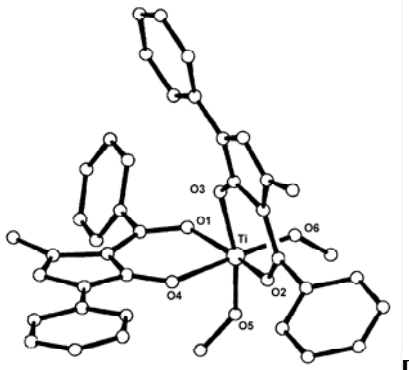
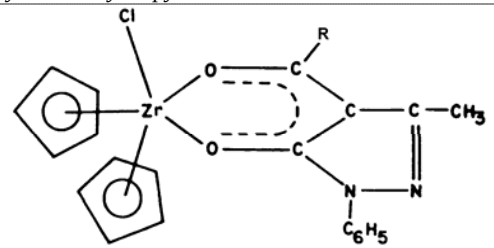
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ti(L^n)(O)(OH)]_n$** *R = Ph, HL^1 =1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	4O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3221 (2003)
 **$[TiClL^n(C_5H_5)_2]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC_6H_5, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	5	2O, Cl, 2Cp	IR, ^{1}H, ^{13}C	[92]S. Saxena, Y.P. Singh, A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, **270(3)**, 301 (1984)
 **$[Ti(L)(OH)_3]_n$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(cyclohexylcarbonyl)-5-pyrazolone*	5	5O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3221 (2003)

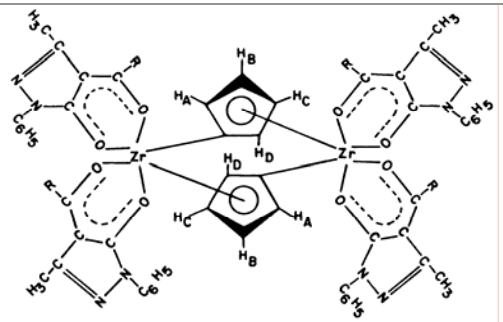
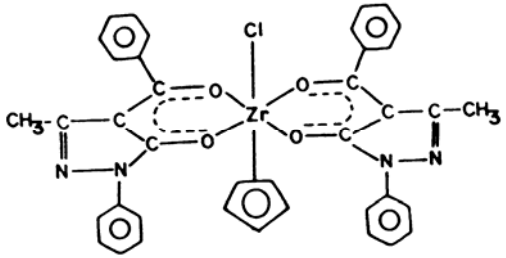
 **$[Ti(L)(OH)_2(OR)]\cdot H_2O$** *R = ^{n}Bu, $^{n}Pr* *HL = 1-phenyl-3methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	5O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[Ti(L)_2(OH)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6 O	DRX, IR	[22]F. Caruso, M. Rossi, J. Tanski, R. Sartori, R. Sariego, S. Moya, S. Diez, E. Navarrete, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, *J. Med. Chem*., **43**, 3665 (2000)
 **$[TiL^{n}_2(C_5H_4)]_2$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC_6H_5, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2Cp	IR, ^{1}H, ^{13}C	[92]S. Saxena, Y.P. Singh, A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, **270(3)**, 301 (1984)

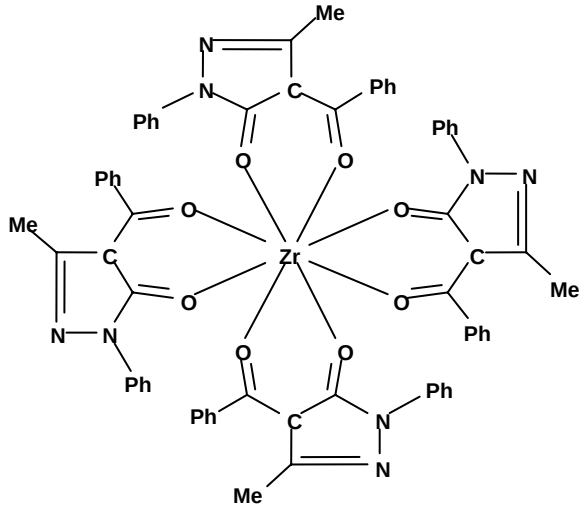
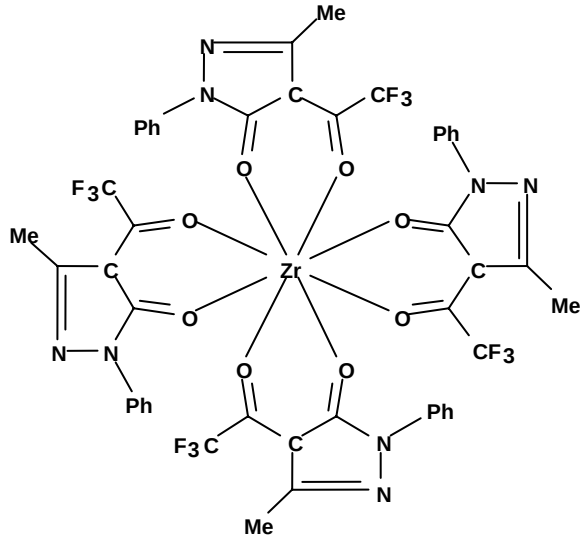
 **$[TiClL_2(C_5H_5)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O Cl, Cp	IR, ^{1}H, ^{13}C	[92]S. Saxena, Y.P. Singh, A.K. Rai, *J. Organomet. Chem.*, **270(3)**, 301 (1984)
 **$[Ti\ (L)_2\text{-}\mu\text{-}O]_4$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, ^{1}H, IR, ESI-MS, AE	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[Ti(L)_2Cl_2]$** *HL= 1-phenyl-3methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2Cl	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)

 **$[Ti(L)(OH)_3(H_2O)]_n$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone*	6	6O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[Ti(O)(H_2O)(L^n)_2]_n$** *R = Bu_3C, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *R= p-CH_3O-C_6H_4, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone* *R= p-NO_2-C_6H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone* *R= Cy, HL^4 = 1-phenyl3-methyl-4-(cyclohexylcarbonyl)-5-pyrazolone* *R= MePh, HL^5 =1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone* *R= Me, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^7 = 1-phenyl-3-phenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)

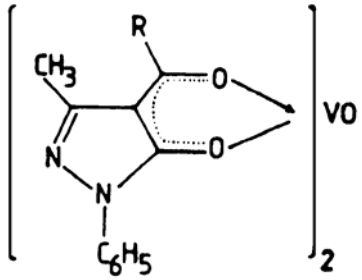
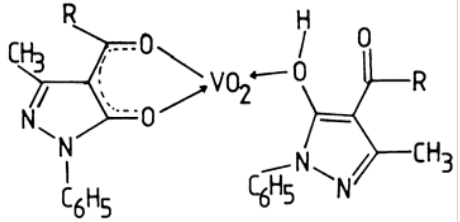
 **$[Ti(L)_2Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-3methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2Cl	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[Ti(L^1)_2(O^nPr)_2]$** **$[Ti(L^2)_2(O^nPr)_2]$** **$[Ti(L^2)_2(O^nBu)_2]\cdot H_2O$** *R1 = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R1 = Bu^t, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[Ti(L)_2Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2Cl	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)

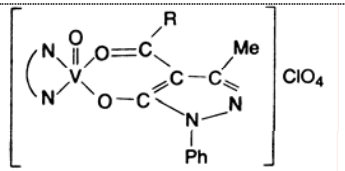
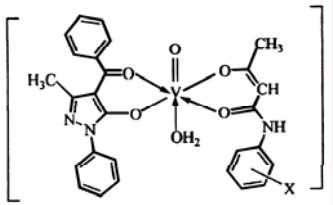
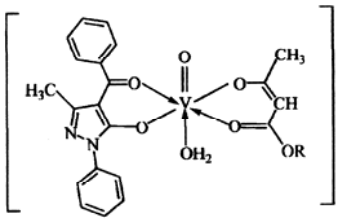
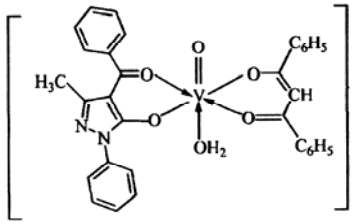
 **$[Ti(L)_2(OMe)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC, DRX	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[Ti(L)_2(OMe)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	^{1}H, IR, ESI-MS, AE, VC, DRX	[91]F. Caruso, L. Massa, A. Gindulyte, C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, M. Ricciutelli, J. Castamagna, J.C. Canales, T. Tanski, M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 3221 (2003)
 **$[ZrCl(C_5H_5)_2(L^n)]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-Cl-C_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	5	2O, Cl, 2Cp	AE, ^{1}H, IR, μ	[93]S. Saxena, A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **24A(8)**, 645 (1985)

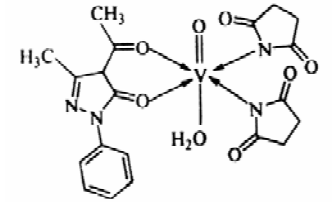
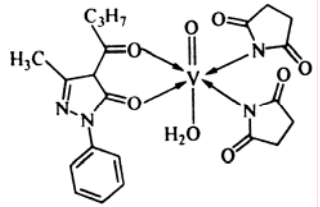
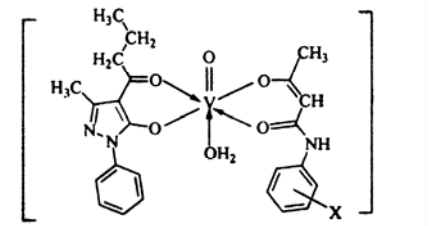
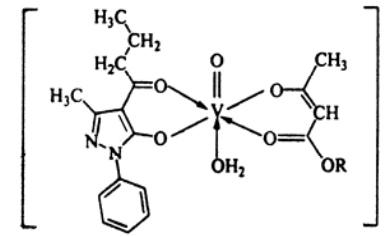
 **$[Zr(C_5H_4)(L^n)_2]_2$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-Cl-C_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2Cp	AE, ^{1}H, IR, μ	[93]S. Saxena, A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **24A(8)**, 645 (1985)
 **$[ZrCl(C_5H_5)(L)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, Cl, Cp	AE, ^{1}H, IR, μ	[93]S. Saxena, A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **24A(8)**, 645 (1985)

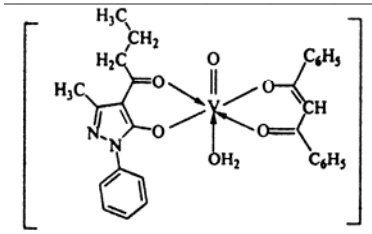
 **[ZrL_4]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[94]G.P. Ozerova, N.V. Mel´chakova, V.M. Peshkova, *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*, **12(3)**, 367 (1971)
 **[ZrL_4]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[95]E.C. Okafor, *Zeitschrift füer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **36B(2)**, 213 (1981)

GROUP 5.- V, Nb

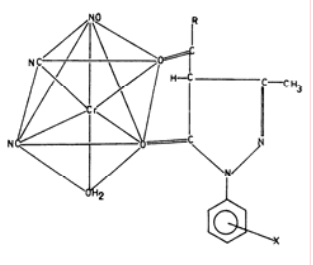
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(L^n)_2]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_4$-Me, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R = CCl_3, HL^8 = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, UV	[96]B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(2&3)**, 185 (1992)
 **$[VO_2(L^n)(HL^n)]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_4$-Me, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R = CCl_3, HL^8 = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, UV, IR	[97]B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 881 (1991)

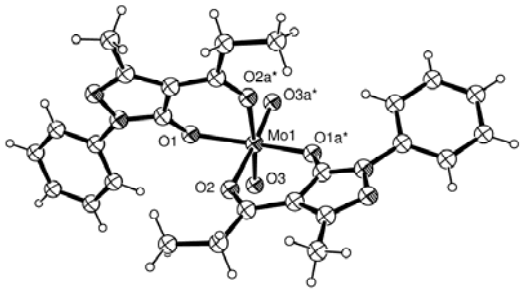
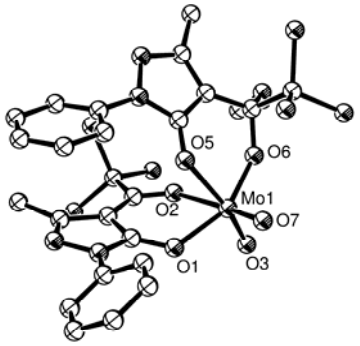
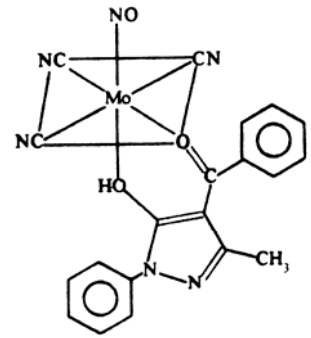
 *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Bipy = bipyridine* *Phen = 1,10-phenanthroline*	**$[VO(L^n)(Bipy)]ClO_4$** **$[VO(L^n)(Phen)]ClO_4$**	5	3O, 2N	AE, IR, Λ_m, ESR, TGA,	[98]B.T. Thaker, J. Lekhadia, A. Patel, P. Thaker, *Transition Metal Chemistry*, **19**, 623 (1994)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *H-aa = acetoacetanilide* *Ho-aatd = o-acetoacetotoluidide* *Ho-aans = o-acetoacetanisidide*	**$[VO(L)(aa)(H_2O)]$** **$[VO(L)(o\text{-}aatd)(H_2O)]$** **$[VO(L)(o\text{-}aans)(H_2O)]$**	6	6O	AE, IR, UV, EPR	[99]R.C. Maurya, S. Rajput, *J. Mol. Struct*., **687**, 35 (2004)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, Hmacac = methylacetoacetate* *R = Et, Heacac = ethylacetoacetate*	**$[VO(L)(macac)(H_2O)]$** **$[VO(L)(eacac)(H_2O)]$**	6	6O	AE, IR, UV, EPR	[99]R.C. Maurya, S. Rajput, *J. Mol. Struct*., **687**, 35 (2004)
 **$[VO(L)(dbm)(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Hdbm = dibenzoylmethane*		6	6O	AE, IR, UV, EPR	[99]R.C. Maurya, S. Rajput, *J. Mol. Struct*., **687**, 35 (2004)

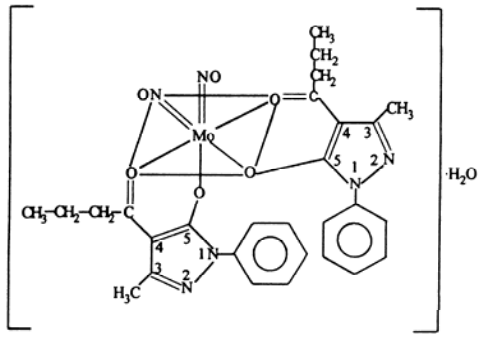
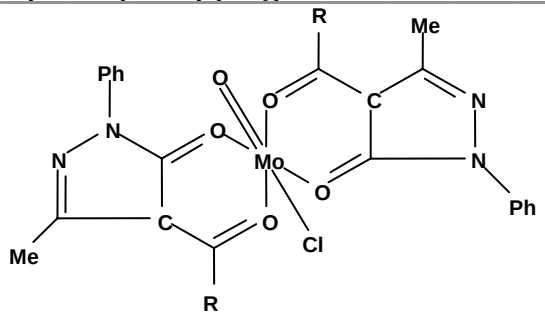
 **[VO(sm)$_2$(HL)(H$_2$O)]** *Hsm = succinimide* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, AE, χ_m	[28]R.C. Maurya, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(10)**, 1877 (2003)
 **[VO(sm)$_2$(HL)(H$_2$O)]** *Hsm = succinimide* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, AE, χ_m	[28]R.C. Maurya, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(10)**, 1877 (2003)
 **[VO(L)(aa)(H$_2$O)]** **[VO(L)(o-aatd)(H$_2$O)]** **[VO(L)(o-aans)(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone* *Haa = acetoacetanilide* *Ho-aatd = o-acetoacetotoluidide* Ho-aans = o-acetoacetanisidide	6	6O	IR, Λ_m, χ_m, AE, EPR, TGA, VC	[100]R.C. Maurya, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(2)**, 269 (2004)
 **[VO(L)(macac)(H$_2$O)]** **[VO(L)(eacac)(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone* *Hmacac = methylacetoacetate* *Heacac = ethylacetoacetate*	6	6O	IR, Λ_m, χ_m, AE, EPR, TGA, VC	[100]R.C. Maurya, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(2)**, 269 (2004)

 **[VO(L)(dbm)(H_2O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone* *Hdbm = dibenzoylmethane*	6	6O	IR, Λ_m, χ_m, AE, EPR, TGA, VC	[100]R.C. Maurya, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(2)**, 269 (2004)
[$VOL^1_2(HL^1)$] **[$VOL^1_2(HL^1)$]·HL** **[$VOL^1_2(HL^1)$]·2HL** **[$V_2O_2L^1_4$]·HL** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HL^1 = 1-phenyl-3-carboxy-4-benzoyl-5-pyrazolone*	¿?	¿?	ESR, IR	[101]E.P. Klimenko, E.N. Knyazeva, B.I. Nabivanets, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **25(6)**, 1539 (1980)
[$NbOCl_4(H_2L)$] **[$NbO(NO_3)_4](H_2L)$** **[$NbO(SO_4)_2](H_2L)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, IR, ^{1}H	[102]M.Y. Mirza, F.IK. Nwabue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1817 (1981)

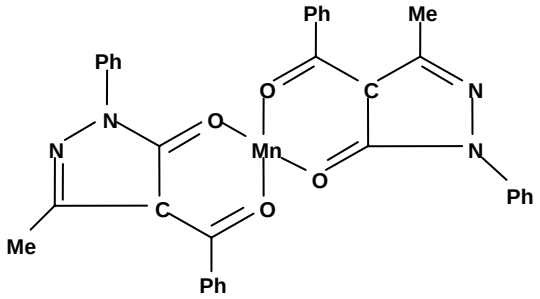
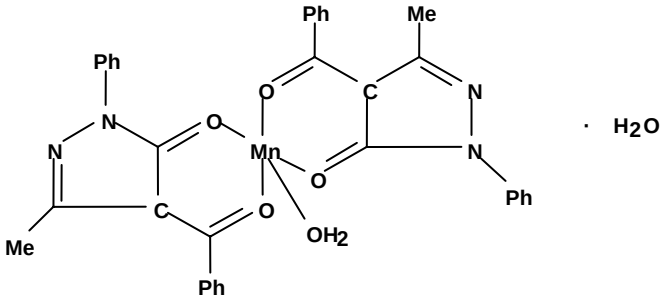
GROUP 6.- Cr, Mo

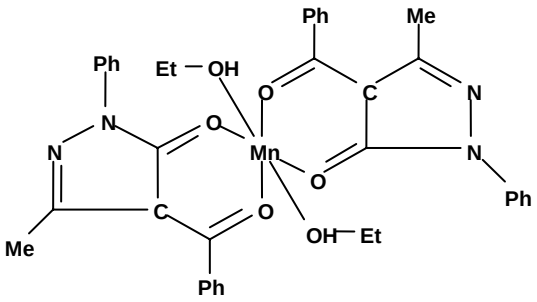
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[$Cr(NO)(CN)_2(HL^n)(H_2O)$]** *R = Pr^n; X = H, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = CH_2Cl; X= H, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-cloroacetyl-5-pyrazolone* *R = p-Cl-C_6H_4; X= H, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-Cl-C_6H_4; X= m-Cl, HL^4 = 1-(m-clorophenyl)-3-methyl-4-(p-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, Λ_m, IR, TGA, UV	[103]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 845 (1991)

 **$[MoO_2(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propanoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, UV, IR, AE, ^1H	[104]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, O. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 108 (2001)
 **$[MoO_2(L^1)(L^2)]$** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4(1-trichloro-2-ethoxy)propanoyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trichloroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, UV, IR, AE, ^1H	[104]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, O. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **627**, 108 (2001)
 **$[Mo(NO)(CN)_3(HL)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, N, 3C	IR, AE, χ_m, Λ_m	[31]R.C. Maurya, V. Pillai, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(4)**, 699 (2003)

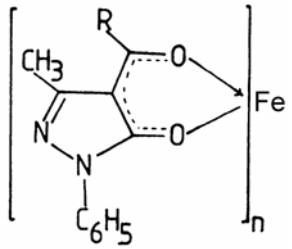
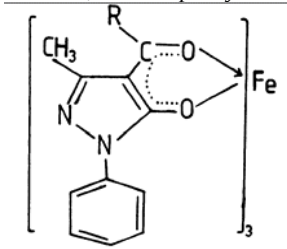
 **$[Mo(NO)_2(L)_2]H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, IR	[105]R.C. Maurya, A. Pandey, T. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 247 (2002)
 **$[MoOCl(L^n)_2]$** *R= 2-ClC_6H_4CO, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R= 4-ClC_6H_4CO, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R= 2,4-ClC_6H_4CO, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	5O, Cl	ESR	[106]A.V. Terebenina, N. Iordanov, M.K. Pupkova, I.N. Marov, V.K. Belyaeva, T.G. Akimova, S.B. Savvin, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **31(8)**, 1992 (1986)

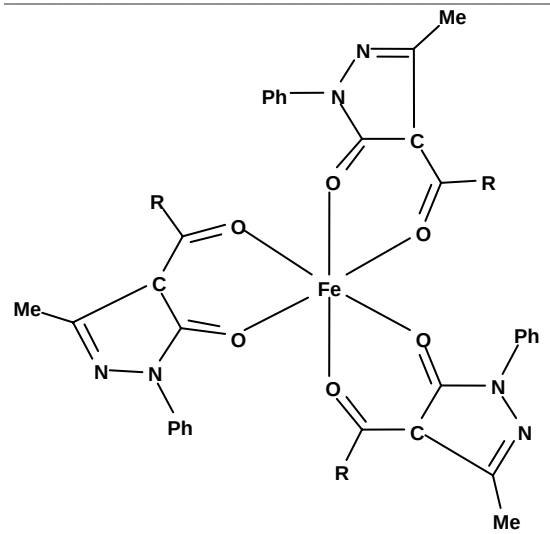
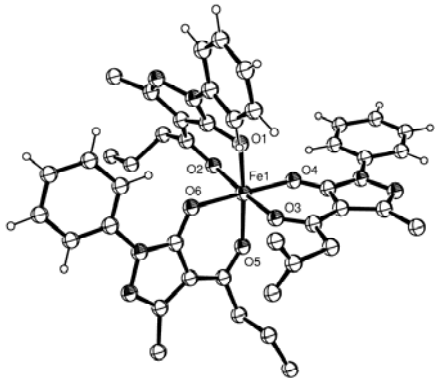
GROUP 7.- Mn

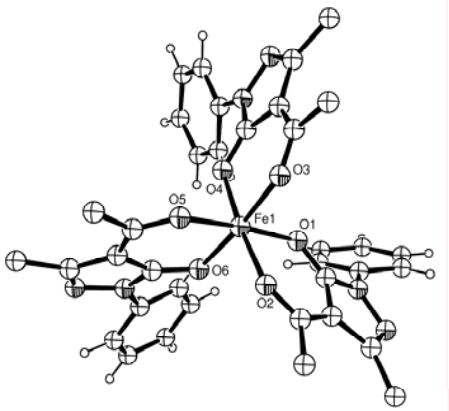
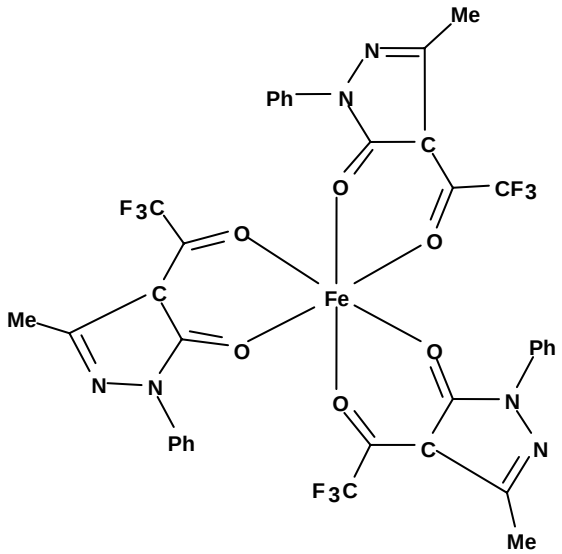
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[MnL^n_2]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 2-ClC_6H_4, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 4-ClC_6H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 2,4-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 3-BrC_6H_4, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	4	4O	IR	[107]A. Terebenina, B. Iordanov, N. Iordanov, I. Bachvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(4)**, 532 (1987)
 **$[MnL_2(H_2O)]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	5O	IR, DRX, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989)

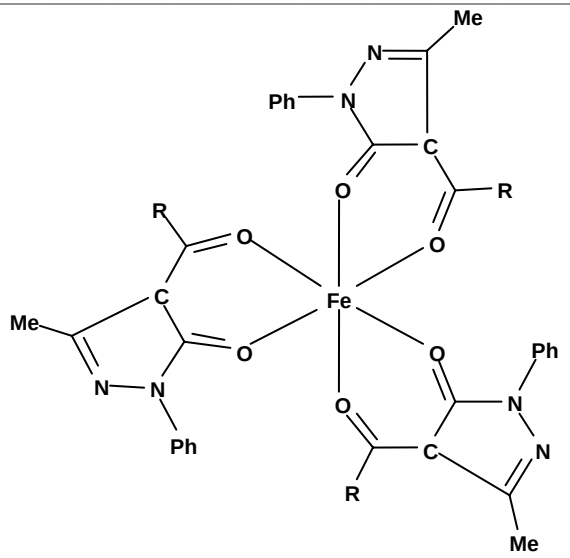
 **$[Mn(L)_2(EtOH)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX	[109]H-Z. Xu, X. Zhang, J-L. Wang, *Yingyong Huaxue*, **20(3)**, 250 (2003)

GROUP 8.- Fe

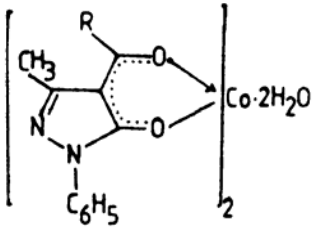
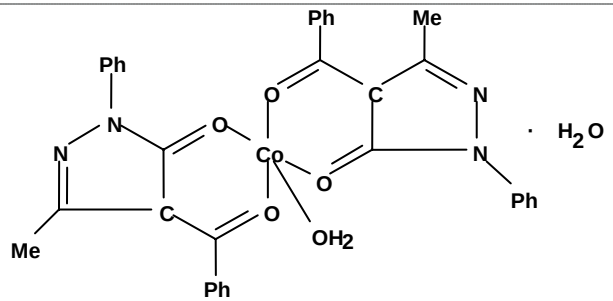
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Fe(L^n)_3]$** *R = Pr^i, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^i, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-isovaleroyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, UV, IR	[85]E.C. Okafor, P.U. Adiukwu, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(1)**, 97 (1993)
 **$[Fe(L^n)_3]$** *R = Me, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^4= 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_4$-Me, HL^5= 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_{14}$-Me, HL^6= 1-phenyl-3-methyl-4-palmitoyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, μ, Λ_m, χ_m, AE	[110]E.C. Okafor, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(7)**, 921 (1992)

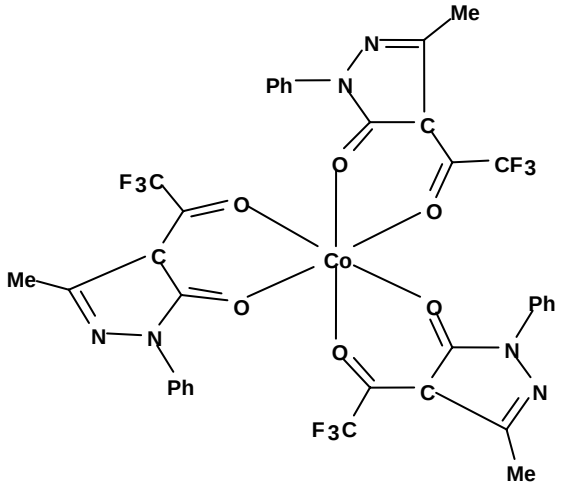
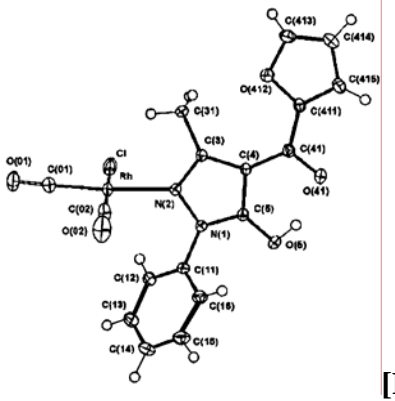
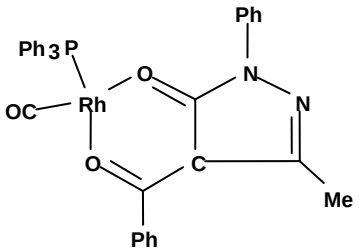
 **$[Fe(L^n)_3]$** *R = CF_3, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R = CCl_3, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-trichloroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, UV, Λ_m, ^{19}F, μ	[87]B.A. Uzoukwu, *Indian J. Chem.*, **30A**, 372 (1991)
 **$[Fe(L)_3]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-butanoyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, IR, AE, DRX	[111]A.B. Uzoukwu, S.S. Al-Juaid, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Polyhedron*, **12(22)**, 2719 (1993)

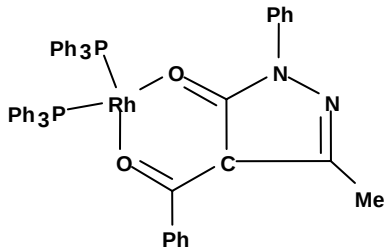
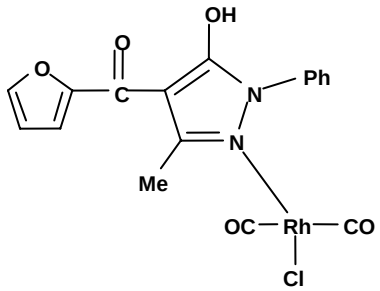
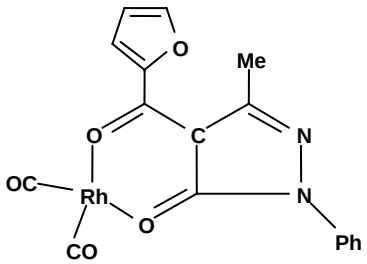
 **[Fe(L)$_3$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, IR, AE, DRX	[111]A.B. Uzoukwu, S.S. Al-Juaid, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Polyhedron*, **12(22)**, 2719 (1993)
 **[FeL$_3$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[95]E.C. Okafor, *Zeitschrift füer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **36B(2)**, 213 (1981)

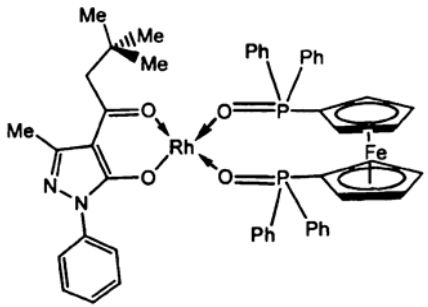
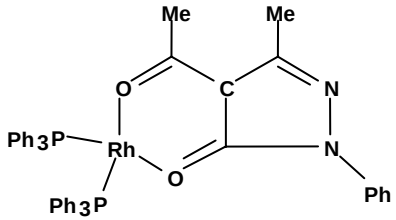
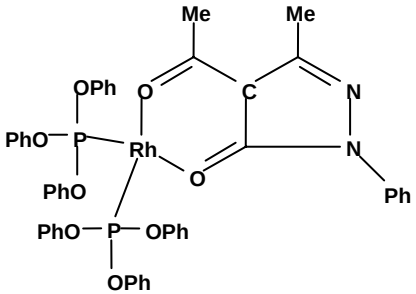
 **[FeL$^{n}_{3}$]** *R = Ph, HL^{1} = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 2-ClC$_6$H$_4$, HL^{2} = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 4-ClC$_6$H$_4$, HL^{3} = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 2,4-ClC$_6$H$_4$, HL^{4} = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 3-BrC$_6$H$_4$, HL^{5} = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	6O	IR	[107]A. Terebenina, B. Iordanov, N. Iordanov, I. Bachvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(4)**, 532 (1987)

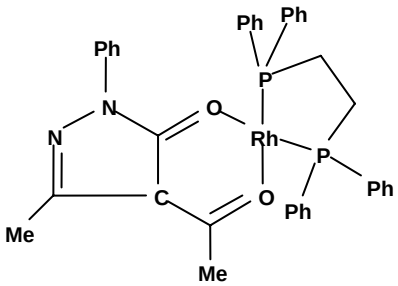
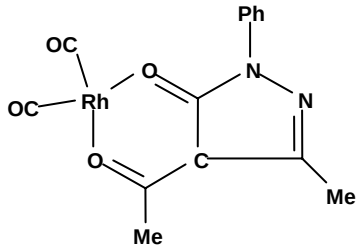
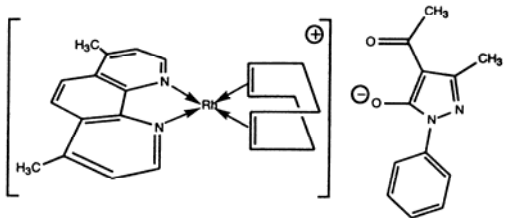
GROUP 9.- Co, Rh, Ir

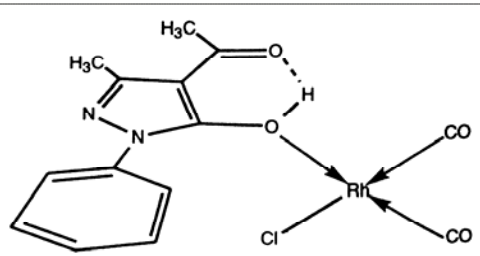
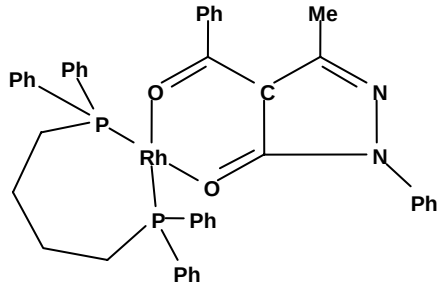
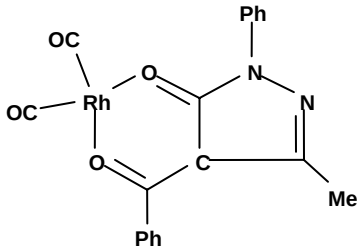
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co(L^n)_2]\cdot 2H_2O$** *R = Et, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_4$-Me, HL^4= 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = $(CH_2)_{14}$-Me, HL^5= 1-phenyl-3-methyl-4-palmitoyl-5-pyrazolone* *R = CCl_3, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-trichloroacetyl-5-pyrazolone*	4?	4O	AE, IR, UV	[112]B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(7)**, 1087 (1993)
 **$[CoL_2(H_2O)]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	5O	IR, DRX, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989)

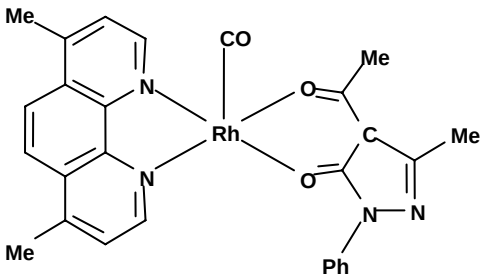
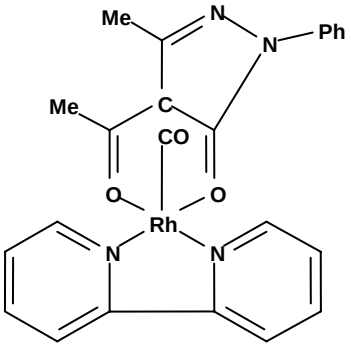
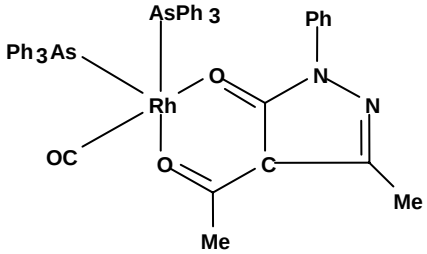
 **[CoL_3]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[95]E.C. Okafor, *Zeitschrift füer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **36B(2)**, 213 (1981)
 **[$Rh(CO)_2Cl(HL)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone*	4	N, 2C, Cl	IR, ^{1}H, DRX	[113]A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem. Comm.*, **7**, 235 (2004)
 **[$RhL(CO)(PPh_3)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, C, P	AE, ^{31}P, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

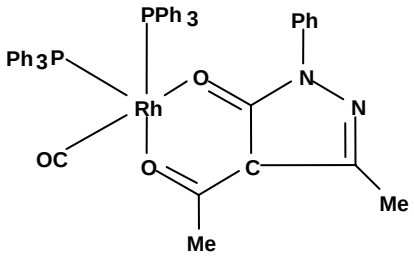
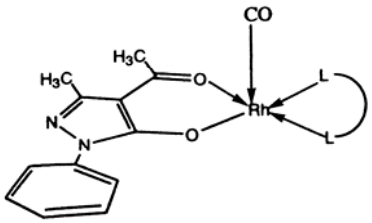
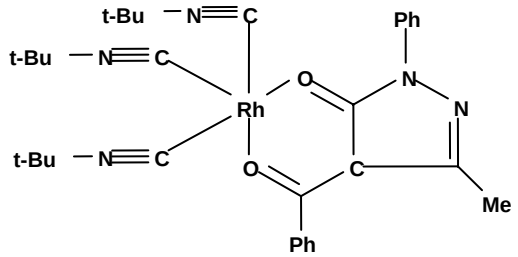
 **[RhL(PPh$_3$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, ^{31}P, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[Rh(CO)$_2$Cl(HL)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone*	4	N, 2C, Cl	IR, ^{1}H	[113]A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem. Comm.*, **7**, 235 (2004)
 **[Rh(CO)$_2$(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone*	4	2O, 2C	IR, ^{1}H	[113]A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem. Comm.*, **7**, 235 (2004)

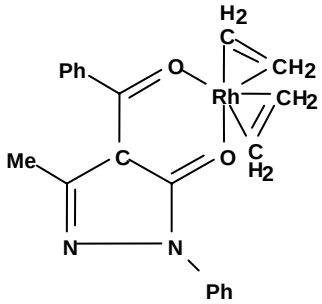
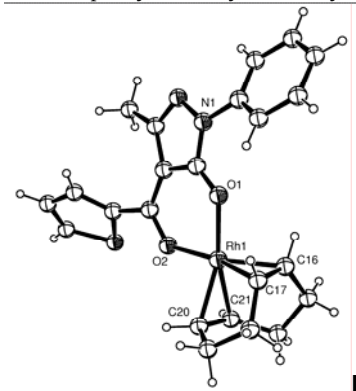
 **[Rh(dppf-O_2)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone* *dppf-O_2 = 1,1´-bis(diphenylphosphine)ferrocene dioxide*	4	4O	IR, ^{1}H, ^{31}P, AE	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)
 **[Rh(PPh_3)$_2$(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, ^{1}H, IR, ^{31}P	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
 **[Rh(P(OPh)$_3$)$_2$(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, ^{1}H, IR, ^{31}P	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)

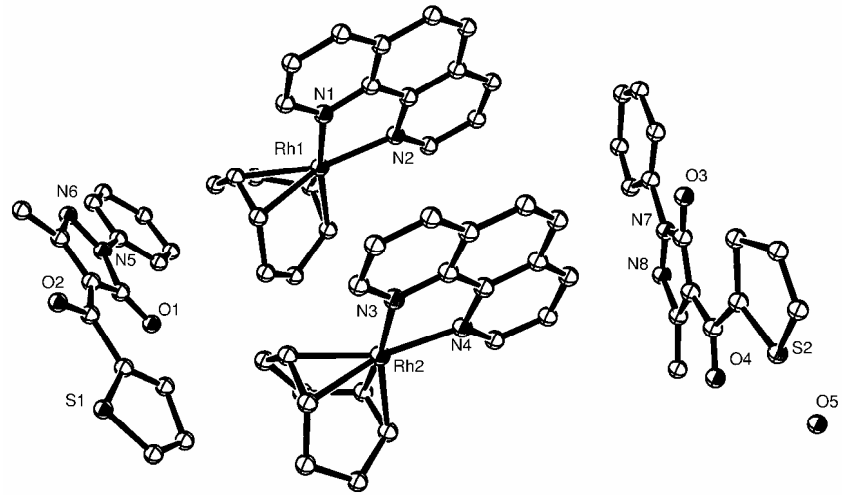
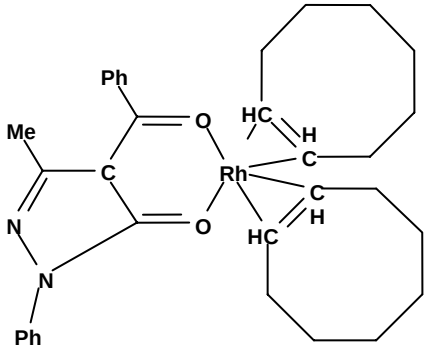
 **[Rh(DPPE)(L)](H$_2$O)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *DPPE = bis(diphenylphosphino)ethane*	4	2O, 2P	AE, ^{1}H, IR, ^{31}P	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
 **[Rh(CO)$_2$(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
 **[Rh(COD)(Me$_2$Phen)](L)(H$_2$O)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *COD = cycloocta-1,5-diene* *Me$_2$Phen = (4,5-dimethyl)-1,10-phenanthroline*	4	2N, 4C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)

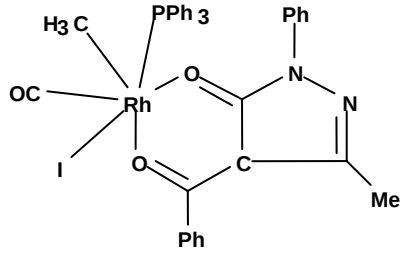
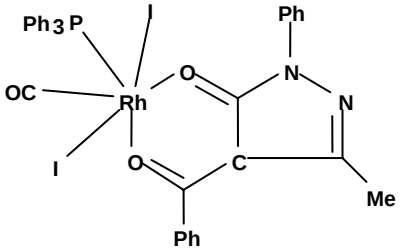
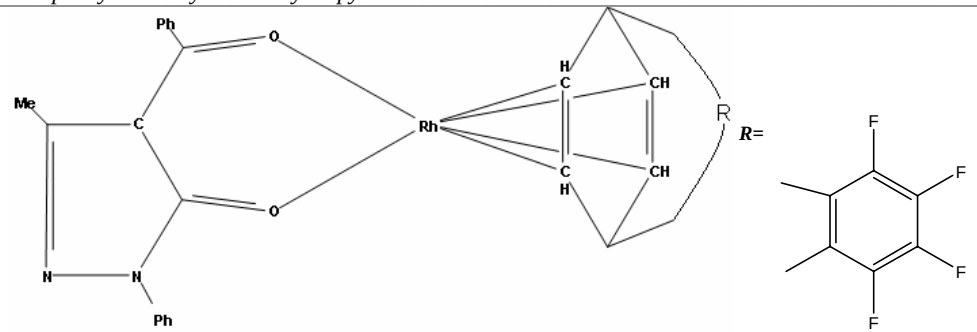
 **[Rh(CO)$_2$(HL)Cl]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	O, 2C, Cl	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem*., **566**, 187 (1998)
 **[RhL(dppb)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *dppb = bis-(1,4-diphenylphosphine)-butane*	4	2O, 2P	AE, ^{31}P, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[RhL(CO)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

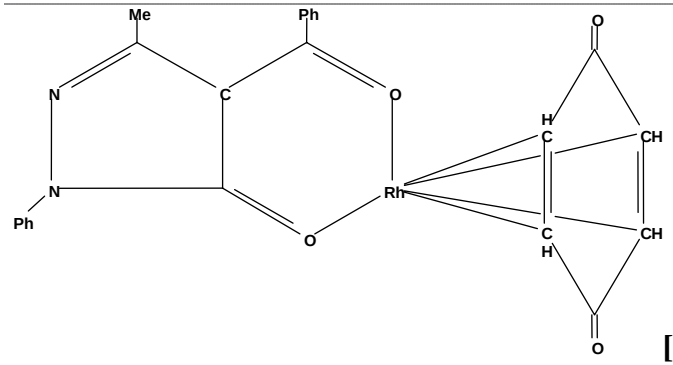
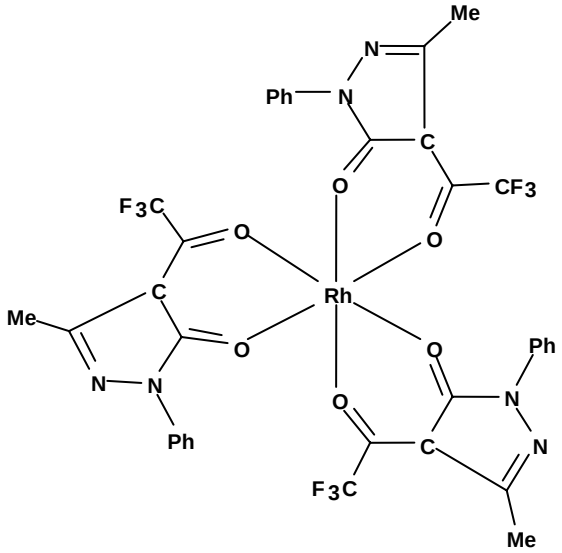
 **[Rh(L)(CO)(Mephen)]·2H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *Mephen = (4,7-dimethyl)-1,10-phenanthroline*	5	2O, 2N, C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem*., **566**, 187 (1998)
 **[Rh(CO)(Bipy)(L)]·2H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	5	2O, 2N, C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem*., **566**, 187 (1998)
 **[Rh(CO)(L)(AsPh$_3$)$_2$]·H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *AsPh$_3$ = triphenylarsine*	5	2O, C, 2As	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem*., **566**, 187 (1998)

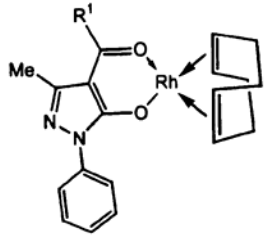
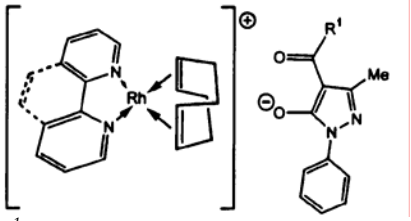
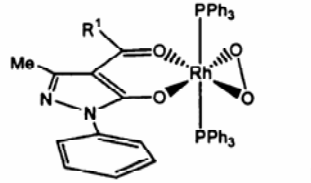
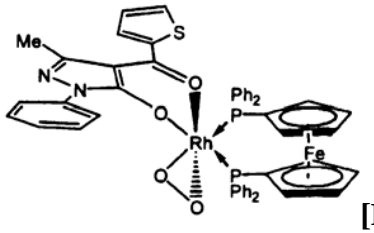
 **$[Rh(CO)(L)(PPh_3)_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, C, 2P	AE, ^{1}H, IR, ^{31}P	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
 **[Rh(COT)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *COT = cyclooctatetraene*	5	2O, C, 2L	AE, ^{1}H, IR, ^{31}P	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
 **$[RhL(CNBu^t)_3]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

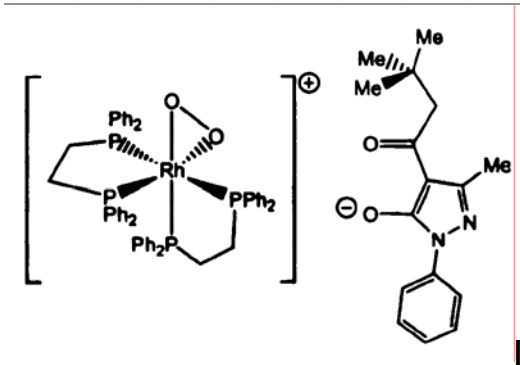
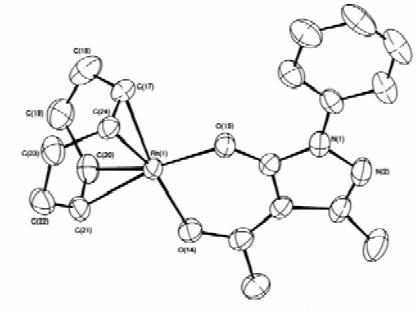
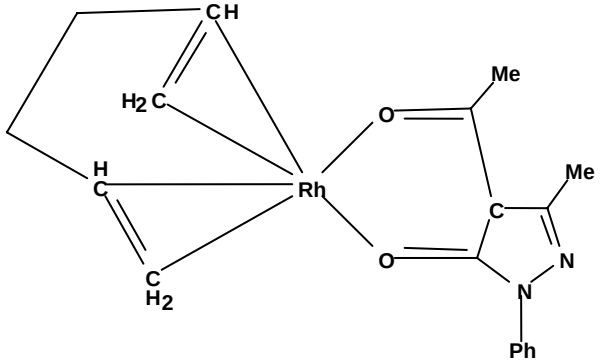
 **[RhL(C$_2$H$_4$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, 4C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[Rh(COD)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *COD = cycloocta-1,5-diene*	6	2O, 4C	AE, IR, ^{1}H, DRX	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)

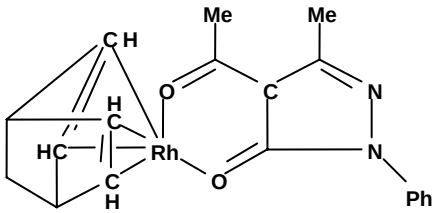
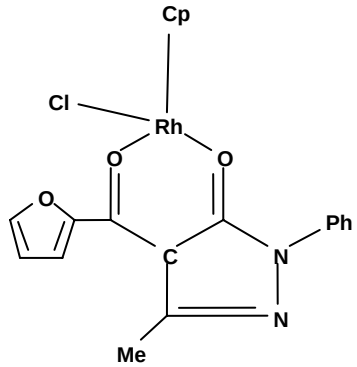
 **[Rh(COD)(phen)](L)·0,5H_2O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-5-pyrazolone* *COD = 1,5-cyclooctadiene*	6	2N, 4C	AE, IR, ^{1}H, DRX	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)
 **[RhL$(COE)_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *COE = cyclooctene*	6	2O, 4C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

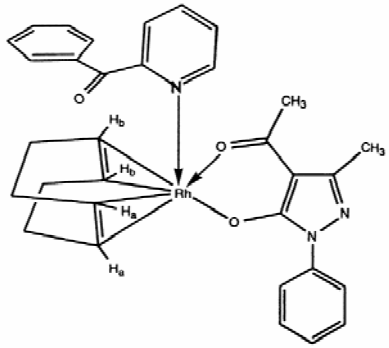
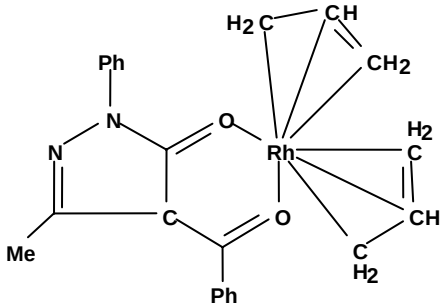
 **[RhLMeI(CO)(PPh$_3$)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, 2C, P, I	AE, ^{31}P, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[RhLI$_2$(CO)(PPh$_3$)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, C, 2I, P	AE, ^{31}P, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[RhL(TFB)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *TFB = tetrafluorobenzobarrelene*	6	2O, 4C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
[Rh(COD)(phen)]HL *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *COD = 1,5-cyclooctadiene*	6?	2N, 4C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

 **[RhL(NBD)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *NBD = 2,5-norbornadiene*	6	2O, 4C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[RhL$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[95]E.C. Okafor, *Zeitschrift füer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **36B(2)**, 213 (1981)

 **[Rh(COD)(L^n)]** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone* *COD = 1,5-cyclooctadiene*	6	2O, 4C	IR, ^{1}H, AE	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)
 **[Rh(COD)(phen)]HL^1** **[Rh(COD)(bipy)]HL^2·2H$_2$O** **[Rh(COD)(bipy)]HL^3·2H$_2$O** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone*	6	2N, 4C	IR, ^{1}H, AE	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)
 **[Rh(PPh$_3$)$_2$(O$_2$)(L^n)]** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone*	6	4O, 2P	IR, ^{1}H, ^{31}P, AE	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)
 **[Rh(dppf)(O$_2$)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-thenoyl)-5-pyrazolone* *dppf = 1,1´-bis(diphenylphosphino)ferrocene*	6	4O, 2P	IR, ^{1}H, ^{31}P, AE	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)

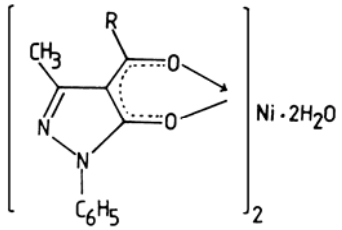
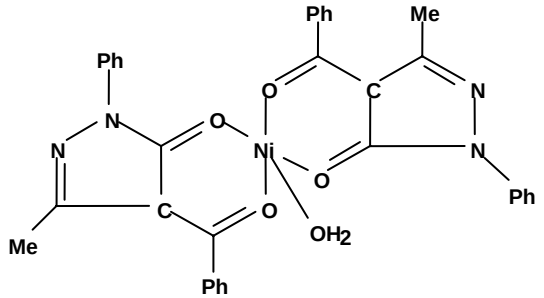
 **[Rh(dppe)$_2$(O$_2$)](L)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone* *dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)etane*	6	2O, 4P	IR, ^{1}H, ^{31}P, AE	[115]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertliby, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.*, **651**, 5 (2002)
 **[Rh(COD)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *COD = cycloocta-1,5-diene*	6	2O, 4C	DRX, AE, ^{1}H, IR, ^{13}C	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
 **[Rh(HEX)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HEX = 1,5-hexadiene*	6	2O, 4C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)

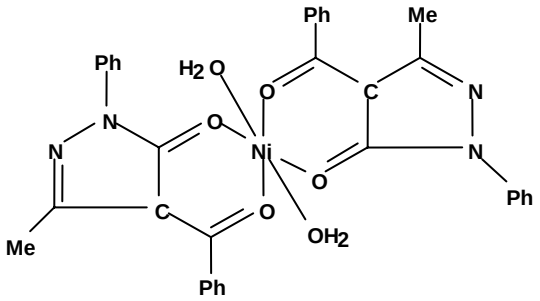
 **[Rh(NBD)(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *NBD = bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene*	6	2O, 4C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
[Rh(COD)(L^{1})] **[Rh(COD)(L^{2})]** *HL^{1} = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone* *HL^{2} = 1-phenyl-3-methyl-4-furanoyl-5-pyrazolone* *COD = 1,5- cyclooctadiene*	6? 6?	2O, 4C 2O, 4C	AE, ^{1}H, IR	[117]A.A. Drozdov, V.A. Vertlib, I. Timokhin, S.I. Troyanov, C. Pettinari, F. Marchetti, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **28(4),** 259, (2002)
 **[Rh(L)CpCl]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *Cp = pentamethylcyclopentadienyl*	6?	2O, 3C, Cl	AE, R, ^{1}H, ^{13}C	[113]A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem. Comm.*, **7**, 235 (2004)

 **[Rh(COD)(Bzpy)(HL)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *COD = cycloocta-1,5-diene* *Bzpy = 2-benzoylpyridine*	7	2O, N, 4C	AE, ^{1}H, IR	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem*., **566**, 187 (1998)
 **[RhL(C_3H_5)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	2O, 6C	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
[RhL(COD)] **[RhL(BQ)]** **[Rh$_2$L$_2$(COT)]** **[RhLI$_2$(COD)]** **[RhL(CNBu^t)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *COD = 1,5-cyclooctadiene* *COT = 1,3,5,7-cyclooctatetraene* *TFB = tetrafluorobenzobarrelene* *BQ = benzoquinone* *CNBu^t = butylisocianide*	¿?	¿?	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

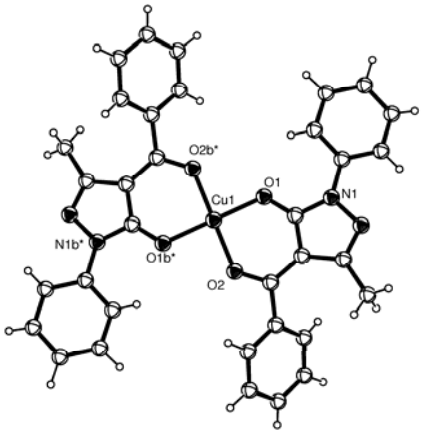
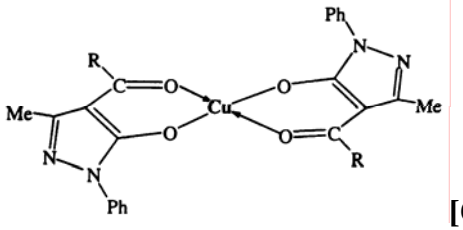
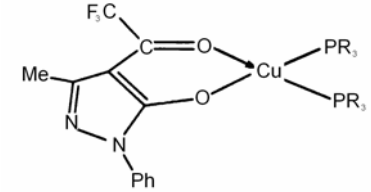
[Rh(COD)(Bipy)](L)(H_2O) *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *COD = cycloocta-1,5-diene* *Bipy = 2,2´-bipyridyl*	¿?	¿?	AE, ^{1}H, IR, ^{13}C	[116]C. Pettinari, F. Accorroni, A. Cingolani, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **566**, 187 (1998)
[IrL(COD)] **[IrLI$_2$(COD)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *COD = 1,5-cyclooctadiene*	¿?	¿?	AE, ^{1}H	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)

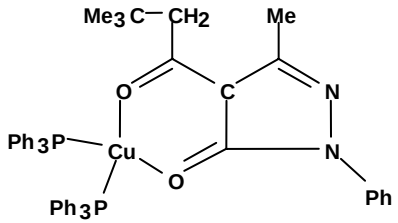
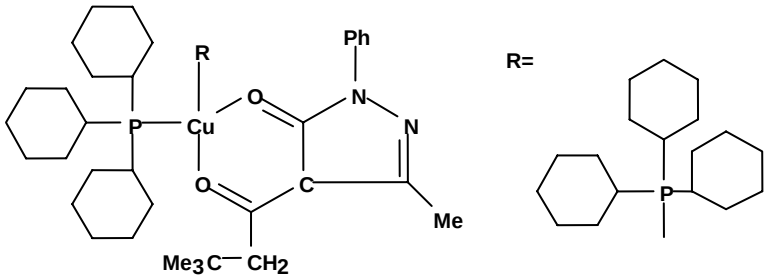
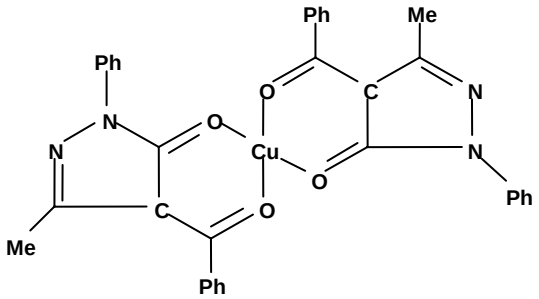
GROUP 10.- Ni, Pd

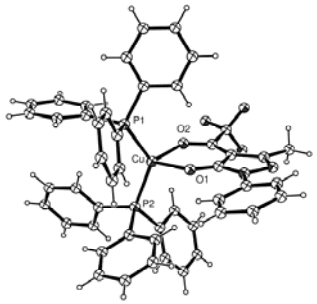
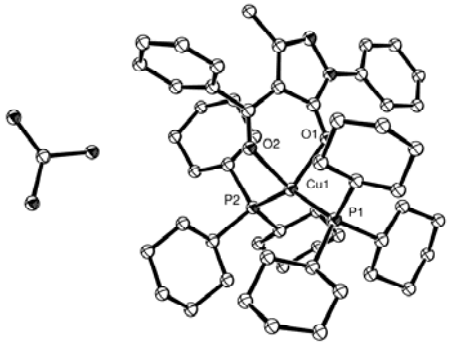
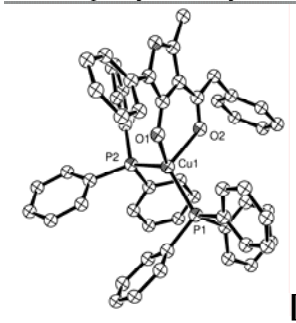
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Ni(L^n)$_2$]·2H$_2$O** *R = Et, HL^1= 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-butiryl-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone* *R = (CH$_2$)$_4$-Me, HL^4= 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = (CH$_2$)$_{14}$-Me, HL^5= 1-phenyl-3-methyl-4-palmitoyl-5-pyrazolone* *R = CCl$_3$, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-trichloroacetyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, UV	[118]B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1071 (1990)
 **[NiL$_2$(H$_2$O)]·H$_2$O** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, DRX, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989)

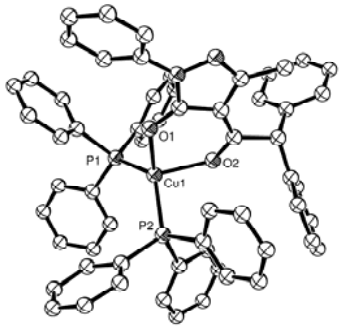
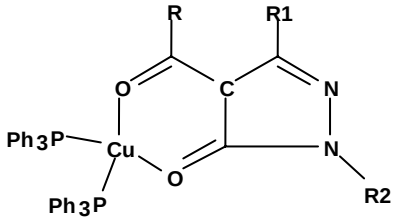
 · 2 H_2O **$[NiL_2(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*		6	6O	IR, DRX, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989)
$[Pd(NbOCl_4L)]_2$ *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*		¿?	¿?	AE, IR, ^1H	[102]M.Y. Mirza, F.IK. Nwabue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1817 (1981)

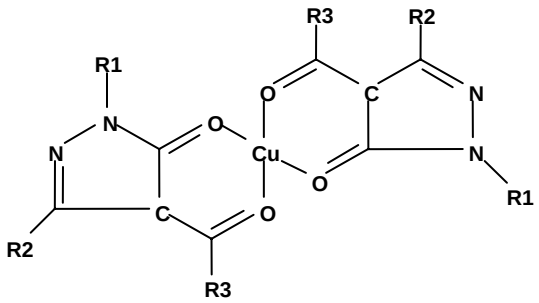
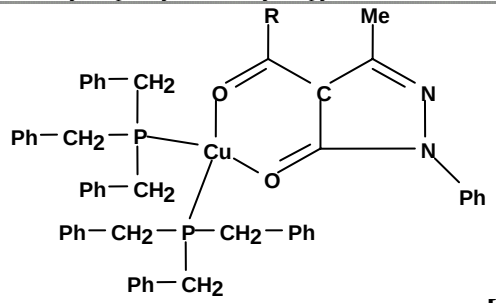
GROUP 11.- Cu, Ag, Au

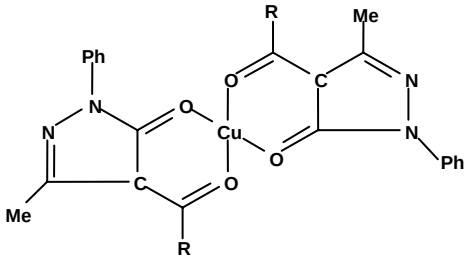
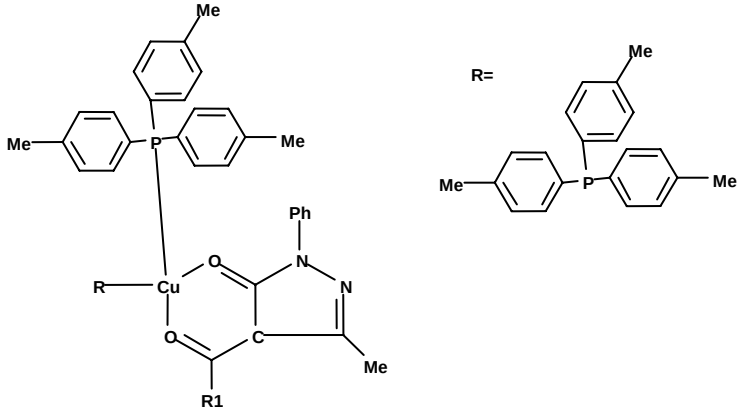
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, ^{1}H, χ_m, TGA, DRX	[119]S.K. Deya, B. Baga, D.K. Dey, V. Gramlich, Y. Li, S. Mitra, *Z. Naturforsch.,* **58(10)**, 1009 (2003)
 **[$Cu(L)_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	4O	IR, FAB-MS, AE	[120]C. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Battiston, R. Gerbasi, *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)
 **[$Cu(L)(PPh_3)_2$]** **[$Cu(L)(PCy_3)_2$]** **[$Cu(L)(PBn_3)_2$]** **[$Cu(L)(P(p\text{-}tolyl)_3)_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	IR, FAB-MS, AE	[120]C. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Battiston, R. Gerbasi, *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)

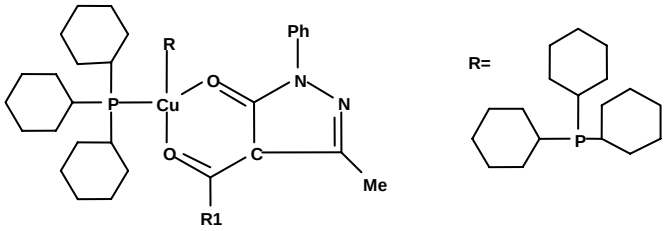
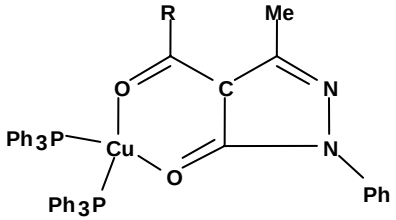
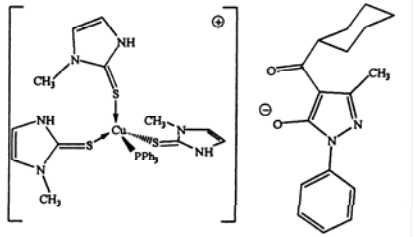
 **[CuL(PPh$_3$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	UV, AE, IR, ^{1}H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **[CuL(PCy$_3$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	UV, AE, IR, ^{1}H	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **[Cu(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	4O	DRX, IR, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989) [121]F. Miao, X. Liu, Y. Li, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 129 (1991)

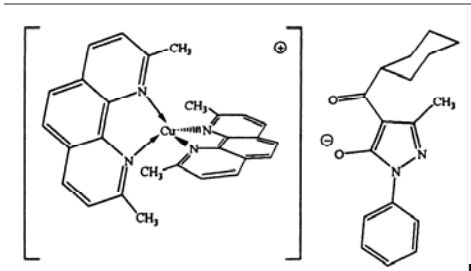
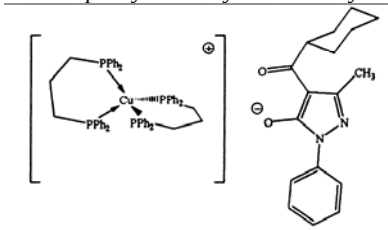
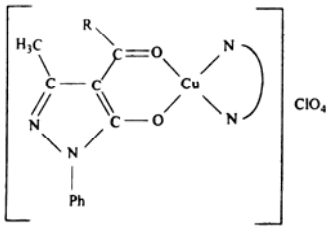
 **[Cu(L)(PPh$_3$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{31}P, UV, Λ_m	[122]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, M. Camalli, A. Pifferi, *Polyhedron*, **15(21)**, 3835 (1996)
 **[CuL(PCy$_3$)$_2$]·CHCl$_3$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	DRX, AE, IR, Λ_m, ^{1}H, ^{31}P	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **[CuL(PPh$_3$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	DRX, AE, IR, Λ_m, ^{1}H, ^{31}P	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)

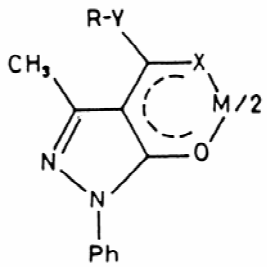
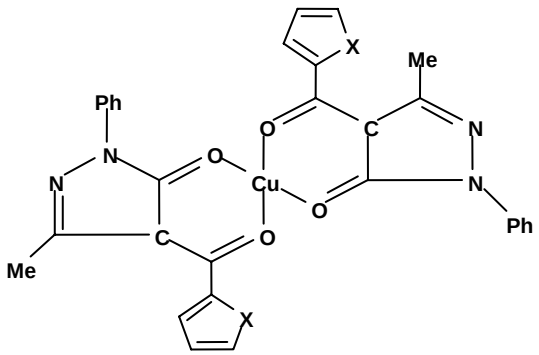
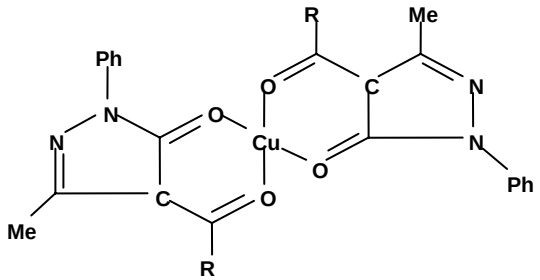
 **[CuL(PPh$_3$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	DRX, AE, IR, Λ_m, ^{1}H, ^{31}P	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **[Cu(L^n)(PPh$_3$)$_2$]** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R =p-Cl-C$_6$H$_4$, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *R= p-Br-C$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-bromobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-NO$_2$-C$_6$H$_4$, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-CH$_3$O-C$_6$H$_4$, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^7 =1-phenyl-3-phenyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^8 = 1-methyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = C$_7$H$_{15}$, HL^9 = 1-phenyl-3-methyl-4-heptyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, UV, Λ_m	[122]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, M. Camalli, A. Pifferi, *Polyhedron*, **15(21)**, 3835 (1996)

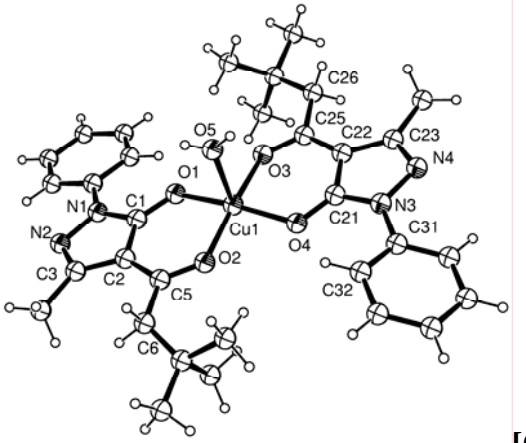
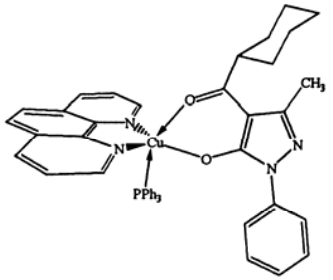
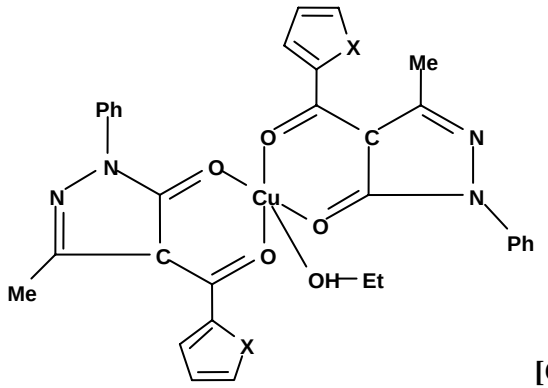
 **$[Cu(L^n)_2]$** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-bromobenzoyl-5-pyrazolone* *HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone* *HL^7 =1-phenyl-3-phenyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HL^8 = 1-methyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HL^9 = 1-phenyl-3-methyl-4-heptyl-5-pyrazolone* *HL^{10} = 1-methyl-3-phenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, UV, Λ_m	[122]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, M. Camalli, A. Pifferi, *Polyhedron*, **15(21)**, 3835 (1996)
 **$[CuL^n(PBz_3)_2]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, IR, Λ_m, ^1H, ^{31}P, ^{19}F	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)

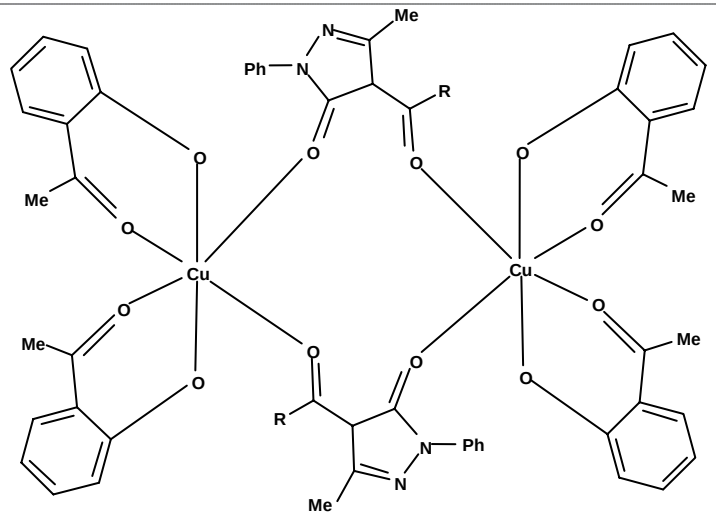
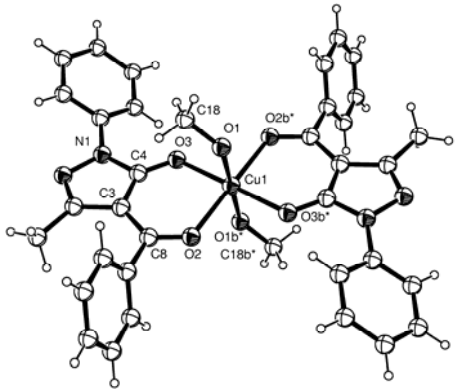
 **[Cu(L^n)$_2$]** *R = C_6H_{11}, HL^1 =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone* *R = CPh, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone* *R = CPh_2, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, Λ_m	^{123}F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **[CuL^n(P(p-tol)$_3$)$_2$]** *R1 = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R1= Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R1 = CF_3, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, ^{31}P, ^{19}F	^{123}F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)

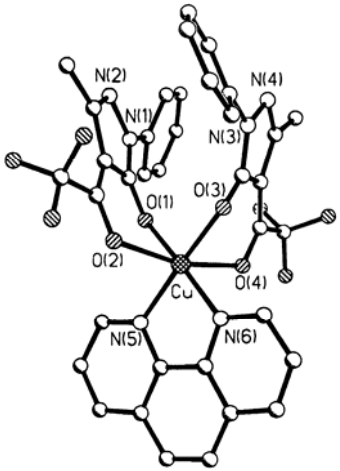
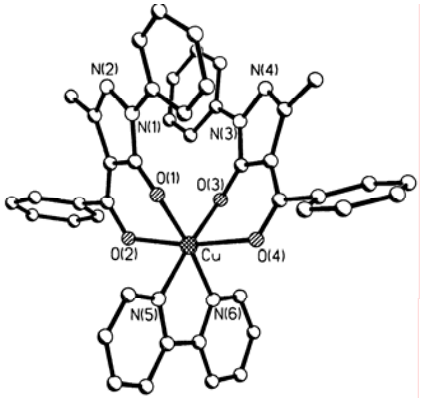
 **$[CuL^n(PCy_3)_2]$** *R1 = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R1 = CF_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R1 = C_6H_{11}, HL^3 =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone* *R1 = CH_2Ph, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, IR, Λ_m, ^1H, ^{31}P, ^{19}F	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **$[CuL(PPh_3)_2]$** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	AE, IR, Λ_m, ^1H, ^{31}P	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **$[Cu(PPh_3)(Hmimt)_3](L)$** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone*	4	3S, P	AE, IR, Λ_m, ^1H	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)

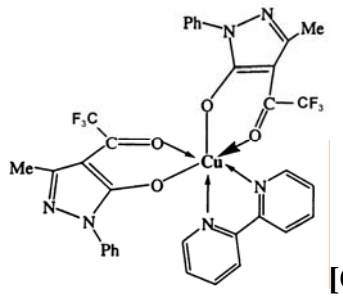
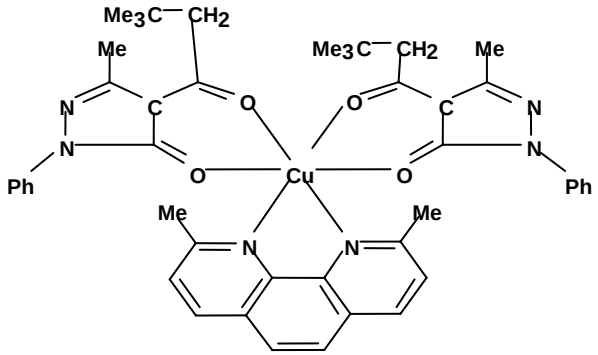
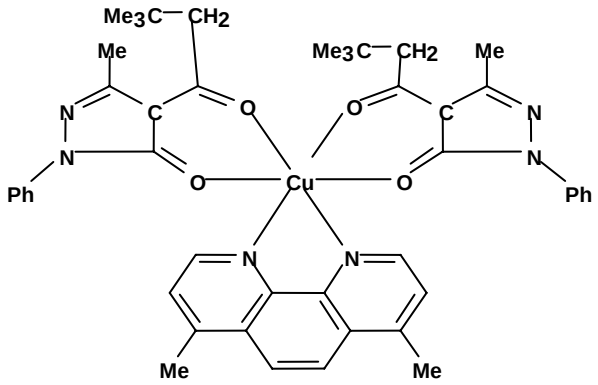
 **$[Cu(Me_2Phen)_2](L)$** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone*	4	4N	AE, IR, Λ_m, ^1H	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **$[Cu(DPPP)_2](L)$** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone*	4	4P	AE, IR, Λ_m, ^1H, ^{31}P	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **$[Cu(L^n)(dipy)](ClO_4)$** **$[Cu(L^n)(pheny)](ClO_4)$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *dipy = 2,2´-bipyridine* *phen = 1,10-phenanthroline*	4	2O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, ESR, IR, TGA	[124]B.T. Thaker, J. Lekhadia, A. Patel, P. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(5)**, 735 (2003)

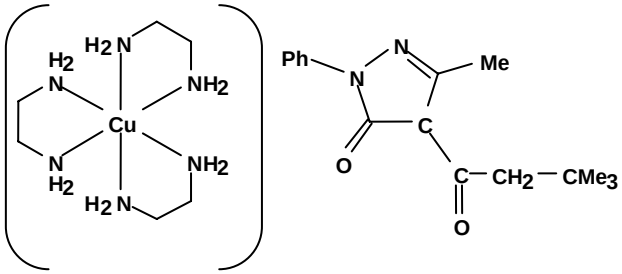
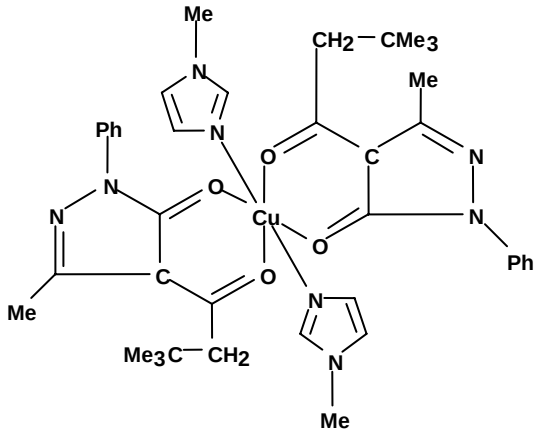
 **[Cu(L^n)$_2$]** *R = EtO; Y = CO, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-ethoxycarbonyl-5-pyrazolone* *R = BuO; Y = CO, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-butoxycarbonyl-5-pyrazolone*	4 4	4O 4O	AE, IR, UV, ^{1}H	[125]R. López, R. Maurelia, G. León, A. Oliva, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1155 (1995)
 **[Cu(L^n)$_2$]** *X= S, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone* *X= O, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-furanoyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, ^{1}H, IR	[117]A.A. Drozdov, V.A. Vertlib, I. Timokhin, S.I. Troyanov, C. Pettinari, F. Marchetti, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **28(4),** 259, (2002)
 **[CuL$^n{}_2$]** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 2-ClC$_6$H$_4$, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 4-ClC$_6$H$_4$, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 2,4-ClC$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 3-BrC$_6$H$_4$, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	4	4O	IR	[107]A. Terebenina, B. Iordanov, N. Iordanov, I. Bachvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(4)**, 532 (1987)

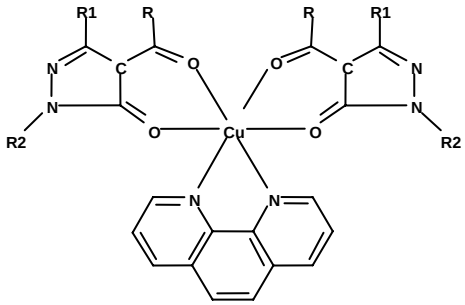
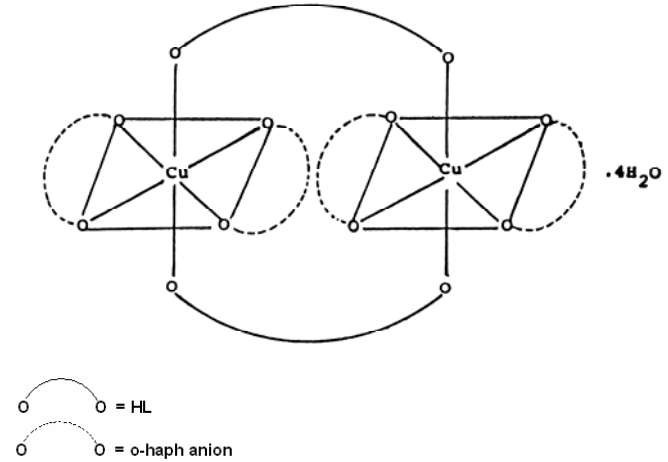
 **[$CuL_2(H_2O)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	5	5O	DRX, UV, AE, IR	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **[Cu(L)(Phen)(PPh_3)]** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-ciclohexylcarbonyl-5-pyrazolone*	5	2O, 2N, P	AE, IR, Λ_m, ^1H, ^{31}P	[123]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000)
 **[$Cu(L^n)_2(EtOH)$]** *X= S, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone* *X= O, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-furanoyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, ^1H, IR	[117]A.A. Drozdov, V.A. Vertlib, I. Timokhin, S.I. Troyanov, C. Pettinari, F. Marchetti, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **28(4),** 259, (2002)

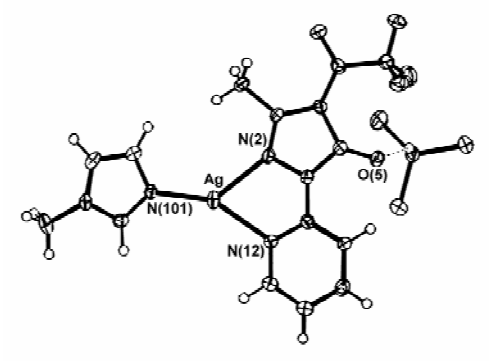
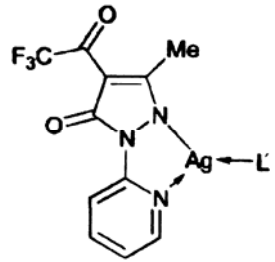
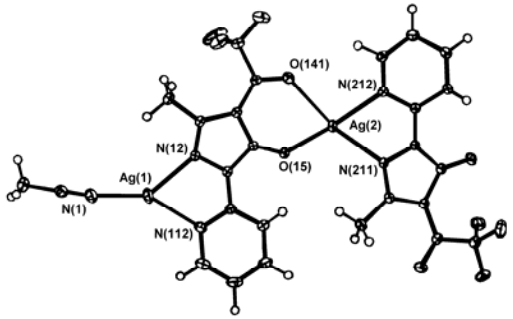
 **$[Cu(o\text{-}haph)_2L^n]_2$** *R= Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R= Et, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R= Pr^n, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone* *Ho-haph = 2-hydroxyacetophenone*	6	6O	AE, Λ_m, χ_m, EPR, IR	[56]R.C. Maurya, S. Pillai, S.K. Thakur, *Journal of the Institution of Chemists (India)*, **72(1)**, 9 (2000)
 **$[CuL_2(CH_3OH)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, ^1H, χ_m, TGA, DRX	[119]S.K. Dey, B. Baga, D.K. Dey, V. Gramlich, Y. Li, S. Mitra, *Z. Naturforsch.*, **58(10)**, 1009 (2003)

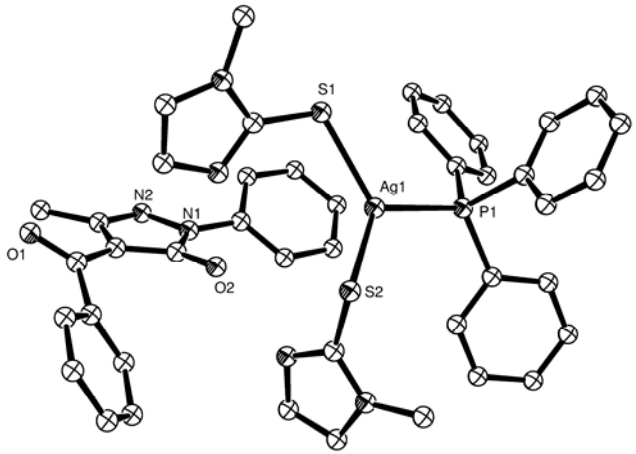
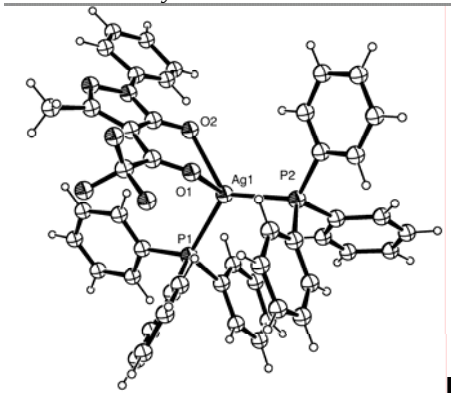
 **$[Cu(L)_2(bipy)](acetone)_{1,5}$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, FAB-MS, AE, DRX	[120]C. Pettinari, F. Marchetti, C. Santini, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Battiston, R. Gerbasi, *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)
 **$[Cu(L)_2(phen)]\cdot EtOH$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	IR, FAB-MS, AE, DRX	[120]C. Pettinari, F. Marchetti, C. Santini, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Battiston, R. Gerbasi, *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)

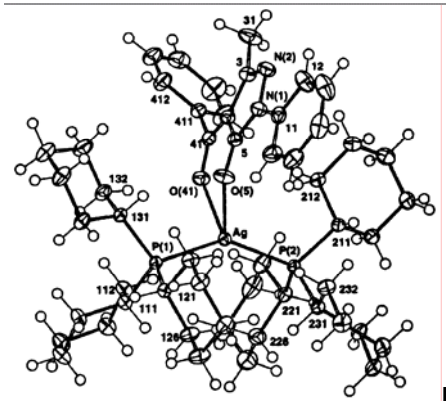
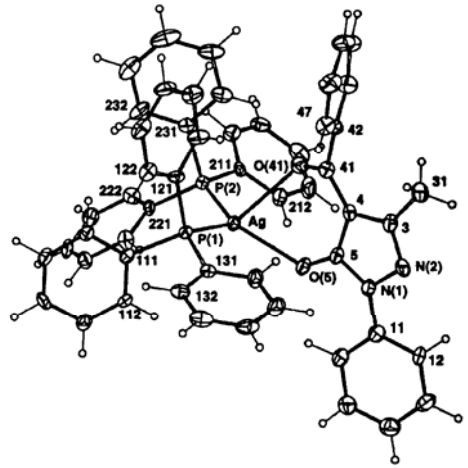
 **[Cu(L)$_2$(bipy)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone Bipy =bipyridine*	6	6O, 2N	IR, FAB-MS, AE	[120]C. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, G.A. Battiston, R. Gerbasi, *Inorg. Chim. Acta*, **315**, 88 (2001)
 **[CuL$_2$(2,9-Me$_2$Phen)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	UV, AE, IR	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **[CuL$_2$(4,7-Me$_2$Phen)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	UV, AE, IR	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)

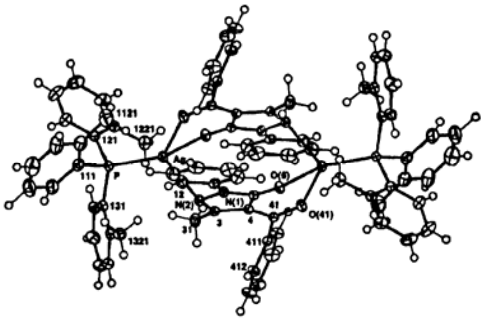
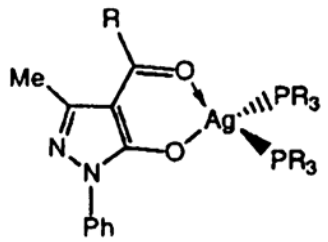
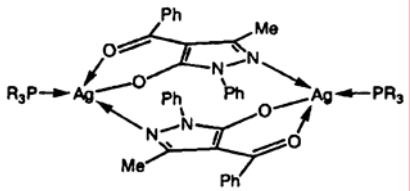
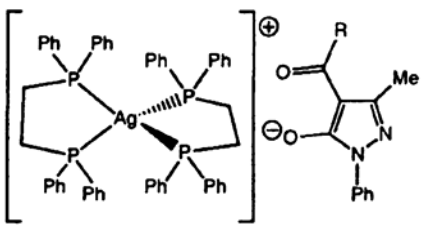
 **$[Cu(en)_3]L_2{\cdot}H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *en = 1,2-ethanodiamine*	6	6N	UV, AE, IR	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)
 **$[CuL_2(N\text{-}MeIm)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *N-MeIm = N-methylimidazole*	6	4O, 2N	UV, AE, IR	[88]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Drozdov, S.I. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3325 (1998)

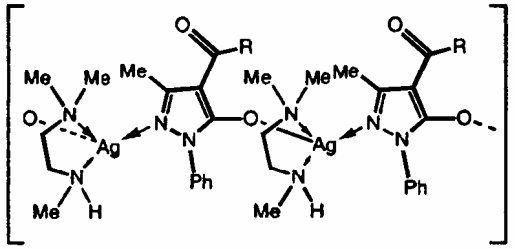
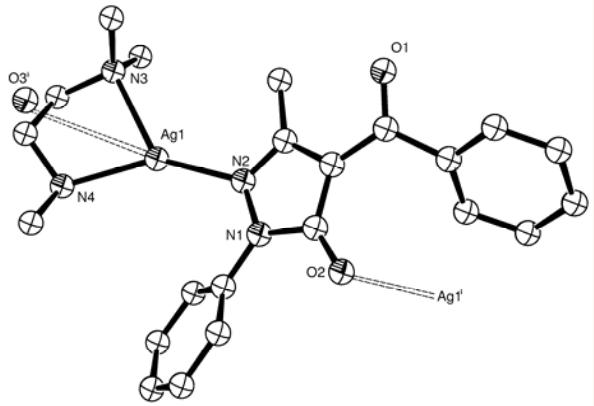
 **$[Cu(L^n)_2(Bipy)]$** *R_1 = Ph; R_2= Me; R= Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R_1 = Ph; R_2= Me; R= p-FC_6H_4, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R_1 = Ph; R_2= Me; R= p-ClC_6H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, UV, Λ_m	[122]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, M. Camalli, A. Pifferi, *Polyhedron*, **15(21)**, 3835 (1996)
$[Cu(L^n)_2(phen)]$ *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	AE, IR, UV, Λ_m	[122]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, M. Camalli, A. Pifferi, *Polyhedron*, **15(21)**, 3835 (1996)
 **$[Cu(o\text{-}haph)_2(HL)]_2 \cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *Ho-haph = o-hydroxyacetophenone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, TGA, EPR, IR	[54]R.C. Maurya, R. Verma, D.K. Trivedi, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 311 (1998)

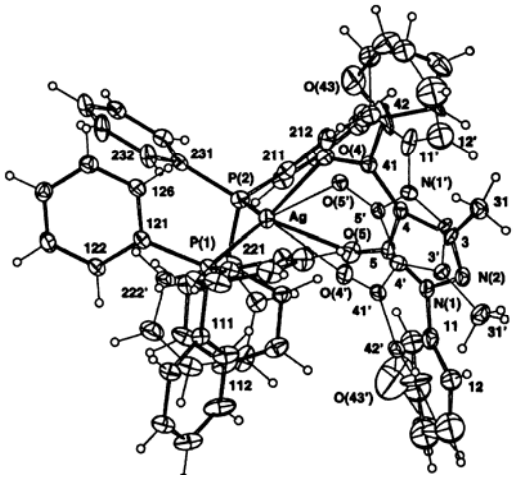
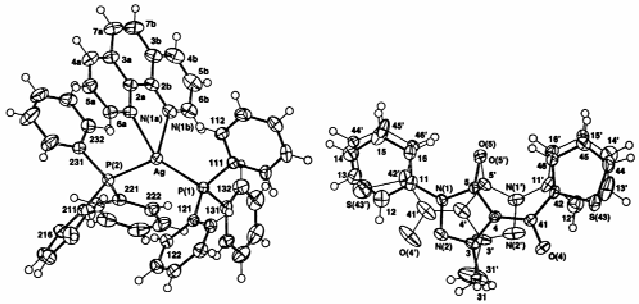
 **[Ag(L)(Meim)]·$CHCl_3$** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *HMeim = 1-methylimidazole*	3	3N	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	^{126}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)
 **[Ag(L)(HL´)]** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *HL´ = imidazole, 1-methyl-2-mercaptoimidazole*	3	3N	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	^{126}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)
 **[$Ag_2(L)_2$(MeCN)]** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	3 (Ag1) 4 (Ag2)	3N 2O, 2N	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	^{126}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)

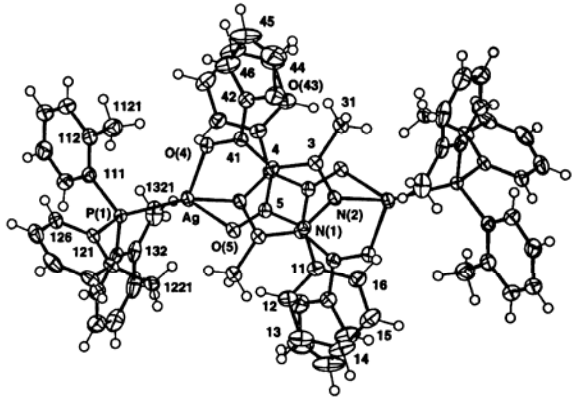
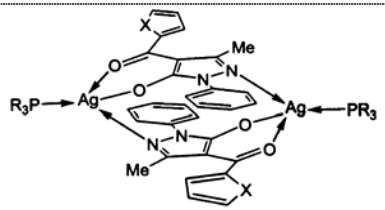
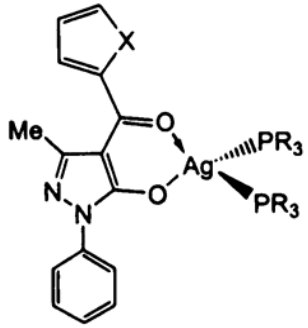
 **[Ag(Meim)$_2$(PPh$_3$)](L)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Meim = 1-methyl-4-imidazoline-2-thione*	3	2S, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{19}F, AE, DRX	[127]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
 **[Ag(L)(Ph$_3$P)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluorocarbonyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{19}F, AE, DRX	[127]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)

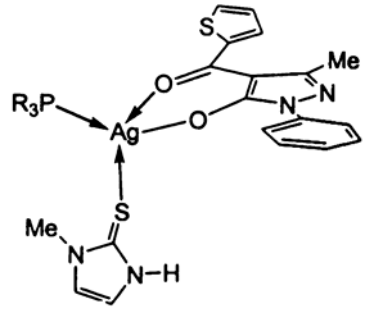
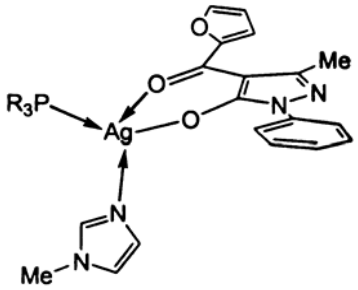
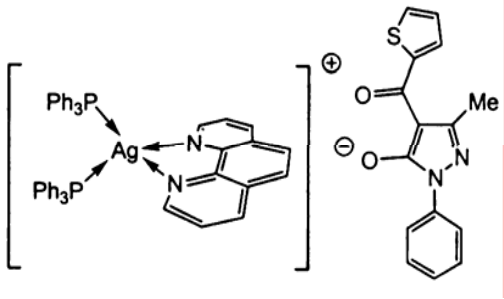
 **[Ag(L)(Cy$_3$P)$_2$]·Me$_2$CO** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl -5-pyrazolone*	4	2O, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX	[127]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
 **[Ag(L)(Ph$_3$P)$_2$]·1/2H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX	[127]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)

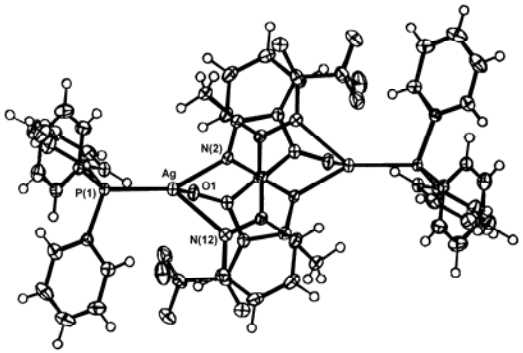
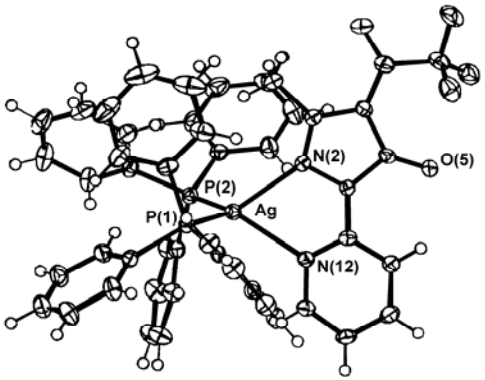
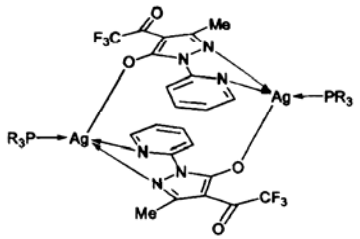
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Ag(L)(o\text{-}tol_3P)]_2$**	4	2O, N, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX	^{127}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
 *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	**$[Ag(L^1)(o\text{-}tol_3P)_2]$** **$[Ag(L^2)(Cy_3P)_2]$** **$[Ag(L^3)(Ph_3P)_2]$** **$[Ag(L^3)(Cy_3P)_2]$**	4	2O, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{19}F, AE	^{127}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Ag(L)(Ph_3P)]_2$** **$[Ag(L)(Cy_3P)]_2$**	4	2O, N, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{19}F, AE	^{127}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
 *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *dppe =1,2-ethanodiylbis(diphenyphosphine)*	**$[Ag(dppe)_2]L^1$** **$[Ag(dppe)_2]L^2$**	4	4P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ^{19}F, AE	^{127}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)

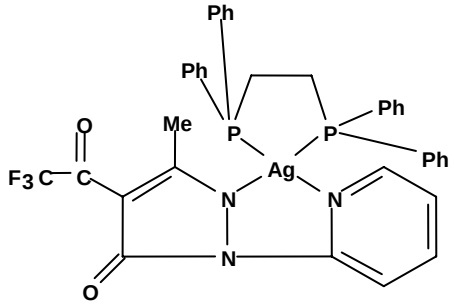
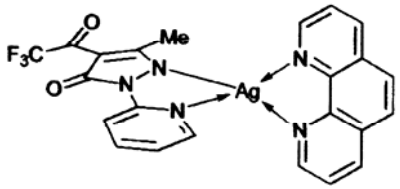
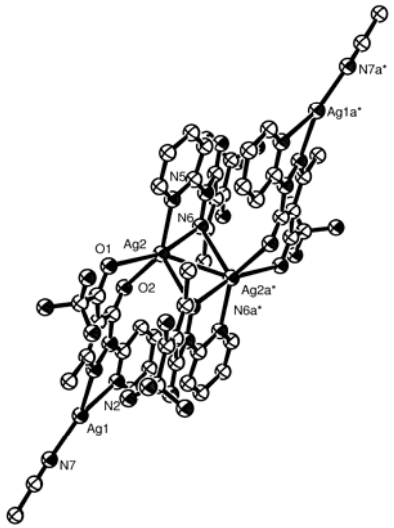
 **$[AgL^1(trimen)]_n$** **$[AgL^2(trimen)]_n$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *trimen = N,N,N´-trimethylethylendiamine*		4	O, 3N	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, AE	^{127}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)
 **$[Ag(L)(trimen)]_n$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *trimen = N,N,N´-trimethylethylendiamine*		4	O, 3N	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX	^{127}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002)

 **[Ag(L)(Ph$_3$P)$_2$]** *HL =1-phenyl-3-methyl-4(2-furanoyl)-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)
 **[Ag(phen)(Ph$_3$P)$_2$](L)** *HL =1-phenyl-3-methyl-4(2-thienoyl)-5-pyrazolone*	4	2N, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)

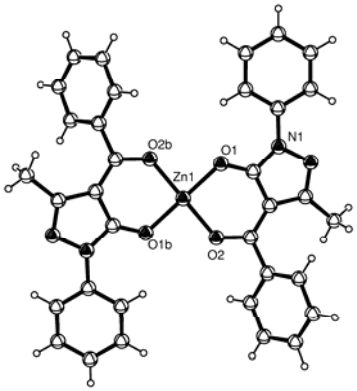
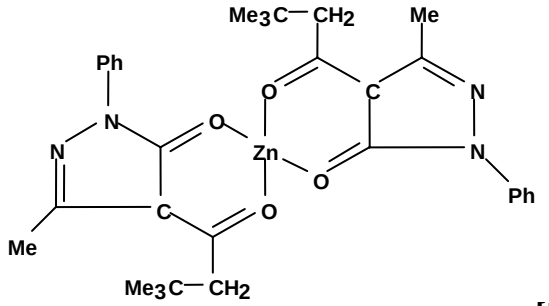
 **$[Ag(L)(o\text{-}tol_3P)]_2$** *HL =1-phenyl-3-methyl-4(2-furanoyl)-5-pyrazolone*	4	2O, N, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, DRX, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)
 **$[Ag(L^1)(PPh_3)]_2$** **$[Ag(L^2)(PPh_3)]_2$** **$[Ag(L^2)(o\text{-}tol_3P)]_2$** *$R_3$ = Ph, o-tol* *X= O, HL^1 =1-phenyl-3-methyl-4(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *X= S, HL^2 =1-phenyl-3-methyl-4(2-thienoyl)-5-pyrazolone*	4	2O, N, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)
 **$[Ag(L^1)(Cy_3P)_2]$** **$[Ag(L^2)(Cy_3P)_2]$** **$[Ag(L^2)(PPh_3)_2]$** *R_3 = Cy, Ph* *X= O, HL^1 =1-phenyl-3-methyl-4(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *X= S, HL^2 =1-phenyl-3-methyl-4(2-thienoyl)-5-pyrazolone*	4	2O, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)

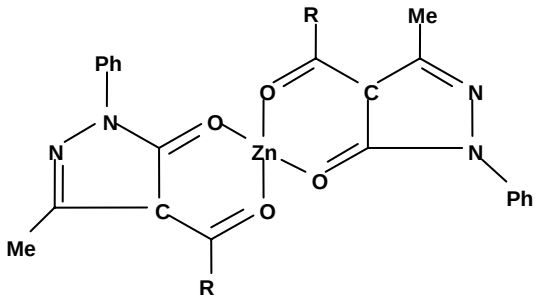
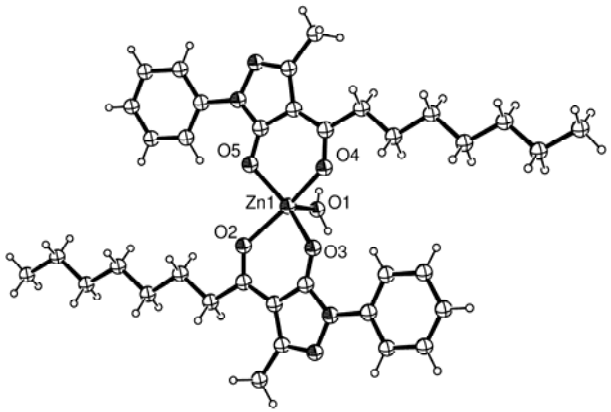
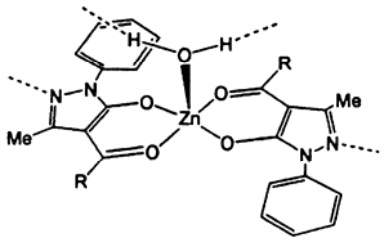
 **[Ag(L)(Hmint)(PPh$_3$)]** *R_3 = Ph* *HL =1-phenyl-3-methyl-4(2-thienoyl)-5-pyrazolone* *Hmint = 1-methyl-2-mercaptoimidazole*	4	2O, S, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)
 **[Ag(L)(Meim)(PPh$_3$)]** *R_3 = Ph* *HL =1-phenyl-3-methyl-4(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *Hmein = 1-methyl-imidazole*	4	2O, N, P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)
 **[Ag(phen)(PPh$_3$)]L** *HL =1-phenyl-3-methyl-4(2-furanoyl)-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	4	2N, 2P	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, AE, Λ_m	[128]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **329**, 100 (2002)

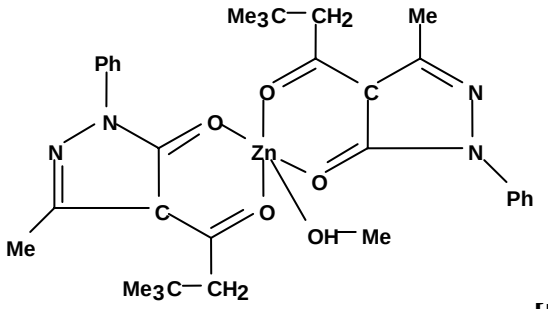
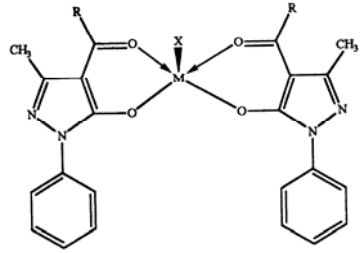
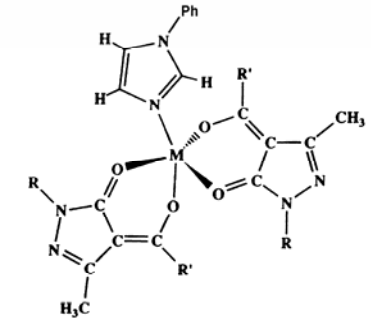
 **$[Ag_2(L)_2(PPh_3)_2]$** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	O, 2N, P	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	^{126}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)
 **$[Ag(L)(PPh_3)_2]$** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2P	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	^{126}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)
 **$[Ag_2(L)_2\{P(C_6H_4\text{-}o\text{-}CH_3)_3\}_2]$** **$[Ag_2(L)_2\{P(C_6H_4\text{-}o\text{-}F)_3\}_2]$** **$[Ag_2(L)_2(PCy_3)_2]$** **$[Ag_2(L)_2(PBu^i{}_3)_2]$** R_3= C_6H_4-o-CH_3, C_6H_4-o-F, Cy, Bu^i *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	4	O, 2N, P	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	^{126}A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)

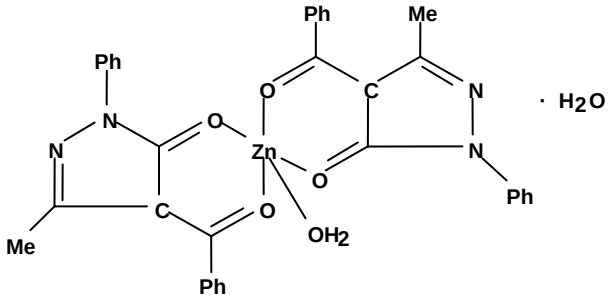
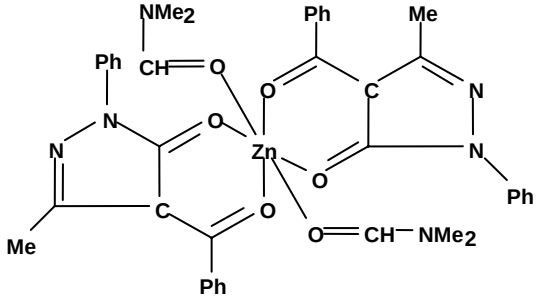
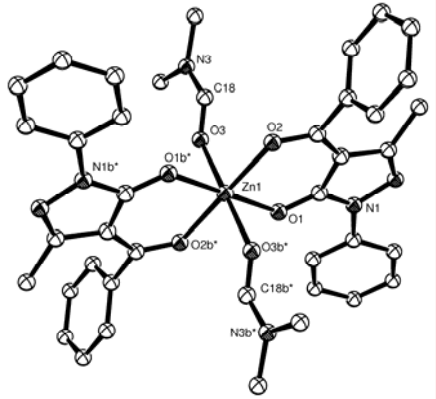
 **[Ag(L)(dppe)]** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane*	4	2N, 2P	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	[126]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)
 **[Ag(L)(phen)]** *HL = 1-(2-pyridyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	4	4N	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	[126]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)
 **[Ag(ACN)L$_2$]$_2$** *HL = 1-(2-pyridil)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *ACN = acetonitrile*			DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F	[126]A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chem.*, **43**, 4387 (2004)

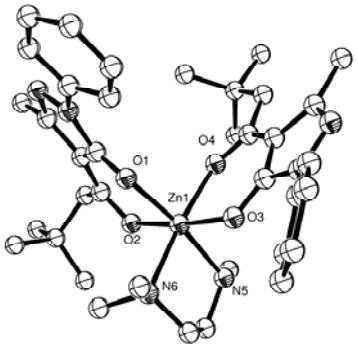
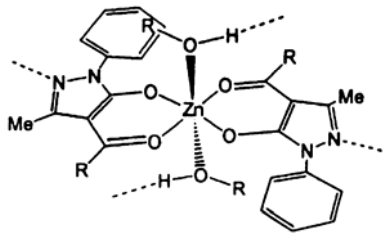
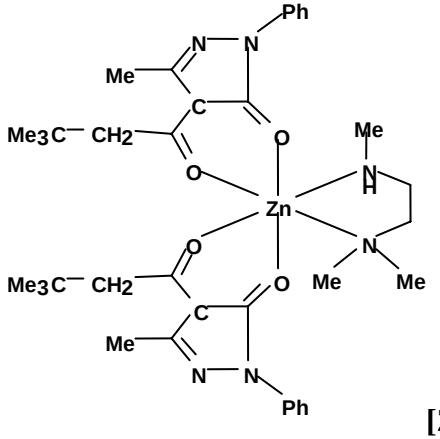
GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

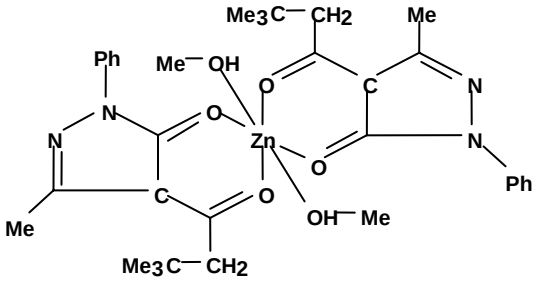
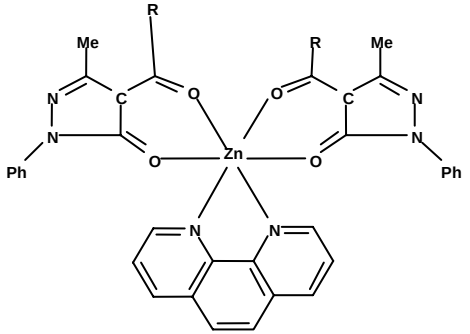
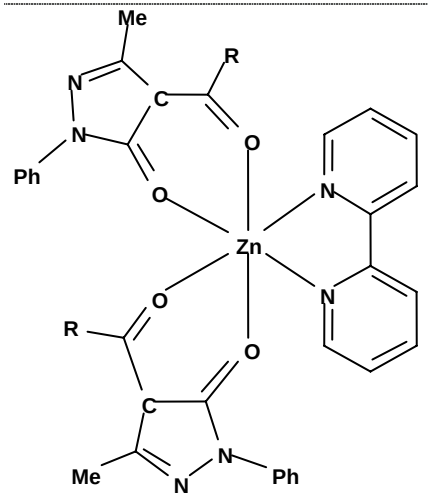
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, ^{1}H, χ_m, TGA, DRX	[119]S.K. Deya, B. Baga, D.K. Dey, V. Gramlich, Y. Li, S. Mitra, *Z. Naturforsch.,* **58(10)**, 1009 (2003)
 **[Zn(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone*	4	4O	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)

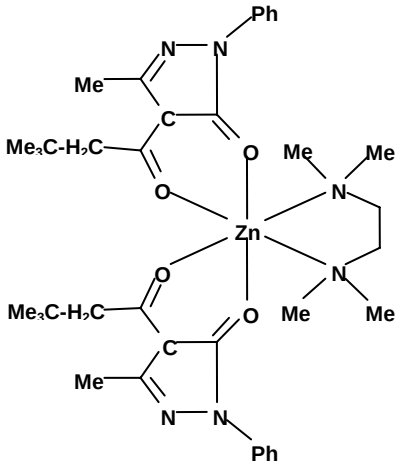
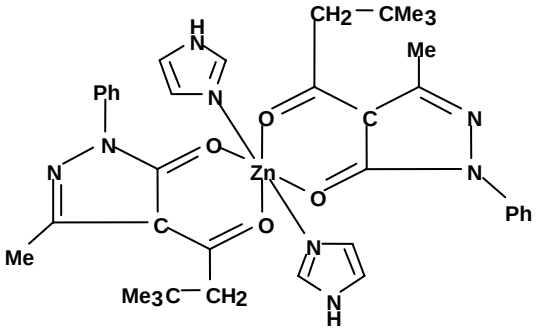
 **$[ZnL^n_2]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 2-ClC_6H_4, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 4-ClC_6H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 2,4-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dichlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 3-BrC_6H_4, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	4	4O	IR	[107]A. Terebenina, B. Iordanov, N. Iordanov, I. Bachvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(4)**, 532 (1987)
 **$[ZnL_2(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-octanoyl-5-pyrazolone*	5	5O	DRX	[130]W. Mickler, A. Reich, S. Sawusch, U. Schilde, E. Uhlemann, *Acta Cryst.*, **C54**, 776 (1998)
 **$[Zn(L)_2(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, Λ_m, IR, ^1H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)

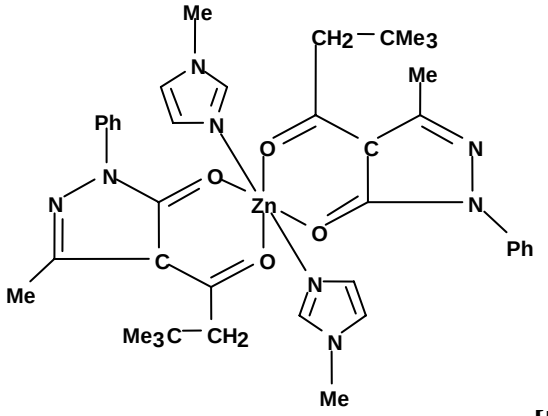
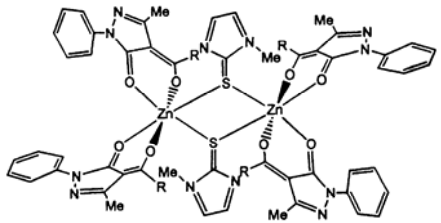
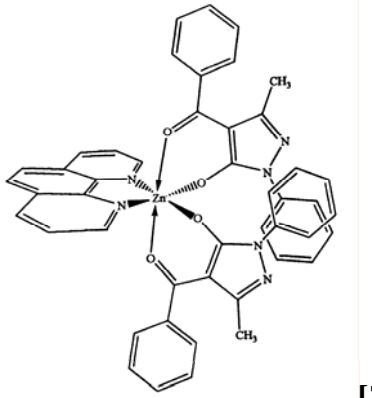
 **[Zn(L)$_2$(MeOH)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone*	5	5O	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **[Zn(L^n)$_2$(EtOH)]** *X = EtOH* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, IR, ^{1}H	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)
 **[Zn(Im)(L^n)$_2$]** *Im = 1-benzyl-imidazole* *R= Ph; R´= Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R= Ph; R´= Me, HL^2 = 1-phenyl-3methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Me; R´= Ph, HL^3 = 1,2-dimethyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	4O,N	AE, ^{1}H, IR, Λ_m	[132]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *Polyhedron*, **17(10)**, 1677 (1998)

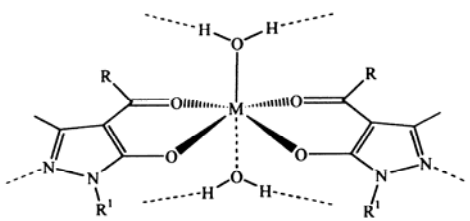
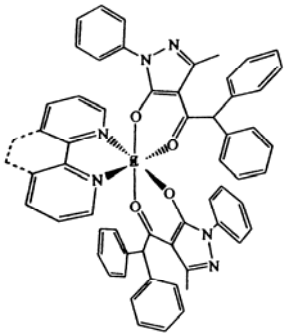
 **$[ZnL_2(H_2O)]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	5O	IR, DRX, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989)
 **$[ZnL_2(DMF)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5pyrazolone*	6	6O	IR, DRX	[133]J-L. Wang, X. Zhang, M. Yu, F-M. Miao, *Polish Journal of Chemistry*, **75(9)**, 1367 (2001)
 **$[ZnL_2(DMF)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX	[134]X. Zhang, H-Z. Xue, J-L. Wang, F.M. Miao, L-H. Weng, X-B. Leng, *Wuji Huaxue Xuebao*, **17(4)**, 551 (2001)

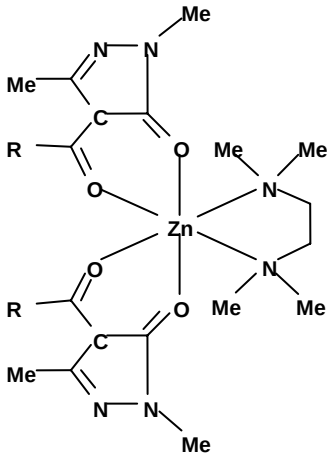
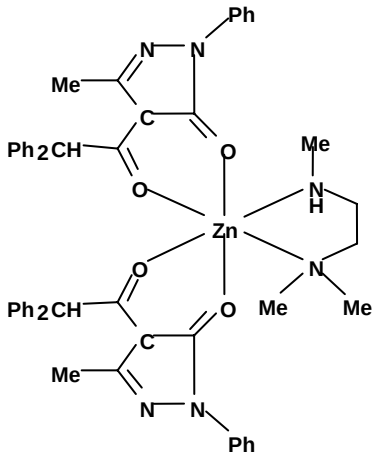
 **[Zn(L)$_2$(trime)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *trime = N,N,N'-trimethylethylendiamine*	6	4O, 2N	DRX, AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **[Zn(L^n)$_2$(MeOH)$_2$]** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **[Zn(L)$_2$(trime)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone* *trime = N,N,N'-trimethylethylendiamine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)

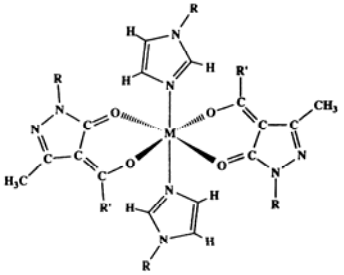
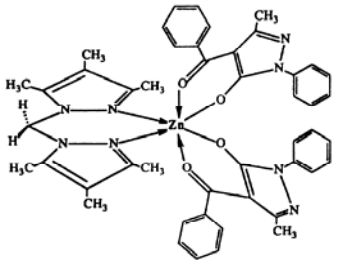
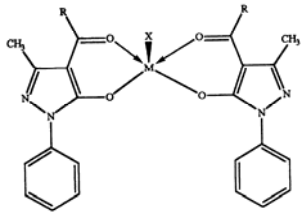
 **$[Zn(L)_2(MeOH)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	^{129}F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **$[Zn(L^n)_2(phen)]$** *R = Me_3C-CH_2, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone* *R = CBu^t, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	^{129}F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **$[Zn(L^n)_2(bipy)]$** *R = Me_3C-CH_2, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	^{129}F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)

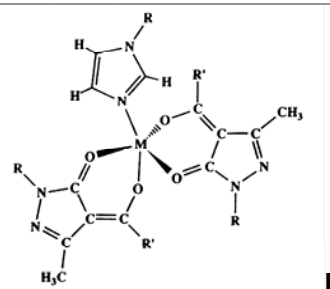
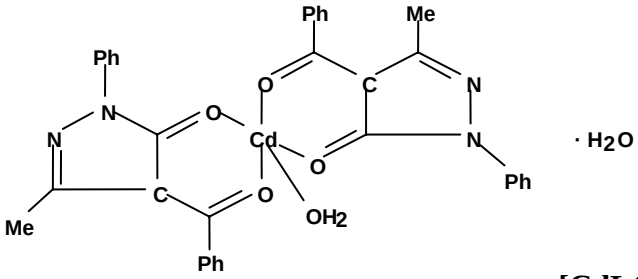
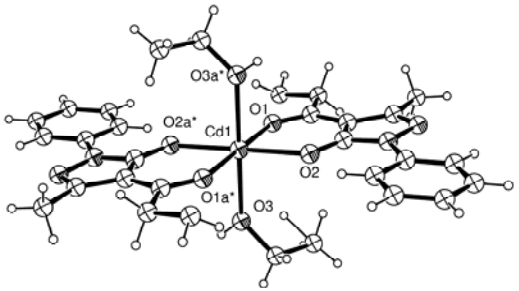
R = CBu^t, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone *bipy = 2,2'- bipyridine*				
 **[Zn(L)$_2$(tmeda)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone* *tmeda = N,N,N´,N´-tetramethyl-1,2-ethanediamine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **[Zn(L)$_2$(Him)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone* *Him = imidazole*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)

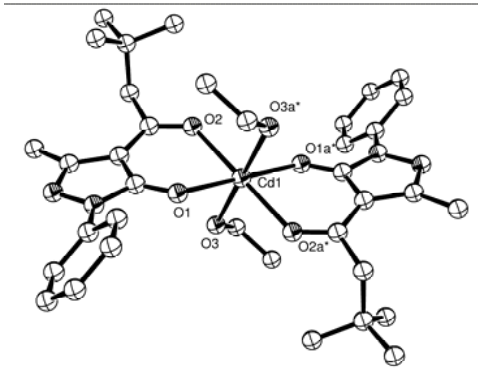
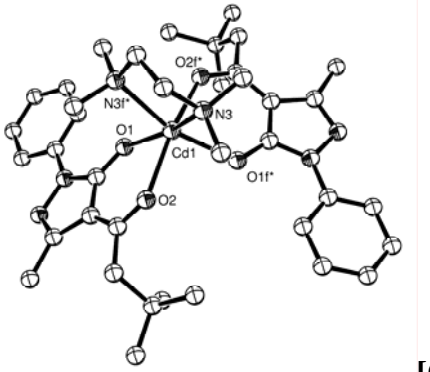
 **$[Zn(L)_2(1\text{-}Meim)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[3,3-dimethyl-1-oxo-butyl]-5-pyrazolone* *1-Meim = 1-methylimidazole*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **$[Zn(L)_2(Hmimt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tert-butylacetyl-5-pyrazolone* *Hmimt = 1-methylimidazoline-5-thione*	6	4O, 2S	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[129]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, D. Arriva, S. Troyanov, A. Drozdov, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 97 (2000)
 **[Zn(L)(phen)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

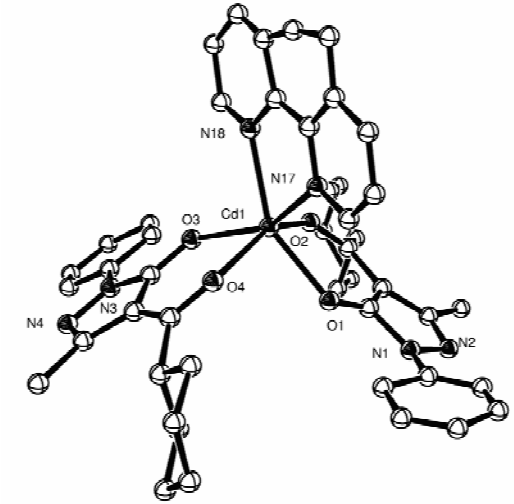
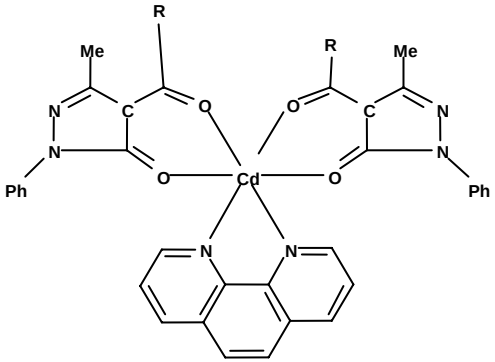
 **$[Zn(L^n)_2(H_2O)_2]$** *R = Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = CPh_2, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, ^{1}H	[135]F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)
 **$[Zn(L^n)_2(phen)]$** **$[Zn(L^n)_2(bipy)]$** *R = Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = CPh_2, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline* *bipy = 2,2´-bipyridine*	6	4O, 2N	IR, AE, ^{1}H	[135]F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)

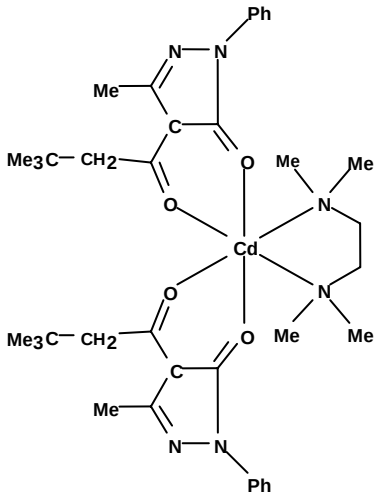
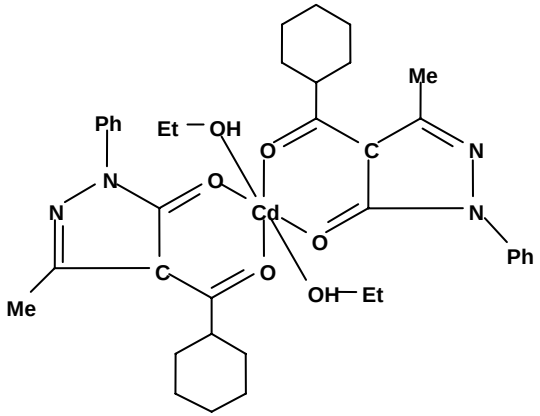
 **[Zn(L^n)$_2$(tmeda)]** *R = Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = CPh$_2$, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *R = CF$_3$, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *tmeda = N,N,N´,N´-tetramethylethylendiamine*	6	4O, 2N	IR, AE, ^{1}H	^{135}F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)
 **[ZnL$_2$(trime)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *trime = N,N,N´-trimethyl-ethylendiamine*	6	4O, 2N	IR, AE, ^{1}H	^{135}F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)

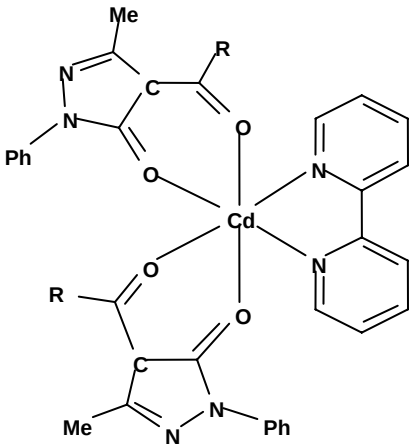
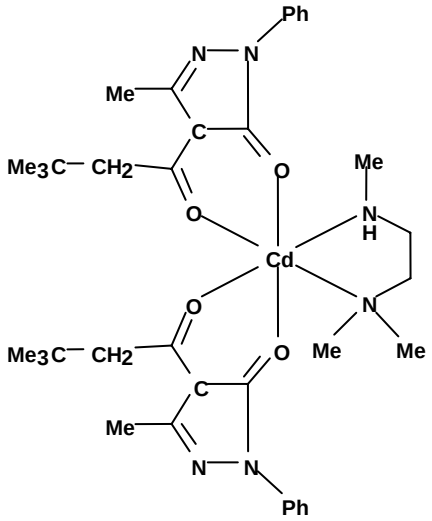
 **[Zn(Meim)$_2$(L^n)$_2$]** *Meim = 1-methyl-imidazole* *R= Ph, R´= Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R= Ph, R´= Me, HL^2 = 1-phenyl-3methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Me, R´= Ph, HL^3 = 1,2-dimethyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O,2N	AE, ^{1}H, IR, Λ_m	[132]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *Polyhedron*, **17(10)**, 1677 (1998)
 **[Zn(HQ)L$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HQ = bis(3,4,5-trimethylpyrazol-1-il)methane*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, ^{13}C	[136]C. Pettinari, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, A. Cingolani, *Polyhedron*, **14(6)**, 793 (1995)
 **[Cd(L^n)$_2$(EtOH)]** *X = EtOH* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-tertbutylacetyl-5-pyrazolone* *HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

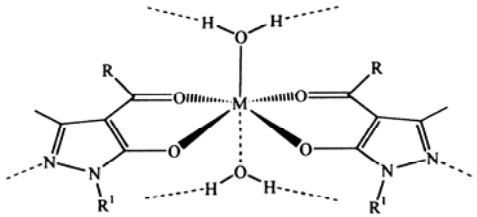
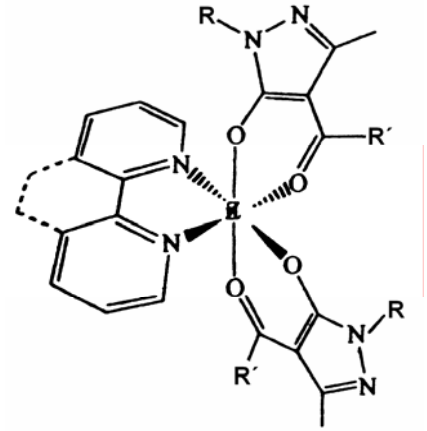
 **[Cd(HBim)(L^n)$_2$]** *R= Ph; R´= Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R= Ph; R´= Me, HL^2 = 1-phenyl-3methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Me; R´= Ph, HL^3 = 1,2-dimethyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HBim = 1-benzyl-imidazole*	5	4O,N	AE, ^{1}H, ^{113}Cd, IR, Λ_m	[132]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *Polyhedron*, **17(10)**, 1677 (1998)
 **[CdL(H$_2$O)]·H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	5O	IR, DRX, TGA, TDA	[108]E.T. Karaseva, L.F. Polomoshnova, L.V. Teplukhina, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **34(11)**, 2861 (1989)
 **[CdL$_2$(EtOH)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX	[130]W. Mickler, A. Reich, S. Sawusch, U. Schilde, E. Uhlemann, *Acta Cryst.*, **C54**, 776 (1998)

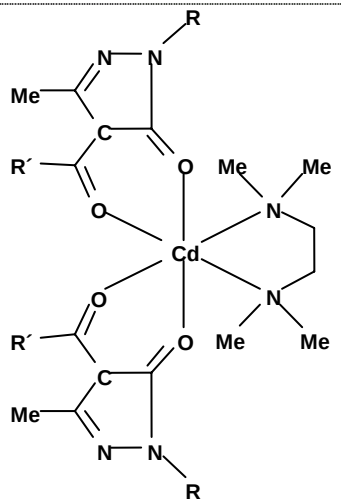
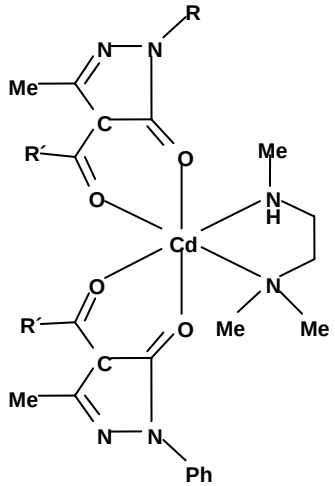
 **[Cd(L)$_2$(EtOH)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone*	6	6O	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	^{3}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)
 **[Cd(L)$_2$(tmeda)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *tmeda = tetramethylethylendiamine*	6	4O, 2C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	^{3}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)

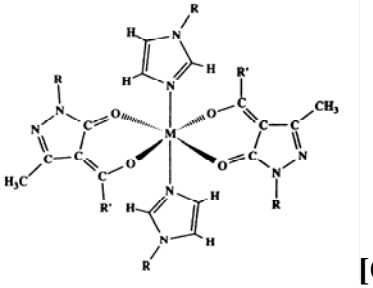
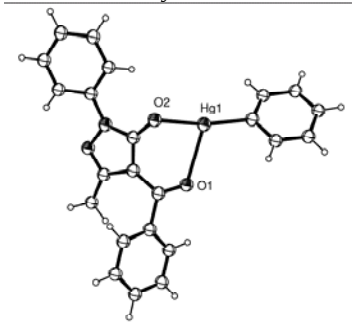
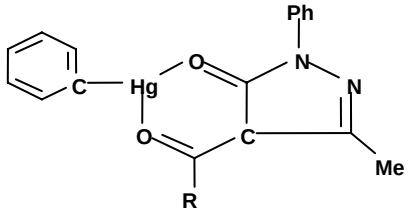
 **[Cd(L)$_2$(phen)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(cyclohexylcarbonyl)-5-pìrazolona*	6	4O, 2N	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	^{3}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)
 **[Cd(L^{n})$_2$(phen)]** *HL^{1} = 1-phenyl-3-methyl-4-(cyclohexylcarbonyl)-5-pìrazolona* *HL^{2} = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	^{3}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)

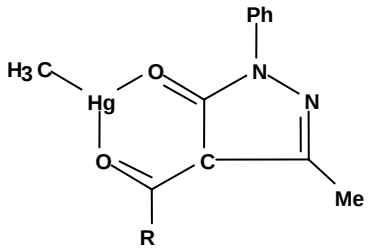
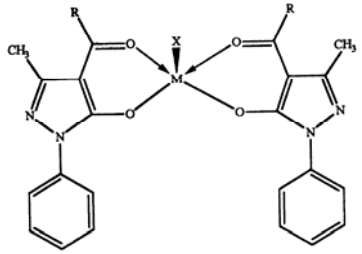
 **[Cd(L)$_2$(tmeda)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *tmeda = N,N,N´,N´-tetramethylethylendiamine*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	^{3}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)
 **[Cd(L)$_2$(EtOH)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(cyclohexylcarbonyl)-5-pìrazolona*	6	6O	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	^{3}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)

 **[Cd(L^n)$_2$(Bipy)]** *HL[1] = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *HL[2] = 1-phenyl-3-methyl-4-(cyclohexylcarbonyl)-5-pìrazolona* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	[3]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)
 **[Cd(L)$_2$(trime)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone* *trime = N,N´,N´-trimethylethylendiamine*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	[3]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, R. Pettinari, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 831 (2000)

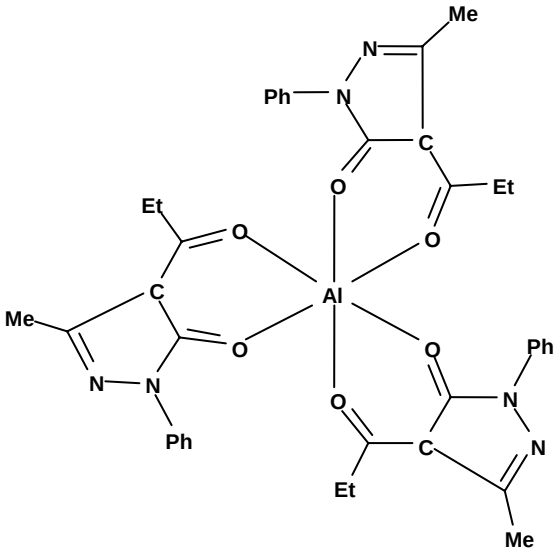
 **$[Cd(L^n)_2(H_2O)]$** *R^1 = Me, R = Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R^1 = Ph, R = CPh_2, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, ^{1}H	[135]F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)
 **$[Cd(L^n)_2(phen)]$** **$[Cd(L^n)_2(bipy)]$** *R = Me; R´= Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph; R´= CPh_2, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *R = Ph; R´= CF_3, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline* *bipy = 2,2´-bipyridine*	6	4O, 2N	IR, AE, ^{1}H	[135]F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)

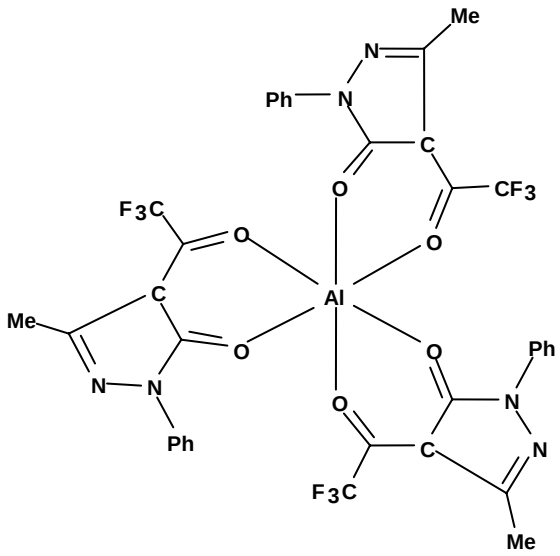
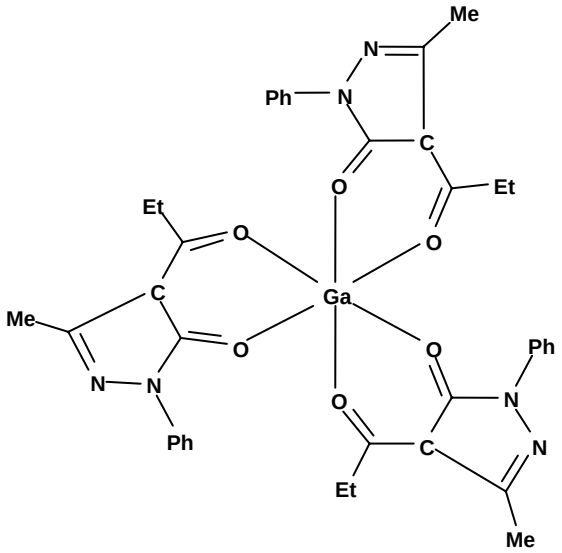
 **[Cd(L^n)$_2$(tmeda)]** *R = Me; R´= Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph; R´= CPh$_2$, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *R = Ph; R´= CF$_3$, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *tmeda = N,N,N´,N´-tetramethylethylendiamine*	6	4O, 2N	IR, AE, ^{1}H	^{135}F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)
 **[Cd(L^n)$_2$(trime)]** *R = Me; R´= Me, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph; R´= CPh$_2$, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-diphenylacetyl-5-pyrazolone* *R = Ph; R´= CF$_3$, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *trime = N,N,N´-trimethyl-ethylendiamine*	6	4O, 2N	IR, AE, ^{1}H	^{135}F. Marchetti, *Main Group Metal Chemistry*, **24(5)**, 257 (2001)

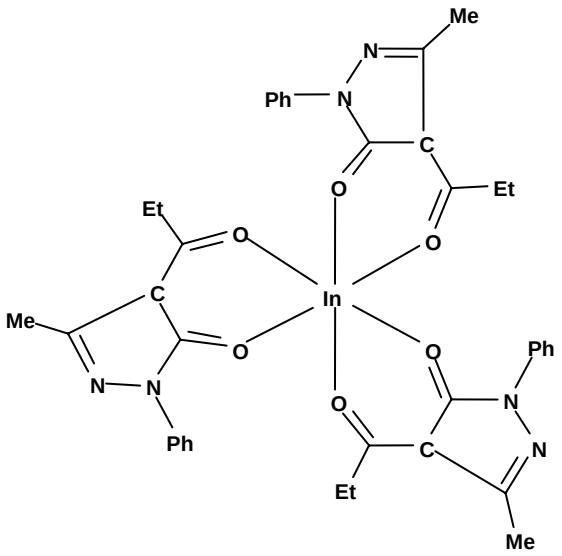
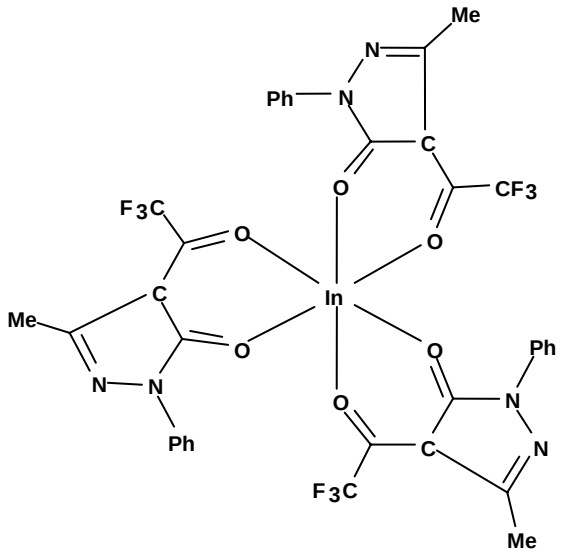
 **[Cd(Meim)$_2$(L^n)$_2$]** *R= Ph; R´= Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R= Me; R´= Ph, HL^2 = 1,2-dimethyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Meim = 1-methyl-imidazole*	6 6	4O,2N 4O,2N	AE, ^{1}H, ^{113}Cd, IR, Λ_m	^{132}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, S.I. Troyanov, A. Drozdov, *Polyhedron*, **17(10)**, 1677 (1998)
 **[HgPh(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	3	2O, C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{199}Hg	^{137}M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 239 (1996)
 **[HgPh(L^n)]** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pìrazolona*	3	2O, C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{199}Hg	^{137}M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 239 (1996)

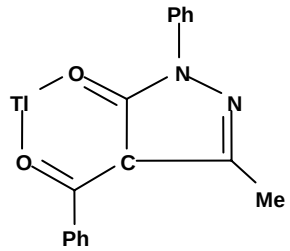
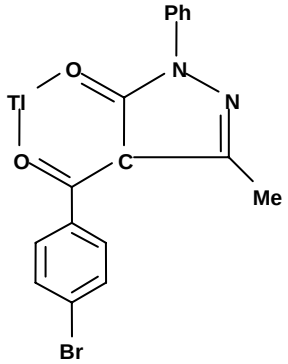
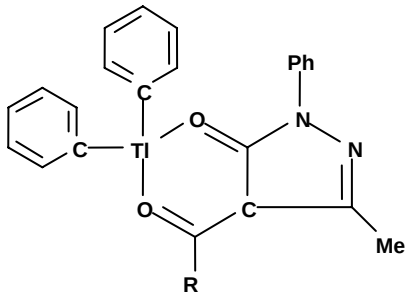
 **[HgMe(L^n)]** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	3	2O, C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{199}Hg	[137]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 239 (1996)
 **[Hg(L)$_2$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	5O	AE, IR, ^{1}H, ^{199}Hg	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

GROUP 13.- Al, Ga, In, Tl

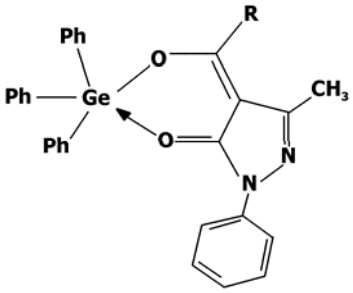
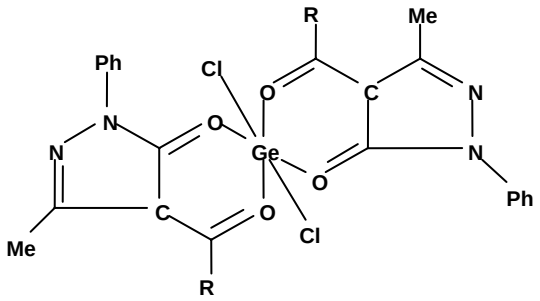
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Al(L)_3]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, TDA	[138]Y. Akama, H. Hyoudou, S. Tanaka, *Netsu Sokutei*, **26(4)**, 125 (1999)

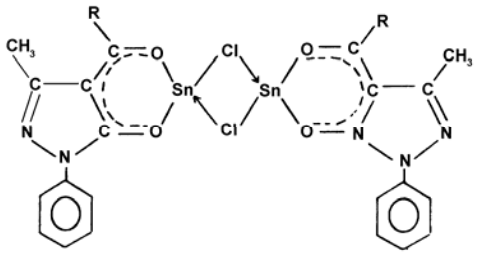
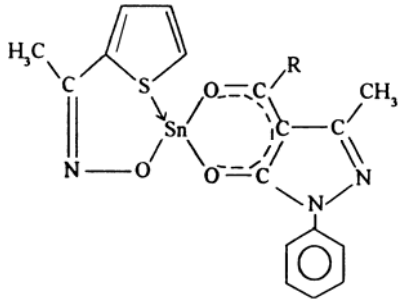
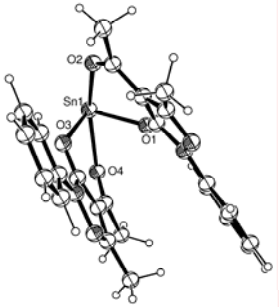
 **[AlL$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[95]E.C. Okafor, *Zeitschrift füer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **36B(2)**, 213 (1981)
 **[GaL$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, TDA	[138]Y. Akama, H. Hyoudou, S. Tanaka, *Netsu Sokutei*, **26(4)**, 125 (1999)

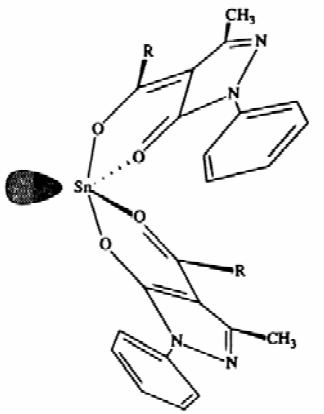
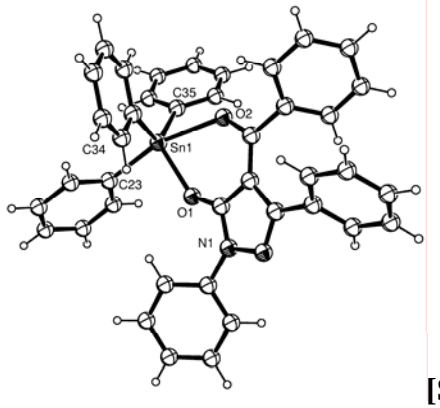
 **[In(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, TDA	[138]Y. Akama, H. Hyoudou, S. Tanaka, *Netsu Sokutei*, **26(4)**, 125 (1999)
 **[InL$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, ^{1}H, IR	[95]E.C. Okafor, *Zeitschrift füer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie*, **36B(2)**, 213 (1981)

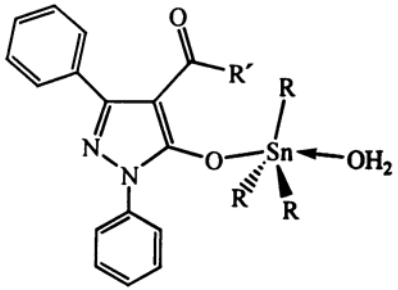
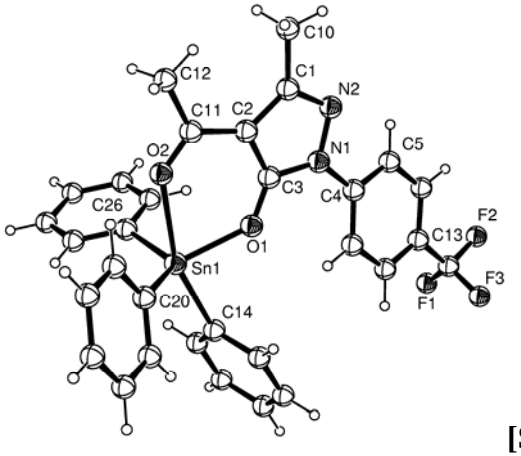
 **[TlL]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	2?	2O?	AE	[114]F. Bonati, L.A. Oro, M.T. Pinillos, *Polyhedron*, **4(2)**, 357 (1985)
 **[Tl(L)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-p-bromobenzoyl-5-pyrazolone*	2?	2O?	¿?	[139]C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem*., **483**, 123 (1994)
 **[TlPh$_2$(L^n)]** *R= Me, HL[1] = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Ph, HL[2] = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, IR	[137]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem*., **525**, 239 (1996)

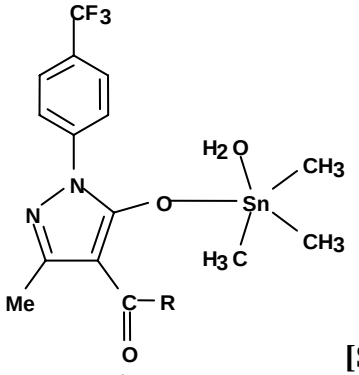
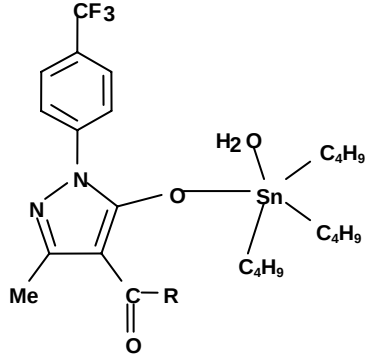
GROUP 14.- Ge, Sn, Pb

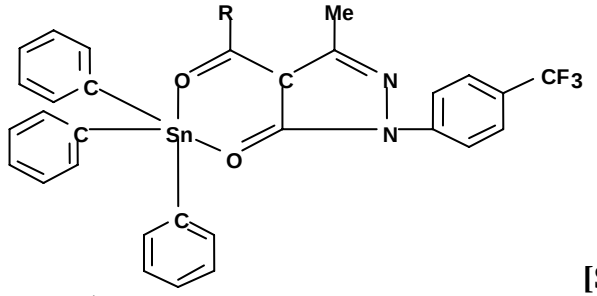
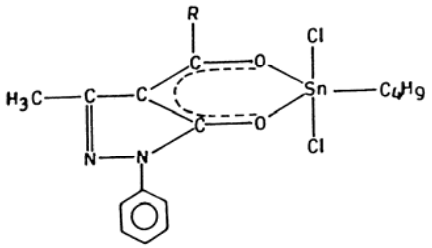
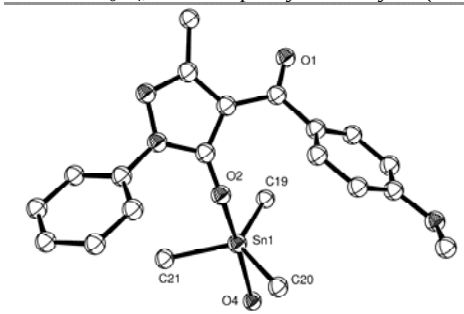
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ge(Ph)_3(L^n)]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, AE, ^{1}H, ^{13}C	[140]A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **22(9)**, 553 (1999)
 **$[GeCl_2(L^n)_2]$** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2Cl	IR, Λ_m, AE, UV, ^{1}H, ^{13}C	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)

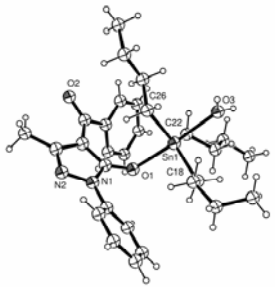
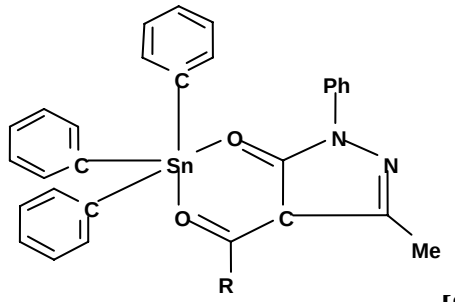
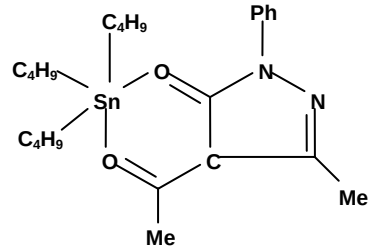
 **[SnCl(L^n)]** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	4	2O, 2Cl	AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[142]S. Bhambhami, S. Saxena, A. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **19(6)**, 377 (1996)
 **[Sn(OxAT)(L^n)]** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-chlorobenzoyl)-5-pyrazoloneHOxAT = acetylthiophene*	4	3O, S	AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[142]S. Bhambhami, S. Saxena, A. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **19(6)**, 377 (1996)
 **[Sn(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	4O	DRX, AE, IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[143]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, C. Marciante, R. Spagna, M. Colapietro, *Polyhedron*, **13(6,7)**, 939 (1994)

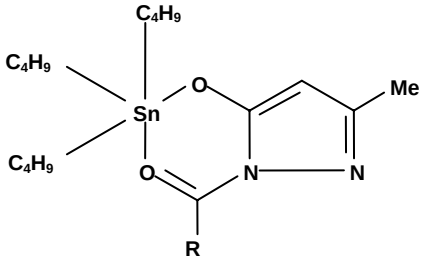
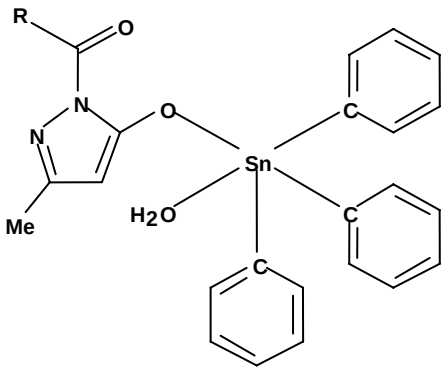
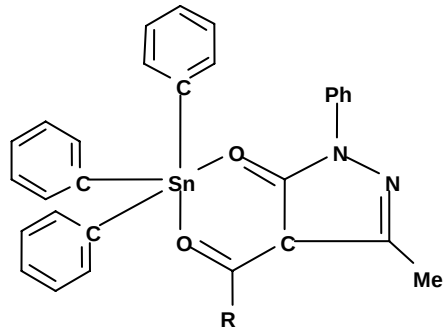
 **[Sn(L^n)$_2$]** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-FC$_6$H$_4$, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-BrC$_6$H$_4$, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-bromobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-IC$_6$H$_4$, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-iodobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-NO$_2$C$_6$H$_4$, HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-MeOC$_6$H$_4$, HL^8 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone* *R = CH$_2$C(CH$_3$)$_3$, HL^9 = 1-phenyl-3-methyl-4-(3,3-dimethyl-1-oxobutyl)-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[143]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, C. Marciante, R. Spagna, M. Colapietro, *Polyhedron*, **13(6,7)**, 939 (1994)
 **[SnPh$_3$(L)]** *HL = 1,3-diphenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	2O 3C	IR, Λ_m, AE, UV, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, DRX	[144]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, R. Pettinari, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **645**, 134 (2002)

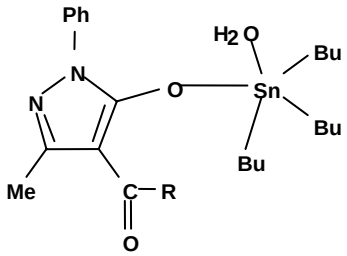
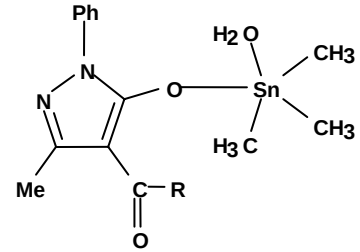
 **[SnMe$_3$(L^n)(H$_2$O)]** **[SnBu$_3$(L^n)(H$_2$O)]** *R´= Me, HL^1 = 1,3-diphenyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R´= Ph, HL^2 = 1,3-diphenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R´= CF$_3$, HL^3 = 1,3-diphenyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, Λ_m, AE, UV, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{144}F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, R. Pettinari, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **645**, 134 (2002)
 **[SnPh$_3$L]** *HL = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	DRX, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{19}F, ^{119}Sn, IR	^{145}F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **580(2)**, 344 (1999)

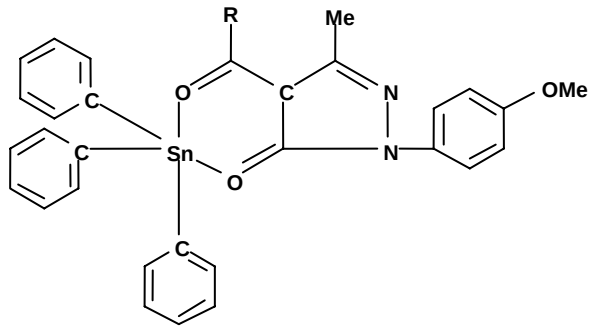
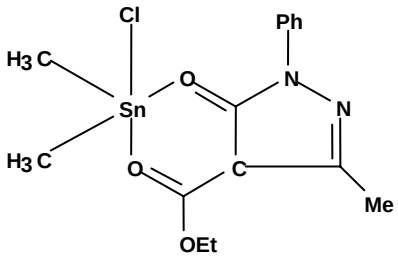
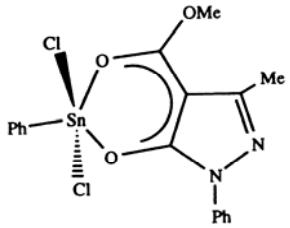
 **$[SnMe_3(L^n)(H_2O)]$** *R = Ph, HL^1 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^3 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	AE, Λ_m, ^1H, ^{19}F, ^{119}Sn, IR	^{145}F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **580(2)**, 344 (1999)
 **$[SnBu_3(L^n)(H_2O)]$** *R = Ph, HL^1 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = CF_3, HL^3 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	AE, Λ_m, ^1H, ^{19}F, ^{119}Sn, IR	^{145}F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **580(2)**, 344 (1999)

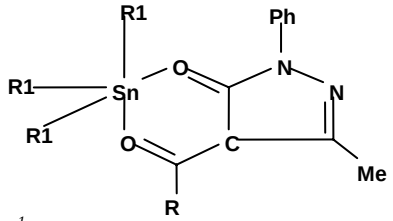
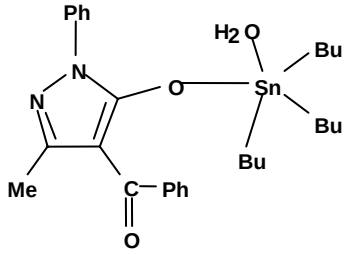
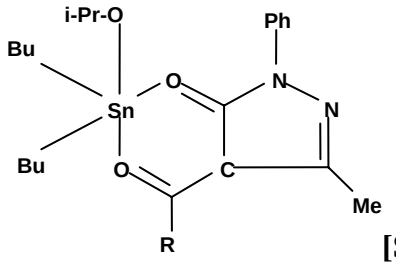
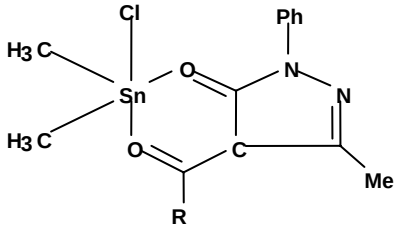
 **[SnPh$_3$(L^n)]** *R = Ph, HL^1 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF$_3$, HL^2 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	AE, Λ_m, ^{1}H, ^{19}F, ^{119}Sn, IR	[145]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, L. Brocanelli, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **580(2)**, 344 (1999)
 **[SnBuCl$_2$(L^n)]** *R= Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R= Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R= 4-ClC$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-clorobenzoyl)-5-pyrazolone*	5	2O, C, 2Cl	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[146]A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **16(4)**, 223 (1993)
 **[SnMe$_3$L(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	DRX, IR, AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[147]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, G.G. Lobby, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **517**, 141 (1996)

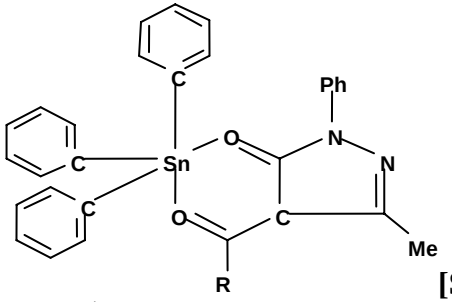
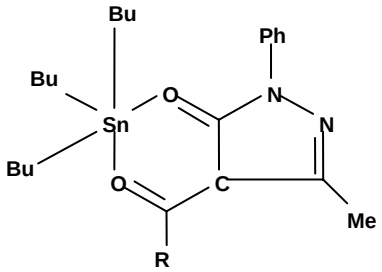
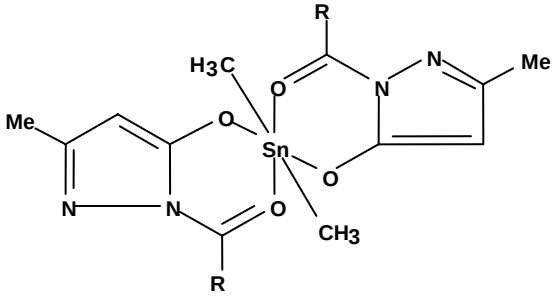
 **[$SnBu_3(L)(H_2O)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	DRX, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	[148]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)
 **[$SnPh_3(L^n)$]** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	[148]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)
 **[$SnBu_3(L)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	[148]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)

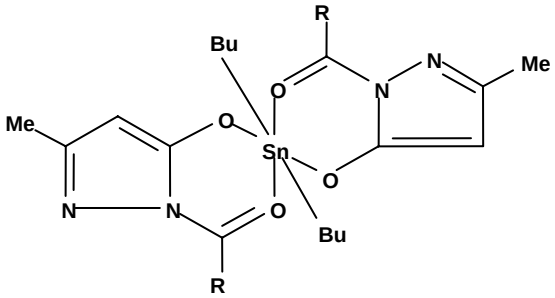
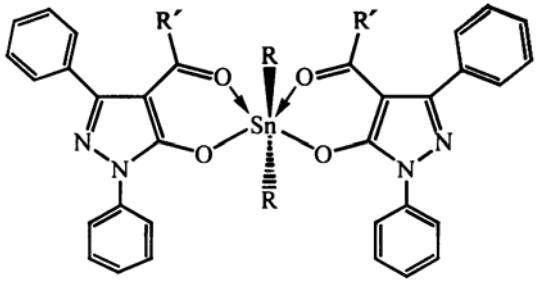
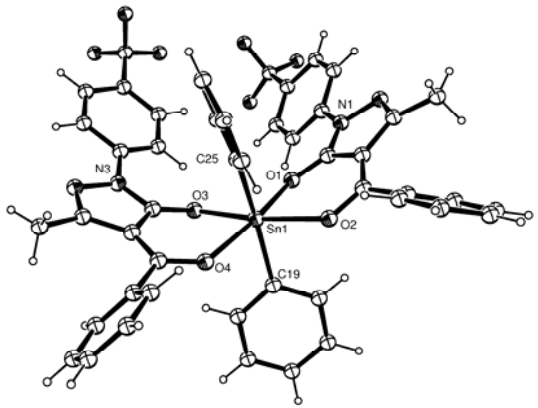
 **[SnBu$_3$(L^n)]** *R = Me, HL^1 = 3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = 4-NO$_2$C$_6$H$_4$, HL^2 = 3-methyl-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 2-OH-C$_6$H$_4$, HL^3 = 3-methyl-4-salicyloyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	^{148}M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)
 **[SnPh$_3$(L^n)(H$_2$O)]** *R = Me, HL^1 = 3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = 4-NO$_2$C$_6$H$_4$, HL^2 = 3-methyl-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	^{148}M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)
 **[SnPh$_3$(L^n)]** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	^{148}M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)

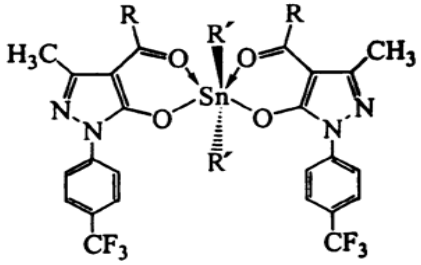
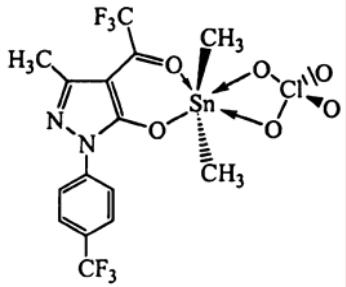
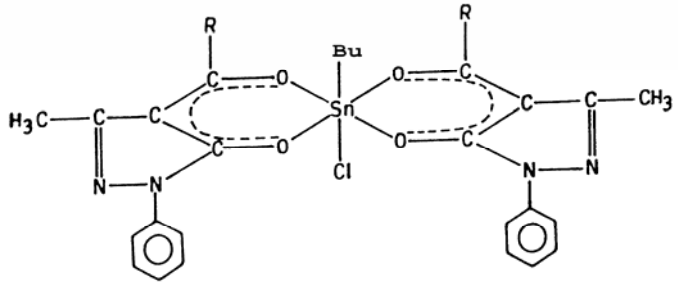
 **$[SnBu_3(L^n)(H_2O)]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^5 = 1-methyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-$NO_2C_6H_4$, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-$MeOC_6H_4$, HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^8 = 1-methyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{147}F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, G.G. Lobby, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **517**, 141 (1996)
 **$[SnMe_3(L^n)(H_2O)]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^5 = 1-methyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-$NO_2C_6H_4$, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-$MeOC_6H_4$, HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^8 = 1-methyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{147}F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, G.G. Lobby, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **517**, 141 (1996)

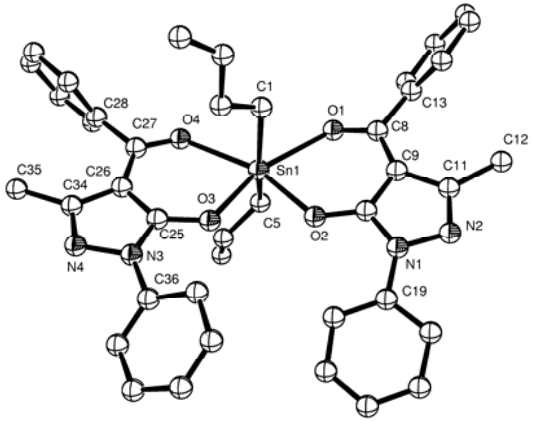
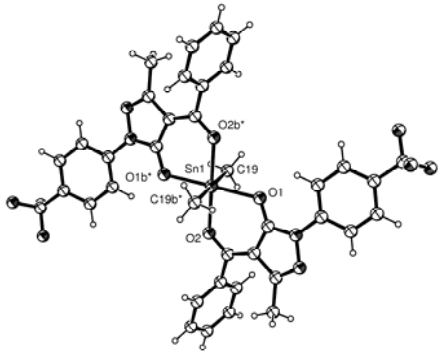
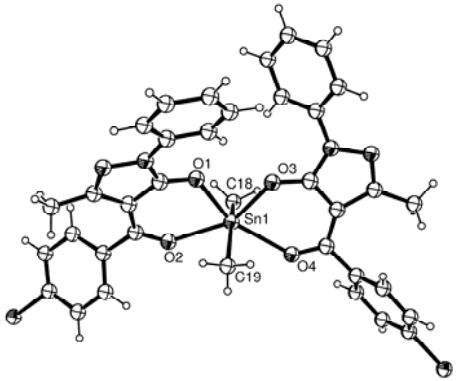
 **[$SnPh_3(L^n)$]** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = p-FC_6H_4, HL^3= 1-phenyl-3-methyl-4-p-fluorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^5 = 1-methyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-$NO_2C_6H_4$, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-nitrobenzoyl-5-pyrazolone* *R = p-$MeOC_6H_4$, HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-methoxybenzoyl-5-pyrazolone* *R = Me, HL^8 = 1-methyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[147]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, G.G. Lobby, A. Cassetta, L. Barba, *J. Organomet. Chem.*, **517**, 141 (1996)
 **[$SnMe_2Cl(L)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-ethoxycarbonyl-5-pyrazolone*	5	2O,Cl, 2C	IR, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[149]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Gregori, A. Cingolani, J. Tanski, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta.*, **257**, 37 (1997)
 **[$SnPhCl_2(L)_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-methoxycarbonyl-5-pyrazolone*	5	2O, C,2Cl	IR, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[150]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Lorenzotti, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim Acta.*, **262**, 33 (1997)

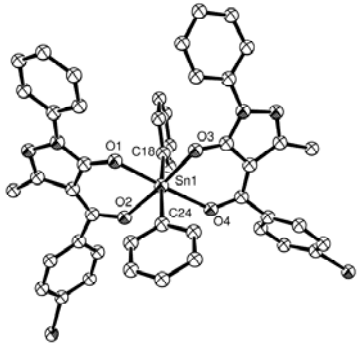
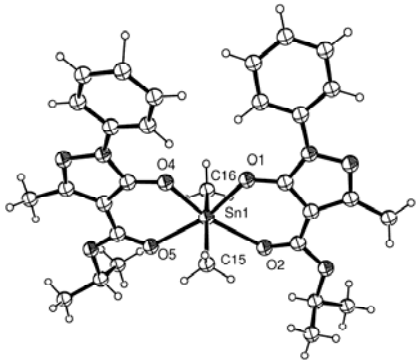
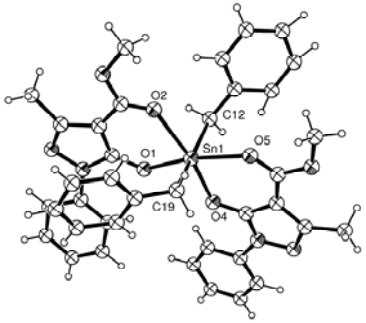
 *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-meil-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(Bu)_3(L^1)]$** **$[Sn(Ph)_3(L^n)]$** **R1 = Bu, Ph**	5	2O, 3C	^{119}Sn, ^{119}Sn Mös	^{20}B.A. Omotowa, M.A Mesubi, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**,1 (1997)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(Bu)_3(L)(H_2O)]$**	5	2O, 3C	^{119}Sn, ^{119}Sn Mös	^{20}B.A. Omotowa, M.A Mesubi, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**,1 (1997)
 *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[SnBu_2(OPr^i)(L^n)]$**	5	3O, 2C	AE, ^{1}H	^{151}S. Saxena, P. Singh, A.K. Rai, *Indian Journal of Chemistry*, **23A**, 878 (1984)
 *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	**$[SnMe_2Cl(L^n)]$**	5	2O, 2C, Cl	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	^{152}A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Indian Journal of Chemistry*, **30A**, 881 (1991)

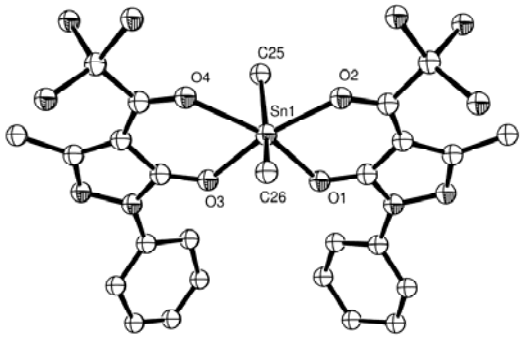
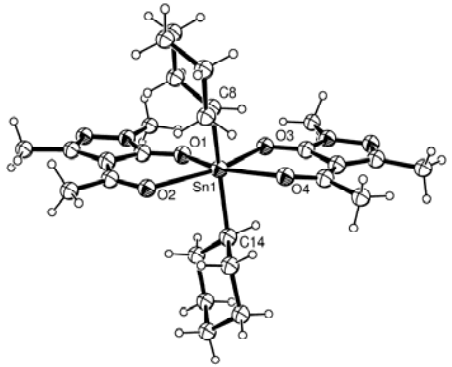
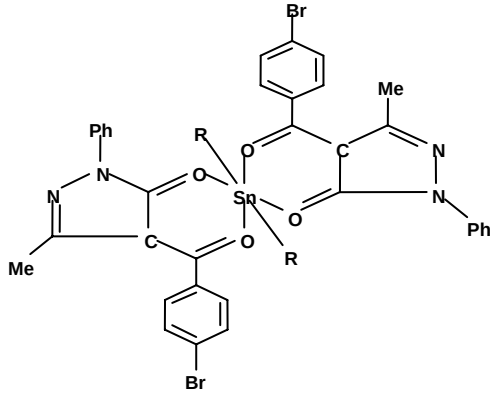
R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*				
 **$[SnPh_3(L^n)]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	^{152}A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Indian Journal of Chemistry*, **30A**, 881 (1991)
 **$[SnBu_3(L^n)]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone*	5	2O, 3C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	^{152}A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Indian Journal of Chemistry*, **30A**, 881 (1991)
 **$[SnMe_2(L^n)_2]$** *R = Me, HL^1 = 3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = 4-$NO_2C_6H_4$, HL^2 = 3-methyl-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	^{148}M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.,* **511**, 227 (1996)

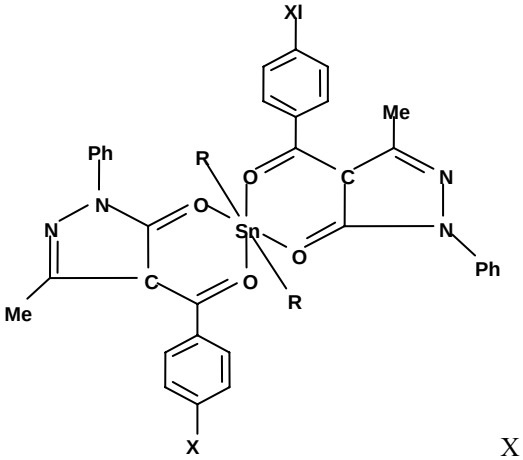
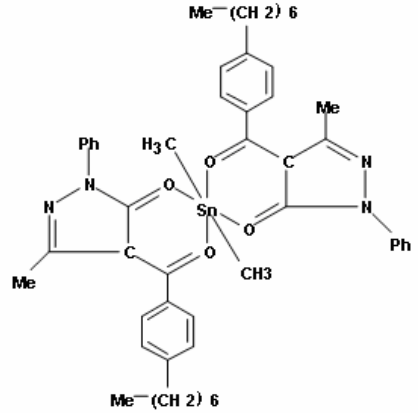
 **[SnBu$_2$(L^n)$_2$]** *R = Me, HL^1 = 3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = 4-NO$_2$C$_6$H$_4$, HL^2 = 3-methyl-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone* *R = 2-OH-C$_6$H$_4$, HL^3 = 3-methyl-4-salicyloyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn Mös, ^{119}Sn, AE	[148]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotowa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **511**, 227 (1996)
 **[SnMe$_2$(L^n)$_2$]** **[Sn^{n}Bu$_2$(L^n)$_2$]** **[SnPh$_2$(L^n)$_2$]** *R´= Ph, HL^1 = 1,3-diphenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R´= Me, HL^2 = 1,3-diphenyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	IR, Λ_m, AE, UV, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[144]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, R. Pettinari, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **645**, 134 (2002)
 **[SnPh$_2$(L)$_2$]** *HL = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	DRX, ^{1}H, ^{119}Sn, ^{19}F, ^{13}C, AE, Λ_m, IR	[153]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. *Gindulyte, L. Massa, M. Rossi, F. Caruso, Eur. J. Inorg. Chem.*, 2171 (2001)

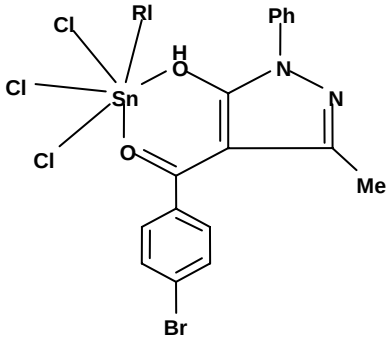
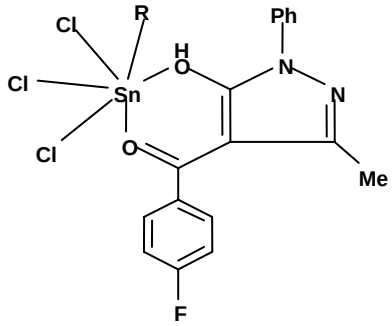
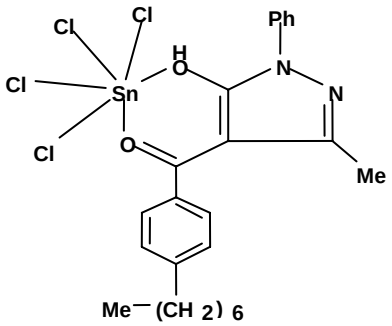
 **[SnMe$_2$(L^1)$_2$]** **[SnPh$_2$(L^1)$_2$]** **[SnBu$_2$(L^1)$_2$]** **[SnMe$_2$(L^2)$_2$]** **[SnBu$_2$(L^2)$_2$]** **[SnMe$_2$(L^3)$_2$]** **[SnBu$^n{}_2$(L^3)$_2$]** **[SnPh$_2$(L^3)$_2$]** *R´= Me, Ph, Bu* *R = Me, HL^1 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = CF$_3$, HL^3 = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	^{1}H, ^{119}Sn, ^{19}F, ^{13}C, AE, Λ_m, IR	^{153}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. *Gindulyte, L. Massa, M. Rossi, F. Caruso, Eur. J. Inorg. Chem.*, 2171 (2001)
 **[SnMe$_2$(L)(ClO$_4$)]** *HL = 1-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	^{1}H, ^{119}Sn, ^{19}F, ^{13}C, AE, Λ_m, IR	^{153}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. *Gindulyte, L. Massa, M. Rossi, F. Caruso, Eur. J. Inorg. Chem.*, 2171 (2001)
 **[SnBuClL$^n{}_2$]** *R = Et, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC$_6$H$_4$, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-clorobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	4O, C, Cl	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{146}A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **16(4)**, 223 (1993)

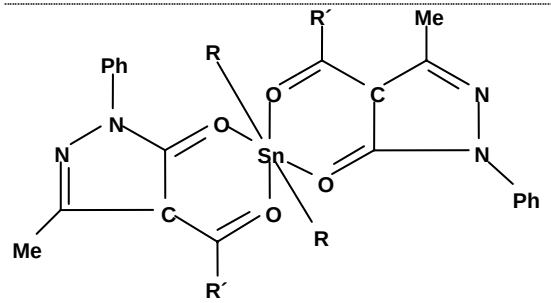
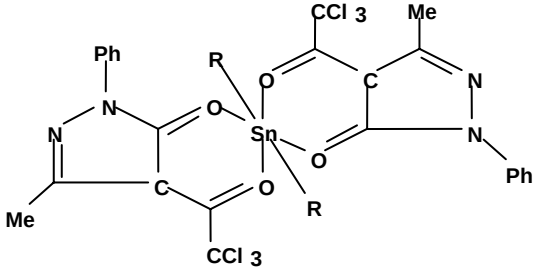
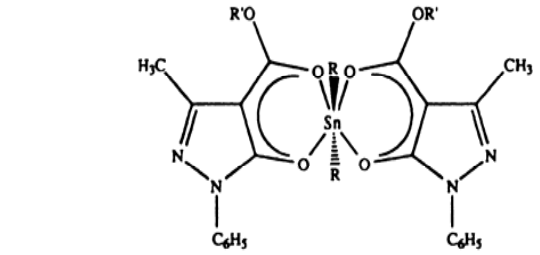
 **[$SnBu_2(L)_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	DRX	[154]S. Saxena, R. Bohra, A.K. Rai, *Inorg. Chim. Acta.*, **173**, 191 (1990)
 **[$SnMe_2L_2$]** *HL = 1-[(4-trifluoromethyl)phenyl]-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	DRX, AE, ^{1}H, ^{13}C, IR, ^{19}F, ^{119}Sn	[155]F. Caruso, M. Rossi, F. Marchetti, C. Pettinari, *Organometallics*, **18**, 2398 (1999)
 **[$SnMe_2(L)_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[139]C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **483**, 123 (1994) [156]F. Caruso, D. Leonesi, F. Marchetti, E. Rivarola, M. Rossi, V. Tomov, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **519**, 29 (1996)

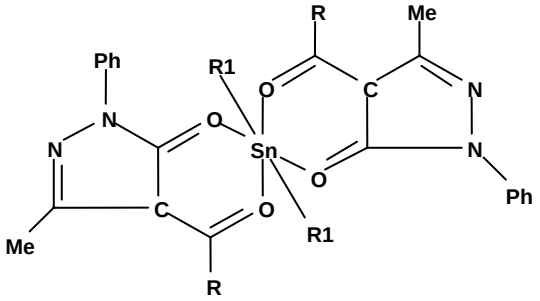
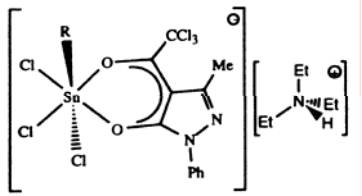
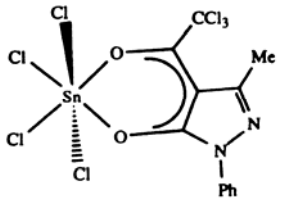
 **[SnPh$_2$(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	DRX, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, ^{119}Sn, Mös, IR, AE	^{156}F. Caruso, D. Leonesi, F. Marchetti, E. Rivarola, M. Rossi, V. Tomov, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **519**, 29 (1996)
 **[SnMe$_2$(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propoxycarbonyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	DRX, IR, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{149}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Gregori, A. Cingolani, J. Tanski, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta.*, **257**, 37 (1997)
 **[SnBz$_2$(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-methoxycarbonyl-5-pyrazolone* *Bz = Ph-CH$_2$*	6	4O, 2C	DRX, IR, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{150}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Lorenzotti, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim Acta.*, **262**, 33 (1997)

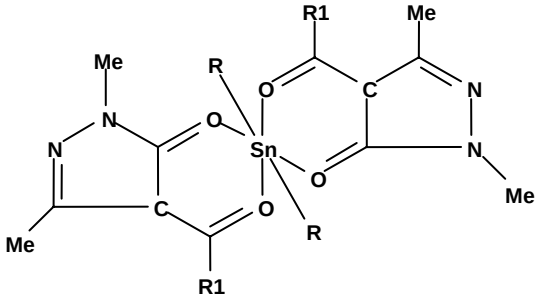
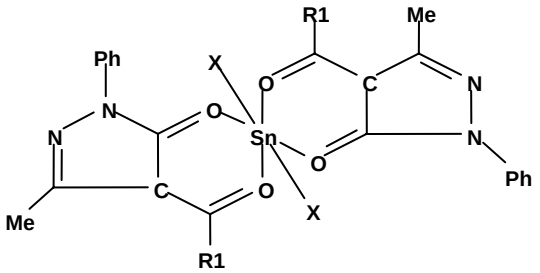
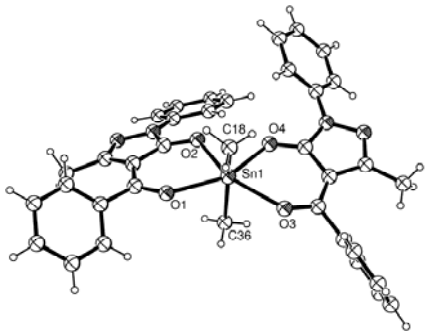
 **[$SnMe_2L_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trichloroacetyl-5-pyrazolone*		6	4O, 2C	DRX	[157]F. Marchetti, C. Pettinari, M. Rossi, F. Caruso, *Main Group Metal Chem.*, **21(5)**, 255 (1998)
 **[$Sn(Cy)_2(L)_2$]** *HL = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone*		6	4O, 2C	DRX, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	[158]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **557**, 187 (1998)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	**[$SnPh_2(L)_2$]** **[$SnBu_2(L)_2$]** **[$SnBz_2(L)_2$]** **[$Sn(Cy)_2(L)_2$]** **[$Sn(C_2H_3)_2(L)_2$]** **[$Sn(t\text{-}C_4H_9)_2(L)_2$]** **[$SnMeCl(L)_2$]** **[$SnPhCl(L)_2$]** **[$SnBuCl(L)_2$]** **[$Sn(L)_2Cl_2$]**	6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[139]C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **483**, 123 (1994) [156]F. Caruso, D. Leonesi, F. Marchetti, E. Rivarola, M. Rossi, V. Tomov, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **519**, 29 (1996)

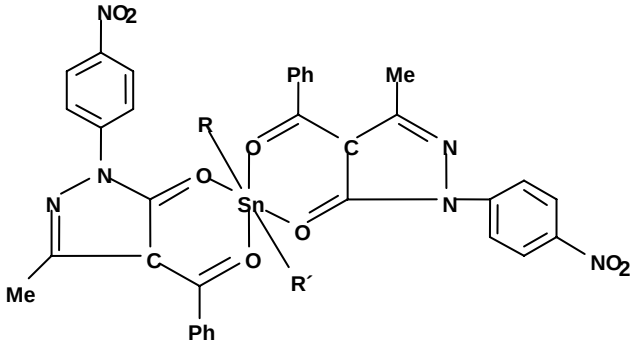
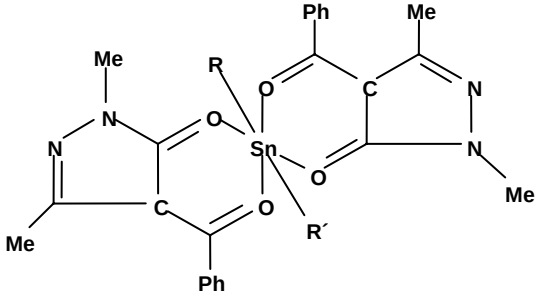
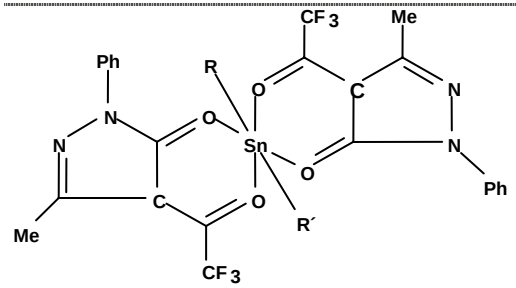
 X = Cl, Br, I *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-chlorobenzoyl)-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-fluorobenzoyl)-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-iodobenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[SnMe_2(L^n)_2]$** **$[SnMe(L^n)_2Cl]$** **$[Sn(L^n)_2Cl_2]$**	6	4O, 2C 4O, C, Cl 4O, 2Cl	AE, IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{139}C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **483**, 123 (1994)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-heptylbenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[Sn(L)_2(CH_3)_2]$** **$[Sn(L)_2(CH_3)Cl]$**	6	4O, 2C 4O, C, Cl	AE, IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{139}C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **483**, 123 (1994)

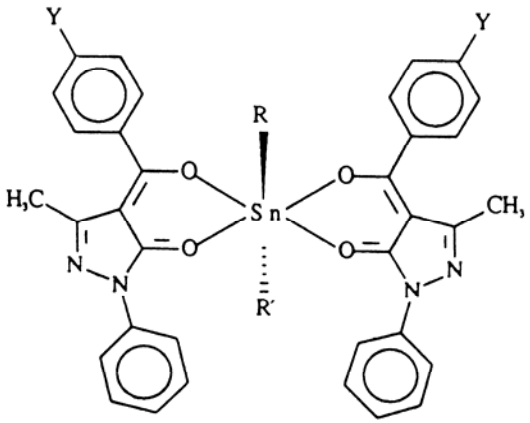
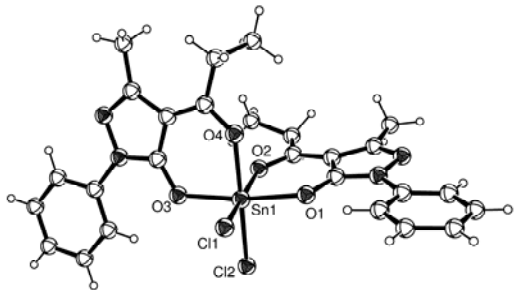
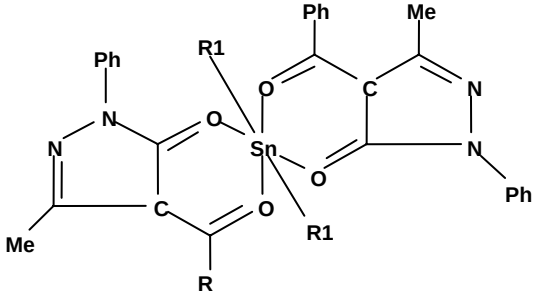
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-bromobenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[Sn(HL)Cl_4]\cdot CH_2Cl_2$** **$[SnMe(HL)Cl_3]. 0.5Et_2O$** **$[SnPh(HL)Cl_3]\cdot H_2O$**	6	2O, 4Cl 2O, C, 3Cl 2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{139}C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem*., **483**, 123 (1994)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-fluorobenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[Sn(HL)Cl_4]$** **$[SnMe(HL)Cl_3]$** **$[SnPh(HL)Cl_3]$**	6	2O, 4Cl 2O, C, 3Cl 2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{139}C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem*., **483**, 123 (1994)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-heptylbenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[Sn(HL)Cl_4]$**	6	2O, 4Cl 2O, C, 3Cl 2O, C, 3Cl 2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{139}C. Pettinari, F. Marchetti, D. Leonesi, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem*., **483**, 123 (1994)

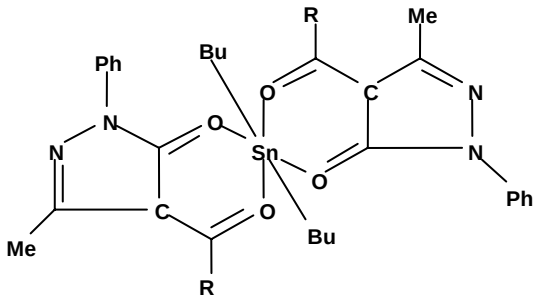
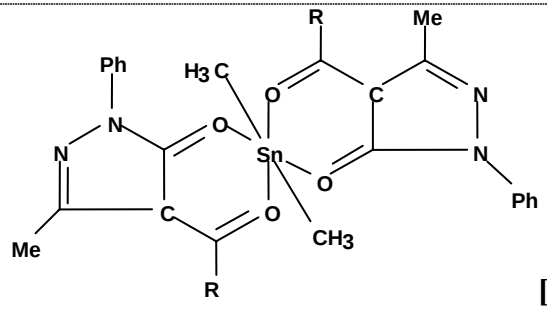
 *R´= Ph, HL[1] = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R´= Me, HL[2] = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R´= MeO, HL[3] = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[SnMe_2(L^n)_2]$** **$[SnPh_2(L^n)_2]$** **$[SnBz_2(L^n)_2]$** **$[SnCy_2(L^n)_2]$** **$[Sn(L^n)_2Cl_2]$** **$[SnBu_2(L^n)_2]$**	6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2Cl 4O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, ^{119}Sn Mös, IR, AE	[156]F. Caruso, D. Leonesi, F. Marchetti, E. Rivarola, M. Rossi, V. Tomov, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **519**, 29 (1996)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*	**$[SnMe_2(L)_2]$** **$[SnEt_2(L)_2]$** **$[SnBu^n{}_2(L)_2]$** **$[SnBu^t{}_2(L)_2]$**	6	4O, 2C	IR, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[149]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Gregori, A. Cingolani, J. Tanski, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta.*, **257**, 37 (1997)
 *R= Me, Cl, Et, Bu[t], Bu[n]* *R´= Me, HL[1] = 1-phenyl-3-methyl-4-methoxycarbonyl-5-pyrazolone* *R´=Et, HL[2] = 1-phenyl-3-methyl-4-ethoxycarbonyl-5-pyrazolone* *R´= Bz, HL[3] = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoxycarbonil-5-pyrazolone*	**$[SnMe_2(L^n)_2]$** **$[SnMe(L^1)_2Cl]$** **$[SnEt_2(L^1)_2]$** **$[SnBu^t{}_2(L^1)_2]$** **$[SnBu^n{}_2(L^1)_2]$** **$[SnBu^n(L^1)_2Cl]$**	6	4O, 2C	IR, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[149]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Gregori, A. Cingolani, J. Tanski, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim. Acta.*, **257**, 37 (1997)

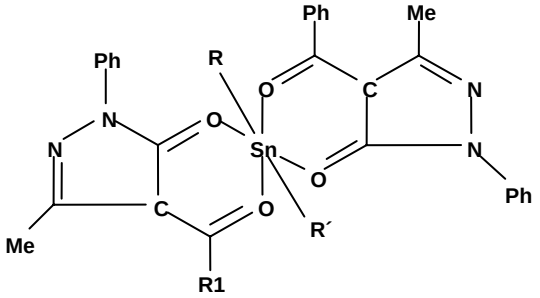
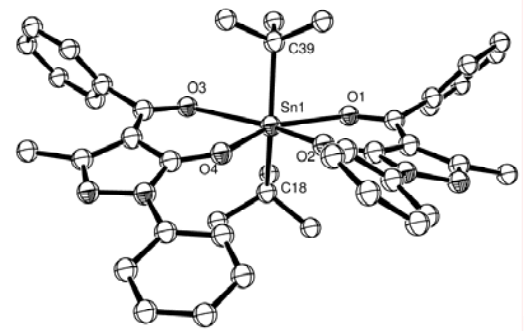
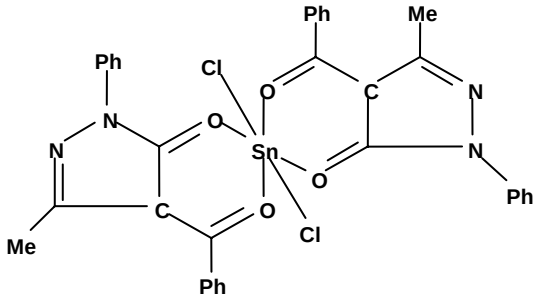
 *R1 = Ph, Bz, Cl* *R= CCl_3, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone* *R= MeO, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-methoxycarbonyl-5-pyrazolone* *R=EtO, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-ethoxycarbonyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(L^1)_2Ph_2]$** **$[Sn(L^1)_2Bz_2]$** **$[Sn(L^1)_2PhCl]$** **$[Sn(L^2)_2Ph_2]$** **$[Sn(L^3)_2Ph_2]$**	6	4O, 2C 4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2C 4O, 2C	IR, AE, Λ_m, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{150}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Lorenzotti, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim Acta.*, **262**, 33 (1997)
 *R= Ph, Bu^n* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*	**$[Et_3NH][SnPhCl_3(L)]$** **$[Et_3NH][SnBu^nCl_3(L)]$**	6	2O, C, 3Cl	IR, AE, Λ_m, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{150}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Lorenzotti, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim Acta.*, **262**, 33 (1997)
 **$[SnCl_4(HL)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*		6	2O, 4Cl	IR, AE, Λ_m, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{150}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Lorenzotti, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *Inorg. Chim Acta.*, **262**, 33 (1997)

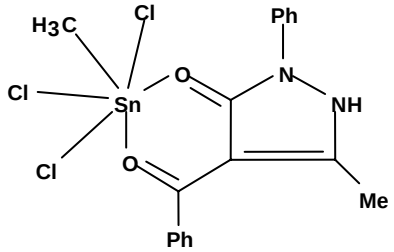
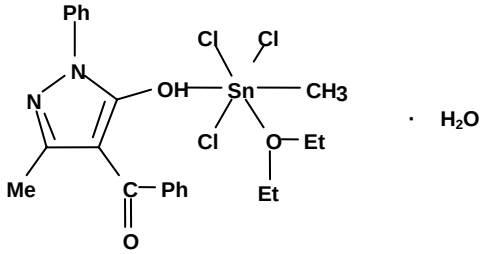
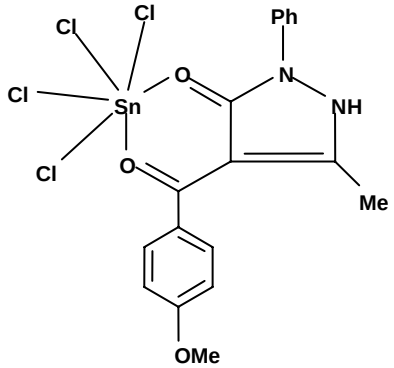
 *R = Me, Et, Bu^n, Bu^t, Cy, Bz, Ph, F, Cl, Br, I,* *R1 = Ph, HL^1 = 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R1 = Me, HL^2 = 1,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	**[Sn(Et)$_2$(L^n)$_2$]** **[Sn(Bu^n)$_2$(L^1)$_2$]** **[Sn(Bu^t)$_2$(L^1)$_2$]** **[Sn(Cy)$_2$(L^1)$_2$]** **[Sn(Bz)$_2$(L^1)$_2$]** **[Sn(Ph)$_2$(L^1)$_2$]** **[Sn(L^1)$_2$F$_2$]** **[Sn(L^1)$_2$Br$_2$]** **[Sn(L^1)$_2$I$_2$]** **[Sn(Me)$_2$(L^2)$_2$]** **[SnMe(L^2)$_2$Cl]** **[Sn(L^2)$_2$Cl$_2$]**	6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2F 4O, 2Br 4O, 2I 4O, 2C 4O, C, Cl 4O, 2Cl	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	^{158}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **557**, 187 (1998)
 X = F, Br, I *R1 = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R1 = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	**[Sn(L^n)$_2$F$_2$]** **[Sn(L^n)$_2$I$_2$]** **[Sn(L^2)$_2$Br$_2$]**	6	4O, 2X	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	^{158}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, E. Mundorff, M. Rossi, F. Caruso, *J. Organomet. Chem.*, **557**, 187 (1998)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**[Sn(CH$_3$)$_2$(L)$_2$]**	6	4O, 2C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, ^{19}F	^{159}B. Bovio, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **458**, 39 (1993)

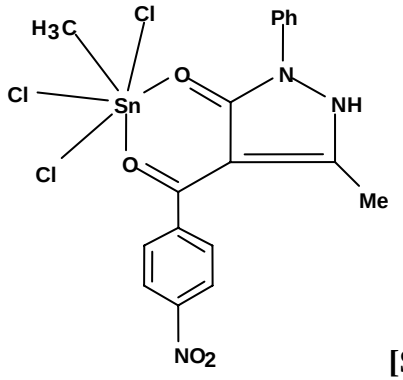
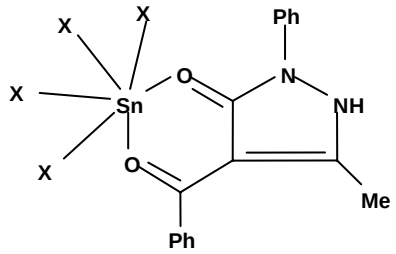
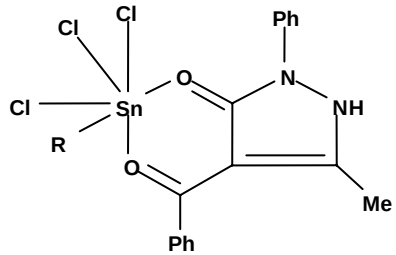
 *R=R´ = CH_3 o Cl; R= CH_3, R´= Cl* *HL = 1-p-nitrophenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(CH_3)_2(L)_2]$** **$[Sn(CH_3)Cl(L)_2]$** **$[SnCl_2(L)_2]$**	6	4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{159}B. Bovio, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **458**, 39 (1993)
 *R=R´ = CH_3 o Cl; R= CH_3, R´= Cl* *HL = 1,3-dimethyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(CH_3)_2(L)_2]$** **$[Sn(CH_3)Cl(L)_2]$** **$[SnCl_2(L)_2]$**	6	4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{159}B. Bovio, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **458**, 39 (1993)
 *R=R´ = CH_3 o Cl; R= CH_3, R´= Cl* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(CH_3)_2(L)_2]$** **$[Sn(CH_3)Cl(L)_2]\cdot 2MeOH\cdot 0{,}5H_2O$** **$[SnCl_2(L)_2]$**	6	4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{159}B. Bovio, A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, *J. Organomet. Chem.*, **458**, 39 (1993)

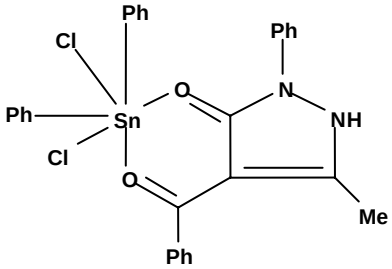
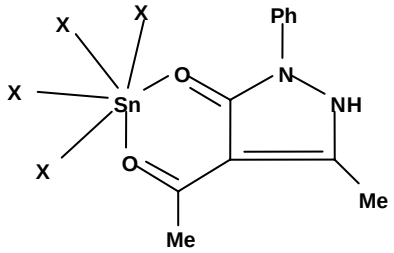
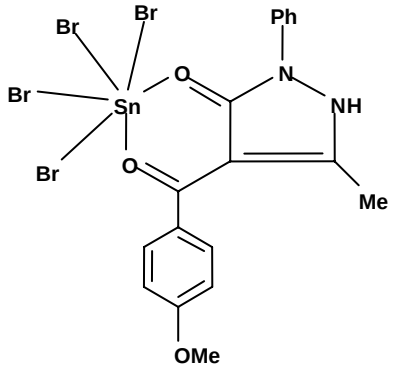
 *R = R´= CH_3, C_6H_5, n-C_4H_9, Cl* *R= CH_3, C_6H_5, n-C_4H_9, R´= Cl* *Y= MeO, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-(p-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone* *Y= NO_2, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-(4-p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone*	**$[Sn(CH_3)_2(L^1)_2]$** **$[Sn(C_6H_5)_2(L^1)_2]$** **$[Sn(n\text{-}C_4H_9)_2(L^1)_2]$** **$[Sn(CH_3)Cl(L^1)_2]$** **$[Sn(C_6H_5)Cl(L^1)_2]$** **$[Sn(n\text{-}C_4H_9)Cl(L^1)_2]$** **$[Sn(Cl)_2(L^1)_2]$**	6 6 6 6 6 6 6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, 2Cl	AE, Λ_m. IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	[160]F. Marchetti, C. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(9)**, 1485 (1993)
 *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propanoyl-5-pyrazolone*	**$[SnCl_2L_2]$**	6	4O, 2Cl	DRX, UV, ^1H, IR, AE, ^{119}Sn Mös	[161]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, M. Menzel, O. Rademacher, *Z. Anorg, Allg. Chem.*, **627**, 103 (2001)
 *R1 = Bu, Ph* *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	**$[Sn(Bu)_2(L^n)_2]$** **$[Sn(Ph)_2(L^n)_2]$**	6	4O, 2C	^{119}Sn, ^{119}Sn Mös	[20]B.A. Omotowa, M.A Mesubi, *Appl. Organomet. Chem.*, **11**,1 (1997)

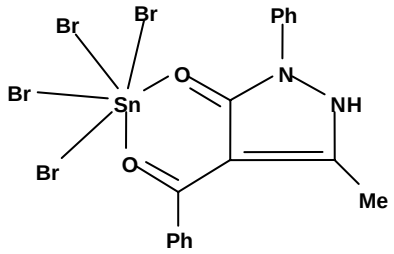
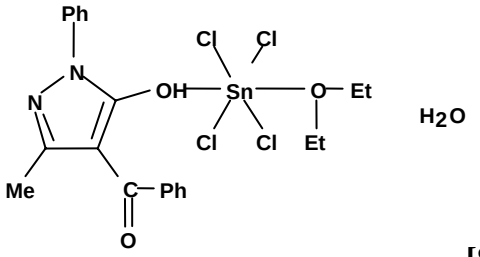
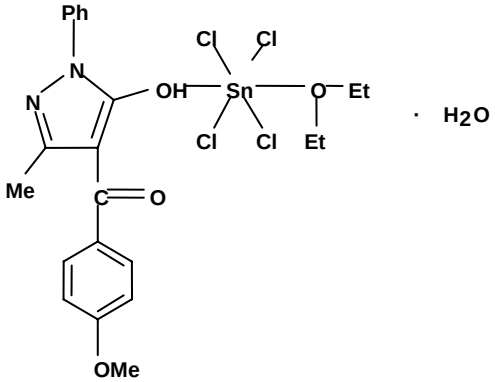
 **$[SnBu_2(L^n)_2]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	AE, ^{1}H	[151]S. Saxena, P. Singh, A.K. Rai, *Indian Journal of Chemistry*, **23A**, 878 (1984)
 **$[SnMe_2(L^n)_2]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R= Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE	[152]A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Indian Journal of Chemistry*, **30A**, 881 (1991)

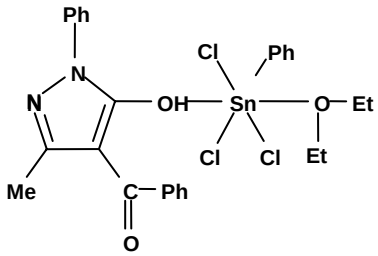
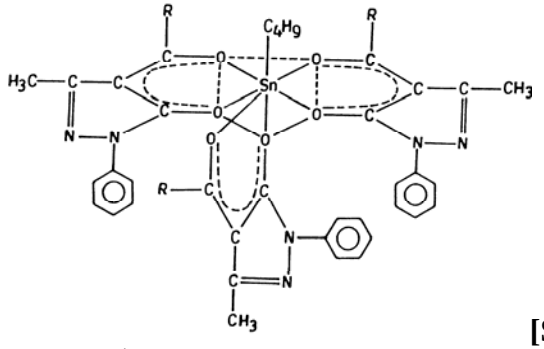
 *R = R´= CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, n-C_4H_9, t-C_4H_9, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$, C_2H_3, Cl; R = CH_3, n-C_4H_9, C_6H_5; R´= Cl* *1 =Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R1 = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	**$[SnMe_2(L^n)_2]$** **$[Sn(C_2H_5)_2(L^n)_2]$** **$[Sn(i\text{-}C_3H_7)_2(L^n)_2]$** **$[SnBz_2(L^n)_2]$** **$[SnPh_2(L^n)_2]$** **$[Sn(C_6H_5CH_2)_2(L^n)_2]$** **$[Sn(C_2H_3)_2(L^n)_2]$** **$[SnCl_2(L^n)_2]$** **$[SnClMe(L^n)_2]$** **$[SnClPh(L^n)_2]$** **$[SnClBz(L^n)_2]$** **$[SnBu_2(L^2)_2]$**	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2Cl 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, 2C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{162}C. Pettinari, G. Rafaiani, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, F. Bonati, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.*, **405**, 75 (1991)
 **$[Sn(Bu)_2L_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*		6	4O, 2C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{162}C. Pettinari, G. Rafaiani, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, F. Bonati, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.*, **405**, 75 (1991)
 **$[SnCl_2L_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*		6	4O, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{141}C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)

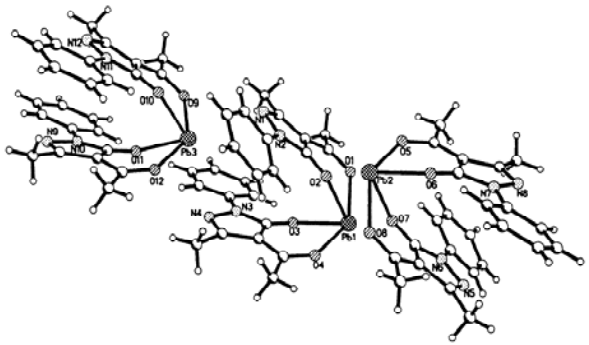
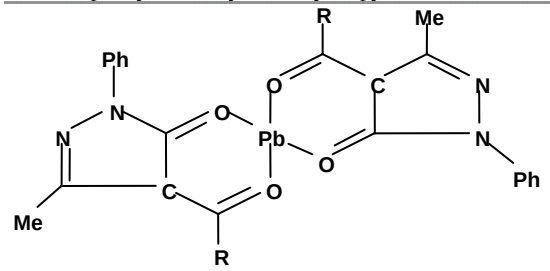
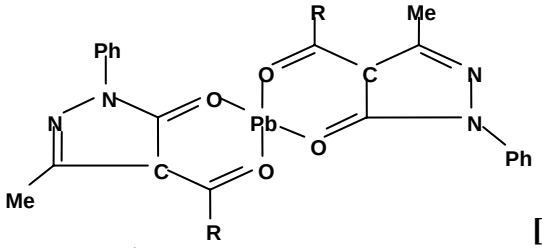
 **$[SnMeCl_3(HL)]\cdot$ ¼ CH_2Cl** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **$[SnMeCl_3(O(Et)_2)(HL)]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, 3Cl, C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **$[SnCl_4(HL)]\cdot$ 1/2 CH_2Cl** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone*	6	2O, 4Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)

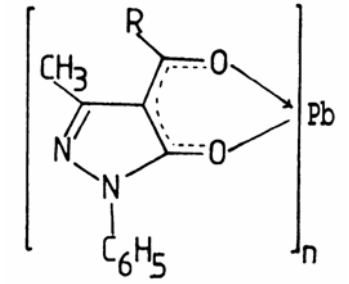
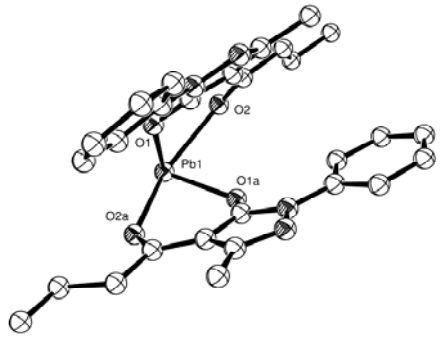
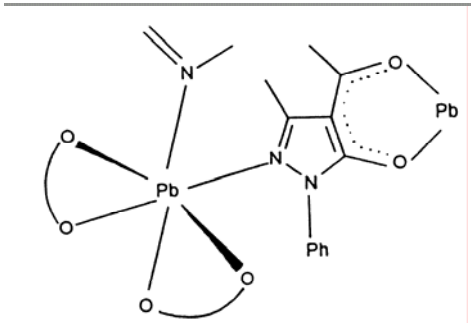
 **$[SnMeCl_3(HL)]\cdot$ ½ CH_2Cl** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone*	6	2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **$[SnX_4(HL)]$** *X= Cl, Br, I* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, 4X	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **$[SnRCl_3(HL)]$** *R = Ph, Bu* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)

 **[$SnPh_2Cl_2(HL)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O,2C, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **[$SnX_4(HL)$]** *X= Cl, Br* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	6	2O, 4X	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **[$SnBr_4(HL)$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone*	6	2O, 4Br	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)

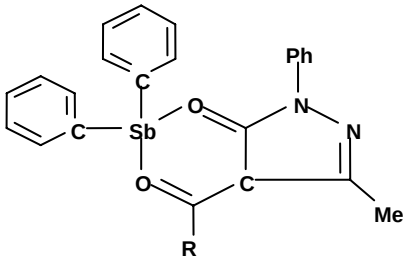
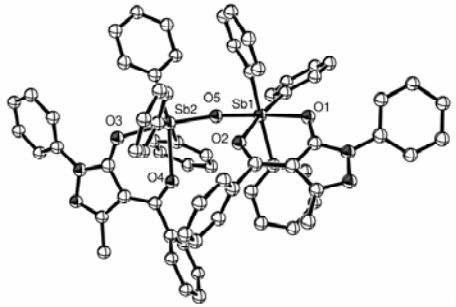
 **$[SnBr_4(HL)]\cdot CH_2Cl$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, 4Br	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **$[Sn(O(Et)_2)Cl_4(HL)]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, 4Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **$[Sn(O(Et)_2)Cl_4(HL)]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-methoxybenzoyl)-5-pyrazolone*	6	2O, 4Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)

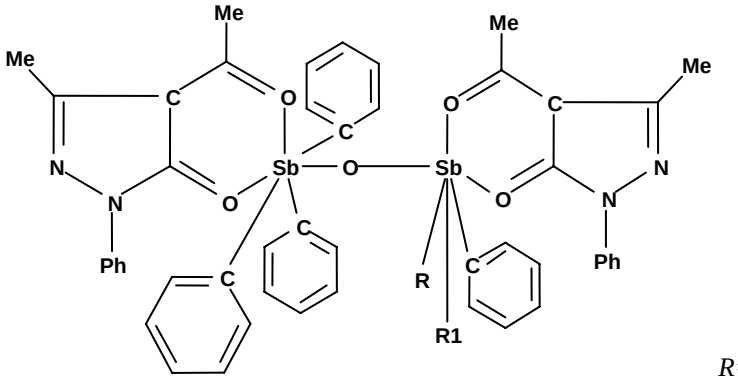
 **[Sn(O(Et)$_2$)PhCl$_3$(HL)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	2O, C, 3Cl	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[141]C. Pettinari, F. Bonati, A. Cingolani, G.G. Lobbia, F. Marchetti,*Gazzetta Chimica Italiana*, **122(7)**, 261 (1992)
 **[SnBuL$^{n}_3$]** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 =1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC$_6$H$_4$, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-chlorophenyl-5-pyrazolone*	7	6O, C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[146]A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **16(4)**, 223 (1993)

 **[Pb(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	4	4O	DRX, AE, UV, ^{1}H, ^{13}C, IR	[163]A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, R. Bohra, H. Wang, *Main Group Metal Chemistry*, **26(1)**, 1 (2003) [164]B.A. Uzoukwu, P.A. Adiukwu, S.S. Al-Juaid, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **250**, 173 (1996)
 **[Pb(L^n)$_2$]** *R = C_3H_7, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = 4-ClC_6H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	4	4O	^{1}H, ^{13}C, IR	[163]A. Jain, S. Saxena, A.K. Rai, R. Bohra, H. Wang, *Main Group Metal Chemistry*, **26(1)**, 1 (2003)
 **[PbL$^n{}_2$]** *R = CF_3, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R = CCl_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone* *R = CPh, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[165]B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 2589 (1995) [166]B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, **24(3)**, 221 (1996)

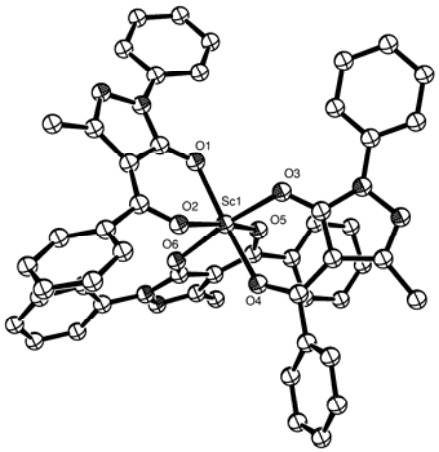
 **[Pb(L^n)$_2$]** *R = Pr^i, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^i, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-isovaleroyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[85]E.C. Okafor, P.U. Adiukwu, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(1)**, 97 (1993)
 **[PbL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-butyryl-5-pyrazolone*	4	4O	DRX, AE, UV, ^{1}H, ^{13}C	[164]B.A. Uzoukwu, P.A. Adiukwu, S.S. Al-Juaid, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, *Inorg. Chim. Acta*, **250**, 173 (1996)
 **[Pb(L^n)$_2$]** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^3 = 1-phenyl-3methyl-4-buturil-5-pyrazolone* *R = Bu^n, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-valeroil-5-pyrazolone* *R = (CH$_2$)$_4$Me, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-caproyl-5-pyrazolone* *R = (CH$_2$)$_{14}$Me, HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-palmitoyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[167]B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 187 (1997)

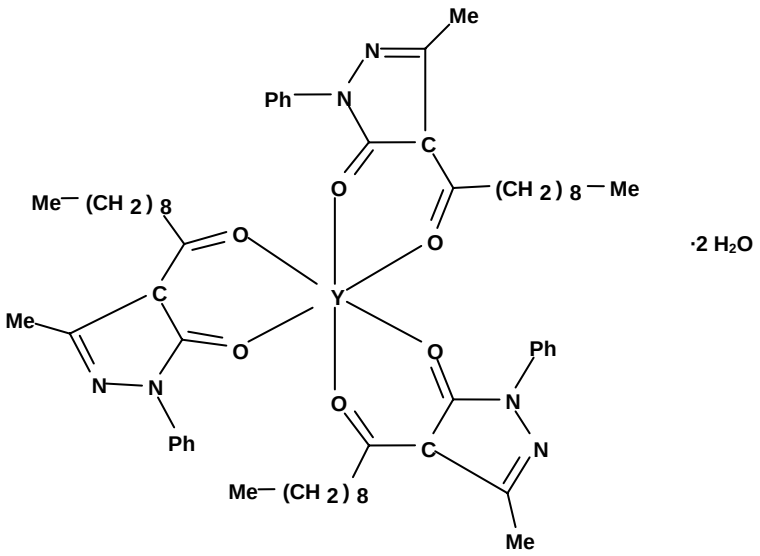
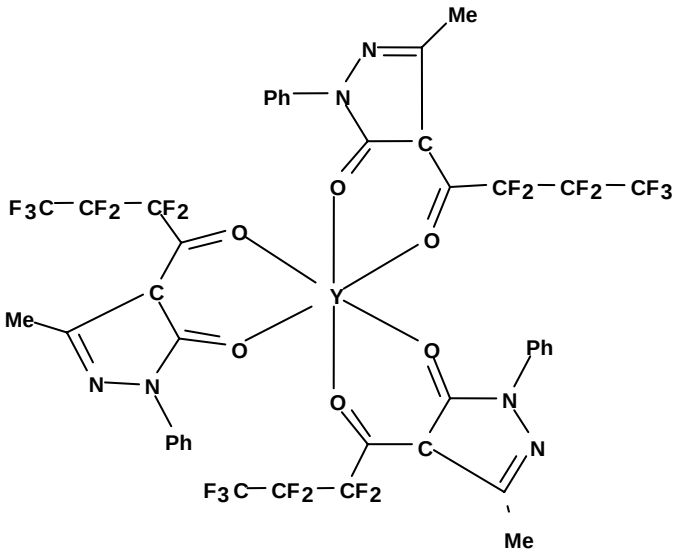
GROUP 15.- As, Sb, Bi

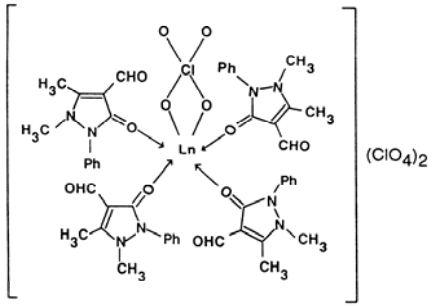
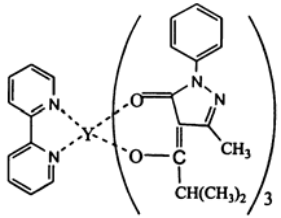
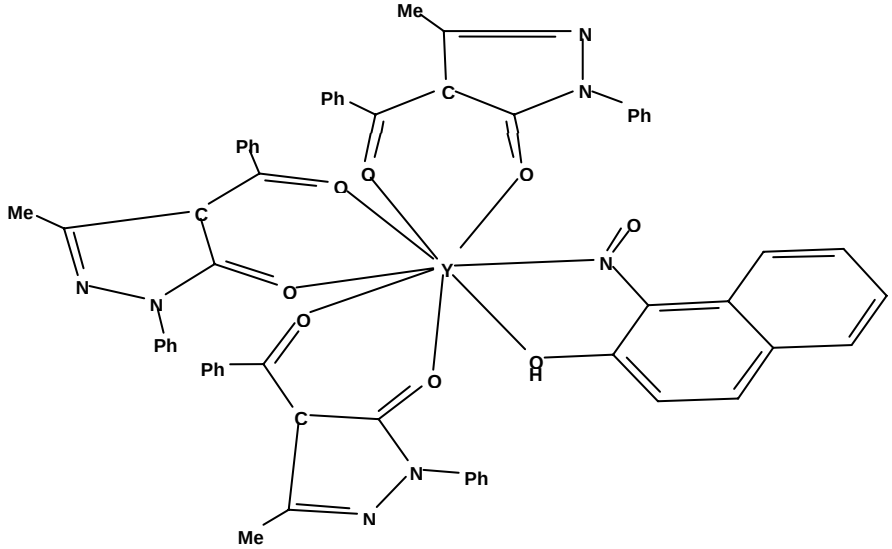
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[$SbPh_2L^n$]** *R = Me, HL^1.- 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2.- 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3.- 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R = p-ClC_6H_4, HL^4.- 1-phenyl-3-methyl-4-p-chlorobenzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, AE	[168]J. Sharma, R.K. Sharma, Y. Singh, A.K. Rai, *Indian J. Chem.*, **35A**, 243 (1996)
 **[$(Ph_3SbL)_2O$]** *HL.- 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	3O, 3C	DRX, AE, ^{1}H, ^{13}C, FAB-MS, IR	[169]M.F. Mahon, K.C. Molloy, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem.*, **560**, 95 (1998)

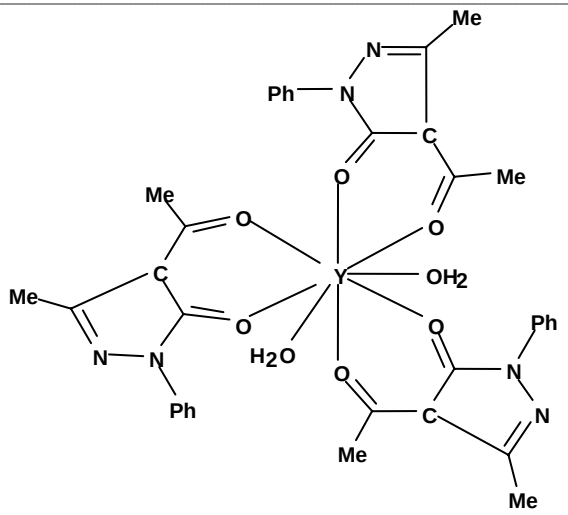
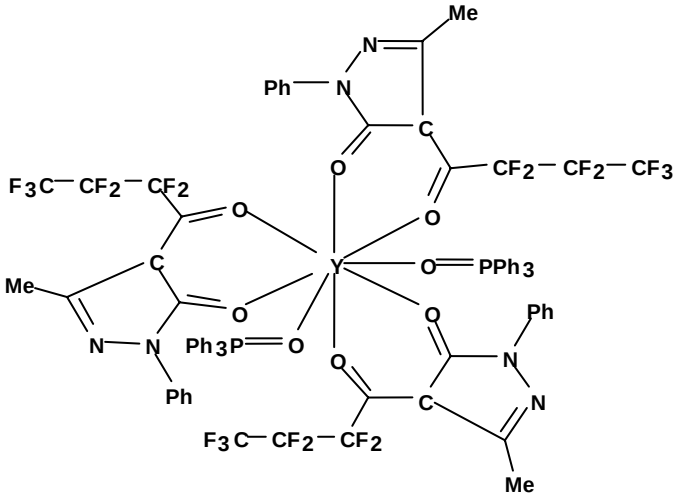
 *R=R1=Ph* **$[(Ph_3SbL)_2O]$** *HL.- 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	6	3O, 3C	AE, ^{1}H, ^{13}C, FAB-MS, IR	[169]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem*., **560**, 95 (1998)

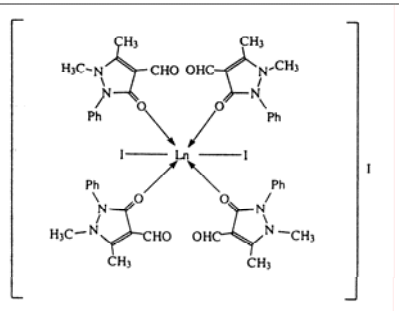
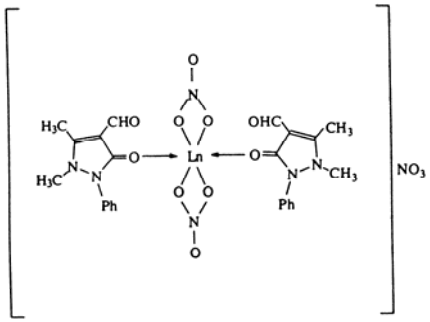
GROUP.- Sc, Y and Lantánidos

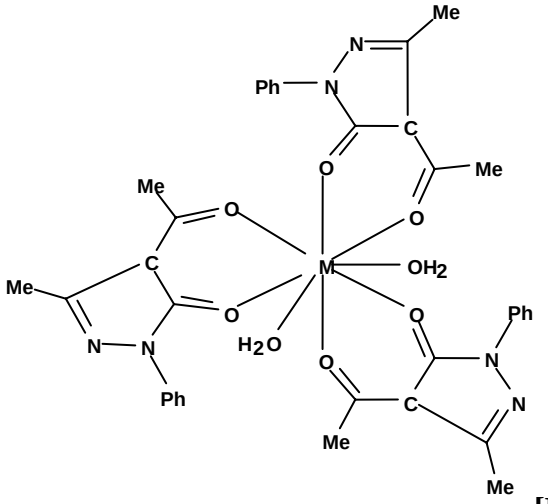
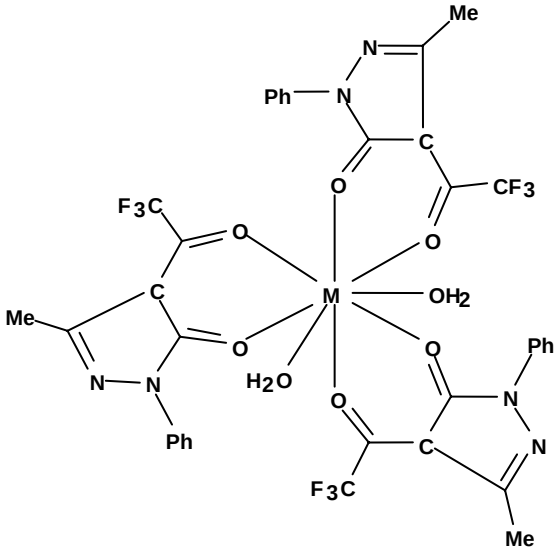
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ScL_3]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	DRX	[170]Y. Akama, M. Kajitami, T. Sugiyama, A. Sugimori, *Analytical Sciences*, **13(1)**, 155 (1997) [171]Y. Zhang, B. Li, T. Jin, C. Huang, G. Xu, Y. Han, G. Li, Beijing Daxue Xuebao, *Ziran Kexueban*, **31(4)**, 387 (1995)

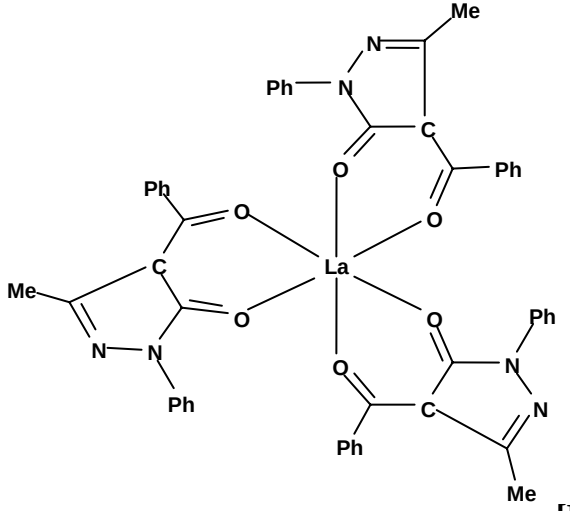
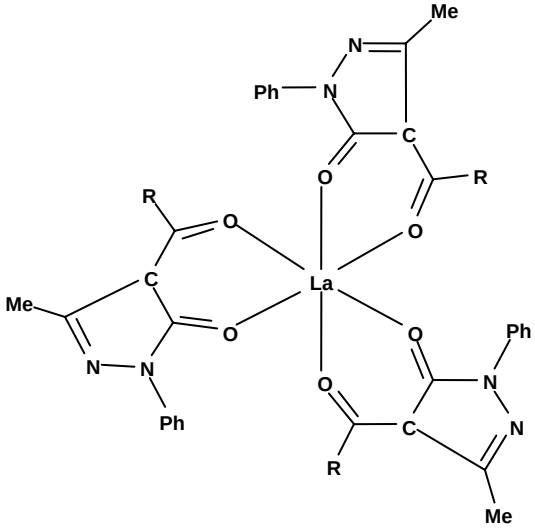
 **$[Y(L)_3]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-capronyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H	[172]Y. Chen, Z. Hu, X. Jia, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **8(2)**, 112 (1987)
 **$[YL_3](HL)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, UV, TGA, TDA, ^{1}H, ^{13}C	[173]J. Li, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **4(2)**, 145 (1983)

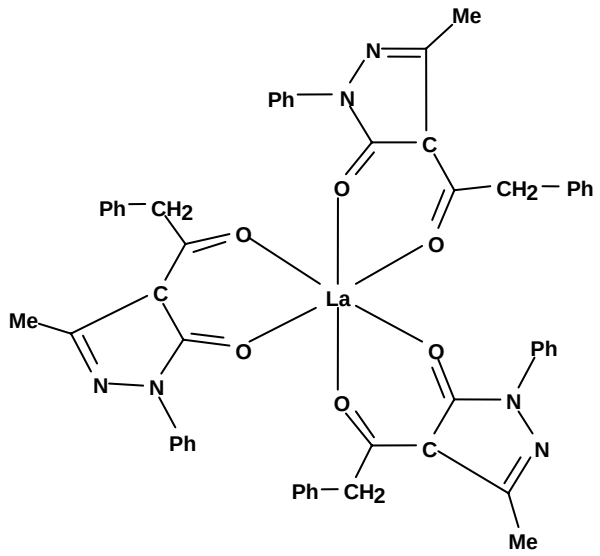
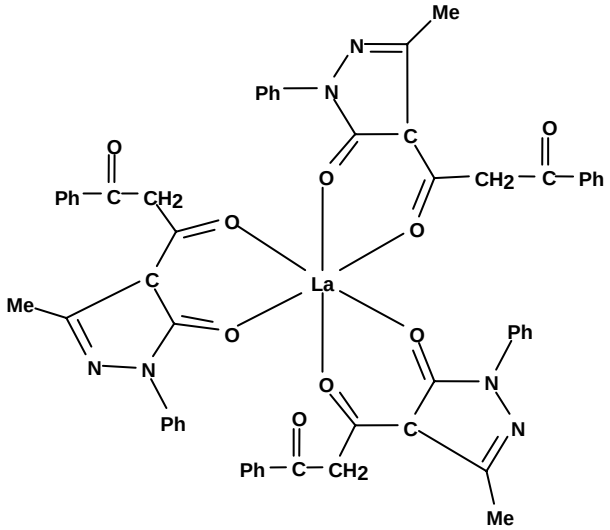
 **$[Y(HL)_4(ClO_4)](ClO_4)_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-formyl-5-pyrazolone*	6	6O	Λ_m, IR, AE, ^{1}H, TGA	[174]S. Joseph, M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(7)**, 1025 (1997)
 **$[Y(L)_3(Bipy)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, UV, IR, TF, TP	[25]D-Q. Gao, Y-Y. Huang, Ch-H. Huang, F-Y. Li, L. Huang, *Chemical Physics Letters*, **350**, 206 (2001)
 **$[Y(L)_3(HQ)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *HQ = 1-nitroso-2-naphtol*	8	7O, N	AE, IR, ^{1}H	[175]Y. Qi, G. Peng, X. Li, Y. Wu, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **9(8)**, 844 (1988)

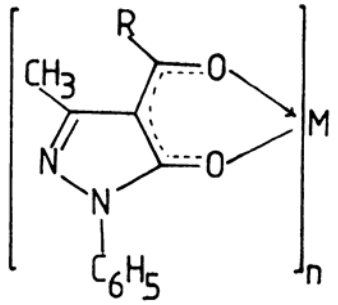
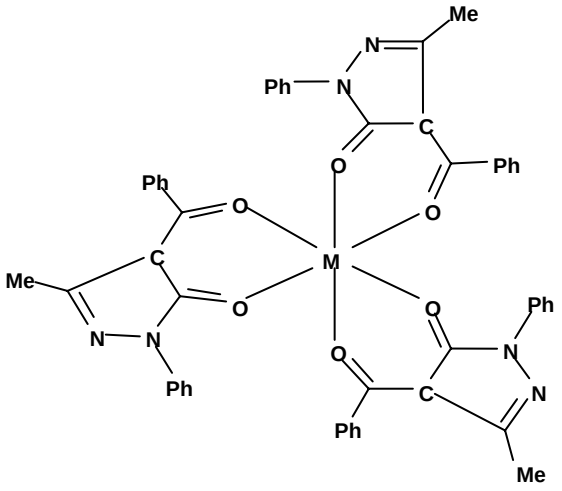
 **$[Y(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, Λ_m, ^1H	[176]E.C. Okafor, *Polyhedron*, **2(5)**, 309 (1983)
 **$[Y(L)_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, UV	[177]Y.C. Xing, W.J. Dong, X.J. Li, R.D. Yang, *J. Coord. Chem.*, **22**, 71 (1990)

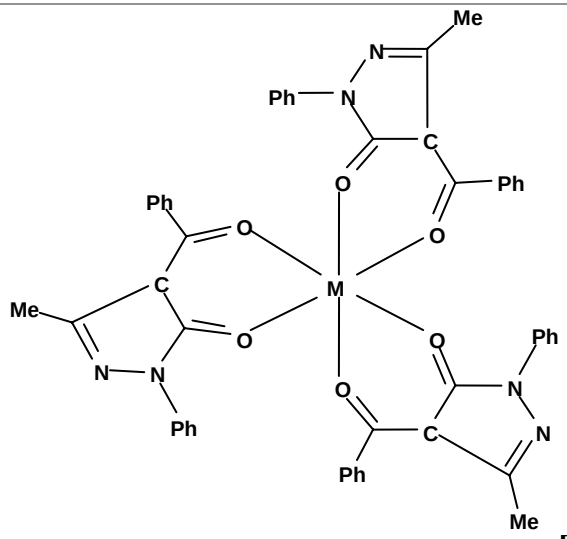
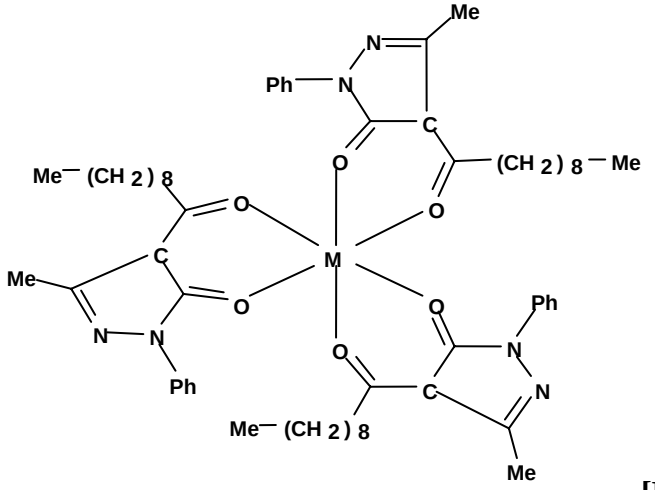
 **$[M(HL)_4I_2]I$** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-formyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2I	Λ_m, IR, AE, ^{1}H, TGA	[178]S. Joseph, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29(7)**, 1219 (1999)
 **$[M(HL)_2(NO_3)_2]NO_3$** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-formyl-5-pyrazolone*	6	6O	Λ_m, IR, AE, ^{1}H, TGA	[2]S. Joseph, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **29(6)**, 1077 (1999)

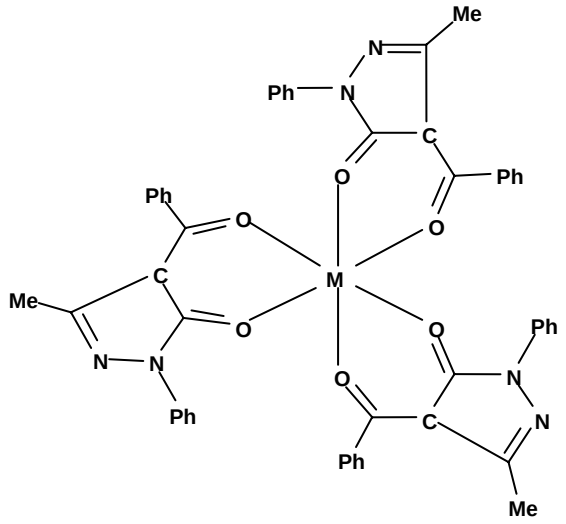
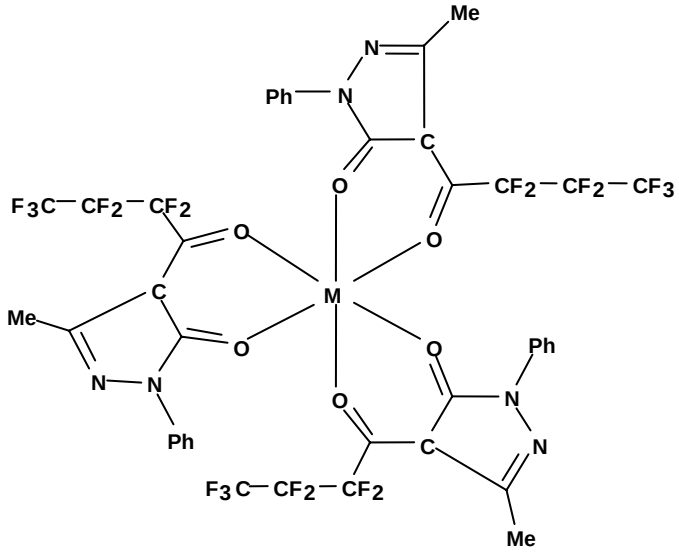
 **$[M(L)_3(H_2O)_2]$** **(M= Y, La, Ce, Nd, Eu, Gd, Dy, Er)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, Λ_m, ^1H	^{176}E.C. Okafor, *Polyhedron*, **2(5)**, 309 (1983)
 **$[ML_3(H_2O)_2]$ $(EtOH)_y$** **(M= Y, Gd; n=2; y=0,5)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, IR, ^1H, ^{19}F, UV	^{179}E.C. Okafor, *Spectrochimica Acta*, **38A(9)**, 981 (1982)

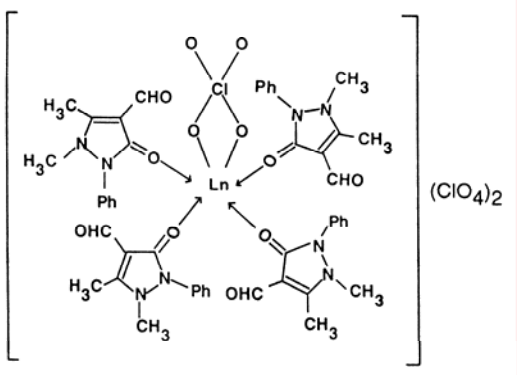
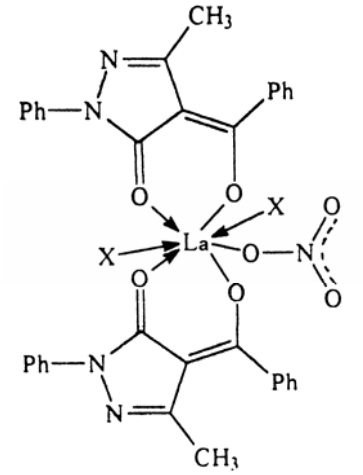
$[M(L)_3(H_2O)_2(EtOH)]$ **(M= Y, La, Ce, Nd, Eu, Gd, Dy, Er)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	9	9O	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[176]E.C. Okafor, *Polyhedron*, **2(5)**, 309 (1983)
 **$[La(L)_3]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, DRX	[180]J. Lu, J. Chen, Q. Su, *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao*, **27(4)**, 455 (1997)
 **$[LaL^n_3]$** *R = CF_3, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R = CCl_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[166]B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, *Journal of the National Science Council of Sri Lanka*, **24(3)**, 221 (1996)

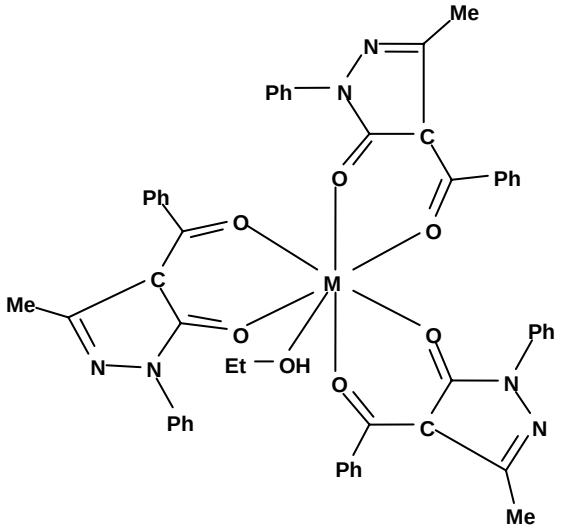
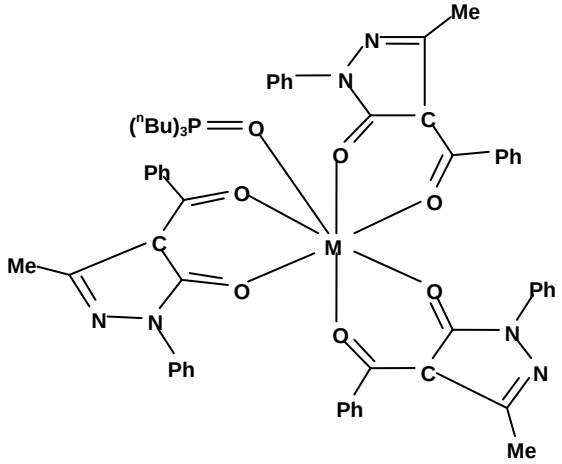
 **[La(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[165]B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 2589 (1995)
 **[La(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-benzoylacetyl)-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, UV, ^{1}H, ^{13}C	[181]B. Kong, Y. Li, Y. Yang, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **32(3)**, 121 (1993)

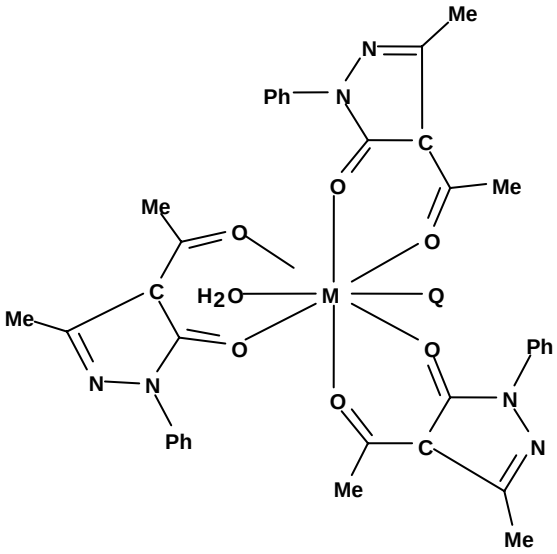
 **$[La(L^n)_3]$** *R = Pr^i, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^i, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-isovaleroyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[85]E.C. Okafor, P.U. Adiukwu, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(1)**, 97 (1993)
 **$[M(L)_3]$** **(M = La – Yb)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR	[182]Q. Liu, W. Wang, G.R. Choppin, *Youkuangye*, **3(2)**, 23 (1984)

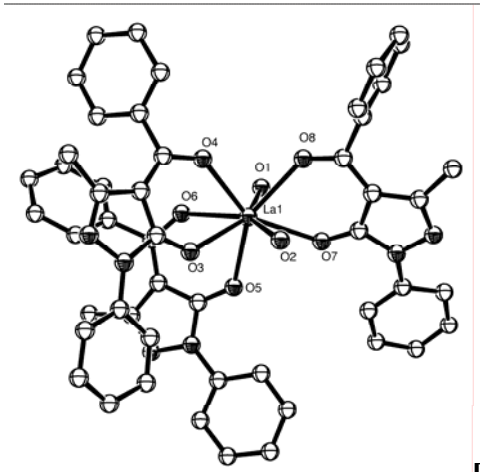
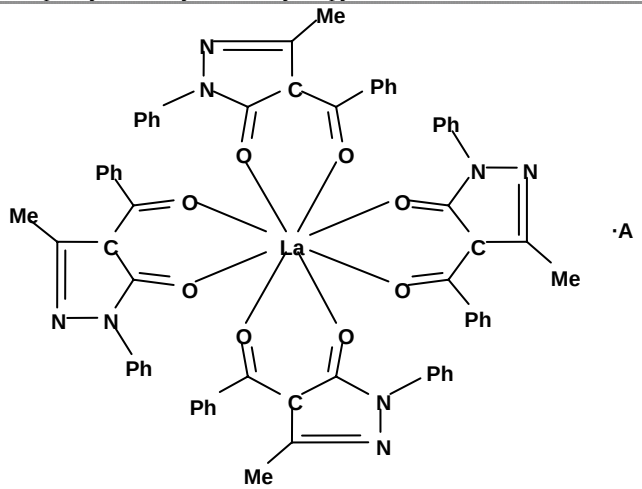
 **$[M(L)_3]$** **(M= lantanides except Pm and Ce)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	R	[183]Q. Liu, H. Li, B. Xie, H. Yu, *Huaxue Wuli Xuebao*, **5(2)**, 117 (1992)
 **$[M(L)_3]\cdot 2H_2O$** **(M= La, Nd, Gd)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-capronyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H	[172]Y. Chen, Z. Hu, X. Jia, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **8(2)**, 112 (1987)

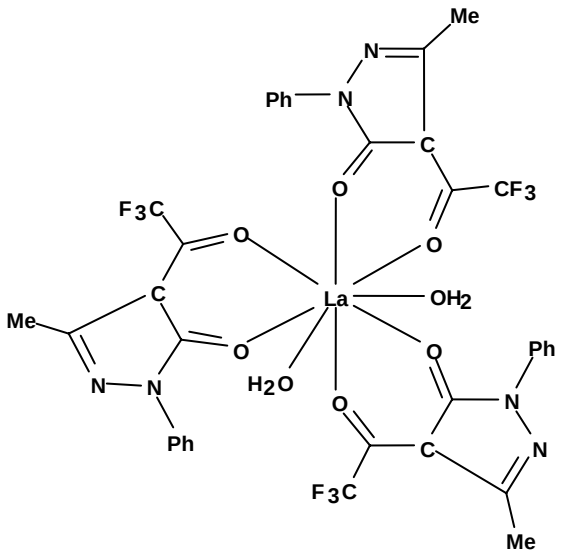
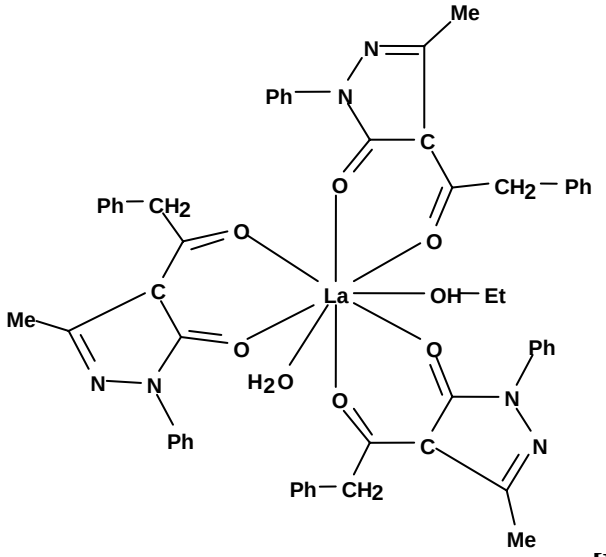
 **$[ML_3]\cdot 2H_2O$** **(M= rare earth)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, ^{1}H, TGA, TDA, UV, Λ_m	[184]D. Chen, S. Li, J. Wu, L. Li, G. Xu, P. Yang, *Yingyong Huaxue*, **1(1)**, 15 (1983) [185]B. Chen, M. Wang, L. Jin, *Wuji Huaxue*, **3(1)**, 30 (1987)
 **$[ML_3]$** **(M= lantanides)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, UV, TGA, TDA, ^{1}H	[173]J. Li, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **4(2)**, 145 (1983)

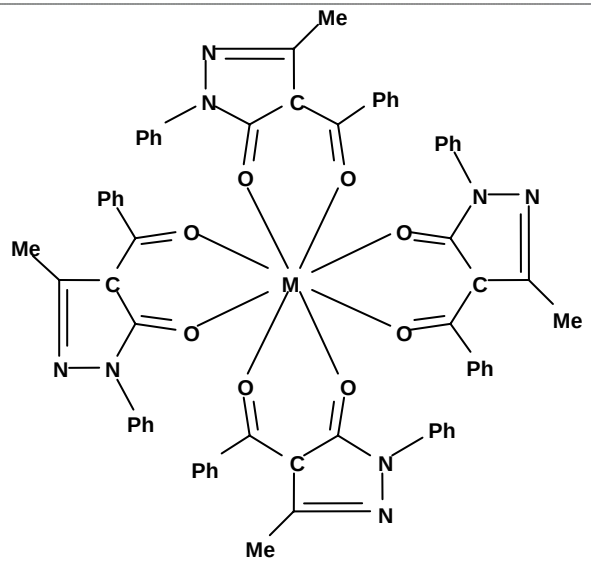
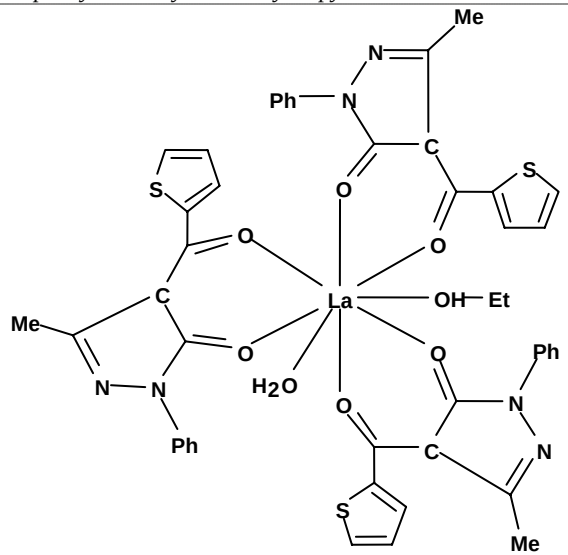
 **$[M(L)_4(ClO_4)](ClO_4)_2$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-formyl-5-pyrazolone*	6	6O	Λ_m, IR, AE, ^{1}H, TGA	[174]S. Joseph, M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(7)**, 1025 (1997)
$[M(L)_3]$ **M=La-Lu** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	6	6O	^{1}H, IR, TF	[186]N.M. Sita, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 118 (1997)
 **$[La(L)_2NO_3X_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *X = DPSO = diphenylsulfoxide; DOSO = dioctylsulfoxide; TBP = tributylphosphate*	7	5O 2X	AE, IR, ^{1}H	[187]N.M. Sita, T.P. Rao, C.S.P. Iyer, A.D. Damodaran, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(1)**, 75 (1998)

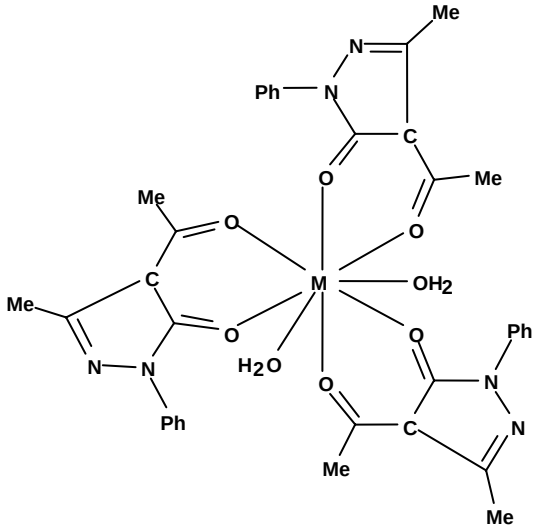
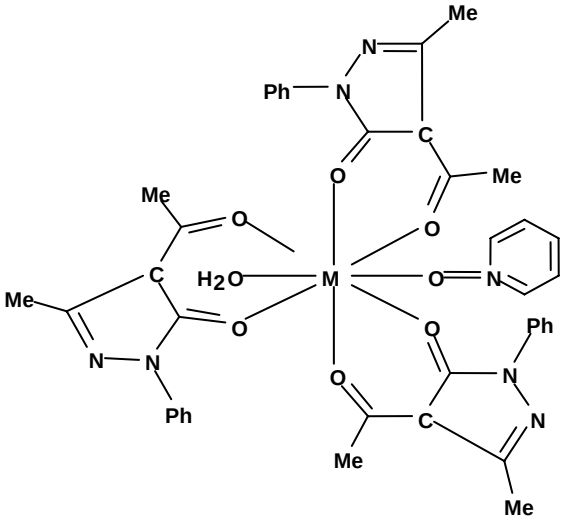
 **[M(L)$_3$(EtOH)]** **(M= La, Pr, Sm)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	7	7O	AE, Λ_m, TGA, IR, ^{1}H, UV, TDA	[185]B. Chen, M. Wang, L. Jin, *Wuji Huaxue*, **3(1)**, 30 (1987)
 **[M(L)$_3$(OP(N-Bu)$_3$]** **(M= La, Pr, Sm, Pr-Gd)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	7	7O	AE, Λ_m, TGA, IR, ^{1}H, UV, TDA	[185]B. Chen, M. Wang, L. Jin, *Wuji Huaxue*, **3(1)**, 30 (1987)

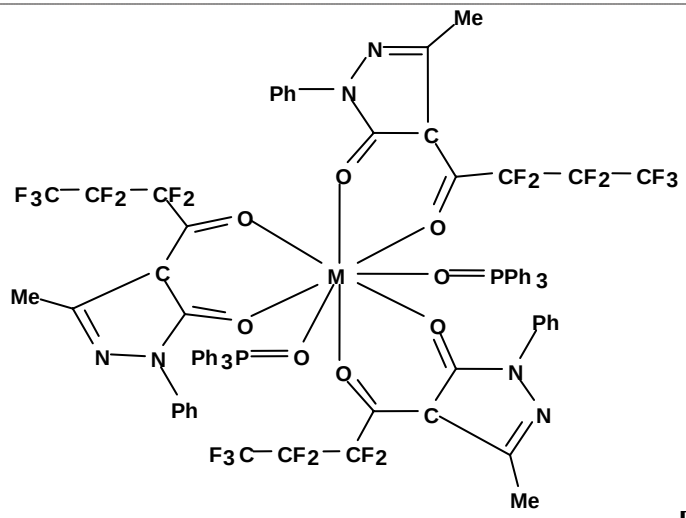
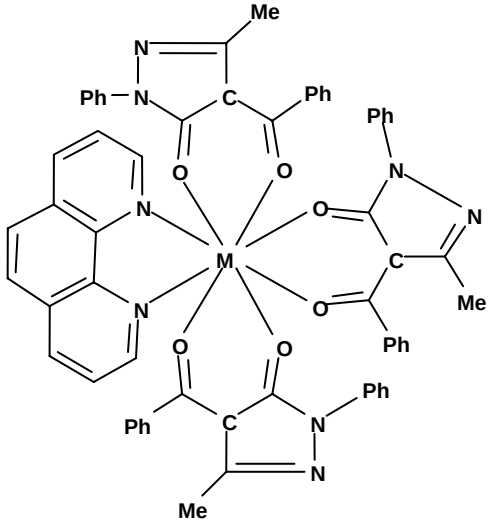
$[M_2(L)_7](ClO_4)_6$ M= La-Sm *HL = N,N-diethylantipyrine-4-carboxamide*	7	7O	AE, Λ_m, IR, ^{13}C	[188]R. Jagannathan, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 233 (1980)
 **$[M(L)_3Q(H_2O)]$** **(M= rare earth)** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *Q= pyridine-N-oxide; 3-picoline-N-oxide; 4-picoline-N-oxide*	8	8O	Λ_m, TGA, IR, XPS	[189]B. Chen, L. Ren, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 90 (1989)

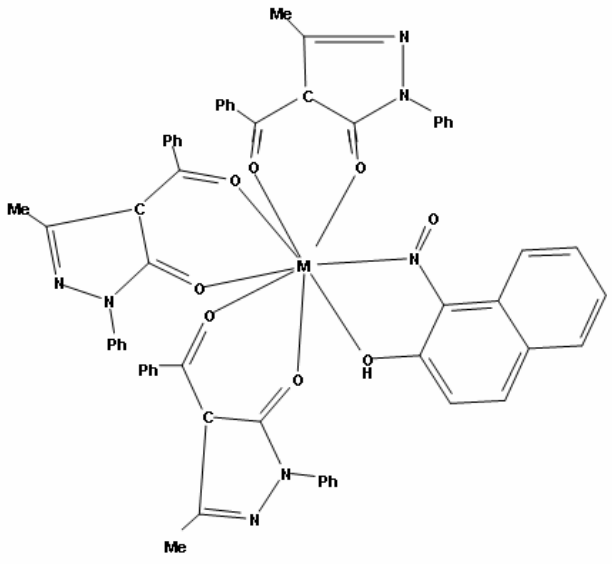
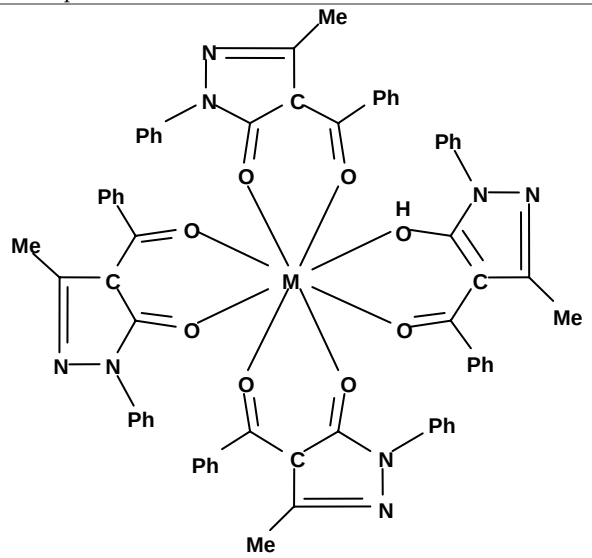
 **$[La(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX	[190]X-L. Liu, L-J. Zhang, Q-F. Zhou, F.M. Miao, R-J. Wang, H-G. Wang, X-K. Yao, *Jiegou Huaxue*, **14(3)**, 219 (1995)
 **$A[La(L)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *A= hexadecyltrimethylammonium*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m	[191]W. Hui, L. Yan, Y. Qi, R. Yang, Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban, **29(1)**, 67 (1993)

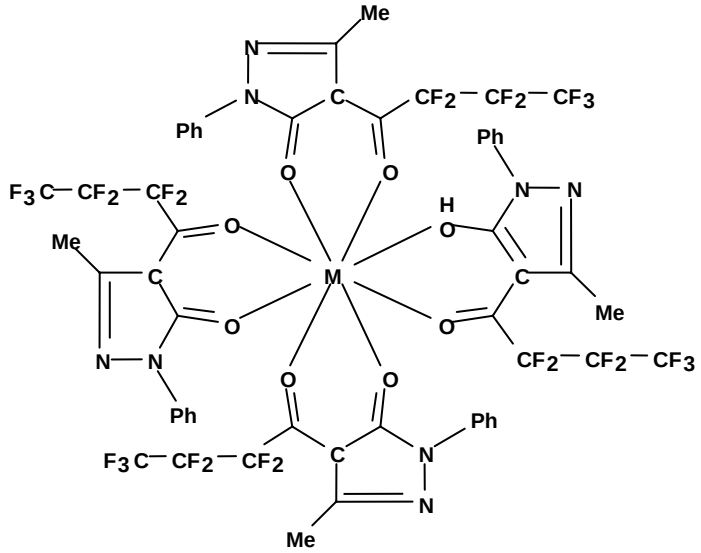
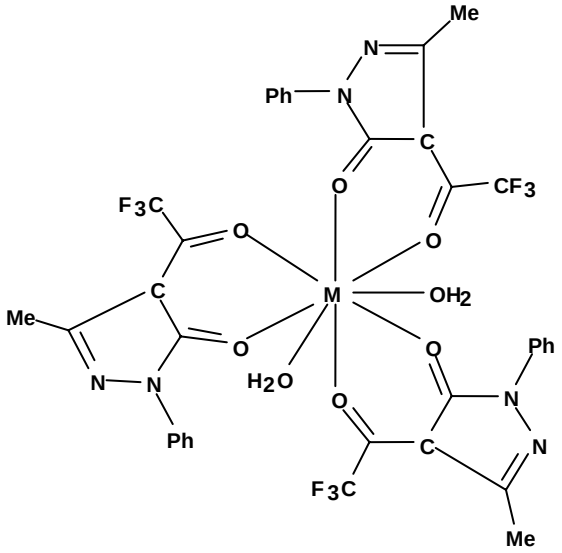
 **$[La(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)
 **$[La(L)_3(H_2O)(EtOH)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)

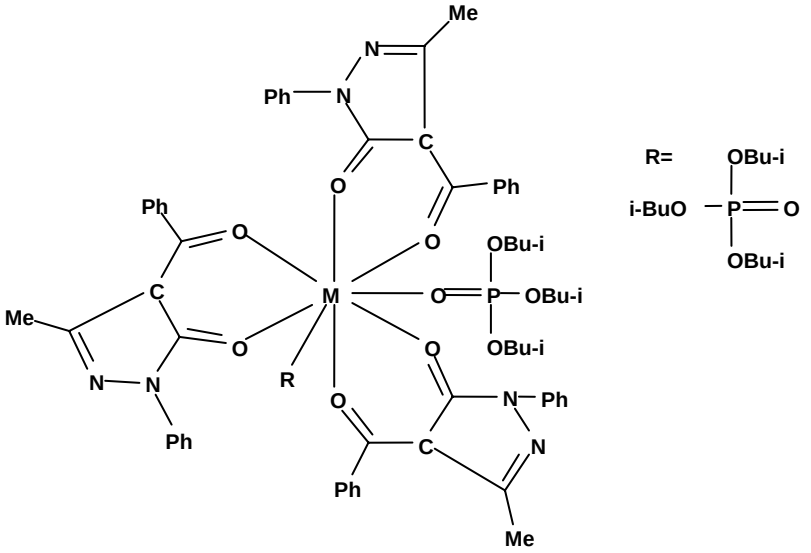
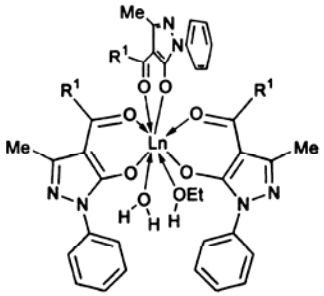
 **$[M(L)_4]A_n$** **M= La, Nd, Dy, Yb** *A_n = $Me_2NC_6H_4CH{=}CHC_5H_4NC_nH_{2n+1}$; n= 16, 12, 4* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, ^{1}H, XPS, UV, Λ_m	[193]C. Huang, K. Wang, G. Xu, X. Zhao, X. Xie, Y. Xu, Y. Liu, L. Xu, T. Li, *J. Phys. Chem*., **99**, 14397 (1995)
 **$[La(L)_3(EtOH)(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, ^{1}H, IR	[117]A.A. Drozdov, V.A. Vertlib, I. Timokhin, S.I. Troyanov, C. Pettinari, F. Marchetti, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **28(4),** 259, (2002)

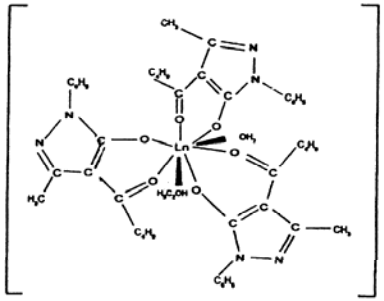
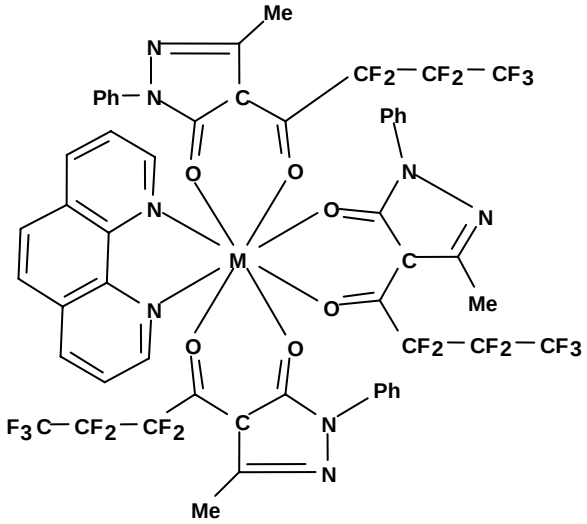
 **[M(L)$_3$(H$_2$O)$_2$]** **(M= La-Lu)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	8	8O	XPS, Λ_m, TGA, IR	[189]B. Chen, L. Ren, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 90 (1989) [194]L.Ren, B. Chen, Y. Zhang, *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **28(4)**, 565 (1992)
 **[M(L)$_3$(H$_2$O)(OPy)]** **(M= La-Lu)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *OPy = pyridine N-oxide*	8	8O	XPS	[194]L.Ren, B. Chen, Y. Zhang, *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **28(4)**, 565 (1992)

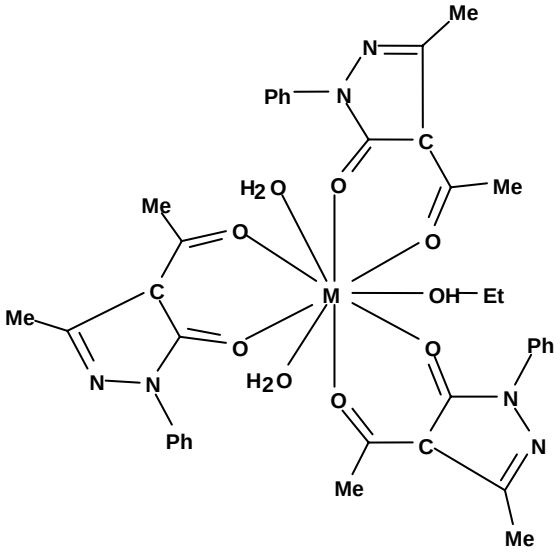
 **[M(L)$_3$(TPPO)$_2$]** **(M= La -Yb)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, UV	[177]Y.C. Xing, W.J. Dong, X.J. Li, R.D. Yang, *J. Coord. Chem.*, **22**, 71 (1990)
 **[M(L)$_3$(phen)]·nH$_2$O** **(M= La, n=2; Pr, Nd, Sm-Lu, n=1)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, IR, UV, TDA, TGA	[195]L. Yang, R. Yang, W. Dong, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **25(3)**, 56 (1989)

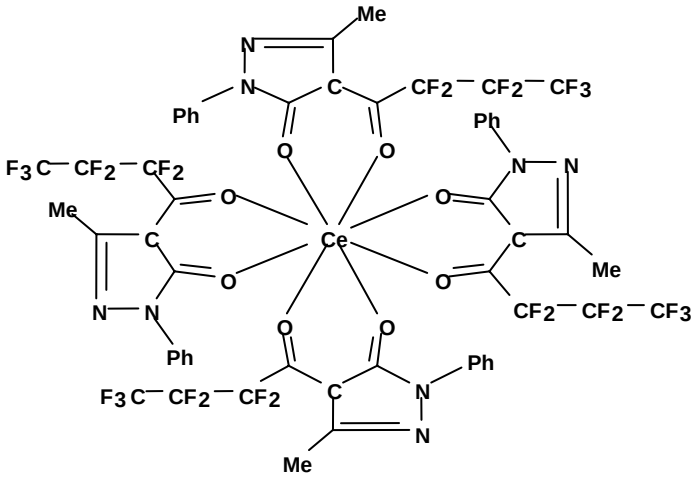
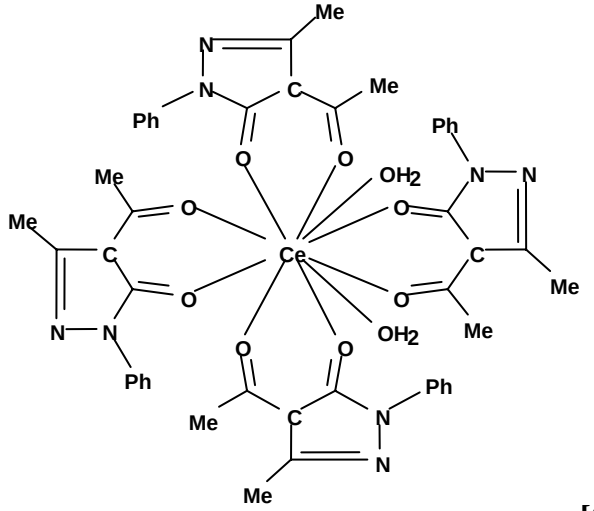
 **[M(L)$_3$Q]** **(M= La, Pr, Nd, Sm)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Q- 1-nitroso-2-naphtol*	8	7O, N	AE, IR, ^{1}H	[175]Y. Qi, G. Peng, X. Li, Y. Wu, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **9(8)**, 844 (1988)
 **[ML$_3$(HL)]** **(M= rare earth)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^{1}H	[184]D. Chen, S. Li, J. Wu, L. Li, G. Xu, P. Yang, *Yingyong Huaxue*, **1(1)**, 15 (1983)

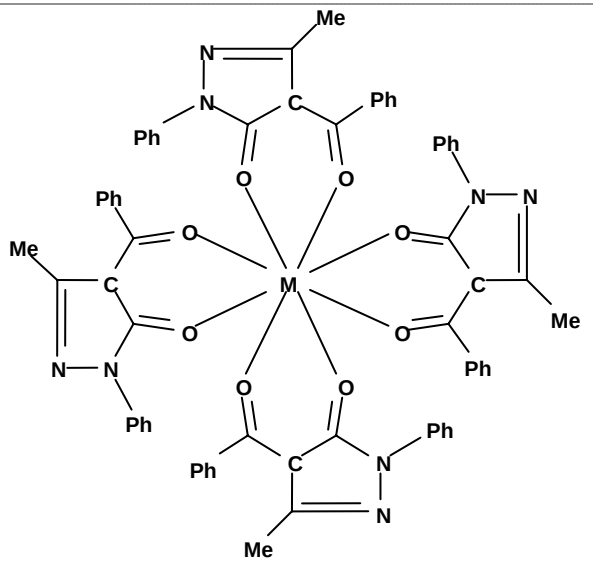
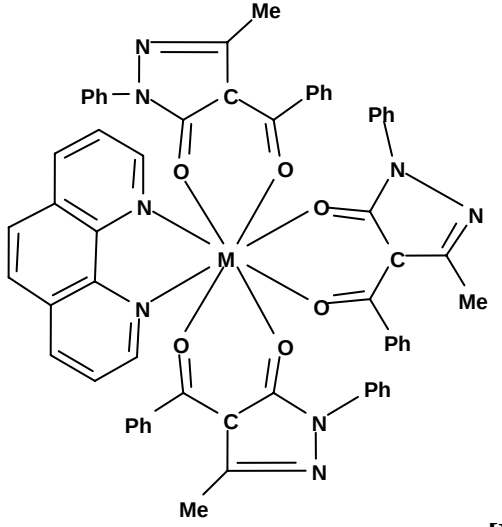
 **$[ML_3(HL)]$** **(M= lantanide except Lu)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, TGA, TDA, ^1H	[173]J. Li, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **4(2)**, 145 (1983)
 **$[ML_3(H_2O)_2]$** **(M= La, Nd, Eu, Dy, Er, Pr)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, IR, ^1H, ^{19}F, UV	[179]E.C. Okafor, *Spectrochimica Acta*, **38A(9)**, 981 (1982)

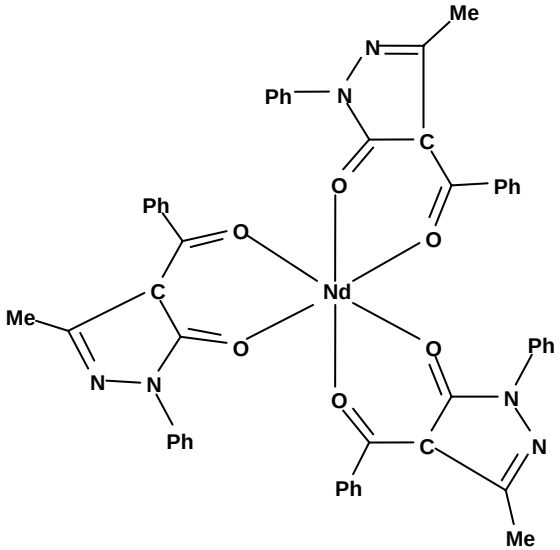
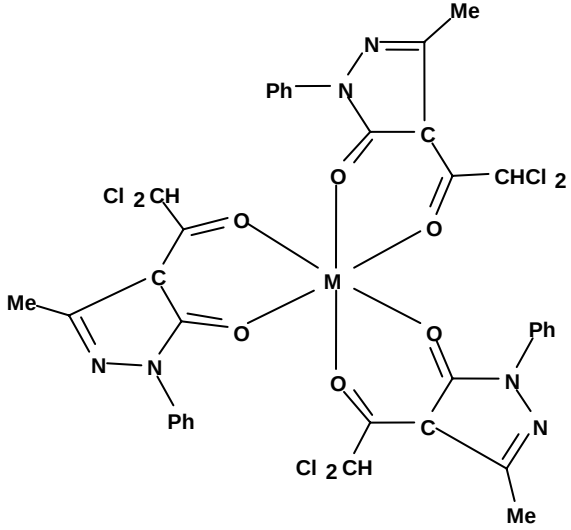
 **$[ML_3(i\text{-}Bu_3PO_4)_2]$** **(M= lantanides except Pm)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	UV	[196]E.T. Karaseva, V.E. Karasev, N.I. Sigula, A.P. Golovina, I.P.D. Efimav, *Koordinatsionmaya Khimiya*, **5(5)**, 647 (1979)
 **$[M(L^n)_3(H_2O)(EtOH)]$** **(M= La, Pr, Sm, Gd, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb)** *R1 = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R1 = CF_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *R1 = SC_4H_4, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-thienoyl-5-pyrazolone* *R1 = OC_4H_4, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-furanoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1409 (2002)

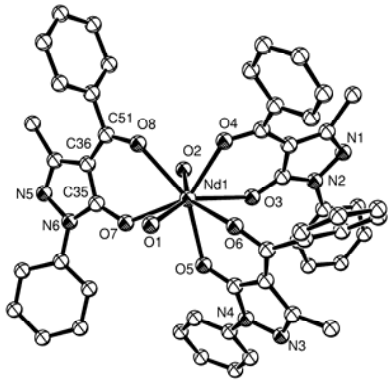
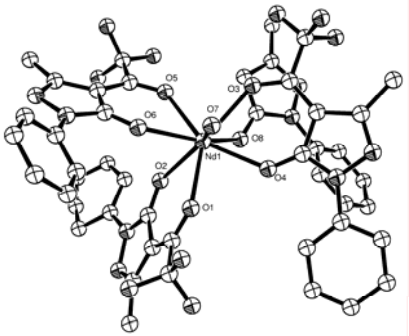
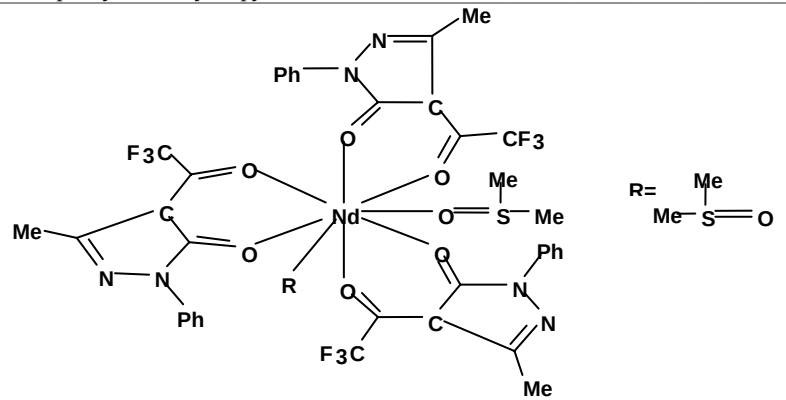
 **$[M(L)_3(H_2O)(EtOH)]\cdot H_2O$** **M= La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-valeroyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, χ_m, TGA, Λ_m, IR, μ, TDA, ^1H	[197]P.R. Patel, B.T. Thaker, S. Zele, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 563 (1999)
 **$[M(L)_3(phen)]$** **(M= lantanides except Pm)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, IR, UV, TGA, TDA	[198]W. Dong, X. Li, Y. Wan, W. Niu, R. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 175 (1991)

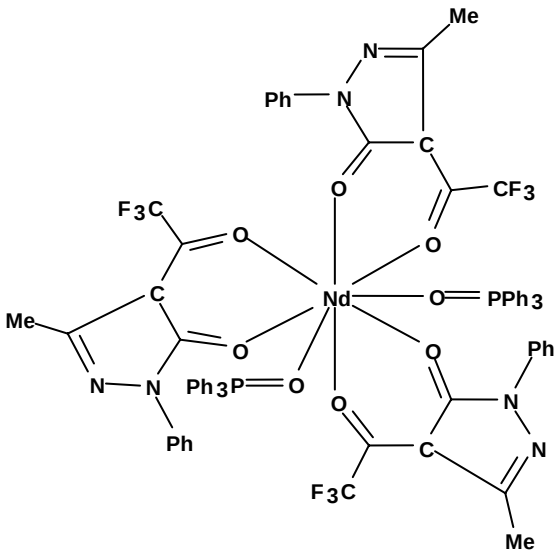
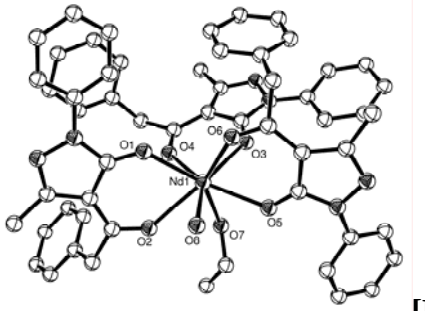
 **$[M(L)_3(H_2O)_2(EtOH)]$** **(M= La-Lu)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	9	9O	XPS, Λ_m, TGA, IR	[189]B. Chen, L. Ren, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 90 (1989) [194]L.Ren, B. Chen, Y. Zhang, *Beijing Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **28(4)**, 565 (1992)
$[ML_3]HL$ **(M= La, Ce, Eu, Yb, Lu)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6?	6O?	IR	[199]J-M. Liu, R-D. Yang, T-R. Ma, *Kexue Tongbao*, 267 (1980)

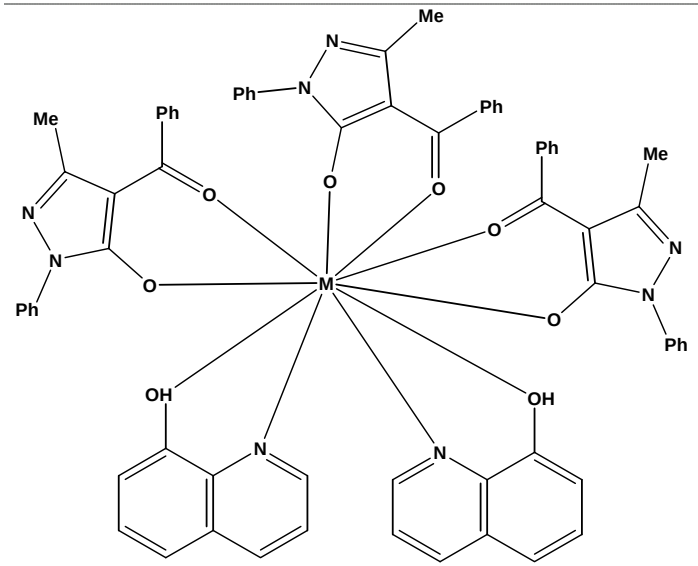
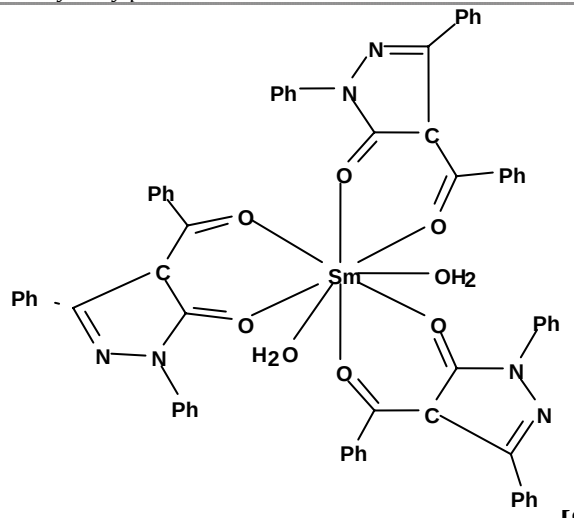
$[M(L)_3(NO_3)]$ **M=La-Lu** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8?	8O?	^{1}H, IR, TF	[186]N.M. Sita, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 118 (1997)
 **$[CeL_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, TGA, TDA, ^{1}H, ^{13}C	[173]J. Li, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **4(2)**, 145 (1983)
 **$[Ce(L)_4(H_2O)_2]$** *HL =1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	10	10O	Λ_m, TGA, IR, XPS	[189]B. Chen, L. Ren, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 90 (1989)

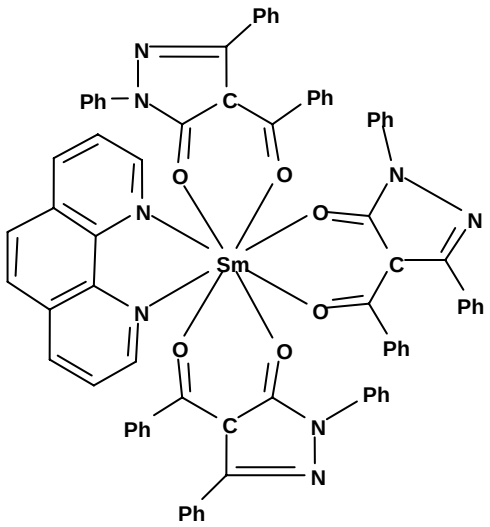
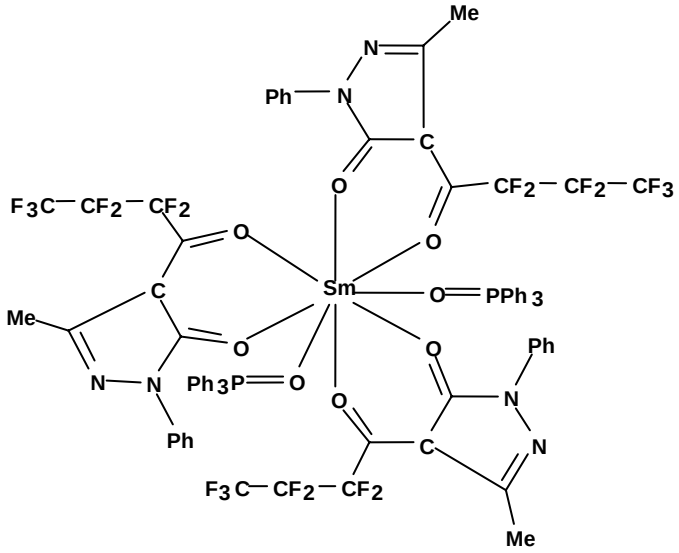
 ·A **A[M(L)$_4$]** **M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* A= hexadecyltrimethylammonium	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m	[191]W. Hui, L. Yan, Y. Qi, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 67 (1993)
 **[M(L)$_3$(Phen)]** **(M= Pr-Gd)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Phen=1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, TGA, IR, ^{1}H, UV, TDA	[185]B. Chen, M. Wang, L. Jin, *Wuji Huaxue*, **3(1)**, 30 (1987)

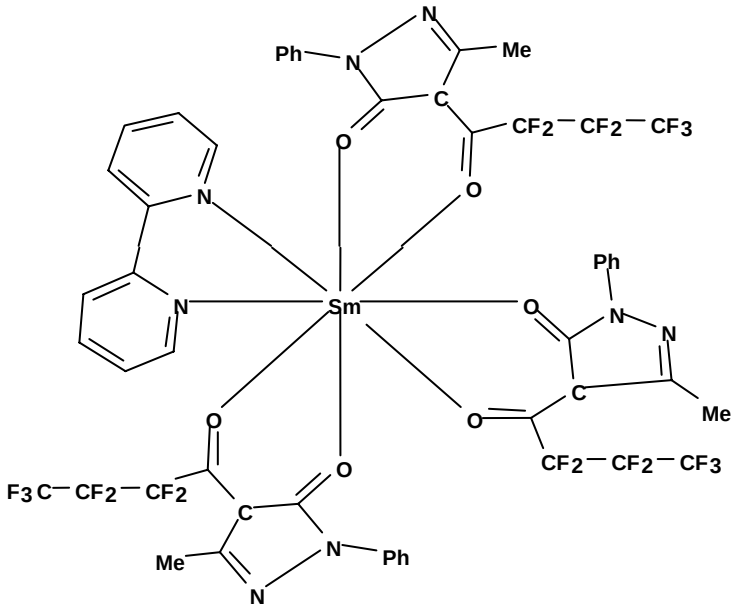
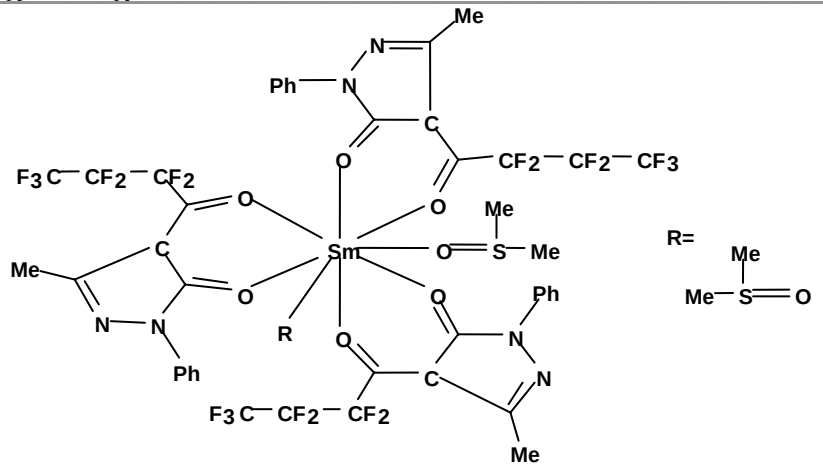
 **[Nd(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, DRX	[180]J. Lu, J. Chen, Q. Su, *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao*, **27(4)**, 455 (1997)
 **[M(L)$_3$](DAM)** **(M= Nd, Ho, Er)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-dichloroacetyl-5-pyrazolone* *DAM = diantipyrylmethane*	6	6O	TG, TDA	[200]B. Qian, J. Zhang, Z. Zhao, *Wuji Huaxue*, **5(1)**, 59 (1989)

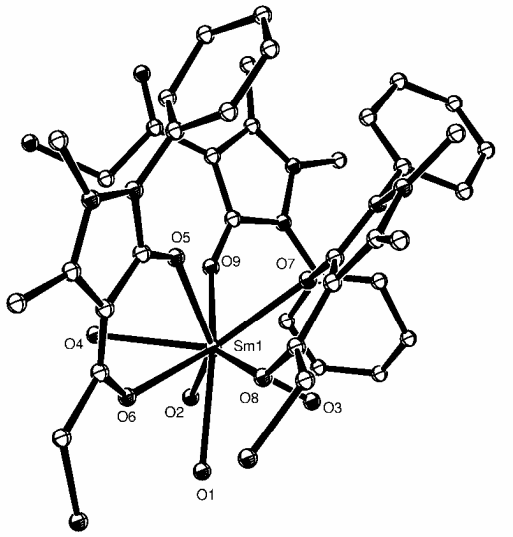
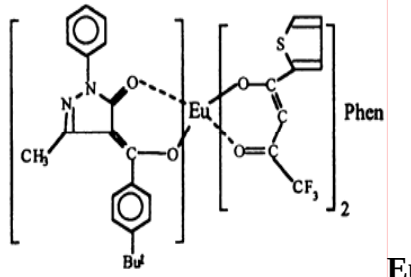
 **$[NdL_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX	[201]X. Liu, L. Zhang, F. Miao, *Jiegou Huaxue*, **13(1)**, 1 (1994)
 **$[Nd(L^1)_3(HL^2)H_2O]$** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, TDA , FAB-MS	[202]C. Huang, Sh. Zhang, A. Deng, H. Tang, G. Xu, *Chinese Journal of Chemistry*, **1**, 29 (1990)
 **$[Nd(L)_3(DMSO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(trifluoroacetyl)-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, IR	[203]C. Huang, A. Deng, Y. Han, G. Xu, X. Lin, Q. Zheng, F. Shen, S. Zhang, *Huaxue Xuebao*, **46(11)**, 1068 (1988)

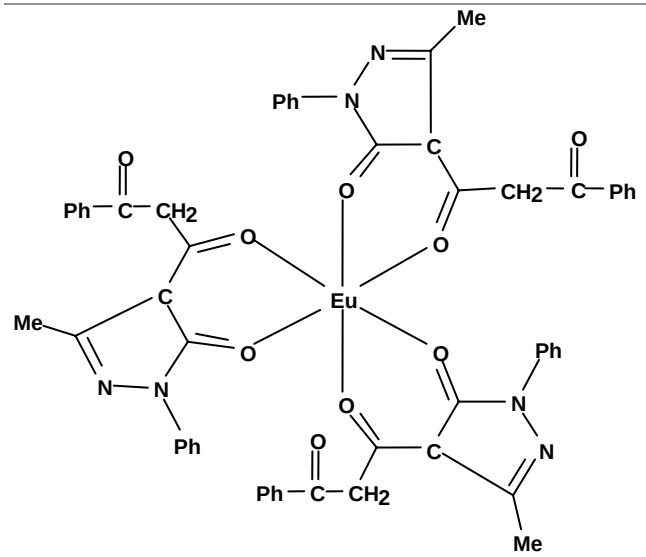
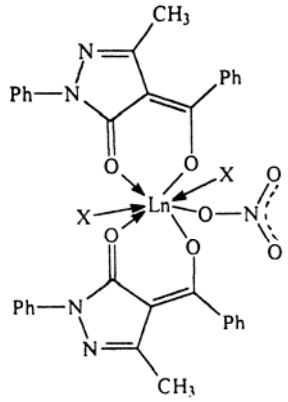
 **$[NdL_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	DRX	[204]Ch. Huang, A. Deng, G. Xu, F. Miao, X. Liu, *Wuji Huaxue*, **2(4)**, 81 (1986)
 **$[Nd(L)_3(H_2O)(EtOH)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)

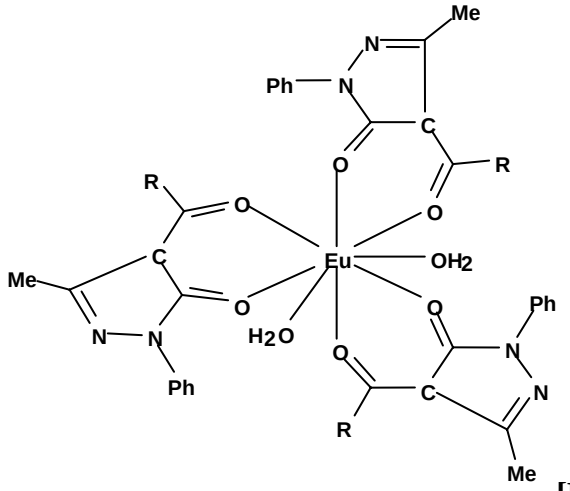
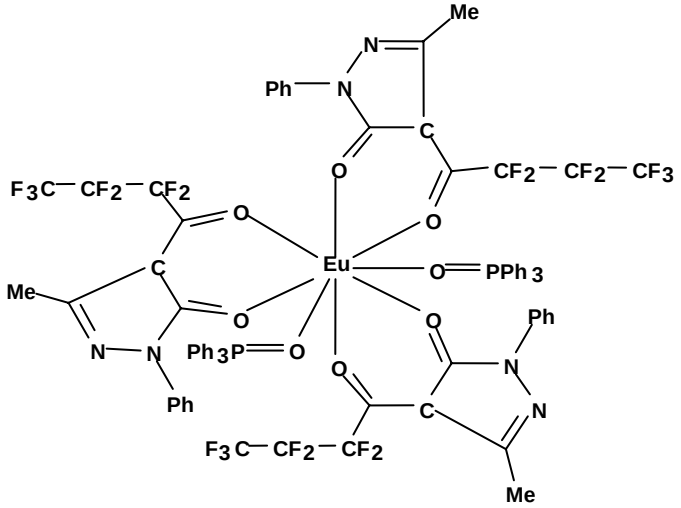
 **$[M(L)_3(OX)_2]$** **M= Nd, Ho, Er** *HPMBP = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *OX = 8-hydroxyquinoline*	10	8O, 2N	AE, IR	[205]J. Kang, S. Luan, G. Bai, *Huaxue Xuebao*, **40(4)**, 289 (1982)
 **$[Sm(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1,3-diphenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR	[206]J. Li, W. Xue, *Huaxue Shiji*, **24(2)**, 67 (2002)

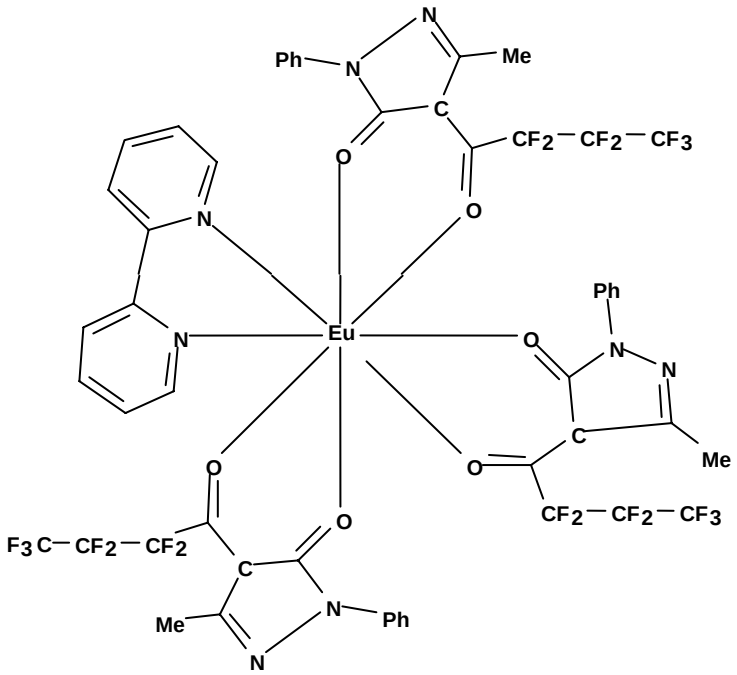
 **[Sm(L)$_3$(phen)]** *HL = 1,3-diphenyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, IR	[206]J. Li, W. Xue, *Huaxue Shiji*, **24(2)**, 67 (2002)
 **[Sm(L)$_3$(TPPO)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

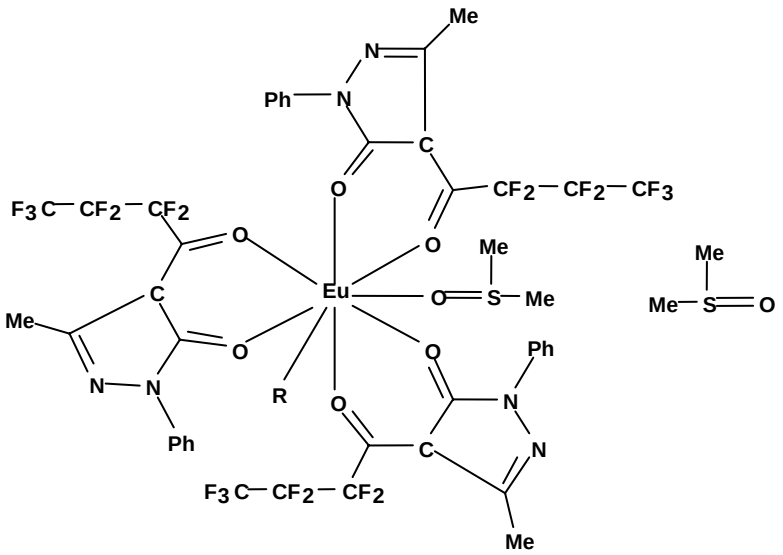
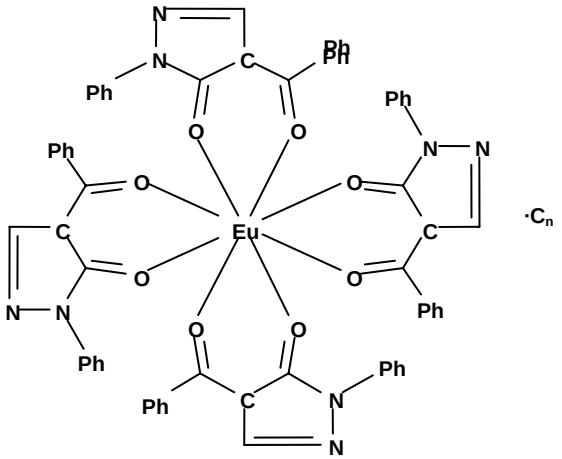
 **[Sm(L)$_3$(Bipy)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2-bipyridine*	8	6O,2N	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)
 **[Sm(L)$_3$(DMSO)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

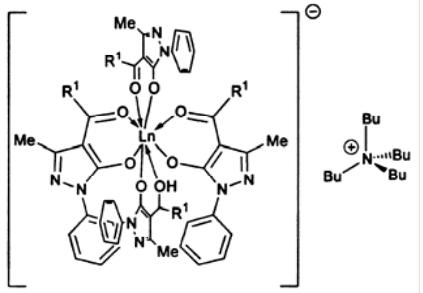
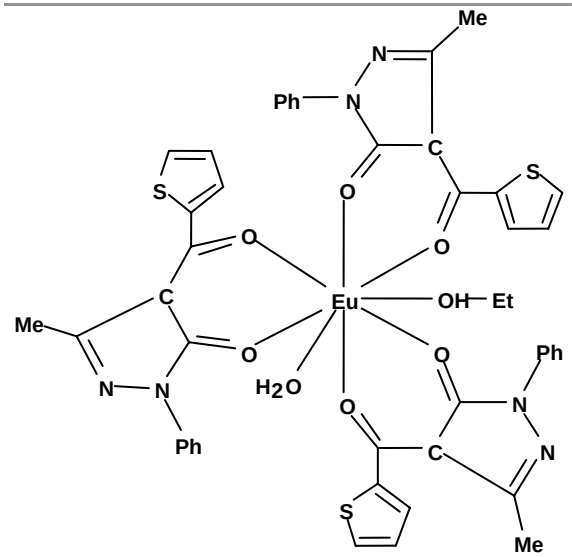
 **$[Sm(HL)_3(H_2O)_4](ClO_4)_3.4H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-cloroacetyl-5-pyrazolone*	9	9O	DRX	[208]X-L. Xu, Z-X. Tang, Z-Z. Guo, Y-S. Chem, N-Ch. Shi, Z-S. Ma, Y-Z. Han, *Chim. J. Chem.*, **13**, 54 (1995)
$[Sm(L^n)_3(Bipy)]$ **$[Sm(L^n)_3(Phen)]$** *HL^1 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-tricloroacetyl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´- bipyridine* *Phen = phenanthroline*	8?	¿?	AE, UV, IR	[209]W-N. Leng, H-F. Yang, Z. Chen, *Wuji Huaxue Xuebao*, **15(4)**, 518 (1999)
 **$Eu(TTA)_2(L)(Phen)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4(4-tert-butylbenzoyl)-5-pyrazolone* *HTTA = thenoyltrifluoroacetone* *Phen = 1,10-phenanthroline*	6?	6O?	AE	[210]W. Zhu, Q. Jiang, Z. Lu, X. Wei, M. Xie, D.Z.T. Tsutsui, *Synthethic Metals*, **111**, 445 (2000)

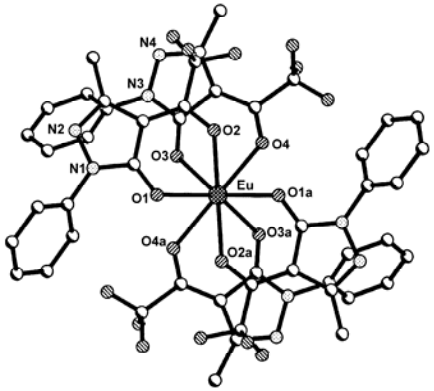
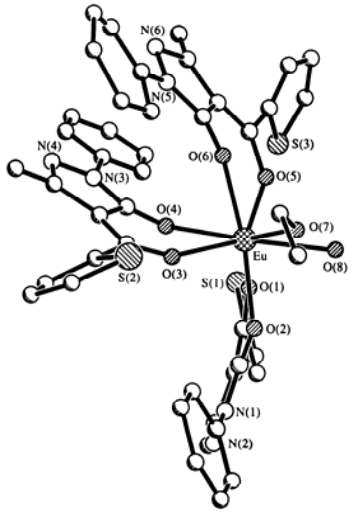
 **[Eu(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-benzoylacetyl)-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, UV, ^{1}H, ^{13}C	[181]B. Kong, Y. Li, Y. Yang, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **32(3)**, 121 (1993)
 **[Eu(L)$_2$NO$_3$X$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *X = DPSO = diphenylsulfoxide; DOSO = dioctylsulfoxide; TBP = tributylphosphate*	7	5O, 2X	AE, IR, ^{1}H	[187]N.M. Sita, T.P. Rao, C.S.P. Iyer, A.D. Damodaran, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(1)**, 75 (1998)

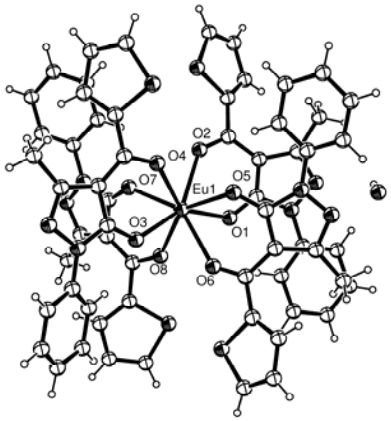
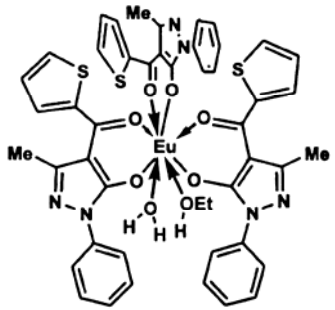
 **$[EuL^n_3(H_2O)_2]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^n, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = C_5H_9, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, TGA, TDA, DRX	[211]L. Pan, N. Zheng, L. Yang, H. Liu, *Wuji Huaxue Xuebao*, **12(1)**, 107 (1996) [212]Q. Li, D-J. Zhou, Y. Zhou, C-H. Huang, S. Umetani, M. Matsui, *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexuebau*, **32(6)**, 679 (1996)
 **$[Eu(L)_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

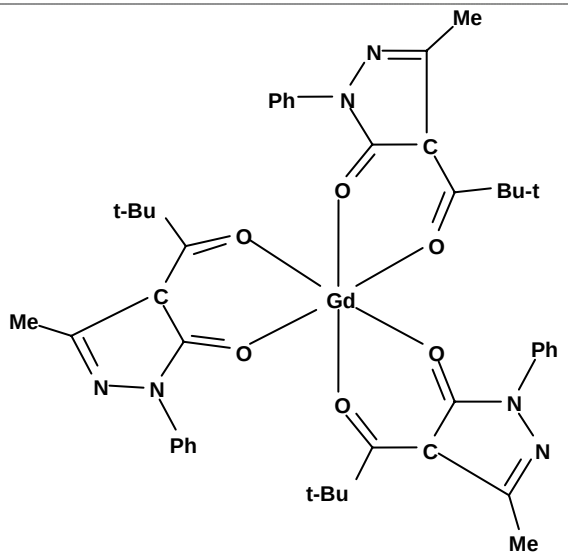
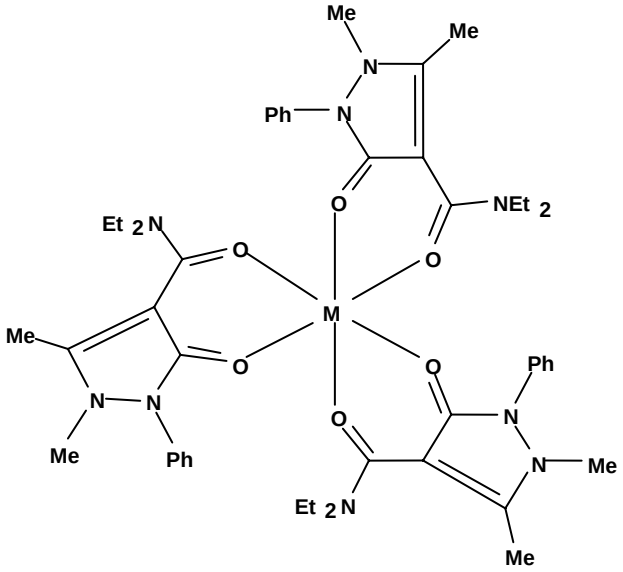
 **[Eu(L)$_3$(Bipy)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	8	6O,2N	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

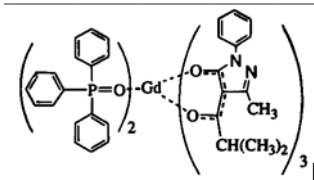
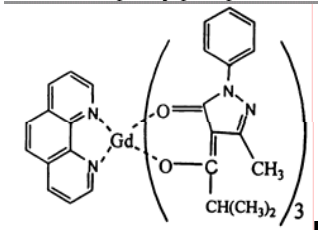
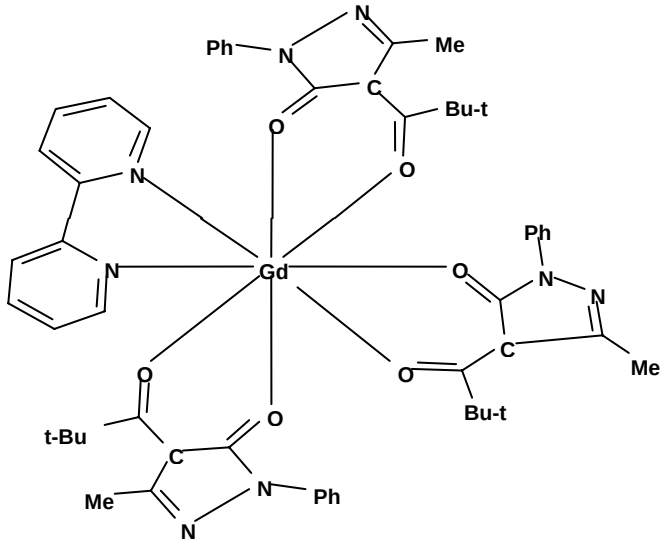
 **$[Eu(L)_3(DMSO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)
$[Eu(L)_4]C_n$  *C_n : C_{14} = CH_3-$(CH_2)_{13}$-$N^+(Me)_2$-$(CH_2)_{13}$-CH_3* *C_{16} = CH_3-$(CH_2)_{15}$-$N^+(Me)_2$-$(CH_2)_{15}$-CH_3* *C_{18} = CH_3-$(CH_2)_{17}$-$N^+(Me)_2$-$(CH_2)_{17}$-CH_3* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, UV, TF	[213]D-J. Qian, K-Z. Yang, H. Ankara, K. Fukuda, *Langmuir*, **13**, 5925 (1997)

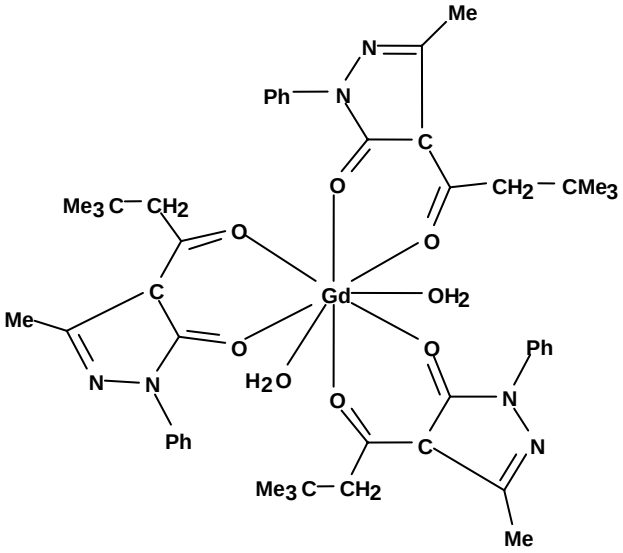
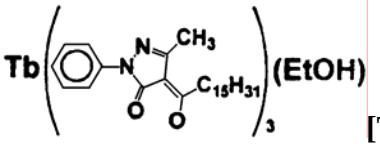
 **$[NBu_4][Eu(L)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)
 **$[Eu(L)_3(H_2O)(EtOH)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thienoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)

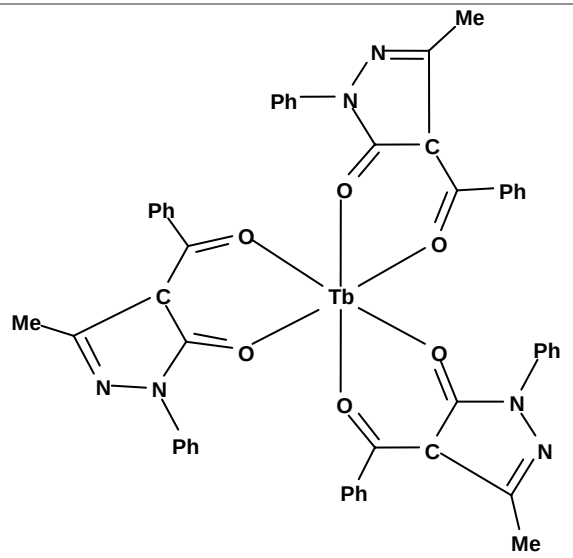
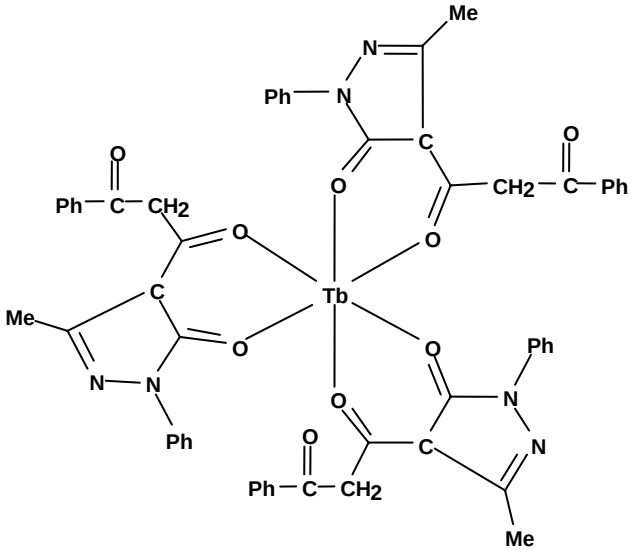
 **$[NBu_4][Eu(L)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)
 **$[Eu(L)_3(EtOH)(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, ^1H, IR	[117]A.A. Drozdov, V.A. Vertlib, I. Timokhin, S.I. Troyanov, C. Pettinari, F. Marchetti, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **28(4),** 259, (2002)

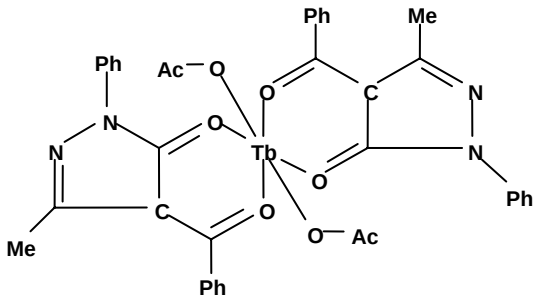
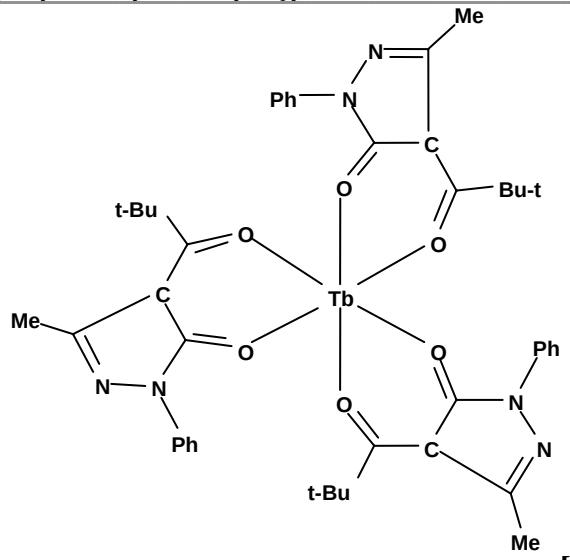
 **$\{H_3O\}^+[Eu(L)_4]^-$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^1H, ^{13}C	[214]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, I. Timokhin, V. Vertlib, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 48 (2003)
 **$[Eu(L)_3(H_2O)(EtOH)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, ^{13}C	[214]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, I. Timokhin, V. Vertlib, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 48 (2003)

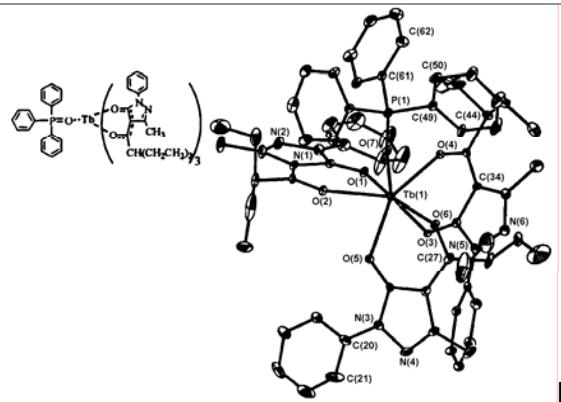
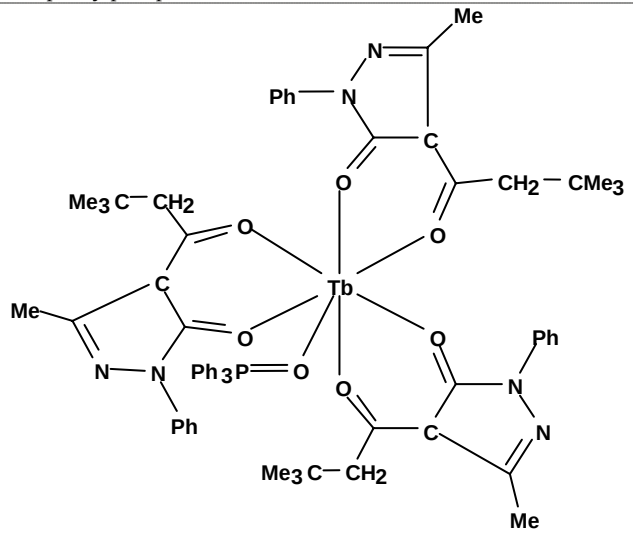
 **[Gd(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, TF, TP	[215]J.R.G. Thorne, J.M. Rey, R.G. Denning, S.E. Watkins, M. Etchells, M. Green, V. Christou, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 4014 (2002)
 **[M(HL)$_3$](ClO$_4$)$_3$·3H$_2$O M= Gd-Er** *HL = N,N-diethylantipyrine-4-carboxamide*	6	6O	AE, Λ_m, IR, ^{13}C	[188]R. Jagannathan, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 233 (1980)

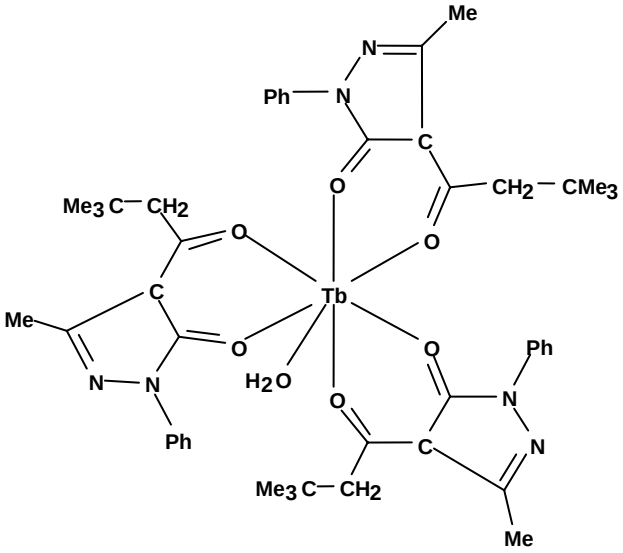
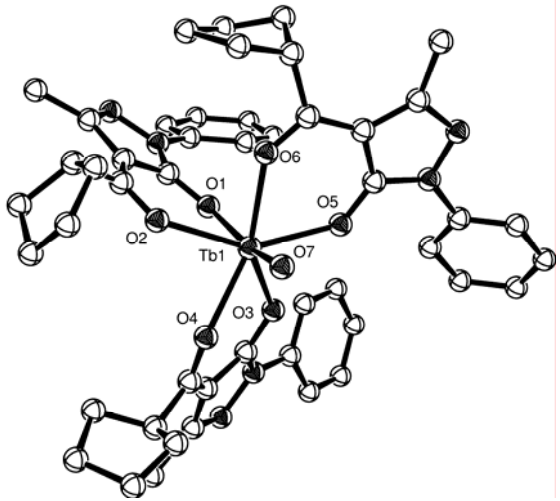
 **$[Gd(L)_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO =triphenylphosphine oxide*	8	8O	TF	[216]H. Xin, M. Sun, K.Z. Wang, Y.A. Zhang, L.P. Jin, Ch.H. Huang, *Chemical Physics Letters*, **388(1-3)**, 55 (2004)
 **$[Gd(L)_3(Phen)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *Phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, UV	[24]D.-Q. Gao, C-H. Huang, K. Ibrahim, F-Q. Liu, *Solid State Comm.*, **121**, 145 (2002)
 **$[Gd(L)_3(Bipy)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone* *Bipy = bipyridine*	8	6O, 2N	AE, TF, TP	[215]J.R.G. Thorne, J.M. Rey, R.G. Denning, S.E. Watkins, M. Etchells, M. Green, V. Christou, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 4014 (2002)

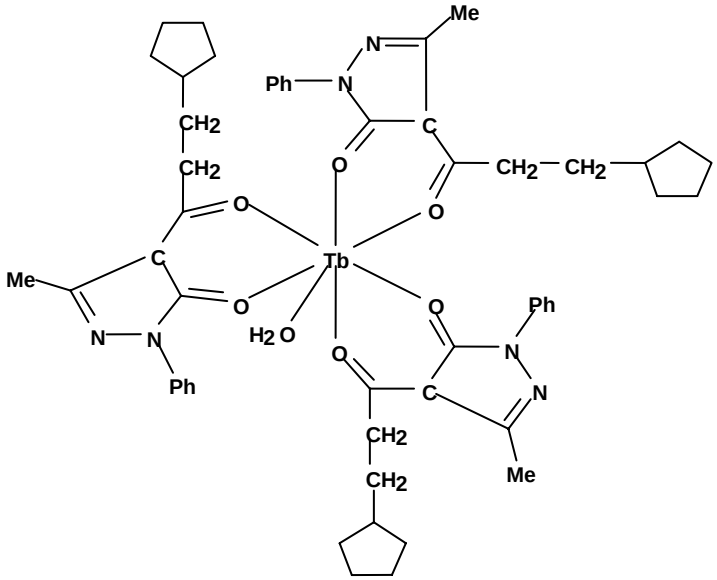
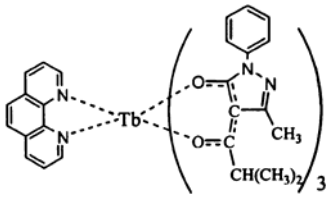
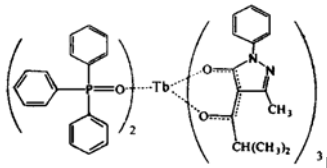
 **$[Gd(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone*	8	8O	IR, UV, AE, TGA, TF, TP	[217]H. Xin, M. Shi, X.C. Gao, Y.Y. Huang, Z.L. Gong, D.B. Nie, H. Cao, Z.Q. Bian, F.Y. Li, Ch. H. Huang, *J. Phys-Chem., B*, **108**, 10796 (2004)
 **$[Tb(L)_3]\cdot EtOH$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-hexadecanoyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR, UV, TGA, TF, AE	[218]Y.Y. Huang, A.Ch. Yu, Ch-H. Huang, L.B. Gan, X.Sh. Zhao, Y. Lin, B. Zhang, *Advanced Materials*, **11(8)**, 627 (1999) [219]Y. Zhao, D. Zhou, G. Yao, C-H. Huang, *Langmuir*, **13**, 4060 (1997)

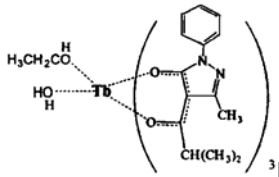
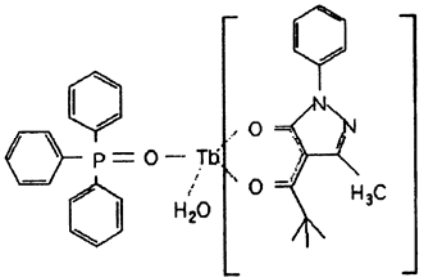
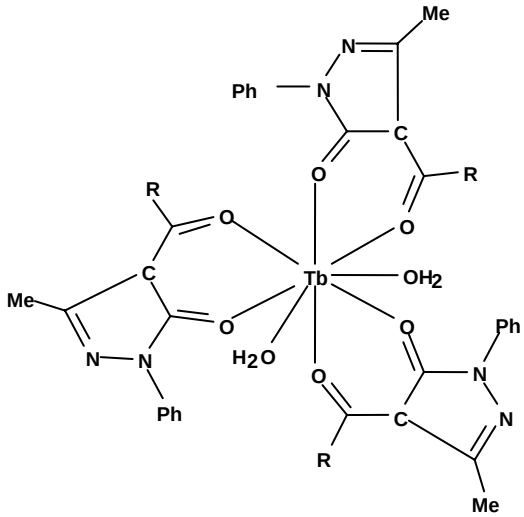
 **[Tb(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, DRX	[180]J. Lu, J. Chen, Q. Su, *Zhongguo Kexue Jishu Daxue Xuebao*, **27(4)**, 455 (1997)
 **[Tb(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-benzoylacetyl)-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, UV, ^{1}H, ^{13}C	[181]B. Kong, Y. Li, Y. Yang, *Zhongshan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **32(3)**, 121 (1993)

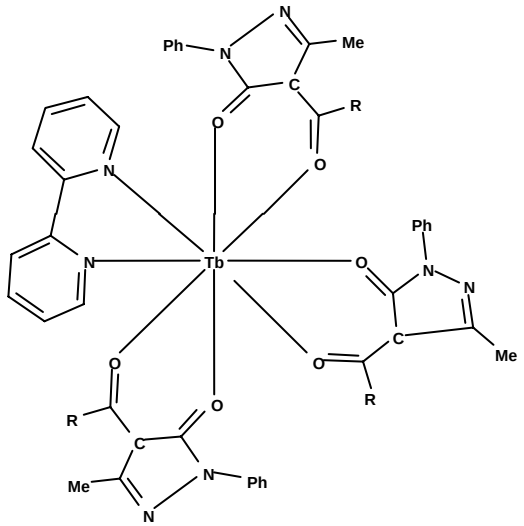
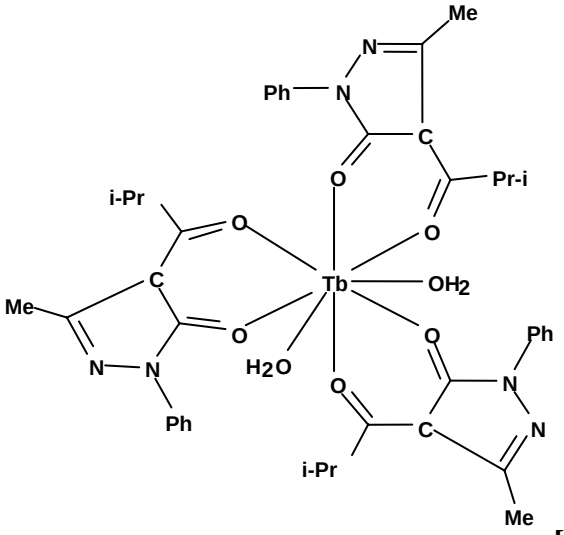
 **$[Tb(OAc)_2(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, DRX, UV, IR, TGA, TDA	[220]L. Pang, J. Chen, R. Chen, *Jinan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Yu Yixueban*, **12(3)**, 60 (1991)
 **$[Tb(L)_3]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, TF, TP	[215]J.R.G. Thorne, J.M. Rey, R.G. Denning, S.E. Watkins, M. Etchells, M. Green, V. Christou, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 4014 (2002)

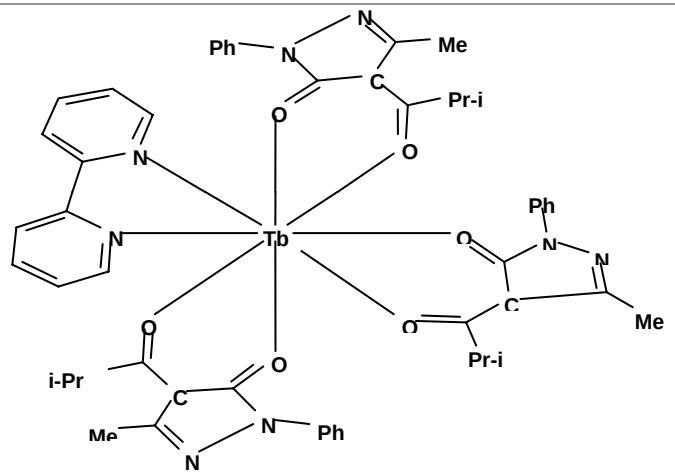
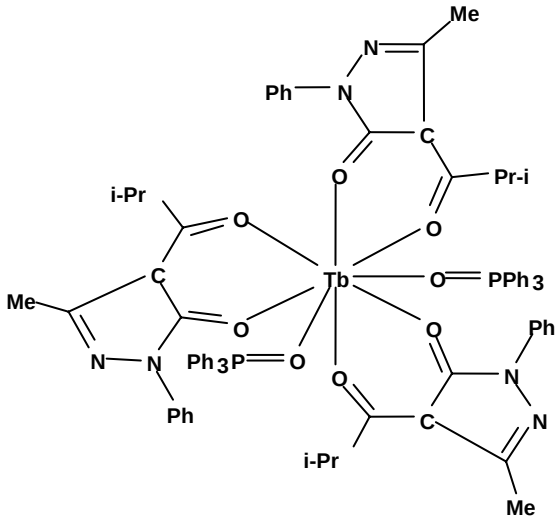
 **[Tb(L)$_3$(TPPO)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	7	7O	DRX, UV	[221]H. Xin, M. Shi, X.M. Zhang, F.Y. Li, Z.Q. Bian, K. Ibrahim, F.Q. Liu, Ch-H. Huang, *Chem. Mater.*,**15**, 3728 (2003) [222]H. Xin, F-Y. Li, M. Shi, Z.Q. Bian, Ch-H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7166 (2003)
 **[Tb(L)$_3$(TPPO)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	7	7O	DRX, IR, UV, AE, TGA, TF, TP	[217]H. Xin, M. Shi, X.C. Gao, Y.Y. Huang, Z.L. Gong, D.B. Nie, H. Cao, Z.Q. Bian, F.Y. Li, Ch. H. Huang, *J. Phys. Chem., B*, **108**, 10796 (2004)

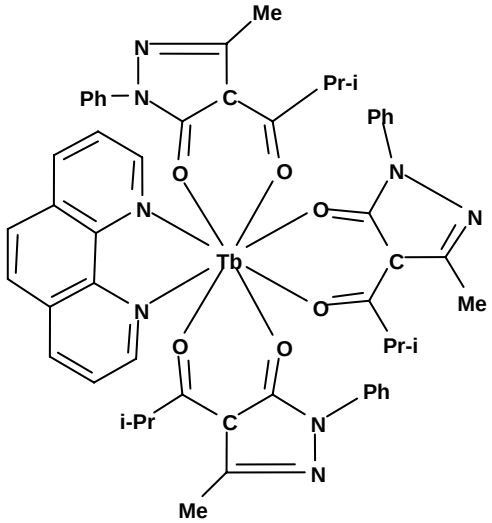
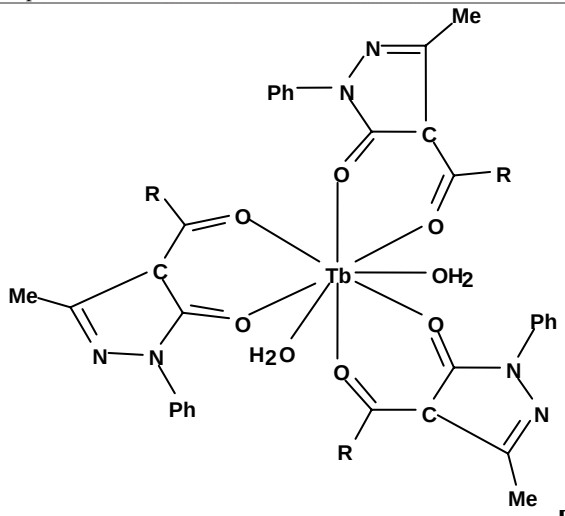
 **[Tb(L)$_3$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone*	7	7O	DRX, IR, UV, AE, TGA, TF, TP	[217]H. Xin, M. Shi, X.C. Gao, Y.Y. Huang, Z.L. Gong, D.B. Nie, H. Cao, Z.Q. Bian, F.Y. Li, Ch. H. Huang, *J. Phys. Chem., B*, **108**, 10796 (2004)
 **[TbL$_3$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-cyclopentylcarbonyl-5-pyrazolone*	7	7O	DRX, AE, IR	[223]C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Semenov, S.I. Troyanov, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1423 (2003)

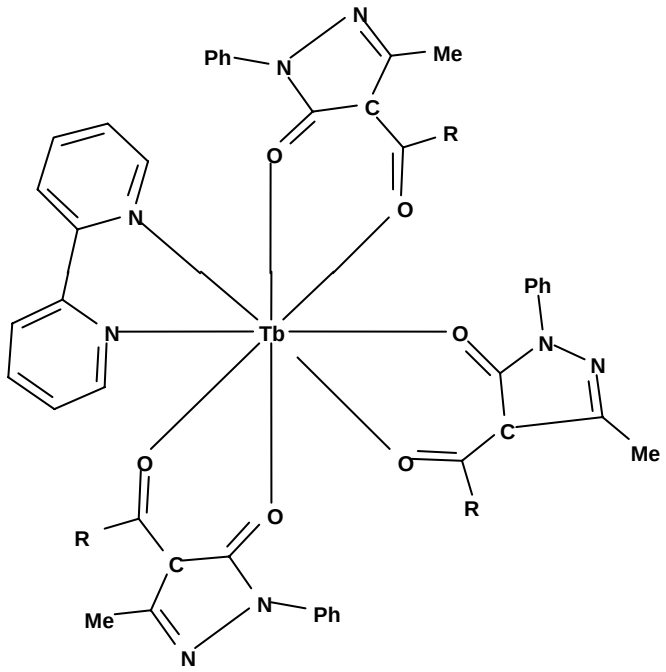
 **$[TbL_3(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-cyclopentylpropionyl-5-pyrazolone*	7	7O	DRX, AE, IR	[223]C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Semenov, S.I. Troyanov, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1423 (2003)
 **$[Tb(L)_3(phen)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, UV	[224]H. Xin, M. Guang, F.Y. Li, Z.Q. Bian, C.H. Huang, K. Ibrahim, F.Q. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 5895 (2002)
 **$[Tb(L)_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	UV	[221]H. Xin, M. Shi, X.M. Zhang, F.Y. Li, Z.Q. Bian, K. Ibrahim, F.Q. Liu, Ch-H. Huang, *Chem. Mater*., **15**, 3728 (2003)

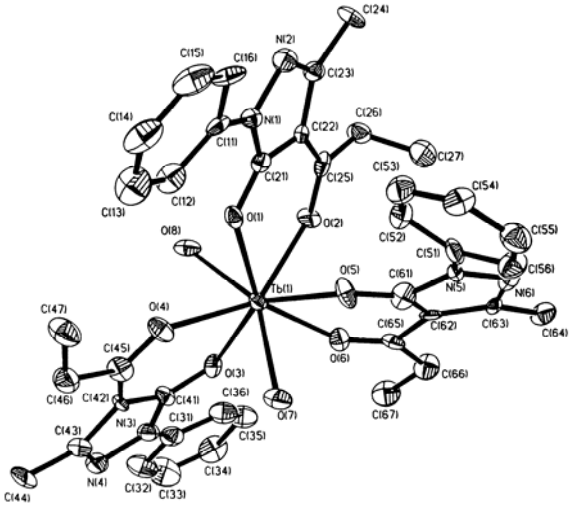
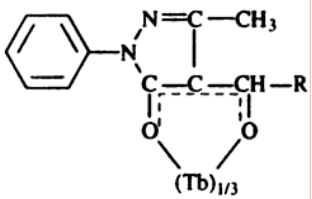
 **$^{3}[Tb(L)_3(EtOH)H_2O]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	UV	[221]H. Xin, M. Shi, X.M. Zhang, F.Y. Li, Z.Q. Bian, K. Ibrahim, F.Q. Liu, Ch-H. Huang, *Chem. Mater*., **15**, 3728 (2003)
 **$^{3}[Tb(L)_3(TPPO)(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-ciaributiryl)-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	IR, TF, TP	[225]D.G. Moon, O.V. Salata, M. Etchells, P.J. Dobson, V. Christou, *Synthetic Metals*, **123**, 355 (2001)
$[Tb(L^n)_3(H_2O)_2]$  *R = Pr^i, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, UV, IR, TDA, TGA	[226]Q. Li, D-J. Zhou, Ch-H. Huang, G-Q. Yao, Y-F. Zhou, U. Zhigeo, M. Masakazu, *Huaxue Xuebao*, **56(1)**, 52 (1998)

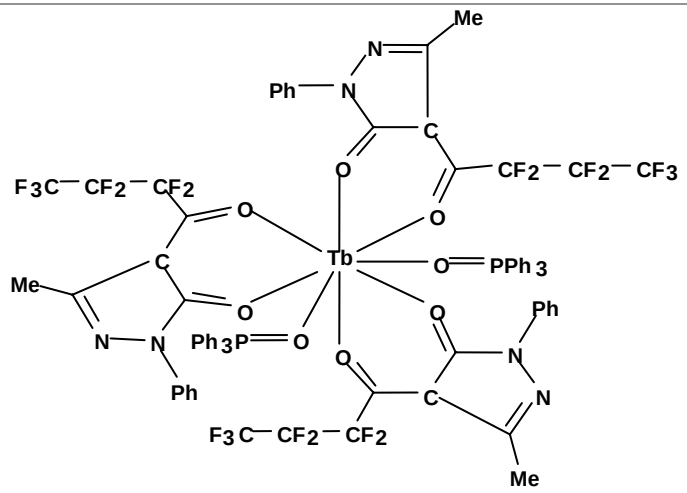
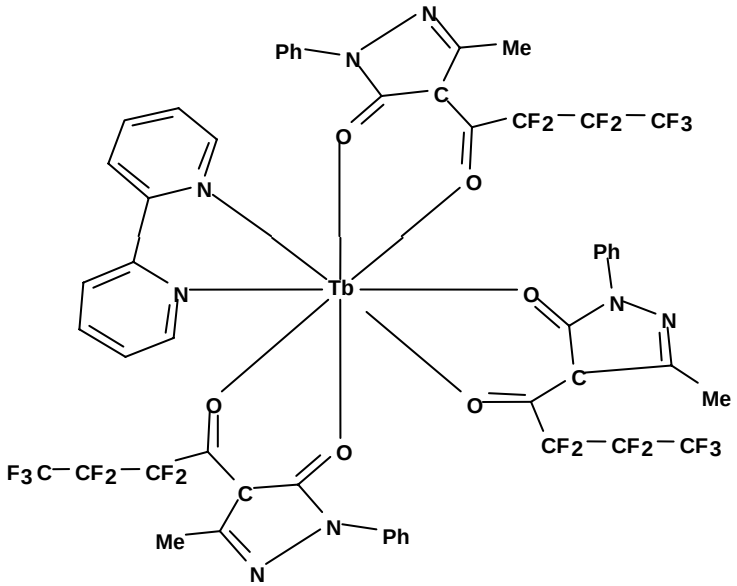
 **[Tb(L^n)$_3$(Bipy)]** *R = Pr^i, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´- bipyridine*	8	6O, 2N	AE, UV, IR, TDA, TGA	[226]Q. Li, D-J. Zhou, Ch-H. Huang, G-Q. Yao, Y-F. Zhou, U. Zhigeo, M. Masakazu, *Huaxue Xuebao*, **56(1)**, 52 (1998)
 **[Tb(PMIBP)$_3$(H$_2$O)$_2$]** *HPMIBP = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, UV, IR, TDA, TGA	[227]Q. Li, D. Zhou, Ch. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **15(4)**, 295 (1997)

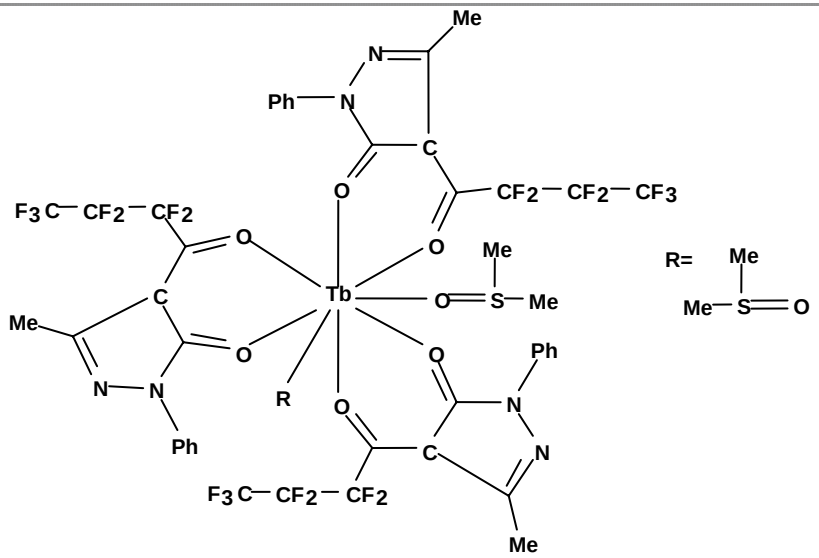
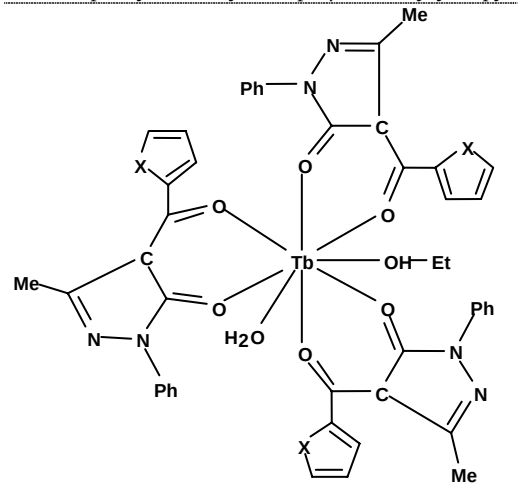
 **[Tb(L)$_3$(Bipy)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´- bipyridine*	8	6O, 2N	AE, UV, IR, TDA, TGA	[227]Q. Li, D. Zhou, Ch. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **15(4)**, 295 (1997)
 **[Tb(L)$_3$(TPPO)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, UV, IR, TDA, TGA	[227]Q. Li, D. Zhou, Ch. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **15(4)**, 295 (1997)

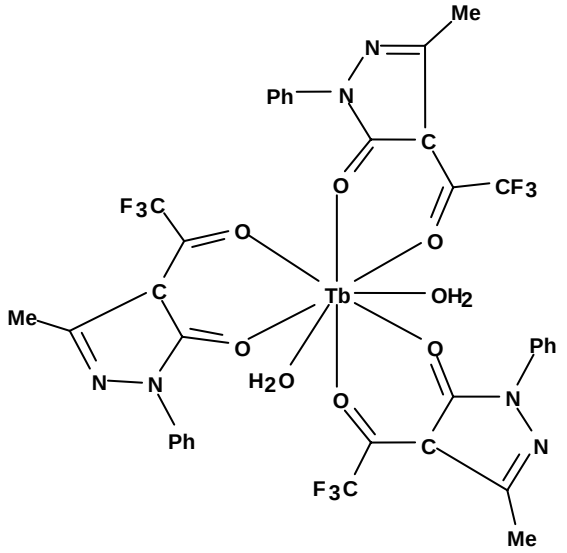
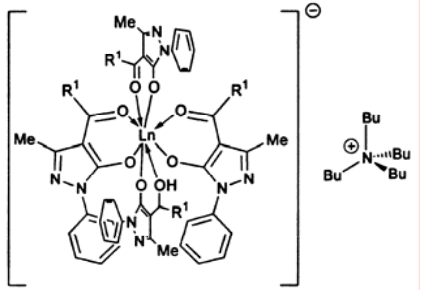
 **[Tb(L)$_3$(phen)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *Phen = phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, UV, IR, TDA, TGA	[227]Q. Li, D. Zhou, Ch. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **15(4)**, 295 (1997)
 **[TbL$_3$(H$_2$O)$_2$]** *R = Me, HL[1] = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL[2] = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr[i], HL[3] = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu[t], HL[4] = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL[5] = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, TGA, TDA	[228]Q. Li, D-J. Zhou, C-H. Huang, G-Q. Yao, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **18(6)**, 829 (1997)

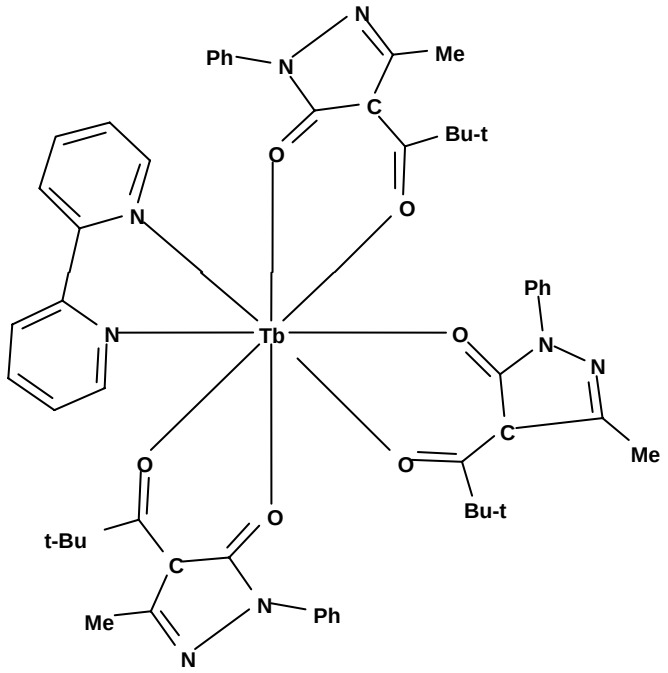
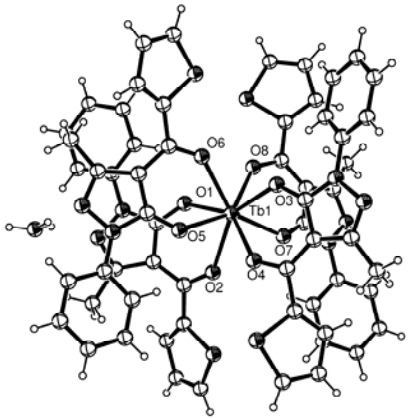
 **[TbL$_3$(Bipy)]** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Et, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone* *R = Pr^i, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^t, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´- bipyridine*	8	6O, 2N	AE, IR, UV, TGA, TDA	[228]Q. Li, D-J. Zhou, C-H. Huang, G-Q. Yao, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **18(6)**, 829 (1997)

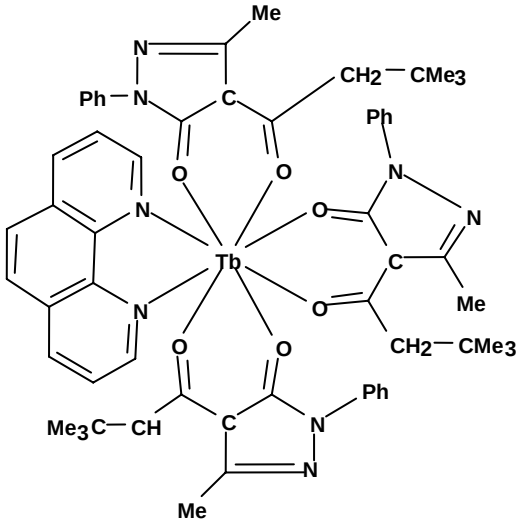
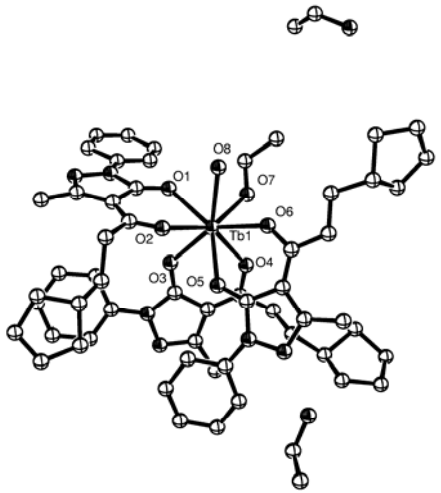
 **$[Tb(L)_3(H_2O)_2]\cdot EtOH$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, IR, AE, UV	[229]D. Zhou, Q. Li, C. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, L. Ying, A. Yu, X. Zhao, *Polyhedron*, **16(8)**, 1381 (1997)
 **$[Tb(L^n)_3(H_2O)_2]$** **$[Gd(L^4)_3(H_2O)_2]$** *R = Me, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-acetyl-5-pyrazolone* *R = Pr^i, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R =Et, HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-propionyl-5-pyrazolone*	8	8O	IR, AV, UV	[229]D. Zhou, Q. Li, C. Huang, G. Yao, S. Umetani, M. Matsui, L. Ying, A. Yu, X. Zhao, *Polyhedron*, **16(8)**, 1381 (1997)

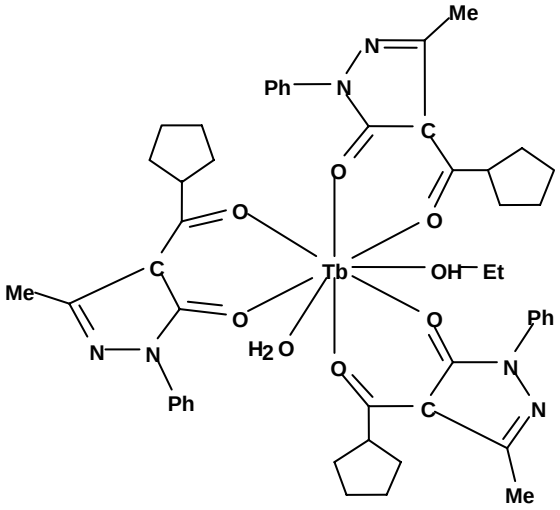
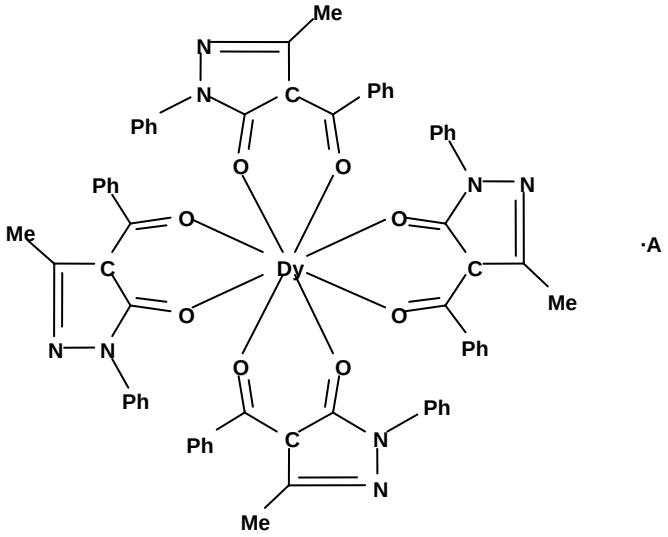
 **$[Tb(L)_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)
 **$[Tb(L)_3(Bipy)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	6O,2N	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

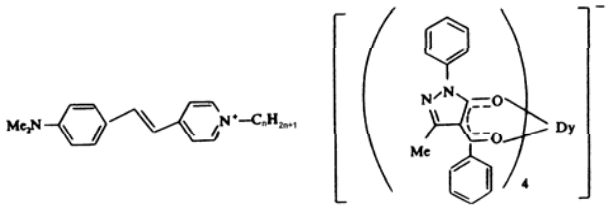
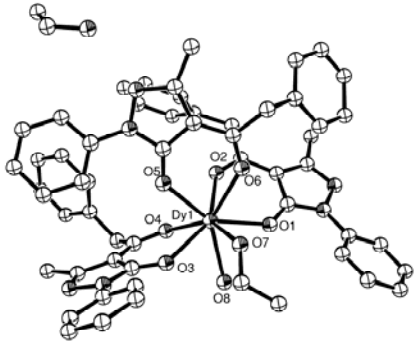
Bipy = 2,2´-bipyridine				
 **$[Tb(L)_3(DMSO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)
 **$[Tb(L^n)_3(H_2O)(EtOH)]$** *X = S, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-thienoyl-5-pyrazolone* *X = O, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-furanoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1409 (2002)

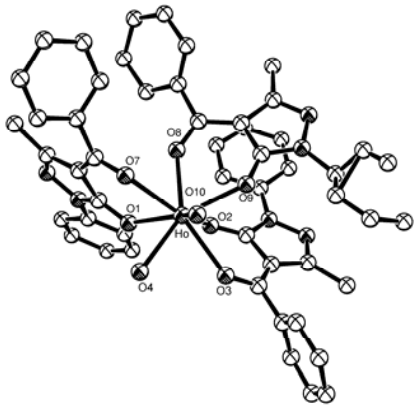
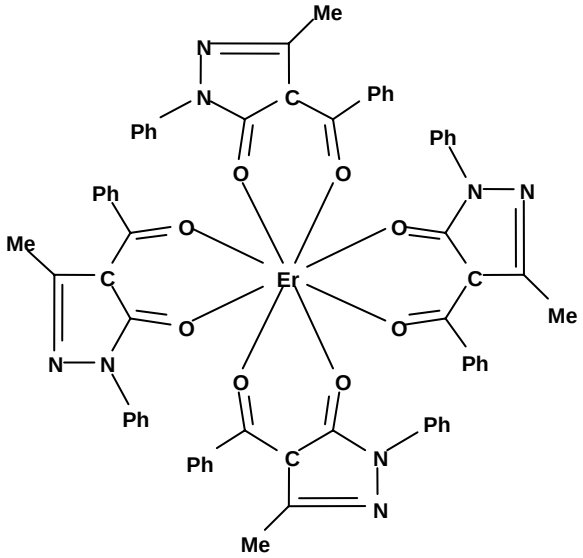
 **$[Tb(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)
 **$[NBu_4][Tb(L^n)_4]$** *R^1 = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *R^1= CF_3, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1409 (2002)

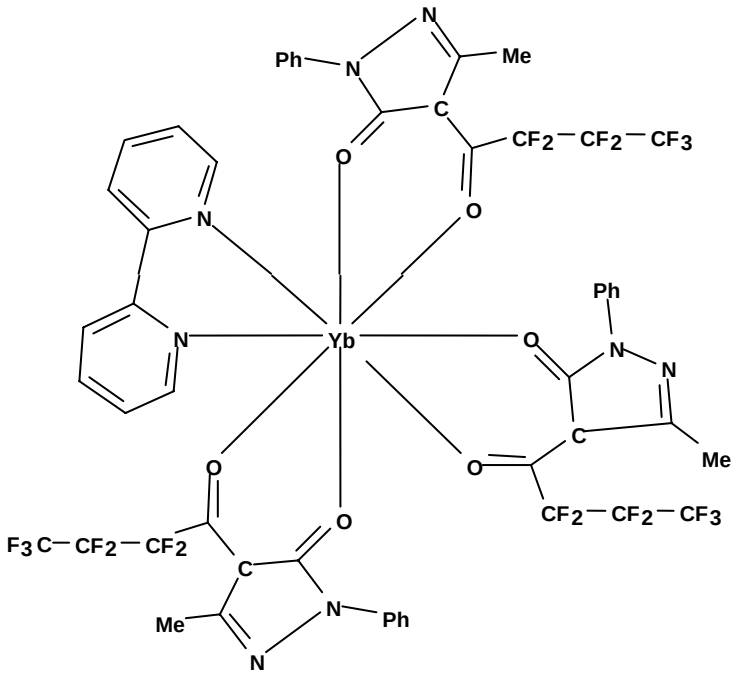
 **$[Tb(L)_3(Bipy)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2-bipyridine*	8	6O, 2N	AE, TF, TP	[215]J.R.G. Thorne, J.M. Rey, R.G. Denning, S.E. Watkins, M. Etchells, M. Green, V. Christou, *J. Phys. Chem., A*, **106**, 4014 (2002)
 **$\{H_3O\}^+[Tb(L)_4]^-$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^1H, ^{13}C	[214]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, I. Timokhin, V. Vertlib, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 48 (2003)

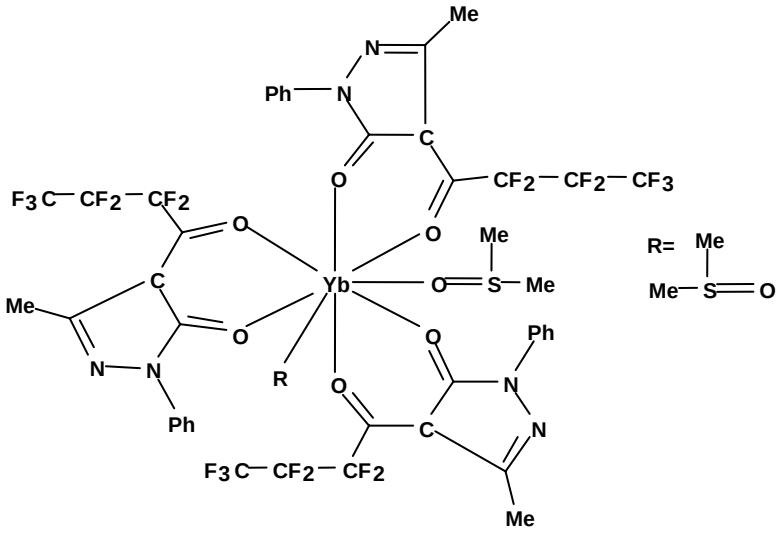
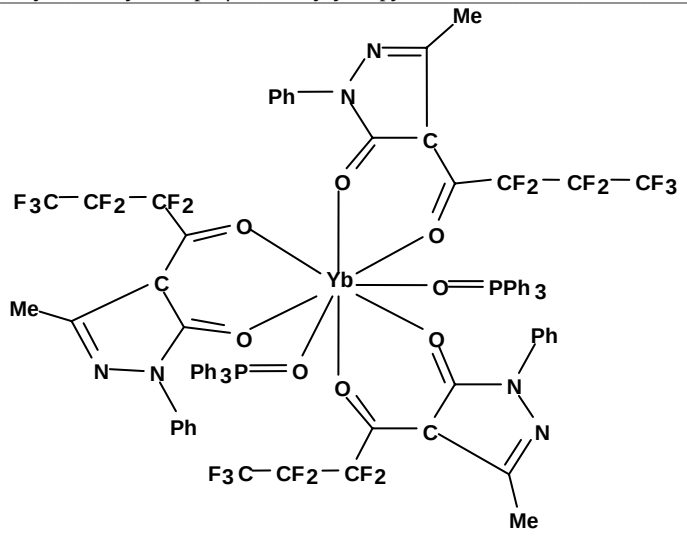
 **[Tb(L)$_3$(Phen)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(tert-butylacetyl)-5-pyrazolone* *Phen = 1,10- phenanthroline*	8	6O, 2N	DRX, IR, UV, AE, TGA, TF, TP	[217]H. Xin, M. Shi, X.C. Gao, Y.Y. Huang, Z.L. Gong, D.B. Nie, H. Cao, Z.Q. Bian, F.Y. Li, Ch. H. Huang, *J. Phys. Chem., B*, **108**, 10796 (2004)
 **[TbL$_3$(H$_2$O)(EtOH]·2EtOH** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-cyclopentylpropionyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR	[223]C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Semenov, S.I. Troyanov, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1423 (2003)

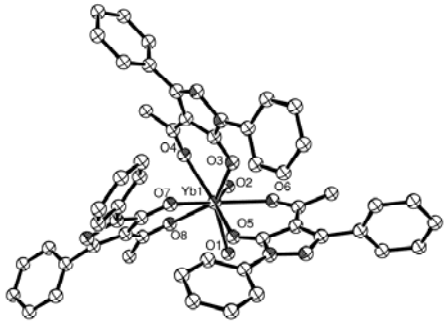
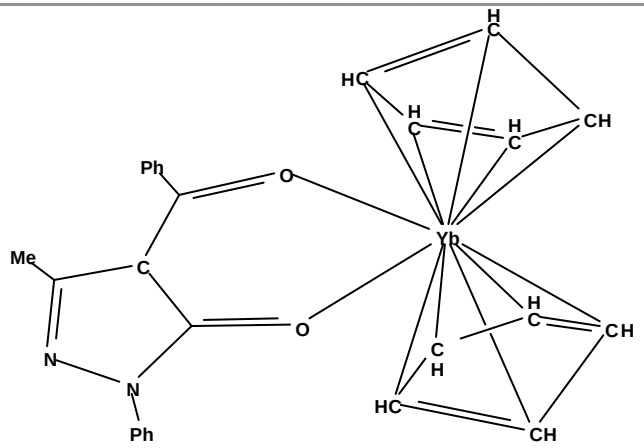
 **$[TbL_3(H_2O)(EtOH)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-cyclopentylcarbonyll-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR	[223]C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, I. Timokhin, S. Semenov, S.I. Troyanov, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 1423 (2003)
 **$A[Dy(L)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *A = 4-[4-(diethyamino)phenyl]azo-1-octadecyl pyridine*	8	8O	IR, R, UV, AE	[230]H. Li, C. Huang, D. Zhou, L. Xu, T. L, X. Zhao, X. Xie, *Progress in Natural Science*, **6(1)**, 96 (1996)

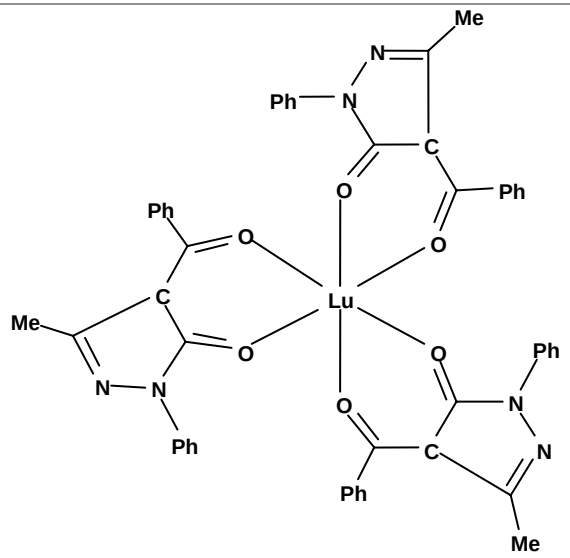
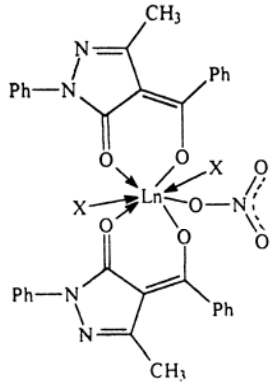
 **A[DyL$_4$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *A = N-n-alkil-4-[2-(4-dimethylaminophenyl)ethenyl]pyridine (n= 4, 12 or 16)*	8	8O	IR, UV, AE, ^{1}H, Λ_m	[231]K. Wang, C. Huang, G. Xu, Y. Xu, Y. Liu, D. Zhu, X. Zhao, X. Xie, *Progress in Natural Science*, **5(6)**, 683 (1995)
 **[Dy(L)$_3$(H$_2$O)(EtOH)]·EtOH** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, AE, IR, ^{1}H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1409 (2002)

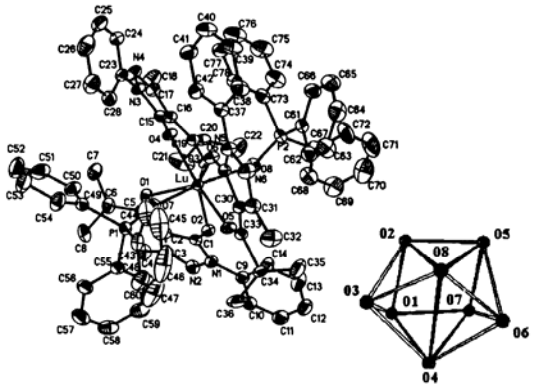
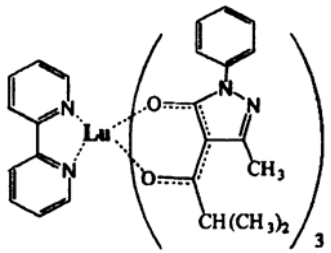
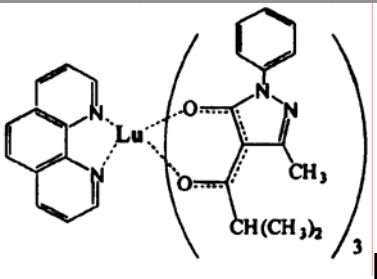
 **$[Ho(L)_3(H_2O)_2]\cdot H_2O\cdot EtOH$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, IR	[232]X-Y. Zhang, Y-J. Zhang, Y-F. Yao, D-M. Jin, *Wuji Huaxue Xuebao*, **15(6)**, 739 (1999)
 **$[Er(L)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^{1}H	[102]M.Y. Mirza, F.IK. Nwabue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1817 (1981)

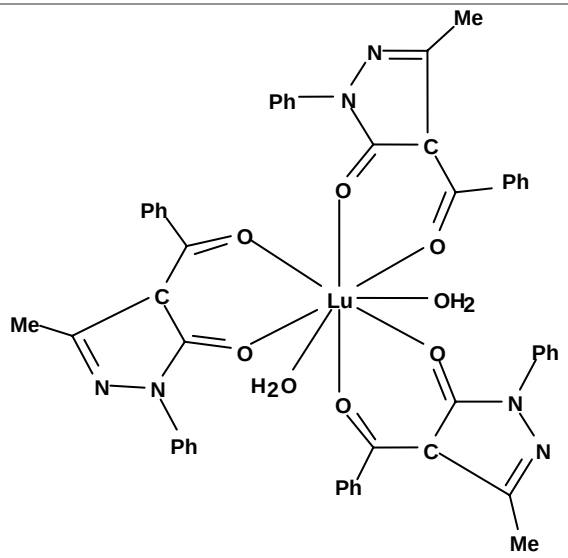
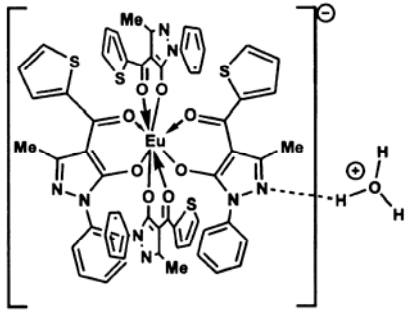
 **[Yb(L)$_3$(Bipy)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone* *Bipy= 2,2´-bipyridine*	8	6O,2N	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

 **$[Yb(L)_3(DMSO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutyryl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)
 **$[Yb(L)_3(TPPO)_2]$** *HPMHFP = 1-phenyl-3-methyl-4-heptafluorobutiryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, IR, UV, Λ_m, TDA, TGA	[207]W. Dong, X. Li, W. Hai, Y. Fan, R. Yang, *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29(1)**, 80 (1993)

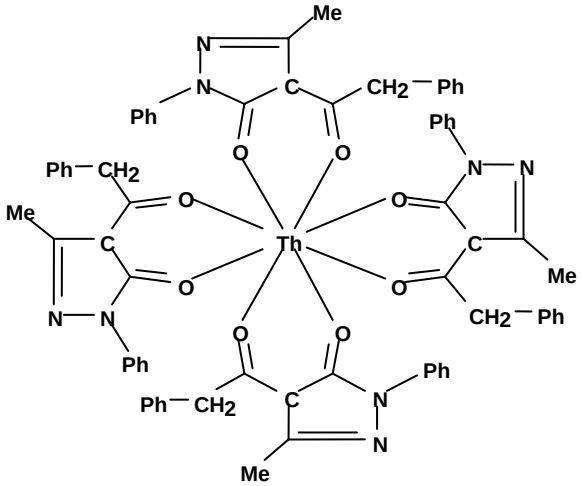
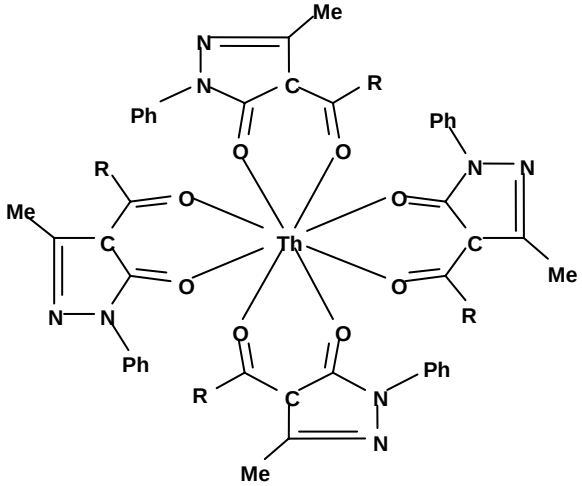
 **$[Yb(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1,3-diphenyl-4-acetyl-5-pyrazolone*	8	8O	DRX, IR, AE, TGA, TDA	[233]G. Bombieri, A. Polo, J-F. Wang, J. Wu, G-X. Xu, *Inorg. Chim. Acta*., **132**, 263 (1987)
$[YbCp(L)_2]$ *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Cp = cyclopentadienyl*	9?	4O, 5C	AE, IR, FAB-MS	[234]H. Ma, Z. Ye, *J. Organomet. Chem.*, **326**, 369 (1987)
 **$[YbCp_2(L)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *Cp = cyclopentadienyl*	12	2O, 10C	AE, IR, FAB-MS	[234]H. Ma, Z. Ye, *J. Organomet. Chem.*, **326**, 369 (1987)

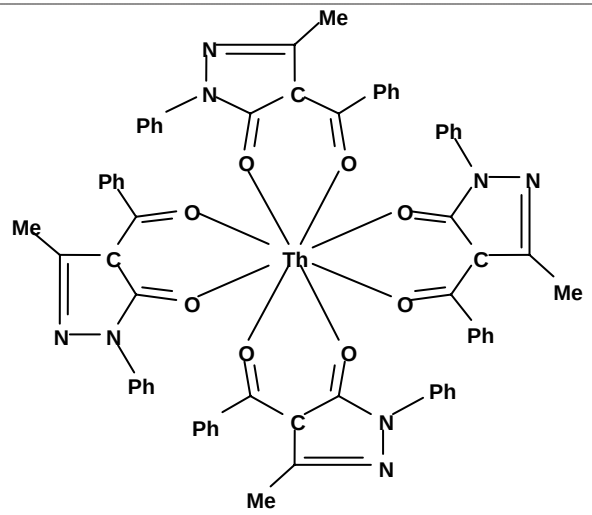
 **[Lu(L)$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6	6O	IR	[182]Q. Liu, W. Wang, G.R. Choppin, *Youkuangye*, **3(2)**, 23 (1984)
 **[Lu(L)$_2$(NO$_3$)X$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone* *X = DPSO = diphenylsulfoxide; DOSO = dioctilsulfoxide; TBP = tributylphosphate*	7	5O, 2X	AE, IR, ^{1}H	[187]N.M. Sita, T.P. Rao, C.S.P. Iyer, A.D. Damodaran, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(1)**, 75 (1998)

 **$[Lu(L)_3(TPPO)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *TPPO = triphenylphosphine oxide*	8	8O	AE, DRX, IR, UV	[235]H. Xin, M. Shi, F-Y. Li, M. Guan, D.Q. Gao, Ch-H. Huang, K. Ibrahim, F.Q. Liu, *New J. Chem.*, **27**, 1485 (2003)
 **$[Lu(L)_3(Bipy)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	8	6O, 2N	AE, IR, UV	[235]H. Xin, M. Shi, F-Y. Li, M. Guan, D.Q. Gao, Ch-H. Huang, K. Ibrahim, F.Q. Liu, *New J. Chem.*, **27**, 1485 (2003)
 **$[Lu(L)_3(Phen)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *Phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, IR, UV	[235]H. Xin, M. Shi, F-Y. Li, M. Guan, D.Q. Gao, Ch-H. Huang, K. Ibrahim, F.Q. Liu, *New J. Chem.*, **27**, 1485 (2003)

 **$[Lu(L)_3(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, Λ_m	[192]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Drozdov, S. Troyanov, A.I. Voloshin, N.M. Shavaleev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1409 (2002)
 **$\{H_3O\}^+[Lu(L)_4]^-$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thenoyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, IR, ^1H, ^{13}C	[214]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, I. Timokhin, V. Vertlib, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 48 (2003)

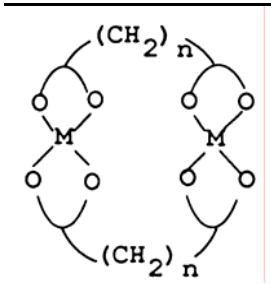
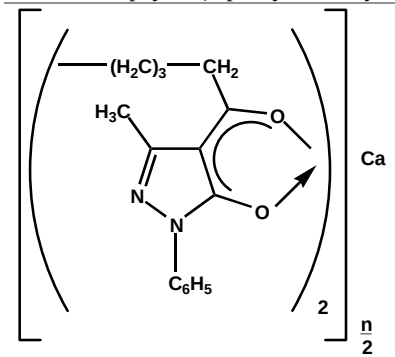
GROUP.- Actinides

Compound	CN	Donor atoms	Técnicas de Estudio	Reference
 **[ThL$_4$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylacetyl-5-pyrazolone*	8	8O	UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[165]B.A. Uzoukwu, P.U. Adiukwu, *Spectrochim. Acta, Part A*, **51**, 2589 (1995)
 **[ThL$^{n}_4$]** *R = Pr^{i}, HL^{1} = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^{i}, HL^{2} = 1-phenyl-3-methyl-4-isovaleroyl-5-pyrazolone*	8	8O	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[85]E.C. Okafor, P.U. Adiukwu, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(1)**, 97 (1993)

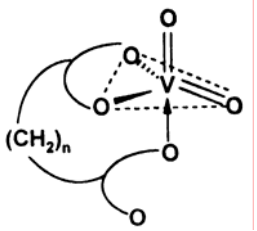
 **[ThL$_4$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	8	8O	IR	[182]Q. Liu, W. Wang, G.R. Choppin, *Youkuangye*, **3(2)**, 23 (1984)
[UO$_2$L$_2$] *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone*	6?	¿?	IR	[182]Q. Liu, W. Wang, G.R. Choppin, *Youkuangye*, **3(2)**, 23 (1984)
[UO$_2$L$^n_4$]·H$_2$O *R = Pr^i, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-isobutyryl-5-pyrazolone* *R = Bu^i, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-isovaleroyl-5-pyrazolone*	6?	¿?	AE, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C	[85]E.C. Okafor, P.U. Adiukwu, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(1)**, 97 (1993)

1.2.2.1.2.- BIS-PYRAZOLONES

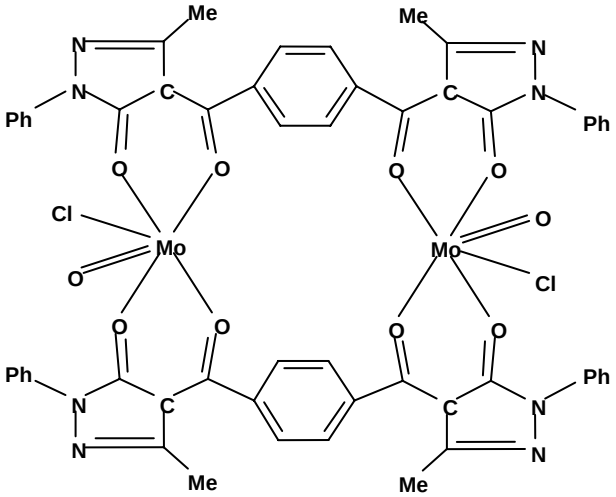
GROUP 2.- Ca

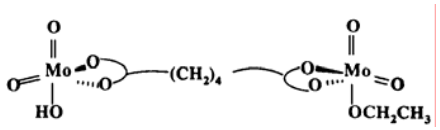
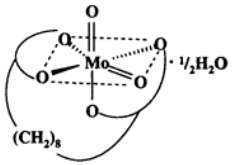
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **Ca(L)]·2H$_2$O** *H_2L= 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **[Ca(L)]** *H_2L= 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	¿?	¿?	UV, IR, AE, χ_m	[237]E.C. Okafor, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 825 (1991)

GROUP 5.- V

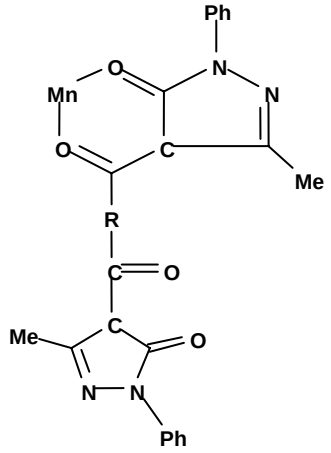
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO_2(HL^1)]\cdot H_2O$** **$[VO_2(HL^2)]$** *H_2L^1 = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *H_2L^2 = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	5	5O	AE, UV, IR, ^{1}H	[238]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **30(3)**, 433 (2000)

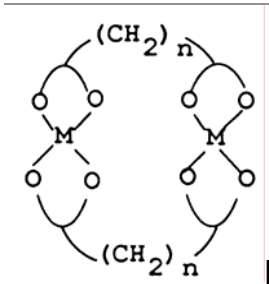
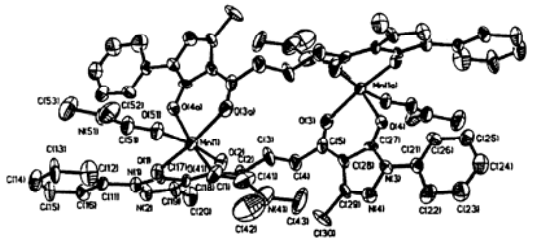
GROUP 6.- Mo, W

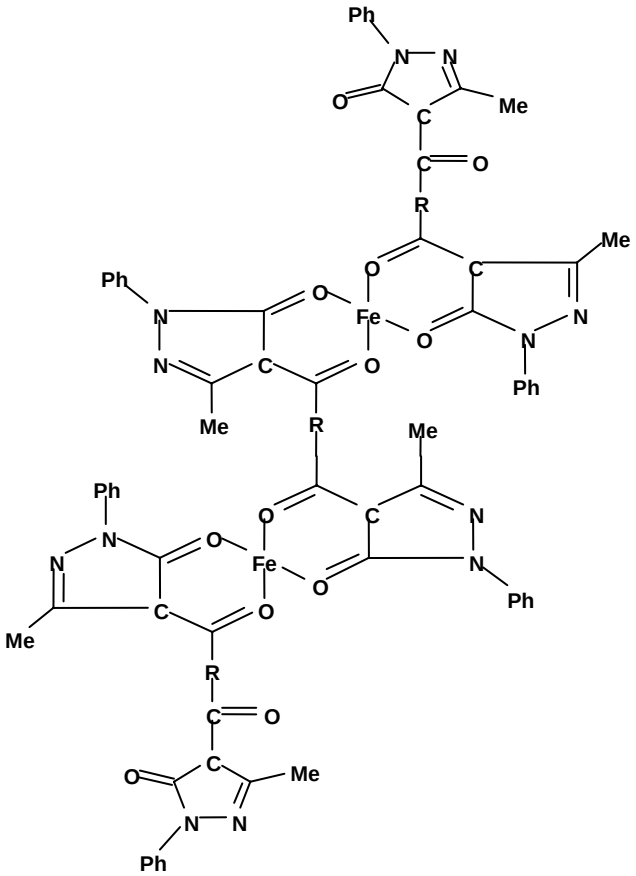
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Bibliografía
 **$[MoOCl(L)]_2$** *H_2L = 4,4´-(1,4-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	5O, Cl	ESR	[106]A.V. Terebenina, N. Iordanov, M.K. Pupkova, I.N. Marov, V.K. Belyaeva, T.G. Akimova, S.B. Savvin, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **31(8)**, 1992 (1986)

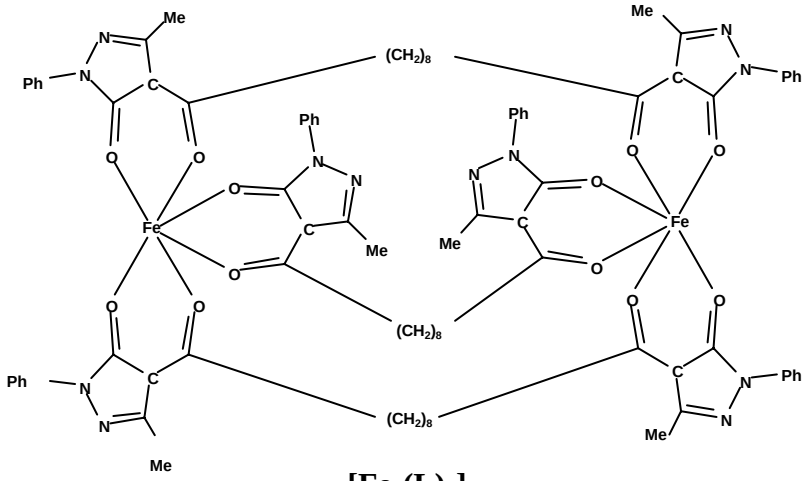
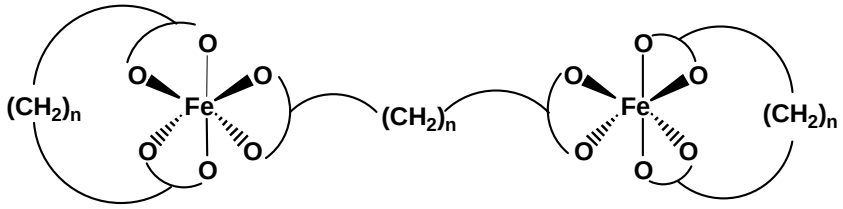
 **$[(MoO_2)_2(L)(OH)(OEt)]$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	AE, UV, IR, ^{1}H	[238]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **30(3)**, 433 (2000) [239]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, *Indian J. Chem., Sec. A*, **42A**, 2727 (2003)
 **$[MoO_2(L)]\cdot 1/2H_2O$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	AE, UV, IR, ^{1}H	[238]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **30(3)**, 433 (2000) [239]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, *Indian J. Chem., Sec. A*, **42A**, 2727 (2003)

GROUP 7.- Mn

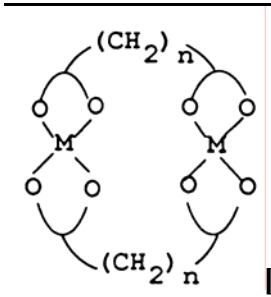
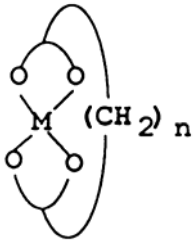
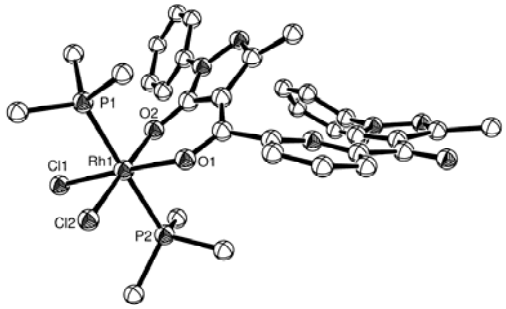
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Bibliografía
 **$[MnL^n]$** *R = nil, H_2L^1 = bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-ethanedione* *R = $(CH_2)_2$, H_2L^2 = 1,4-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,4-butanedione* *R = $(CH_2)_4$, H_2L^3 = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,6-hexanedione* *R = p-Ph, H_2L^4 = 4,4´-(1,4-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = m-Ph, H_2L^5 = 4,4´-(1,3-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	2?	2O?	IR	[240]A. Terebenina, B. Iordanov, K. Dimitrova, N. Iordanov, I. Buchvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(3)**, 430 (1987)

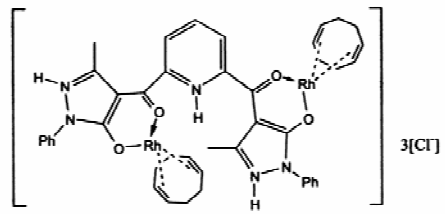
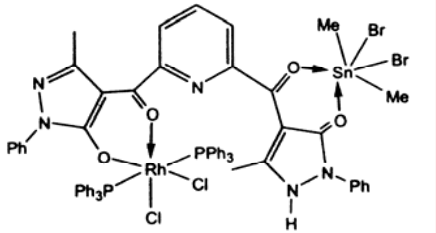
 **$[Mn_2L_2]\cdot 3H_2O$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **$[Mn_2L_2(DMF)_4]\cdot DMF\cdot H_2O$** *$H_2L$ = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazol-4-yl)-1,5-pentanedione*	6	6O	IR, AE, Λ_m, UV, TGA, DRX	[241]L. Yang, W. Jin, J. Lin, *Polyhedron*, **19**, 93 (2000)
$[Mn_2L_2(EtOH)_4](H_2O)_6$ *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazol-4-yl)-1,5-pentanedione*	6?	6O	IR, AE, Λ_m, UV, TGA	[241]L. Yang, W. Jin, J. Lin, *Polyhedron*, **19**, 93 (2000)

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Fe_2L_3]$** *R = nil, H_2L^1 = bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-ethanedione* *R = $(CH_2)_2$, H_2L^2 = 1,4-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,4-butanedione* *R = $(CH_2)_4$, H_2L^3 = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,6-hexanedione* *R = p-Ph, H_2L^4 = 4,4´-(1,4-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = m-Ph, H_2L^5 = 4,4´-(1,3-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4 or higher	4O + ?	IR	[240]A. Terebenina, B. Iordanov, K. Dimitrova, N. Iordanov, I. Buchvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(3)**, 430 (1987)

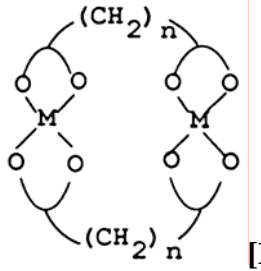
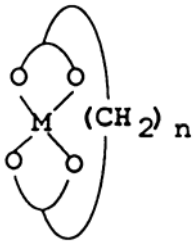
 **$[Fe_2(L)_3]$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	UV, IR, AE, ^{1}H, χ_m	[237]E.C. Okafor, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 825 (1991)
 **$[Fe_2(L)_3]\cdot 5H_2O$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6 O	AE, UV, IR, ^{1}H	[242]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 335 (2000)

GROUP 9.- Co, Rh

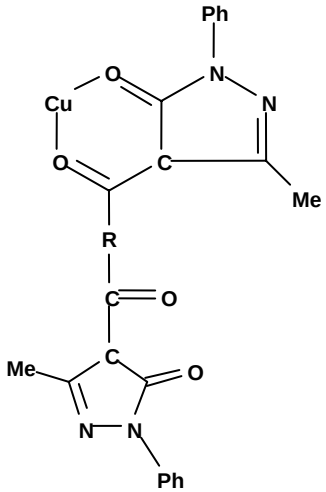
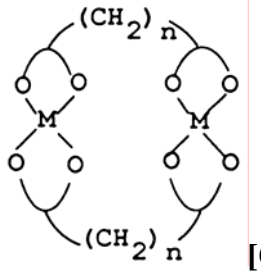
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Bibliografía
 **$[Co(L)]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **$[Co(L)]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
$Co(H_2L)(NO_3)(EtOH)$ **$CoL(H_2O)_{2.5}$** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	6?	6O	IR, AE, Λ_m, UV, TGA	[241]L. Yang, W. Jin, J. Lin, *Polyhedron*, **19**, 93 (2000)
 **$[RhCl_2(HL)(PPh_3)_2]$** *$[H_5L]Cl_3$ = 2,6-bis[4(1-N-phenyl-3-methyl-pyrazolium-5-one)carbonyl]pyridinium trichloride*	6	2O, 2P, 2Cl	DRX, IR, AE, ^1H, ^{31}P	[243]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *Inorg. Chem. Comm.*, **4**, 290 (2001)

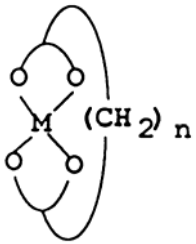
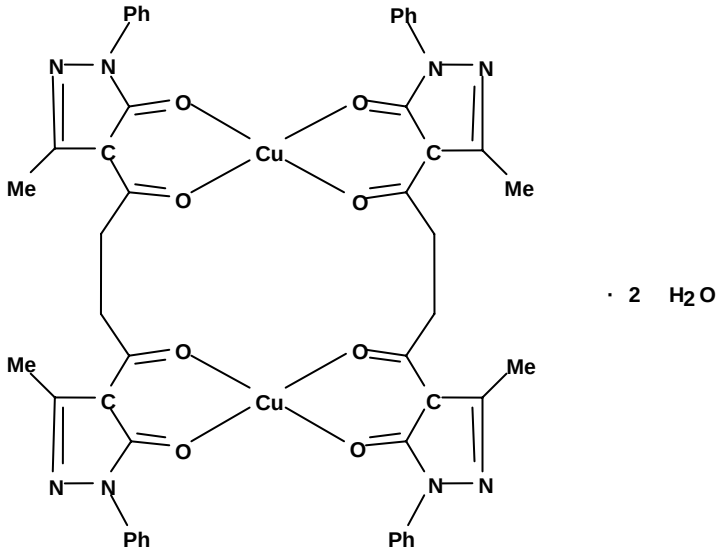
 **$[Rh_2(COD)_2(H_3L)]Cl_3$** *$[H_5L]Cl_3$ = 2,6-bis[4(1-N-phenyl-3-methyl-pyrazolium-5-one)carbonyl]pyridinium trichloride*	6	2O, 4C	IR, AE, ^{1}H, ^{13}C	^{243}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *Inorg. Chem. Comm.*, **4**, 290 (2001)
 **$[Rh(PPh_3)_2Cl_2(HL)SnMe_2Br_2]$** *$[H_5L]Cl_3$ = 2,6-bis[4(1-N-phenyl-3-methyl-pyrazolium-5-one)carbonyl]pyridinium trichloride*	6(Rh) 6(Sn)	2O, 2Cl, 2P 2O, 2C, 2Br	IR, AE, ^{1}H	^{243}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *Inorg. Chem. Comm.*, **4**, 290 (2001)

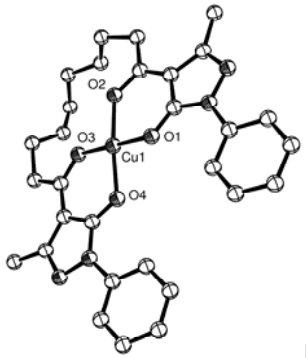
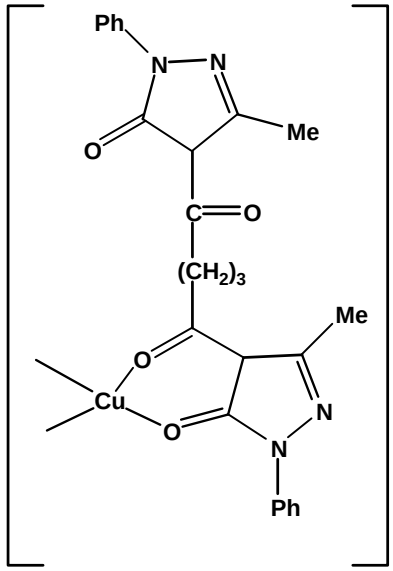
GROUP 10.- Ni, Pd, Pt

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni(L)]_2 \cdot 2H_2O$** *H2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^1H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **$[Ni(L)] \cdot 2H_2O$** *H2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^1H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
$NiL(EtOH) \cdot 2H_2O$ *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	6?	6O	IR, AE, Λ_m, UV, TGA	[241]L. Yang, W. Jin, J. Lin, *Polyhedron*, **19**, 93 (2000)

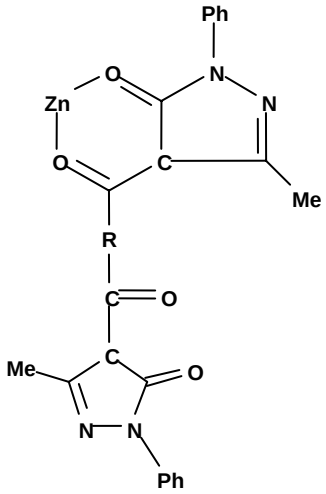
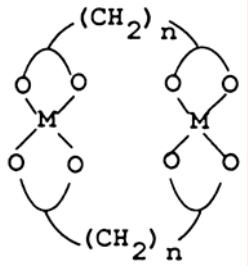
GROUP 11.- Cu, Ag, Au

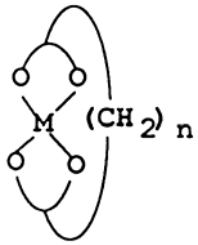
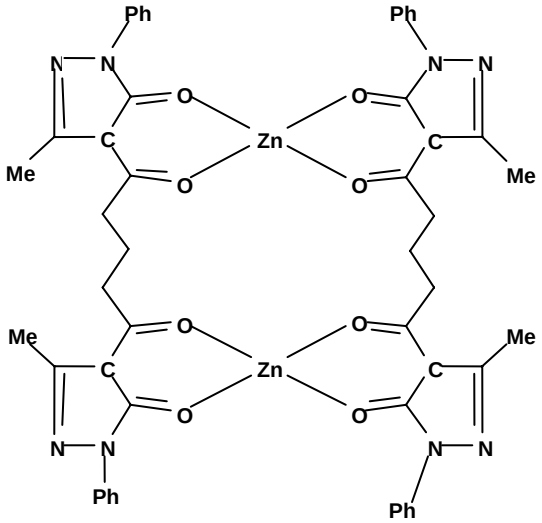
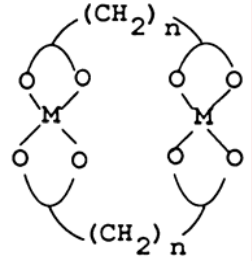
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CuL^n]** *R = nil, H_2L^1 = bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-ethanedione* *R = $(CH_2)_2$, H_2L^2 = 1,4-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,4-butanedione* *R = $(CH_2)_4$, H_2L^3 = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,6-hexanedione* *R = p-Ph, H_2L^4 = 4,4´-(1,4-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = m-Ph, H_2L^5 = 4,4´-(1,3-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	2 or higher	2O + ?	IR	[240]A. Terebenina, B. Iordanov, K. Dimitrova, N. Iordanov, I. Buchvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(3)**, 430 (1987)
 **[Cu(L)]** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)

 **[Cu(L)]** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **$[Cu_2L_2]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 1,4-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,4-butanedione*	4	4O	TGA, TDA, VC	[244]C. Shan, D.Z. Jia, X. Xia, *Chinese Chemical Letters*, **8(5)**, 455 (1997)

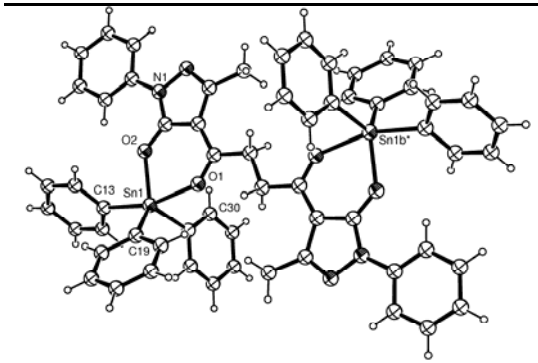
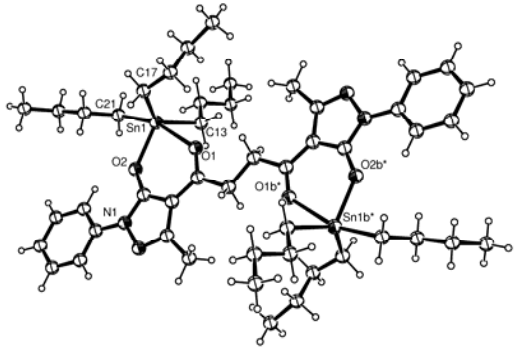
 **[Cu(L)]** *H_2L = 1,10-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,10-decanone*	4	4O	DRX, IR	[245]G.J. Gotees-Grandmont, A. Tayeb, D. Matt, J.P. Brunette, *Acta Cryst.*, **C51**, 53 (1995)
 **$_n$ ([CuL]·0,5H_2O)$_n$** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentadione*	4?	4O ?	AE, IR, R, FAB-MS, ESR	[246]L. Yang, J. Lin, J. Wu, *Gongneng Cailiao*, **29**, 1182 (1998)

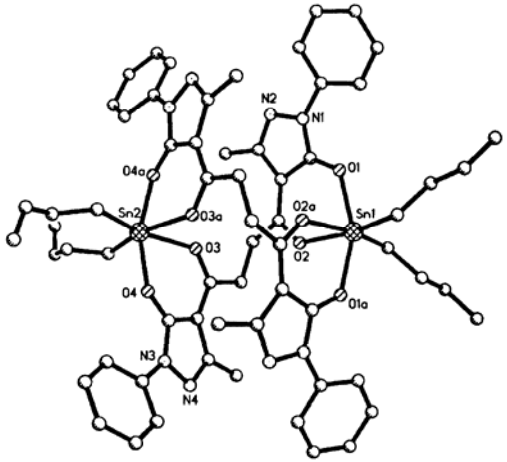
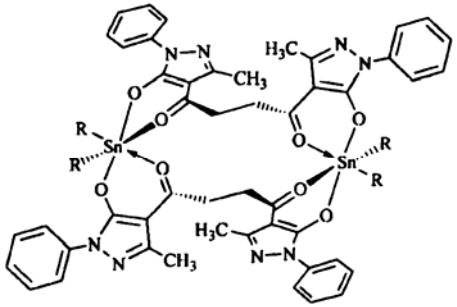
GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

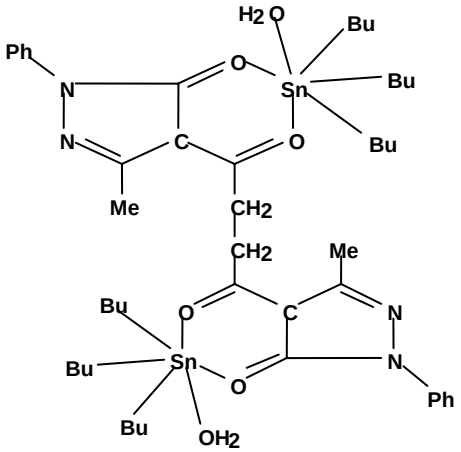
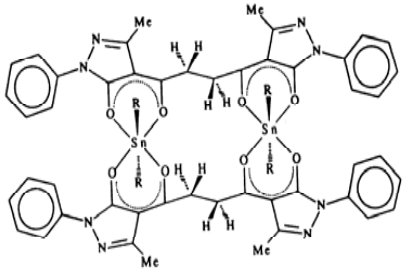
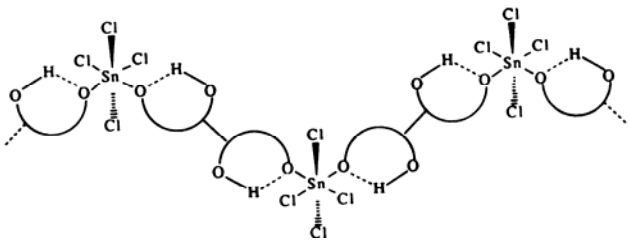
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL^n]** *R = nil, H_2L^1 = bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-ethanedione* *R = $(CH_2)_2$, H_2L^2 = 1,4-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,4-butanedione* *R = $(CH_2)_4$, H_2L^3 = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)-1,6-hexanedione* *R = p-Ph, H_2L^4 = 4,4´-(1,4-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = m-Ph, H_2L^5 = 4,4´-(1,3-phenylenedicarbonyl)bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	2 or higher	2O + ?	IR	[240]A. Terebenina, B. Iordanov, K. Dimitrova, N. Iordanov, I. Buchvarova, G. Borisov, *Izvestiya po Khimiya*, **20(3)**, 430 (1987)
 **[Zn(L)]·3/2H_2O** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)

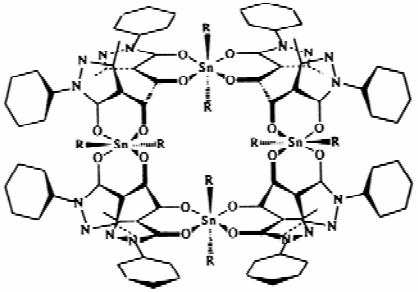
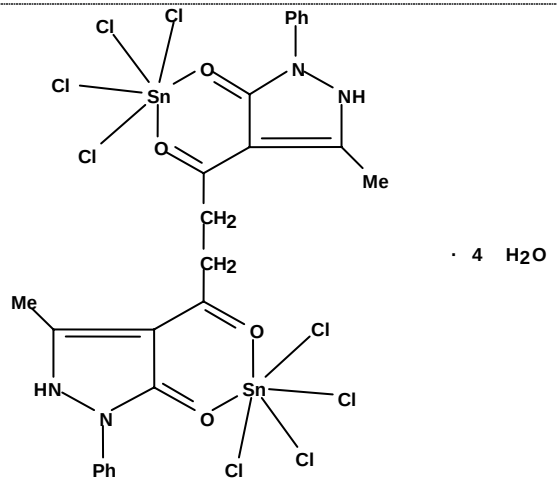
 **$[Zn(L)]\cdot 3/2H_2O$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^1H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **$\cdot 3\ H_2O$** **$[Zn_2L_2]\cdot 3H_2O$** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	4?	4O?	AE, IR, R, FAB-MS, ESR	[246]L. Yang, J. Lin, J. Wu, *Gongneng Cailiao*, **29**, 1182 (1998)
 **$[Cd(L)]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^1H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)

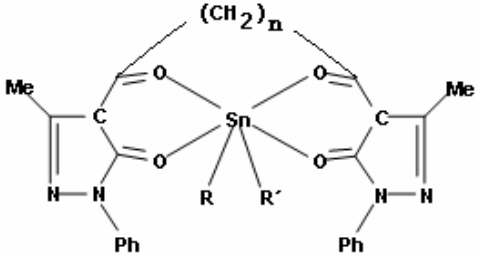
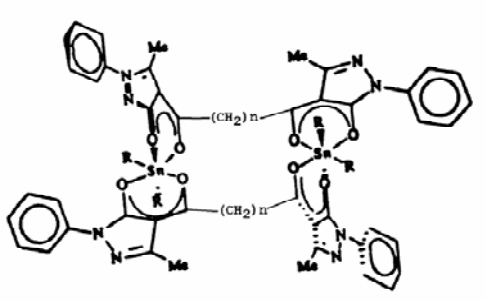
GROUP 14.- Sn, Pb

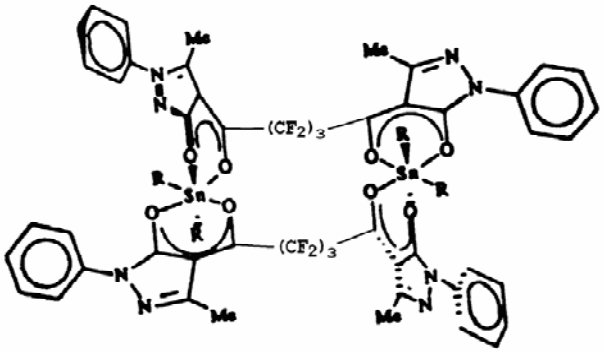
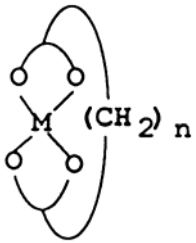
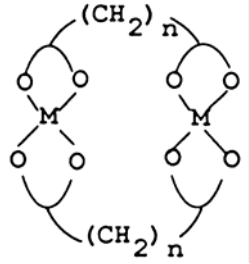
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[(SnPh_3)_2(L)]$** *H_2L = 1,4-bis(5-hydroxy-1-phenyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)butane-1,4-dione*	5	2O, 3C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{247}C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 188 (2002)
 **$[(Sn(Bu^n_3))_2(L)]$** *H_2L = 1,4-bis(5-hydroxy-1-phenyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)butane-1,4-dione*	5	2O, 3C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{247}C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 188 (2002)

 **$[(SnBu^n_2)_2(L)]_2$** *H_2L = 1,4-bis(5-hydroxy-1-phenyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)butane-1,4-dione*		6	4O, 2C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{247}C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 188 (2002)
 *R = isobutyl (Bu^i), n-octyl (Ot), n-dodecyl (Do)* *H_2L = 1,4-bis(5-hydroxy-1-phenyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)butane-1,4-dione*	**$[SnBu^i_2(L)]_2$** **$[SnOt_2(L)]_2$** **$[SnDo_2(L)]_2$** **$[SnMe_2(L)]_2$**	6	4O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	^{247}C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 188 (2002)

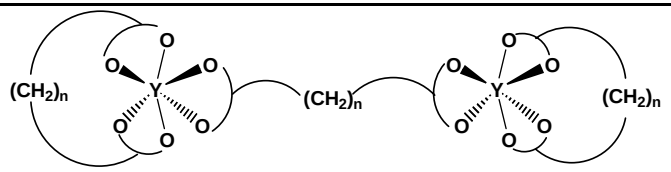
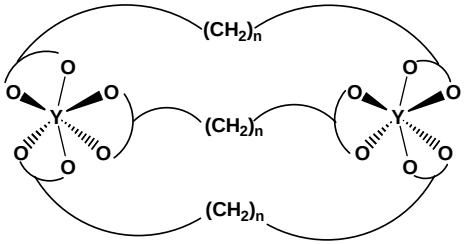
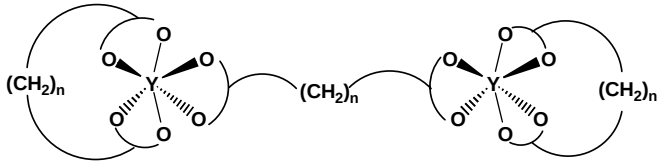
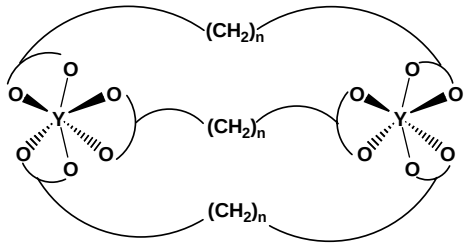
 **$[(SnBu^n_3)_2(L)(H_2O)_2]$** *$H_2L$ = 1,4-bis(5-hydroxy-1-phenyl-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl)butane-1,4-dione*	6	3O, 3C	IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	[247]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 188 (2002)
 **$[SnMe_2(L)]$** **$[Sn(C_2H_5)_2(L)]$** **$[SnBu_2(L)]$** **$[Sn(^tBu)_2(L)]$** **$[SnCy_2(L)]$** **$[SnPh_2(L)]$** **$[Sn(CH_2C_6H_5)_2(L)]$** **$[Sn(C_2H_3)_2(L)]$** **$[SnMe(L)Cl]$** **$[SnBu(L)Cl]$** **$[SnPh(L)Cl]$** **$[Sn(L)Cl_2]$** *R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9, t-C_4H_9, C_6H_{11}, C_6H_5, $CH_2C_6H_5$, C_2H_3, Cl* *H_2L = 1,4-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,4-dioxobutane*	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, C, Cl 4O, 2Cl	IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE, Λ_m	[248]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)
 **$[SnCl_4(H_2L)(H_2O)]$** *H_2L = 1,2-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,2-dioxoethane*	6	2O, 4Cl	IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE, Λ_m	[248]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)

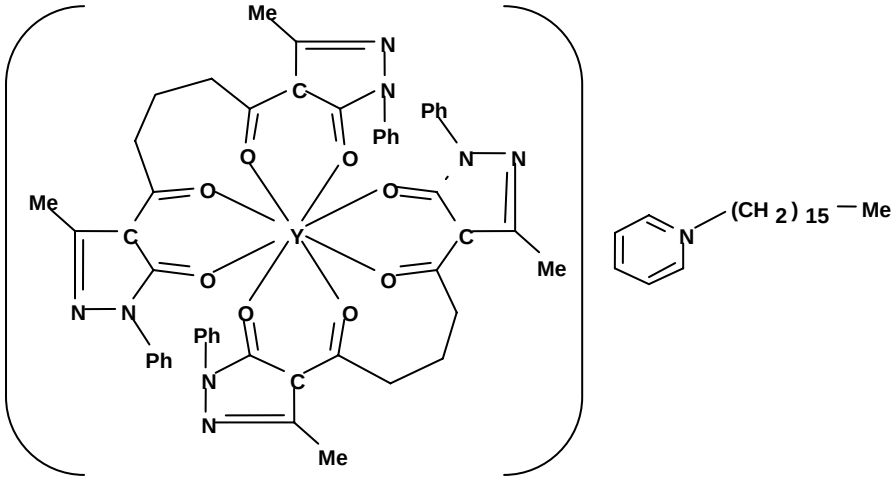
 **[$SnMe_2$(L)]** **[$Sn(C_2H_5)_2$(L)]** **[$SnBu_2$(L)]** *R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9* *H_2L = 1,2-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,2-dioxoethane*	6	4O, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE, Λ_m	^{248}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)
 **[$(SnCl_4)_2(H_2L)]\cdot 4H_2O$** *$H_2$L = 1,4-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,4-dioxobutane*	6	2O, 4Cl	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE, Λ_m	^{248}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)
[Sn(L)(CH_3)Cl] *H_2L = 1,2-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,2-dioxoethane*	6	4O, C, Cl	IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE, Λ_m	^{248}C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)

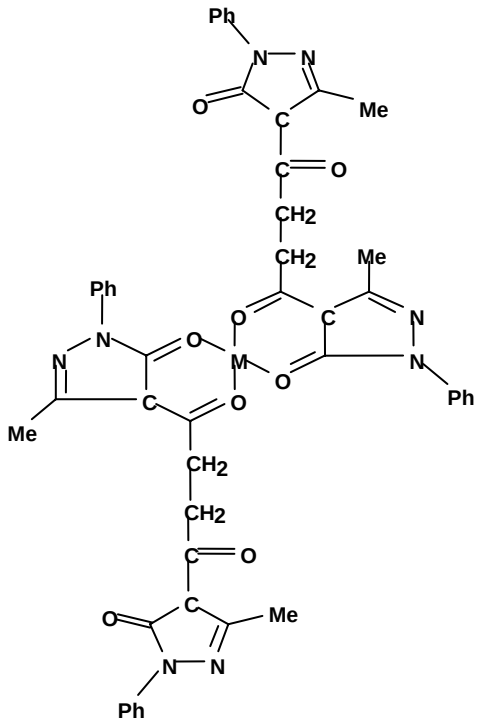
$[SnMe_2(L^n)(CH_3)_2]$ **$[Sn(C_2H_5)_2(L)]$** **$[SnPh_2(L)]$** **$[Sn(CH_2C_6H_5)_2(L)]$** **$[Sn(C_2H_3)_2(L)]$** **$[SnMe(L^n)Cl]$** **$[Sn(L^n)Cl_2]$** *H_2L^1 = 1,5-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,5-dioxopentane* *H_2L^2 = 1,6-bis-[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,6-dioxohexane*	6	4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2C 4O, C, Cl 4O, 2Cl	IR, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn, AE, Λ_m	[248]C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, D. Leonesi, G.G. Lobbia, A. Lorenzotti, *J. Organomet. Chem.*, **454**, 59 (1993)
 **M = monomeric**  **D = dimeric** **$[SnMe_2(L^1)]_n$** **$[SnMeCl(L^1)]$ (M)** **$[Sn(Cl)_2(L^1)]$** **$[SnMe_2(L^2)]$ (M)** **$[SnMeCl(L^2)]$** **$[SnCl_2(L^2)]$** **$[SnPh_2(L^2)]$** **$[SnPhCl(L^2)]$** **$[Sn(Bu^n)_2(L^2)]$** **$[Sn(Bu^n)Cl(L^2)]$** **$[SnMe_2(L^3)]$** **$[SnMeCl(L^3)]$ (D)** **$[Sn(Cl)_2(L^3)]$ (D)** **$[SnMe_2(L^4)]$ (D)** **$[SnMeCl(L^4)]$ (D)** **$[SnCl_2(L^4)]$** **$[SnPh_2(L^4)]$** **$[SnPhCl(L^4)]$** **$[Sn(Bu^n)_2(L^4)]$** **$[Sn(Bu^n)Cl(L^4)]$** **$[SnMe_2(L^5)]$** **$[SnMeCl(L^5)]$ (M)** **$[SnCl_2(L^5)]$** **$[SnPh_2(L^5)]$** **$[SnPhCl(L^5)]$** **$[Sn(Bu^n)_2(L^5)]$** **$[Sn(Bu^n)Cl(L^5)]$** *H_2L^1 = 1,7-bis[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,7-dioxoheptane* *H_2L = 1,12-bis[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,12-dioxododecane* *H_2L^3 = 1,8-bis[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,8-dioxooctane* *H_2L^4 = 1,9-bis[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,9-dioxononane* *H_2L^5 = 1,10-bis[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,10-dioxodecane*	6	4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl 4O, 2C 4O, 2C 4O, 2Cl 4O, 2C 4O, C, Cl 4O, 2C 4O C, Cl 4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl 4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl 4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2C 4O C, Cl 4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2Cl 4O, 2C 4O, Cl, C 4O, 2C 4O C, Cl	AE, IR, UV, Λ_m, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn	[249]C. Pettinari, F. Marchetti, G.G. Lobbia, A. Cingolani, *Gazz. Chim. Italiana*, **124**, 285 (1994)

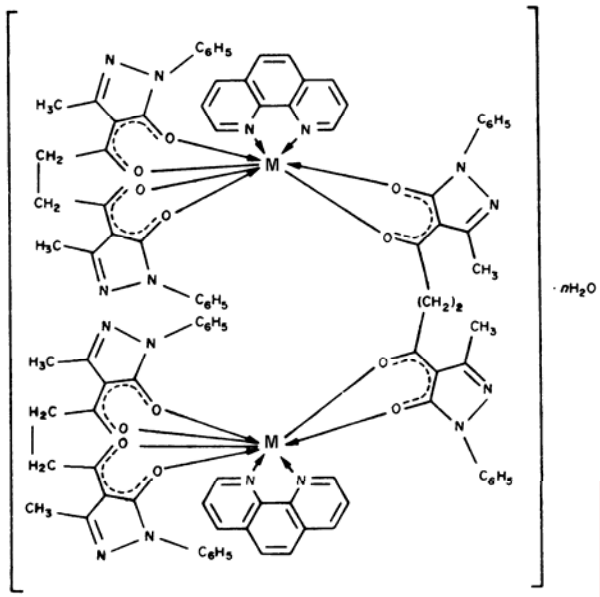
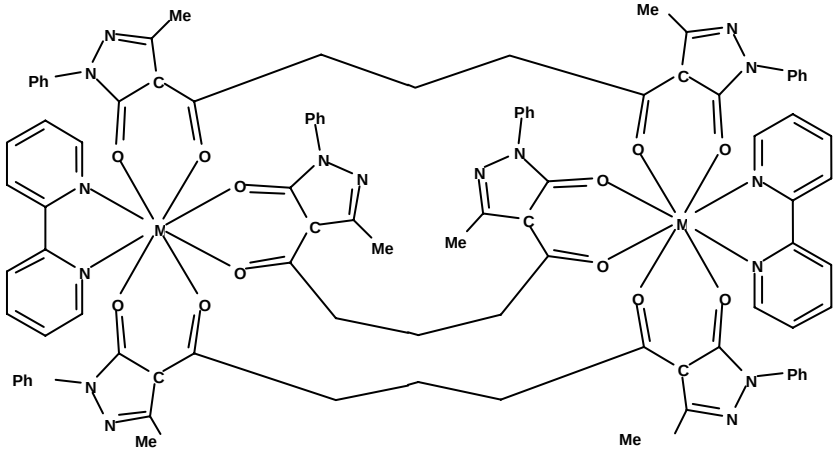
 **[Sn(CH$_3$)$_2$(L)]** *H_2L = 2,2´,3,3´,4,4´-hexafluoro-1,5-bis[4-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)]-1,5-dioxopentane*	6	4O, 2C	AE, IR, UV, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[249]C. Pettinari, F. Marchetti, G.G. Lobbia, A. Cingolani, *Gazz. Chim. Italiana*, **124**, 285 (1994)
 **[Pb(L)]** *H2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)
 **[Pb(L)]** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	4O	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, UV	[236]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(2)**, 207 (1998)

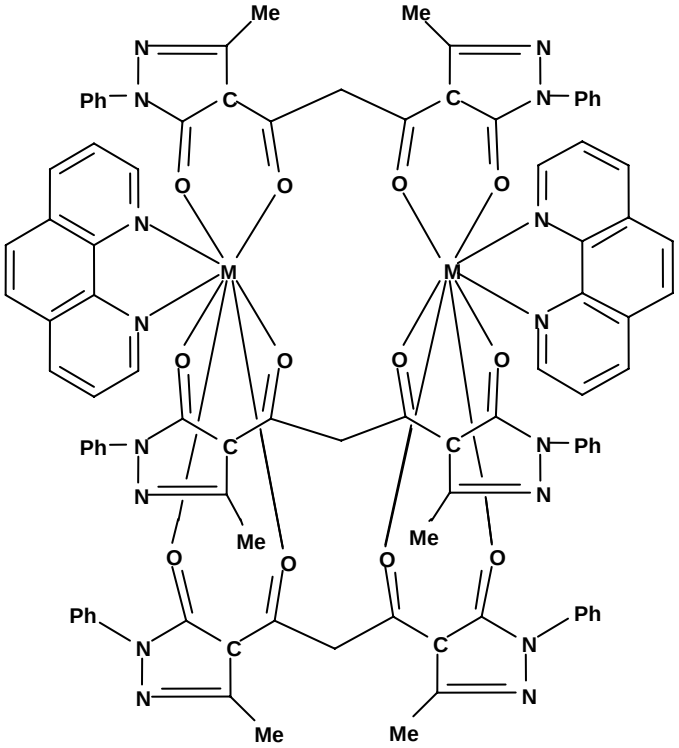
GROUP: Y, La and lantanides

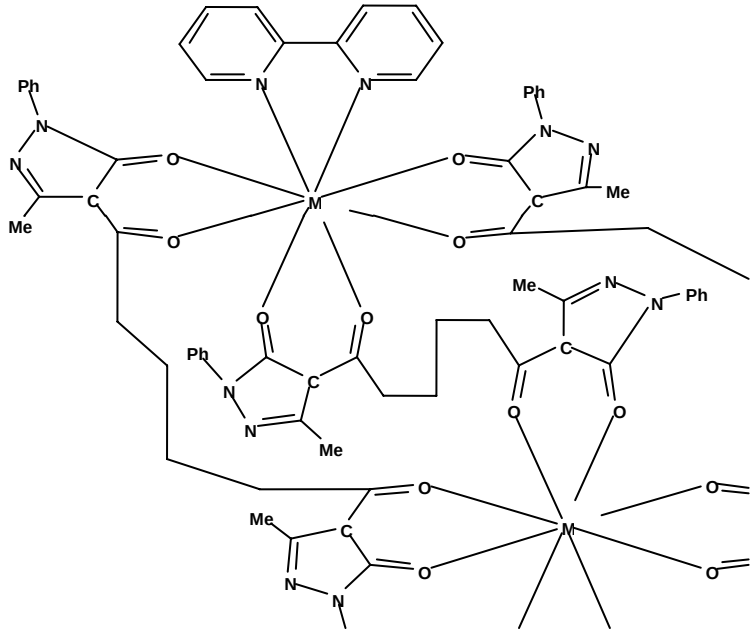
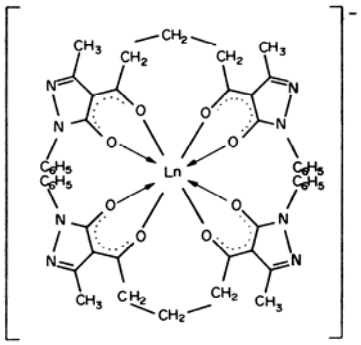
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
  **$[Y_2(L)_3]\cdot CH_3CH_2OH\cdot 4H_2O$** *$H_2L$ = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6 O	AE, UV, IR, ^{1}H	[242]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 335 (2000)
  **$[Y_2(L)_3]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6 O	AE, UV, IR, ^{1}H	[242]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 335 (2000)

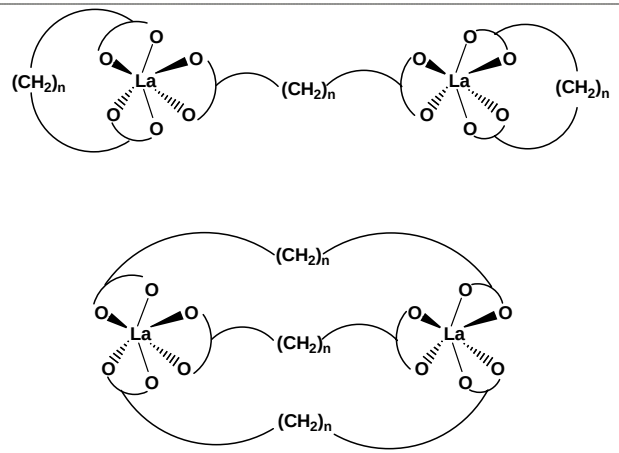
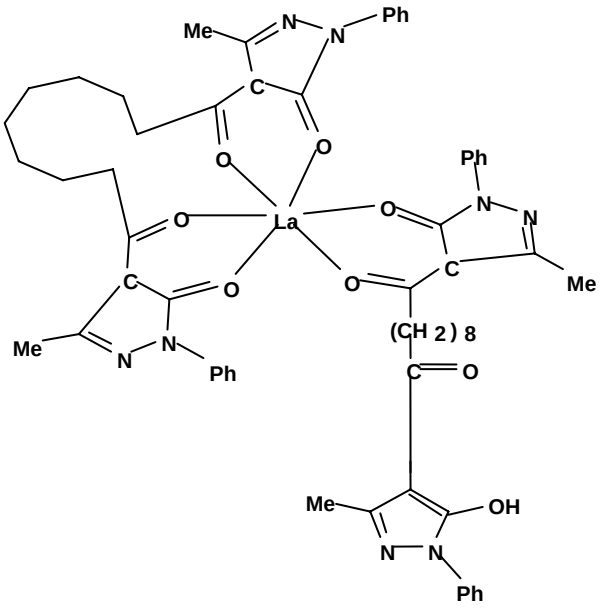
 **$[Y(L)_2]Cpy{\cdot}5H_2O$** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione* *Cpy = cetylpyridinium*	8	8O	AE, κ, IR, UV, TF, Λ_m,	[250]X. Li, H. Wanyan, W. Mu, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **12(5)**, 580 (1991)

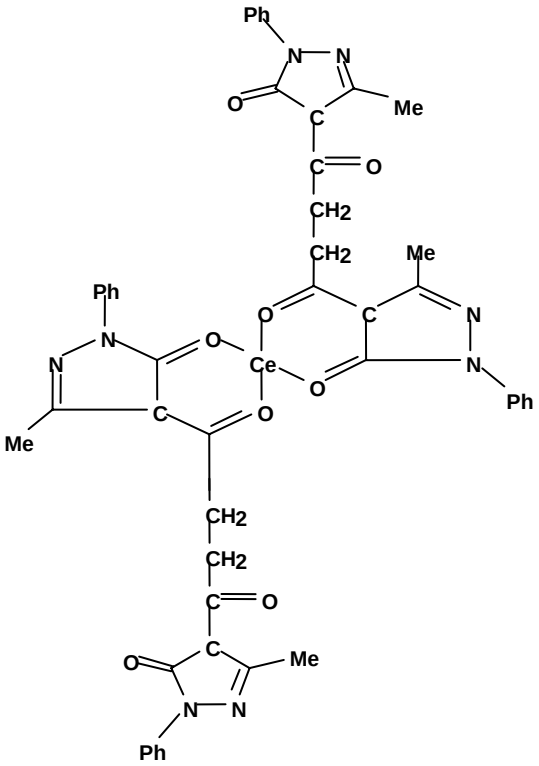
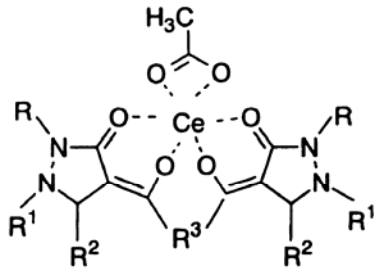
 **[M(L)(HL)]·nH$_2$O** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu,Gd** *H$_2$L = 1,4-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,4-butanedione*	4 or higher	4O	AE, IR, UV, ^{1}H, TF, TGA	[251]X. Li, H. Wanyan, W. Dong, R. Yang, W. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 169 (1991)

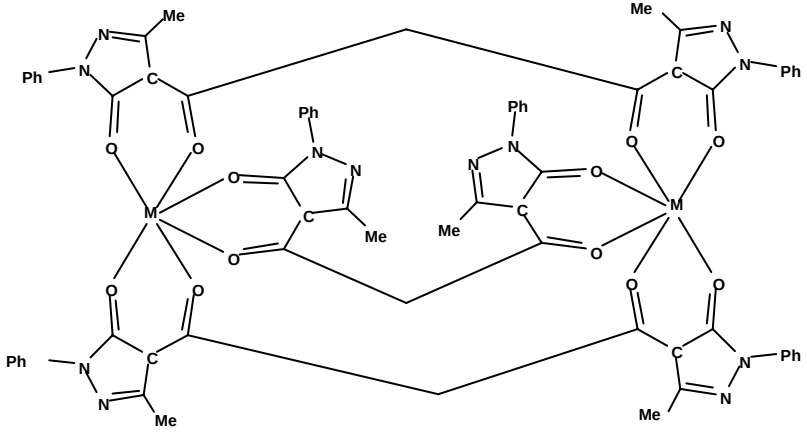
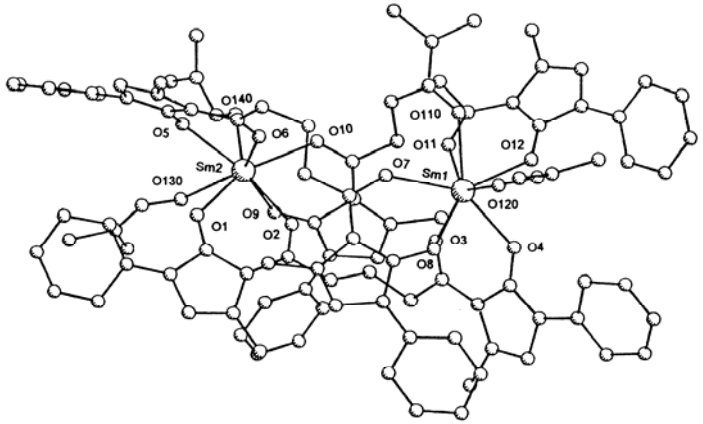
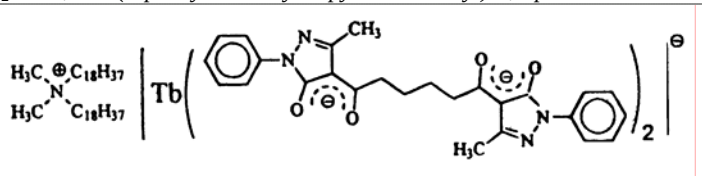
 **$[M_2(L)_3(phen)_2]\cdot 4H_2O$** **M = Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu** *H_2L = 1,4-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,4-butanedione* *Phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, IR, UV, ^{1}H, TF, TGA, Λ_m	[252]X. Li, H. Wanyan, W. Dong, R. Yang, *Polyhedron*, **9(18)**, 2285 (1990)
 **$[M_2(L)_3(bipy)_2]\cdot nH_2O$** **M = Y, La and lanthanides except Ce, Pm and Lu** *H_2L = 1,5-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, TGA	[253]X. Li, L. Yan, H. Wanyan, X. Li, R.Yang, *Polyhedron*, **13(24)**, 3317 (1994)

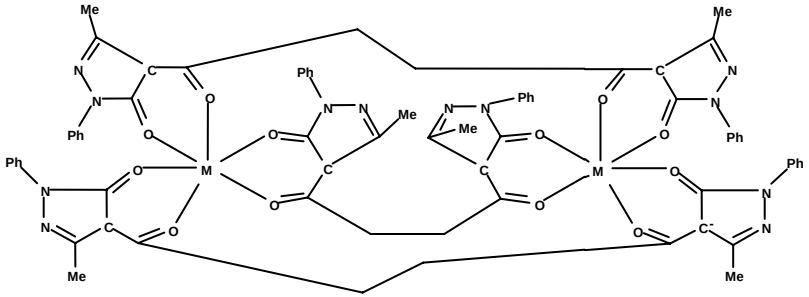
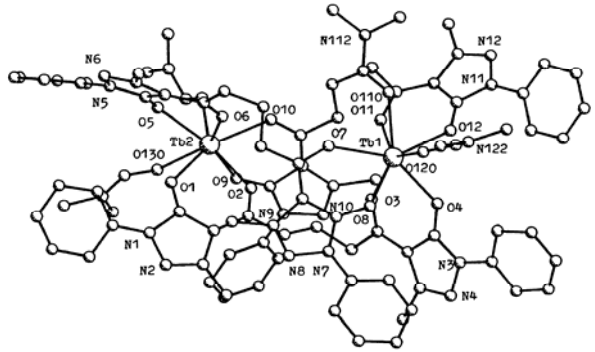
 **$[M_2L_3(Phen)_2]\cdot nH_2O$** **M = Y, La,lanthanides except Ce, Pm and Lu** *H_2L = 1,3-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,3-propanedione* *Phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, UV, TGA, TDA	[254]X. Li, L. Yan, H. Wanyan, R. Yang, *Polyhedron*, **12(16)**, 2021 (1993)

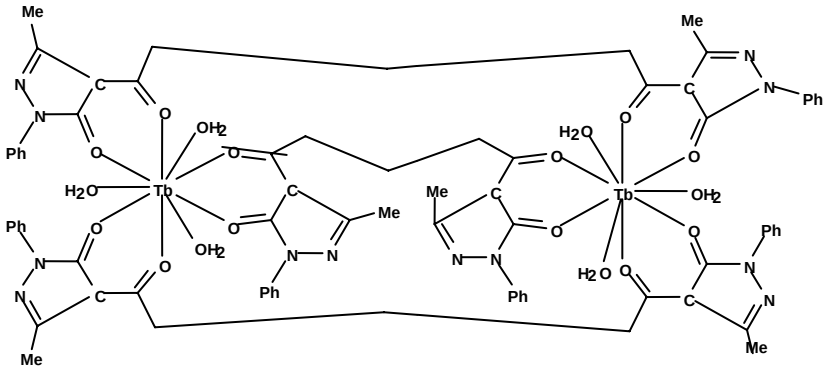
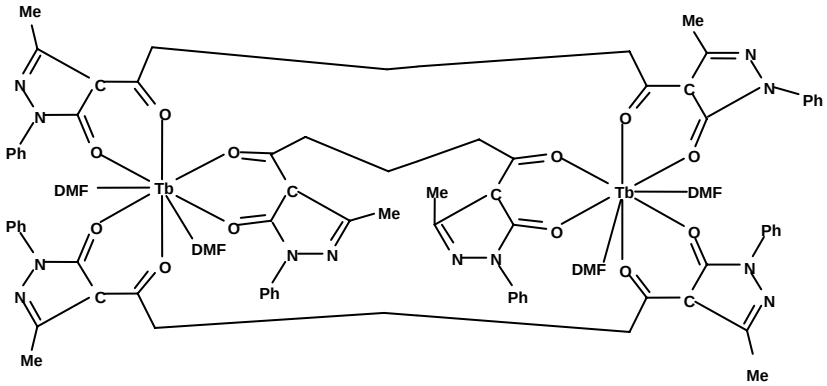
 **$[M_2L_3(Bipy)_2]\cdot nH_2O$** **M = Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu** *H_2L = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,6-hexanedione* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	8	6O, 2N	IR, UV, TF, TDA, TGA	[255]L. Yang, R. Yang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **10(3)**, 225 (1989)
CTA+  **$[M(L)_2]$CTA** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm-Yb** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione* *CTA^+ = cetyltrimethylammonium*	8	8O	IR, ^{1}H, UV, TGA, TF, AE, Λ_m	[256]X. Li, R. Yang, *Polyhedron*, **11(12)**, 1545 (1992)

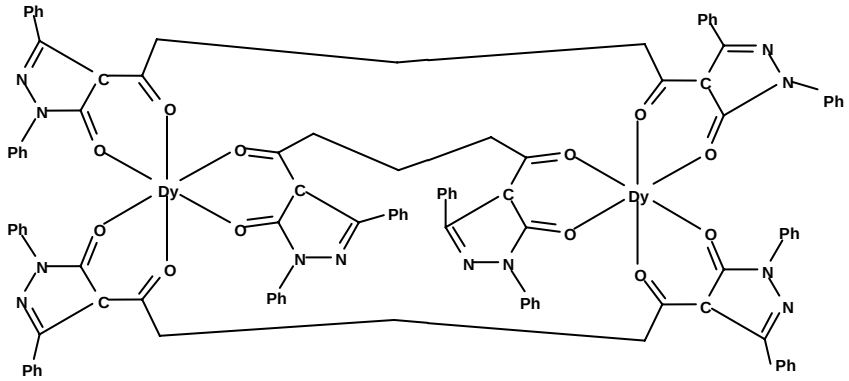
 **$[La_2(L)_3]\cdot H_2O$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	AE, UV, IR, ^1H	[242]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 335 (2000)
 **$[La(L)(HL)]\cdot H_2O$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	AE, UV, IR, ^1H	[242]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(2)**, 335 (2000)

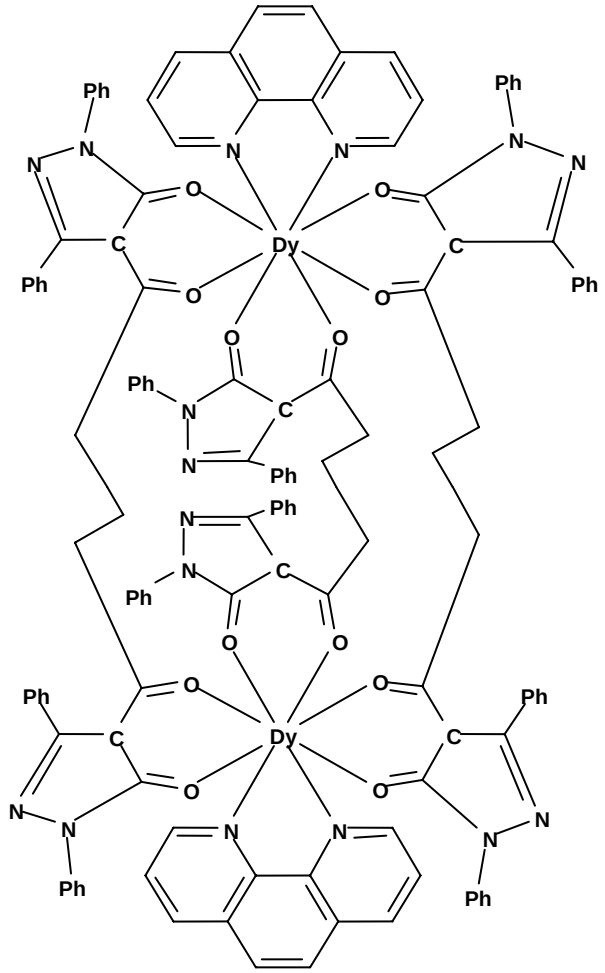
 **$[CeL_2]\cdot 4H_2O$** *H_2L = 1,4-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,4-butanedione*	4 or higher	4O + ?	AE, IR, UV, ^{1}H, TF, TGA	[251]X. Li, H. Wanyan, W. Dong, R. Yang, W. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 169 (1991)
 **$[Ce(OAc)(L^n)]$** *R=R2= Me; R1= H; R3= Ph, HL^1 = 4,4´-(1,2-phenylenedicarbonyl)bis[1,3-dimethyl-5-pyrazolone]* *R=R1= H; R2= Me; R3= C_2H_4, HL^2 = 1,4-bis(3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-1,4-butanedione)* *R=R1= H; R2= Me; R3= Ph, HL^3 4,4´-(1,2-phenylenedicarbonyl)bis[3-methyl-5-pyrazolone]* *R=R2= Me; R1= H; R3= C_2H_4, HL^4 = 1,4-bis(1,3-dimethyl-5-oxo-1-H-pyrazol-4-yl)-1,4-butanedione)* *R= Ph, R1=R2= Me; R3= C_2H_4, HL^5 = 1,4-bis(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-1,4-butanedione* *R= Ph, R1=R2= Me; R3= Ph, HL^6 = 4,4´-(1,2-phenylenedicarbonyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	6O	AE	[257]T. Yoshikumi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **187**, 143 (2002) [258]T. Yoshikumi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **148**, 285 (1999)

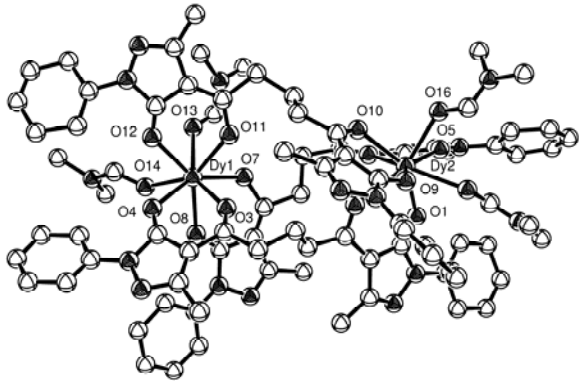
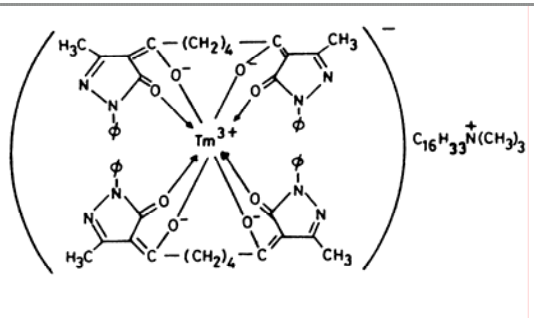
 **$[M_2L_3]\cdot 10H_2O$** **(M= Sm, Eu, Tb, Dy)** *H_2L = 1,3-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,3-propanedione*	6	6O	TGA	[259]Y. Xing, X. Li, L. Yan, R. Yang, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **10(4)**, 381 (1992)
 **$[Sm_2L_3(DMF)_4]\cdot DMF$** *$H_2L$ = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	8	8O	DRX	[260]L. Yang, R. Yang, *Polyhedron*, **14(4)**, 507 (1995)
 **$[Tb(L)_2]\cdot Me_2N(C_{18}H_{37})_2$** *$H_2L$ = 1,6-bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,6-hexanedione*	4 or higher	4O + ?	IR, UV, TGA, TF, AE	[219]Y. Zhao, D. Zhou, G. Yao, C-H. Huang, *Langmuir*, **13**, 4060 (1997)

 **$[M_2L_3]\cdot 5H_2O$** **(M= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)** *H_2L = 1,4-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,4-butanedione*	6 or higher	6O	AE, IR, UV, ^{1}H, TF, TGA	[251]X. Li, H. Wanyan, W. Dong, R. Yang, W. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **7(2)**, 169 (1991)
 **$[Tb_2L_3(DMF)_2]\cdot 3DMF$** *$H_2L$ = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	8	8O	DRX, AE	[261]L. Yang, R. Yang, *J. Coord. Chem.*, **33**, 303 (1994)

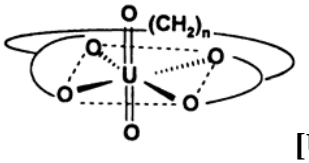
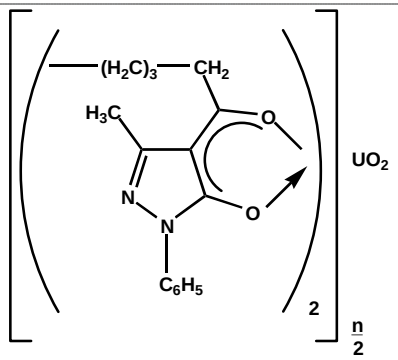
 **$[Tb_2L_3(H_2O)_6]$** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	8	8O	AE	[261]L. Yang, R. Yang, *J. Coord. Chem.*, **33**, 303 (1994)
 **$[Tb_2L_3(DMF)_4]\cdot 2DMF$** *$H_2L$ = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	8	8O	AE	[261]L. Yang, R. Yang, *J. Coord. Chem.*, **33**, 303 (1994)

 **$[Dy_2(L)_3]\cdot 6H_2O$** *H_2L = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	6 or higher	6O	AE, IR, TGA	[262]W-X. Xue, J-Y. Li, *Jingxi Huagong*, **19(1)**, 22 (2002)

 **$[Dy_2(L)_3(phen)_2]\cdot 2H_2O$** *$H_2L$ = 1,5-bis(1,3-diphenyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione* *Phen = 1,10-phenanthroline*	8	6O, 2N	AE, IR, TGA	[262]W-X. Xue, J-Y. Li, *Jingxi Huagong*, **19(1)**, 22 (2002)

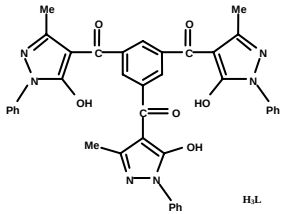
 **$[Dy_2L_3(DMF)_4]\cdot DMF$** *$H_2L$ = 1,5-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,5-pentanedione*	8	8O	DRX	[263]L. Yang, R. Yang, *J. Mol. Struct.*, **380**, 75 (1996)
$A[Dy(L)_2]$ *H_2L = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,6-hexanedione* *A_{16} = 4-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-1-dodecyl-pyridinium*	6 or higher	6O + ?	AE, ^{1}H, XPS, UV, Λ_m	[193]C. Huang, K. Wang, G. Xu, X. Zhao, X. Xie, Y. Xu, Y. Liu, L. Xu, T. Li, *J. Phys. Chem.*, **99**, 14397 (1995)
 **$[Tm(L)_2](CTMAB)$** *H_2L = 1,6-bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)-1,6-hexanedione* *CTMAB = cetyltrimethylammonium*	8	8O	IR, ^{1}H, TF, FAB-MS	[264]Y.Yang, N. Jie, G. Zhang, Ch. Tong, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 313 (1996)

GROUP.- Actinides

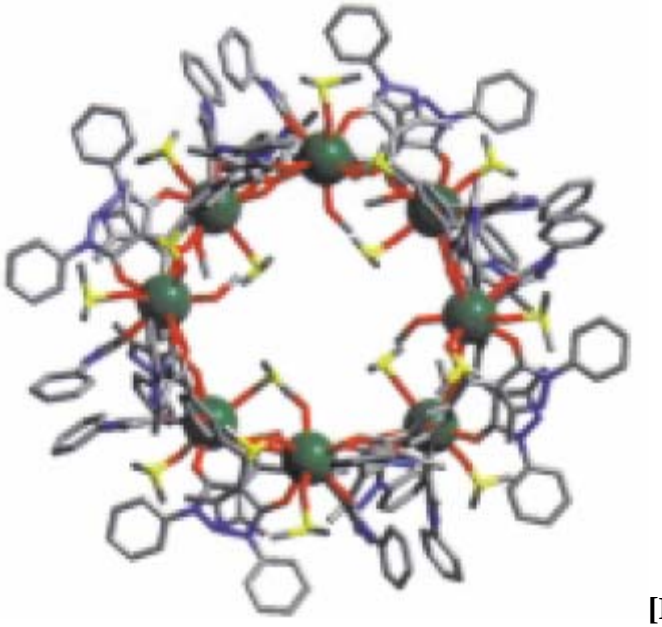
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[UO_2(L)]\cdot H_2O$** *H_2L = 4-adipoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	AE, UV, IR, ^1H	[238]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, P.U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **30(3)**, 433 (2000) [239]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, *Indian J. Chem., Sec. A*, **42A**, 2727 (2003)
 **$[UO_2(L)]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 4-sebacoylbis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	UV, IR, AE, χ_m	[237]E.C. Okafor, B.A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(5)**, 825 (1991)

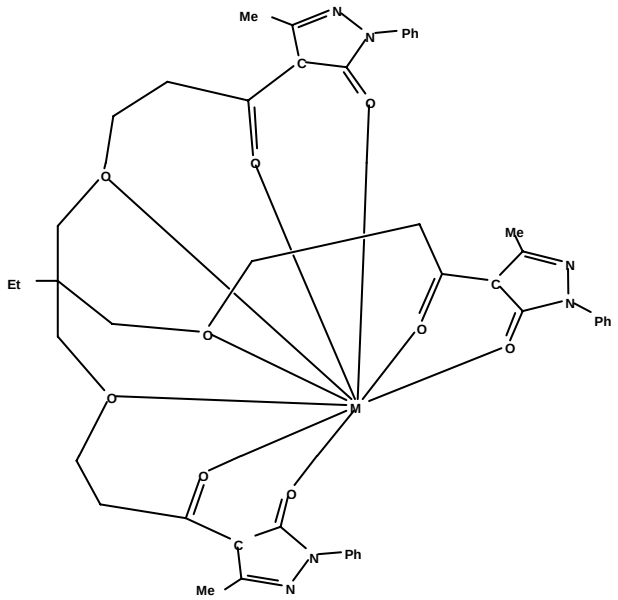
1.2.2.1.3.- TRIS-PYRAZOLONES

GROUP 13.- Ga

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ga_6L_6]$**  *H_3L = 4-(1,3,5-benzenetriyl)-tris(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	DRX, ^{1}H, ^{13}C, FAB-MS	[265]D.W. Johnson, J. Xu, R.W. Saalfrank, K.N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38(19)**, 2882 (1999)

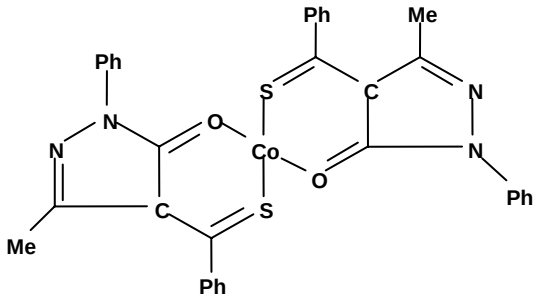
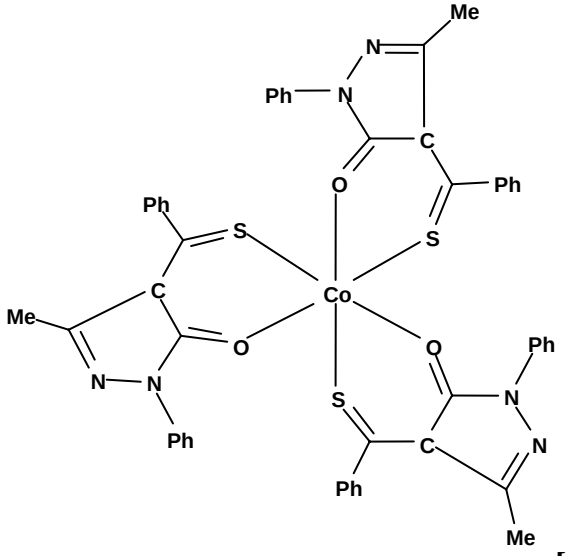
GROUP .- La and lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[La_8L^1{}_8]$** *H_3L = 4-(1,3,5-benzenetriyl)-tris(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	6O	DRX, ^{1}H, ^{13}C, AE, FAB-MS	[266] J. Xu, K.N. Raymond, Angew. Chem. Int., 39(15), 2745 (2000)

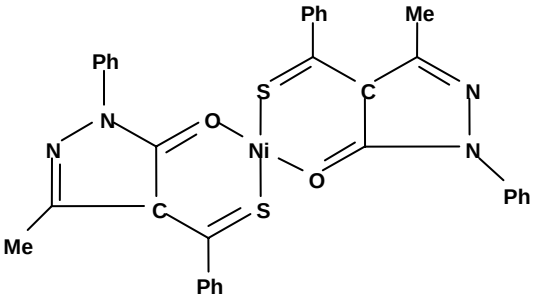
 **[ML]·0,5H$_2$O** **(M= La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb)** *H_3L = 4,4'-[[2-[[3-(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-pyrazol-4-yl)-3-oxopropoxy]methyl]-2-ethyl-1,3-propanediyl]bis[oxy(1-oxo-3,1-propanediyl)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	9	9O	AE, ^{1}H, FAB-MS, IR, Λ_m	[267]Y. Jiang, R. Yang, L. Yan, X. Hu, W. Yuan, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **20(5)**, 474 (2002)

1.2.2.2.- X=S

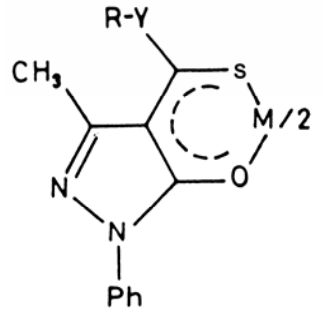
GROUP 9.- Co

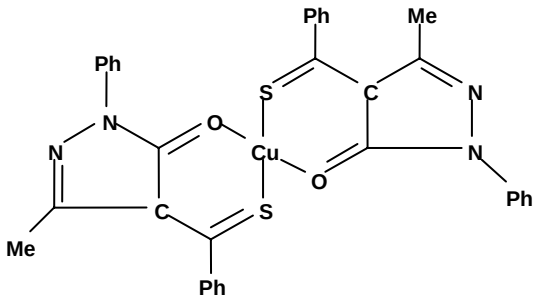
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CoL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thiobenzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, UV	[268]V.G. Wilke, W. Bechmann, E. Uhlemann, *Z. Anor. Allg. Chem.*, **428**, 277 (1977)
 **[CoL$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thiobenzoyl-5-pyrazolone*	6	3O, 3S	AE, UV	[268]V.G. Wilke, W. Bechmann, E. Uhlemann, *Z. Anor. Allg. Chem.*, **428**, 277 (1977)

GROUP 10.- Ni

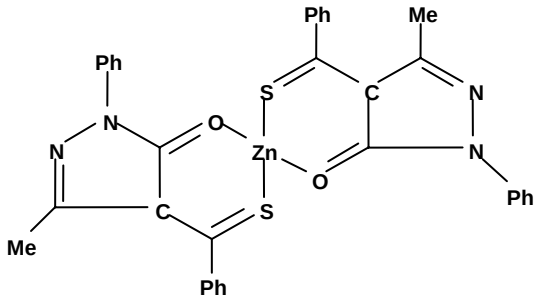
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thiobenzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, UV	[268]V.G. Wilke, W. Bechmann, E. Uhlemann, *Z. Anor. Allg. Chem.*, **428**, 277 (1977)

GROUP 11.- Cu

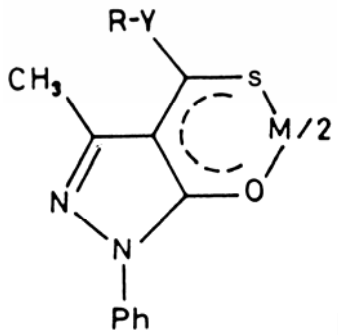
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cu(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-ethoxythiocarbonyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, IR, UV, ^{1}H	[125]R. López, R. Maurelia, G. León, A. Oliva, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1155 (1995)

 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thiobenzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, UV	[268]V.G. Wilke, W. Bechmann, E. Uhlemann, *Z. Anor. Allg. Chem.*, **428**, 277 (1977)

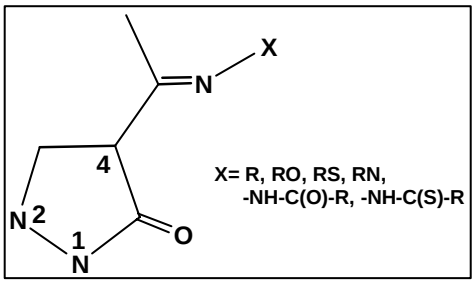
GROUP 12.- Zn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-thiobenzoyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, UV	[268]V.G. Wilke, W. Bechmann, E. Uhlemann, *Z. Anor. Allg. Chem.*, **428**, 277 (1977)

GROUP.- Actinides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[UO_2(L)_2]\cdot CH_3CN$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-ethoxythiocarbonyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2S	AE, IR, UV, ^1H	^{125}R. López, R. Maurelia, G. León, A. Oliva, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1155 (1995)

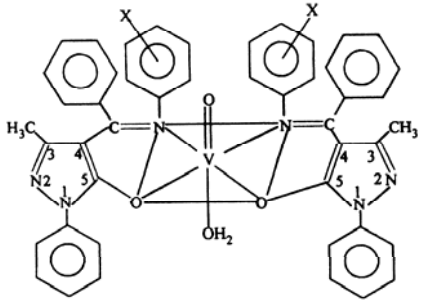
I.2.3.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (III):



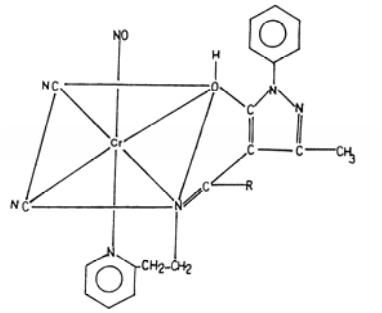
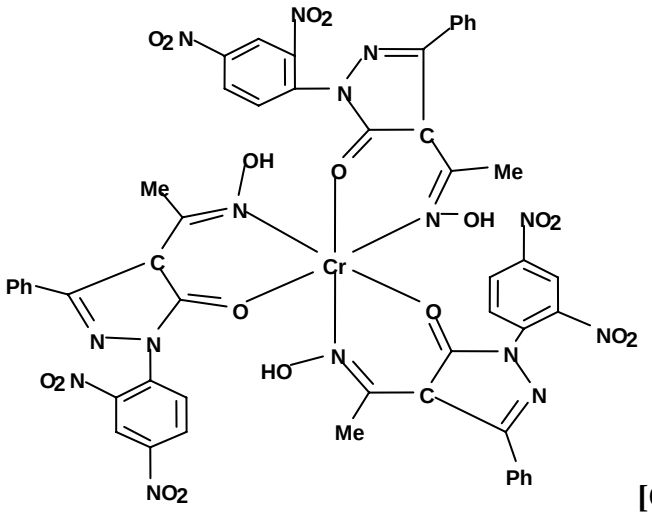
I.2.3.1.- X= -R, -RO, -RS, -RN

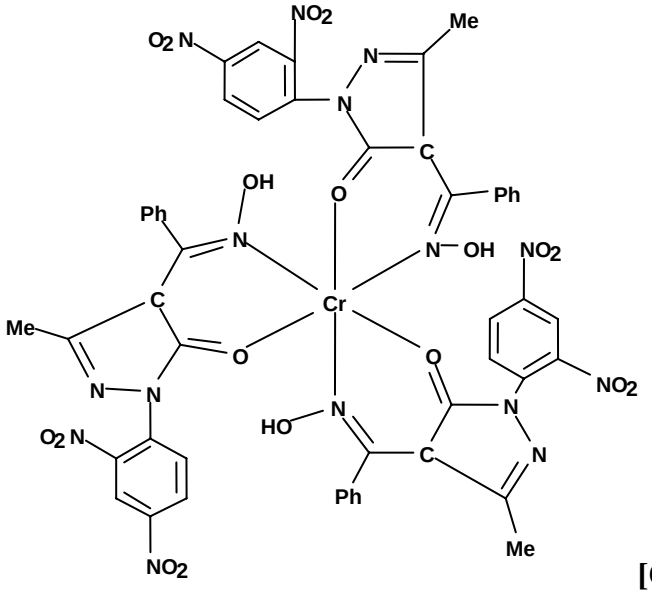
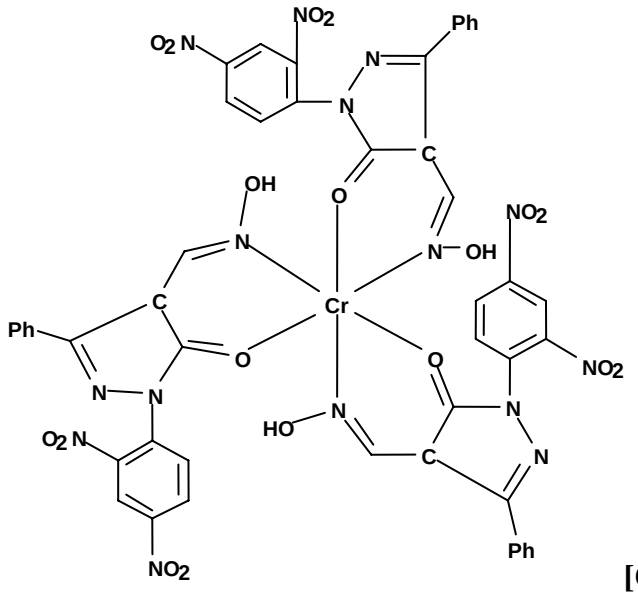
I.2.3.1.1- MONO-PYRAZOLONES

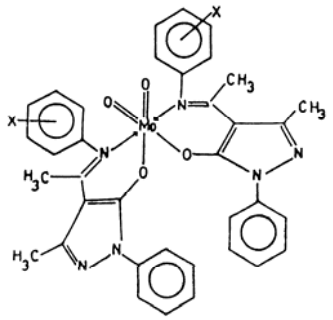
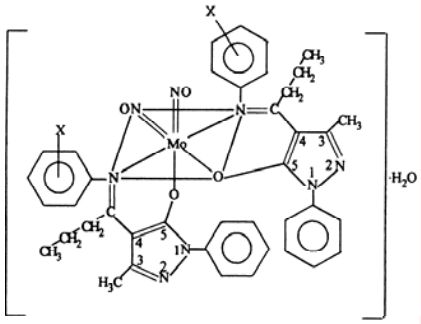
GROUP 5.- V

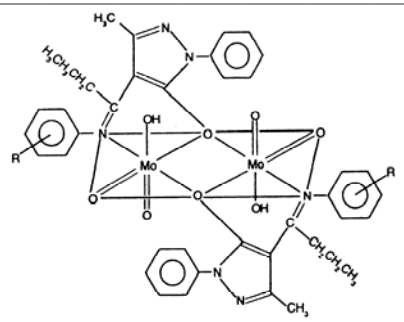
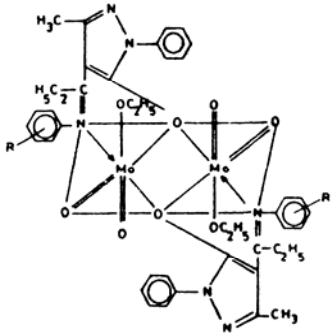
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(L^n)_2(H_2O)]$** *X = Me, OMe, OEt* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-methylphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-methoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(3-ethoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[274]R.C. Maurya, H. Singh, A. Pandey, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 231 (2002)

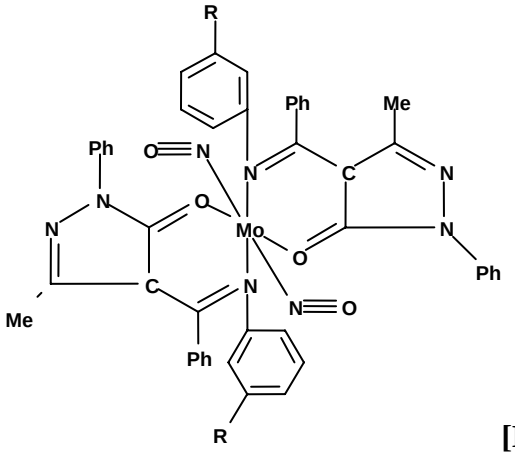
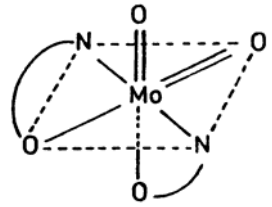
GROUP 6.- Cr, Mo

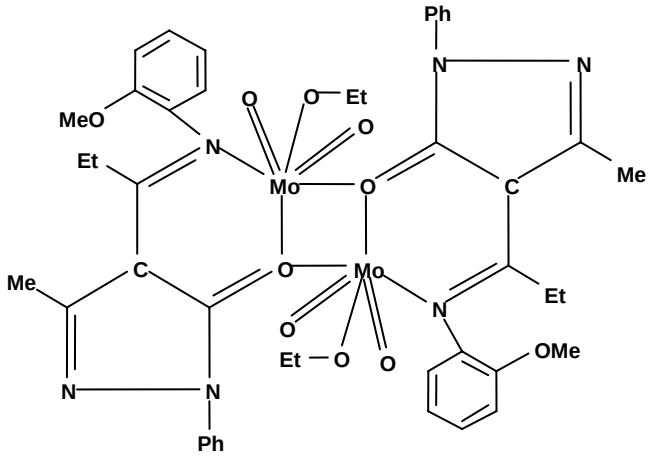
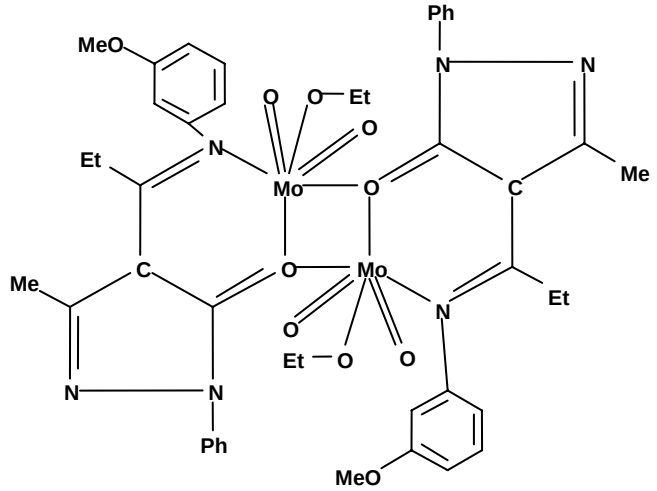
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cr(NO)(CN)_2(L^n)]$** *R = Me, CH_2Cl_2, Ph, 4-$NO_2C_6H_4$* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-chloro-1-[[(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[phenyl-[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)-[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2C	AE, Λ_m, χ_m, IR	[275]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(9)**, 1457 (1991)
 **$[Cr(L)_3]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-[1-(hydroxyimino)ethyl]-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

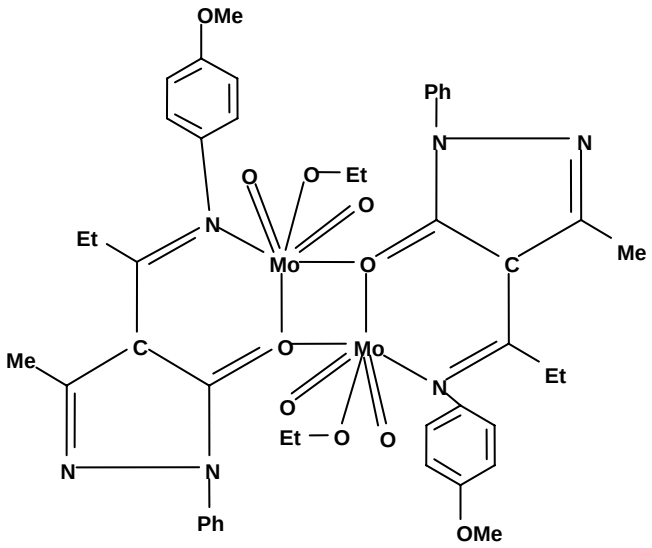
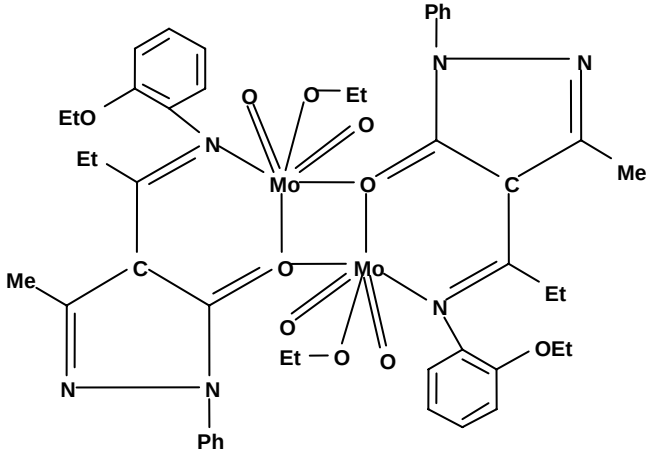
 **[Cr(L)$_3$]** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)
 **[Cr(L)$_3$]** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-formyloxime-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

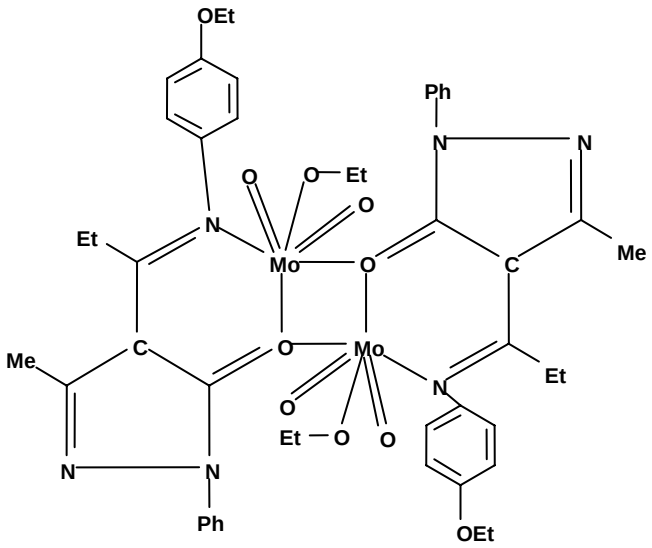
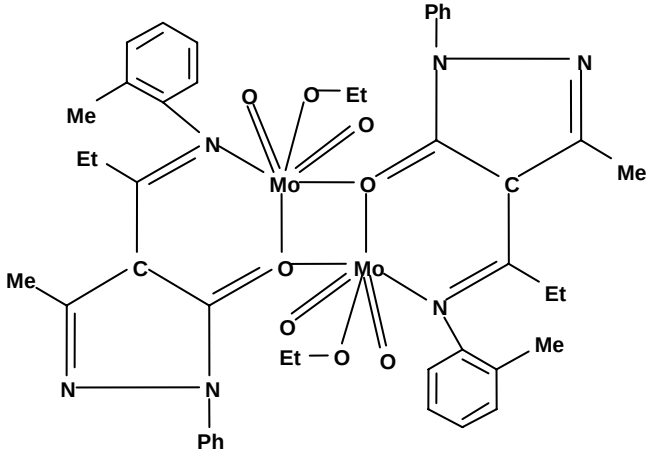
 **$[MoO_2(L^n)_2]$** *X = 4-OMe, 3-OMe, 4-OMe,4-OEt, 2-OEt, 3-Me, 2-Me* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methoxyphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methoxyphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-methoxyphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-ethoxyphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-ethoxyphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, μ	[277]R.C. Maurya, D.D. Mishra, M.N. Jayaswal, S. Kovil, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(1)**, 77 (1997)
 **$[Mo(NO)_2(L^n)_2]H_2O$** *X = 2-OEt, 4-OMe* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-ethoxyphenyl)imino]butyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methoxyphenyl)imino]butyl]-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	AE, χ_m, Λ_m, ^{1}H, IR	[105]R.C. Maurya, A. Pandey, T. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 247 (2002)

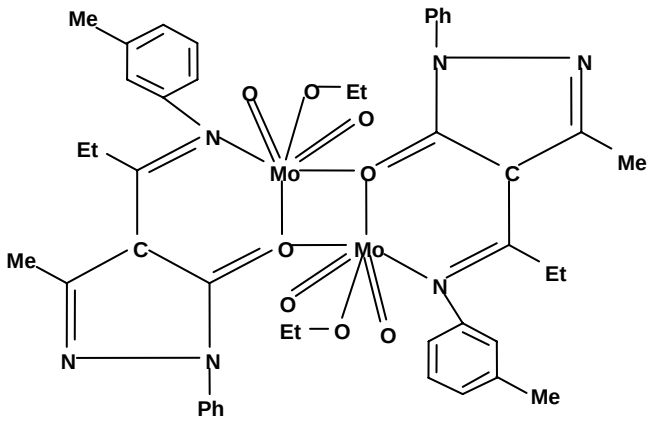
 **$[MoO_2(OH)(L^n)]_2$** *R = 4-OMe, 3-OEt, 4-Me* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methoxyphenyl)imino]butyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-ethoxyphenyl)imino]butyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methylphenyl)imino]butyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, μ, TGA, ^{1}H, IR	[278]R.C. Maurya, B. Shukla, A. Pandey, *Indian Journal of Chemistry*, **41A**, 554 (2002)
 **$[MoO_2(OEt)(L^n)]_2$** *X = 4-OMe, 3-OMe, 4-OMe,4-OEt, 2-OEt, 3-Me, 2-Me* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-methoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone* *HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-ethoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone* *HL^5 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-ethoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone* *HL^6 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methylphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone* *HL^7 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-methylphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[279]R.C. Maurya, N.N. Jayaswal, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 406 (1997)

 **$[Mo(NO)_2(L^n)_2]$** *R = 4-OMe, 3-OEt, 3-Me* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-ethoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methylphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	AE, IR, UV, ^{1}H, VC	[280]N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **13(18)**, 2653 (1994)
 **$[MoO_2(L^n)_2]$** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-ethoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methylphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[281]N.S. Rao, M.N. Jaiswal, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **12(6)**, 2045 (1993)

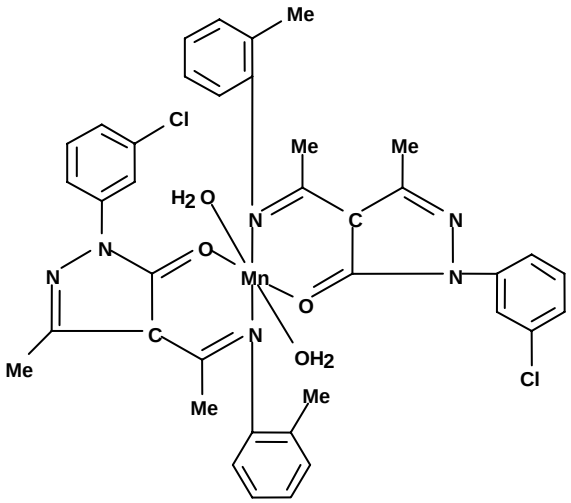
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-methoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)

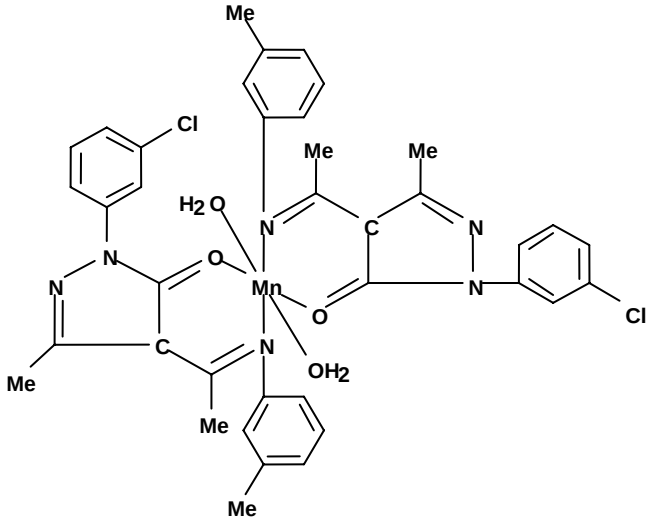
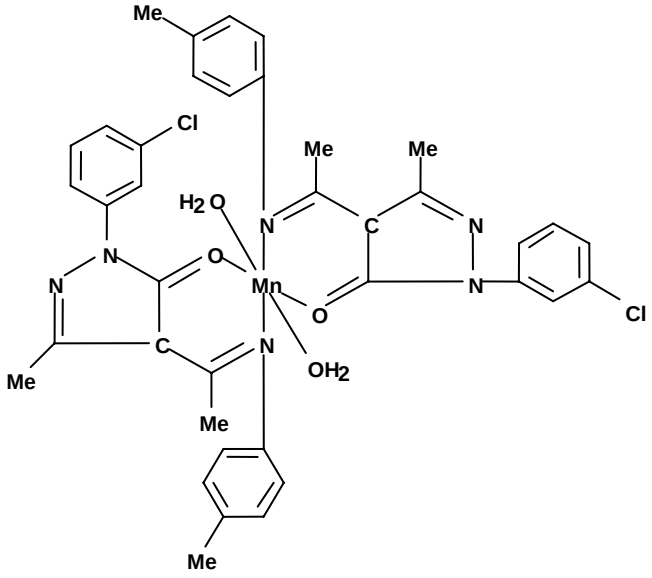
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-methoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-ethoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)

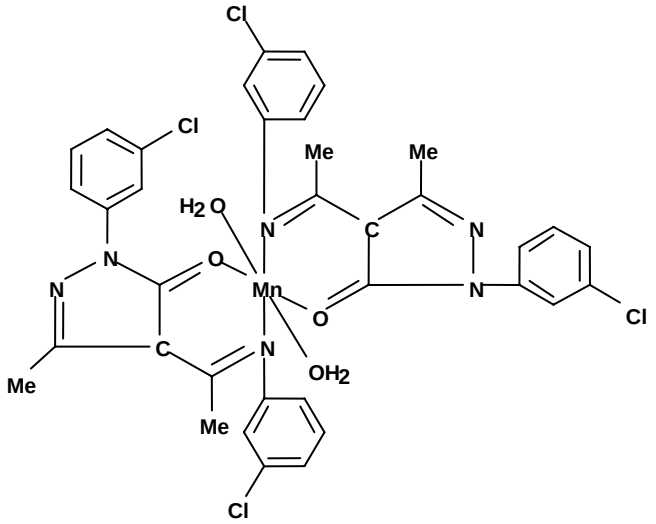
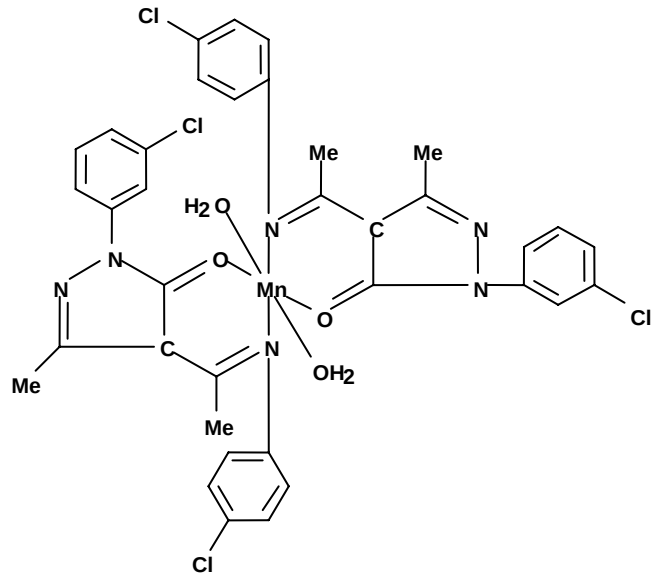
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(4-ethoxyphenyl)imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(2-methylphenyl))imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)

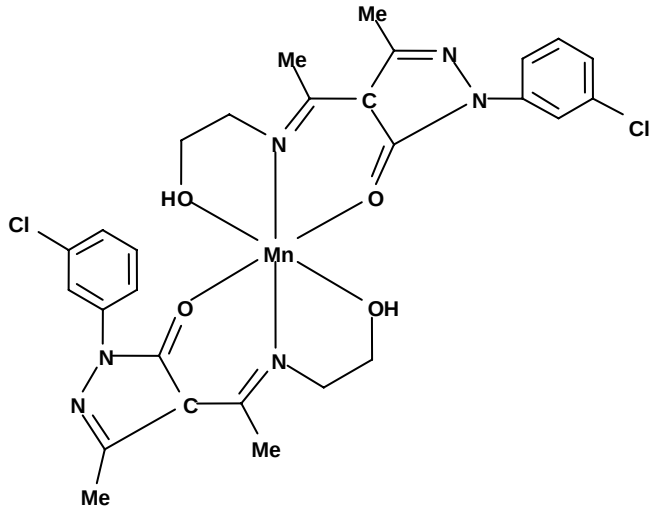
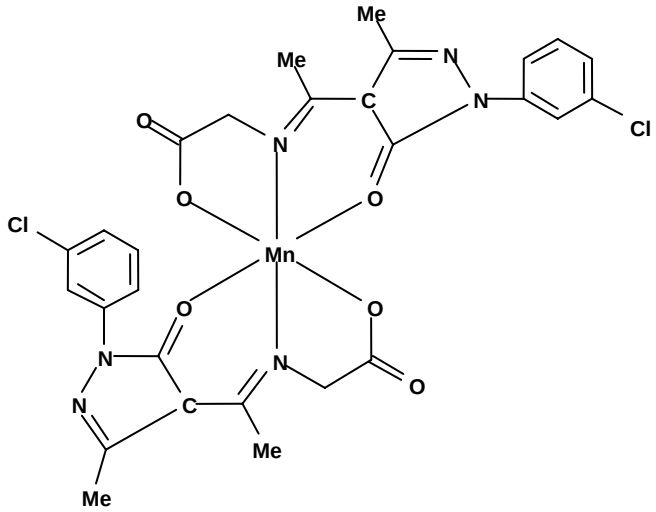
 **$[MoO_2L(OEt)]_2$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[(3-methylphenyl))imino]propyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)

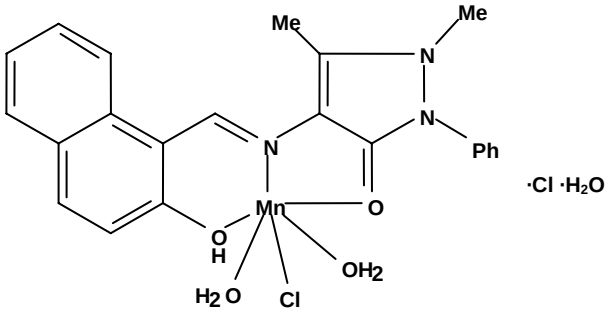
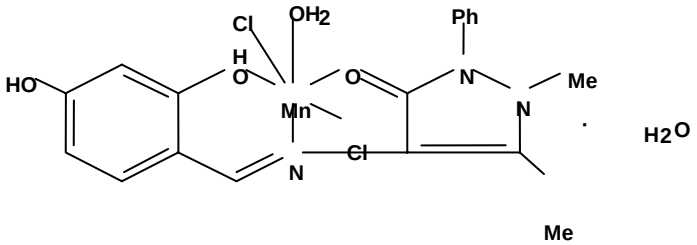
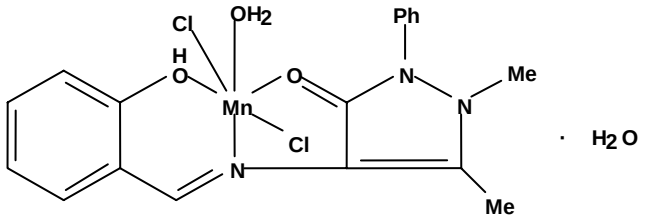
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(2-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

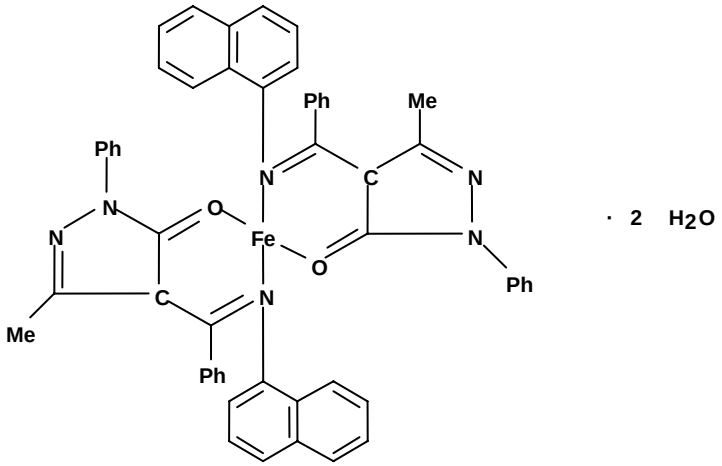
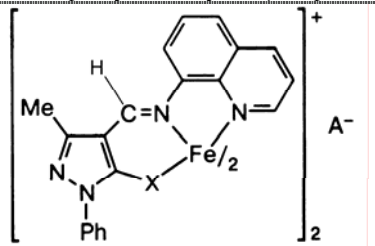
 **$[Mn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Mn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

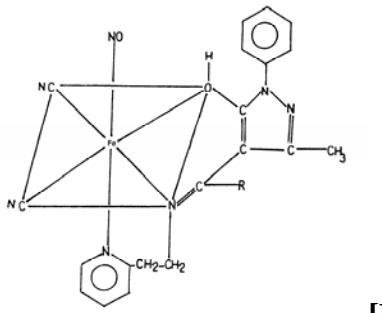
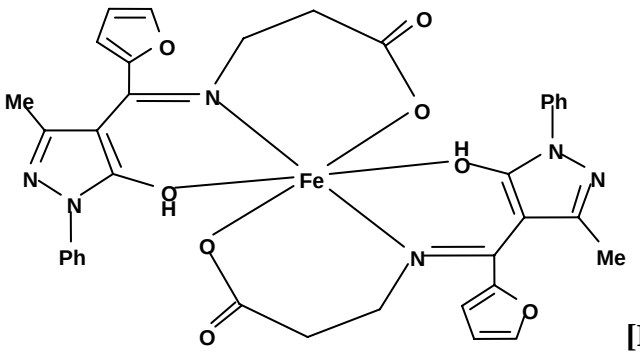
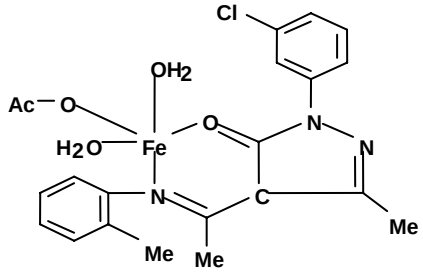
 **$[Mn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Mn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

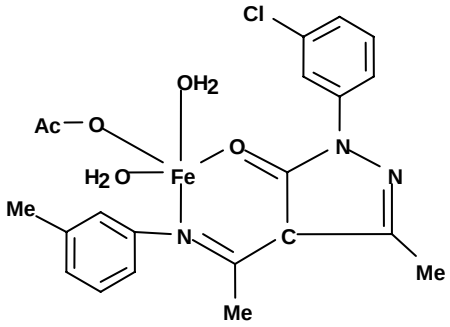
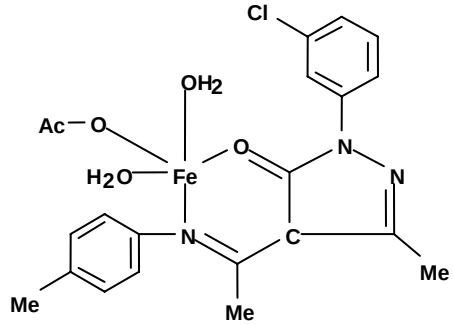
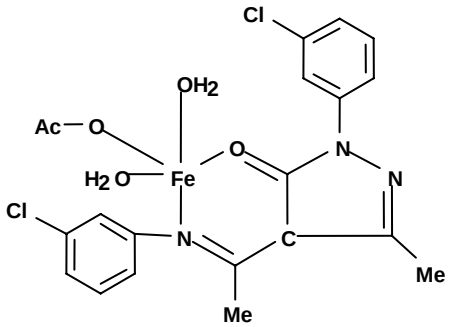
 **[Mn(L)$_2$]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[1-[(2-hydroxyethyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **[Mn(L)$_2$]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[acetylidenglicine]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

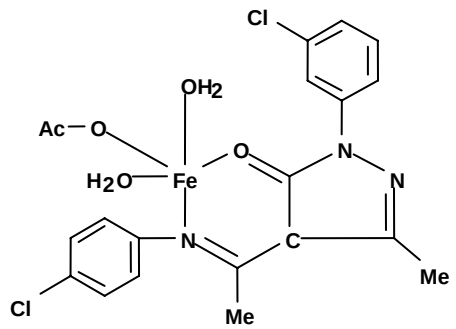
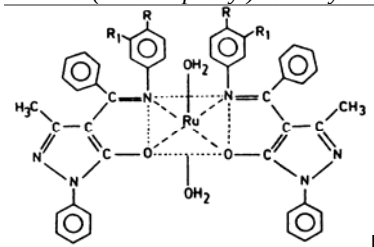
 **$[MnL(H_2O)_2Cl]Cl{\cdot}H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[MnL(H_2O)Cl_2]{\cdot}H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxymethylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[MnL(H_2O)Cl_2]{\cdot}H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

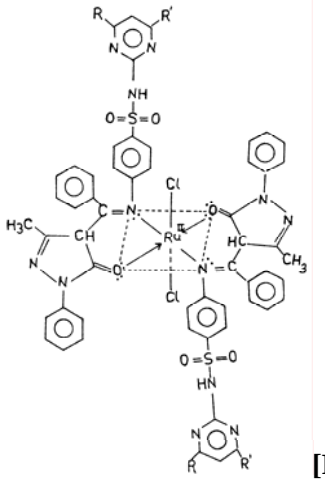
GROUP 8.- Fe, Ru

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[FeL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(1-naphthalenylamino)phenylmethylene]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV, ^1H	[285]J.L. Wang, Sh.M. Zhang, Ai.X. Li, *Polish Journal of Chemistry*, **77(8)**, 1053 (2003)
 **$[FeL_2]FeCl_4$** **$[FeL_2]ClO_4$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(8-quinolinyldiazenyl)-5-pyrazolone*	6 6	2O, 4N 2O, 4N	AE, μ	[286]A.I. Uraev, A.L. Nivorozhkin, V.P. Kurbatov, L.N. Divaeva, M.S. Korobov, K.A. Lyssenko, M. Yu Antipin, D.A. Davlenko, A.D. Garnovskii, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **52(11)**, 2523 (2003)

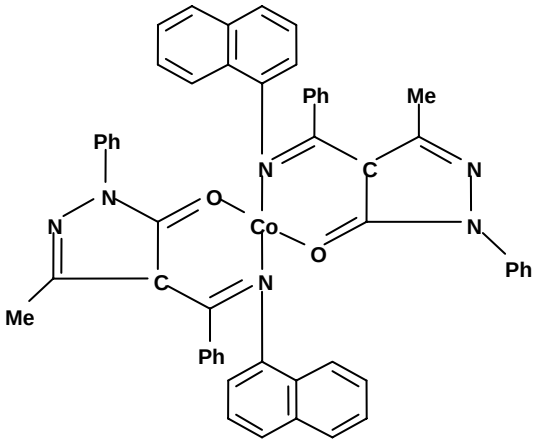
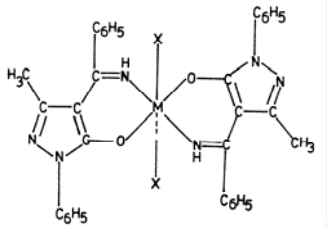
 **[Fe(NO)(CN)$_2$(L^n)]** *R = Me, CH_2Cl_2, Ph, 4-$NO_2C_6H_4$* *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-chloro-1-[[(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[phenyl-[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone* *HL^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)-[[2-(2-pyridinyl)ethyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2C	AE, Λ_m, χ_m, IR	[275]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(9)**, 1457 (1991)
 **[FeL$_2$]·2H$_2$O** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[α-furanoyl-β-alanine]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, TGA, μ	[287]J-Z. Li, L. Jiang, Y-M. An, *Yingyong Huaxue*, **21(2)**, 150 (2004)
 **[Fe(OAc)(H$_2$O)$_2$(L)]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(2-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

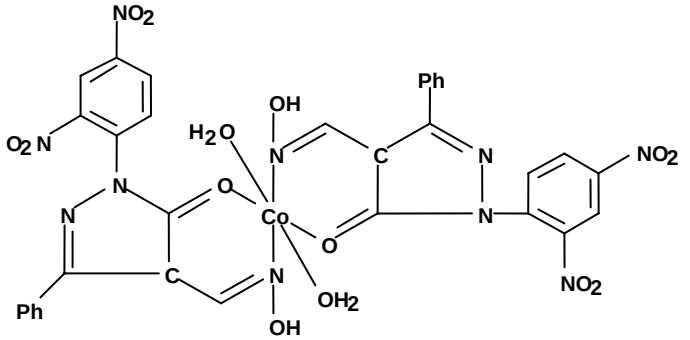
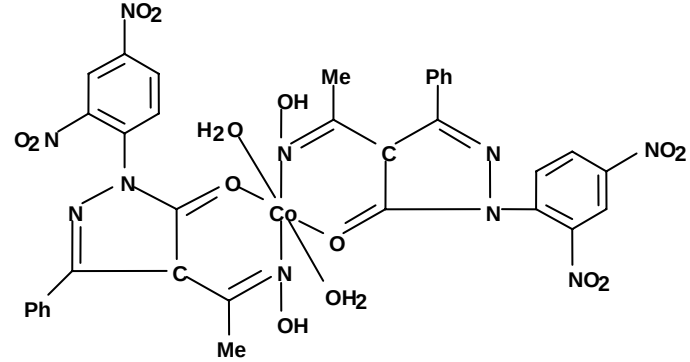
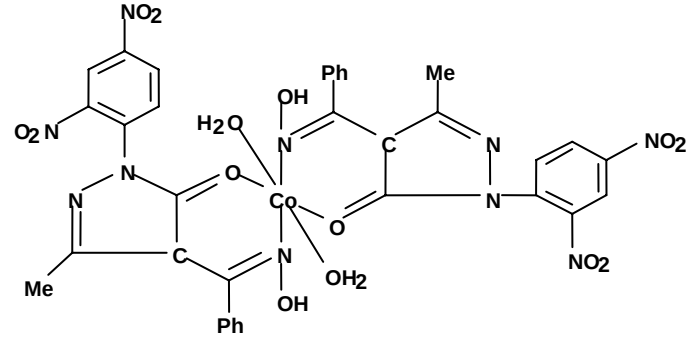
 **[Fe(OAc)(H$_2$O)$_2$(L)]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **[Fe(OAc)(H$_2$O)$_2$(L)]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **[Fe(OAc)(H$_2$O)$_2$(L)]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

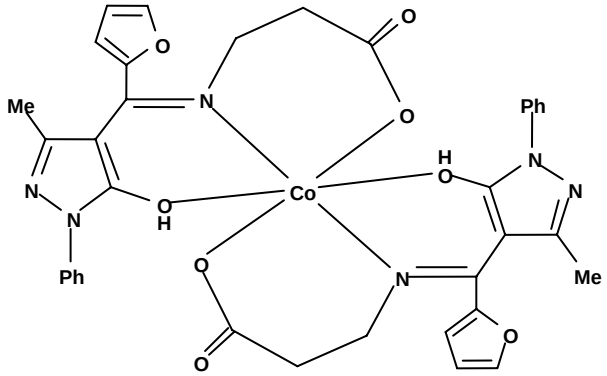
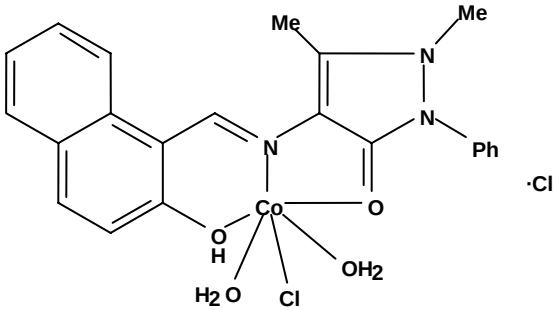
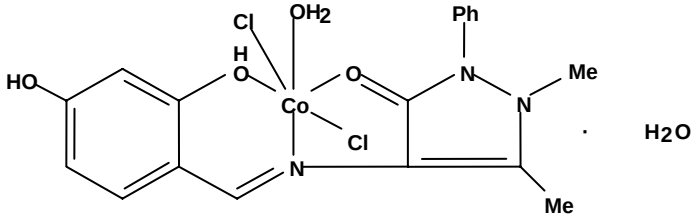
 **$[Fe(OAc)(H_2O)_2(L)]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Ru(L^n)_2(H_2O)_2]$** *R = 4-OMe; R1 = H, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-methoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *R = 3-OEt; R1 = H, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(3-ethoxyphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *R = 3-Me; R1 = H, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(3-methylphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[288]R.C. Maurya, D.D, Mishra, N.S. Rao, N.N. Rao, *Polyhedron*, **11(22)**, 2837 (1992)

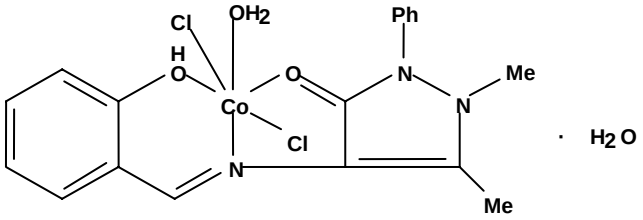
 **$[Ru(L^n)_2Cl_2]$** *R = R1 = H, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-pyrimidinyl)benzenesulfonamide]imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *R =Me; R1 = H, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(2-methyl-4-pyrimidinyl)benzenesulfonamide]imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *R =Me; R1 = Me, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(2,4-dimethyl-4-pyrimidinyl)benzenesulfonamide]imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2Cl	AE, IR, ^{1}H, VC, Λ_m	[289]R.C. Maurya, D.D. Mishra, N.S. Rao, N.N. Rao, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(6)**, 1013 (1994)

GROUP 9.- Co

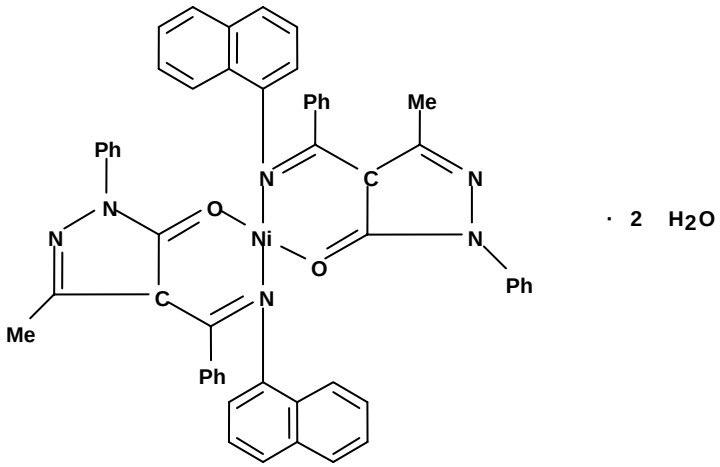
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 · 2 H_2O **$[CoL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(1-naphthalenylamino)phenylmethylene]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV, ^1H	[285]J.L. Wang, Sh.M. Zhang, Ai.X. Li, *Polish Journal of Chemistry*, **77(8)**, 1053 (2003)
 **$[Co(L)_2(H_2O)_2]$** *X = H_2O* *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(iminophenylmethyl)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, ^1H, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)

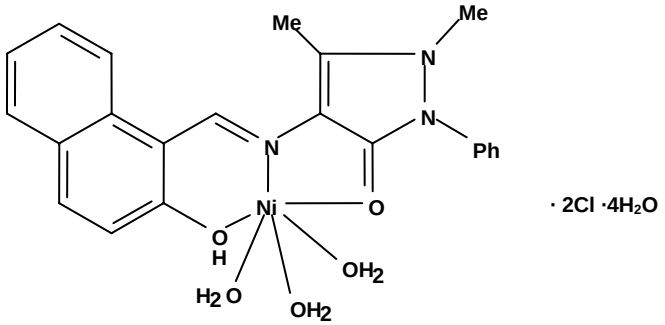
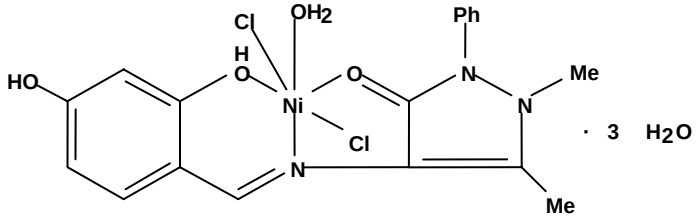
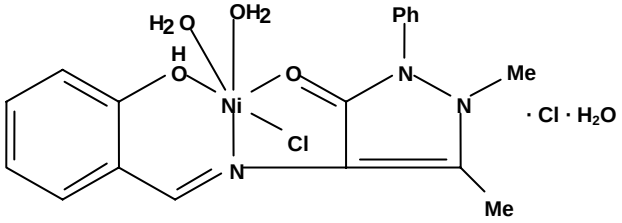
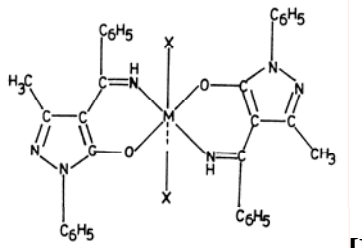
 **$[Co(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-formyloxime-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)
 **$[Co(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-[1-(hydroxyimino)ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)
 **$[Co(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

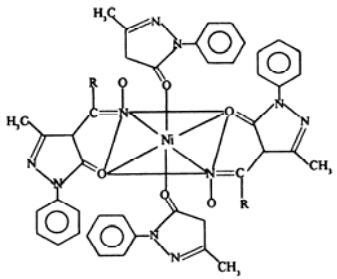
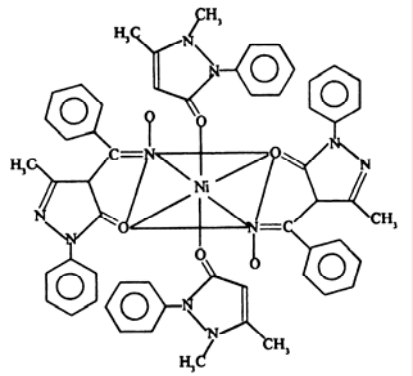
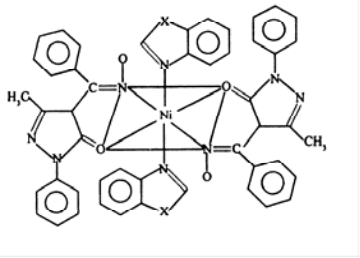
 **$[CoL_2]\cdot 3H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(α-furanoyl)-β-alanine]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, TGA, μ	[287]J-Z. Li, L. Jiang, Y-M. An, *Yingyong Huaxue*, **21(2)**, 150 (2004)
 **$[CoL(H_2O)_2Cl]Cl\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[CoL(H_2O)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxymethylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

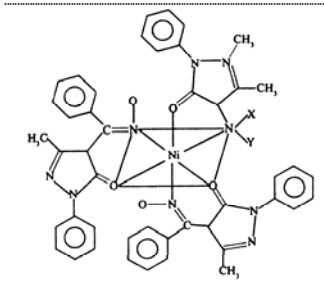
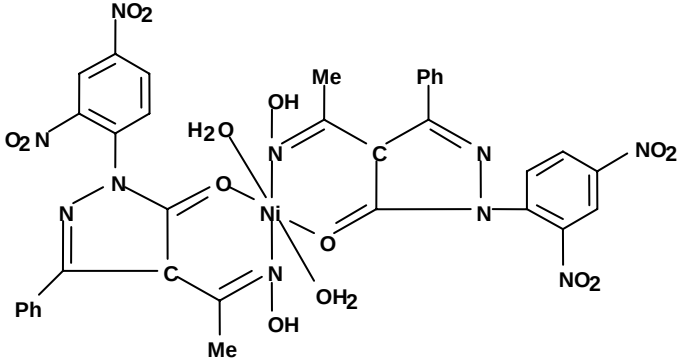
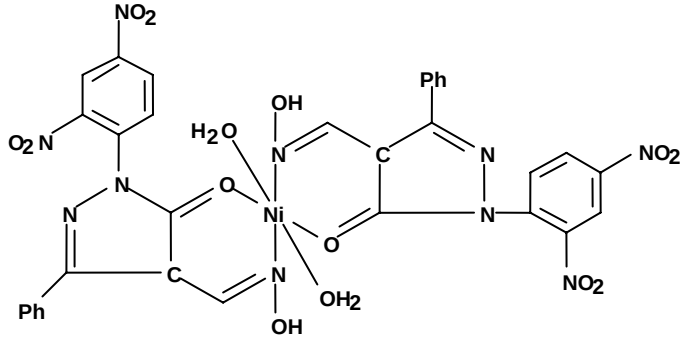
 **$[CoL(H_2O)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

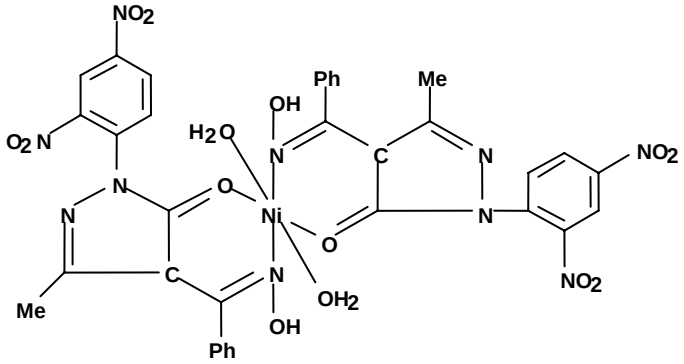
GROUP 10.- Ni, Pd, Pt

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[NiL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(1-naphthalenylamino)phenylmethylene]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV, ^1H	[285]J.L. Wang, Sh.M. Zhang, Ai.X. Li, *Polish Journal of Chemistry*, **77(8)**, 1053 (2003)

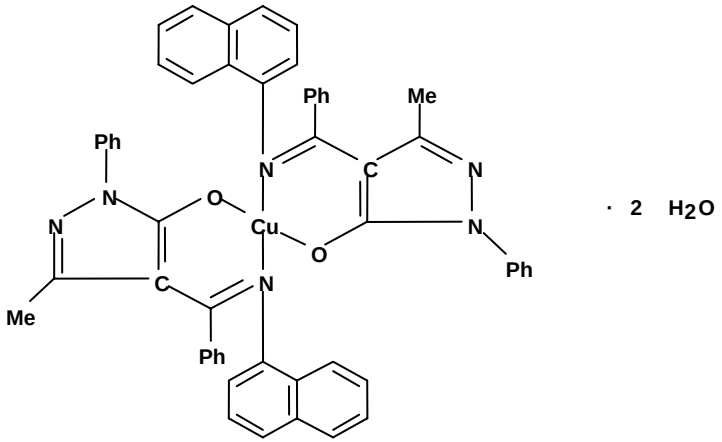
 **$[NiL(H_2O)_3]Cl_2{\cdot}4H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[NiL(H_2O)Cl_2]{\cdot}3H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxymethylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[NiL(H_2O)_2Cl]Cl{\cdot}H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[Ni(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(iminophenylmethyl)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N,	AE, ^{1}H, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)

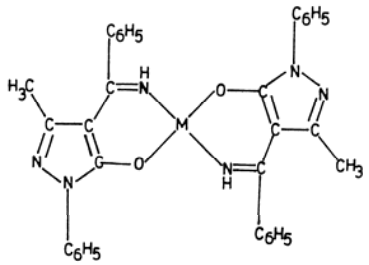
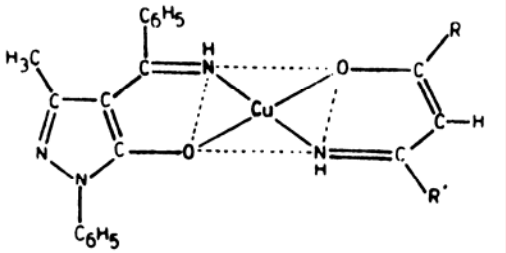
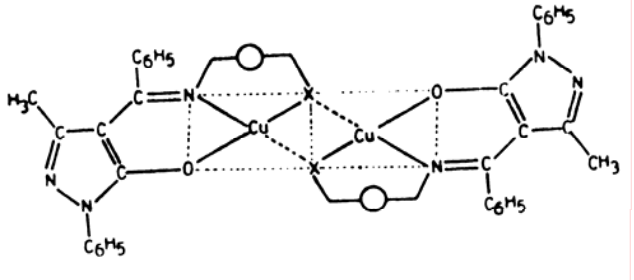
 **$[Ni(L^n)_2(HL')_2]$** *R = Ph, HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-(hydroxyimino)ethyl]-5-pyrazolone* *R = Et, HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-(hydroxyimino)propyl]-5-pyrazolone* *HL´= 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, Λ_m, ESR, TGA	[291]R.C. Maurya, R. Verma, D. Sutradhar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(3)**, 435 (2003)
 **$[Ni(L)_2(HL')_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL´= 1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, Λ_m, ESR, TGA	[291]R.C. Maurya, R. Verma, D. Sutradhar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(3)**, 435 (2003)
 **$[Ni(L)_2(bz1)_2]$** **$[Ni(L)_2(bzt)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone* *Hbz1 = 1H-benzimidazole* *Bzt = benzothiazole*	6	2O, 4N	AE, IR, Λ_m, ESR, TGA	[291]R.C. Maurya, R. Verma, D. Sutradhar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(3)**, 435 (2003)

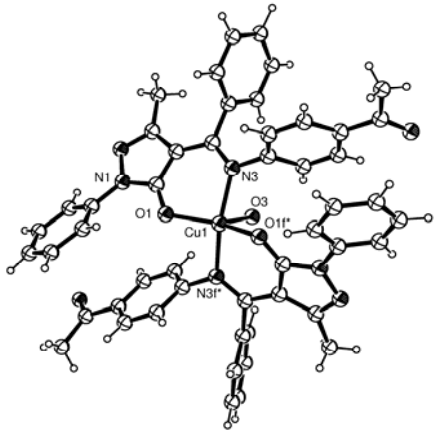
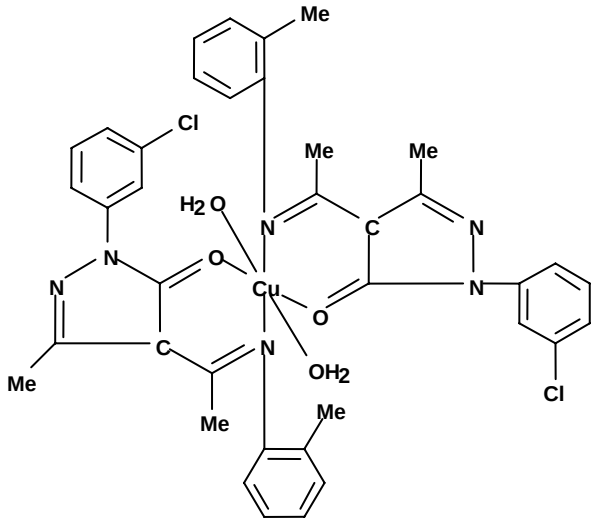
 **$[Ni(L)_2(HL')]$** **$[Ni(L)_2(HL'')]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone* *X = Y = H, HL´= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone* *X = Me; Y = CH_2SO_3Na, HL´´ = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	AE, IR, Λ_m, ESR, TGA	[291]R.C. Maurya, R. Verma, D. Sutradhar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(3)**, 435 (2003)
 **$[Ni(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-[1-(hydroxyimino)ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)
 **$[Ni(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-formyloxime-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

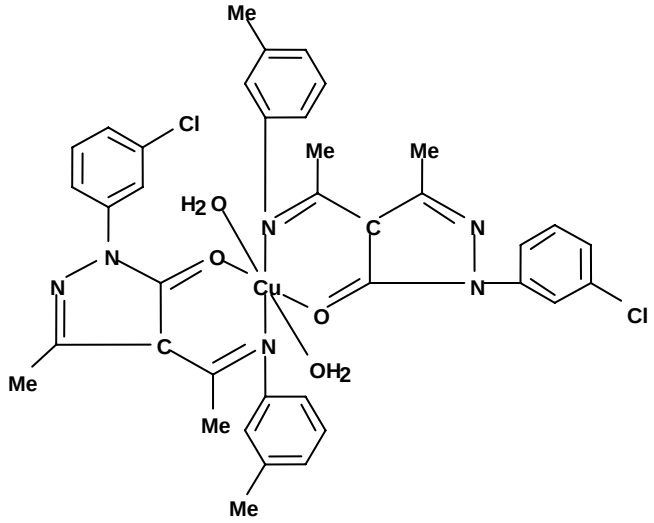
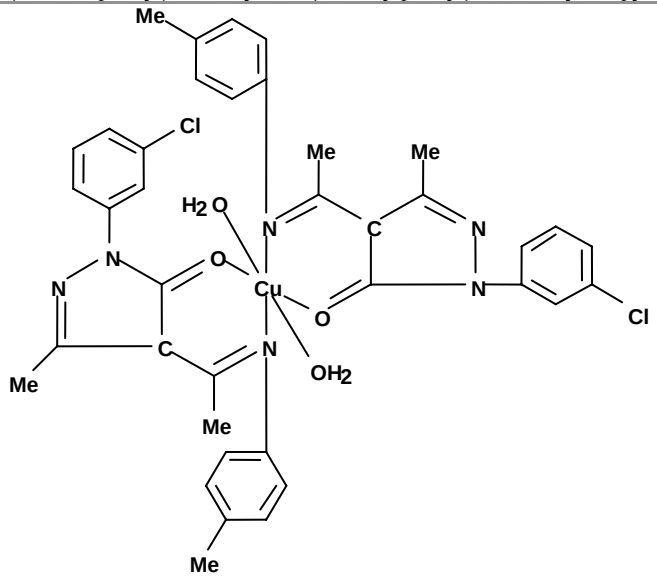
 **$[Ni(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

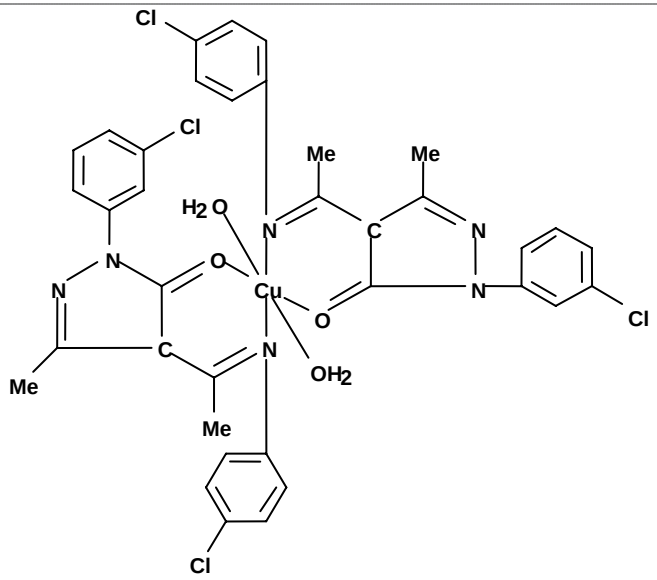
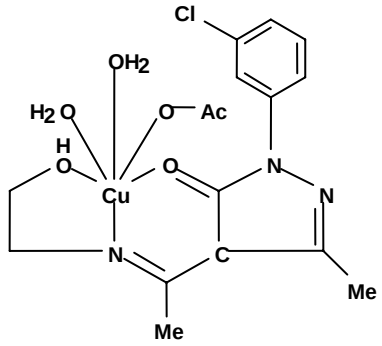
GROUP 11.- Cu

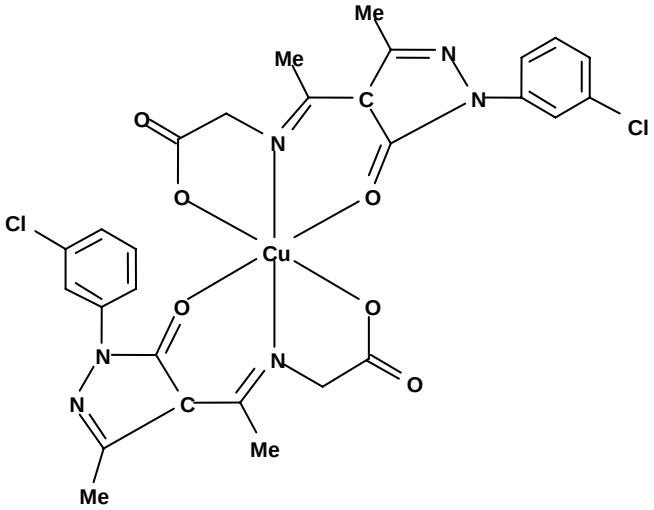
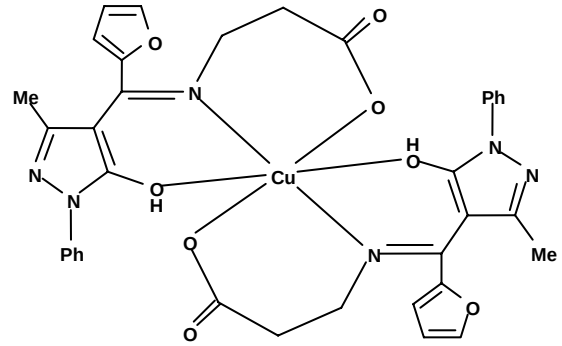
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[CuL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(1-naphthalenylamino)phenylmethylene]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV, ^1H	[285]J.L. Wang, Sh.M. Zhang, Ai.X. Li, *Polish Journal of Chemistry*, **77(8)**, 1053 (2003)

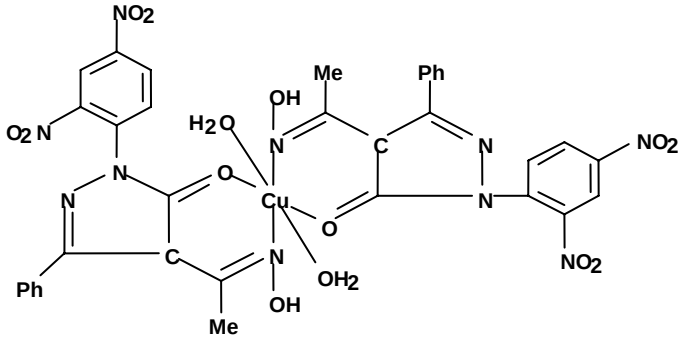
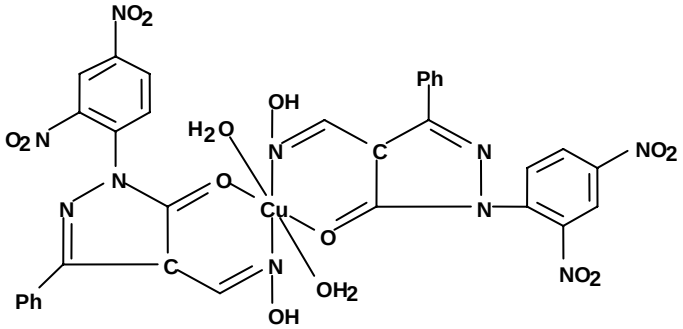
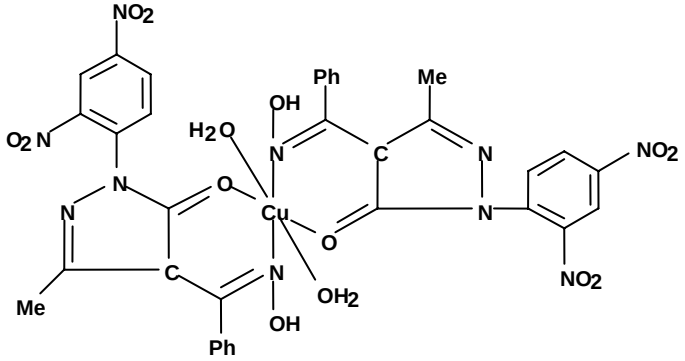
 **$[Cu(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(iminophenylmethyl)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, ^{1}H, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)
 **[Cu(L)(dbmimine)]** **[Cu(L)(bzacimine)]** **[Cu(L)(acacimine)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(iminophenylmethyl)-5pyrazolone* *Hacacimine = acetylacetonimine* *Hdbmimine = dibenzoylmethanimine* *Hbzacimine = benzoylacetonimine*	4 4 4	2O, 2N 2O, 2N 2O, 2N	AE, μ	[292]B.V. Patel, K. Desai, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19(4)**, 391 (1989)
 **$[Cu(L^n)]_2$** *HL^1 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[[(2-mercaptoethyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[[(2-hydroxyethyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[1-[[(2-mercaptophenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	4		AE, μ	[292]B.V. Patel, K. Desai, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19(4)**, 391 (1989)

 **[CuL$_2$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(Z)-[(4-acetylphenyl)imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	5	3O, 2N	DRX, AE, IR	[293]J.L. Wang, F. Ding, F-M. Miao, *Acta Cryst.*, **E59**, m128 (2003)
 **[Cu(L)$_2$(H$_2$O)$_2$]** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(2-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

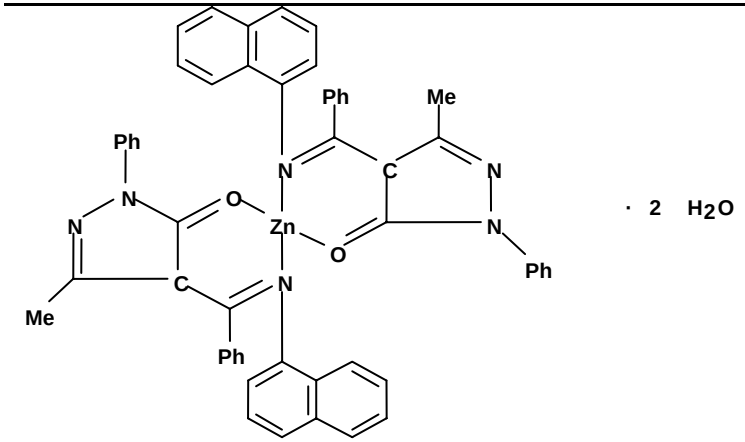
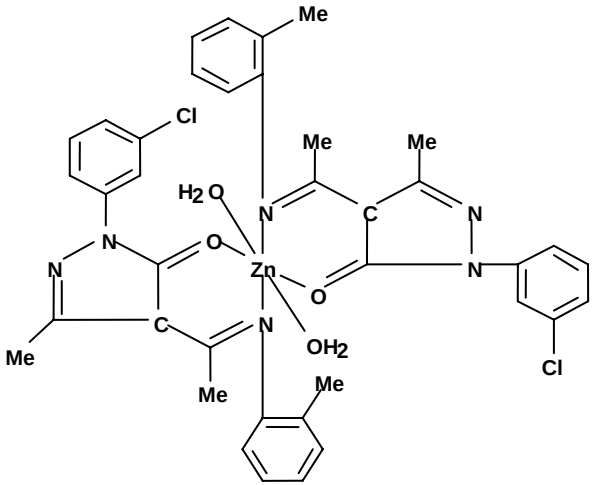
 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

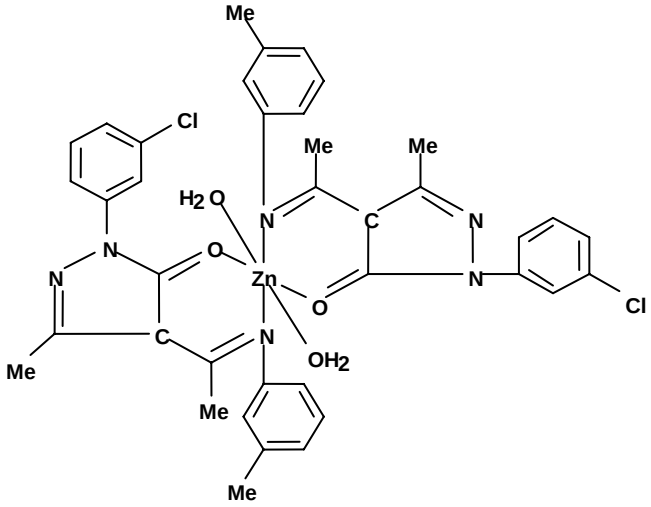
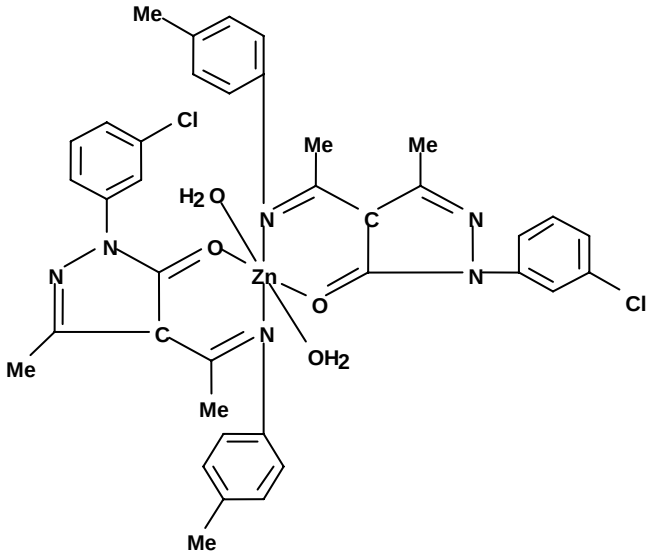
 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Cu(L)(OAc)(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[1-[(2-hydroxymethyl))imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

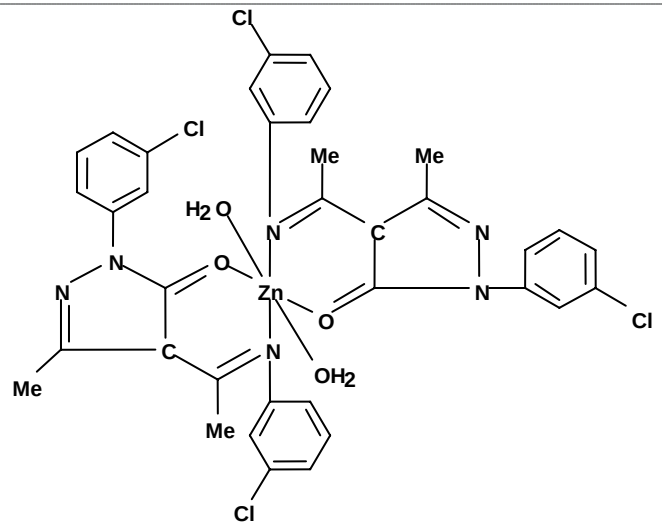
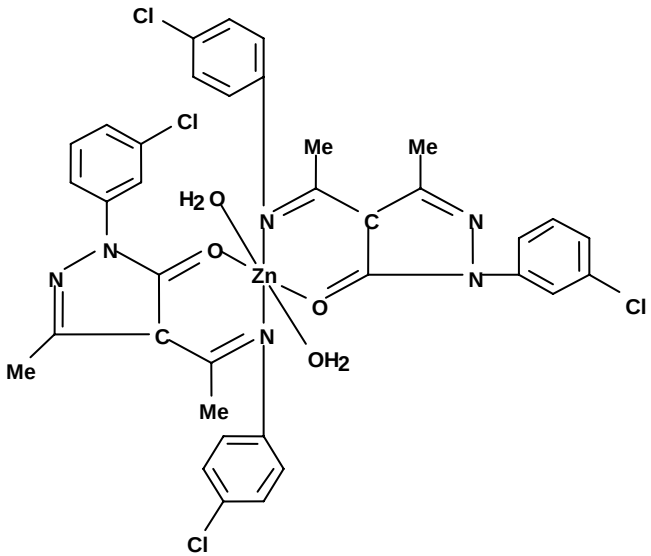
 **$[Cu(L)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[acetylidenglicine]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[CuL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[α-furanoyl-β-alanine]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, TGA, μ	[287]J-Z. Li, L. Jiang, Y-M. An, *Yingyong Huaxue*, **21(2)**, 150 (2004)

 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-[1-(hydroxyimino)ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)
 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-phenyl-4-formyloxime-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)
 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-[(hydroxyimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, TGA, FAB-MS	[276]M.J. Kharodawala, A.K. Raua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1483 (2003)

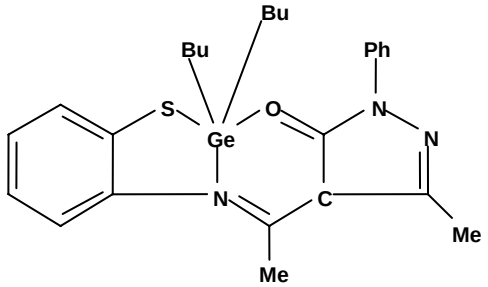
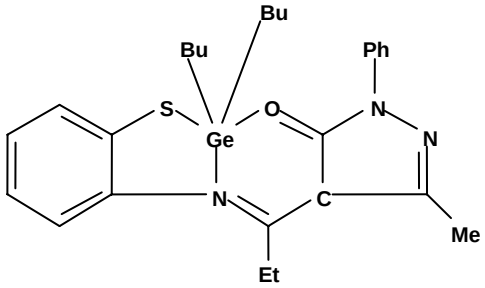
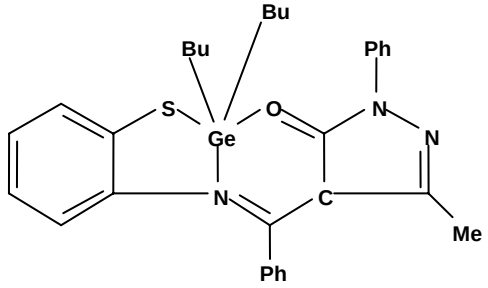
GROUP 12.- Zn

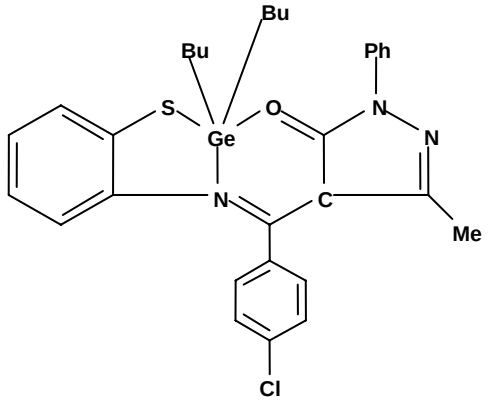
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ZnL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(1-naphthalenylimino)phenylmethyl]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV, ^1H	[285]J.L. Wang, Sh.M. Zhang, Ai.X. Li, *Polish Journal of Chemistry*, **77(8)**, 1053 (2003)
 **$[Zn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(2-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

 **$[Zn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Zn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-methylphenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

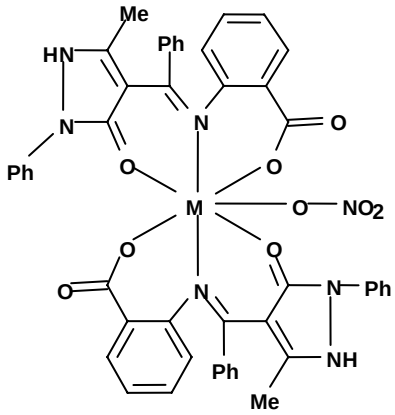
 **$[Zn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(3-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)
 **$[Zn(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-4-[[(4-chlorophenyl)imino]ethyl]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ	[283]P.M. Parikh, J.R. Shah, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **4**, 617 (1985)

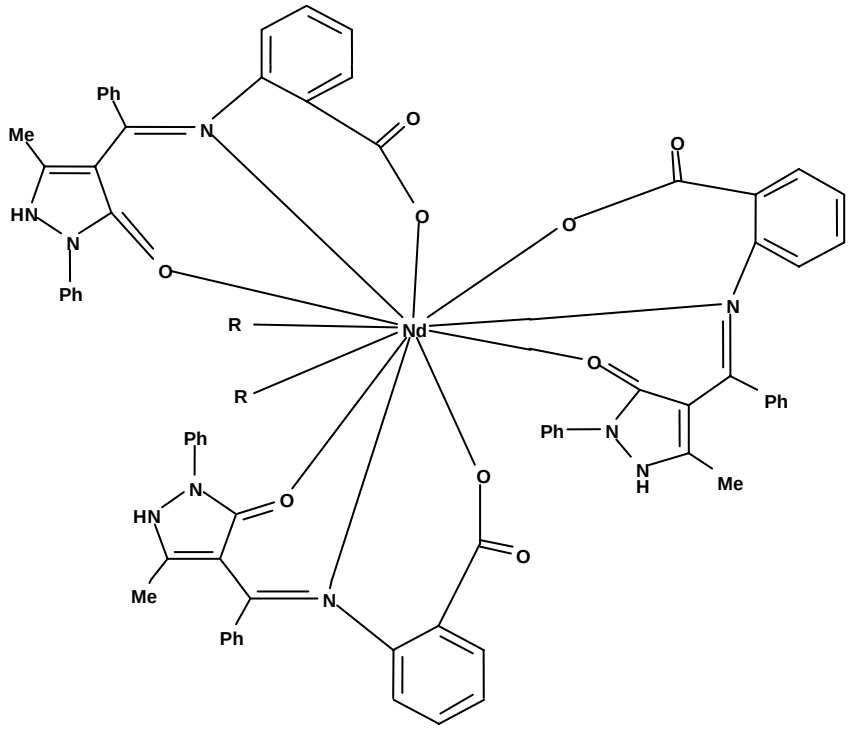
GROUP 14.- Ge

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[GeBu$_2$L]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1[[(2-mercaptophenyl]imino]ethyl]-5-pyrazolone*	5	O, N, S, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C	[294]S. Bhambhani, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **21(12)**, 747 (1998)
 **[GeBu$_2$L]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1[[(2-mercaptophenyl]imino]propyl]-5-pyrazolone*	5	O, N, S, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C	[294]S. Bhambhani, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **21(12)**, 747 (1998)
 **[GeBu$_2$L]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[1[[(2-mercaptophenyl]imino]phenylmethyl]-5-pyrazolone*	5	O, N, S, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C	[294]S. Bhambhani, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **21(12)**, 747 (1998)

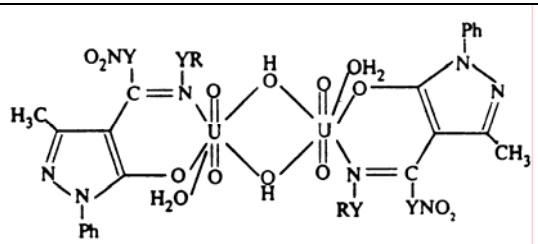
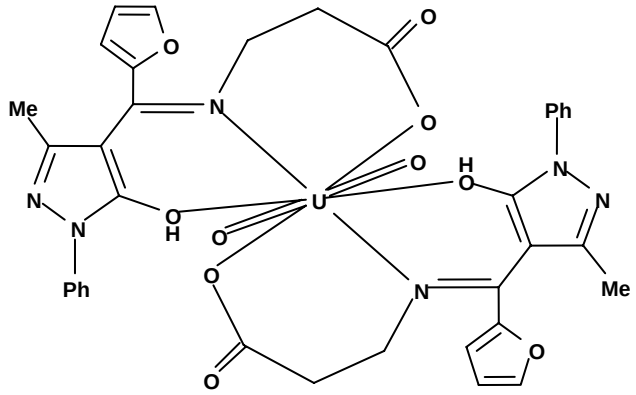
 **[GeBu$_2$L]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-chlorophenyl)[[(2-mercaptophenyl]imino]methyl]-5-pyrazolone*	5	O, N, S, 2C	IR, ^{1}H, ^{13}C	[294]S. Bhambhani, S. Saxena, A.K. Rai, *Main Group Metal Chemistry*, **21(12)**, 747 (1998)

GROUP.- Y, La and lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[M(L)$_2$(NO$_3$)]** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[benzoyl(2-aminobenzoato)]-5-pyrazolone*	7	5O, 2N	IR, ^{1}H, ^{13}C	[295]N.M. Sita, *Asian Journal of Chemistry*, **9(1)**, 130 (1997)

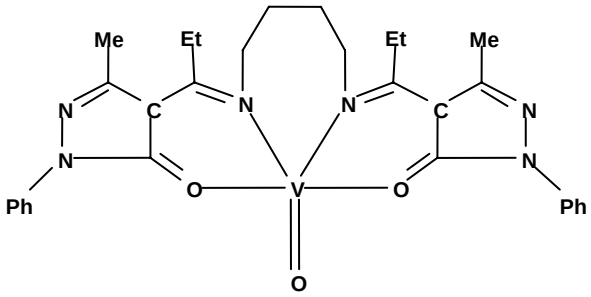
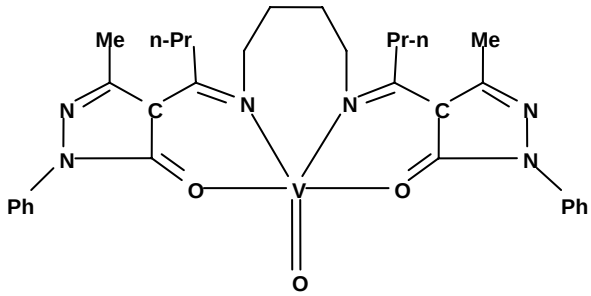
 *R = py, phen, Bipy* **[Nd(L)$_3$(phen)]** **[Nd(L)3(Bipy)]** **[Nd(L)$_3$(py)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[benzoyl(2-aminobenzoato)]-5-pyrazolone*	11	6O, 5N	IR, ^{1}H	[295]N.M. Sita, *Asian Journal of Chemistry*, **9(1)**, 130 (1997)

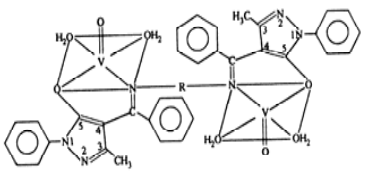
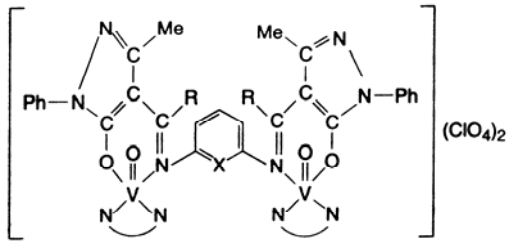
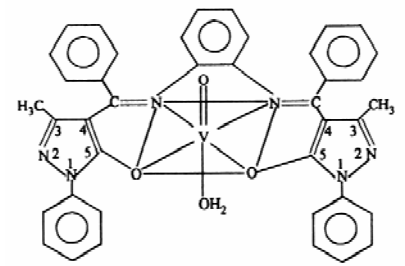
GROUP.- Actinides

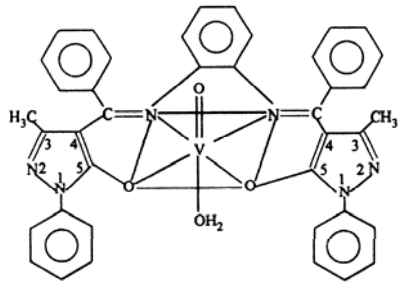
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 *Y= C_6H_4; R= 4-OCH_3; 3-OCH_2H_5; 2-CH_3* **$[(UO_2)_2(\mu\text{-}OH)_2(L)_2(H_2O)_2]$** *$HL^1$ = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-methoxyphenyl)imino](4-nitrophenyl)methyl]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(3-ethoxyphenyl)imino](4-nitrophenyl)methyl]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(2-methylphenyl)imino](4-nitrophenyl)methyl]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, IR, Λ_m, μ	[296]R.C. Maurya, M.N. Jaiswal, R. Verma, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.- Org. Chem.*, **28(8)**, 1265 (1998)
 **$[UO_2L_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[α-furanoyl-β-alanine]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, UV, ^1H, ^{13}C, TGA, μ	[287]J-Zh. Li, L. Jiang, Y-M. An, *Yingyong Huaxue*, **21(2)**, 150 (2004)

I.2.3.1.2- BIS-PYRAZOLONES

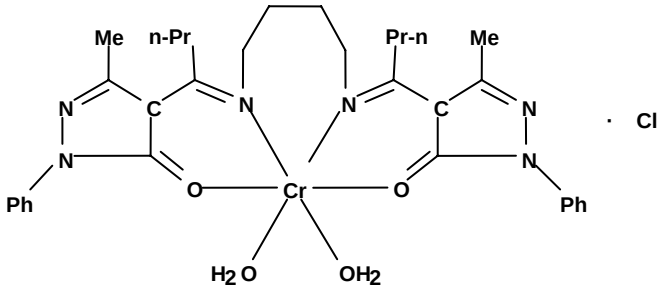
GROUP 5.- V, Nb, Ta

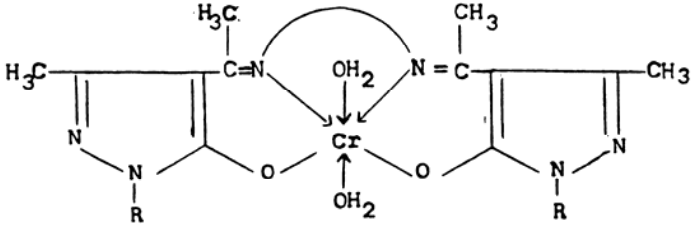
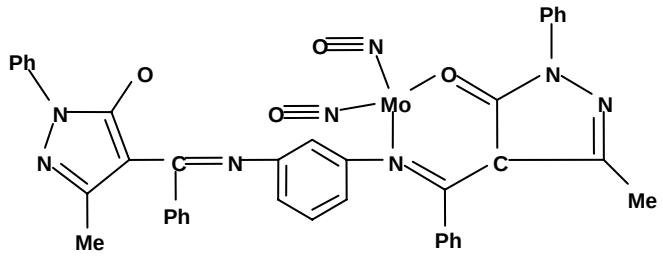
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[VO(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilopropylidene)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	5	3O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **[VO(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilobutylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	5	3O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)

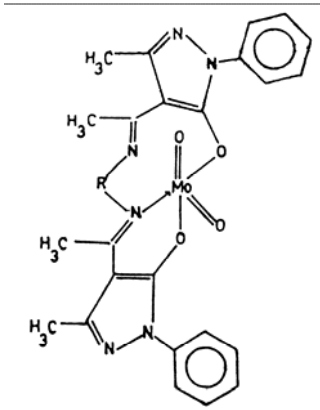
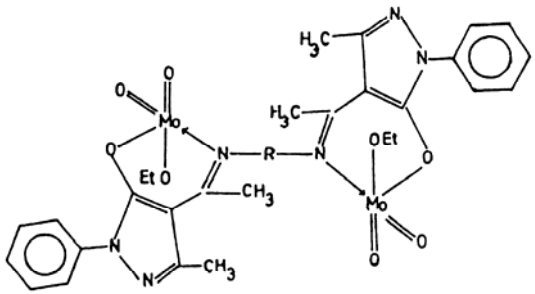
 **$[\{VO(H_2O)(OH)\}_2(L^n)]$** *$H_2L^1$ = 4,4´-[1,4-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[[1,1´-biphenyl]-4,4´-diylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5 5	4O, N 4O, N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[274]R.C. Maurya, H. Singh, A. Pandey, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 231 (2002)
 **$[(VO)_2(L^n)_2(dipy)_2](ClO_4)_2$** **$[(VO)_2(L^n)_2(Phen)_2(m\text{-}PhDA)](ClO_4)_2$** *X = C, R = Me, HL^1 = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *X = C, R = Ph, HL^2 = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitrilophenylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *X = N, R = Me, HL^3 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *X = N, R = Ph, HL^4 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis(nitrilophenylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *Dipy = bipyridine* *Phen = 1,10-phenanthroline*	5	2O, 3N	AE, IR, Λ_m, ESR, TGA	[98]B.T. Thaker, J. Lekhadia, A. Patel, P. Thaker, *Transition Metal Chemistry*, **19**, 623 (1994)
 **$[VO(L)(H_2O)]$** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[274]R.C. Maurya, H. Singh, A. Pandey, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 231 (2002)

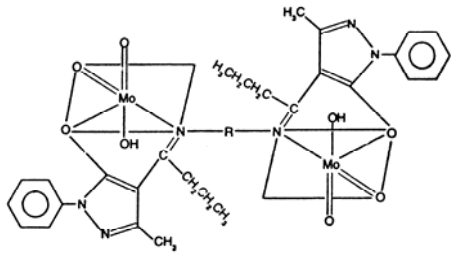
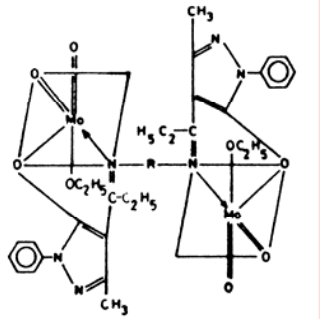
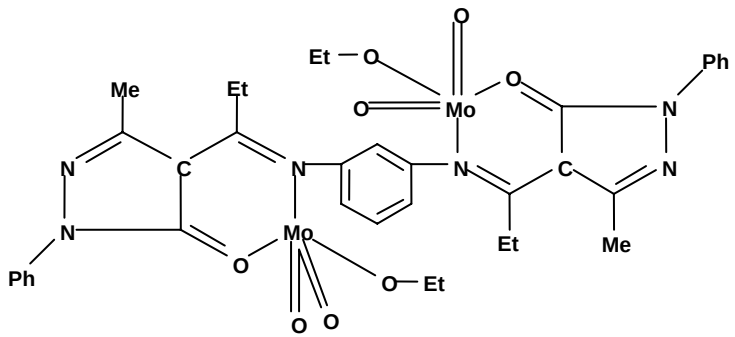
 **[VO(L)(H$_2$O)]** *H$_2$L = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[274]R.C. Maurya, H. Singh, A. Pandey, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 231 (2002)

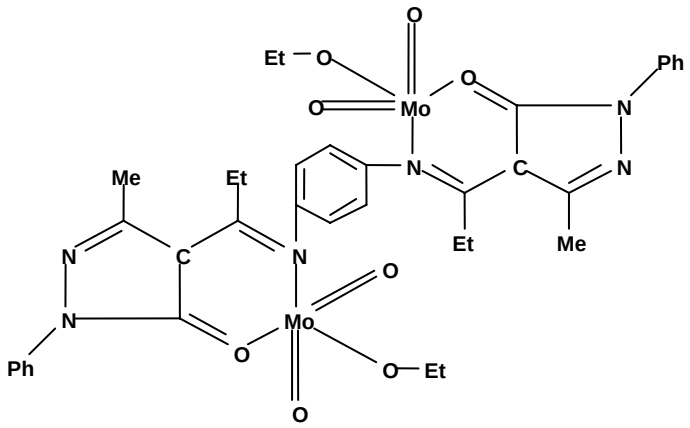
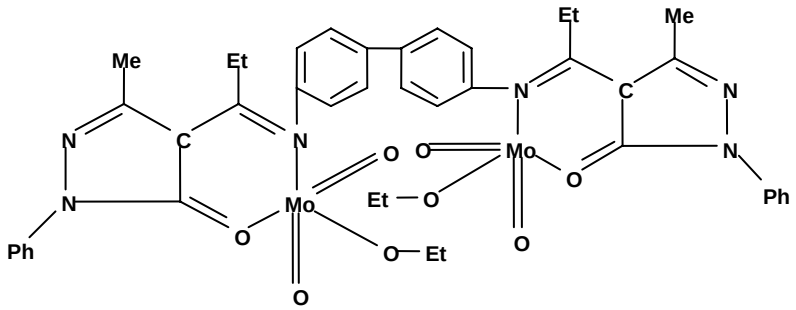
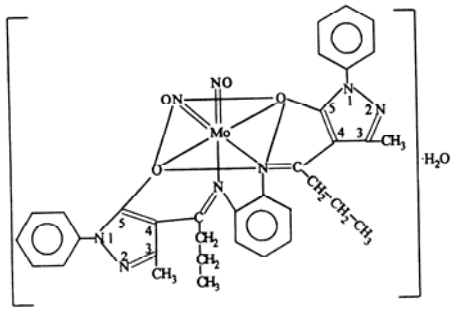
GROUP 6.- Cr, Mo

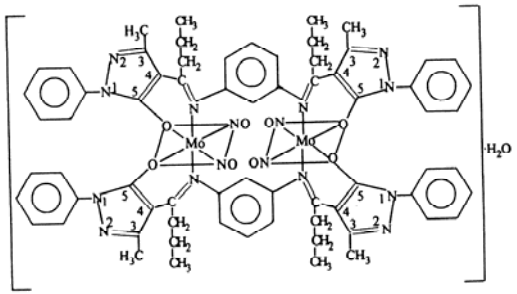
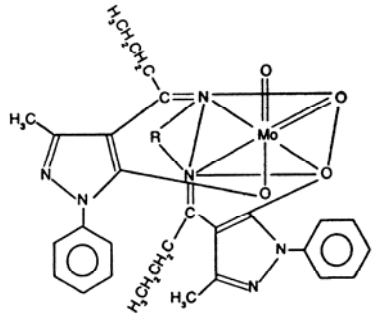
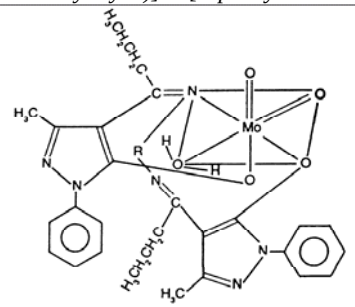
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cr(L)(H$_2$O)$_2$]Cl** *H$_2$L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)

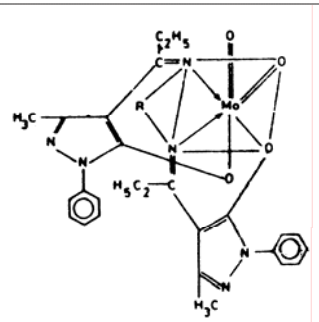
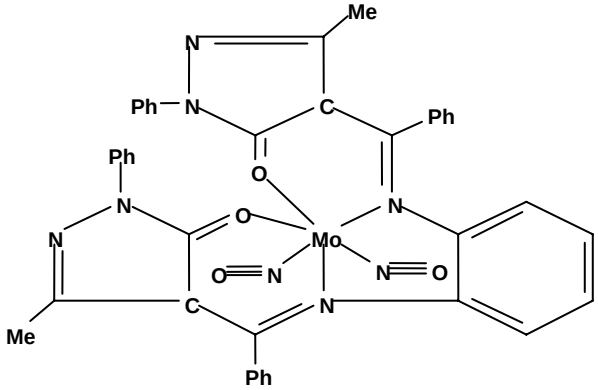
 *R= C_6H_5, ClC_6H_4* *X= ethylidyne; o-phenylidyne; m- phenylidyne; p- phenylidyne* **$[Cr(L)(H_2O)_2](NO_3)$** *H_2L^1 = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[1,2-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^4 = 4,4´-[1,4-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^5 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^6 = 4,4´-[1,2-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^7 = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^8 = 4,4´-[1,4-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-(3-chlorophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[298]D.S. Raj, P.C. Shah, J.R. Shah, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **22(4)**, 321 (1992)
 **$[Mo(NO)_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	AE, IR, UV, ^1H, VC	[280]N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **13(18)**, 2653 (1994)

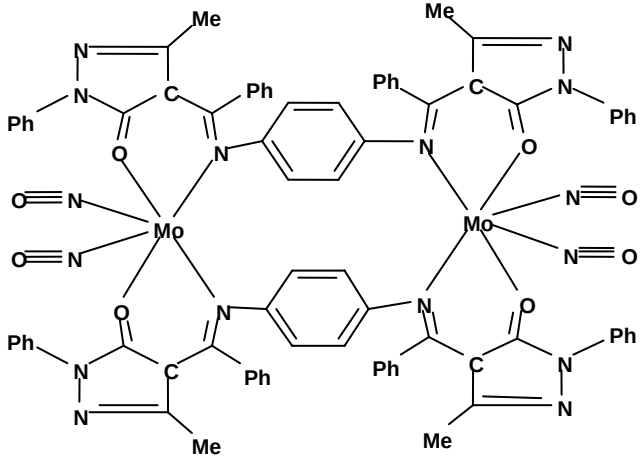
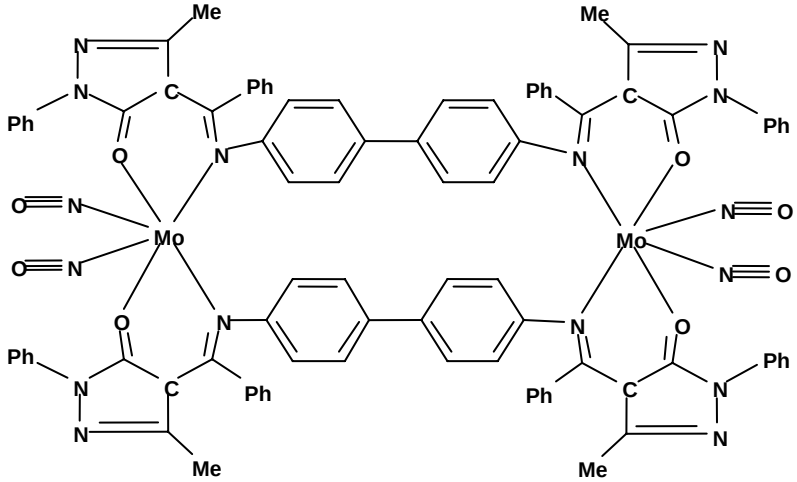
 **[MoO_2(L)]** *(R = m- phenylidyne)* *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, μ	[277]R.C. Maurya, D.D. Mishra, M.N. Jayaswal, S. Kovil, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(1)**, 77 (1997)
 **[{MoO_2(OEt)}$_2$(L^n)]** *(R = p-phenylendiamine, benzidine)* *H_2L^1 = 4,4´-[1,4-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[([1,1´-biphenyl]-4,4´-diyl)bis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, IR, Λ_m, ^{1}H, μ	[277]R.C. Maurya, D.D. Mishra, M.N. Jayaswal, S. Kovil, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(1)**, 77 (1997)

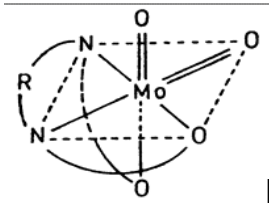
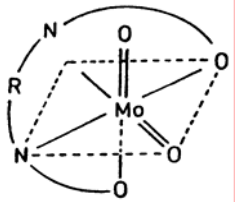
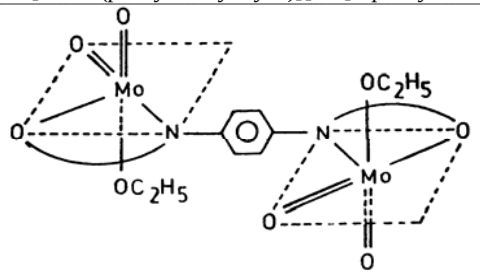
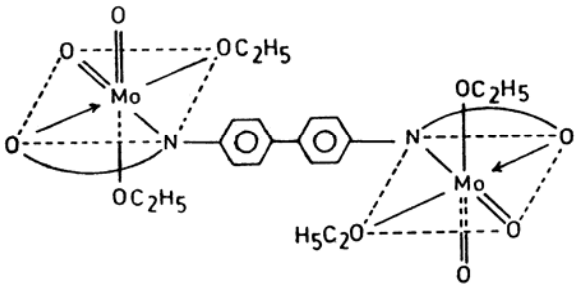
 **[{$MoO_2(OH)_2$}(L)]** *(R = benzidine)* *H_2L = 4,4´-[([1,1´-biphenyl]-4,4´-diyl)bis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, Λ_m, μ, TGA, ^{1}H, IR	[278]R.C. Maurya, B. Shukla, A. Pandey, *Indian Journal of Chemistry*, **41A**, 554 (2002)
 **[{$MoO_2(OEt)$}$_2$(L^n)]** *(R = m-phenylendiamine, p-phenylendiamine, benzidine)* *H_2L^1 = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,4-phenylenebis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[([1,1´-biphenyl]-4,4´-diyl)bis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, Λ_m, IR	[279]R.C. Maurya, N.N. Jayaswal, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 406 (1997)
 **[MoO_2L(OEt)]]** *H_2L = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)

 **[$MoO_2L(OEt)$]]** *H_2L = 4,4´-[1,4-phenylenebis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)
 **[$MoO_2L(OEt)$]]** *H_2L = 4,4´-[[1,1´-biphenyl]-4,4´-diylbis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, Λ_m, IR	[282]R.C. Maurya, B. Shukla, T. Singh, *Chemical & Environmental Research*, **5(1-4)**, 197 (1996)
 **[$Mo(NO)_2(L)]H_2O$** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, IR	[105]R.C. Maurya, A. Pandey, T. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 247 (2002)

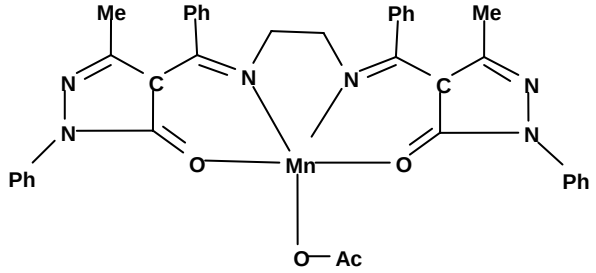
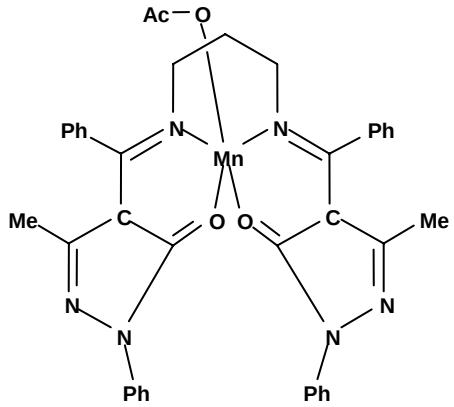
 **$[\{Mo(NO)_2\}_2(L)_2]H_2O$** *$H_2L$ = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, IR	[105]R.C. Maurya, A. Pandey, T. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(2)**, 247 (2002)
 **$[MoO_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, μ, TGA, ^1H, IR	[278]R.C. Maurya, B. Shukla, A. Pandey, *Indian Journal of Chemistry*, **41A**, 554 (2002)
 **$[MoO_2(H_2O)(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	5O, N	AE, Λ_m, μ, TGA, ^1H, IR	[278]R.C. Maurya, B. Shukla, A. Pandey, *Indian Journal of Chemistry*, **41A**, 554 (2002)

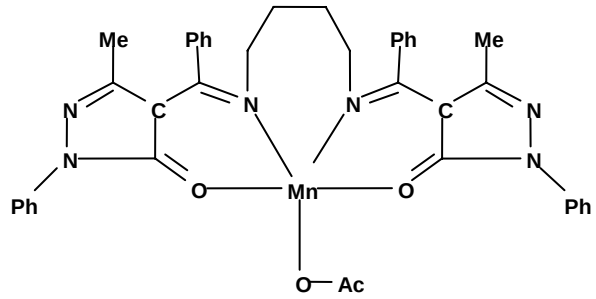
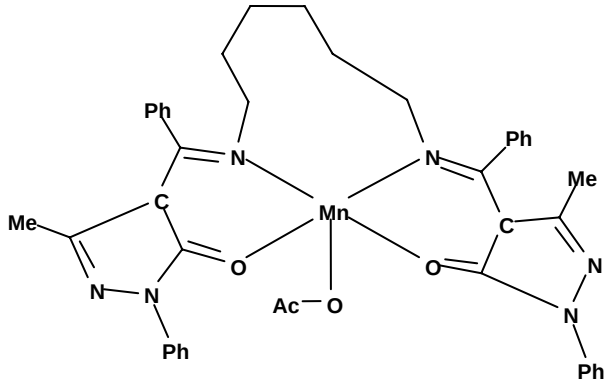
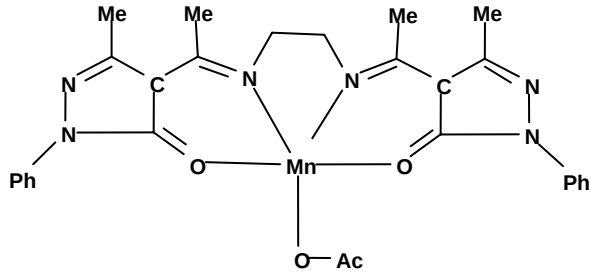
 **$[MoO_2(OEt)(L)]_2$** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR	[279]R.C. Maurya, N.N. Jayaswal, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 406 (1997)
 **$[Mo(NO)_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	AE, IR, UV, ^{1}H, VC	[280]N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **13(18)**, 2653 (1994)

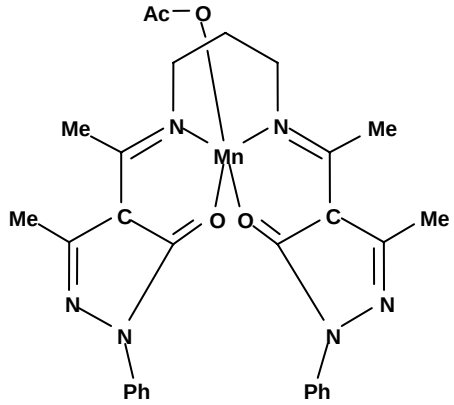
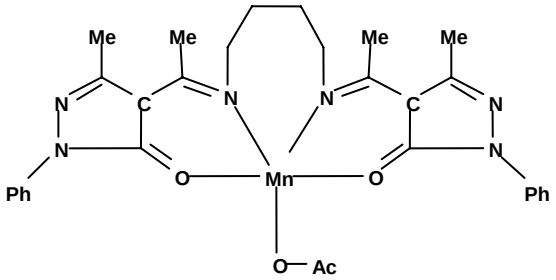
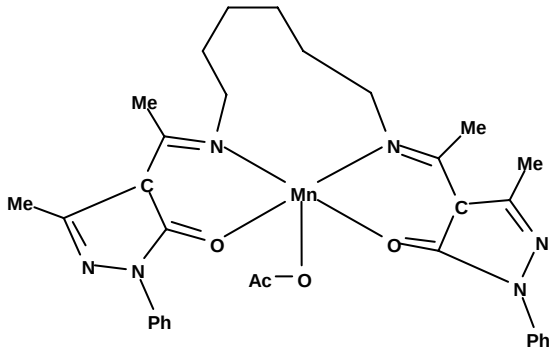
 **$[Mo(NO)_2(L)]_2$** *H_2L = 4,4´-[1,4-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	AE, IR, UV, ^{1}H, VC	[280]N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **13(18)**, 2653 (1994)
 **$[Mo(NO)_2(L)]_2$** *H_2L = 4,4´-[[1,1´-biphenyl]4,4´-diylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	AE, IR, UV, ^{1}H, VC	[280]N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **13(18)**, 2653 (1994)

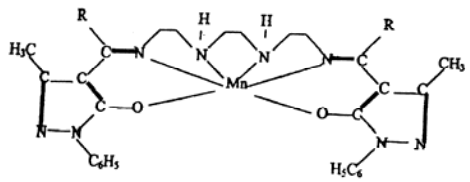
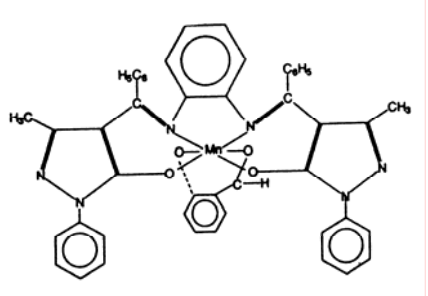
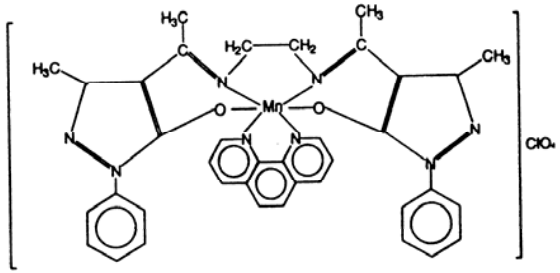
 **[MoO_2(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[281]N.S. Rao, M.N. Jaiswal, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **12(16)**, 2045 (1993)
 **[MoO_2(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[281]N.S. Rao, M.N. Jaiswal, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **12(16)**, 2045 (1993)
 **[Mo_2O_4(L)($C_2H_5O)_2$]** *H_2L = 4,4´-[1,4-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[281]N.S. Rao, M.N. Jaiswal, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **12(16)**, 2045 (1993)
 **[Mo_2O_4(L)($C_2H_5O)_4$]** *H_2L = 4,4´-[[1,1´-biphenyl]-4,4´-diylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[281]N.S. Rao, M.N. Jaiswal, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **12(16)**, 2045 (1993)

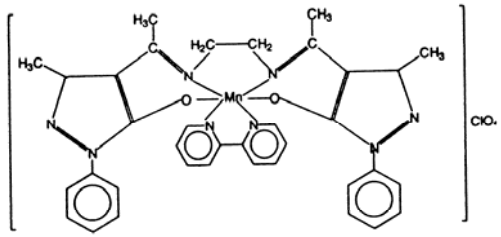
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)

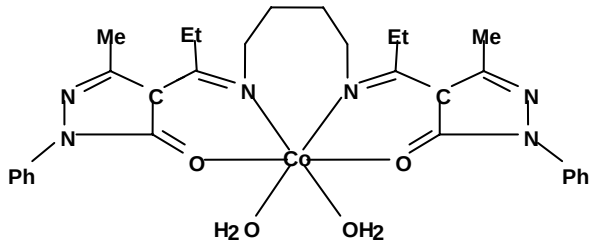
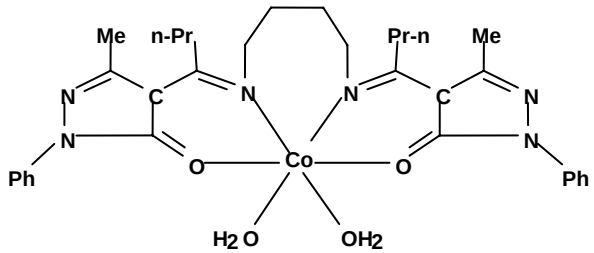
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,6-hexanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)

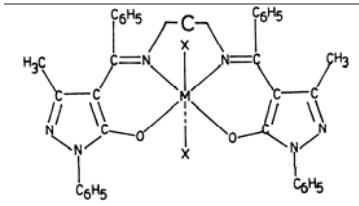
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,3-propanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)
 **[Mn(L)(OAc)]·H_2O** *H_2L = 4,4´-[1,6-hexanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, ^{1}H, TGA	[299]I.A. Patel, B.T. Thaker, P.B. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 429 (1998)

 **[Mn(L^n)](NCS)** **[Mn(L^n)](NO$_3$)** **[Mn(L^n)](ClO$_4$)** *R = Ph, H_2L^1 = 4,4´-[1,12-diphenyl-2,5,8,11-tetraazadodeca-1,11-diene-1,12-diyl)bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *R = Me, H_2L^2 = 4,4´-[1,12-dimethyl-2,5,8,11-tetraazadodeca-1,11-diene-1,12-diyl)bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	IR, AE, χ_m, Λ_m, ^{1}H, TGA, VC	[300]I.A. Patel, B.T. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 427 (1999)
 **[Mn(L)(HA)]·2H$_2$O** *H_2L = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HA = salicylaldehyde*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m, EE, TGA, TDA	[301]I.A. Patel, P. Patel, S. Goldsmith, B.T. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 2487 (2003)
 **[Mn(L)(phen)]ClO$_4$** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *phen = 1,10-phenanthroline*	6	2O, 4N	AE, Λ_m, IR, χ_m, TGA, TDA	[301]I.A. Patel, P. Patel, S. Goldsmith, B.T. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 2487 (2003)

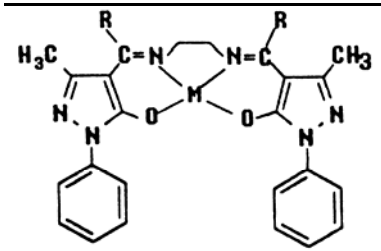
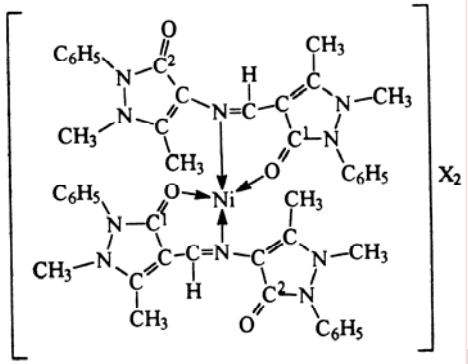
 **[Mn(L)(Bipy)]ClO_4** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *Bipy = 2,2´-bipyridine*	6	2O, 4N	AE, Λ_m, IR, χ_m, TGA, TDA	[301]I.A. Patel, P. Patel, S. Goldsmith, B.T. Thaker, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 2487 (2003)

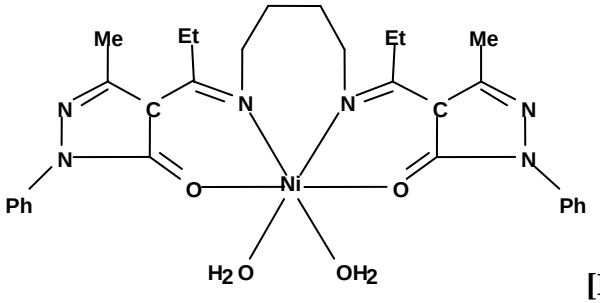
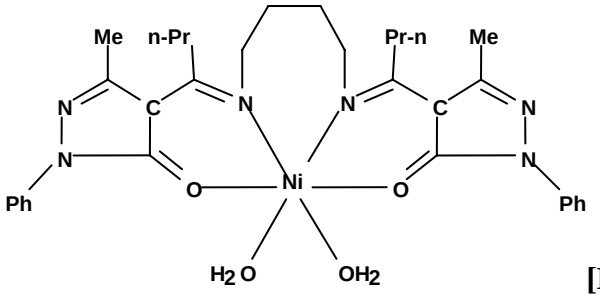
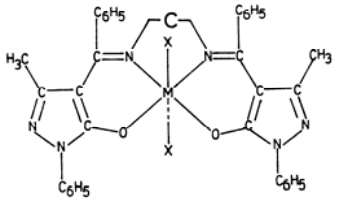
GROUP 9.- Co, Rh, Ir

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Co(L)(H_2O)$_2$]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilopropylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **[Co(L)(H_2O)$_2$]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilobutylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)

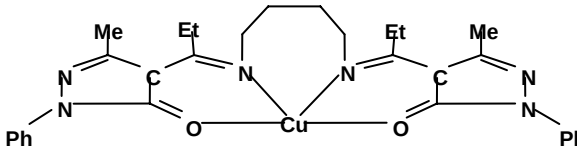
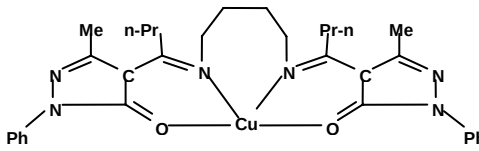
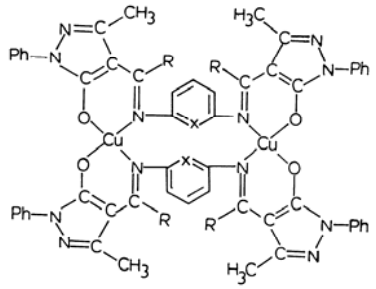
 **$[Co(L^n)_2(X)_2]$** *X=H_2O* *H_2L^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, ^{1}H, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)

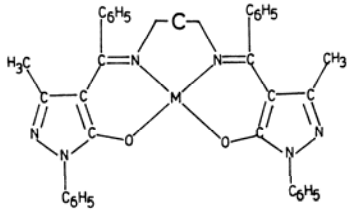
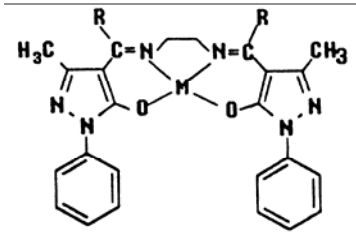
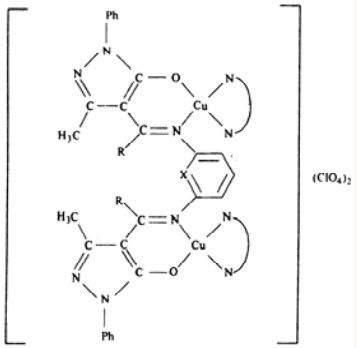
GROUP 10.- Ni

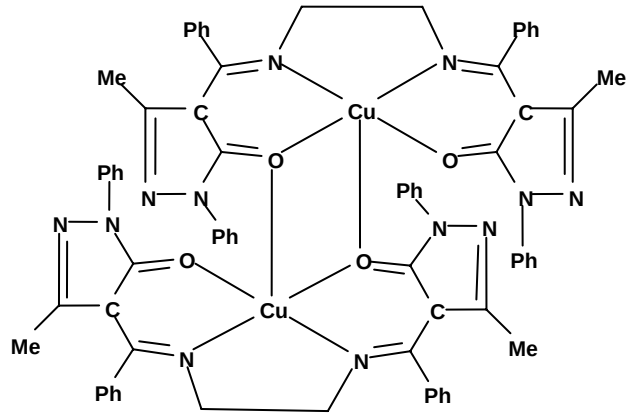
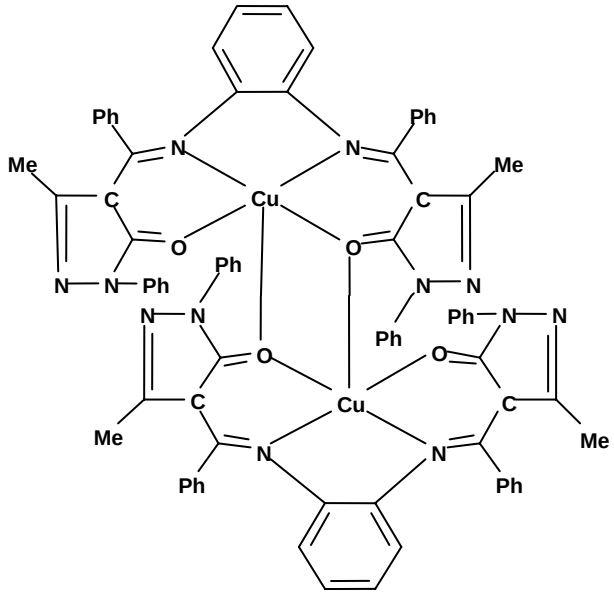
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni(L^n)]$** *H_2L^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	4	2O, 2N	AE, UV, Λ_m, IR, ^{1}H	[302]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(5)**, 819 (1998)
 **$[Ni(L)_2]X_2$** **X= ClO_4, NO_3, Cl, Br, I** *L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	2O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m	[303]N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(8)**, 1561 (2000)

 **$[Ni(L)(H_2O)_2]$** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanediylbis(nitrilopropylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **$[Ni(L)(H_2O)_2]$** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanediylbis(nitrilobutylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **$[Ni(L^n)_2(X)_2]$** *X = H_2O* *H_2L^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6		AE, ^1H, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)

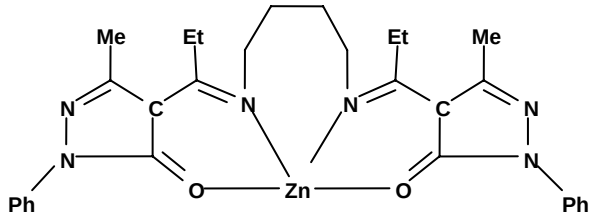
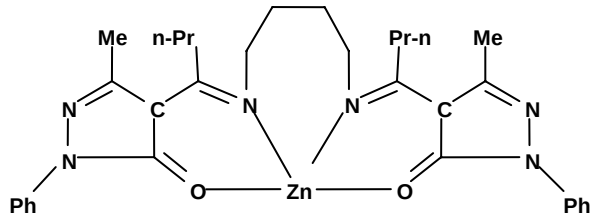
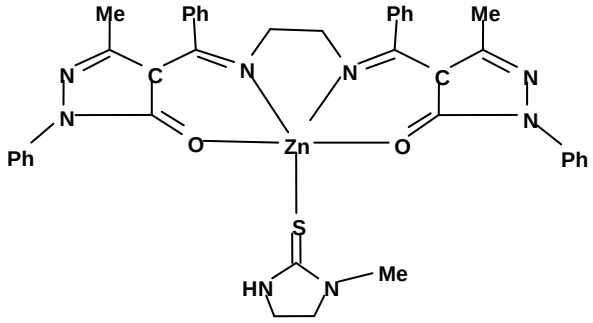
GROUP 11.- Cu

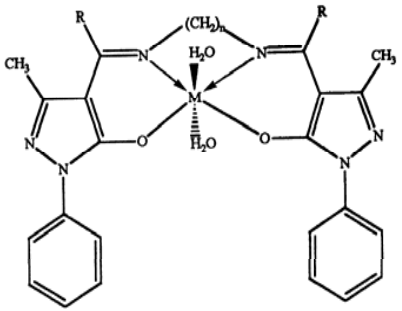
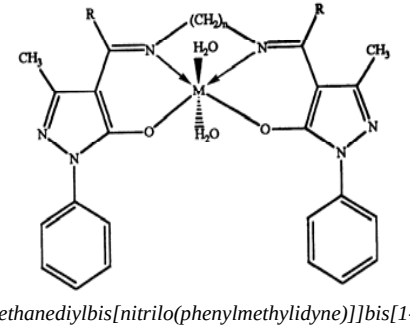
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cu(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilopropylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **[Cu(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilobutylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **$[CuL^n]_2$** *R = Ph, X = N, H_2L^1 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = Ph, X = C, H_2L^2 = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = 4-ClPh, X = N, H_2L^3 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis[nitrilo[(4-chlorophenyl)methylidyne]]]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = 4-ClPh, X = C, H_2L^4 = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo[(4-chlorophenyl)methylidyne]]]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = 4-NO_2Ph, X = N, H_2L^5 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis[nitrilo[(4-nitrophenyl)methylidyne]]]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = 4-NO_2Ph, X = C, H_2L^6 = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo[(4-nitrophenyl)methylidyne]]]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = Me, X = N, H_2L^7 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis(nitriloethylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *R = Me, X = C, H_2L^8 = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, μ, IR, ESR, TGA	[304]B.T. Thaker, B.V. Patel, P. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **21(6&7)**, 941 (1991)

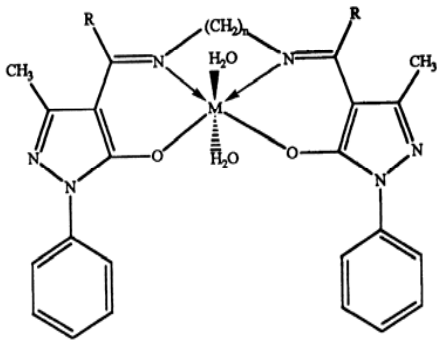
 **$[Cu(L^n)_2]$** *H_2L^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	4	2O, 2N	AE, ^{1}H, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)
 **$[Cu(L^n)]$** *H_2L^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitrilopropylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitrilobutylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	4	2O, 2N	AE, UV, Λ_m, IR, ^{1}H	[302]B.A. Uzoukwu, K. Gloe, H. Duddeck, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(5)**, 819 (1998)
 **$[Cu_2(L^n)_2(Bipy)_2](ClO_4)_2$** **$[Cu_2(L^n)_2(phen)_2](ClO_4)_2$** *$H_2L^1$ = 4,4´-[1,3-phenylenebis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis(nitriloethylidyne)]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^4 = 4,4´-[2,6-pyridinediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *BiPy = 2,2-bipyridine* *phen = 1,10-phenanthroline*	4	O, 3N	AE, Λ_m, χ_m, ESR, IR, TGA	[124]B.T. Thaker, J. Lekhadia, A. Patel, P. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(5)**, 735 (2003)

 **$[CuL]_2$** *H_2L = 4,4'-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)
 **$[CuL]_2$** *H_2L = 4,4'-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, IR, μ	[290]B.V. Patel, B.T. Thaker, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **16(9)**, 1319 (1986)

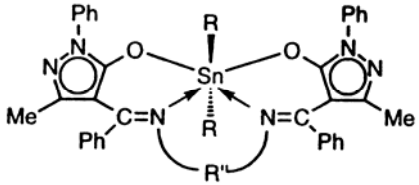
GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Zn(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilopropylidene)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **[Zn(L)]** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanodiylbis(nitrilobutylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **[ZnL(Hmimt)]** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)* *Hmimt = 1-methylimidazolin-2-thione*	5	2O, 2N, S	AE, IR, ^{1}H	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

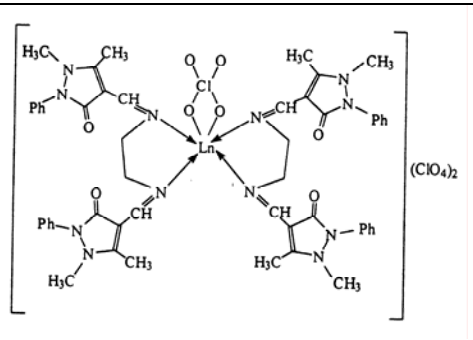
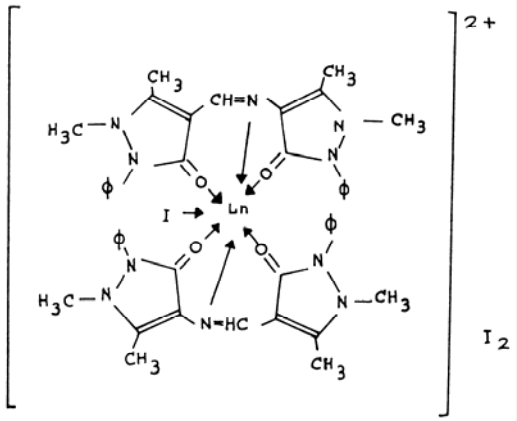
 **$[ZnL^n(H_2O)_2]$** *HL^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^2 = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^3 = 4,4´-[1,4-butanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^4 = 4,4´-[1,3-ethanediylbis[nitrilo(3,3-dimethylbutylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^5 = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(3,3-dimethylbutylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)
 **$[CdL^n(H_2O)_2]$** *HL^1 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^2 = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^3 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(diphenylethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^4 = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(diphenylethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^5 = 4,4´-[1,4-butanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^6 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(3,3-dimethylbutylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^7 = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(3,3-dimethylbutylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *HL^8= 4,4´-[1,4-butanediylbis[nitrilo(3,3-dimethylbutylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

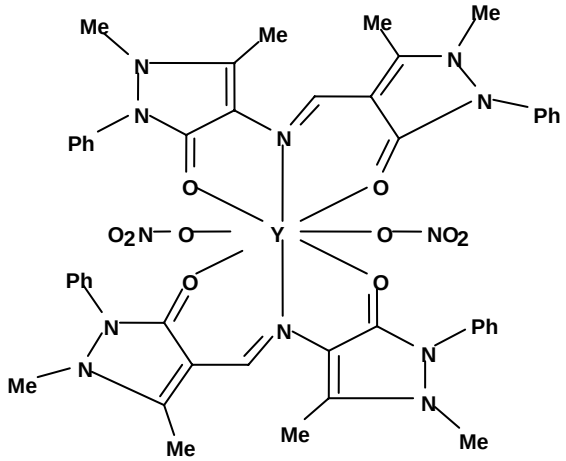
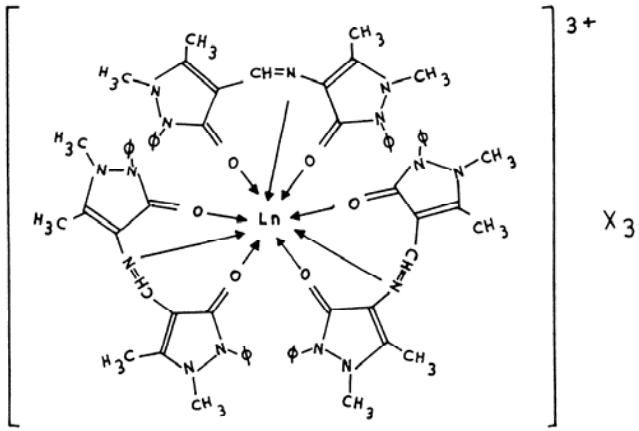
 **$[HgL(H_2O)_2]$** *HL^5 = 4,4´-[1,4-butanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, IR, ^{1}H, ^{113}Cd	[131]F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, D. Leonesi, A. Lorenzotti, *Polyhedron*, **18**, 3041 (1999)

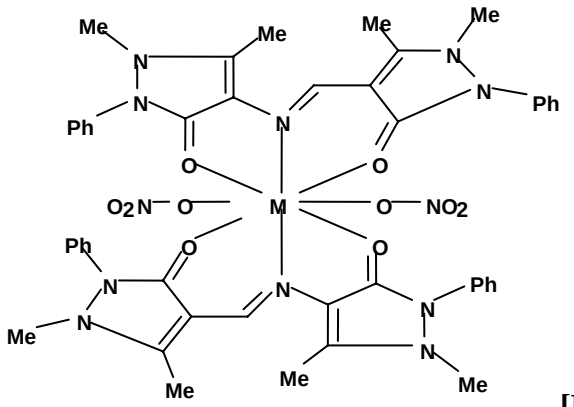
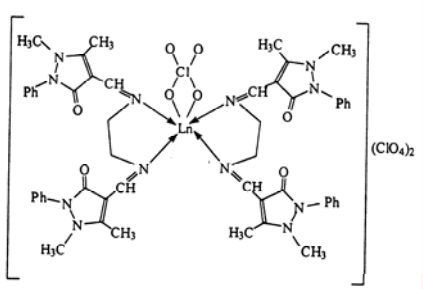
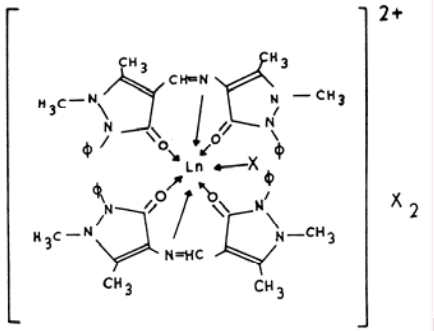
GROUP 14.- Sn

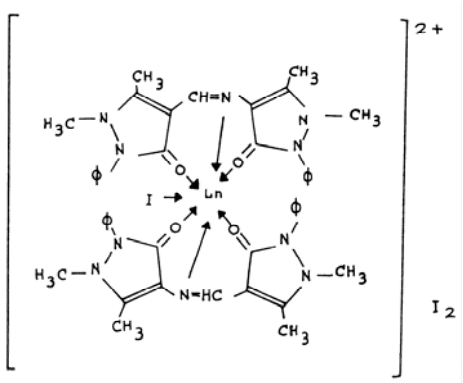
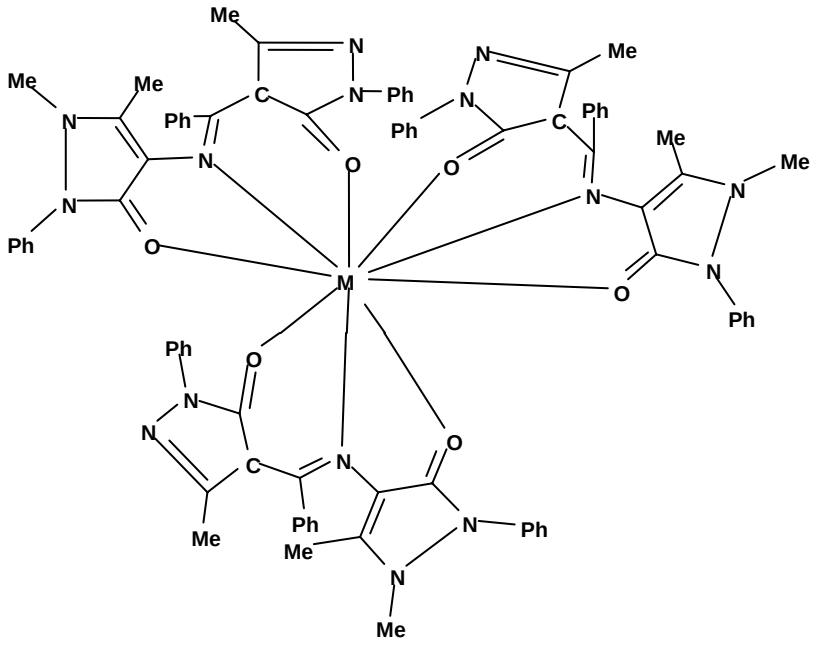
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[SnPh_2(L^n)]$** *H_2L^1 = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(phenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn	[305]D.K. Deya, M.K. Saha, M.K. Das, D. Bhartiya, R.K. Bansal, G. Rosait, S. Mitra, *Polyhedron*, **18**, 2687 (1999)

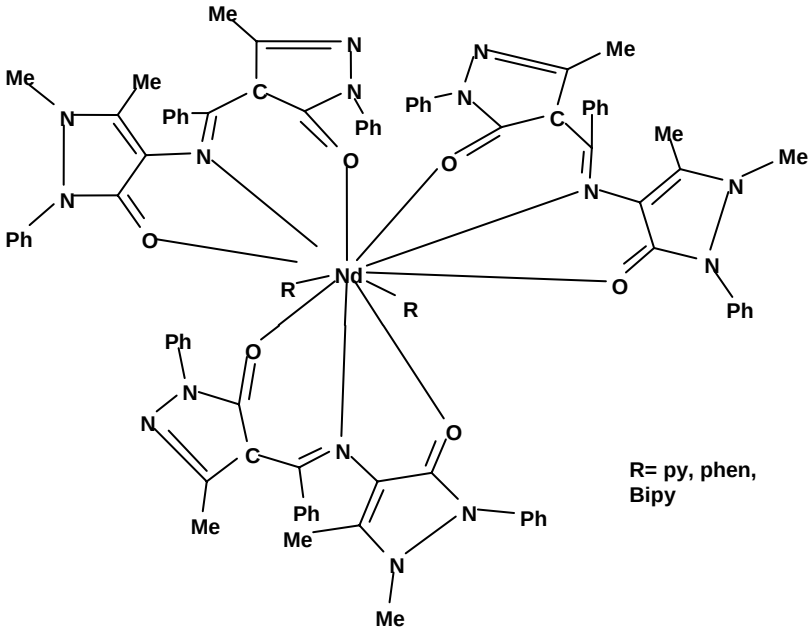
GROUP.- Lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Y(L)_2(ClO_4)](ClO_4)_2$** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitrilomethylidyne)]]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	Λ_m, IR, AE, ^{1}H, TGA	[306]S. Joseph, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(3)**, 423 (1998)
 **$[Y(L)_2I]I_2$** *H_2L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	7	4O, 2N, I	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[307]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(3)**, 529 (1996)

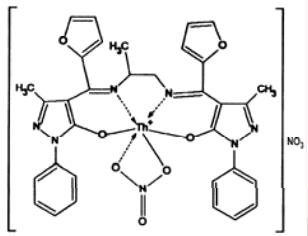
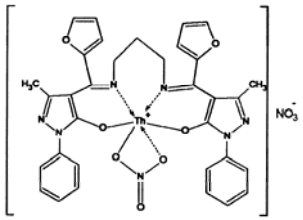
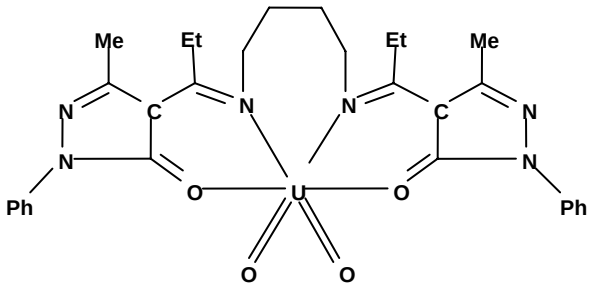
 **$[Y(L)_2(NO_3)_2](NO_3)$** *H_2L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[308]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Polyhedron*, **12(10)**, 1227 (1993)
 **$[M(L)_3](ClO_4)_3$** **M= Y, Gd, Dy, Ho, Er** *H_2L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	9	6O, 3N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, χ_m	[309]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(2)**, 263 (1996)

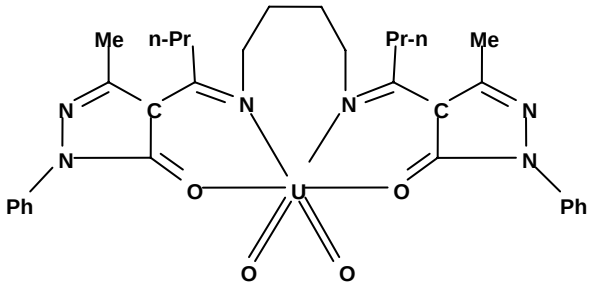
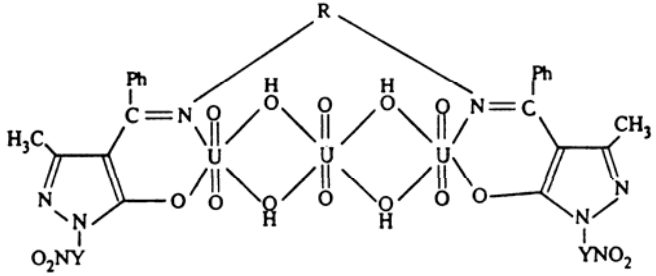
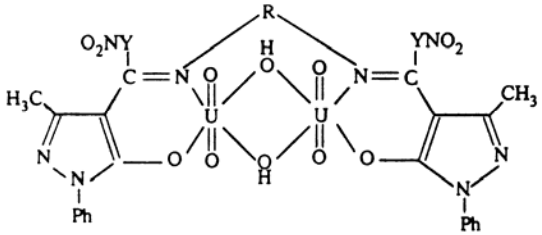
 **$[M(L)_2(NO_3)_2](NO_3)$** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *H_2L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[308]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Polyhedron*, **12(10)**, 1227 (1993)
 **$[M(L)_2(ClO_4)](ClO_4)_2$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *H_2L = 4,4´-[1,2-ethanediylbis(nitrilomethylidyne)]]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 4N	Λ_m, IR, AE, ^{1}H, TGA	[306]S. Joseph, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(3)**, 423 (1998)
 **$[M(L)_2ClO_4](ClO_4)_2$** **M = La, Pr, Nd, Sm, Eu** *H_2L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	7	4O, 2N, ClO_4	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, χ_m	[309]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(2)**, 263 (1996)

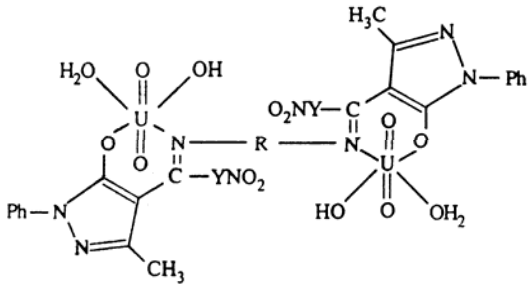
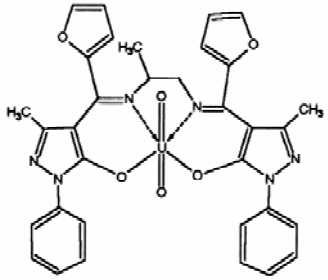
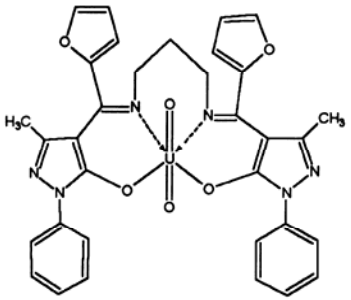
 **$[M(L)_2I]I_2$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *H_2L = 4,4´-(methylidynenitrilo)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	7	4O, 2N, I	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[307]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(3)**, 529 (1996)
 **$[M(L)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy** *HL = 4-[[[1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl]phenylmethyleneamino]-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	9	6O, 3N	IR, ^{1}H	[295]N.M. Sita, *Asian Journal of Chemistry*, **9(1)**, 130 (1997)

 *HL = 4-[[[1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl]phenylmethyleneamino]-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	**$[NdL_3(py)_2]$** **$[NdL_3(phen)]$** **$[NdL_3(Bipy)]$**	11	6O, 5N	IR, ^1H	[295]N.M. Sita, *Asian Journal of Chemistry*, **9(1)**, 130 (1997)

GROUP.- Actinides

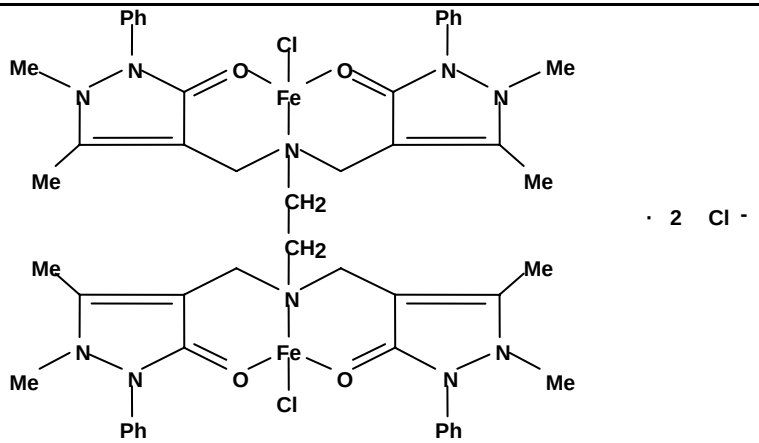
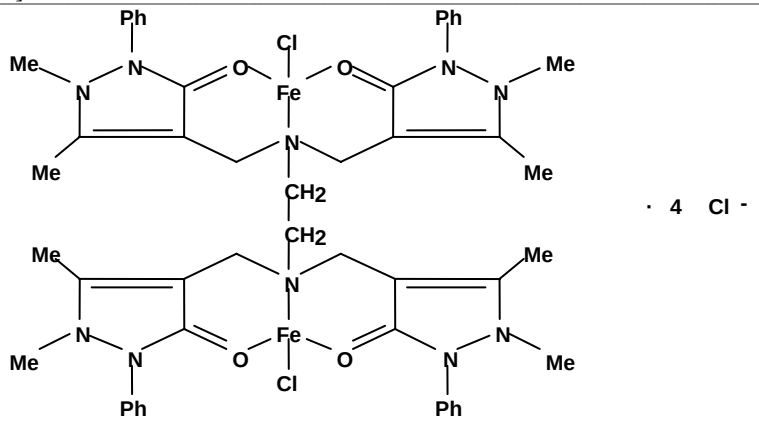
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Th(L)(NO_3)](NO_3)$** *H_2L = 4,4´-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[nitrilo(2-furanylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^1H	[310]G.X. Zheng, Q.F. Wang, S.G. Luo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **258(3)**, 693 (2003)
 **$[Th(L)(NO_3)](NO_3)$** *H_2L = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(2-furanylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^1H	[310]G.X. Zheng, Q.F. Wang, S.G. Luo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **258(3)**, 693 (2003)
 **$[UO_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanediylbis(nitrilopropylidene)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)

 **$[UO_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,4-butanediylbis(nitrilobutylidyne)]bis(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone)*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, ESR, TGA	[297]B.T. Thaker, A. Patel, J. Lekhadia, P. Thaker, *Indian J. Chem.*, **35A**, 483 (1996)
 **$[(UO_2)_3(\mu\text{-}OH)_4(L)]$** *$H_2L$ = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	5O, N	AE, IR, Λ_m, μ	[296]R.C. Maurya, M.N. Jaiswal, R. Verma, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(8)**, 1265 (1998)
 **$[(UO_2)_2(\mu\text{-}OH)_2L^n)]$** *$H_2L^1$ = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-phenylenebis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^3 = 4,4´-[1,3-phenylenebis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^4 = 4,4´-[1,4-phenylenebis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	5O, N	AE, IR, Λ_m, μ	[296]R.C. Maurya, M.N. Jaiswal, R. Verma, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(8)**, 1265 (1998)

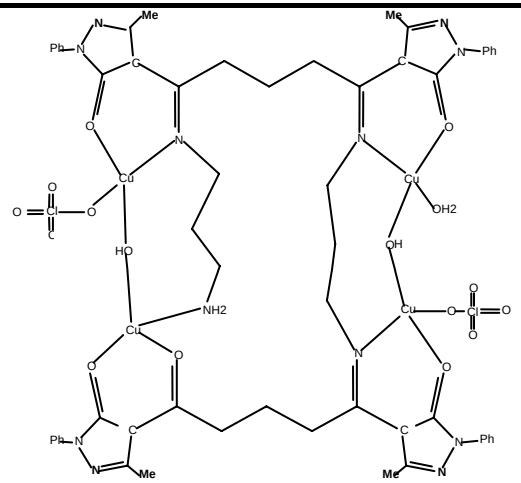
 **$[(UO_2)_2(H_2O)_2(L^n)(OH)_2]$** *$H_2L^1$ = 4,4´-[1,4-phenylenebis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]* *H_2L^2 = 4,4´-[1,2-ethanediylbis[nitrilo(4-nitrophenylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	5O, N	AE, IR, Λ_m, μ	[296]R.C. Maurya, M.N. Jaiswal, R. Verma, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(8)**, 1265 (1998)
 **$[UO_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[(1-methyl-1,2-ethanediyl)bis[nitrilo(2-furanylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H	[310]G.X. Zheng, Q.F. Wang, S.G. Luo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **258(3)**, 693 (2003)
 **$[UO_2(L)]$** *H_2L = 4,4´-[1,3-propanediylbis[nitrilo(2-furanylmethylidyne)]]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H	[310]G.X. Zheng, Q.F. Wang, S.G. Luo, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **258(3)**, 693 (2003)

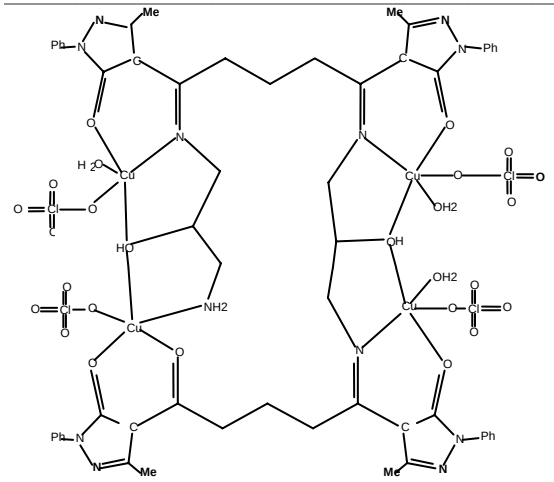
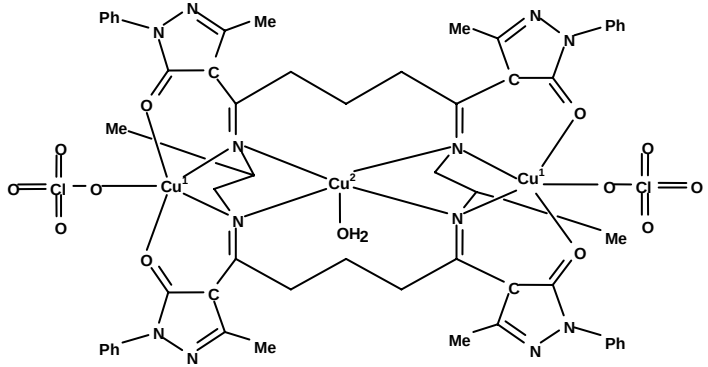
I.2.3.1.3- TETRA-PYRAZOLONES

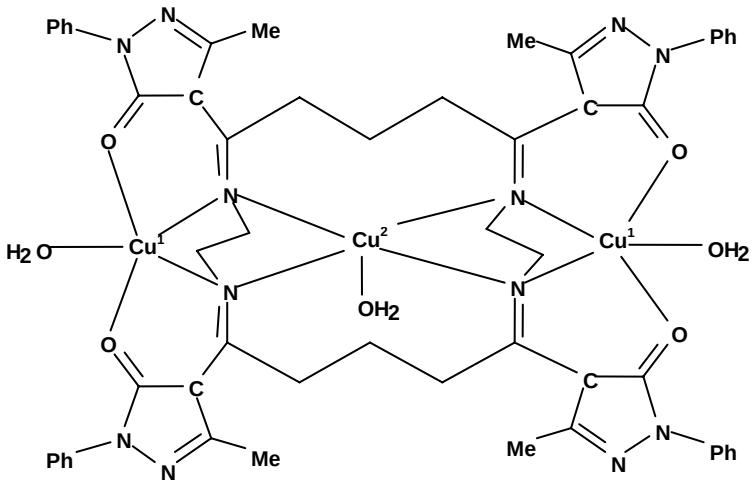
GROUP 8.- Fe

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 · 2 Cl⁻ **$[Fe_2(L)Cl_2]\cdot 2Cl$** *L = 4,4´,4´´,4´´´-[1,2-ethanediylbis[nitrilobis(methylene)]]tetrakis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	2O, N, Cl	Prop. espectrales	[311]O. Costisor, C. Stanescu, R. Tudose, I. Erenia, S. Policec, *Chemical Bulletin of the Technical University of Timisoara*, **39(53)**, 79 (1994)
 · 4 Cl⁻ **$[Fe_2(L)Cl_2]\cdot 4Cl$** *L = 4,4´,4´´,4´´´-[1,2-ethanediylbis[nitrilobis(methylene)]]tetrakis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	2O, N, Cl	Prop. espectrales	[311]O. Costisor, C. Stanescu, R. Tudose, I. Erenia, S. Policec, *Chemical Bulletin of the Technical University of Timisoara*, **39(53)**, 79 (1994)

GROUP 11.- Cu

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cu_4(OH)_2(ClO_4)_2(HL)(H_2O)]\cdot ClO_4$** *$H_4L$ = 4,4´-[1-[[3-aminopropyl]imino]-5-[[3-[(1,5-bis[1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl]-5-pentylidene]amino]propyl]imino]-1,5-pentanediyl]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	4	3O, N	AE, Λ_m, IR, ME, FAB-MS, ESR, EXAFS	[312]L. Yang, J. Wu, X. Ju, *Transition Met. Chem.*, **24(3)**, 340 (1999)

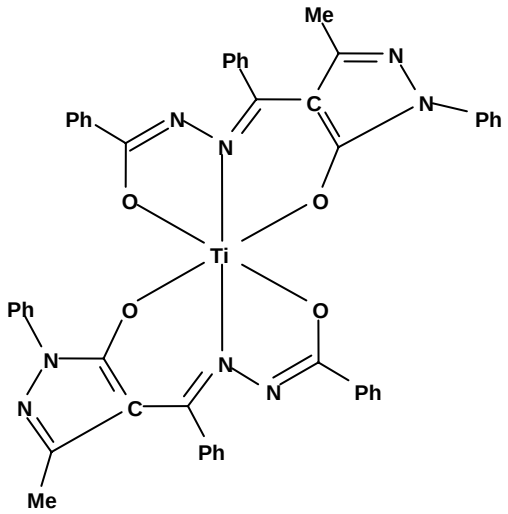
 **$[Cu_4(ClO_4)_4(L)(H_2O)_3]\cdot ClO_4$** *$H_3L$ = 4,4´-[1-[[3-amino2-hydroxypropyl]imino]-5-[[3-[(1,5-bis[1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl]-5-pentylidene]amino]-2-hydroxypropyl]imino]-1,5-pentanediyl]bis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5	4O, N	AE, Λ_m, IR, ME, FAB-MS, ESR, EXAFS	[312]L. Yang, J. Wu, X. Ju, *Transition Met. Chem.*, **24(3)**, 340 (1999)
 **$[Cu_3(HL)(ClO_4)_2(H_2O)](ClO_4)$** *$H_4L$ = 4,4´,4´´,4´´´-(1,4,10,13-tetraazacyclooctadeca-4,9,13,18-tetraene-5,9,14,18-tetrayl)tetrakis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5 Cu1 5 Cu2	3O, 2N O, 4N	Λ_m, IR, UV, ESR, EXAFS	[313]L. Yang, J. Xin, J. Wu, *Chinese Science Bulletin*, **41(12)**, 1000 (1996)

 **$[Cu_3L^1(H_2O)_3](ClO_4)_2$** *$H_4L$ = 4,4´,4´´,4´´´-(1,4,10,13-tetraazacyclooctadeca-4,9,13,18-tetraene-5,9,14,18-tetrayl)tetrakis[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone]*	5 Cu1 5 Cu2	3O, 2N O, 4N	Λ_m, IR, UV, ESR, EXAFS	[313]L. Yang, J. Xin, J. Wu, *Chinese Science Bulletin*, **41(12)**, 1000 (1996)

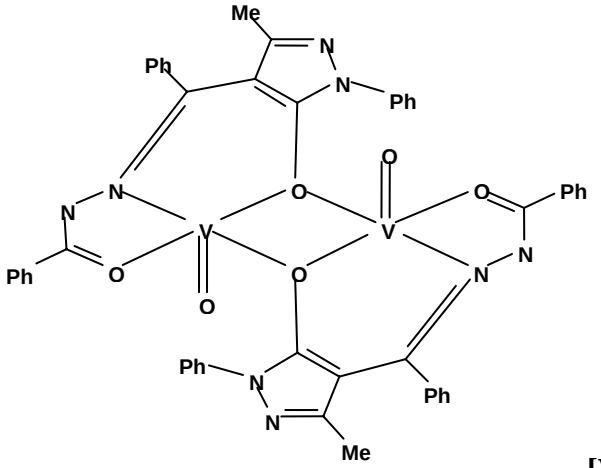
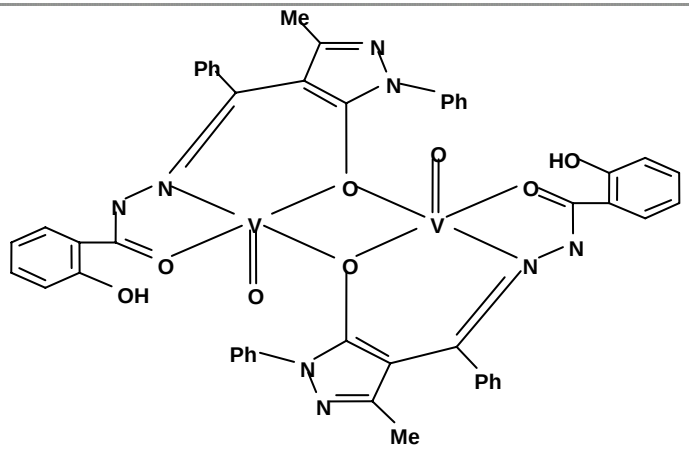
I.2.3.2.- X= -NH-C(O)-R

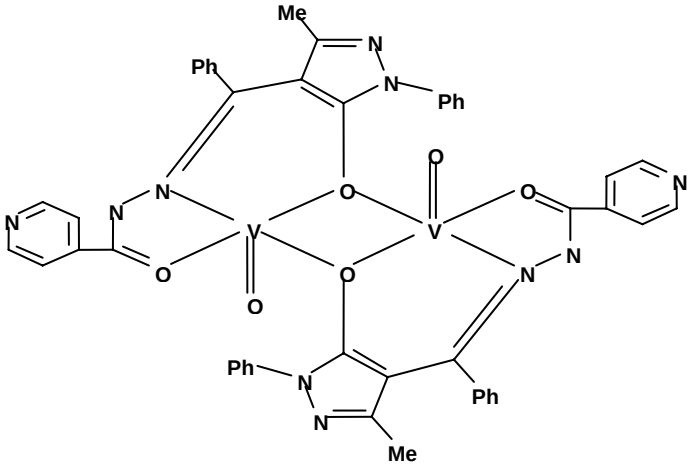
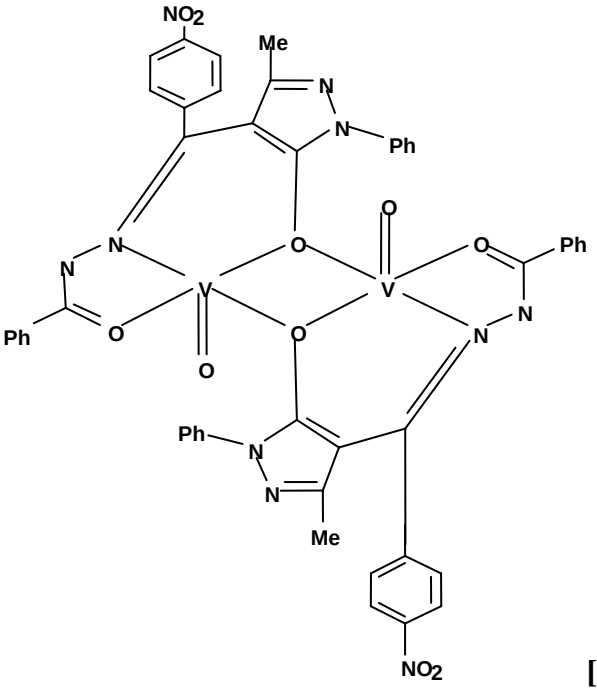
I.2.3.2.1- MONO-PYRAZOLONES

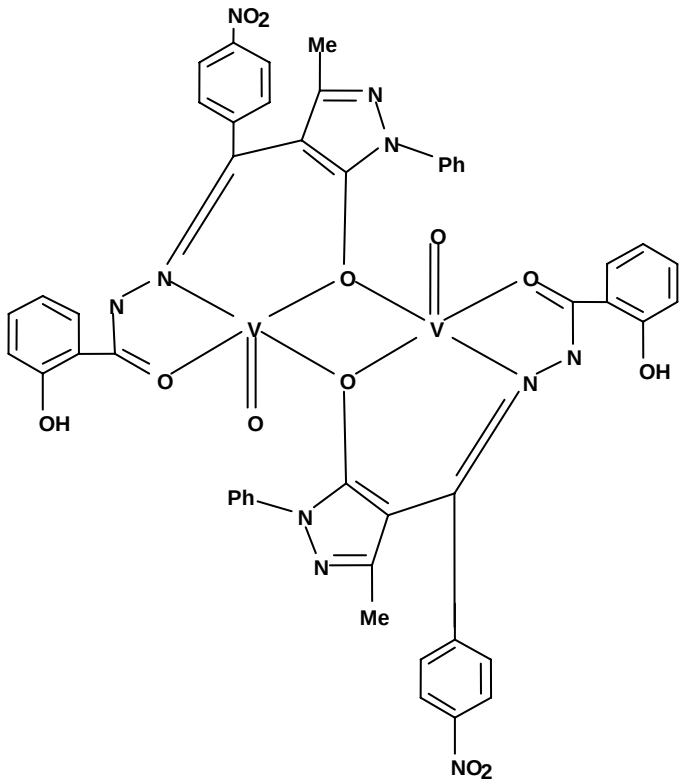
GROUP 4.- Ti

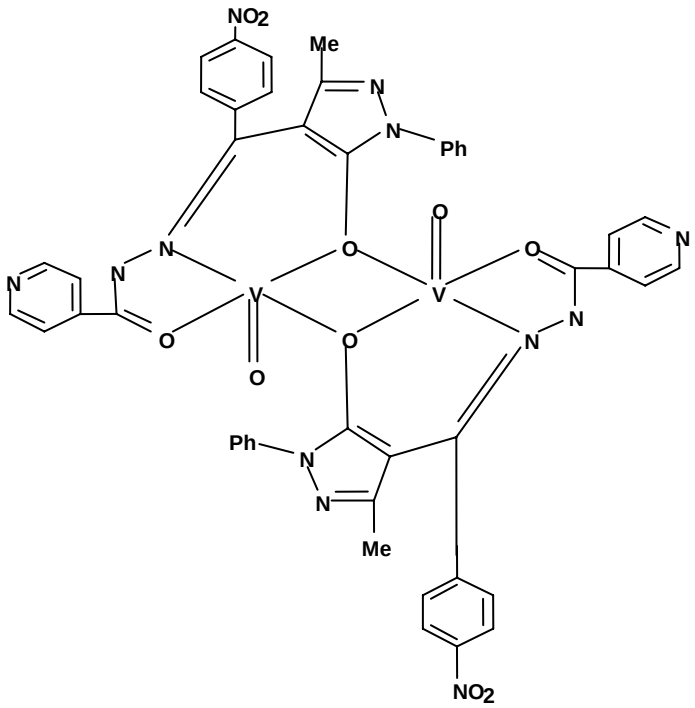
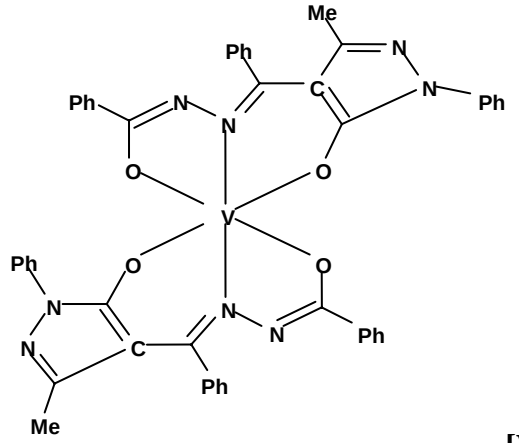
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[TiL$_2$]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide benzoic acid*	6	4O, 2N	IR, ^{13}C, AE	[314]H. Kraudelt, U. Schilde, H. Hefele, E. Ludwig, E. Uhlemann, *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1240 (1996)

GROUP 5.- V

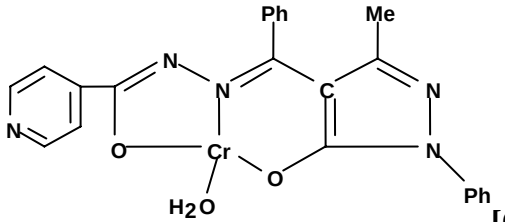
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(L)]_2$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide benzoic acid*	5	4O, N	AE, χ_m, IR, EPR, Λ_m, VC	[315]S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)
 **$[VO(L)]_2$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-(2-hydroxy) benzoic acid*	5	4O, N	AE, χ_m, IR, EPR, Λ_m, VC	[315]S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)

 **$[VO(L)]_2$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide – 4-pyridinecarboxylic acid*	5	4O, N	AE, χ_m, IR, EPR, Λ_m, VC	[315]S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)
 **$[VO(L)]_2$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)(4-nitrophenyl)methylene]hydrazide benzoic acid*	5	4O, N	AE, χ_m, IR, EPR, Λ_m, VC	[315]S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)

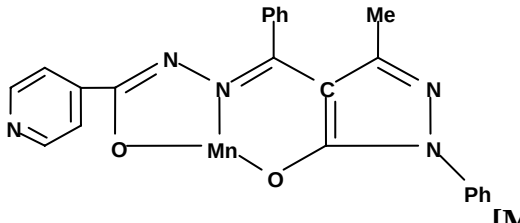
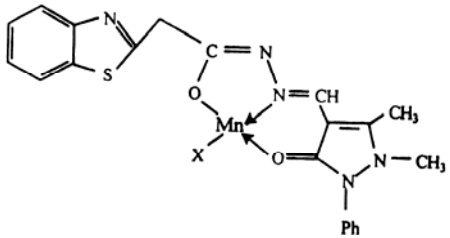
 **$[VO(L)]_2$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)(4-nitrophenyl)methylene]hydrazide-(2-hydroxy)benzoic acid*	5	4O, N	AE, χ_m, IR, EPR, Λ_m, VC	[315]S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)

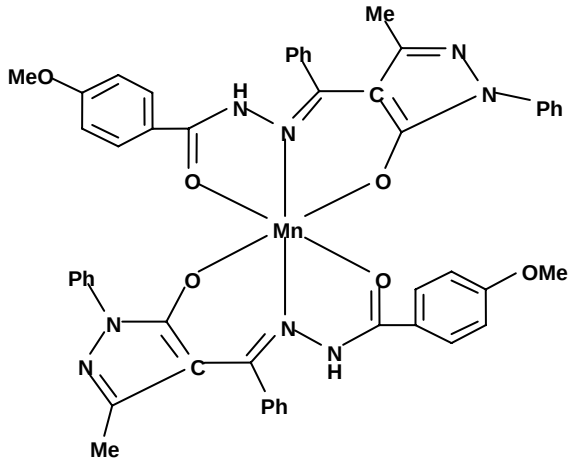
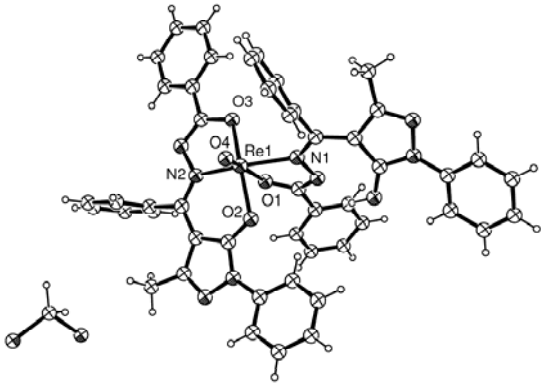
 **$[VO(L)]_2$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)(4-nitrophenyl)methylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	5	4O, N	AE, χ_m, IR, EPR, Λ_m, VC	[315]S.N. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Polyhedron*, **16(11)**, 1825 (1997)
 **$[VL_2]$** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide benzoic acid*	6	4O, 2N	IR, ^{13}C, AE	[314]H. Kraudelt, U. Schilde, H. Hefele, E. Ludwig, E. Uhlemann, *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1240 (1996)

GROUP 6.- Cr

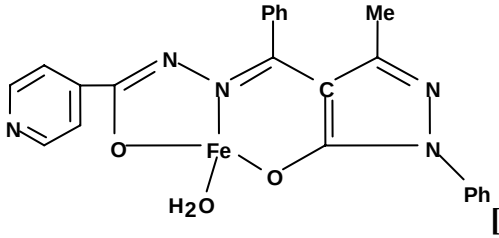
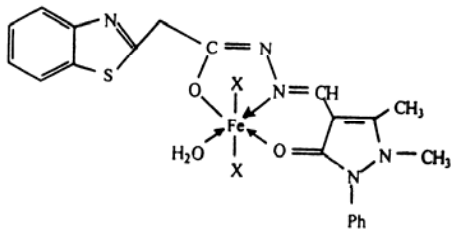
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CrL(H_2O)]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	4	3O, N	AE, UV, IR, Λ_m, TGA	[316]Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,**30(7)**, 1265 (2000)

GROUP 7.- Mn, Re

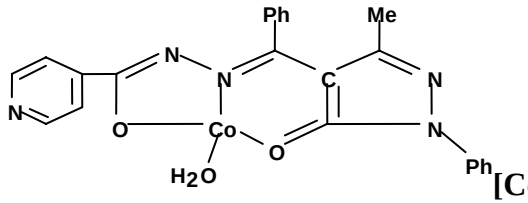
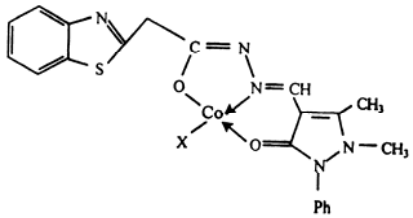
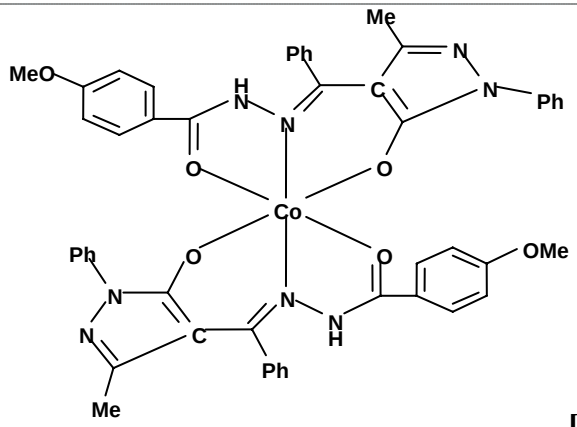
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[MnL]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	3	2O, N	AE, UV, IR, Λ_m, TGA	[316]Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,**30(7)**, 1265 (2000)
 **[MnLX]·3H_2O** X = Cl, OAc *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	4 4	2O, N, Cl 3O, N	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)

 **$[MnL_2]\cdot O,5H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-methoxybenzoic acid*	6	4 O, 2N	AE, IR, UV, TGA, VC	[318]L. Liu, D. Jia, Y. Ji, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 739 (2002)
 **$[ReO(L)_2]\cdot 0.3\ CH_2Cl_2$** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide benzoic acid*	6	4O, 2N	DRX, AE, ESI-MS, UV, IR	[319]S. Sawusch, N. Jäger, U. Schilde, E. Uhlemann, *Structural Chemistry*, **10(2)**, 105 (1999)

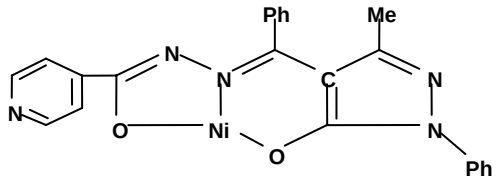
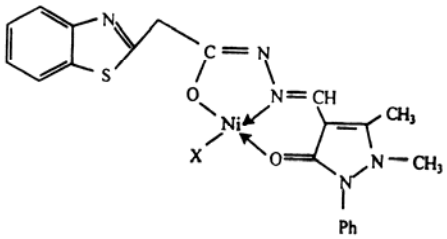
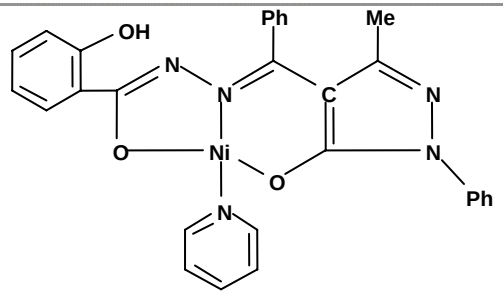
GROUP 8.- Fe

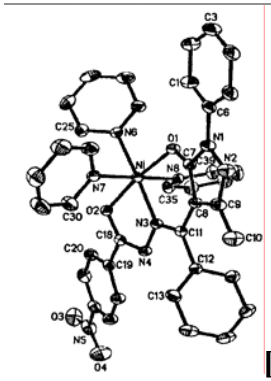
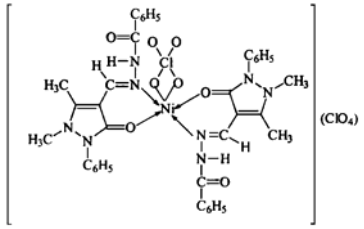
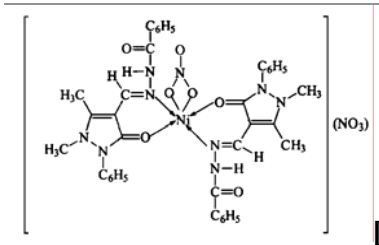
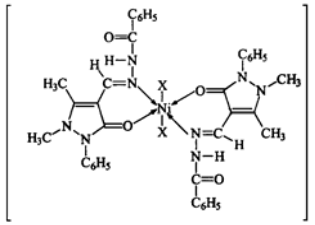
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[FeL(H$_2$O)]** *H$_2$L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	4	3O, N	AE, UV, IR, Λ_m, TGA	[316]Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,**30(7)**, 1265 (2000)
 **[FeLCl$_2$(H$_2$O)]·H$_2$O** **[FeL(NO$_3$)$_2$(H$_2$O)]·1,5H$_2$O** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	6 6	3O, N, 2Cl 5O, N	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)

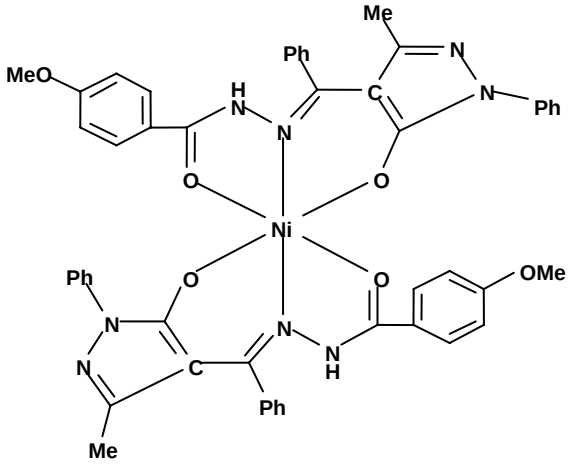
GROUP 9.- Co, Rh, Ir

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CoL(H$_2$O)]** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	4	3O, N	AE, UV, IR, Λ_m, TGA	[316]Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,**30(7)**, 1265 (2000)
 **[CoLX]·nH$_2$O** *X = Cl (n=2), Br (n= 3), NO_3 (n=1.5)* *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	4	2O, N, X	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)
 **[CoL$_2$]** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-methoxybenzoic acid*	6	4O,2N	AE, IR, UV, TGA, VC	[318]L. Liu, D. Jia, Y. Ji, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 739 (2002)

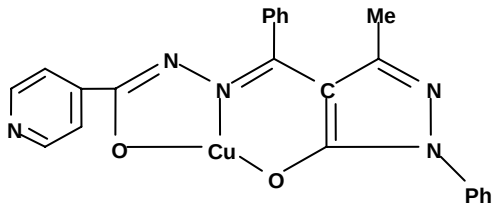
GROUP 10.- Ni

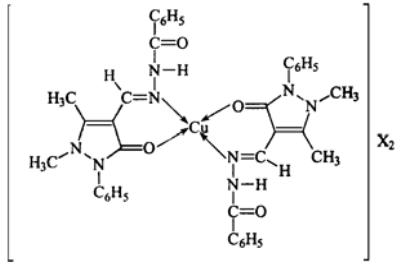
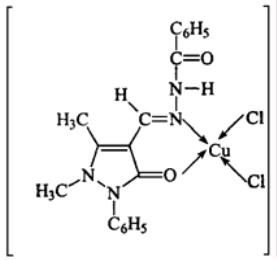
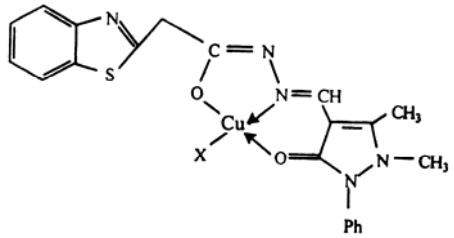
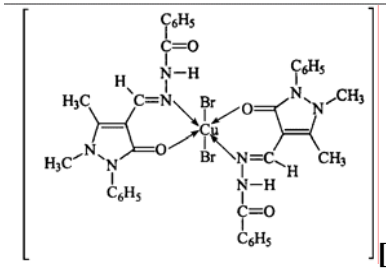
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[NiL]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	3	2O, N	AE, UV, IR, Λ_m, TGA	[316]Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,**30(7)**, 1265 (2000)
 **[NiLX]·nH_2O** *X = Cl (n=3), ClO_4 (n= 2), NO_3 (n=1)* *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	4	2O, N, X	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)
 **[Ni(L)(py)]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-benzoic acid* *py = pyridine*	4	2O, 2N	IR, UV, VC, DRX	[320]Y-L. Ji, L. Liu, D-Z. Jia, K-B. Yu, *Wuji Huaxue Xuebao*, **19(4)**, 345 (2003)

 **[Ni(L)(Py)$_3$]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-nitrobenzoic acid*	6	2O, 4N	DRX, AE, IR, TGA	[321]L. Zhang, L. Liu, D. Jia, K. Yu, *Structural Chemistry*, **15(4)**, 327 (2004)
 **[Ni(HL)$_2$(ClO$_4$)]ClO$_4$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-benzoic acid*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m, EPR	[322]K.C. Raju, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(3)**, 417 (2004)
 **[Ni(HL)$_2$(NO$_3$)](NO$_3$)** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-benzoic acid*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m, EPR	[322]K.C. Raju, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(3)**, 417 (2004)
 **[Ni(HL)$_2$X$_2$] (X = Cl, Br, I)** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-benzoic acid*	6	2O, 2N, 2X (X= Cl, Br, I)	AE, Λ_m, IR, χ_m, EPR	[322]K.C. Raju, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **34(3)**, 417 (2004)

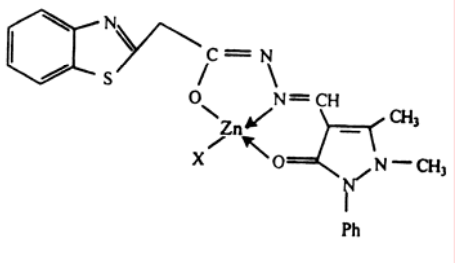
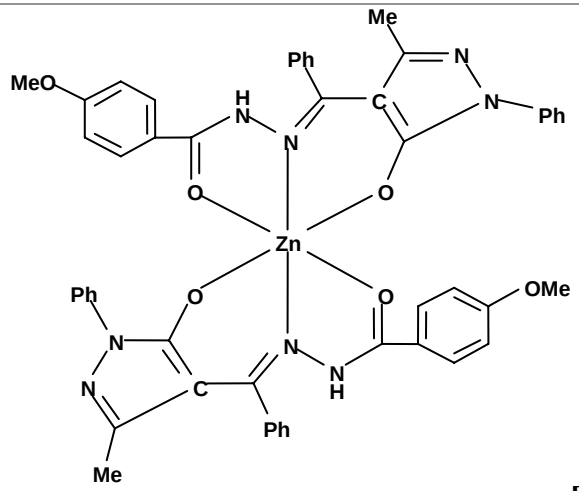
 **$[NiL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-methoxybenzoic acid*	6	4O,2N	AE, IR, UV, TGA, VC	[318]L. Liu, D. Jia, Y. Ji, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 739 (2002)

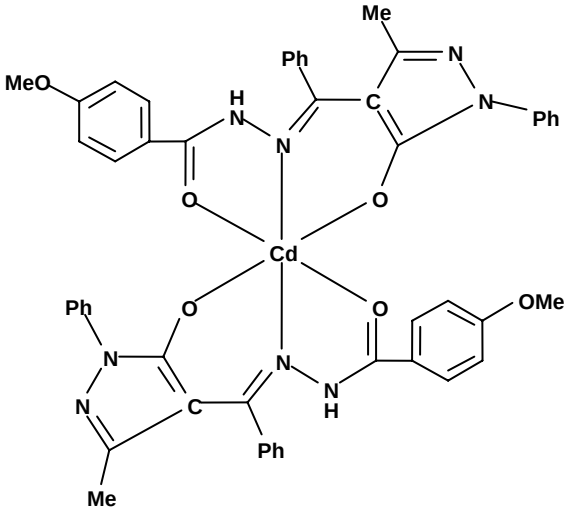
GROUP 11.- Cu

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CuL]** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	3	2O, N	AE, UV, IR, Λ_m, TGA	[316]Z-Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*,**30(7)**, 1265 (2000)

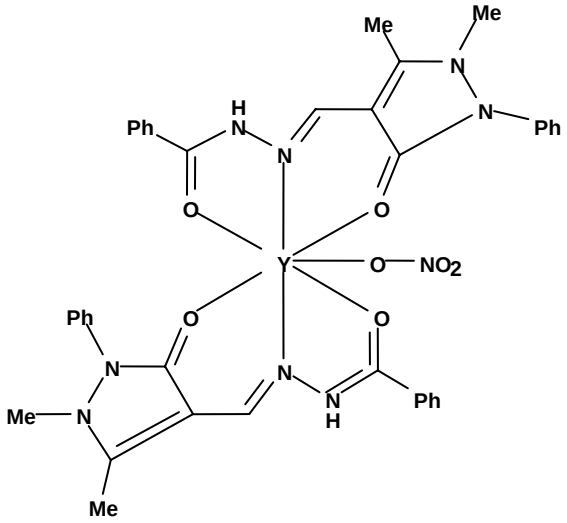
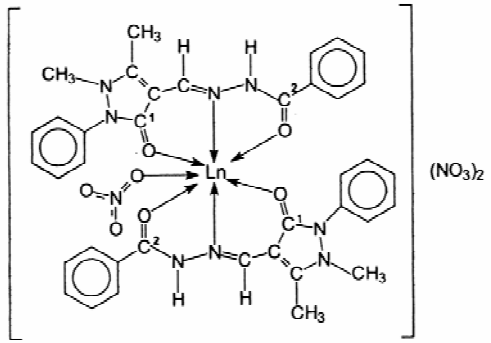
 **$[Cu(HL)_2](X)_2$ (X= ClO_4^- o NO_3^-)** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-benzoic acid*	4	2O, 2N	AE, Λ_m, IR, ^1H EPR, χ_m	[323]K.C. Raju, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1307 (2003)
 **$[Cu(HL)Cl_2]$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-benzoic acid*	4	O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ^1H, EPR, χ_m	[323]K.C. Raju, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1307 (2003)
 **$[CuLX]\cdot nH_2O$** *X = Cl (n=3), Br (n= 1), NO_3 (n=4)* *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	4	2O, N, X	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)
 **$[Cu(HL)_2Br_2]$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-benzoic acid*	6	2O, 2N, 2Br	AE, Λ_m, IR, ^1H, EPR, χ_m	[323]K.C. Raju, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(8)**, 1307 (2003)

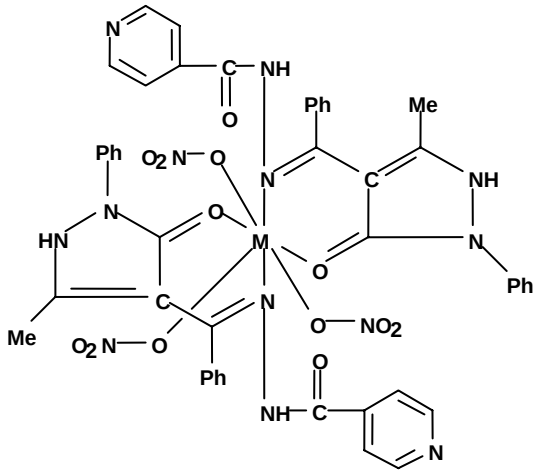
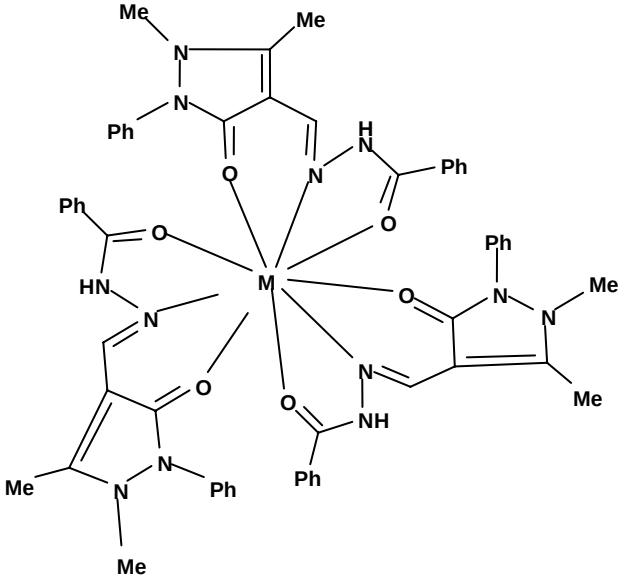
GROUP 12.- Zn, Cd

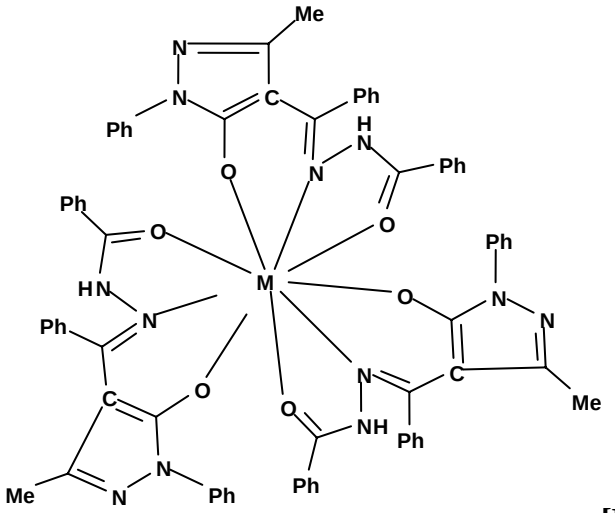
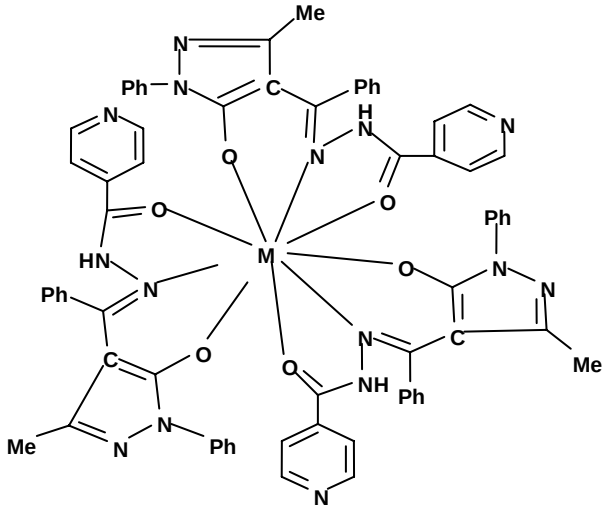
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnLCl]·H_2O** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)
 **[ZnL_2]·1,5H_2O** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-methoxybenzoic acid*	6	4O,2N	AE, IR, UV, TGA, VC	[318]L. Liu, D. Jia, Y. Ji, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 739 (2002)

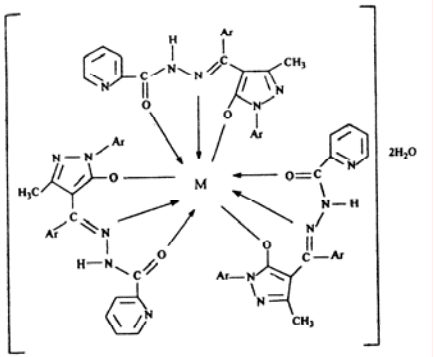
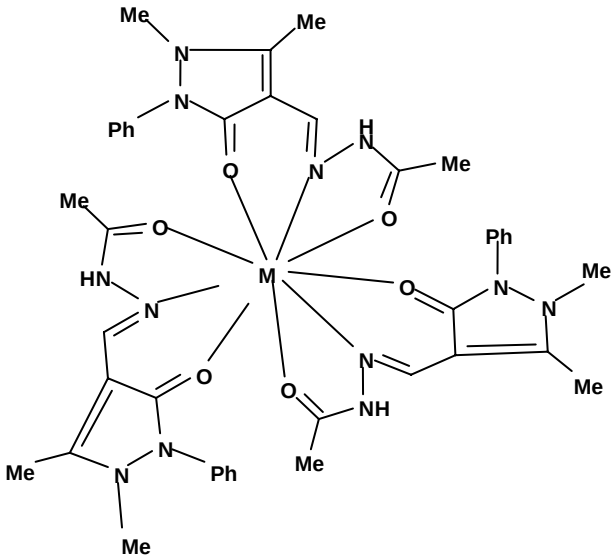
 · H_2O **$[CdL_2]\cdot H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-methoxybenzoic acid*	6	4O,2N	AE, IR, UV, TGA, VC	[318]L. Liu, D. Jia, Y. Ji, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 739 (2002)

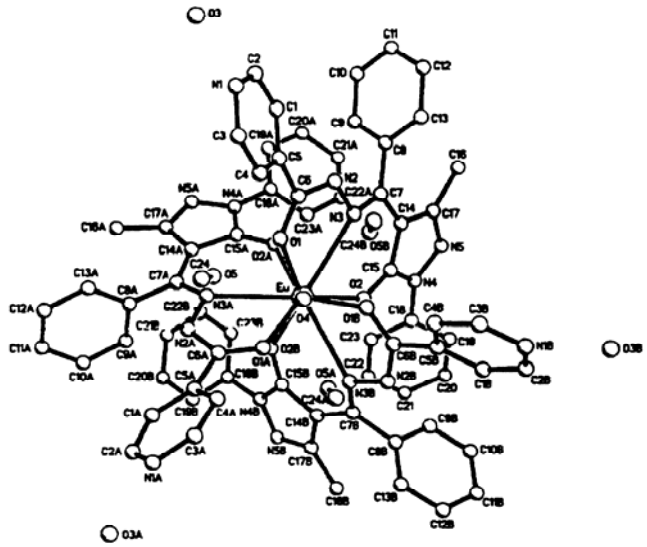
GROUP.- Y, La, and lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Y(HL)_2(NO)_3](NO_3)_2$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazidebenzoic acid*	7	5O, 2N	AE, Λ_m, IR	[324]G. Ajithkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 831 (2002)
 **$[M(HL)_2(NO)_3](NO_3)_2$** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *L = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazidebenzoic acid*	7	5O, 2N	AE, Λ_m, IR	[324]G. Ajithkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(4)**, 831 (2002)

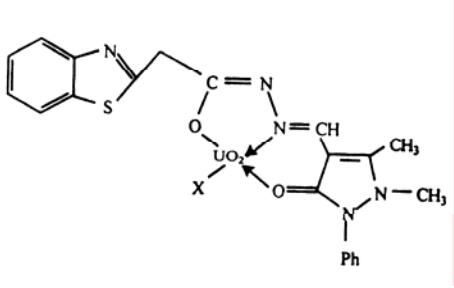
 **$[M(HL)_2(NO_3)_3]$** **M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	7	5O, 2N	Λ_m, AE, UV, IR	[325]P. Indrasenan, K.R. Sarojini, *Indian Journal of Chemistry*, **30A**, 382 (1991)
 **$[M(HL)_3]\cdot 3ClO_4$** **M= Y, La, Nd,** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazidebenzoic acid*	9	6O, 3N	^{1}H, AE, Λ_m, IR	[326]R. Jagannathan, S. Soundararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **17(3/4)**, 65 (1981) [327]R. Jagannathan, S. Soundararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 575 (1980)

 **$[M(HL)_3]\cdot 3H_2O$** **(M= La, Pr, Nd, Eu, Gd, Er)** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazidebenzoic acid*	9	6O, 3N	AE, IR, UV, ^{1}H, TGA	[328]Z.Y. Yang, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Ch*em., **32(5)**, 903 (2002)
 **$[M(HL)_3]\cdot 3{,}5H_2O$** **M= La-Er** *H_2L = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	9	6O, 3N	IR, UV, AE, ^{1}H, TGA	[329]Z-Y. Yang, R.D. Yang, F.Sh. Li, K-B. Yu, *Polyhedron*, **19**, 2599 (2000) [330]Z. Yang, R. Yang, Q. Li, F. Li, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., **29(2)**, 205 (1999)

 **$[M(HL)_3]\cdot 2H_2O$** **M= La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-2-pyridinecarboxylic acid*	9	6O, 3N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, TGA	[331]B.T. Thaker, Ch.K. Modi, *Indian Journal of Chemistry*, **41A**, 2544 (2002)
 **$[M(HL)_3]\cdot 3ClO_4\cdot 3H2O$** **M= La, Nd, Yb** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide acetic acid*	9	6O, 3N	^{1}H, AE, Λ_m, IR	[326]R. Jagannathan, S. Soundararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **17(3/4)**, 65 (1981) [327]R. Jagannathan, S. Soundararajan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 575 (1980)

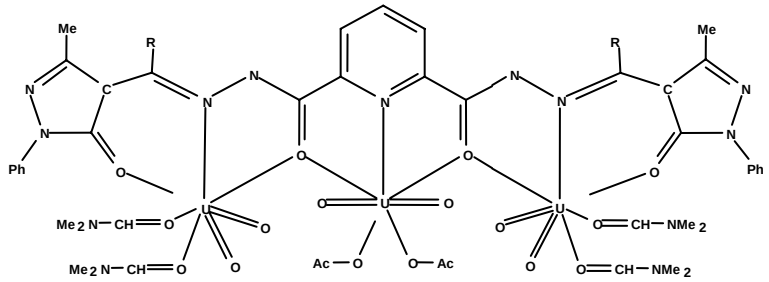
 **$[Eu(HL)_3]\cdot 3{,}5H_2O\cdot 0{,}5MeOH$** *$H_2L$ = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide-4-pyridinecarboxylic acid*	9	6O, 3N	DRX, IR, UV, AE, ^{1}H, TGA	[239]Z-Y. Yang, R.D. Yang, F.Sh. Li, K-B. Yu, *Polyhedron*, **19**, 2599 (2000)

GROUP .- Actinides

Compound	NC	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[UO_2L(OAc)]\cdot 2H_2O$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]hydrazide-2-benzothiazoleacetic acid*	6	5O, N	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, FAB-MS, IR, ESR, TGA	[317]H.M. El-Tabe, F.A. El-Saied, M.I. Ayad, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(7)**, 1245 (2002)

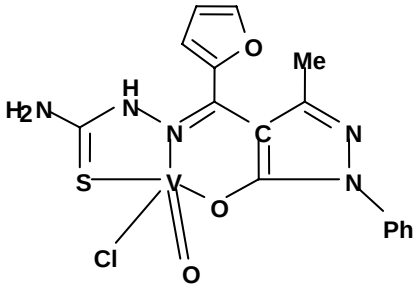
I.2.3.2.2.- BIS-PYRAZOLONES

GROUP .- Actinides

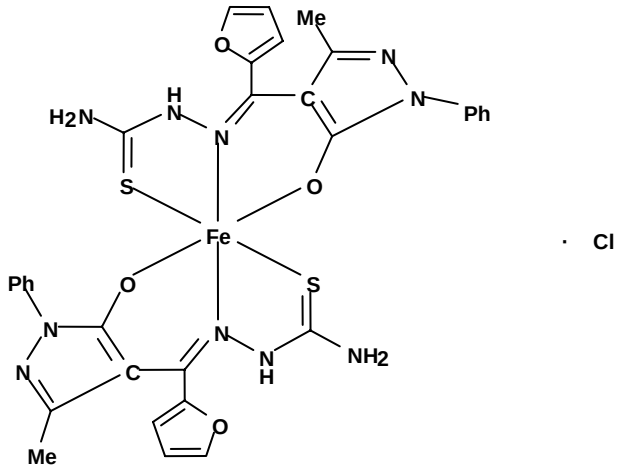
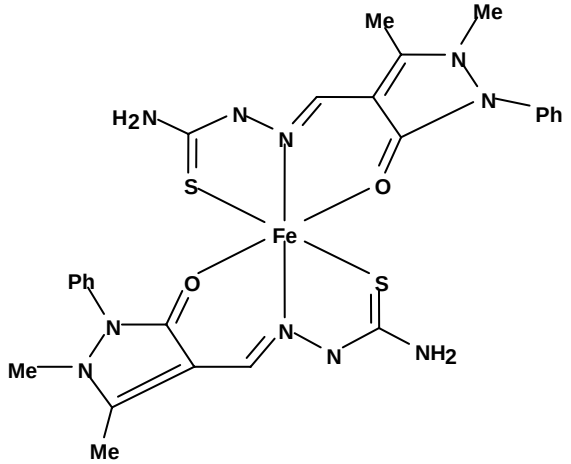
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[(UO_2)_3(L_A)(DMF)_4(OAc)_2]\cdot 5H_2O$** *R = Ph, H_4L^1 = bis[[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]hydrazide]-2,6-pyridinedicarboxylic acid* *R = Me, H_4L^2 = bis[[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)ethylidene]hydrazide]-2,6-pyridinedicarboxylic acid* *R = Bu^i, H_4L^3 = bis[[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-3-methylbutylidene]hydrazide]-2,6-pyridinedicarboxylic acid* *R = Pr^i, H_4L^4 = bis[[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-2-methylpropylidene]hydrazide]-2,6-pyridinedicarboxylic acid*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H	[332]X-Y. Chen, S-Z. Zhan, Q-J. Meng, *Transition Met. Chem.*, **21**, 345 (1996)

I.2.3.3.- X= -NH-C(S)-R

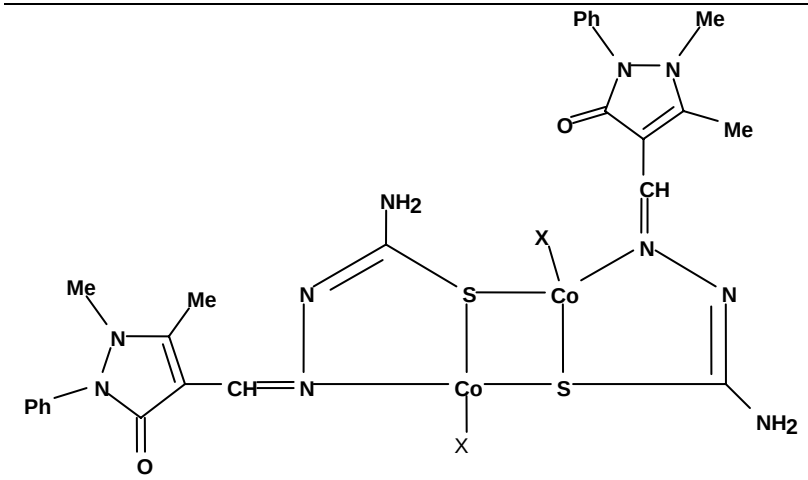
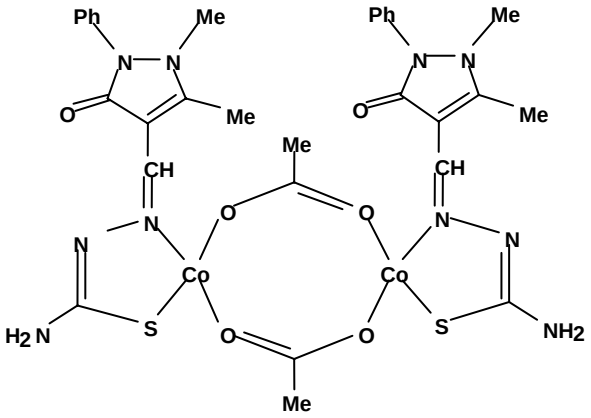
GROUP 5.- V

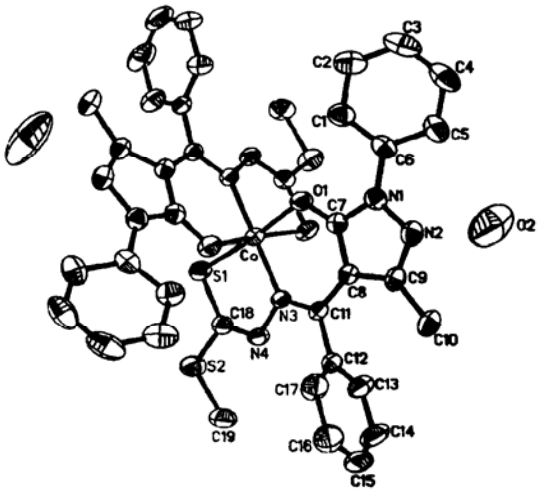
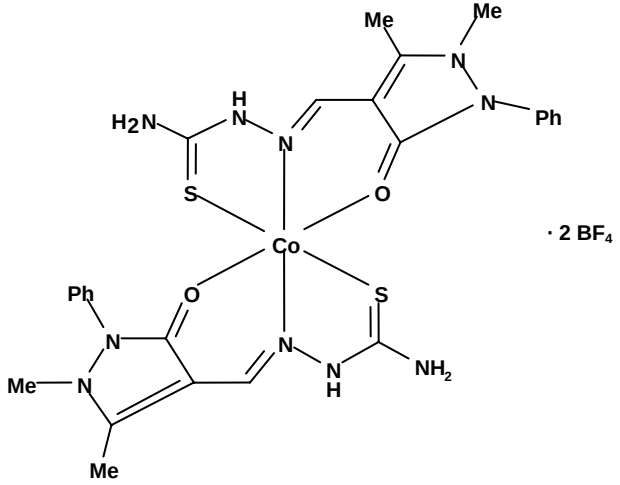
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[VOLCl]·EtOH** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-2-furanylmethylene]-hydrazidecarbothiamide*	5	2O, N, S	IR, UV, TDA, TGA	[333]J.L. Wang, J-Z. Li, J-Q. Sha, W-J. Yu, *Harbin Gongye Daxue Xuebao*, **35(3)**, 298 (2003)

GROUP 8.- Fe

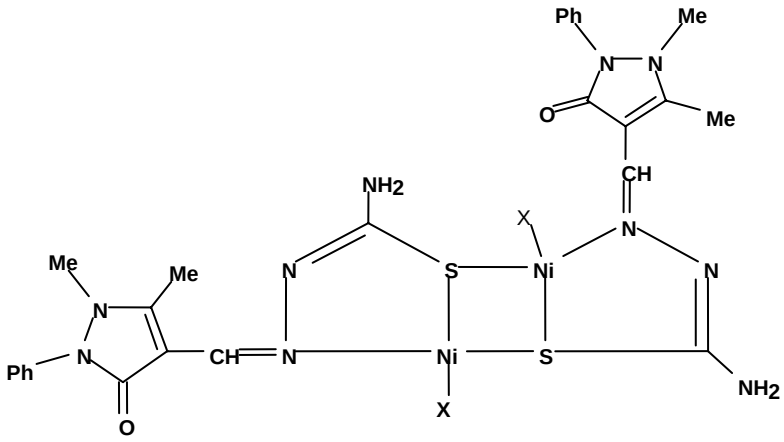
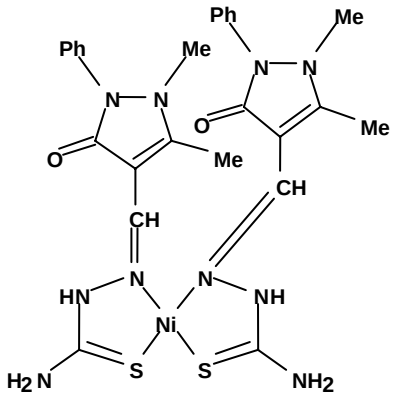
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[FeL_2]Cl·0,5EtOH$** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-2-furanylmethylene]-hydrazidecarbothiamide*	6	2O, 2N, 2S	IR, UV, TDA, TGA	[333]J.L. Wang, J-Z. Li, J-Q. Sha, W-J. Yu, *Harbin Gongye Daxue Xuebao*, **35(3)**, 298 (2003)
 **$[Fe(L)_2]ClO_4$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	6	2O, 2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

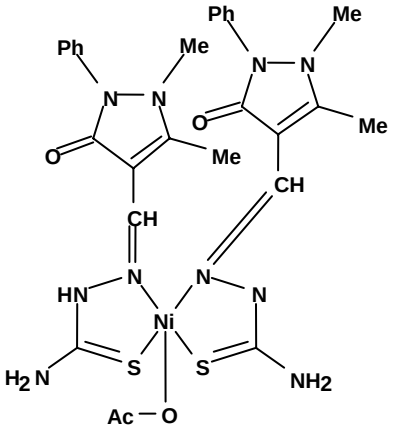
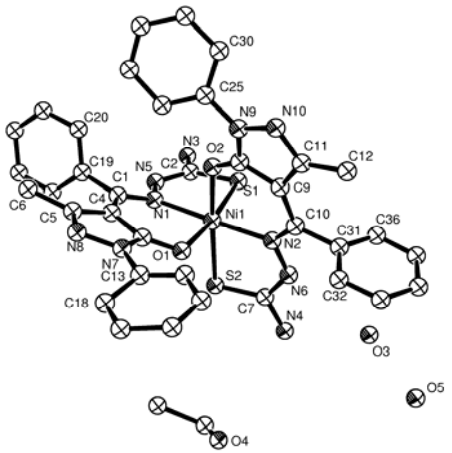
GROUP 9.- Co, Rh, Ir

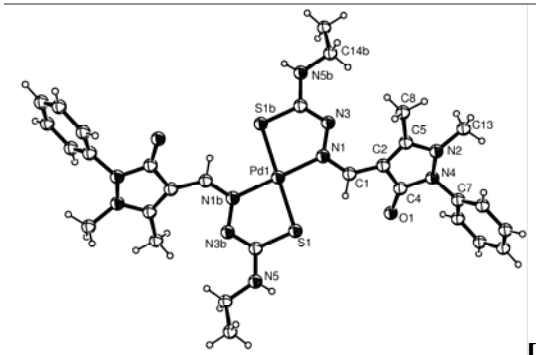
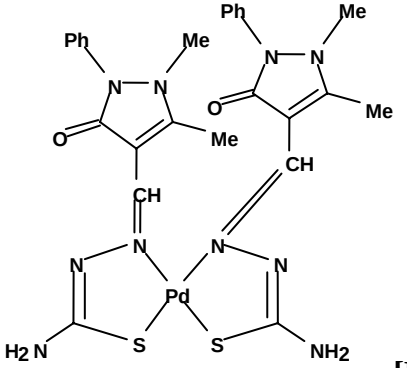
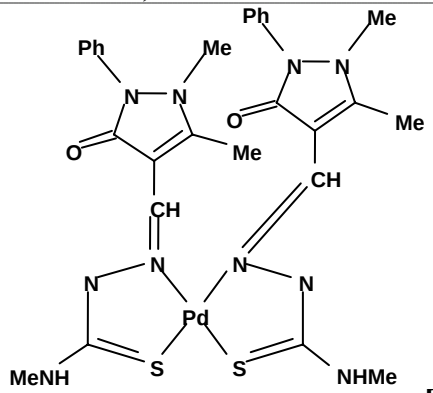
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co(L)X]_2$** *X = Cl, Br* *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	N, 2S, X	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)
 **$[Co(L)(OAc)]_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	2O, N, S	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

 **$[Co(L)_2]\cdot 2H_2O$** *HL = [(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]-methyl ester-hydrazinecarbodithioic acid*	6	2O, 2N, 2S	IR, DRX	[335]Y. Li, L. Liu, D. Jia, Y.M. Qiao, K. Yu, *J. Chem. Cryst.*, **32(12)**, 505 (2002)
 **$[Co(HL)_2](BF_4)_2\cdot 3/2H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	6	2O, 2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

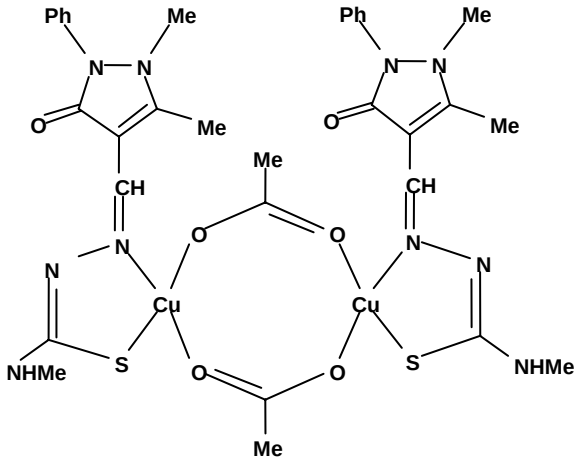
GROUP 10.- Ni, Pd

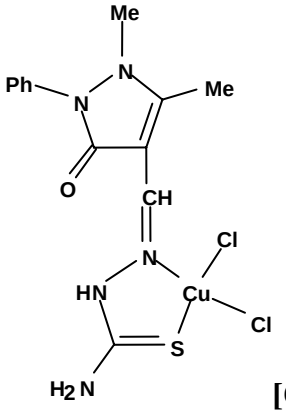
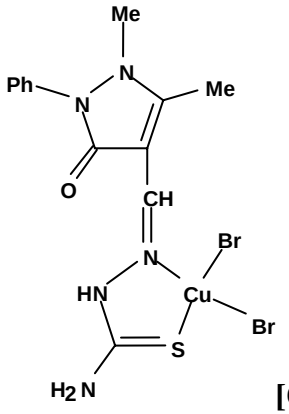
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni(L)X]_2$** *X = Cl, Br* *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	N, 2S, Cl	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)
 **$[Ni(HL)_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

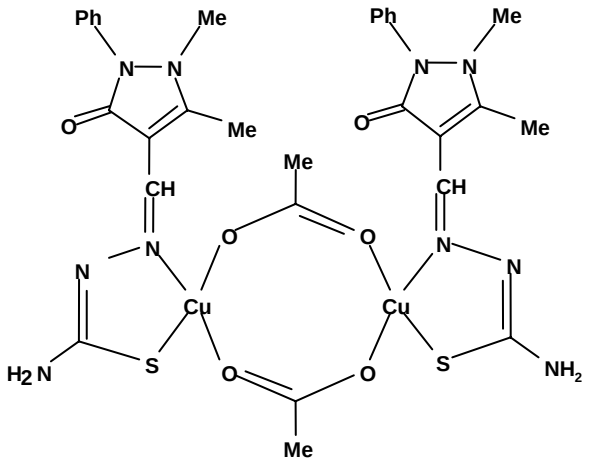
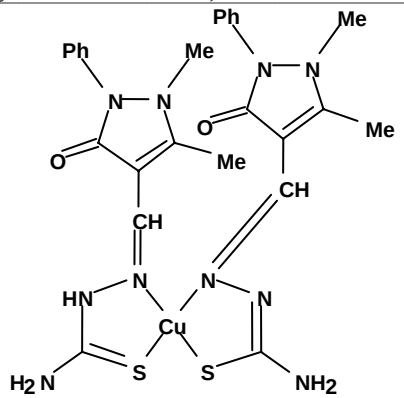
 **[Ni(HL)(L)(OAc)]·H_2O** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	5	O, 2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)
 **[Ni(L)(H_2L)]·EtOH·2H_2O** *H_2L = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]-hydrazinecarbothiamide*	6	2O, 2N, 2S	DRX, TGA, TDA	[336]K. Liang, D-Z. Jian, W-M. Bu, X-C Tang, *Huaxue Xuebao*, **59(7)**, 1009 (2001)

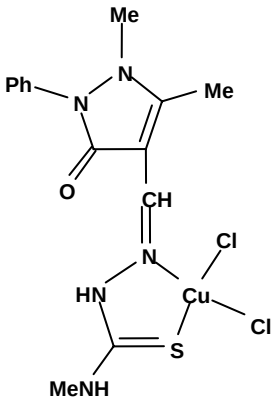
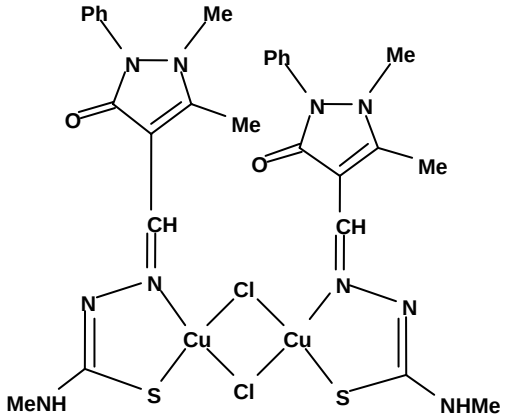
 **[Pd(L)$_2$]** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-ethyl-hydrazinecarbothiamide*	4	2N, 2S	DRX, IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, AE	[337]P.N. Yadav, M.A. Demertzis, D.Kovala-Demertzi, S. Skoulika, D.X. West, *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 30 (2003)
 **[Pd(L)$_2$]** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	2N, 2S	IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, AE	[337]P.N. Yadav,M.A. Demertzis, D.Kovala-Demertzi, S. Skoulika, D.X. West, *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 30 (2003)
 **[Pd(L)$_2$]** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-methylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, 2S	IR, UV, ^{1}H, ^{13}C, AE	[337]P.N. Yadav,M.A. Demertzis, D.Kovala-Demertzi, S. Skoulika, D.X. West, *Inorg. Chim. Acta*, **349**, 30 (2003)

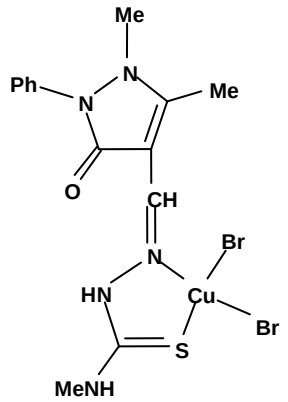
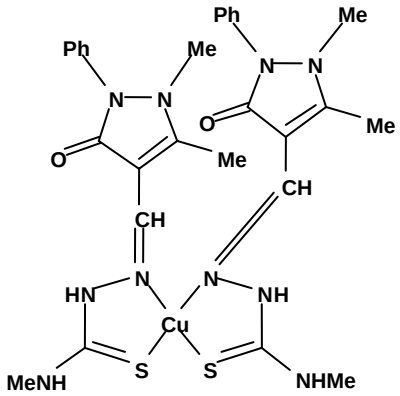
GROUP 11.- Cu, Ag

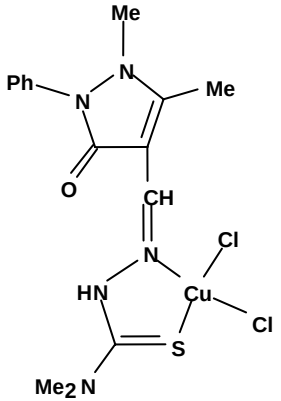
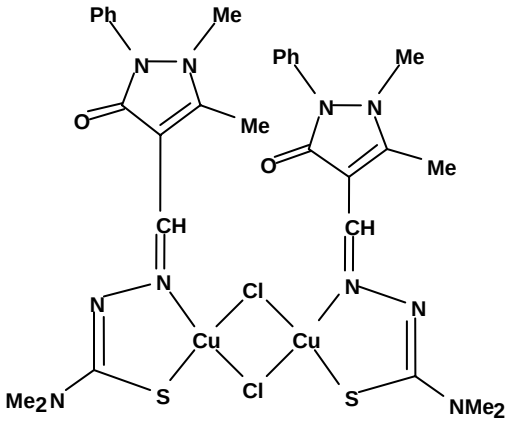
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cu(L)(OAc)]_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-methylhydrazinecarbothiamide*	4	2O, N, S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

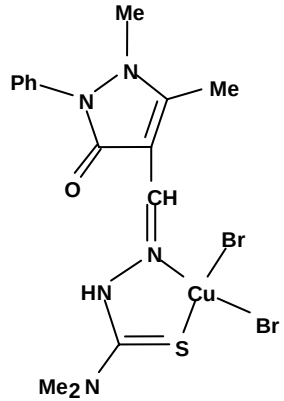
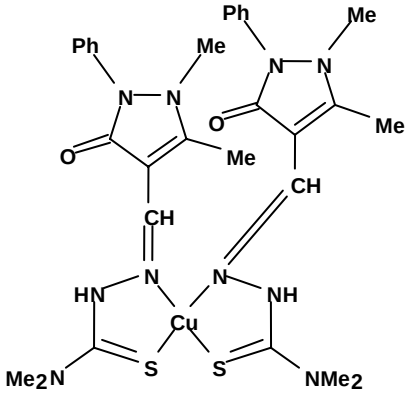
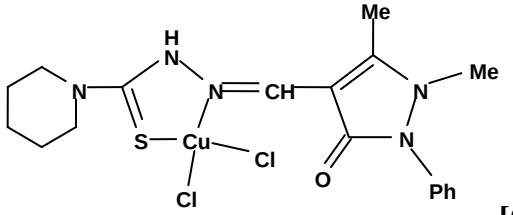
 **$[Cu(HL)Cl_2]\cdot 1/2H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	N, 2S, Cl	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)
 **$[Cu(HL)Br_2]\cdot H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	N, 2S, Br	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

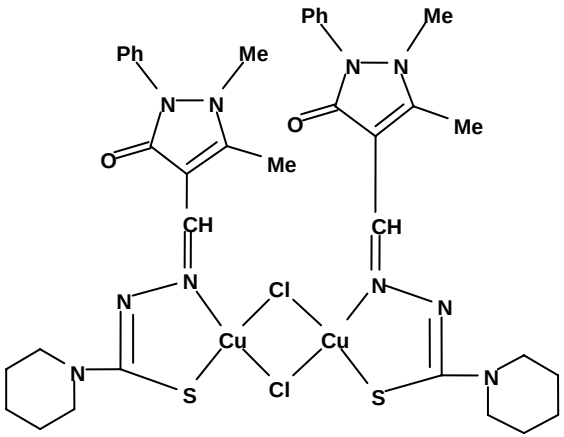
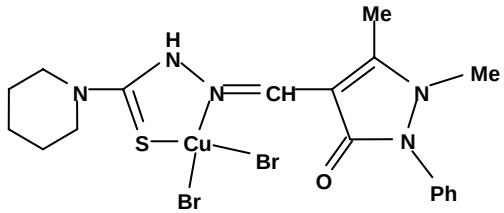
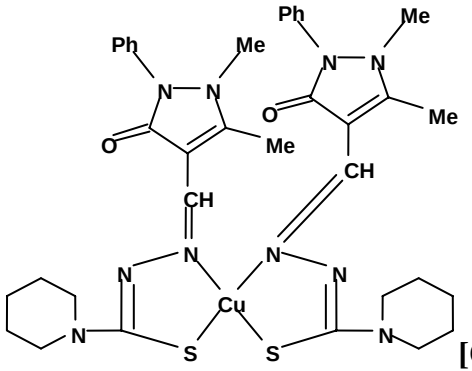
 **$[Cu(L)(OAc)]_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	2O, N, S	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)
 **$[Cu(HL)(L)](BF_4)$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

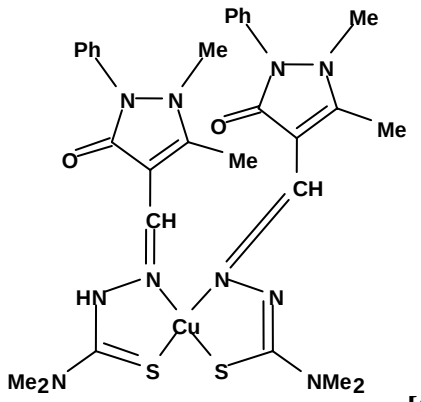
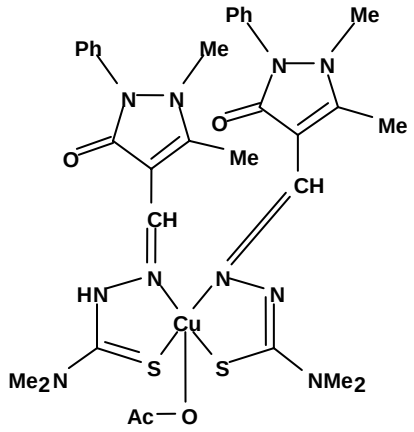
 **$[Cu(HL)Cl_2]$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-methylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, S, 2Cl	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **$[Cu(L)Cl]_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-methylhydrazinecarbothiamide*	4	N, S, 2Cl	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

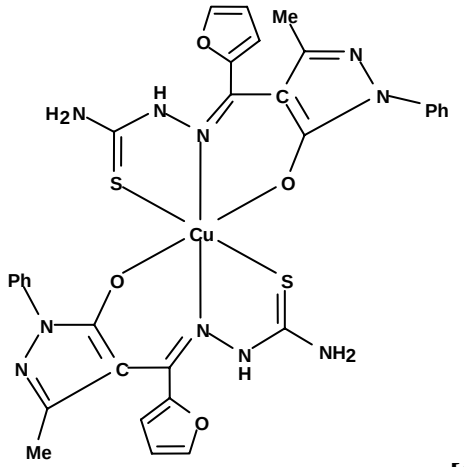
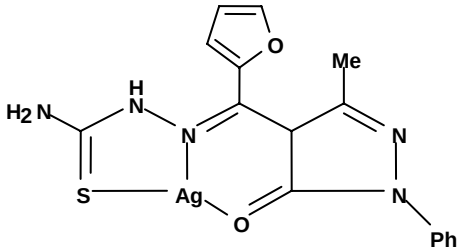
 **[Cu(HL)Br$_2$]** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-methylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, S, 2Br	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **[Cu(HL)$_2$](BF$_4$)$_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N-methylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

 **[Cu(HL)Cl$_2$]** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N,N-dimethylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, S, X	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **[Cu(L)Cl]$_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N,N-dimethylhydrazinecarbothiamide*	4	N, S, 2Cl	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

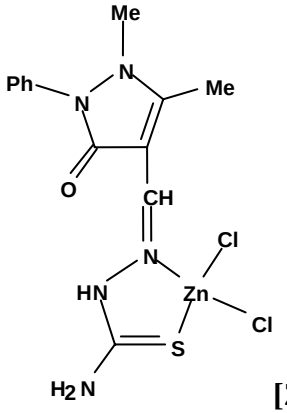
 **$[Cu(HL)Br_2]\cdot 0{,}5H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N,N-dimethylhydrazinecarbothiamide*	4	N, S, 2Br	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **$[Cu(HL)_2](BF_4)\cdot H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N,N-dimethylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **$[Cu(HL)Cl_2]$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazide-1-piperidinecarbothioic acid*	4	N, S, 2Cl	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

 **$[Cu(L)Cl]_2 \cdot 0{,}5H_2O$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazide-1-piperidinecarbothioic acid*	4	N, S, 2Cl	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **$[Cu(HL)Br_2]$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazide-1-piperidinecarbothioic acid*	4	N, S, 2Br	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **$[Cu(L)_2] \cdot 0{,}5H_2O$** *HL = [(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazide-1-piperidinecarbothioic acid*	4	2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

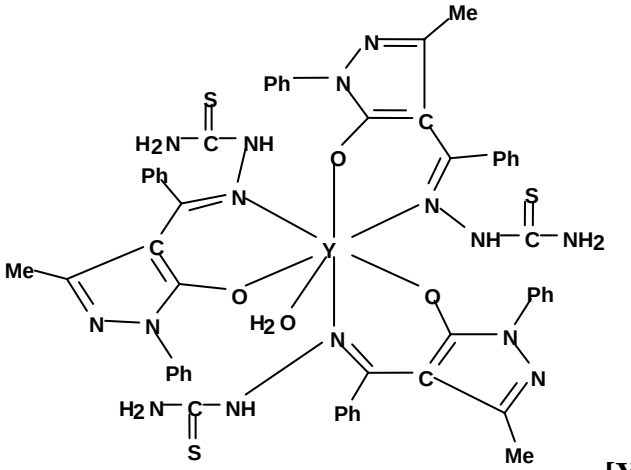
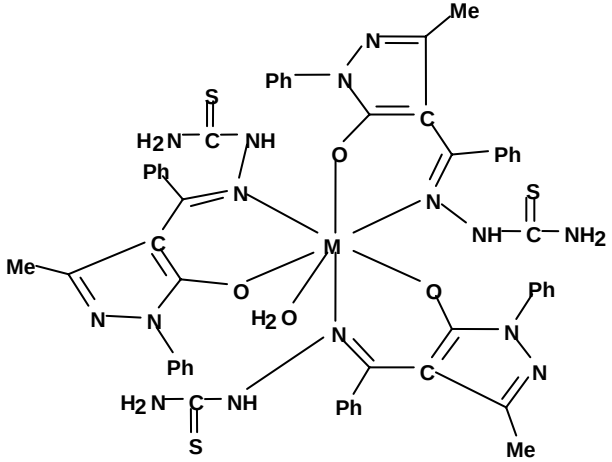
 **[Cu(HL)(L)](BF$_4$)·H$_2$O** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N,N-dimethylhydrazinecarbothiamide*	4	2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)
 **[Cu(HL)(L)(OAc)]** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-N,N-dimethylhydrazinecarbothiamide*	5	O, 2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, IR, ESR	[338]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahmasawy, *Transition Met. Chem.*, **22**, 360 (1997)

 **$[CuL_2]\cdot 4H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-2-furanoylmethylene]-hidrazinecarbothiamide*	6	2O, 2N, 2S	IR, UV, TGA, TDA, AE, Λ_m	[339]Y. Yang, J-Z. Li, J-Q. Sha, W-J. Yu, *Huaxue Yu Nianhe*, **18-19**, 36 (2003)
 **$[Ag(HL)]NO_3\cdot EtOH$** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)-2-furanoylmethylene]-hidrazinecarbothiamide*	3	O, N, S	IR, UV, TGA, TDA, AE, Λ_m	[339]Y. Yang, J-Z. Li, J-Q. Sha, W-J. Yu, *Huaxue Yu Nianhe*, **18-19**, 36 (2003)

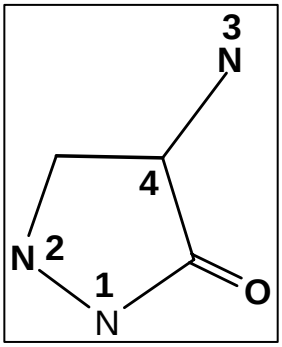
GROUP 12.- Zn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn(HL)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)methylene]-hydrazinecarbothiamide (4-formylantipyrine thiosemicarbazone)*	4	N, S, 2Cl	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, ^{13}C, IR, ESR	[334]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(8)**, 1127 (1997)

GROUP.- Y, La and lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[YL_3]\cdot 4H_2O$** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]-hydrazinecarbothiamide*	7	4O, 3N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, TDA, TGA	[340]Y. Zhou, Z. Yang, H. Hu, R. Yang, *Yingyong Huaxue*, **16(6)**, 37 (1999)
 **$[ML_3(H_2O)]\cdot 4H_2O$** **(M= La, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Gd, Yb, Tb, Lu)** *HL = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)phenylmethylene]-hydrazinecarbothiamide*	7	4O, 3N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, TDA, TGA	[340]Y. Zhou, Z. Yang, H. Hu, R. Yang, *Yingyong Huaxue*, **16(6)**, 37 (1999)

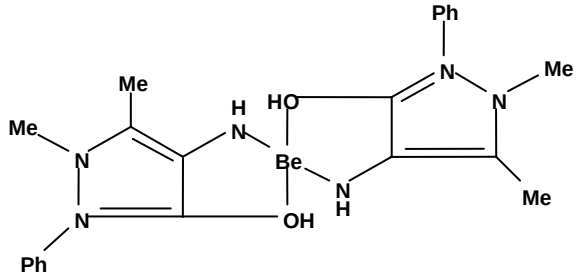
I.2.4.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (IV):



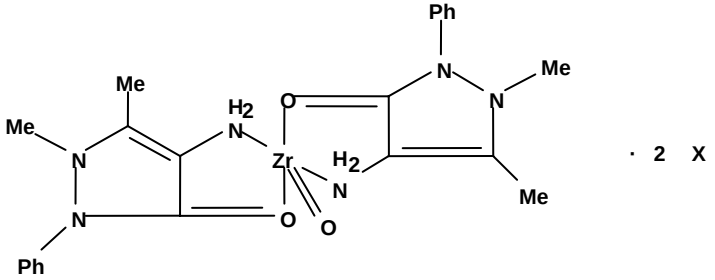
I.2.4.1- 4-AMINO-5-PYRAZOLONES

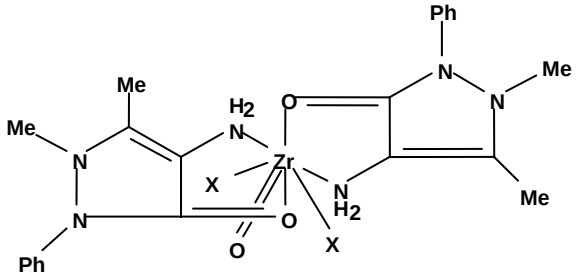
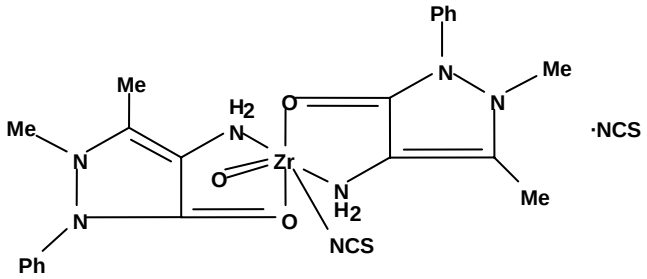
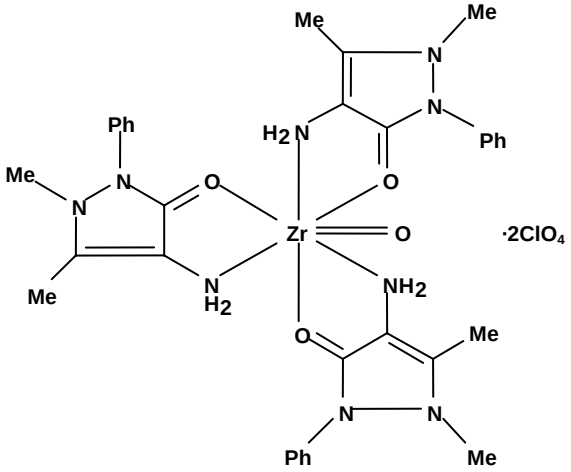
I.2.4.1.1- TYPE 1: -N(3)H_2

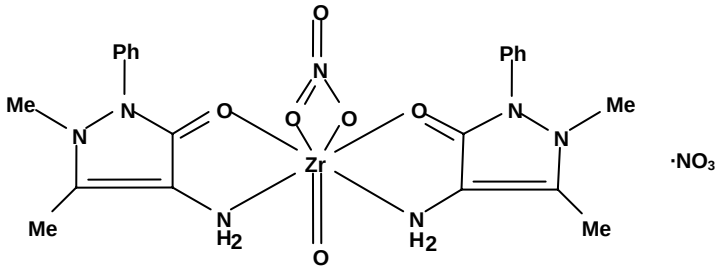
GROUP 2.- Be

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Be(L)_2](SCN)_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)

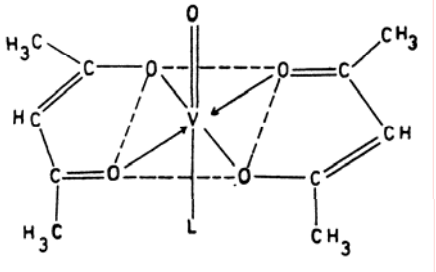
GROUP 4.- Zr

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ZrOL_2]X_2$ (X= I, ClO_4)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	5	3O, 2N	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(7)**, 710 (1981)

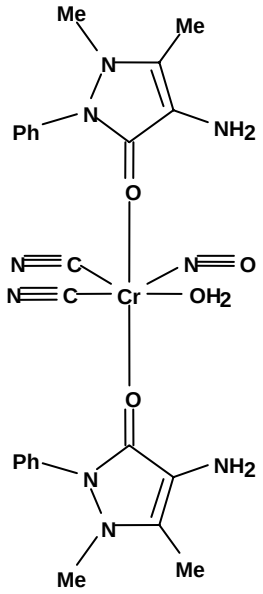
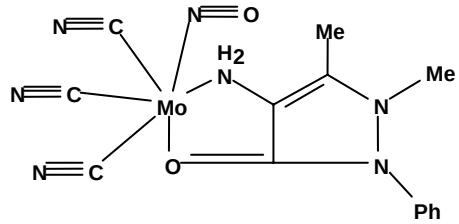
 **$[ZrOL_2X_2]$** **(X= Br, Cl)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	3O, 2N, 2X	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.,* **58(7)**, 710 (1981)
 **$[ZrOL_2(NCS)]NCS$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	3O, 3N	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.,* **58(7)**, 710 (1981)
 **$[ZrOL_3]\cdot 2ClO_4$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	7	4O, 3N	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.,* **58(7)**, 710 (1981)

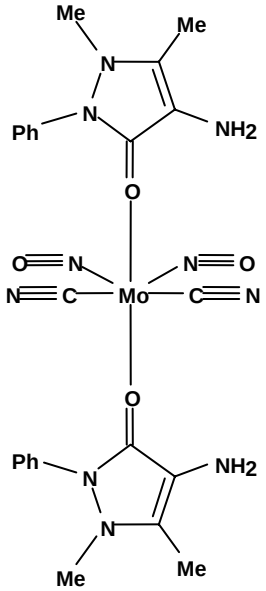
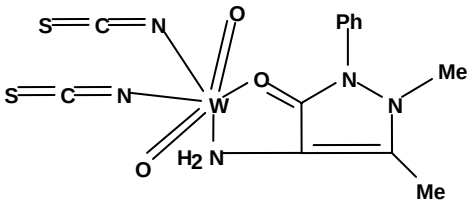
 **$[ZrOL_2(NO_3)]NO_3$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	7	5O, 2N	AE, IR, Λ_m	[27]A.K. Srivastava, R.K. Agarwal, T.N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(7)**, 710 (1981)

GROUP 5.- V

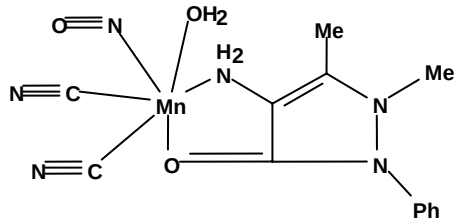
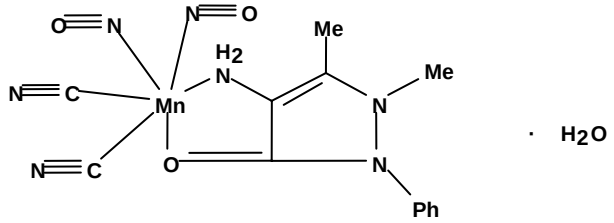
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(acac)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)* *Hacac = acetylacetone*	6	6O	AE, IR, μ, Λ_m	[29]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1127 (1995)

GROUP 6.- Cr, Mo, W

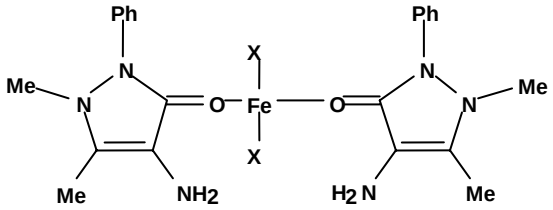
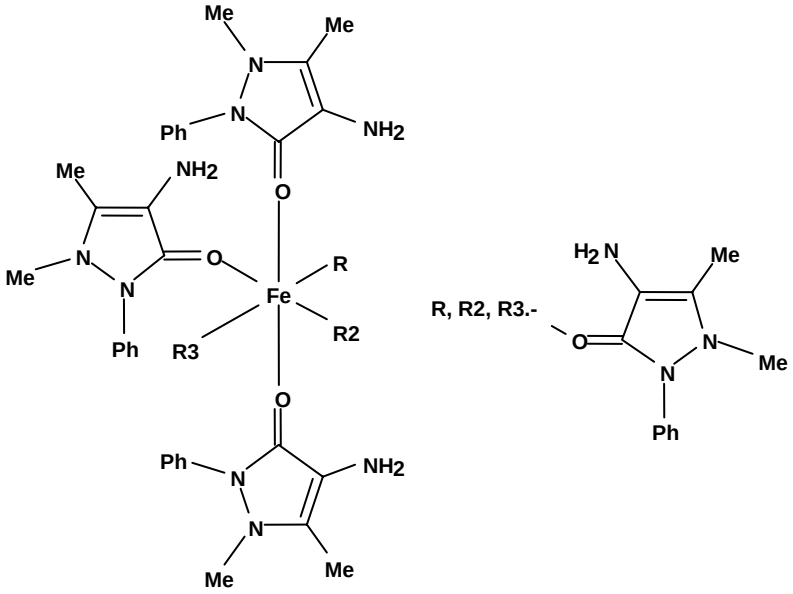
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cr(NO)(CN)_2(L)_2(H_2O)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	3O, N, 2C	AE, IR, TGA, μ	[30]R.C. Maurya, D.D. Mishra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **19(5)**, 533 (1989)
 **$[Mo(NO)(CN)_3(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	O, 2N, 3C	IR, AE, χ_m, Λ_m	[31]R.C. Maurya, V. Pillai, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(4)**, 699 (2003)

 **$[Mo(NO)_2(CN)_2(L)_2]\cdot 2H_2O$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m	[32]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Mukherjee, P.K. Trivedi, S.K. Jaiswal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(5)**, 723 (1993)
 **$[WO_2(NCS)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	3O, 3N	AE, Λ_m, IR, TGA, μ	[33]R.C. Maurya, R. Verma, B. Shukla, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 730 (1999)

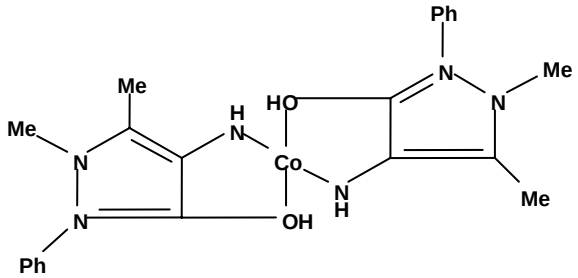
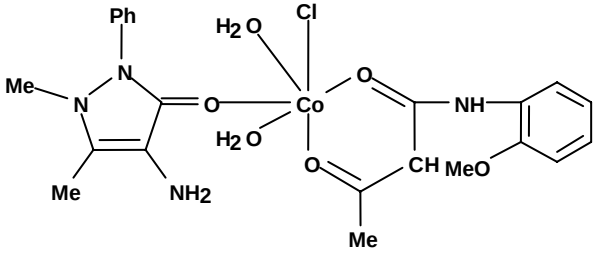
GROUP 7.- Mn

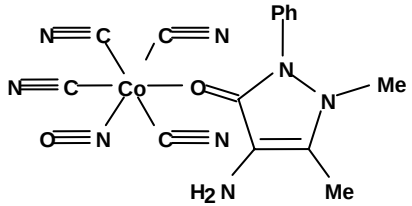
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mn(NO)(CN)_2(L)_2(H_2O)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR	[35]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 147 (1998) [36]R.C. Maurya, R. Verma, *Indian Journal of Chemistry*, **36A**, 596 (1997)
 **$[Mn(NO)_2(CN)_2(L)_2]\cdot H_2O$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m, χ_m	[37]R.C. Maurya, J. Dubey, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(7)**, 1159 (1998)

GROUP 8.- Fe

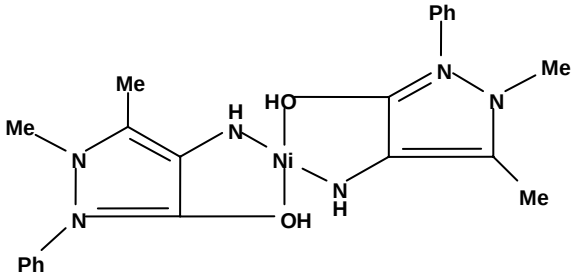
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[FeX_2L_2]$** **(X= Cl, Br)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2X	IR, Λ_m, χ_m	[343]C. Pavithran, P.T. Joseph, C.P. Prabhakarau, *Indian Journal of Chemistry, Section A, Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **14A(2)**, 134 (1976)
 **$[Fe(ClO_4)_2L_6]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	6O	IR, Λ_m, χ_m	[343]C. Pavithran, P.T. Joseph, C.P. Prabhakarau, *Indian Journal of Chemistry, Section A, Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **14A(2)**, 134 (1976)

GROUP 9.- Co

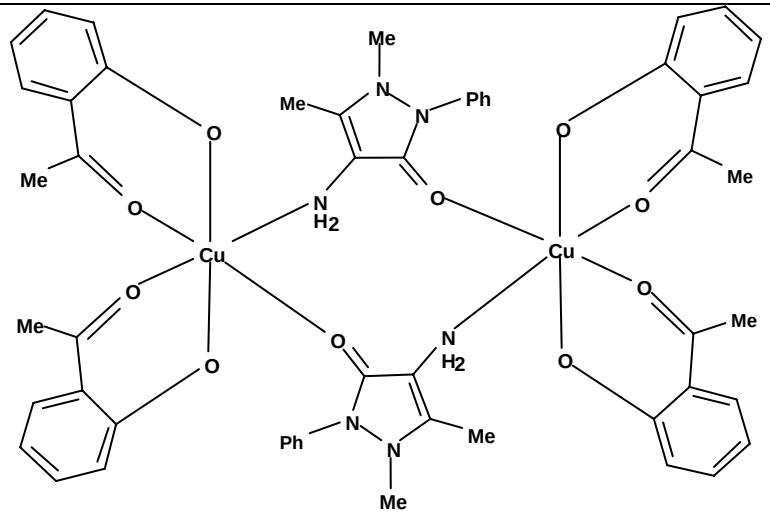
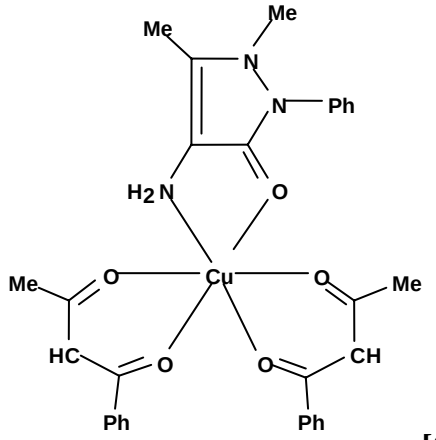
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Co(L)]·2X** **(X= I, NCS)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)
 **$[CoCl(OAAAN)(L)(H_2O)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)* *HOAAAN = o-acetoacetanisidide*	6	5O, Cl	AE, IR, TGA, EPR	[45]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)

 **$K_2[Co(NO)(CN)_4(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	6	O, N, 4C	AE, IR, EPR, Λ_m, χ_m, TGA	[44]R.C. Maurya, T. Singh, B. Shukla, J. Dubey, G.P. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1467 (1997)
$[CoLCl_2]$ **$[CoL(OAc)_2]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	¿?	¿?	AE, Λ_m, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

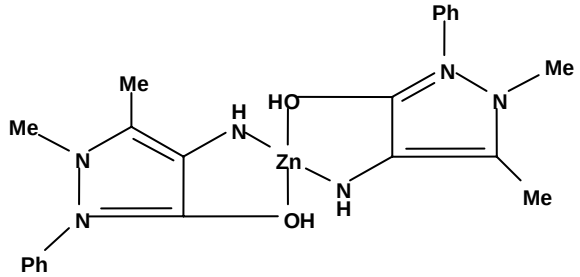
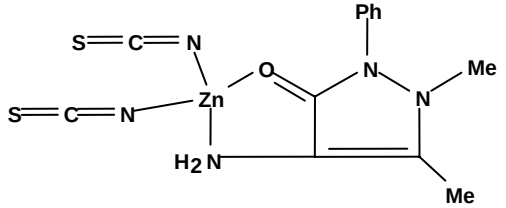
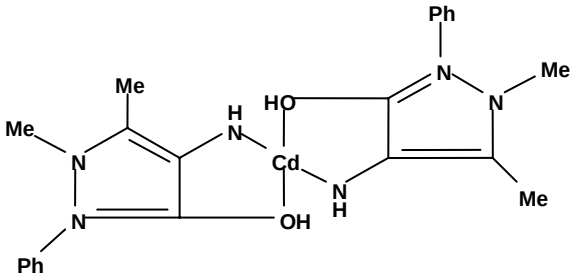
GROUP 10.- Ni

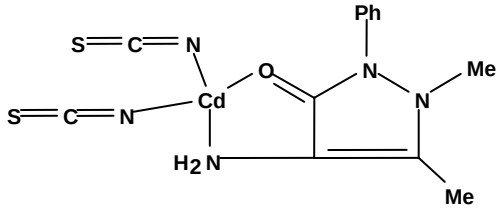
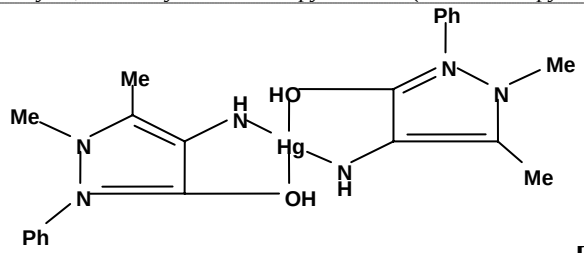
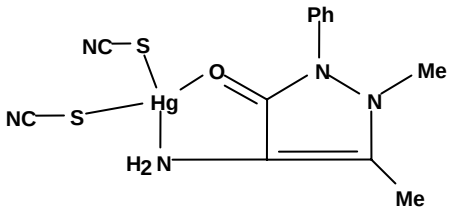
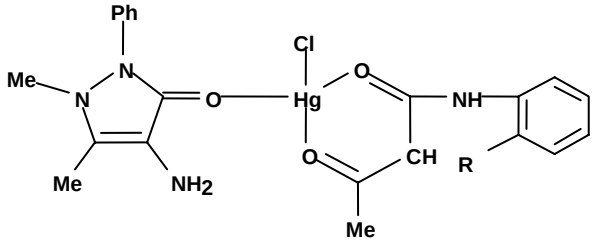
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni(L)_2]\cdot 2X$** **(X= I, NCS)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)
$[NiLCl_2]$ **$[NiL(OAc)_2]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	¿?	¿?	AE, Λ_m, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

GROUP 11.- Cu

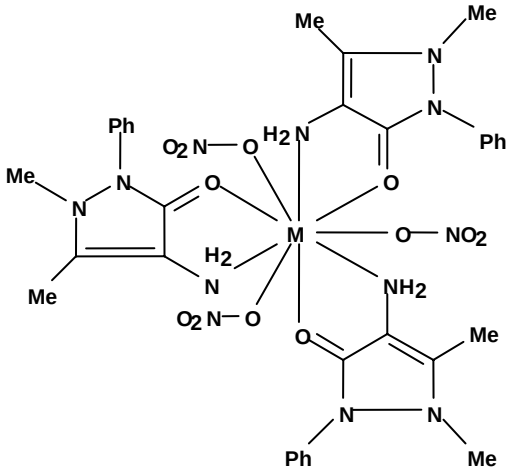
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cu(o\text{-}haph)_2(L)_2]\cdot 2H_2O$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)* *Ho-haph= o-hydroxyacetophenone*	6	5O, N	AE, Λ_m, μ, TGA, EPR, IR	[54]R.C. Maurya, R. Verma, D.K. Trivedi, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(2)**, 311 (1998)
 **$[Cu(bzac)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)* *Hbzac = benzoylacetone*	6	5O, N	AE, IR, Λ_m, χ_m, EPR	[55]R.C. Maurya, R. Verma, H. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(6)**, 1063 (2003)

GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

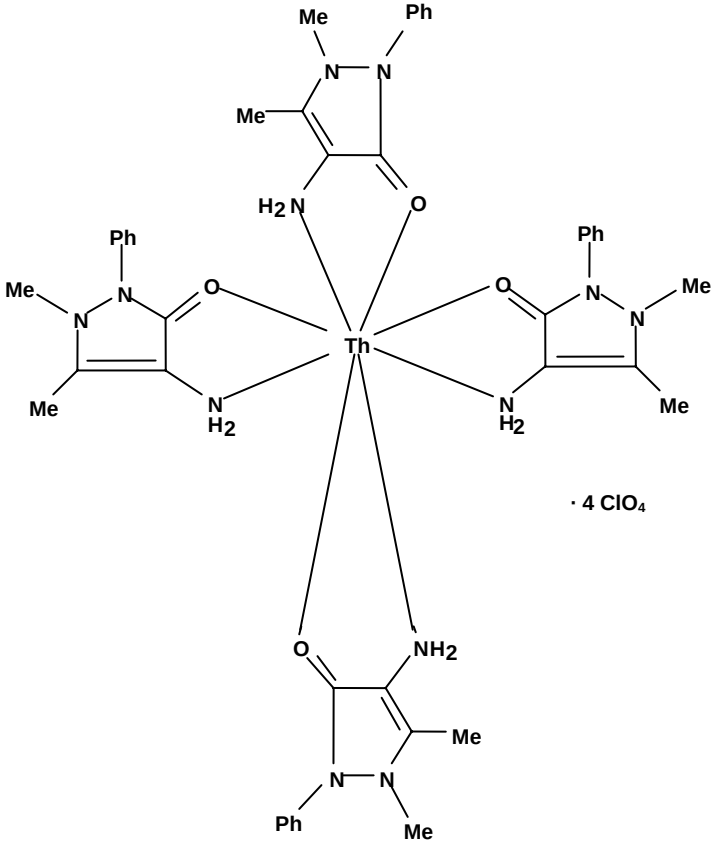
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn(L)_2]\cdot 2X$** **(X= I, NCS)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)
 **$[Zn(NCS)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	O, 3N	AE, IR, Λ_m, μ	[58]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)
 **$[Cd(L)_2]\cdot 2X$** **(X= I, NCS)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)

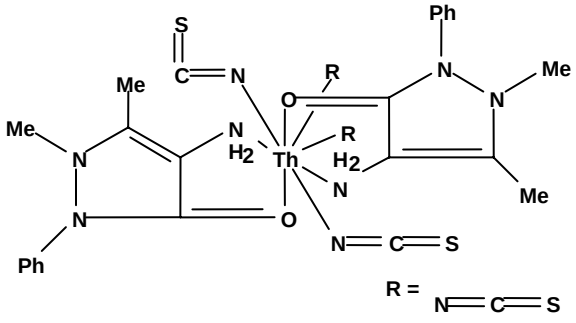
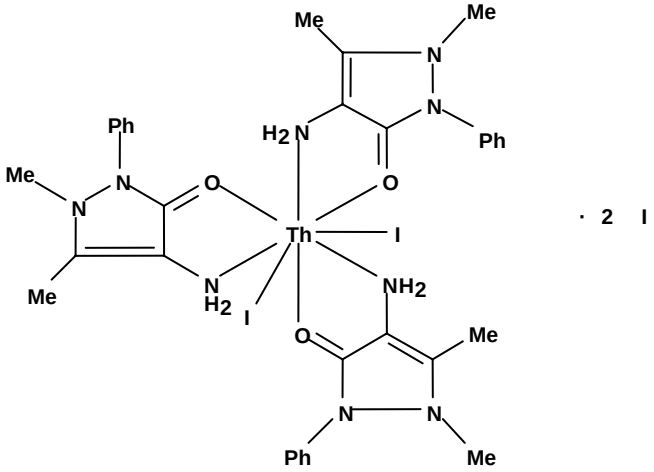
 **[Cd(NCS)$_2$(L)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	AE, IR, Λ_m, μ	[58]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)
 **[Hg(L)$_2$]·2X** **(X= I, NCS)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	2O, 2N	IR	[40]J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, *Revue Roumaine de Chimie*, **12(6)**, 629 (1967)
 **[Hg(NCS)$_2$(L)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	4	O, N, 2S	AE, IR, Λ_m, μ	[58]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)
 **[HgCl(AA)L]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)* *R = Me, HAA= o-acetoacetotoluidide; R = OMe, HAA = o-acetoacetanisidide*	4	3O, Cl	AE, Λ_m, χ_m, TGA, IR, ^{1}H	[60]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, H. Singh, *National Academy Science Letters*, **21(1/2)**, 24 (1998)

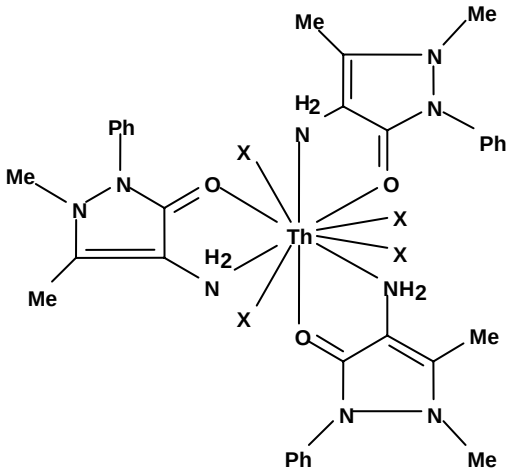
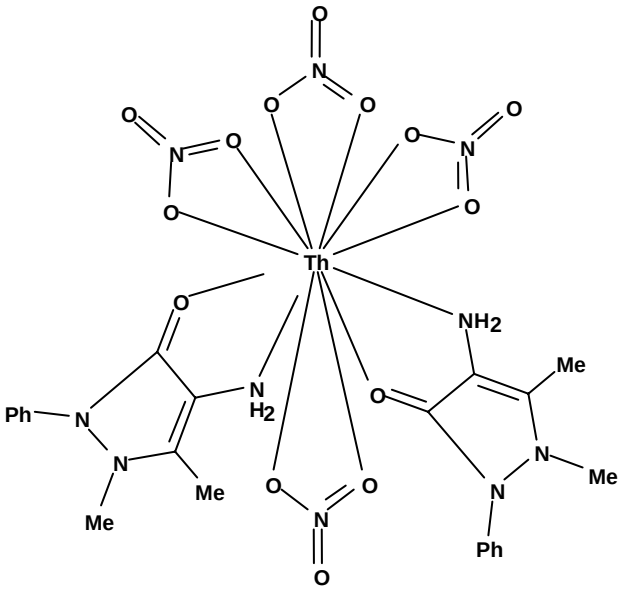
GROUP.- Lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[M(NO_3)_3L_3]$** **(M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Dy, Lu, Ho, Yb)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	9	6O, 3N	DRX	[65]B.F. Abdullin, G.G. Sadikov, M.G. Lutfullina, T.A. Malikova, M.A. Poraikoshites, *Kristallografiya*, **25(2)**, 397 (1980)

GROUP.- Actinides

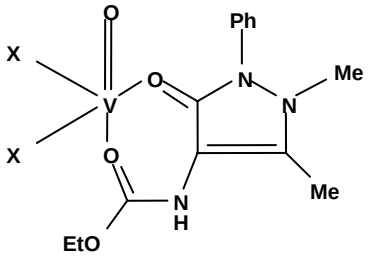
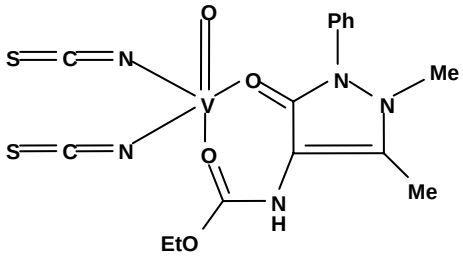
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ThL_4](ClO_4)_4$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	8	4O, 4N	CE, IR, TGA, TDA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)

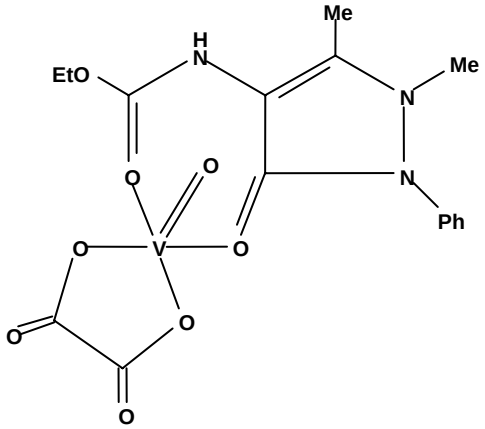
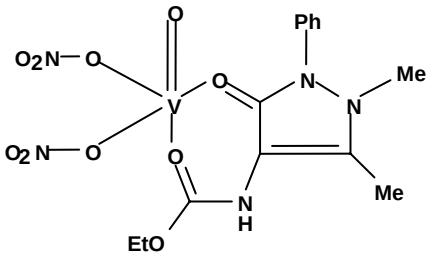
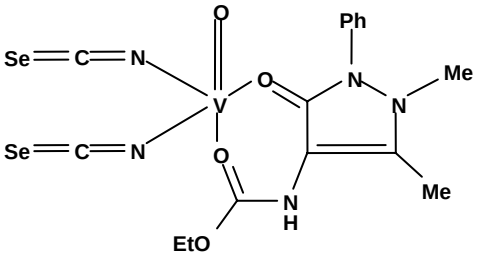
 **$[ThL_2(NCS)_4]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	8	2O, 6N	κ, IR, TGA, DTA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)
 **$[ThL_3I_2]I_2$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	8	3O, 3N, 2I	κ, IR, TGA, DTA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)

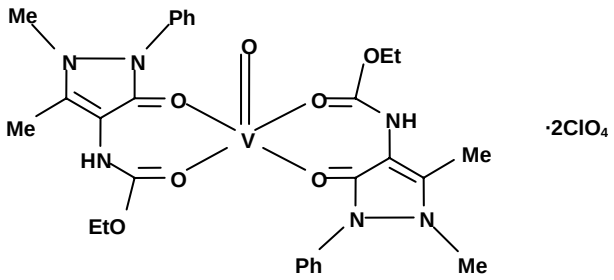
 **$[ThL_3X_4]$ (X= Cl, Br)** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	10	3O, 3N, 4X	κ, IR, TGA, DTA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)
 **$[ThL_2(NO_3)_4]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	12	10O, 2N	κ, IR, TGA, DTA	[74]R.K. Agarwal, A.K. Srivastava, T.N. Srivastava, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A: Physical Sciences*, **51(1)**, 79 (1981)

I.2.4.1.2- TYPE 2: -N(3)HR

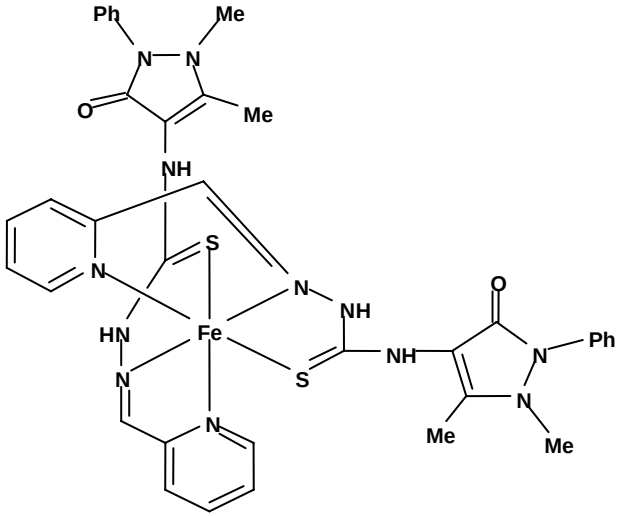
GROUP 5.- V

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VOX_2(L)]$** **(X= Cl, Br, I)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-pyrazolona*	5	3O, 2X	AE, χ_m, Λ_m, IR	[345]L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet, S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)
 **$[VO(NCS)_2(L)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-pyrazolona*	5	3O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, IR	[345]L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet, S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)

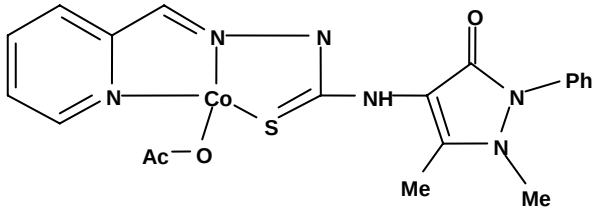
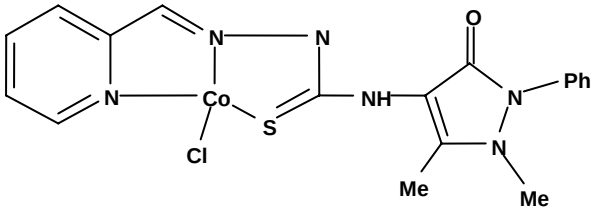
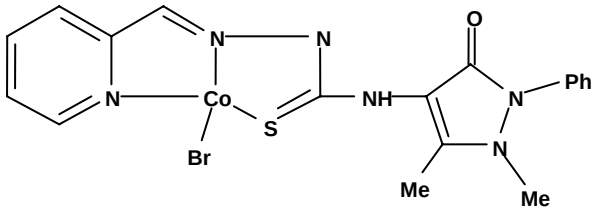
 **[VO(C_2O_4)(L)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-pyrazolona*	5	5O	AE, χ_m, Λ_m, IR	[345]L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet, S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)
 **[VO(NO_3)$_2$(L)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-pyrazolona*	5	5O	AE, χ_m, Λ_m, IR	[345]L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet, S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)
 **[VO(NCSe)$_2$(L)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-pyrazolona*	5	3O, 2N	AE, χ_m, Λ_m, IR	[345]L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet, S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)

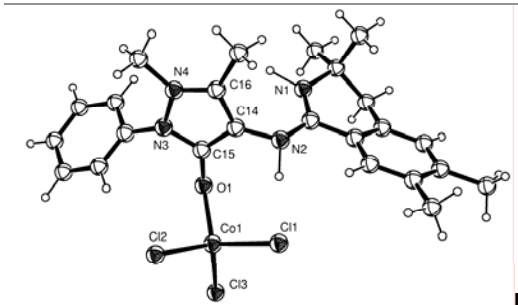
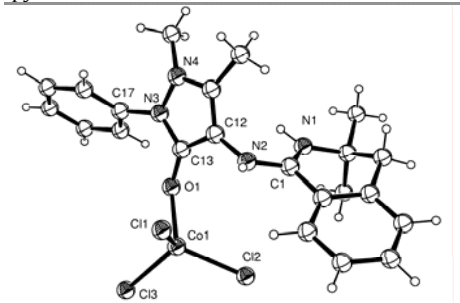
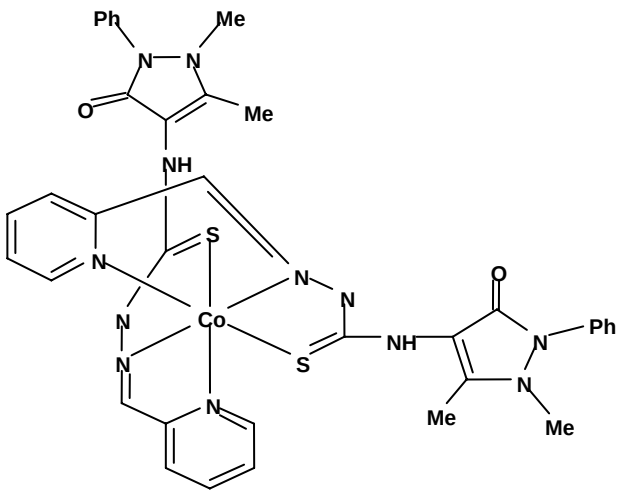
 **$[VO(L)_2](ClO_4)_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(ethoxycarbonyl)amino]-5-pyrazolona*	5	5O	AE, χ_m, Λ_m, IR	[345]L. Singh, P. Singh, S. Mahesh, P. Kumar, M. Puneet, S.K. Gupta, *Vijnana Parishad Anusandhan Patrika*, **32(2)**, 161 (1989)

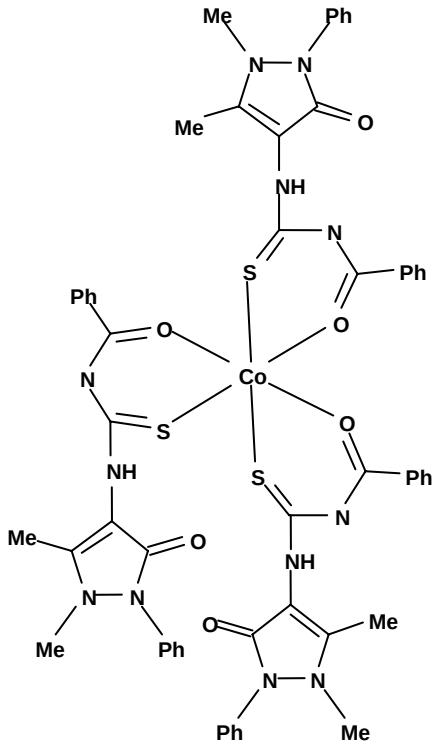
GROUP 8.- Fe

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Fe(HL)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	6	4N, 2S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

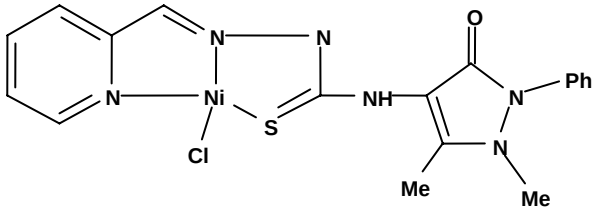
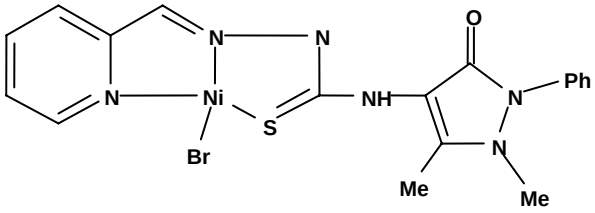
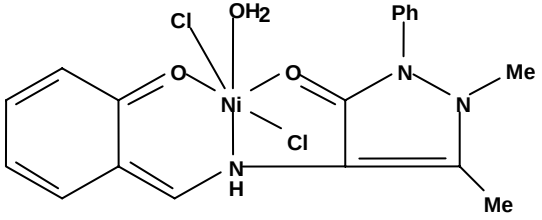
GROUP 9.- Co

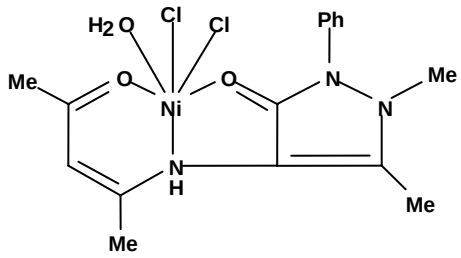
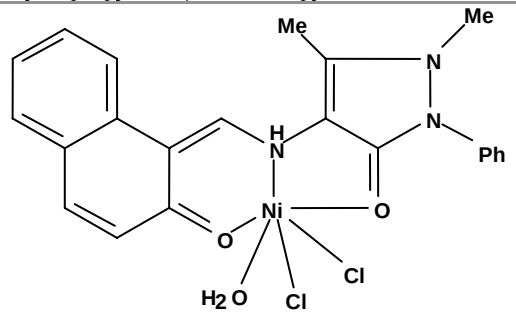
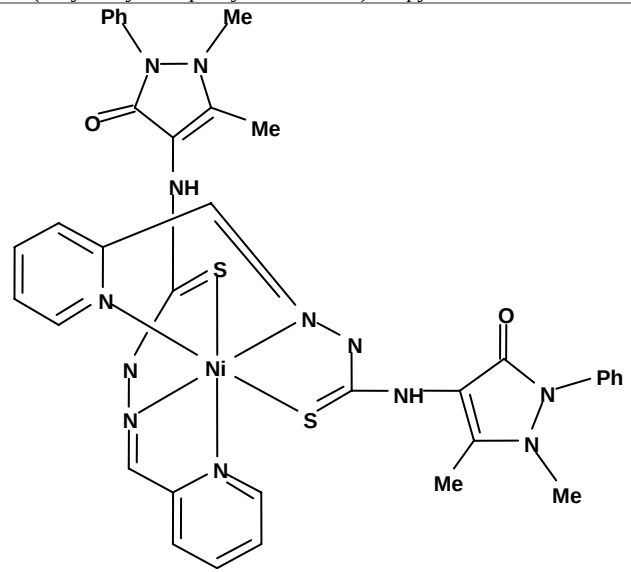
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Co(L)(OAc)]** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	O, 2N, S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Said, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)
 **[Co(L)Cl]·H_2O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	2N, S, Cl	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Said, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)
 **[Co(L)Br]·2H_2O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	2N, S, Br	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Said, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

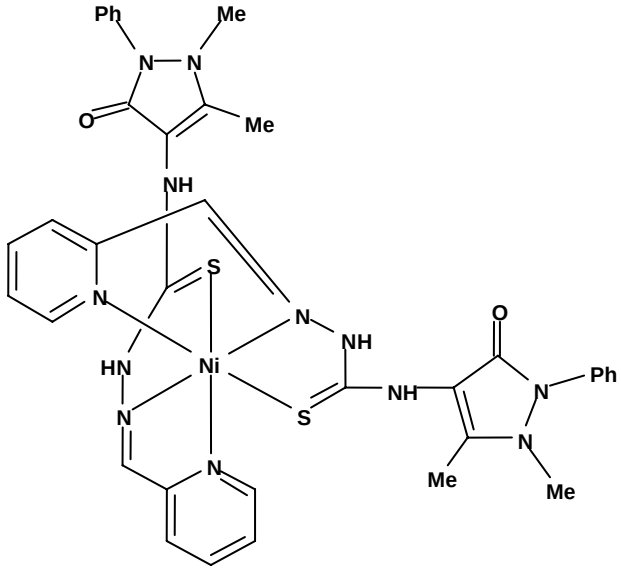
 **[Co(HL)Cl$_3$]** *HL = 4-[(3,3-dimethyl-1-isoquinolinyl)amino]-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	4	O, 3Cl	DRX, IR	[42]V.I. Sokol, V.V. Davydov, V.S. Sergienko, N. Yu. Merkur´eva, M.A. Ryabov, Yu-V. Shklyaev, S.M. Korchevoi, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **46**, 275 (2001)
 **[CoCl$_3$L]·CH$_3$COCH$_3$** *HL = 4-[(3,3-dimethyl-1-isoquinolinyl)amino]-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	4	O, 3Cl	DRX	[43]V.I. Sokol, M.A. Ryabov, V.V. Davydov, N.Y. Merkur´eva, Y.V. Shklyaev, V.S. Sergienko, B.E. Zaitsev, *Zh. Neorg. Khim (Russ. J. Inorg. Chem.)*, **43**, 561 (1998)
 **[Co(L)$_2$](BF$_4$)·H$_2$O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	6	4N, 2S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

 **[CoL$_3$]** *HL = N-[[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone-4-yl)amino]thioxomethyl]benzamida*	6	3O, 3S	IR, μ, Λ_m, AE	[13]M.M. Shoukry, A.Kh. Ghoneim, E.M. Shoukry, M.H. Elnagdi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(7)**, 815 (1982)

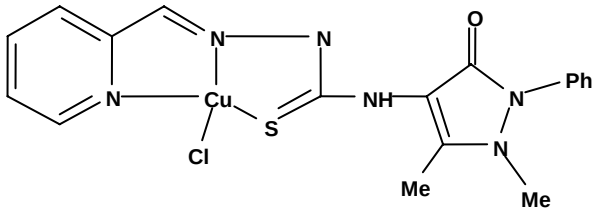
GROUP 10.- Ni

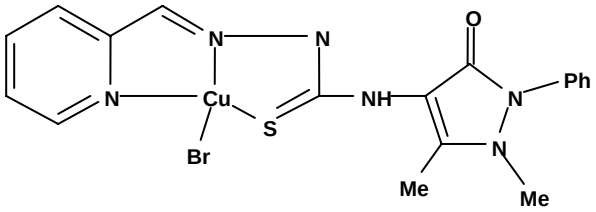
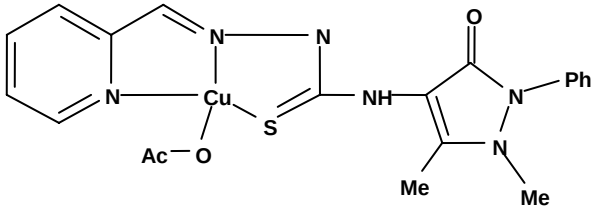
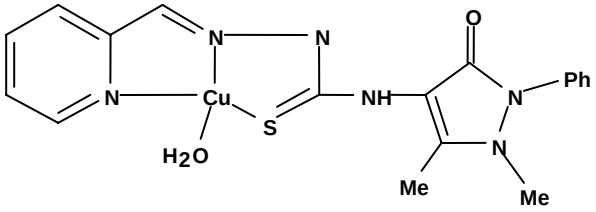
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Ni(L)Cl]·3/2H_2O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	2N, S Cl	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)
 **[Ni(L)Br]** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	2N, S, Br	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)
 **[Ni(L)Cl_2(H_2O)]** *L = 4-(2-hydroxybenzylidenamino)antipyrine*	6	3O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

 **[Ni(L)Cl$_2$(H$_2$O)]** *L = 4-[(acetylisopropylidene)amino]antipyrine*	6	3O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
[ **Ni(L)Cl$_2$(H$_2$O)]** *L = 4-(2-hydroxy-1-naphthylideneamino)antipyrine*	6	3O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **[Ni(L)$_2$]·2H$_2$O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	6	4N, 2S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

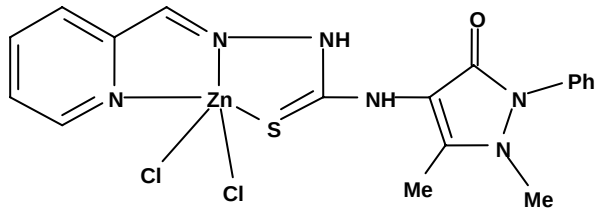
 **$[Ni(L)_2](BF_4)_2 \cdot H_2O$** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	6	4N, 2S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

GROUP 11.- Cu

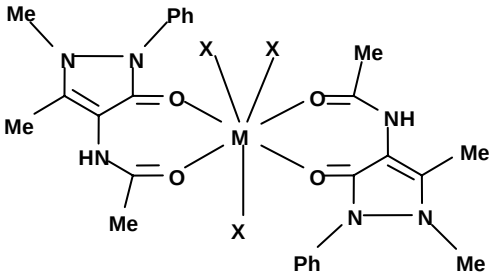
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cu(L)Cl]** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	2N, S, Cl	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

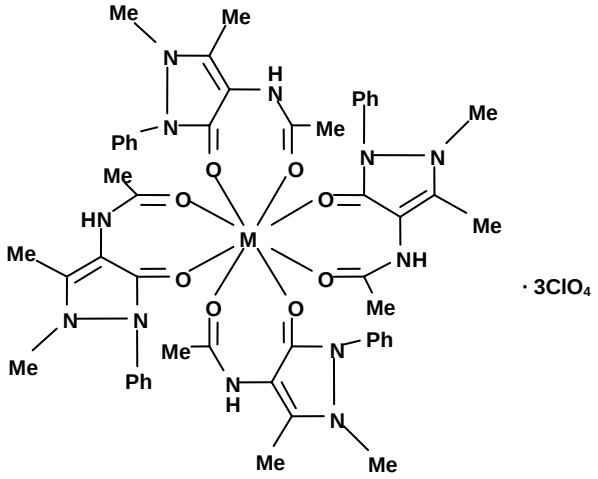
 **[Cu(L)Br]·0,5H_2O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	2N, S, Br	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)
 **[Cu(L)(OAc)]** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	O, 2N, S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)
 **[Cu(L)(H_2O)](BF_4)·H_2O** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	4	O, 2N, S	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

GROUP 12.- Zn

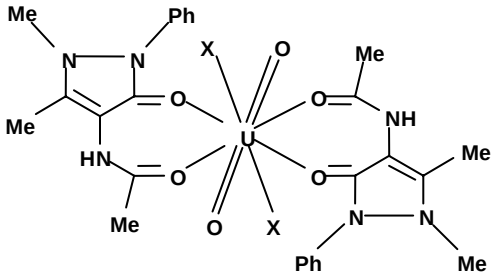
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn(HL)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 2-formylpyridine-N(4)-antipyrinyl-thiosemicarbazone*	5	2N, S, 2Cl	AE, χ_m, IR, ESR	[346]A.K. El-Sawaf, D.X. West, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasawy, *Transition Met. Chem.*, **23**, 649 (1998)

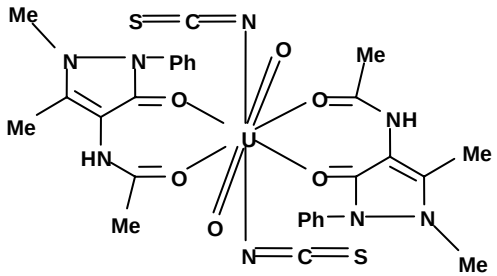
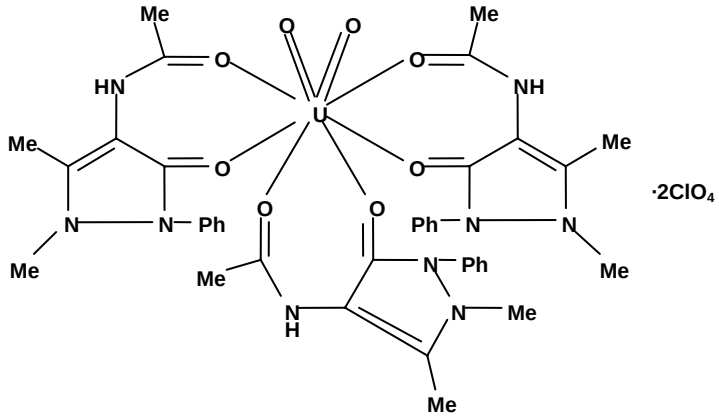
GROUP .- Lantanides

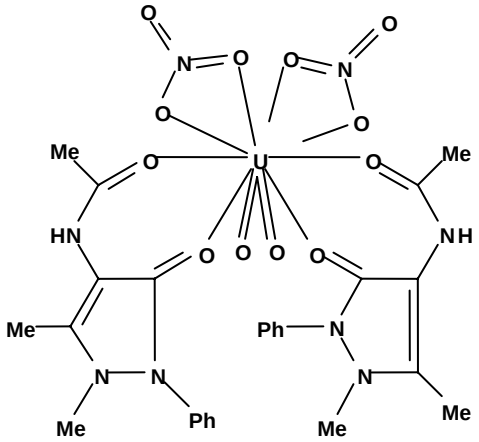
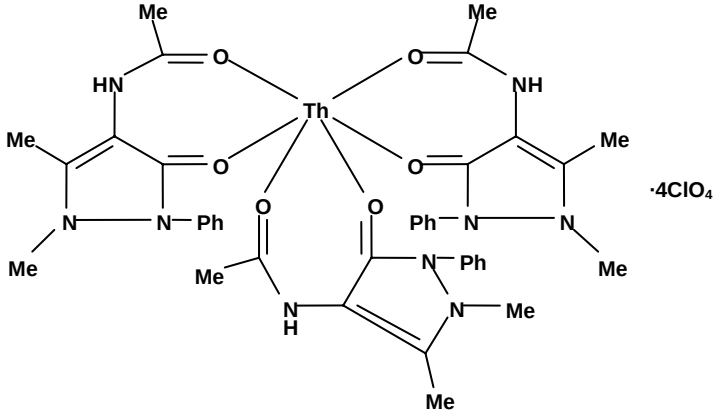
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[MX_3(L)_2]$** **X= Cl, Br** **M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamino-5-pyrazolone*	7	4O, 3X	AE , χ_m, IR	[348]A.K. Srivastava, A. Srivastava, P.C. Jain, *Indian Journal of Chemistry*, **28A**, 79 (1989)

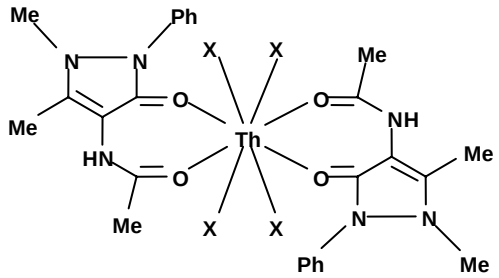
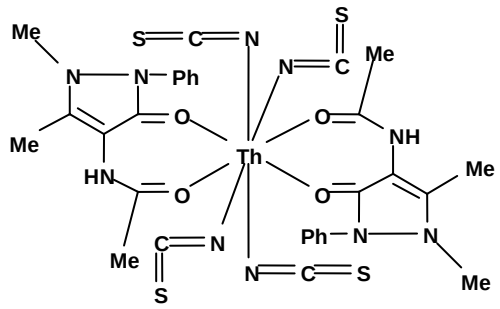
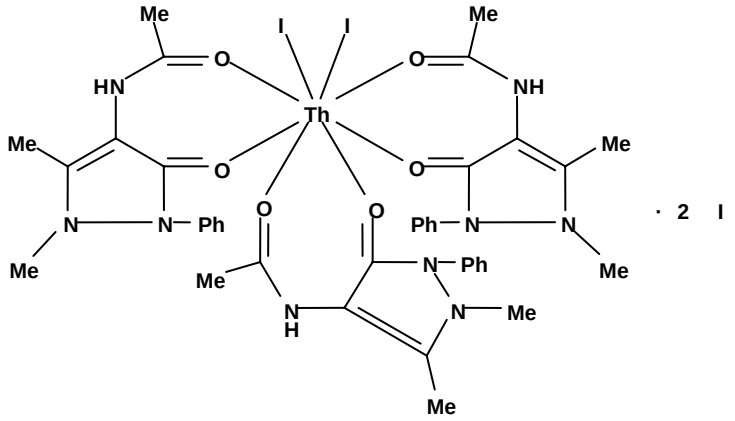
 **$[M(HL)_4](ClO_4)_3$** **M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(N-acetylamino)-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, χ_m, IR	[349]R.K. Agarwal, *Afinidad*, **49**, 30 (1992)

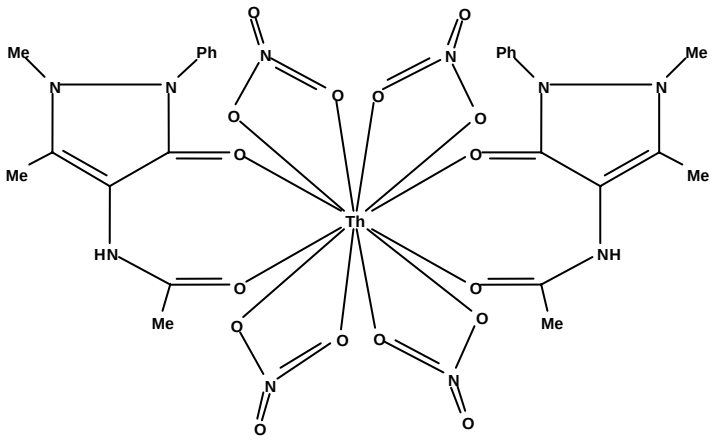
GROUP.- Actinides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[UO_2X_2(L)_2]$** **X= Cl, Br, I** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	8	6O, 2X	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)

 **$[UO_2(NCS)_2(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)
 **$[UO_2(L)_3](ClO_4)_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	8	8O	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)

 **$[UO_2(NO_3)_2(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	10	10O	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)
 **$[Th(L)_3](ClO_4)_4$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	6	6O	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)

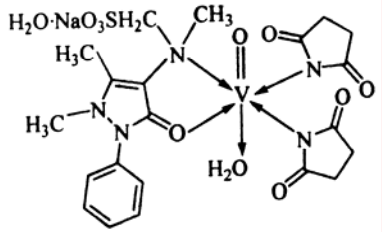
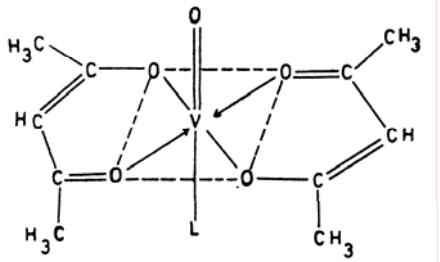
 **$[ThX_4(L)_2]$ (X= Cl, Br)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	8	4O, 4X	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)
 **$[Th(NCS)_4(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)
 **$[ThI_2(L)_3]I_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	8	6O, 2I	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)

 **$[Th(NO_3)_4(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-acetamido-5-pyrazolone*	12	12O	κ, IR	[350]R.K. Agarwal, *Polish Journal of Chemistry*, **62(4-6)**, 369 (1988)

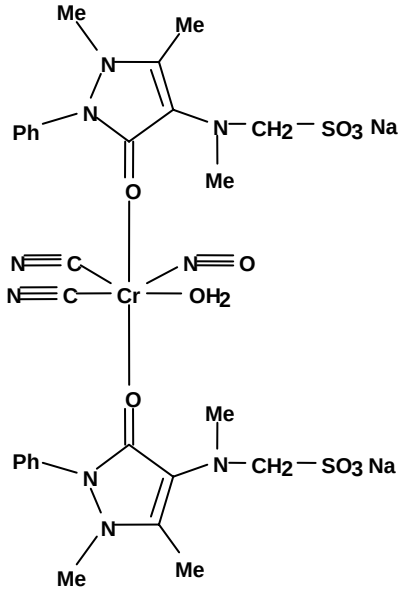
I.2.4.1.3- TYPE 3: -N(3)RR´

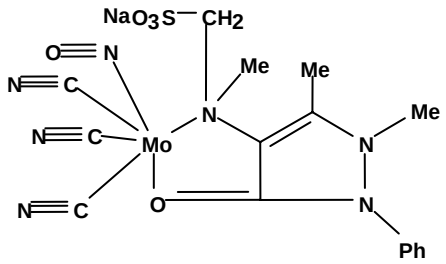
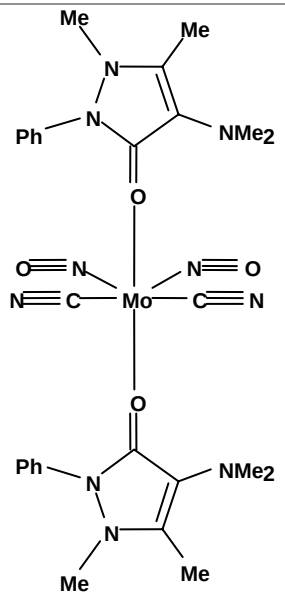
I.2.4.1.3.1- MONO-PYRAZOLONES

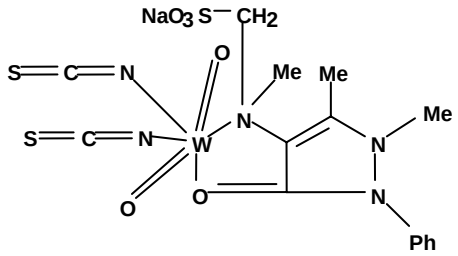
GROUP 5.- V

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(sm)_2(L)(H_2O)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *Hsm= succinimide*	6	3O, 3N	IR, AE, χ_m	[28]R.C. Maurya, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(10)**, 1877 (2003)
 **$[VO(acac)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *Hacac = acetylacetone*	6	6O	AE, IR, μ, Λ_m	[29]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1127 (1995)

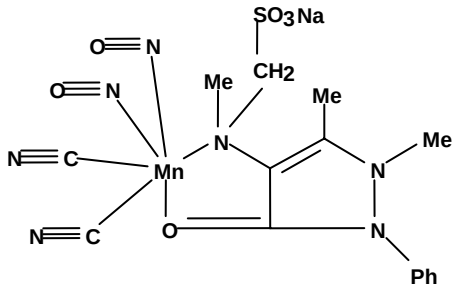
GROUP 6.- Cr, Mo, W

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cr(NO)(CN)_2(L)_2(H_2O)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2C	AE, IR, μ, TGA	[351]R.C. Maurya, D.D. Misra, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **18(2)**, 133 (1988)
$[CrLCl_3]$ *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone*	¿?	¿?	IR, χ_m	[352]A.J.P. Kumar, *Acta Ciencia Indica, Chemistry*, **26(3)**, 69 (2000)

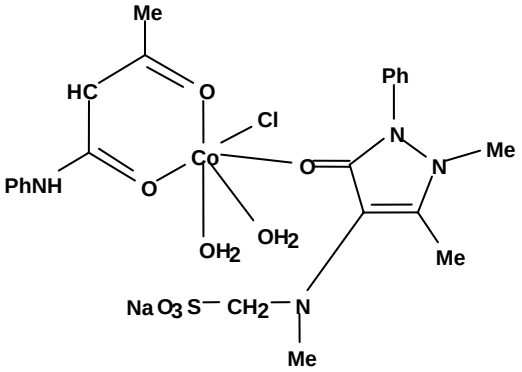
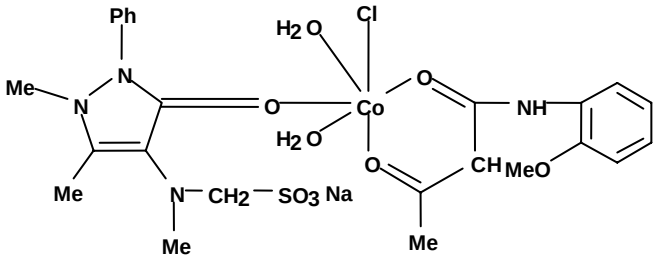
 **$[Mo(NO)(CN)_3(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	6	O, 2N, 3C	IR, AE, χ_m, Λ_m	[31]R.C. Maurya, V. Pillai, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **33(4)**, 699 (2003)
 **$[Mo(NO)_2(CN)_2(L)_2]\cdot 2H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m	[32]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Mukherjee, P.K. Trivedi, S.K. Jaiswal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(5)**, 723 (1993)

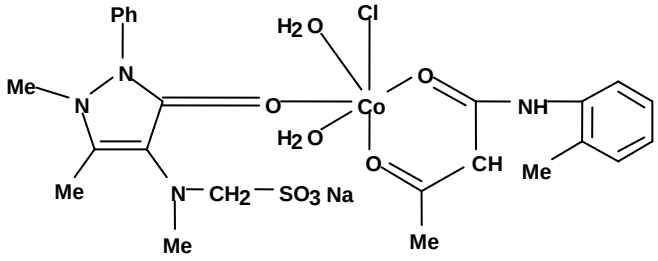
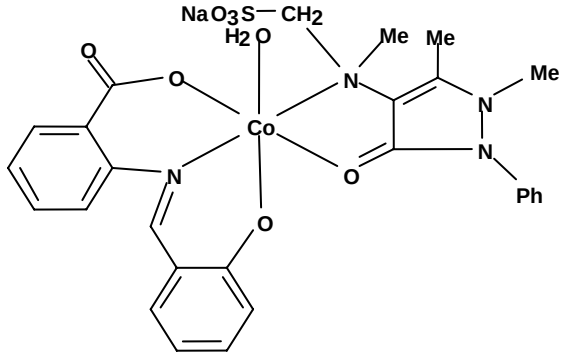
 **$[WO_2(NCS)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	AE, Λ_m, IR, TGA, μ	[33]R.C. Maurya, R. Verma, B. Shukla, *Indian Journal of Chemistry*, **38A**, 730 (1999)

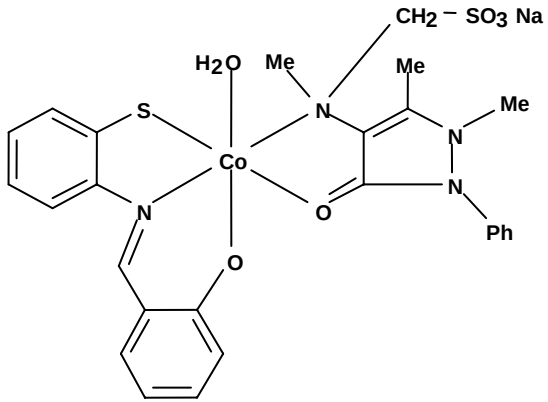
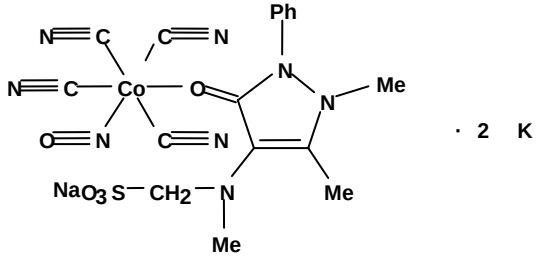
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mn(NO)_2(CN)_2(L)_2]\cdot H_2O$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2C	AE, IR, Λ_m, χ_m	[37]R.C. Maurya, J. Dubey, B. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(7)**, 1159 (1998)

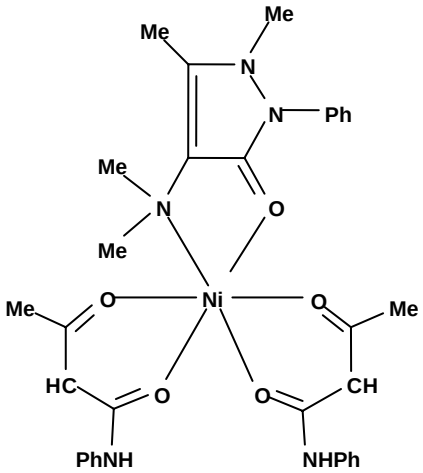
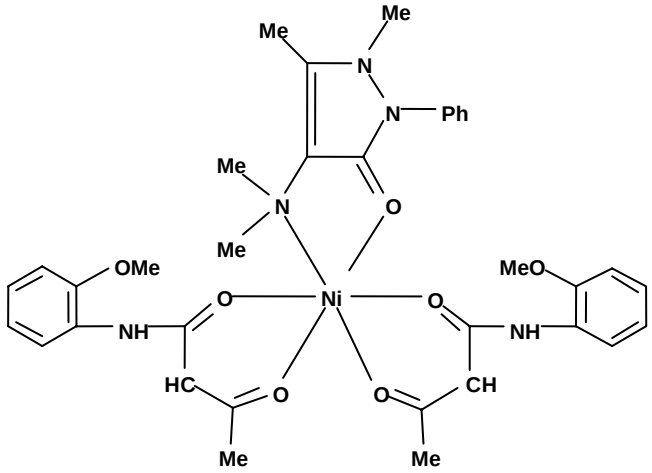
GROUP 9.- Co

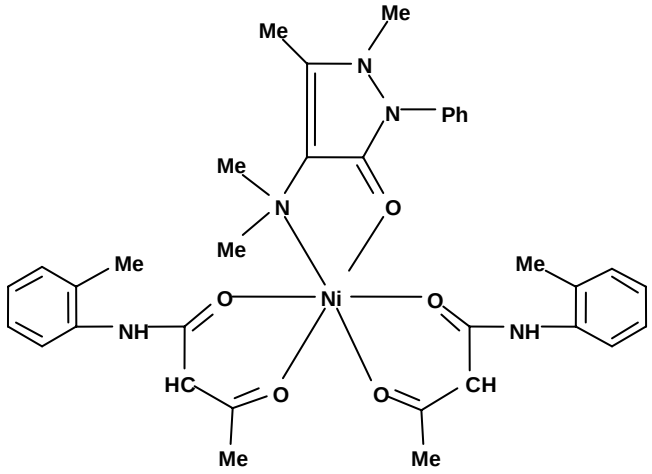
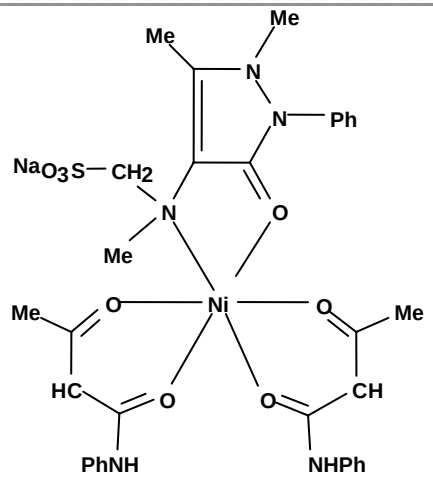
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[CoCl(AAA)(L)(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HAAA= acetoacetanilide*	6	5O, Cl	AE, IR, TGA, EPR	[45]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)
 **$[CoCl(OAAAN)(L)(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HOAAAN= o-acetoacetanisidide*	6	5O, Cl	AE, IR, TGA, EPR	[45]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)

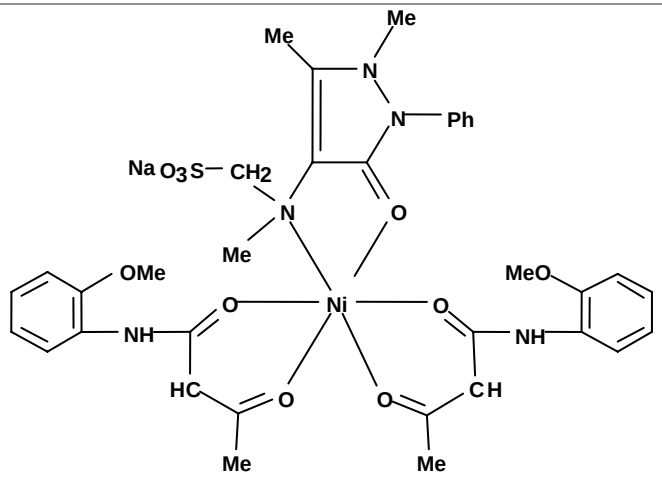
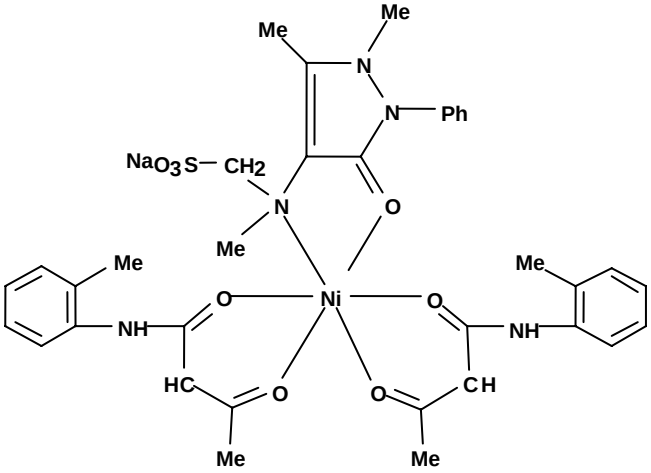
 **[CoCl(OAAT)(L)(H_2O)$_2$]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HOAAT= o-acetoacetotoluidide*	6	5O, Cl	AE, IR, TGA, EPR	[45]R.C. Maurya, D.D. Mishra, S. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1453 (1997)
 **[Co(hbzaa)(L)(H_2O)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *H_2bzaah= 2-hydroxybenzylidineanthranilic acid*	6	4O, 2N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)

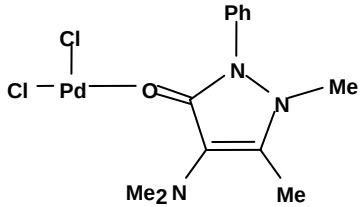
 **[Co(hbzat)(L)(H_2O)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *H_2bzath= 2-hydroxybenzylidineaminothiophenolanthranilic acid*	6	3O, 2N, S	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)
 **$K_2[Co(NO)(CN)_4(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	6	O, N, 4C	AE, IR, EPR, χ_m, Λ_m, TGA	[44]R.C. Maurya, T. Singh, B. Shukla, J. Dubey, G.P. Shukla, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(10)**, 1467 (1997)

GROUP 10.- Ni, Pd

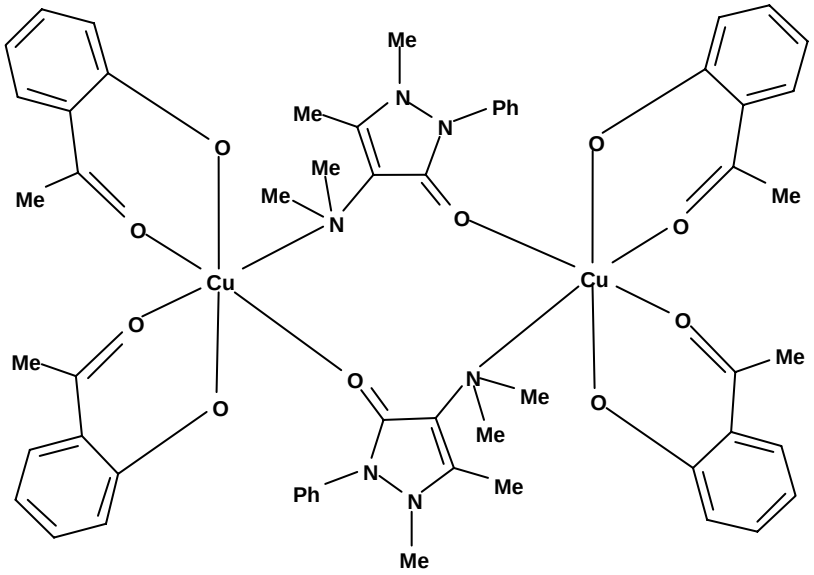
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni(AA)_2(L)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone* *HAA= acetoacetanilide*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, IR	[353]R.C. Maurya, D.K. Shrivastava, T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)
 **$[Ni(AA)_2(L)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone* *HAA = acetoacetanisidide*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, IR	[353]R.C. Maurya, D.K. Shrivastava, T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)

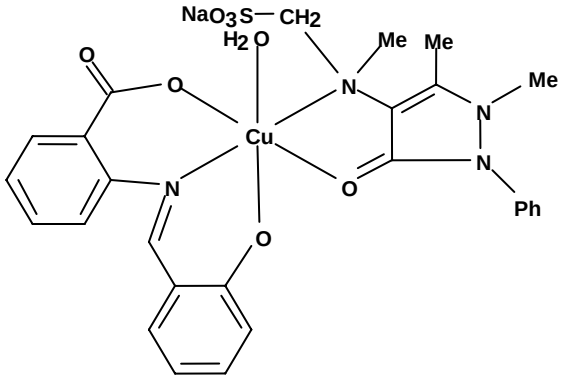
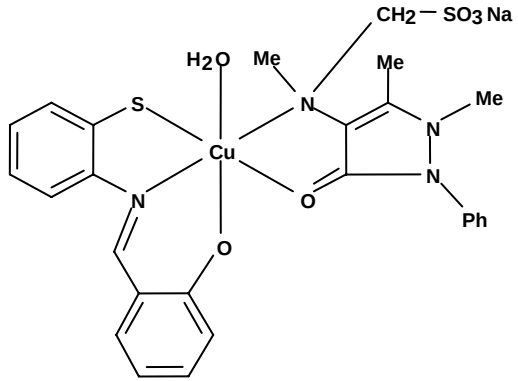
 **$[Ni(AA)_2(L]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone* *HAA = o-acetoacetotoluidide*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, IR	[353]R.C. Maurya, D.K. Shrivastava, T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)
 **$[Ni(AA)_2(L)]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HAA = acetoacetanilide*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, IR	[353]R.C. Maurya, D.K. Shrivastava, T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)

 **[Ni(AA)$_2$(L)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HAA = acetoacetanisidide*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, IR	[353]R.C. Maurya, D.K. Shrivastava, T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)
 **[Ni(AA)$_2$(L)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HAA = o-acetoacetotoluidide*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, TGA, IR	[353]R.C. Maurya, D.K. Shrivastava, T. Singh, *J. Inst. Chemists*., **71(5)**, 198 (1999)

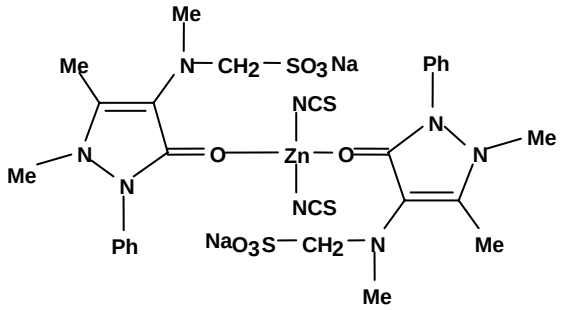
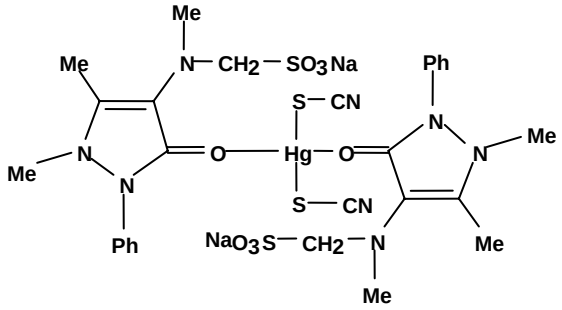
 **[PdLCl$_2$]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone*	3?	O, 2Cl?	DRX, IR, χ_m	[51]M.Z. Wisniewski, *Polish Journal of Chemistry*, **71(2)**, 259 (1997)

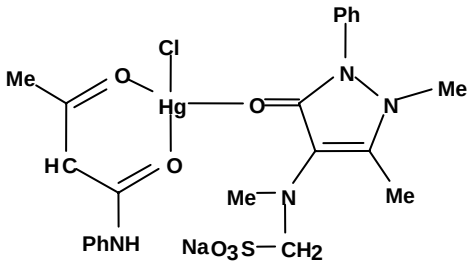
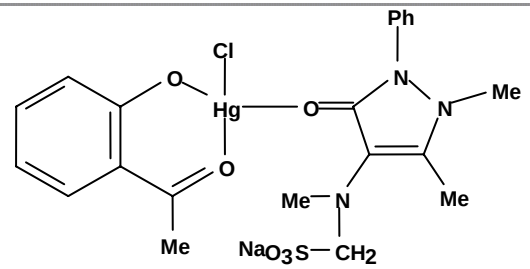
GROUP 11.- Cu

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cu(o-haph)$_2$L]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone* *Ho-haph= 2-hydroxyacetophenone*	6	5O, N	AE, χ_m, Λ_m, EPR, IR	[56]R.C. Maurya, S. Pillai, S.K. Thakur, *Journal of the Institution of Chemists (India)*, **72(1)**, 9 (2000)

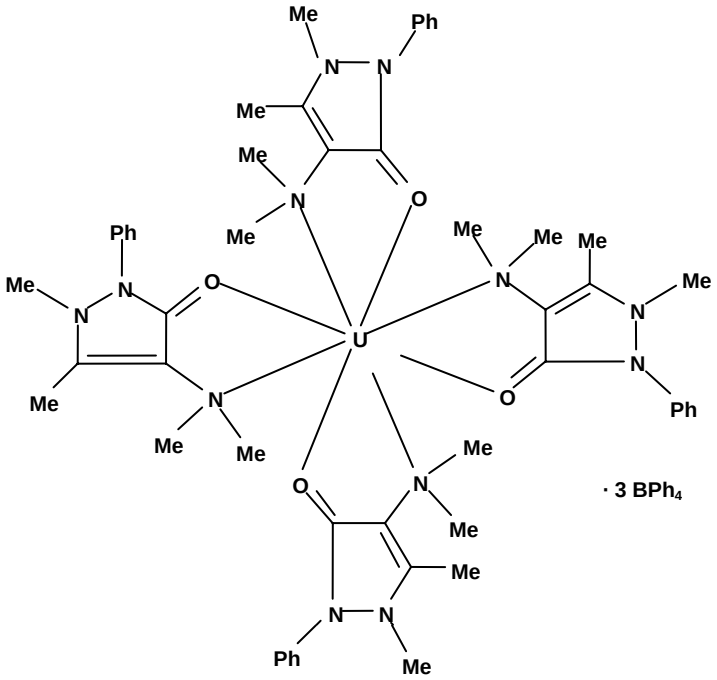
 **[Cu(hbzaa)(L)(H_2O)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *H_2bzaa= 2-hydroxybenzylidineanthranilic acid*	6	4O, 2N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)
 **[Cu(hbzat)(L)(H_2O)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *H_2bzat= 2-hydroxybenzylidineaminothiophenolanthranilic acid*	6	3O, 2N, S	AE, IR, χ_m, Λ_m	[46]R.C. Maurya, D.D. Mishra, R. Rathore, S. Jain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(3)**, 427 (1994)

GROUP 12.- Zn, Hg

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn(NCS)_2(L)_2]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[58]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)
 **$[Hg(SCN)_2(L)_2]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone*	4	2O, 2S	AE, IR, χ_m, Λ_m	[58]R.C. Maurya, D.D. Mishra, V. Pillai, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 139 (1995)

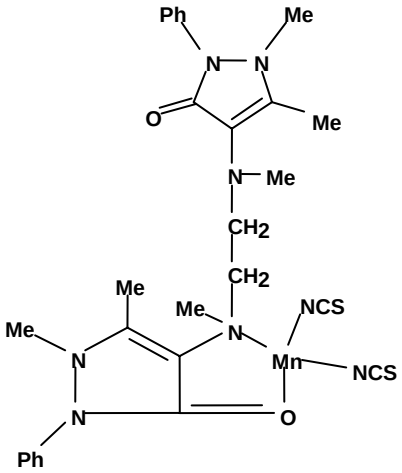
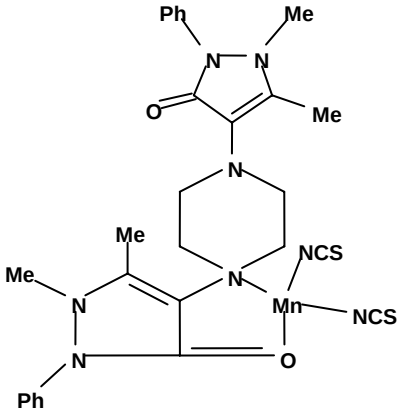
 **[HgCl(AA)(L)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *HAA = acetoacetanilide*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)
 **[HgCl(hacph)(L)]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-methylaminomethanesulfonate sodium monohydrate-5-pyrazolone* *Hhacph= o-hydroxyacetophenone*	4	3O, Cl	AE, IR, Λ_m, ^{1}H	[59]R.C. Maurya, D.D. Mishra, P.K. Trivedi, A. Gupta, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(1)**, 17 (1994)

GROUP.- Actinides

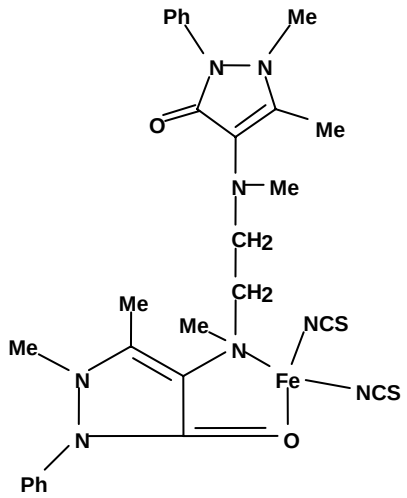
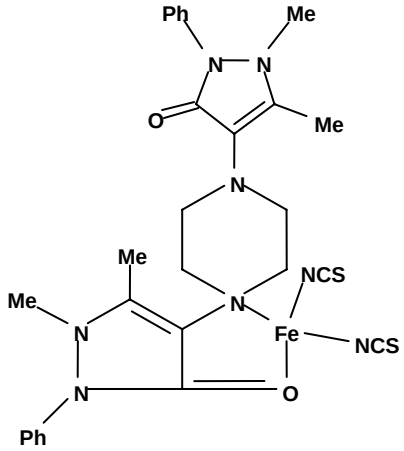
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[UL_4](Ph_4B)_3$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	IR	[76]R. Barnard, J.I. Bullock, B.J. Gellatly, L.F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans*., **18**, 1932 (1972)

I.2.4.1.3.1- BIS-PYRAZOLONES

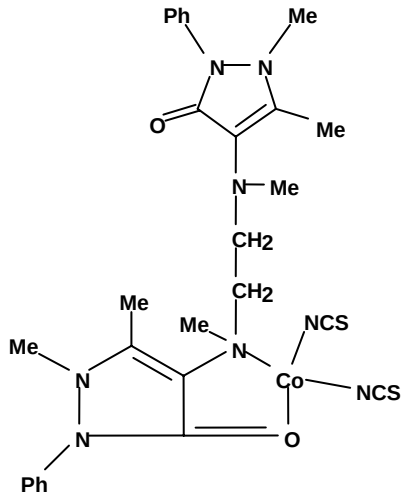
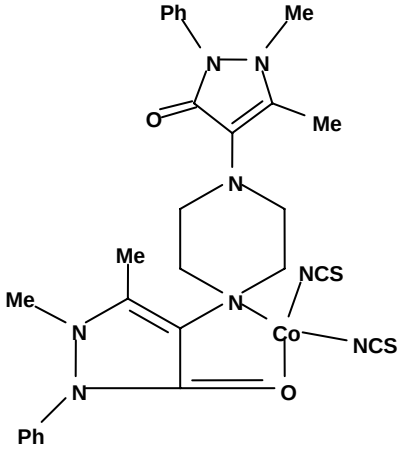
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[MnL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
 **[MnL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´-(1,4-piperazinediyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

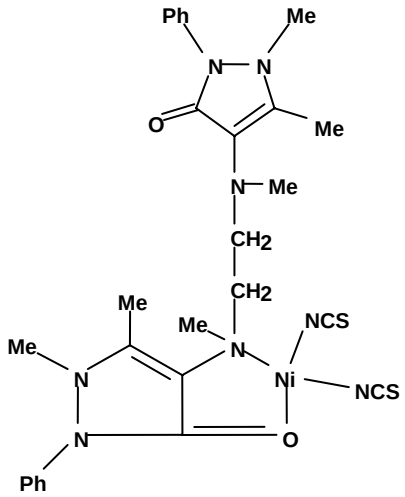
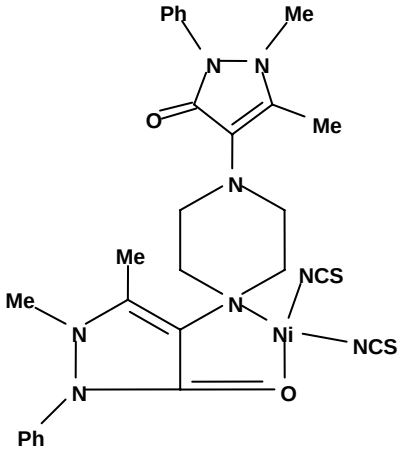
GROUP 8.- Fe

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[FeL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
 **[FeL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´-(1,4-piperazinediyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

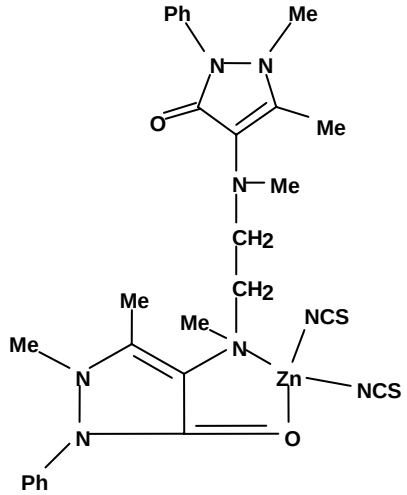
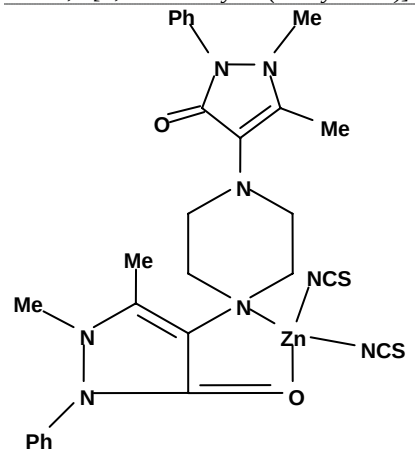
GROUP 9.- Co

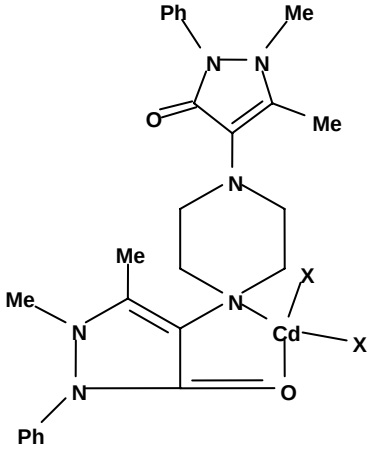
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CoL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
 **[CoL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´-(1,4-piperazinediyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

GROUP 10.- Ni

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[NiL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
 **[NiL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´-(1,4-piperazinediyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

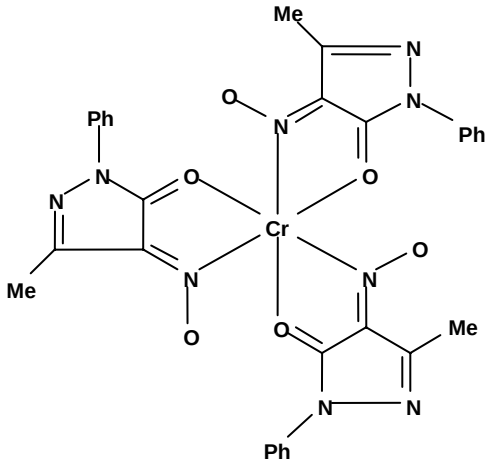
GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
 **[ZnL(NCS)$_2$]** *L = 4,4´-(1,4-piperazinediyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, 3N	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

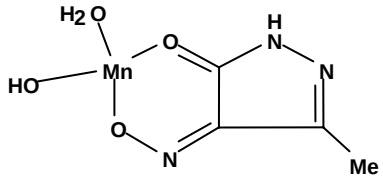
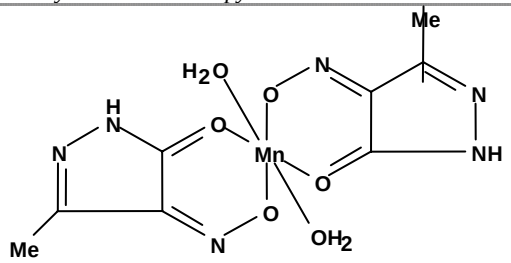
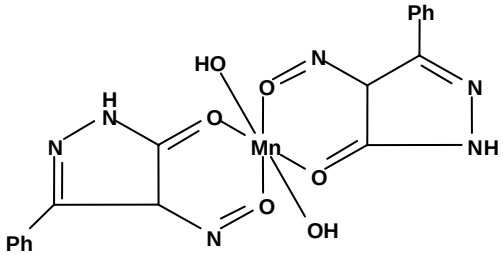
 **[CdLX$_2$]** **(X= Cl, NCS)** *L = 4,4´-(1,4-piperazinediyl)bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2X	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)
[CdL(SCN)$_2$]·0,5[Cd(SCN)$_2$] **[CdLI$_2$]·2[CdI$_2$]** *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4?	¿?	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
[HgLI$_2$]·1,5[HgI$_2$] *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4?	¿?	IR, χ_m, μ	[354]I. Havlik, T. Simonescu, I. Havlik, *Revue Roumaine de Chimie*, **28(4)**, 375 (1983)
[HgL$_2$I$_2$] *L = 4,4´[1,2-ethanediylbis(methylimino)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4?	¿?	AE, IR	[355]I. Havlik, T. Simionescu, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **28 (1-2)**, 93 (1983)

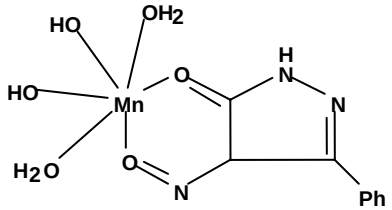
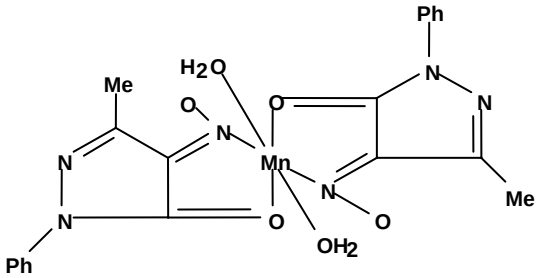
I.2.4.2.- PYRAZOLONES 4-NITROSO DERIVATED

GROUP 6.- Cr

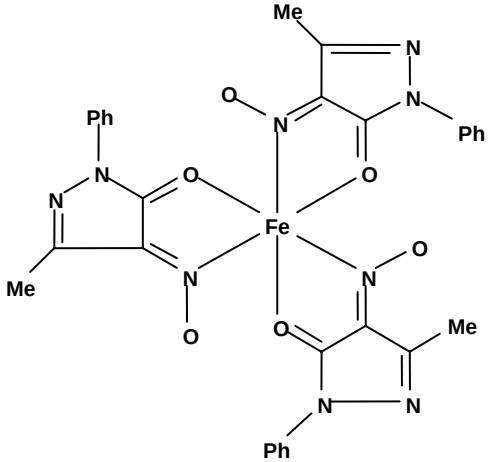
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cr(L)$_3$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	TGA, IR	[356]S.C. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

GROUP 7.- Mn

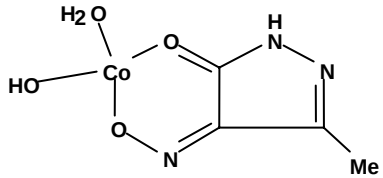
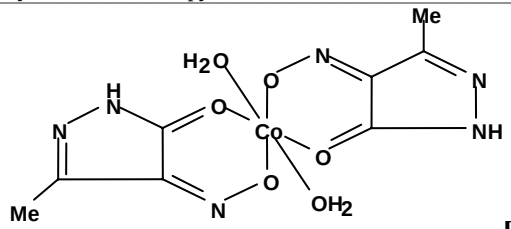
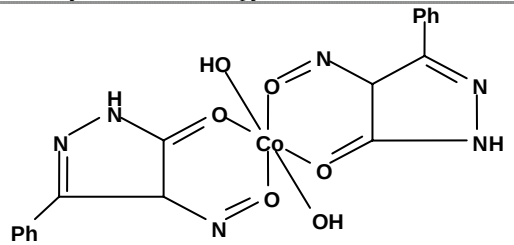
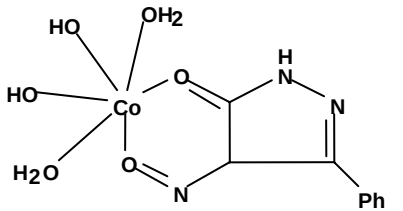
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[MnL(OH)(H_2O)]** *HL = 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	4	4O	IR, ^{1}H, TGA, TDA Λ_m	[357]S.A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[$MnL_2(H_2O)_2$]** *HL = 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA Λ_m	[357]S.A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[$Mn(HL)_2(OH)_2$]** *HL = 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA Λ_m	[357]S.A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)

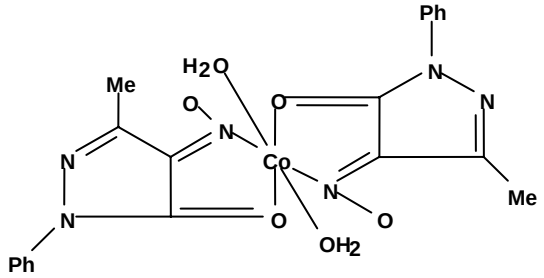
 **[Mn(HL)(OH)$_2$(H$_2$O)$_2$]** *HL = 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA Λ_m	[357]S.A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[MnL$_2$(H$_2$O)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, IR	[356]S.C. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

GROUP 8.- Fe

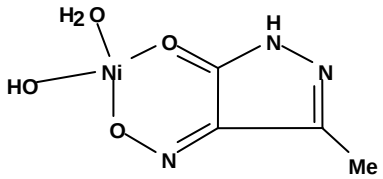
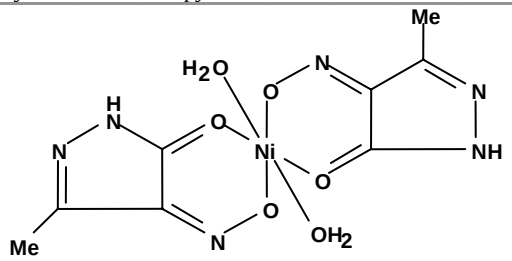
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[FeL$_3$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	TGA, IR	[356]. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

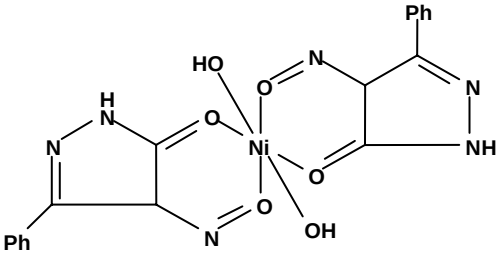
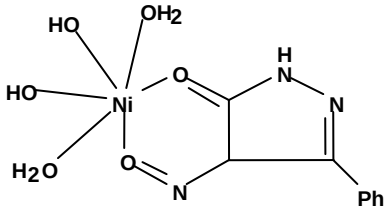
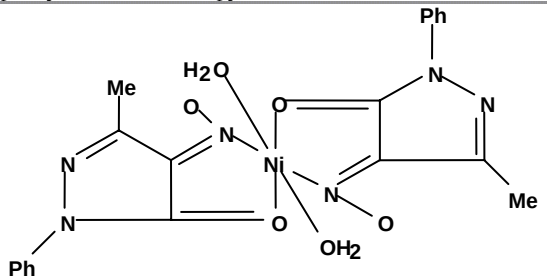
GROUP 9.- Co

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CoL(OH)(H$_2$O)]** *HL = 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	4	4O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[CoL$_2$(H$_2$O)$_2$]** *HL = 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[Co(HL)$_2$(OH)$_2$]** *HL = 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[Co(HL)(OH)$_2$(H$_2$O)$_2$]** *HL = 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357] Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)

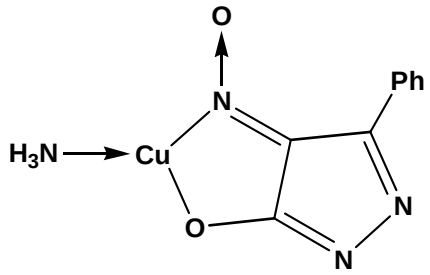
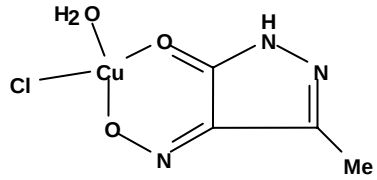
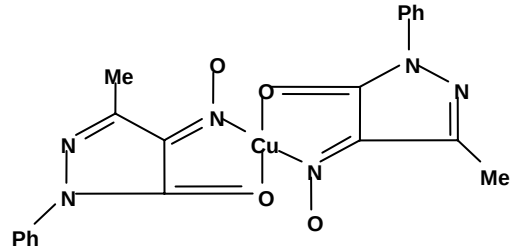
 **$[CoL_2(H_2O)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TG, IR	[356]C. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

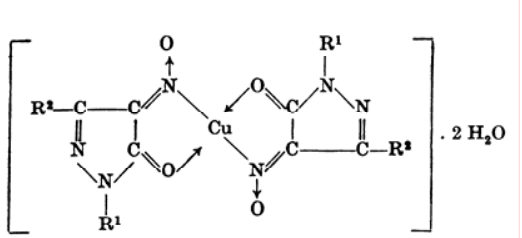
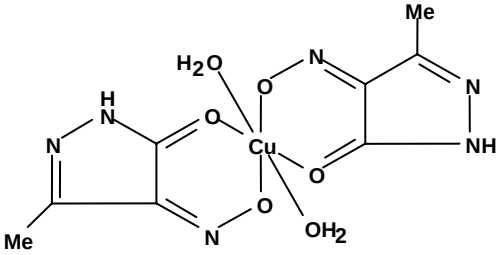
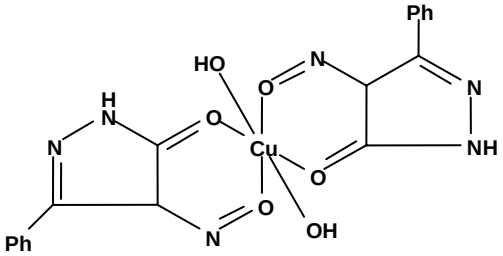
GROUP 10.- Ni

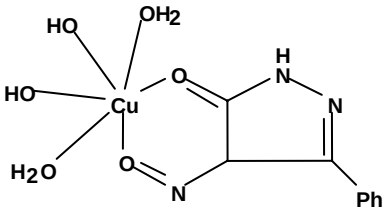
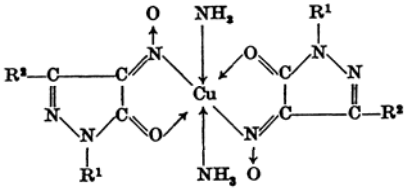
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[NiL(OH)(H_2O)]$** *HL = 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	4	4O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **$[NiL_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)

 **$[Ni(HL)_2(OH)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **$[Ni(HL)(OH)_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **$[NiL_2(H_2O)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, IR	[356]C. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

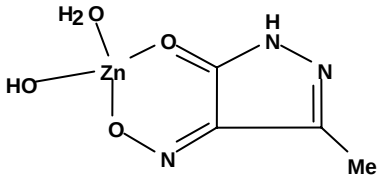
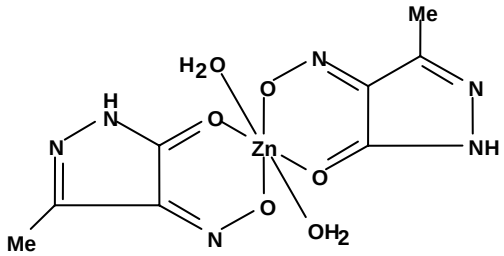
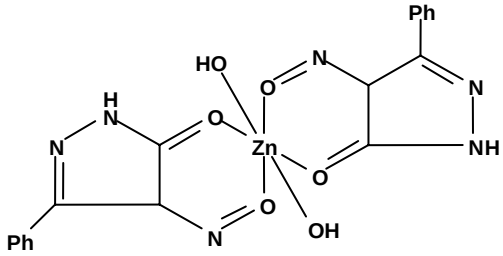
GROUP 11.- Cu

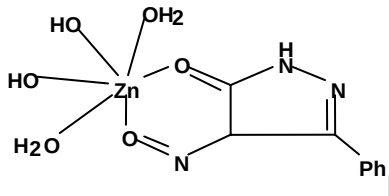
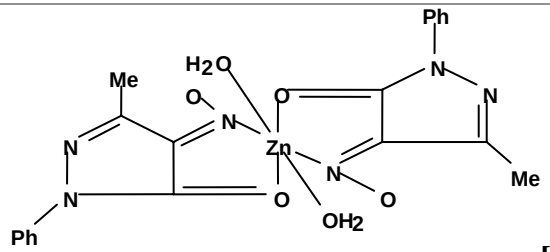
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CuL(NH$_3$)]** *HL= 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	3?	O, 2N	AE, TGA	[358] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1796 (1960)
 **[CuLCl(H$_2$O)]** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	4	3O, Cl	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[CuL$_2$]** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	TGA, IR	[356]C. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

 **$[CuL^n_2]\cdot 2H_2O$** **$[CuL^5_2]\cdot H_2O$** **$[CuL^8_2]\cdot 4H_2O$** *R1 = H, R2 = Me, HL^1= 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = H, R2 = Ph, HL^2= 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = Ph, R2 = H, HL^3= 1-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = Ph, R2 = Me, HL^4= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^5= 1-(p-nitrophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-ClC_6H_4, R2 = Me, HL^6= 1-(p-clorophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = 2,4-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^7= 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = Ph, R2 = Ph, HL^8= 1,3-diphenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-$NO_2C_6H_4$, R2 = Ph, HL^9= 1-(p-nitrophenyl)-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	4	2O 2N	AE, TGA	[358] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1796 (1960)
$[CuL^1]\cdot 2C_5H_5N$ **$[CuL^2_2]\cdot 2C_5H_5N$** *HL^1= 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *HL^2= 1-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	4?	2O, 2N?	AE, TGA	[358] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1796 (1960)
 **$[CuL_2(H_2O)_2]$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **$[Cu(HL)_2(OH)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)

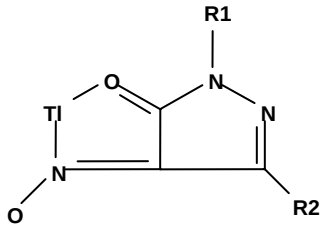
 **$[Cu(HL)(OH)_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **$[CuL^1{}_2(NH_3)_2]$** **$[CuL^2{}_2(NH_3)_2]$** **$[CuL^3{}_2(NH_3)_2]$** **$[CuL^4{}_2(NH_3)_2]$** **$[CuL^5{}_2(NH_3)_2]$** *R1 = Ph, R2 = H, HL^1= 1-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = Ph, R2 = Me, HL^2= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^3= 1-(p-nitrophenyl)-3-methyl 4-isonitroso- -5-pyrazolone* *R1 = 2,4-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^4= 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = R2 = Ph, HL^5= 1,3-dipheny-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	2O 4N	AE, TGA	[358] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1796 (1960)
$[CuL^1{}_2]\cdot 3NH_3$ **$[CuL^1{}_2]\cdot 4NH_3$** **$[CuL^2(OH)]$** **$[CuL^3{}_2]\cdot 3NH_3$** *HL^1= 4-isonitroso-5-pyrazolone* *HL^2= 4-isonitroso-3-methyl-5-pyrazolone* *HL^3= 4-isonitroso-1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, TGA	[358] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1796 (1960)

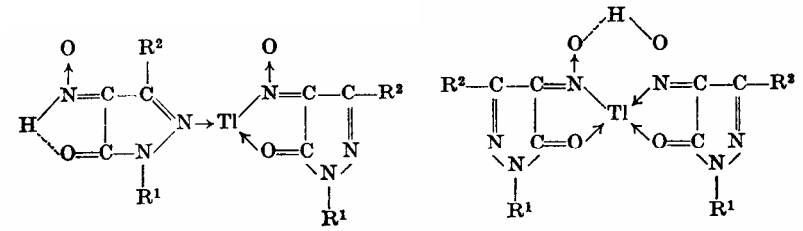
GROUP 12.- Zn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL(OH)(H_2O)]** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	4	4O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[$ZnL_2(H_2O)_2$]** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **[$Zn(HL)_2(OH)_2$]** *HL = 3-phenyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^{1}H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)

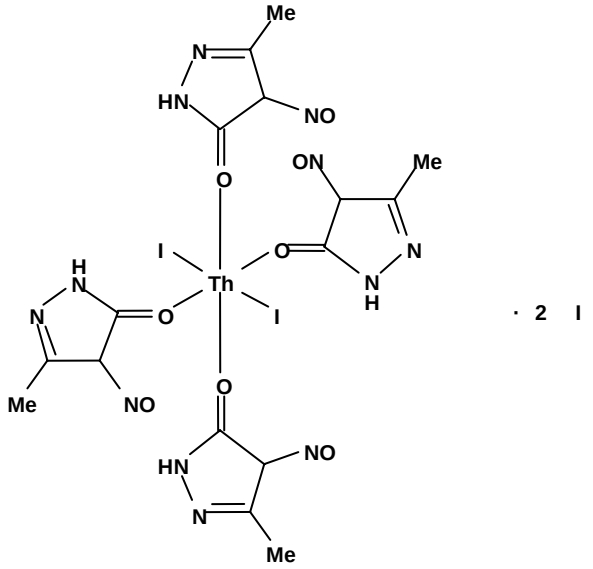
 **$[Zn(HL)(OH)_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, ^1H, TGA, TDA, Λ_m	[357]A. Abdel-Latif, O.M. El-Roudi, M.G.K. Mohamed, *J. Therm. Anal. Cal.*, **73**, 939 (2003)
 **$[ZnL_2(H_2O)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, IR	[356]C. Rustagi, H.C. Arora, G.N. Rao, *Proc. Chem. Symp.*, **2**, 49 (1972)

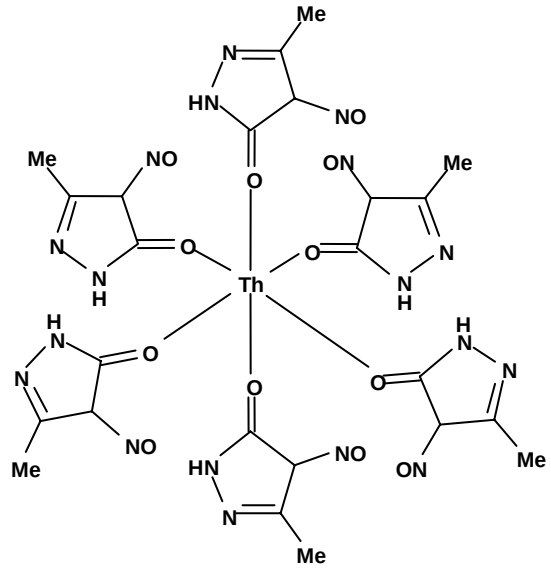
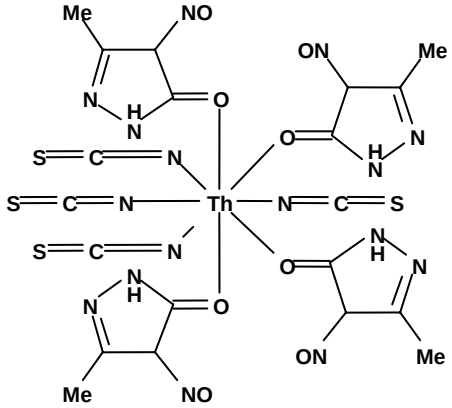
GROUP 13.- Tl

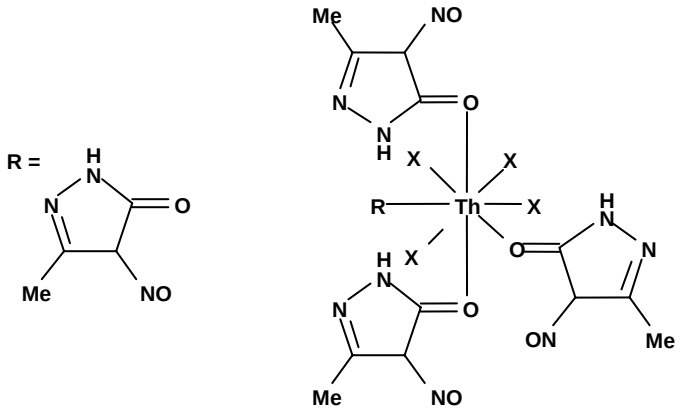
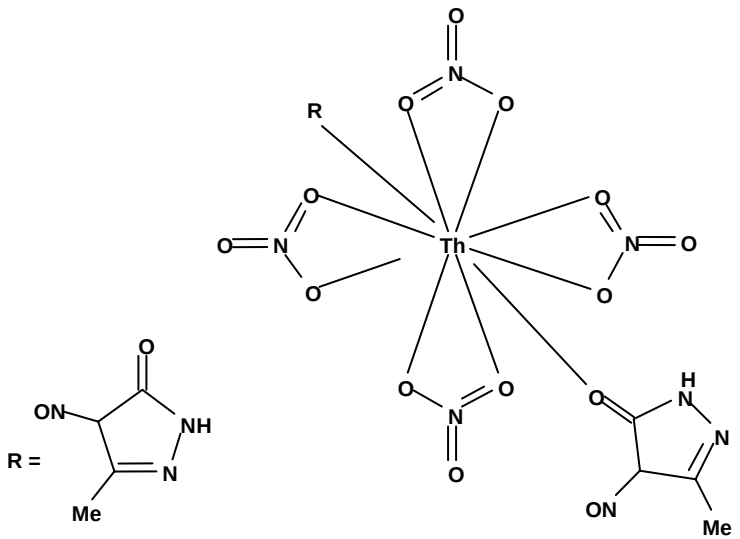
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[TlL^1]$** **$[TlL^2]$** **$[TlL^3]$** **$[TlL^4]$** **$[TlL^5]$** **$[TlL^6]$** **$[TlL^7]$** **$[TlL^8]$** **$[TlL^9]$** *R1 = H, R2 = Me, HL^1= 3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = H, R2 = Ph, HL^2= 3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = Ph, R2 = H, HL^3= 1-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = Ph, R2 = Me, HL^4= 1-phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^5= 1-(p-nitrophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-ClC_6H_4, R2 =Me, HL^6= 1-(p-clorophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = 2,4-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^7= 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *HL^8= 1,3-diphenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *HL^9= 1-(p-nitrophenyl)-3-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	2 or higher	O, N + ?	AE, TGA	[359] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1790 (1960)

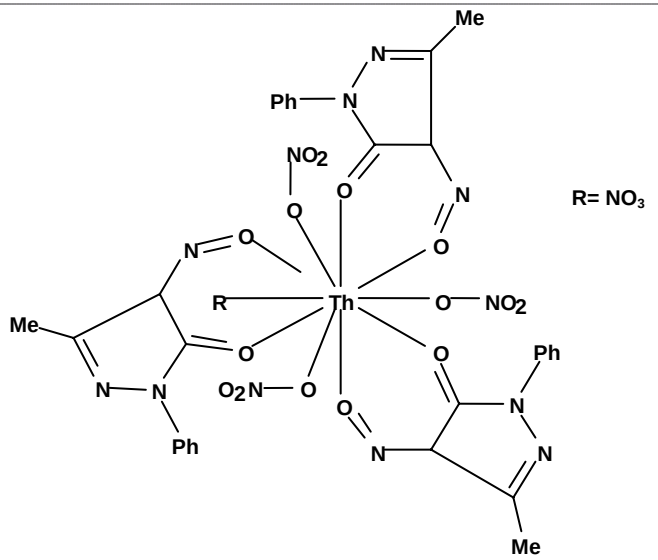
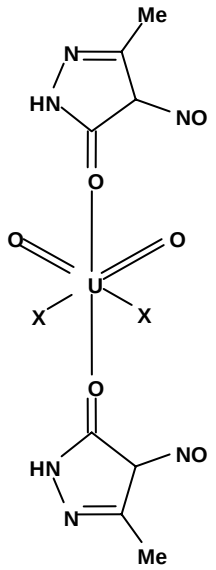
 **$[TlL^1(HL^1)]$** **$[TlL^2(HL^2)]$** *R1 = Ph, R2 =H, HL^1= 1-phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolone* *R1 = p-$NO_2C_6H_4$, R2 = Me, HL^2= 1-(p-nitrophenyl)-3-methyl-4-isonitroso-5-pyrazolone*	3 4	O, 2N 2O, 2N	AE, TGA	[359] Hovorka, L. Šůcha, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **25**, 1790 (1960)

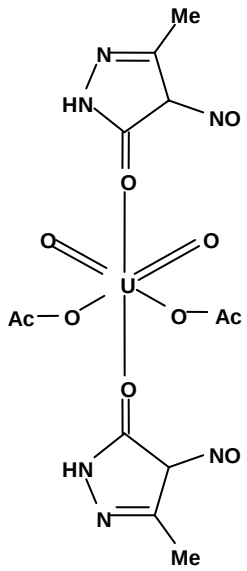
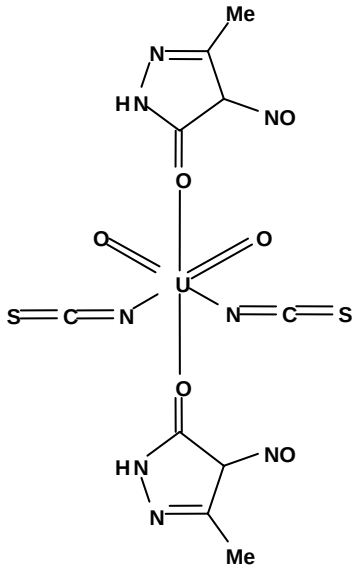
GROUP.- Actinides

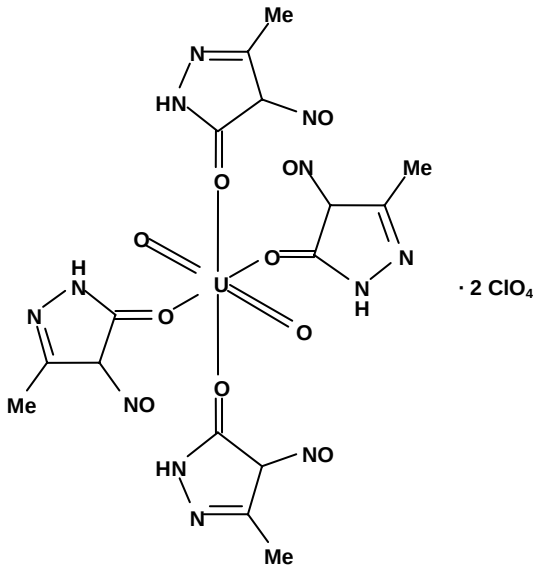
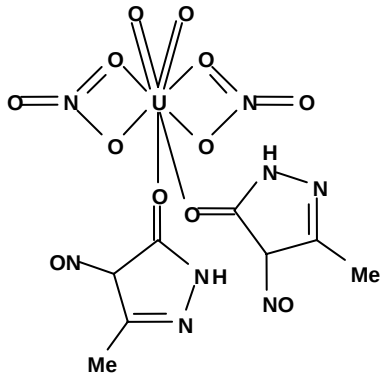
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ThI_2(HL)_4]I_2$** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	4O, 2I	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)

 · $4ClO_4$ **$[Th(HL)_6](ClO_4)_4$** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)
 **$[Th(NCS)_4(HL)_4]$** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)

 **$[Th(X)_4(HL)_4]$ (X= Cl, Br)** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	8	4O, 4X	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)
$[Th(HL)_2(NO_3)_4]$ **$[Th(HL)_2(NO_3)_4]$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone* *HL= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	8	8O	AE, Λ_m, IR, μ	[73]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **27A**, 1005 (1988)
 **$[Th(NO_3)_4(HL)_2]$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	10	10O	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[72]R.K. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23(4)**, 653 (1993)

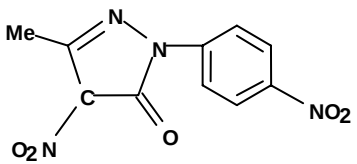
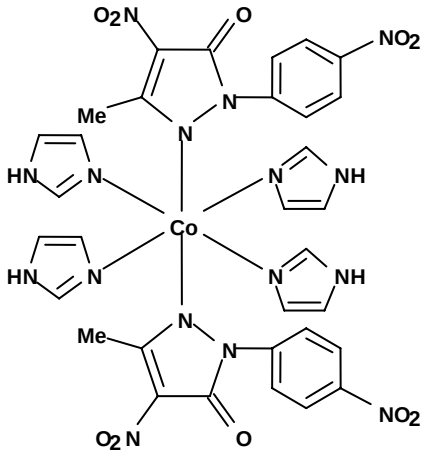
 **$[Th(HL)_3(NO_3)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	10	10O	AE, Λ_m, IR, μ	[73]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **27A**, 1005 (1988)
 **$[UO_2(X)_2(HL)_2]$ (X= Br, I)** *HL = 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	4O, 2X	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)

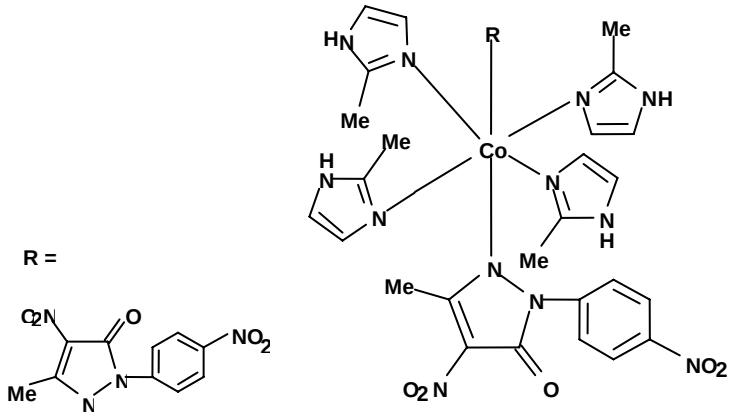
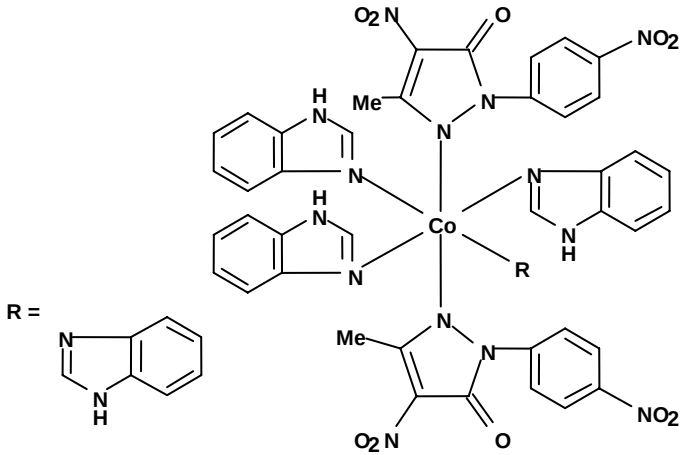
 **$[UO_2(OAc)_2(HL)_2]$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)
 **$[UO_2(NCS)_2(HL)_2]$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)

 **$[UO_2(HL)_4]\cdot 2ClO_4$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	6	6O	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)
 **$[UO_2(NO_3)_2(HL)_2]$** *HL= 3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolone*	8	8O	AE, κ, IR, TGA, DRX	[75]R.K. Agarwal, K. Arora, *Polish Journal of Chemistry*, **67(1)**, 25 (1993)

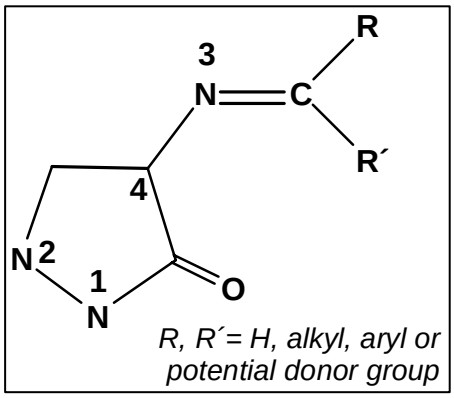
I.2.4.3.- PYRAZOLONES 4-NITRO DERIVATED

GROUP 9.- Co, Rh, Ir

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 · 1/2 Co(II) **[CoL_2]** *HL = 3-methyl-4-nitro-1-(p-nitrophenyl)-5-pyrazolone*	4?	4N?	IR, μ	[360] Narain, S. Naidu, K.S. Sufal, J.K. Jain, *Asian Journal of Chemistry*, **4(4)**, 680 (1992)
 **[$CoL_2(Him)_4$]** *L = 1-(p-nitrophenyl)-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolone* *Him= imidazole*	6	6N	IR, μ	[360] Narain, S. Naidu, K.S. Sufal, J.K. Jain, *Asian Journal of Chemistry*, **4(4)**, 680 (1992)

 **$[CoL_2(Him)_4]$** *L = 1-(p-nitrophenyl)-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolone* *Him= 2-methylimidazole*	6	6N	IR, μ	[360] Narain, S. Naidu, K.S. Sufal, J.K. Jain, *Asian Journal of Chemistry*, **4(4)**, 680 (1992)
 **$[CoL_2(Himd)_4]$** *HL= 3-methyl-4-nitro-1-(p-nitrophenyl)-5-pyrazolone* *Him = benziimidazole*	6	6N	IR, μ	[360] Narain, S. Naidu, K.S. Sufal, J.K. Jain, *Asian Journal of Chemistry*, **4(4)**, 680 (1992)

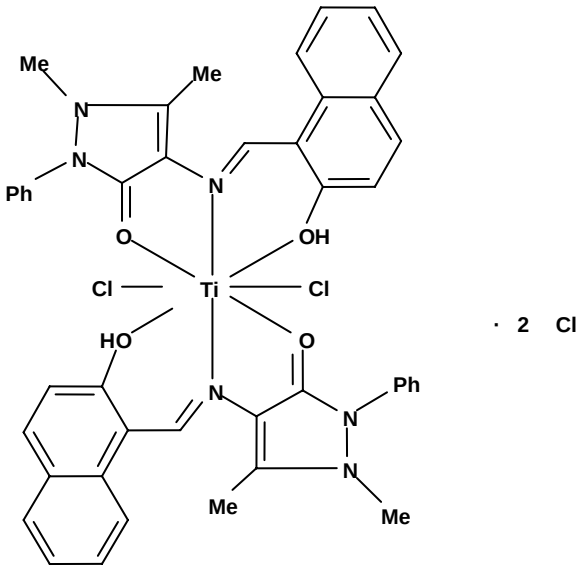
I.2.5.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (V):

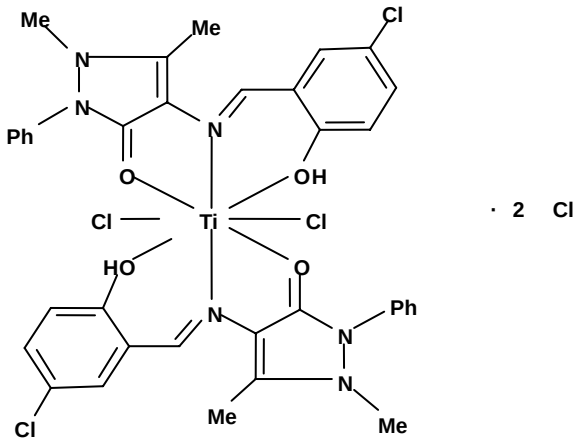
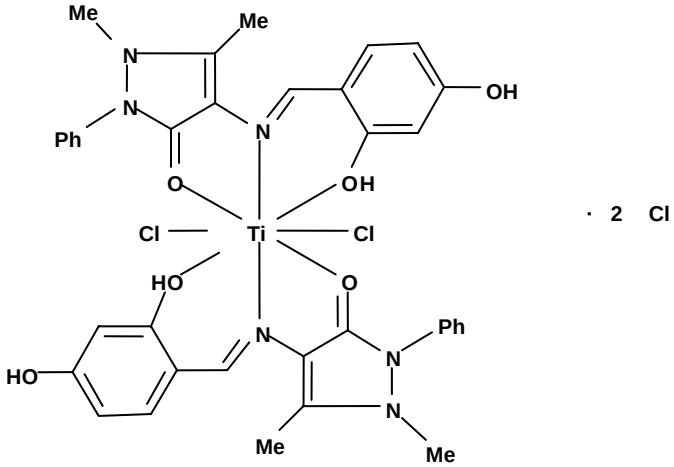


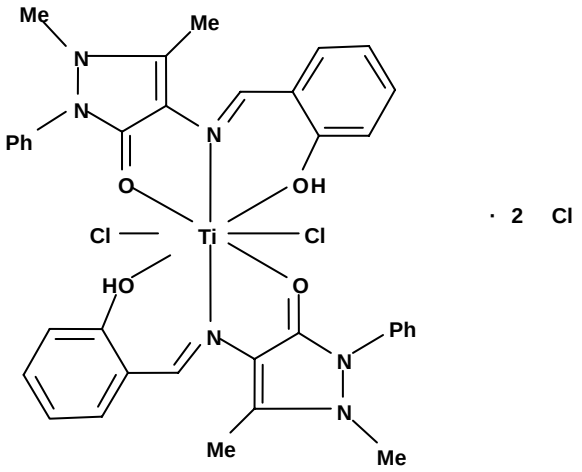
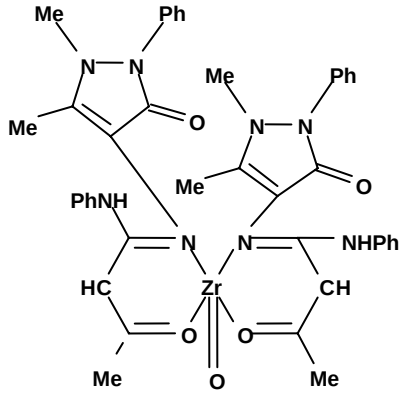
R, R´= H, alkyl, aryl or potential donor group

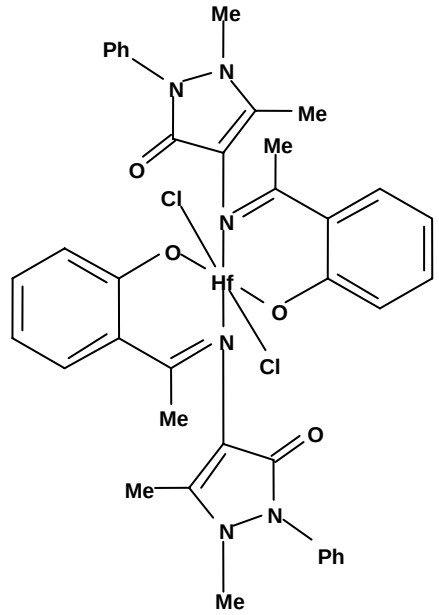
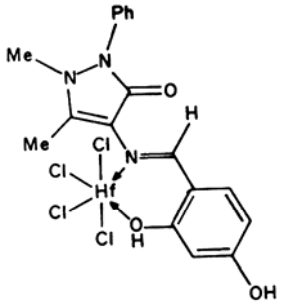
I.2.5.1- MONO-PYRAZOLONES

GROUP 4.- Ti, Zr, Hf

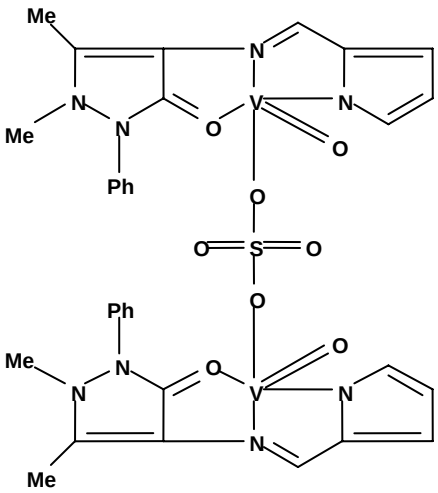
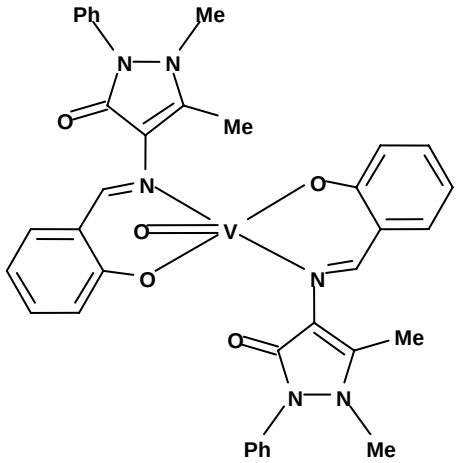
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ti(HL)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

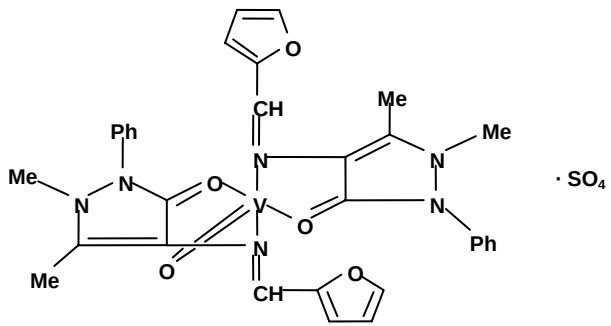
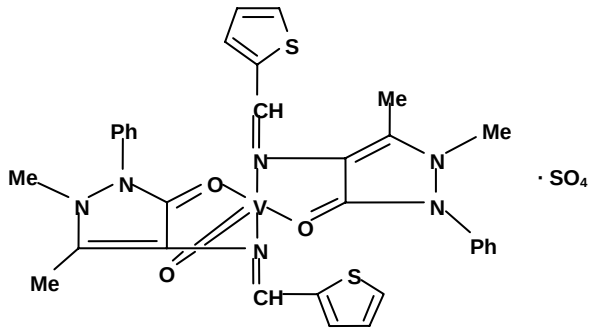
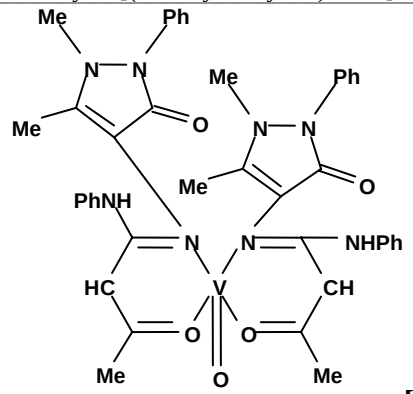
 · 2 Cl **$[Ti(HL)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(5-chloro-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)
 · 2 Cl **$[Ti(HL)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

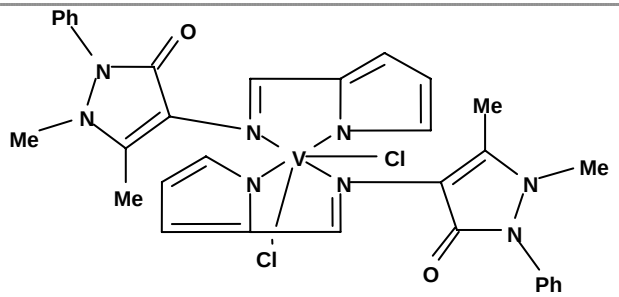
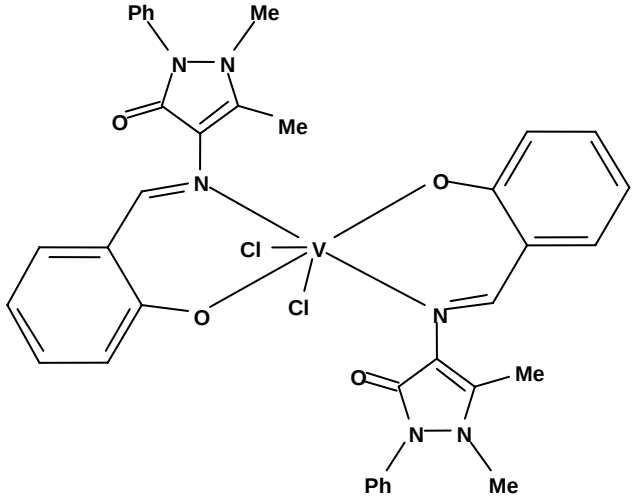
 · 2 Cl **$[Ti(HL)_2Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)
 **$[ZrO(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	7	3O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

 **$[Hf(L)_2Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl))methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)
 **$[Hf(L)Cl_4]\cdot 4H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2,4-hydroxybenzol)amino-5-pyrazolone*	6	O, N, 4Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

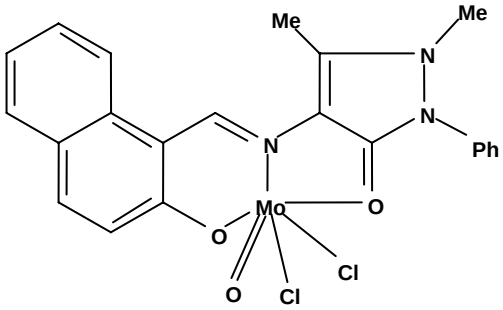
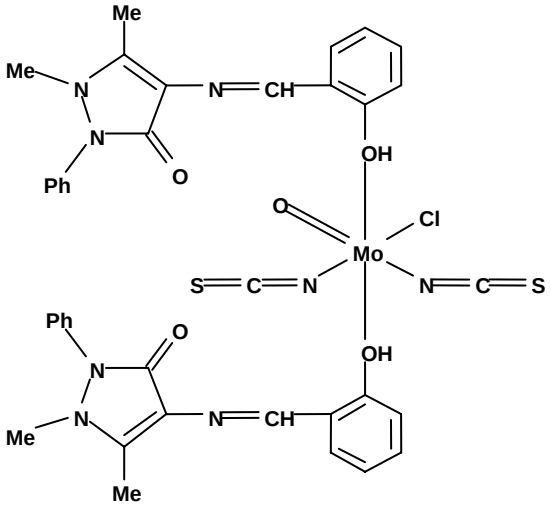
GROUP 5.- V

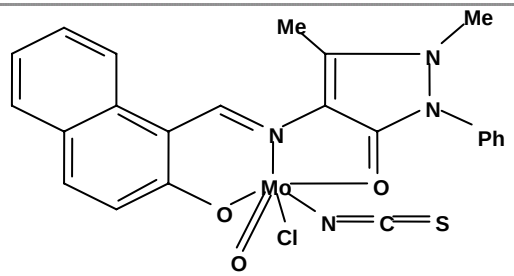
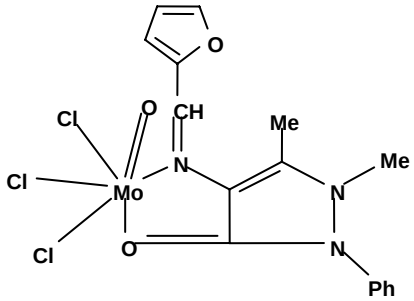
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[(VO)_2L_2SO_4]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	5	3O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m	[363]A. El-Dissouky, A.K. Shehata, G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)
 **$[(VO)L_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	5	3O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m	[363]A. El-Dissouky, A.K. Shehata, G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)

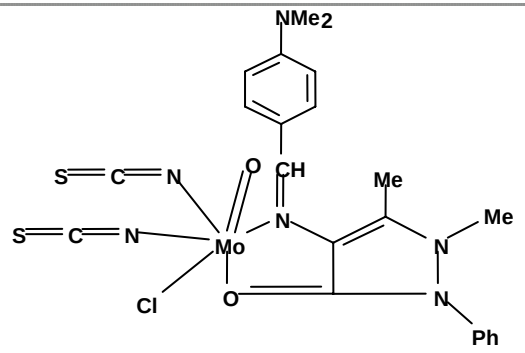
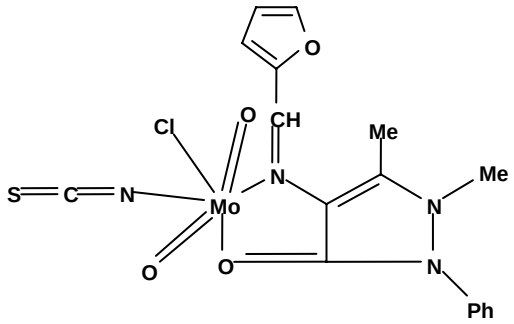
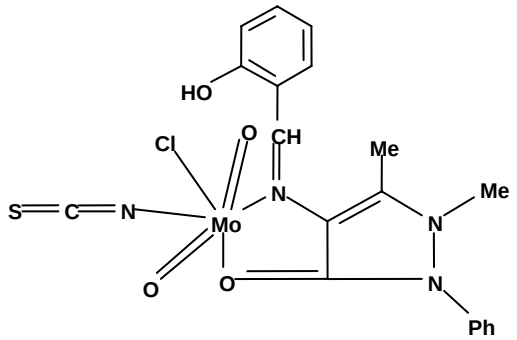
 **$[VO(HL)_2](SO_4)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	5	3O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m	[363]A. El-Dissouky, A.K. Shehata, G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)
 **$[VO(HL)_2](SO_4)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-thienylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	5	3O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m	[364]A. El-Dissouky, A.K. Shehata, G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)
 **$[VO(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	5	3O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

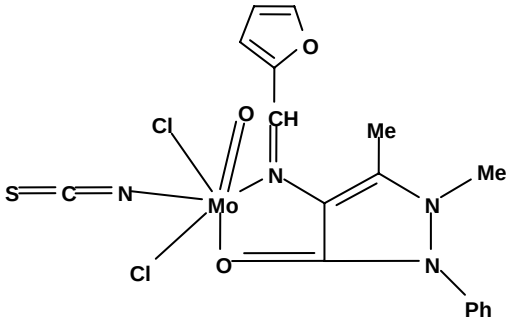
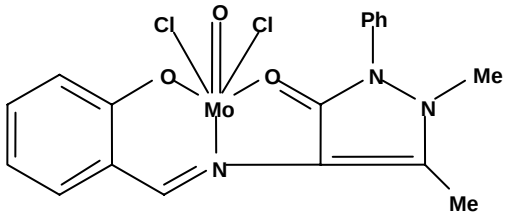
 **$[VL_2Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	4N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, χ_m	[363]A. El-Dissouky, A.K. Shehata, G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)
 **$[VL_2Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, χ_m	[363]A. El-Dissouky, A.K. Shehata, G. El-Mahdey, *Polyhedron*, **16(7)**, 1247 (1997)

GROUP 6.- Mo

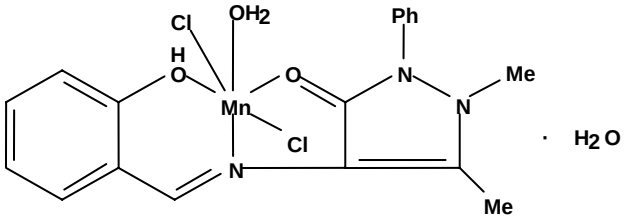
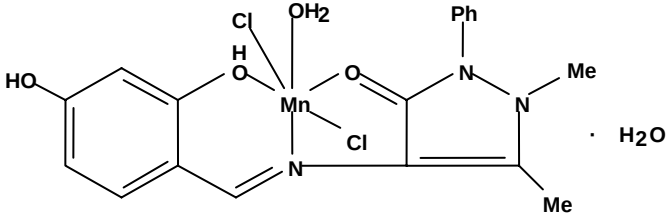
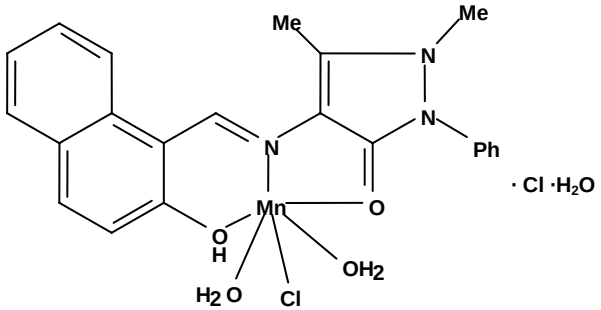
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[MoO(L)Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)
 **[MoO(L)(NCS)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)

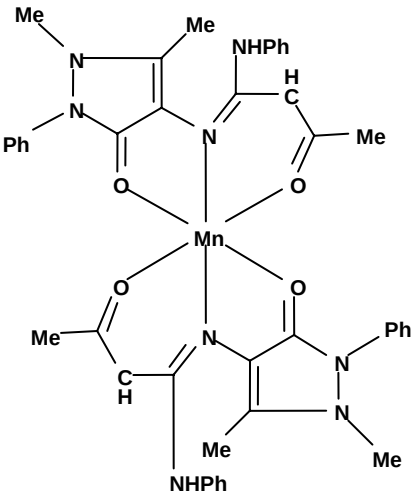
 **[MoO(L)(NCS)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)
 **[MoO(HL)Cl_3]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	2O, N, 3Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)

 **[MoO(HL)(NCS)$_2$Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 3N, Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)
 **[MoO$_2$(HL)(NCS)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)
 **[MoO$_2$(HL)(NCS)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)

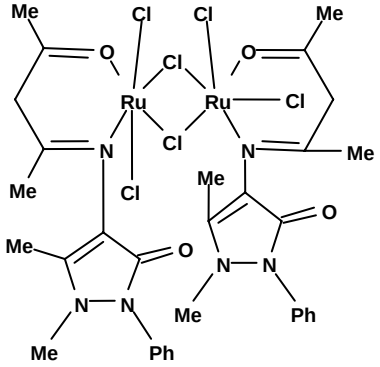
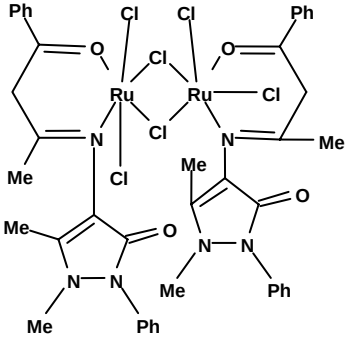
 **[MoO(HL)(NCS)Cl_2]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)
 **[MoO(L)Cl_2]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[364]M.L.H. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **37A**, 452 (1998)

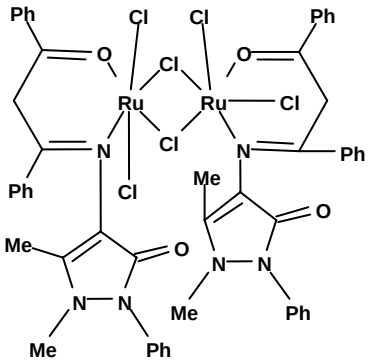
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mn(HL)(H_2O)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[Mn(HL)(H_2O)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[Mn(HL)(H_2O)_2Cl]Cl\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

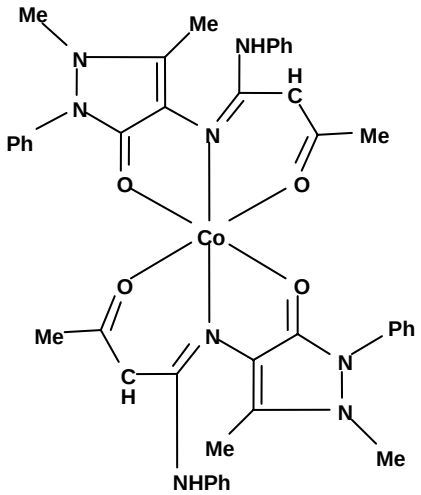
 **$[Mn(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

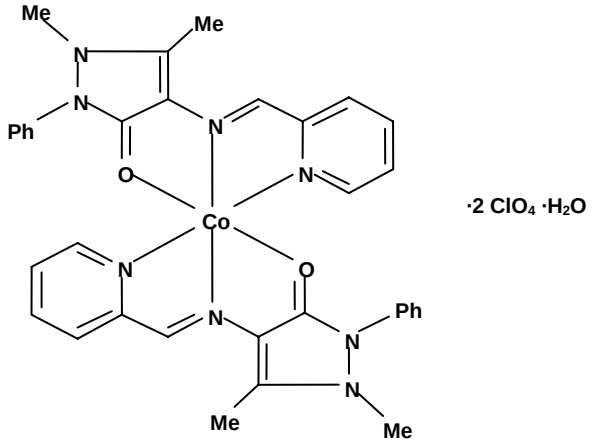
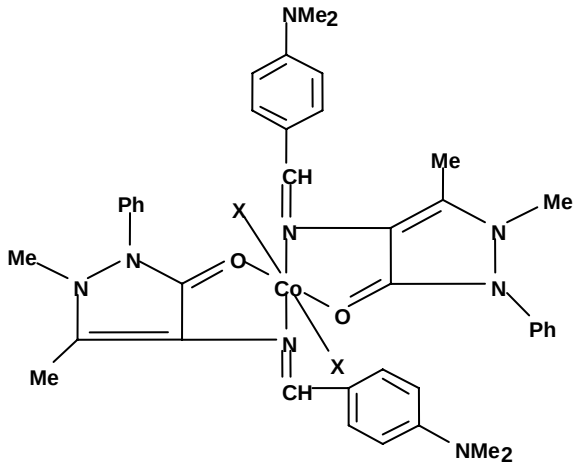
GROUP 8.- Ru

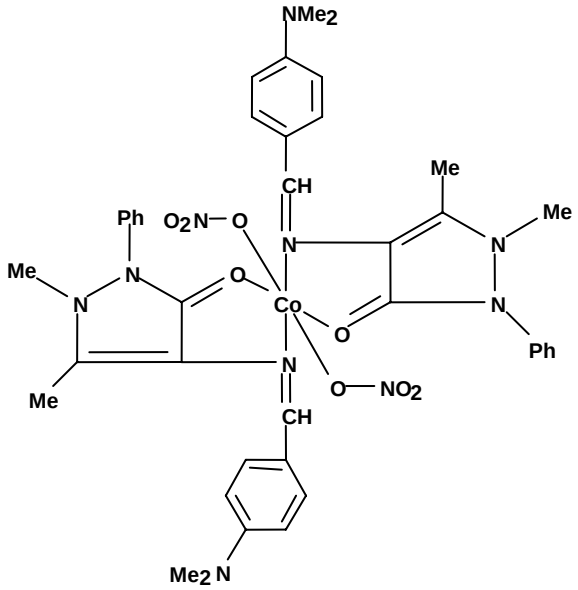
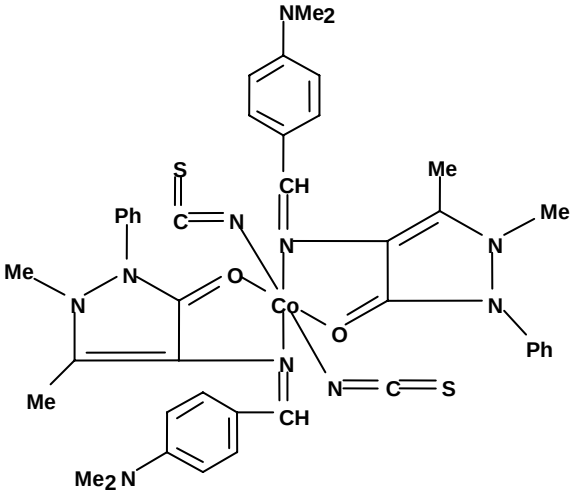
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ru(HL)Cl_3]_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxo-butylidene)amino]-5-pyrazolone*	6	O, N, 4Cl	AE, Λ_m, IR, TGA, VC	[365]F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnosawy, M.A. Azzem, A.K. El-Sawaf, *Polyhedron*, **13(11)**, 1781 (1994)
 **$[Ru(HL)Cl_3]_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxo-3-phenylpropylidene)amino]-5-pyrazolone*	6	O, N, 4Cl	AE, Λ_m, IR, TGA, VC	[365]F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnosawy, M.A. Azzem, A.K. El-Sawaf, *Polyhedron*, **13(11)**, 1781 (1994)

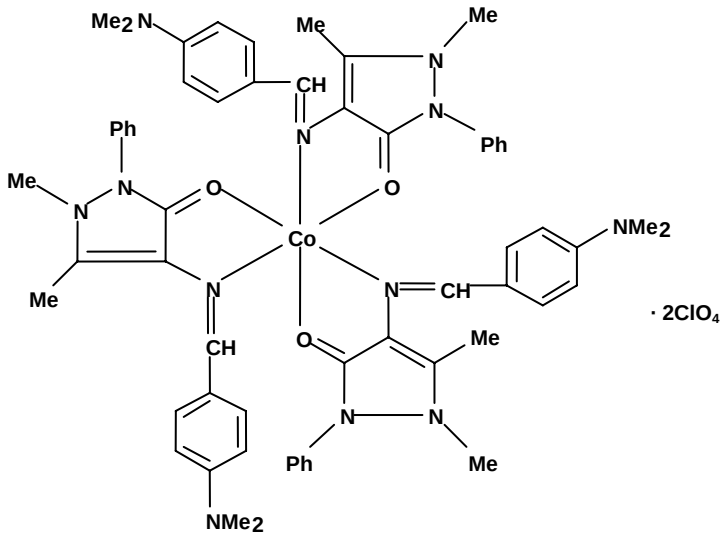
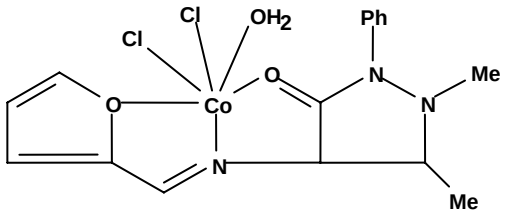
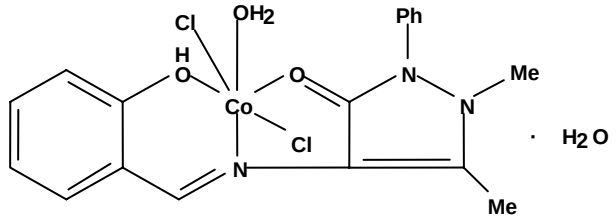
 **$[Ru(HL)Cl_3]_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-oxo-1,3-diphenylpropylidene)amino]5-pyrazolone*	6	O, N, 4Cl	AE, Λ_m, IR, TGA, VC	[365]F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnosawy, M.A. Azzem, A.K. El-Sawaf, *Polyhedron*, **13(11)**, 1781 (1994)

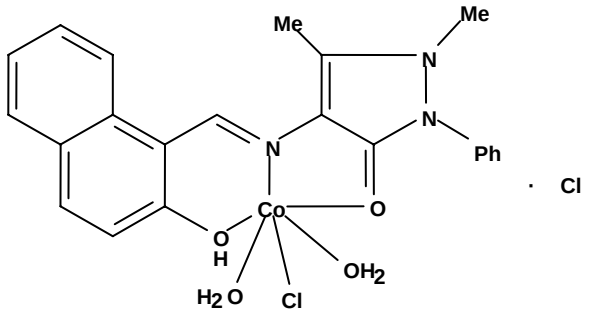
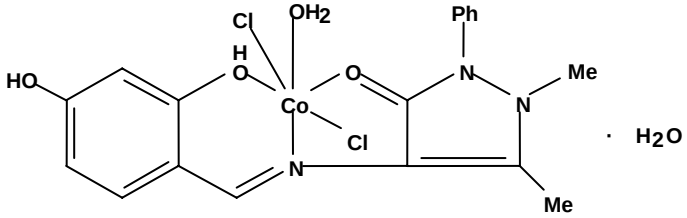
GROUP 9.- Co

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

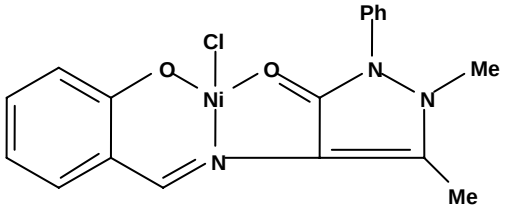
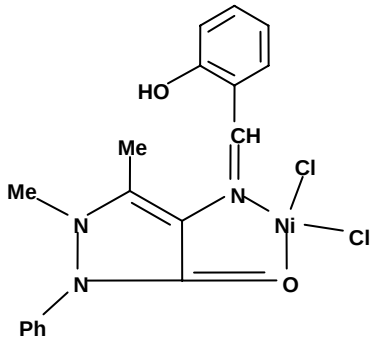
 **$[Co(HL)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-pyridylmethylene)amino-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	AE, IR, FAB-MS	[366]N. Koprivanac, B. Bach-Dragutinovic, J. Jovanovic-Kolar, S. Papic, *Kemija u Industriji*, **35(9)**, 471 (1986)
 **$[Co(HL)_2X_2]$** **X= Cl, Br, I** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2X	IR, χ_m, TGA	[367]R.K. Agarwal, P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)

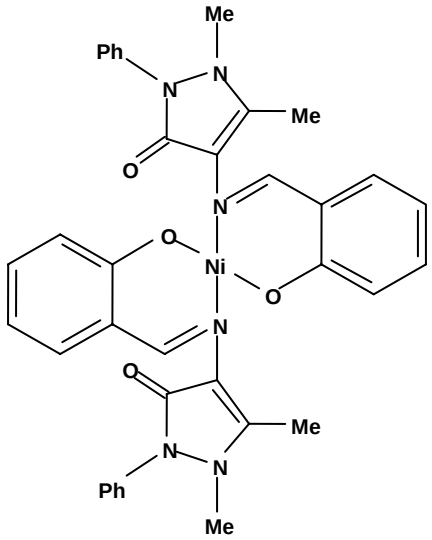
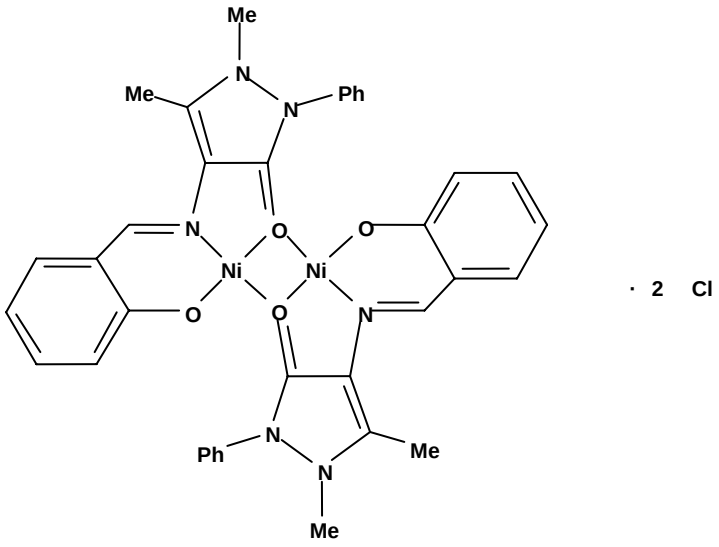
 **$[Co(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, χ_m, TGA	[367]R.K. Agarwal, P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)
 **$[Co(L)_2(NCS)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	IR, χ_m, TGA	[367]R.K. Agarwal, P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)

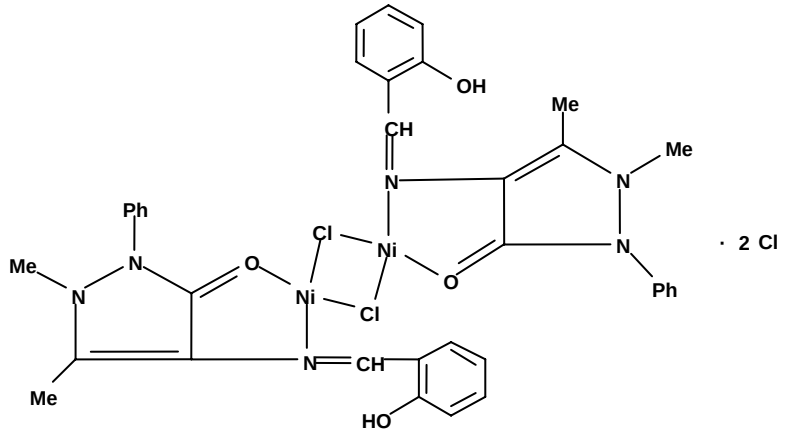
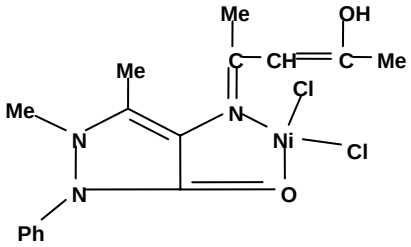
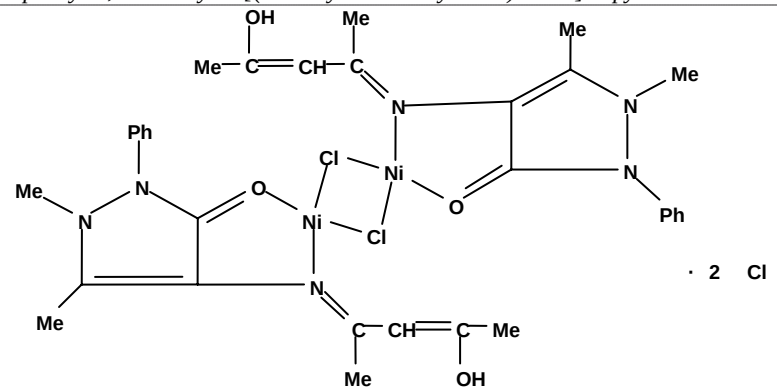
 **$[Co(HL)_3](ClO_4)_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	IR, χ_m, TGA	[367]R.K. Agarwal, P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)
 **$[Co(L)Cl_2(H_2O)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, UV	[368]B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel, S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)
 **$[Co(HL)(H_2O)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

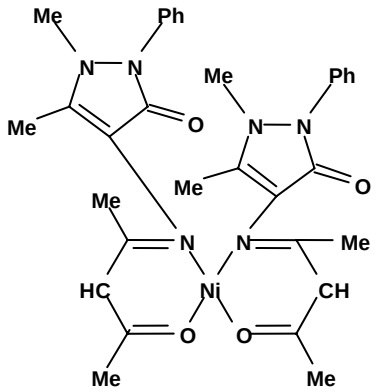
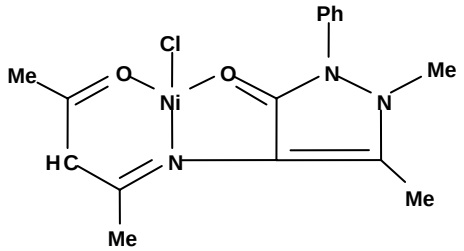
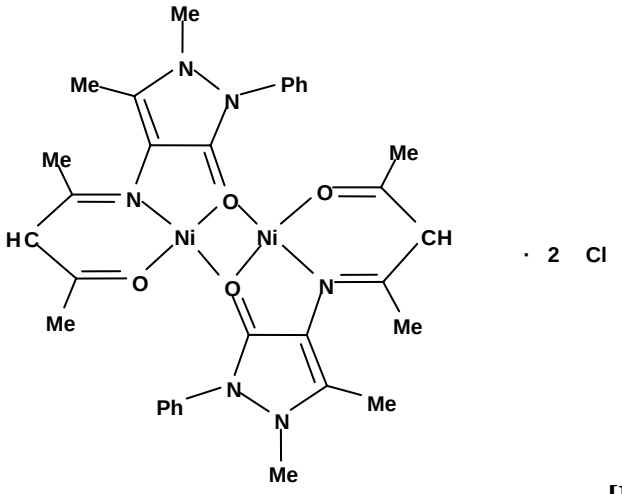
 **$[Co(HL)(H_2O)_2Cl]Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[Co(HL)(H_2O)Cl_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

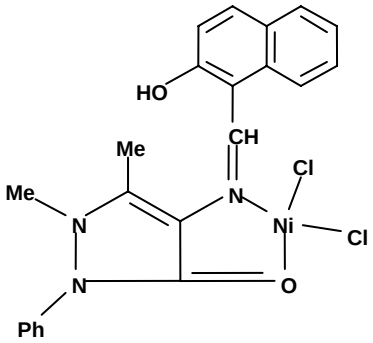
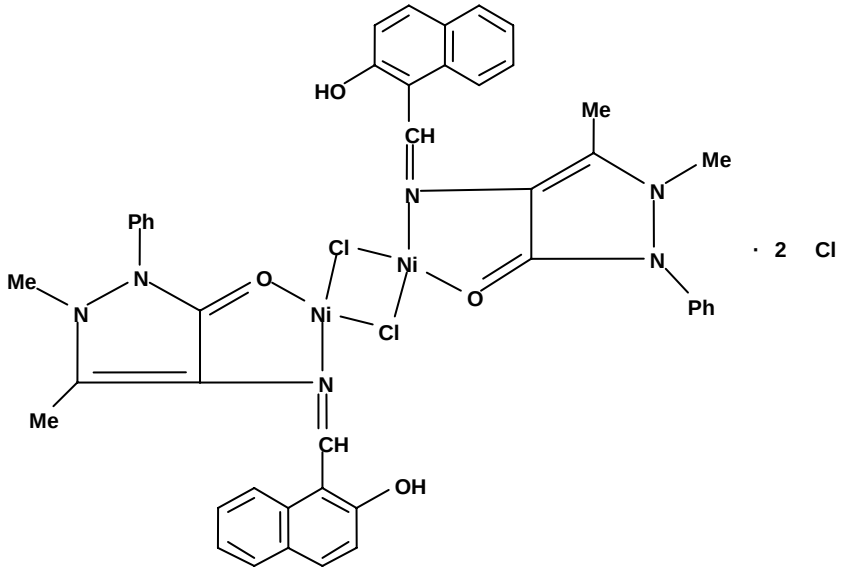
GROUP 10 .- Ni, Pd

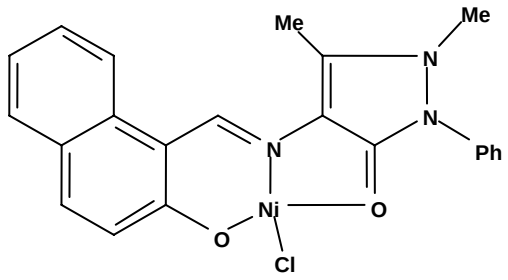
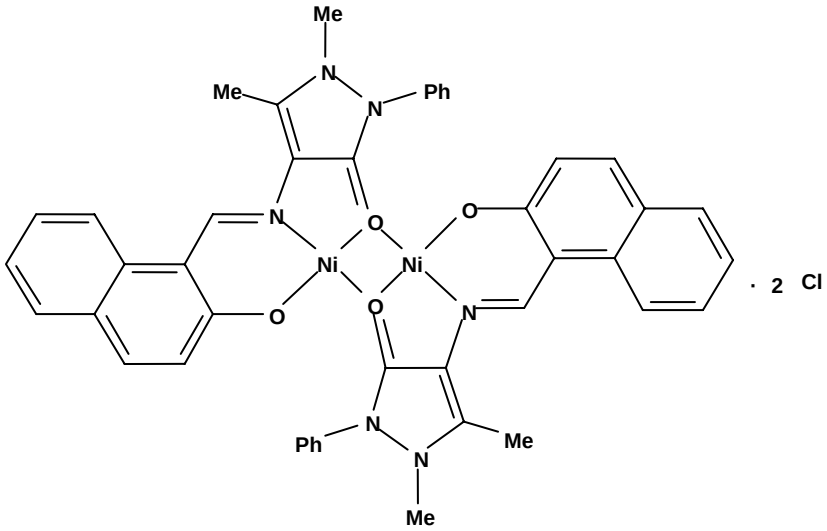
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Ni(L)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **[Ni(HL)Cl_2]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

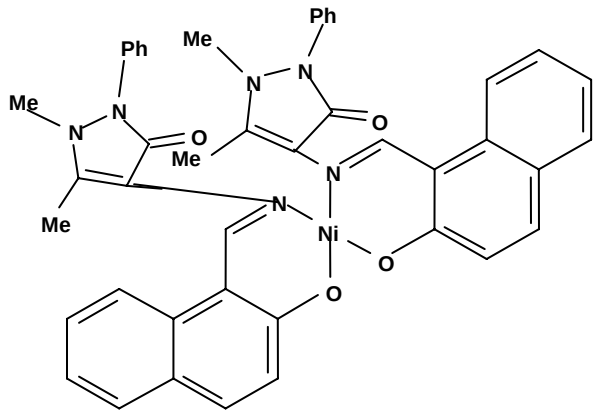
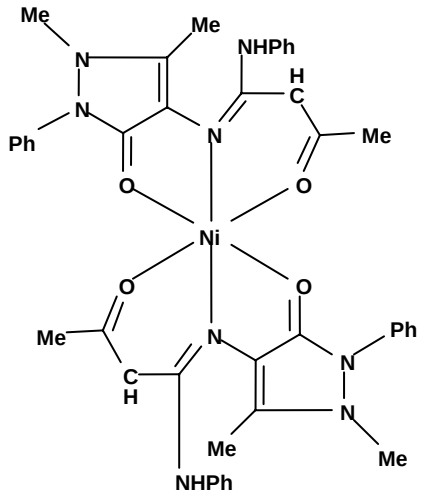
 **$[Ni(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Ni(L)]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

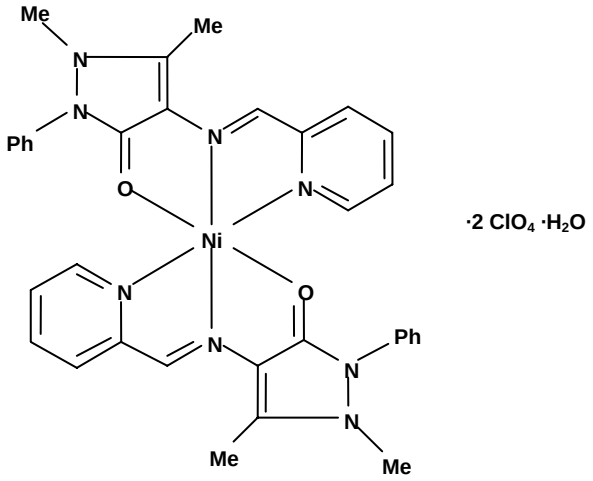
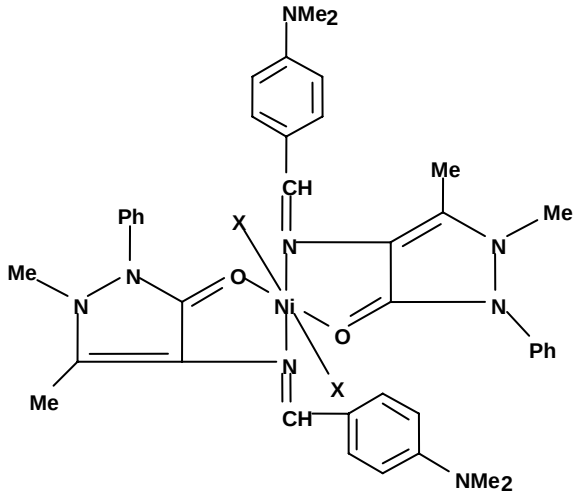
 **$[Ni(HL)Cl]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Ni(HL)Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Ni(HL)Cl]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

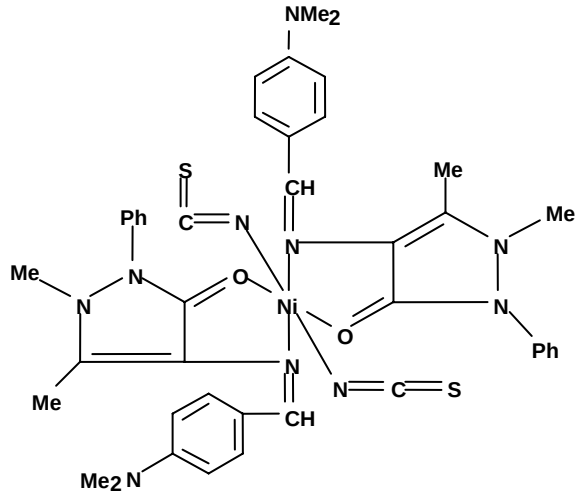
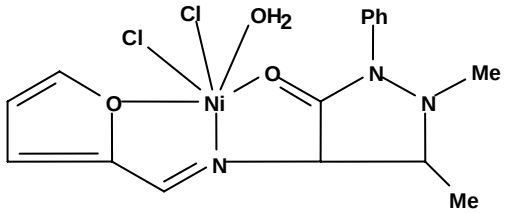
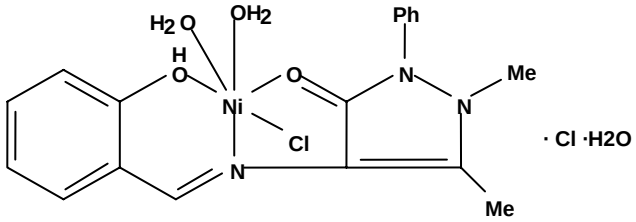
 **$[Ni(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **[Ni(L)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Ni(L)]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

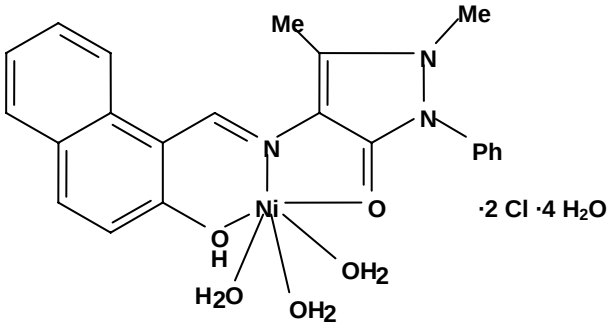
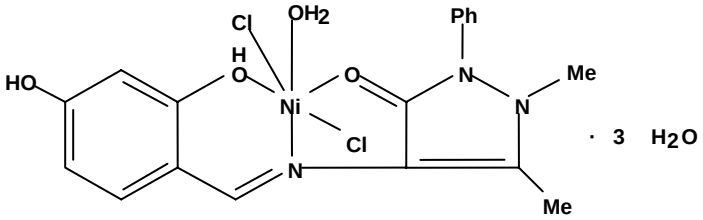
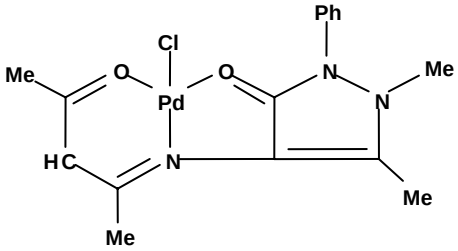
 **$[Ni(HL)Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Ni(HL)Cl]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

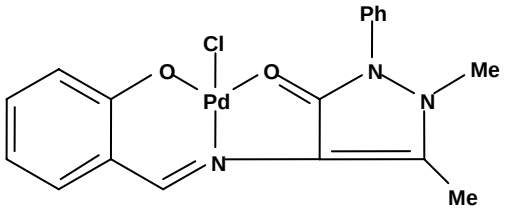
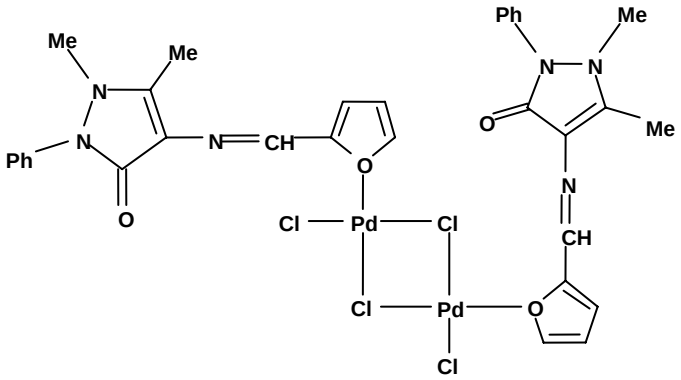
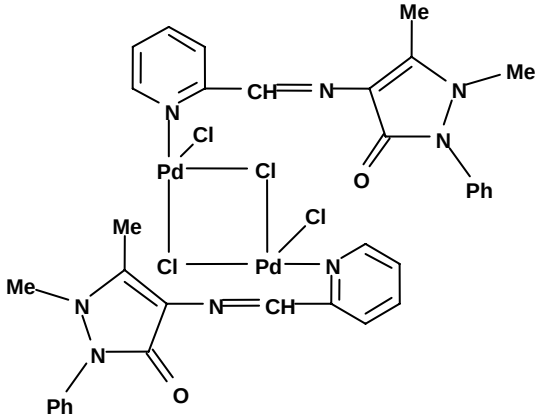
 **[Ni(L)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Ni(L)]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

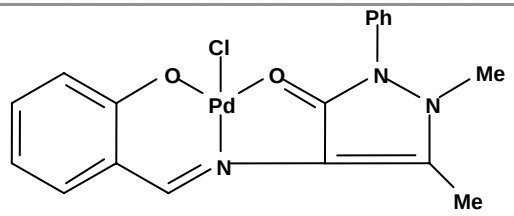
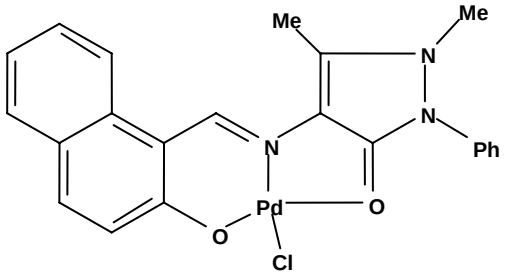
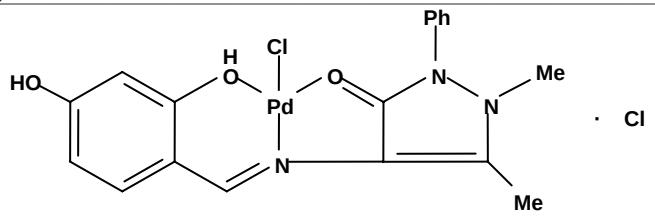
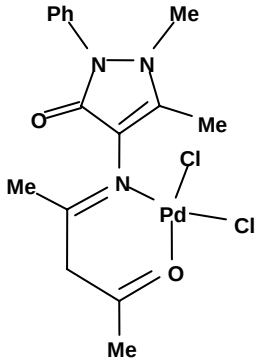
 **[Ni(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **[Ni(L)$_2$]** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

 ·2 ClO_4 ·H_2O **$[Ni(L)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-pyridylmethylene)amino-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	AE, IR, FAB-MS	[366]N. Koprivanac, B. Bach-Dragutinovic, J. Jovanovic-Kolar, S. Papic, *Kemija u Industriji*, **35(9)**, 471 (1986)
 **$[Ni(L)_2X_2]$** **X= Cl, Br, I** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2I	IR, χ_m, TGA	[367]R.K. Agarwal, P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)

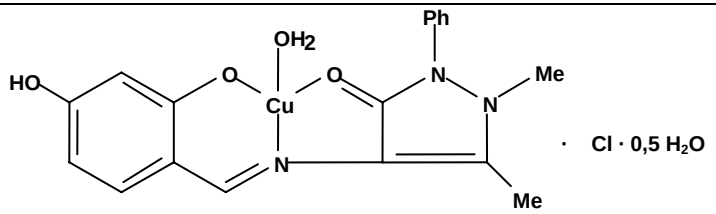
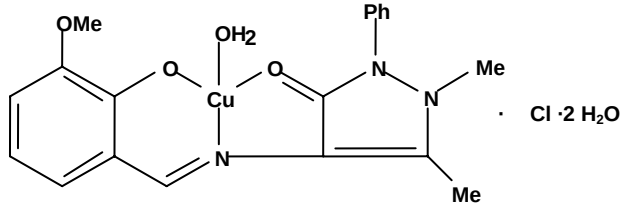
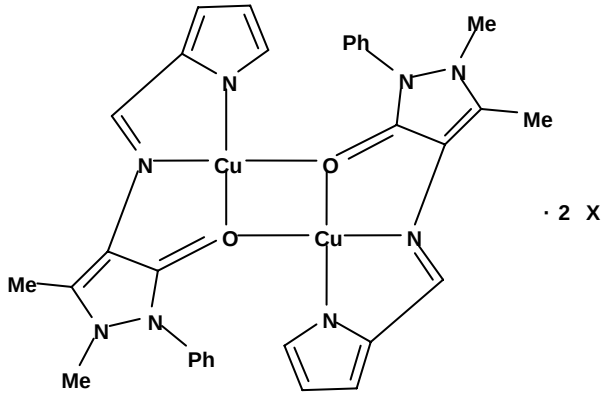
 **$[Ni(L)_2(NCS)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	IR, χ_m, TGA	[367]R.K. Agarwal, P. Garg, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(2)**, 251 (1997)
 **$[Ni(L)Cl_2(H_2O)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, UV	[368]B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel, S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)
$[Ni(L)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, ESR	[369]A.P. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.*, **76**, 35 (1999)
 **$[Ni(HL)(H_2O)_2Cl]Cl \cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)

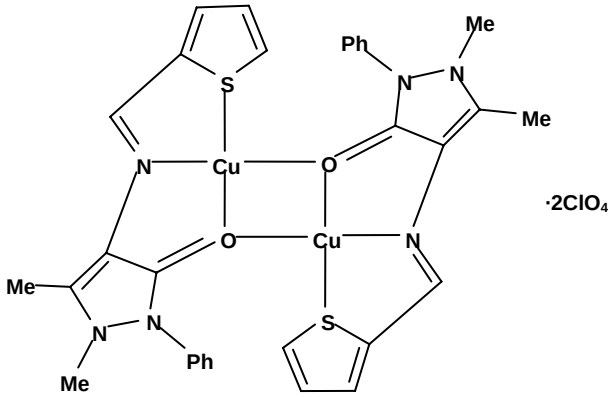
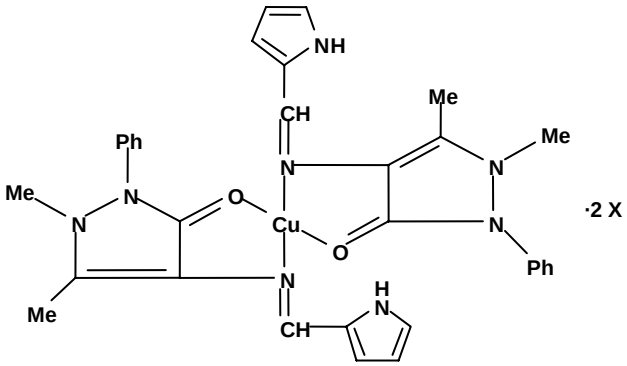
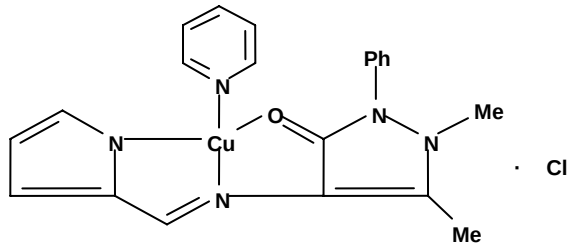
 **$[Ni(HL)(H_2O)_3]\cdot 2Cl\cdot 4H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
 **$[Ni(HL)(H_2O)Cl_2]\cdot 3H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR	[284]A.M. Donia, F.A. El-Saied, *Polyhedron*, **7(21)**, 2149 (1988)
$[Ni(HL)_2(ClO_4)_2]$ *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-quinolylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	IR, AE, FAB-MS, UV	[370]Z. Grabaric, I. Eškinja, N. Koprivanac, A. Mešinović, *Microchemical Journal*, **46**, 360 (1992)
 **$[Pd(L)Cl]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-hydroxy-1-methyl-2-butenylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[371]Sr. Cherayath, J. Alice, Ch.P. Prabhakaran, *Transition Met. Chem.,* **15**, 449 (1990)

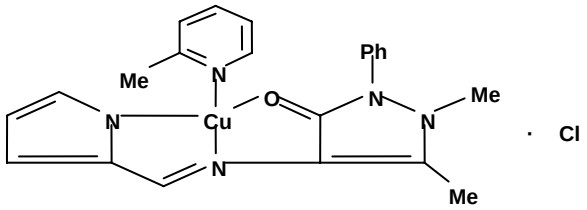
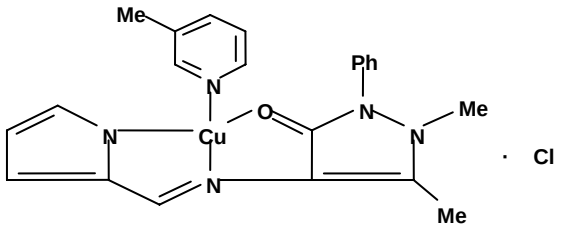
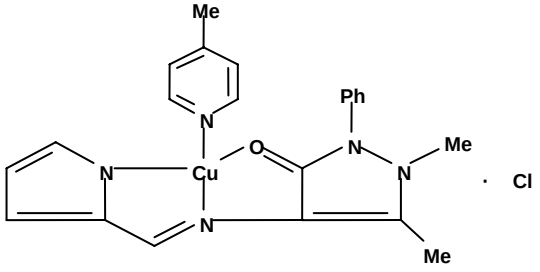
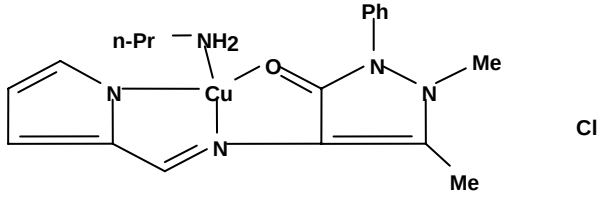
 **[Pd(L)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[371]Sr. Cherayath, J. Alice, Ch.P. Prabhakaran, *Transition Met. Chem.*, **15**, 449 (1990)
 **$[Pd(L)Cl_2]_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, 3Cl	AE, Λ_m, IR	[371]Sr. Cherayath, J. Alice, Ch.P. Prabhakaran, *Transition Met. Chem.*, **15**, 449 (1990)
 **$[Pd(L)Cl_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-pyridinylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, 3Cl	AE, Λ_m, IR	[371]Sr. Cherayath, J. Alice, Ch.P. Prabhakaran, *Transition Met. Chem.*, **15**, 449 (1990)
$[Pd(HL)Cl_2]_2$ *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-hydroxy-1-methyl-2-butenylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, IR	[371]Sr. Cherayath, J. Alice, Ch.P. Prabhakaran, *Transition Met. Chem.*, **15**, 449 (1990)

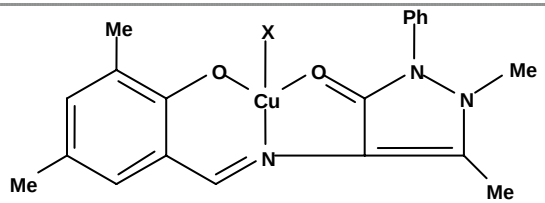
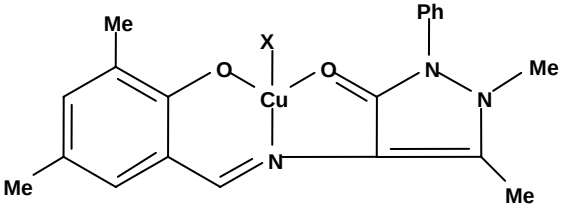
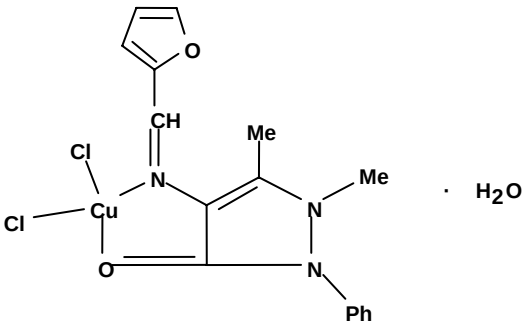
 **[PdLCl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)
 **[PdLCl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)
 **[Pd(HL)Cl]Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)
 **[Pd(HL)Cl$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)

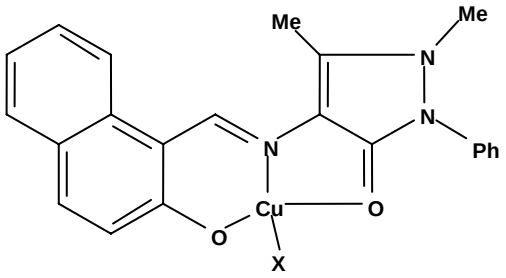
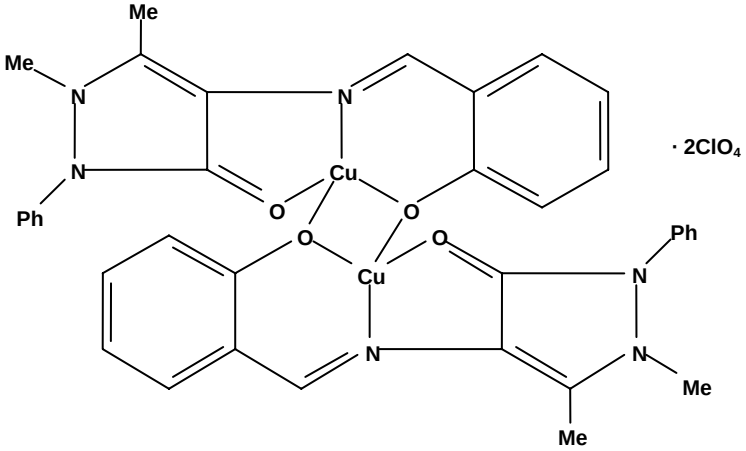
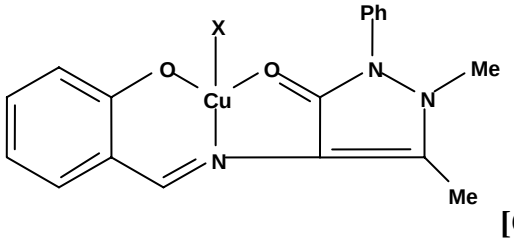
GROUP 11.- Cu

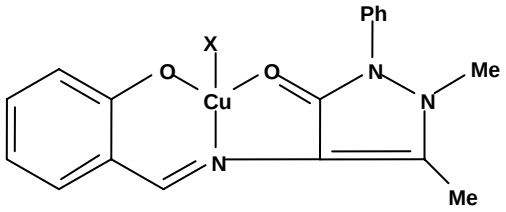
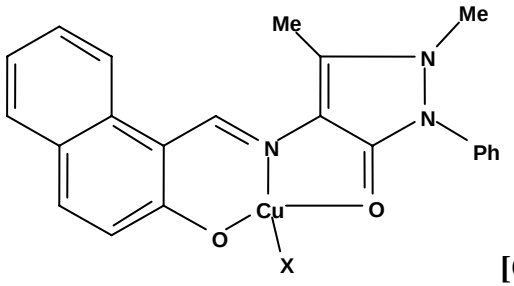
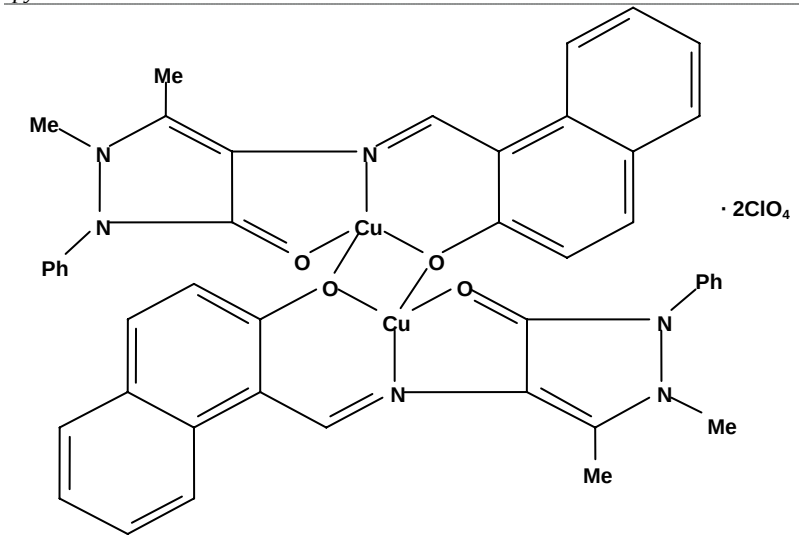
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CuL(H$_2$O)]Cl·1/2H$_2$O** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihidroxiphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR, Λ_m, TGA, TDA	[373]M. Tümer, H. Köksal, S. Serin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(9)**, 1589 (1996)
 **[CuL(H$_2$O)]Cl·2H$_2$O** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR, Λ_m, TGA, TDA	[373]M. Tümer, H. Köksal, S. Serin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(9)**, 1589 (1996)
 **[Cu(L)]$_2$·2X** **X= Cl, Br** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, χ_m, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)

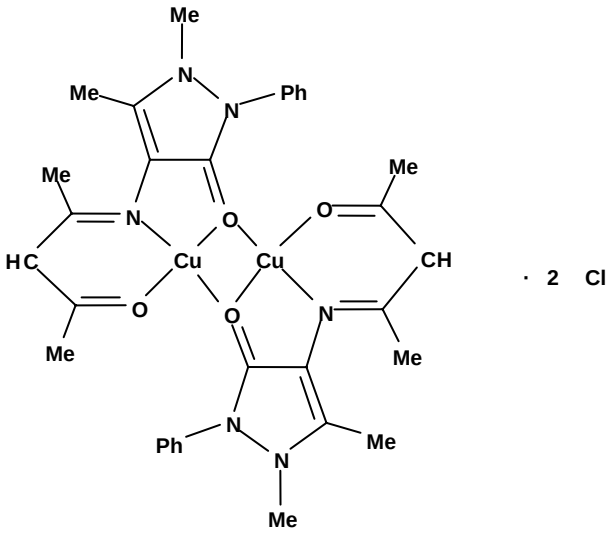
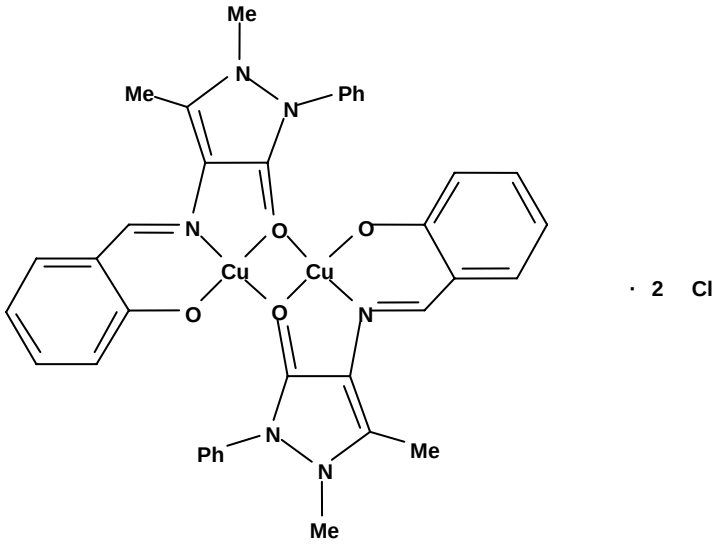
 **$[Cu(L)_2]\cdot 2ClO_4$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-thienylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, S	AE, IR, EPR	[375]K.Z. Ismail, A. El-Dissouky, A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)
 **$[Cu(HL)_2]\cdot 2X$ (X= NO_3, ClO_4)** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, χ_m, UV, IR, ^1H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)
 **[Cu(L)(Py)]Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone* *py = pyridine*	4	O, 3N	AE, χ_m, UV, IR, ^1H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)

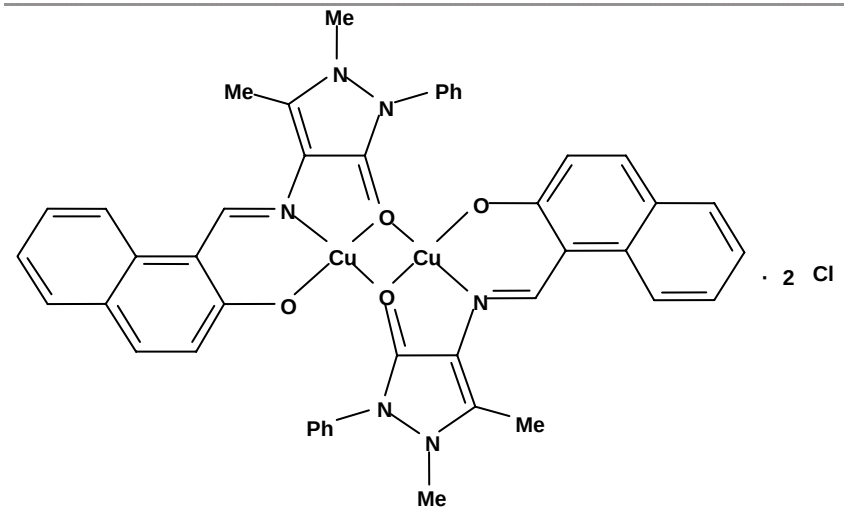
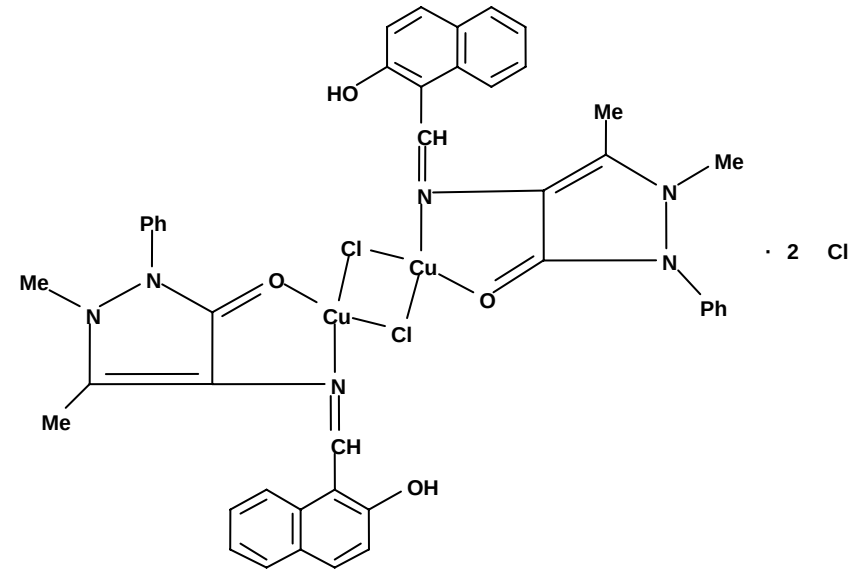
 **[Cu(L)(α-pic)]Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone* *α-pic = α-picoline*	4	O, 3N	AE, χ_m, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)
 **[Cu(L)(β-pic)]Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone* *β-pic = β-picoline*	4	O, 3N	AE, χ_m, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)
 **[Cu(L)(γ-pic)]Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone* *γ-pic = γ-picoline*	4	O, 3N	AE, χ_m, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)
 **[Cu(L)(n-PrNH$_2$)]Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone* *n-PrNH$_2$ = n-propylamine*	4	O, 3N	AE, χ_m, UV, IR, ^{1}H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)

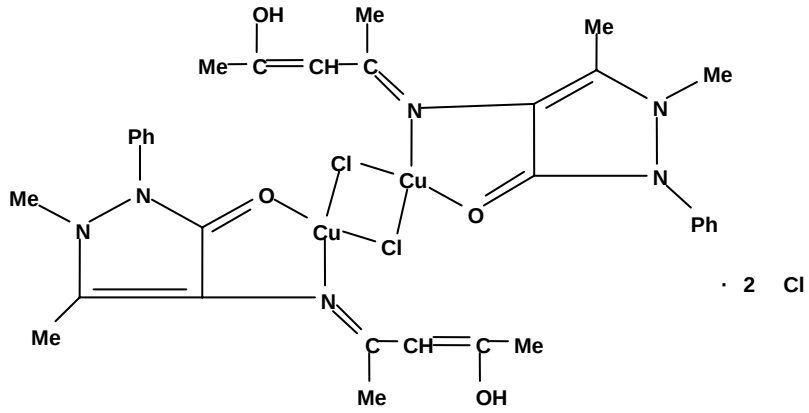
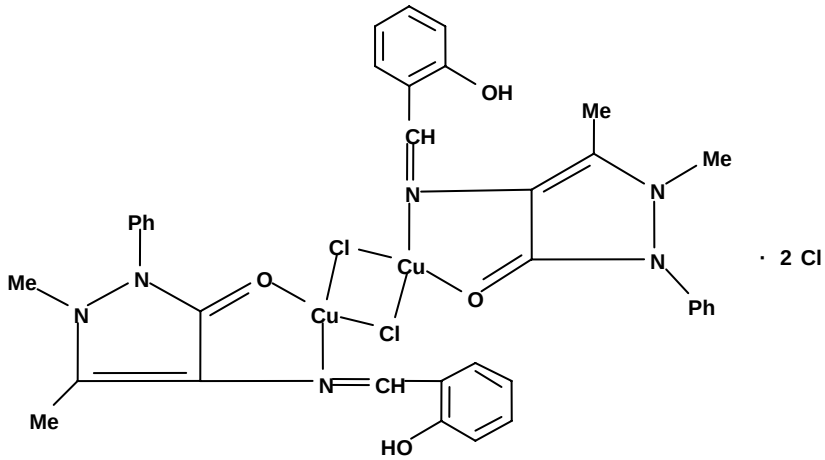
 **[Cu(L)(X)]** **X= NO_3, OAc, ClO_4** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, Λ_m, IR	[376]C.P. Prabhakaran, T. Radhakrishnan, *Indian Journal of Chemistry*, **24A**, 427 (1985)
 **[Cu(L)(X)]** **X= Cl, Br** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, X	AE, χ_m, Λ_m, IR	[376]C.P. Prabhakaran, T. Radhakrishnan, *Indian Journal of Chemistry*, **24A**, 427 (1985)
 **$[Cu(L)Cl_2]\cdot H_2O$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ESR	[369]A.P. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.*, **76**, 35 (1999)
$[Cu(L)_2]Cl_2\cdot H_2O$ *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ESR	[369]A.P. Mishra, *J. Indian Chem. Soc.*, **76**, 35 (1999)

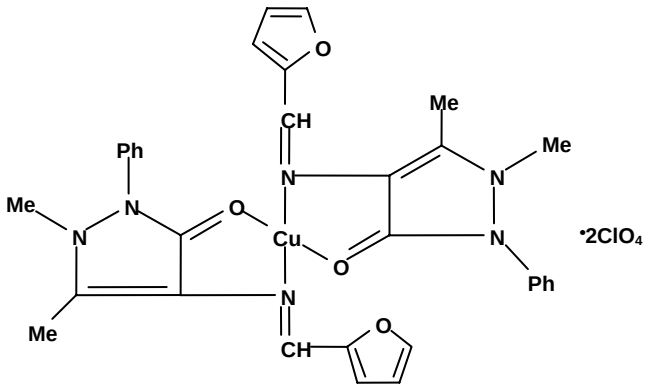
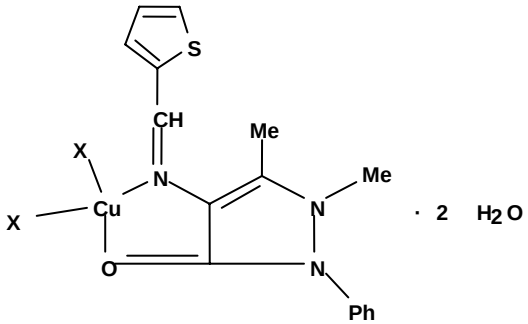
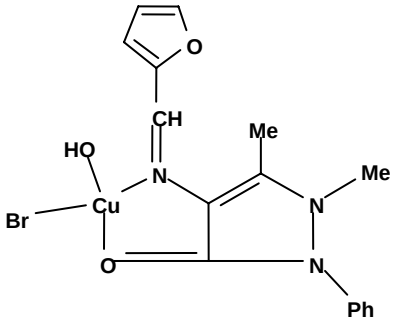
 **[Cu(L)X]** **X= Cl, Br** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, X	AE, IR, χ_m, Λ_m	[377]T. Radhakrishnan, P.T. Joseph, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)
 **$[Cu(L)]_2 \cdot 2ClO_4$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[377]T. Radhakrishnan, P.T. Joseph, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)
 **[Cu(L)X]** **X= NO_3, OAc** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[377]T. Radhakrishnan, P.T. Joseph, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)

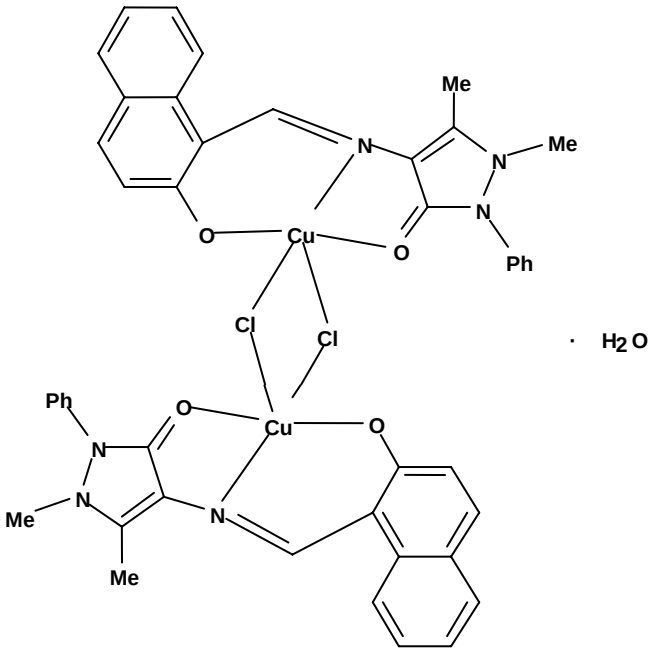
 **[Cu(L)X]** **X= Cl, Br** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, X	AE, IR, χ_m, Λ_m	[377]T. Radhakrishnan, P.T. Joseph, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)
 **[Cu(L)X]** **X= NO_3, OAc** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[377]T. Radhakrishnan, P.T. Joseph, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)
 **$[Cu(L)]_2 \cdot 2ClO_4$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, χ_m, Λ_m	[377]T. Radhakrishnan, P.T. Joseph, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2217 (1976)

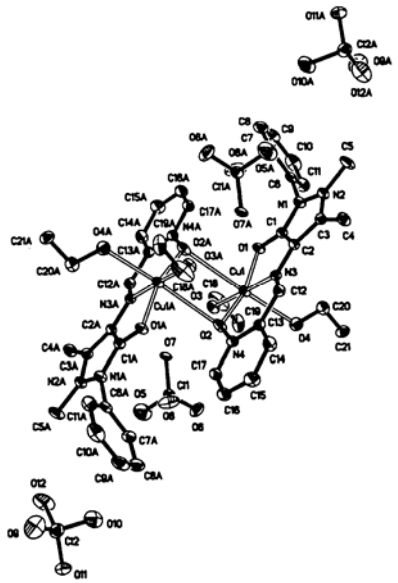
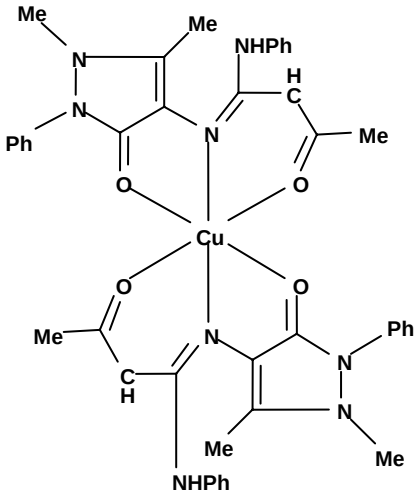
 **[Cu(L)]$_2$·2Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **[Cu(L)]$_2$·2Cl** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

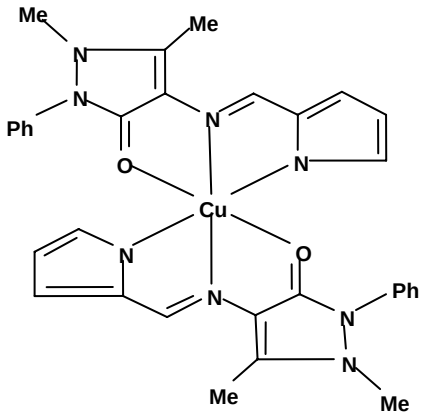
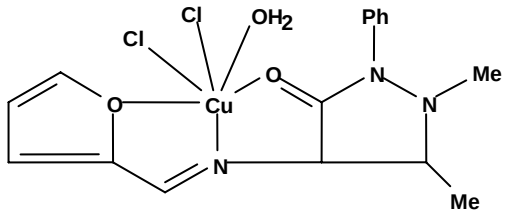
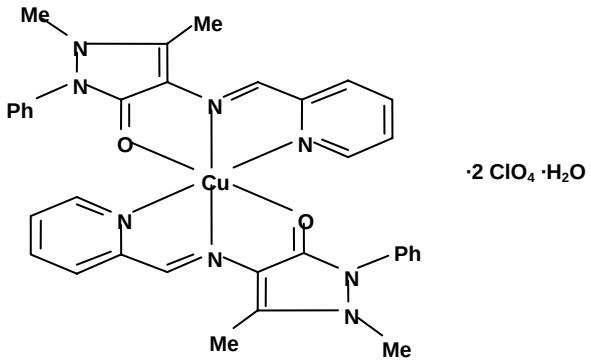
 **$[Cu(L)]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Cu(HL)Cl]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

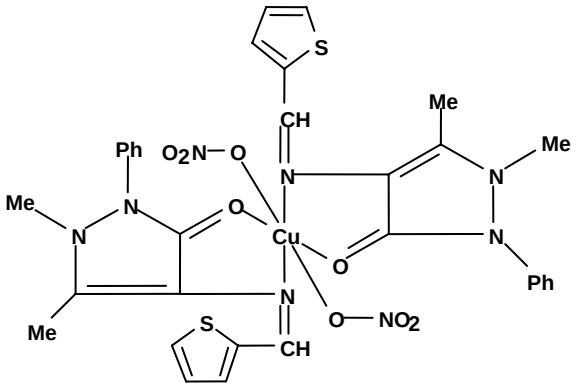
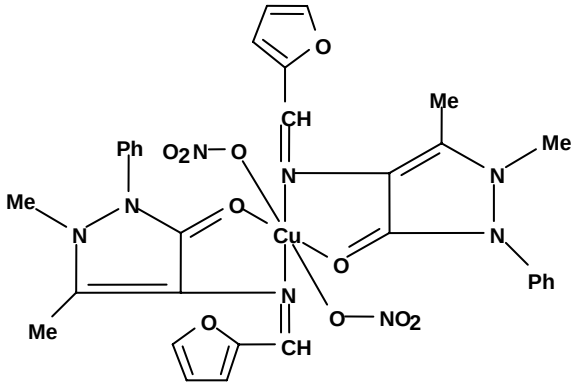
 **$[Cu(HL)Cl]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)
 **$[Cu(HL)Cl]_2 \cdot 2Cl$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, μ, IR	[347]S.A. Samath, K. Jeyasubramanian, S. Thambidurai, S.K. Ramalingam, *Indian Journal of Chemistry*, **32A**, 147 (1993)

 **$[Cu(L)_2]\cdot 2ClO_4$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, EPR	[375]K.Z. Ismail, A. El-Dissouky, A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)
 **$[CuX_2(L)]\cdot 2H_2O$ (X= Cl, Br)** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-thienylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2X	AE, IR, EPR	[375]K.Z. Ismail, A. El-Dissouky, A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)
 **[Cu(OH)Br(L)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Br	AE, IR, EPR	[375]K.Z. Ismail, A. El-Dissouky, A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)

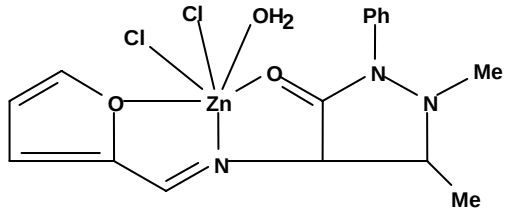
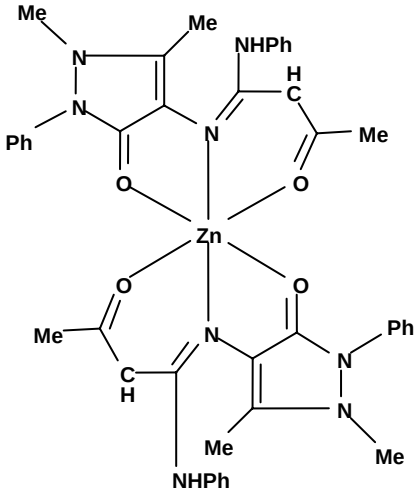
 **$[CuLCl]_2 \cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	5	2O, N, 2Cl	AE, χ_m, IR, Λ_m, TGA, TDA	[373]M. Tümer, H. Köksal, S. Serin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(9)**, 1589 (1996)

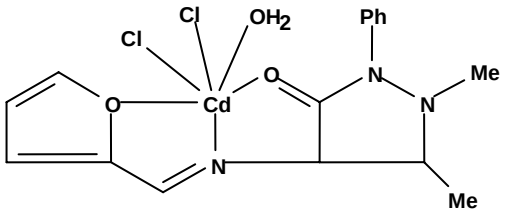
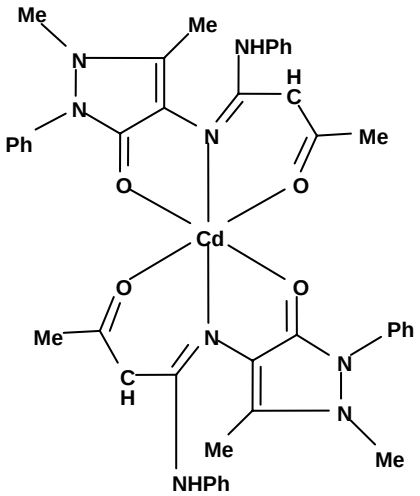
 **$[Cu(HL)\ (EtOH)_2]_2(ClO_4)_4$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(E)-[(1-oxido-2-pyridinyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, IR, ^{1}H, DRX	[378]H. Liang, Q. Yu, R-X. Hu, Z-Y. Zhou, X-G. Zhou, *Transition Met. Chem.*, **27**, 454 (2002)
 **$[Cu(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, Λ_m, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

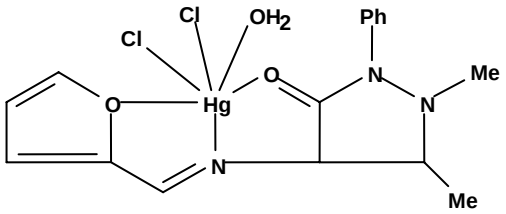
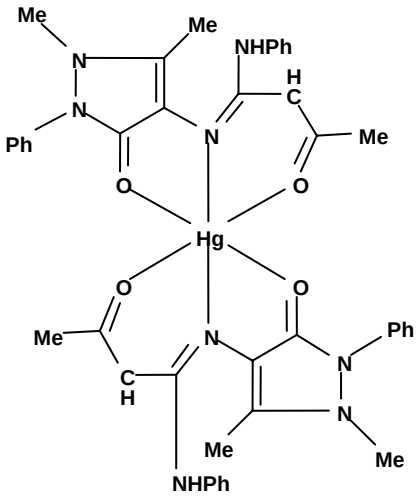
 **$[Cu(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-H-pyrrol-2-ylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	AE, χ_m, UV, IR, ^1H, ^{13}C, ESR	[374]K.Z. Ismail, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 522 (2000)
 **$[CuLCl_2(H_2O)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, UV	[368]B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel, S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)
 **$[Cu(HL)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-pyridylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	2O, 4N	AE, IR, FAB-MS	[366]N. Koprivanac, B. Bach-Dragutinovic, J. Jovanovic-Kolar, S. Papic, *Kemija u Industriji*, **35(9)**, 471 (1986)

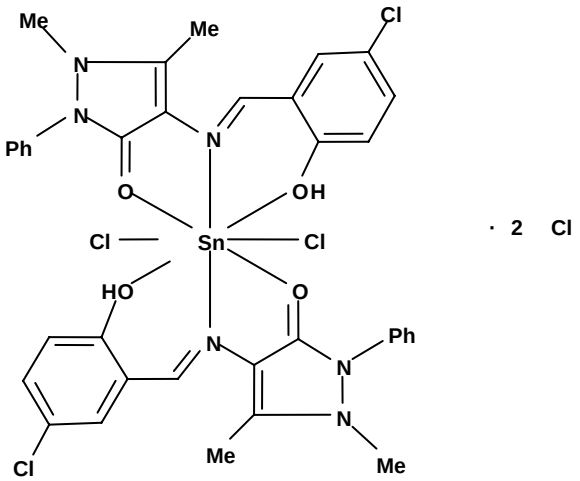
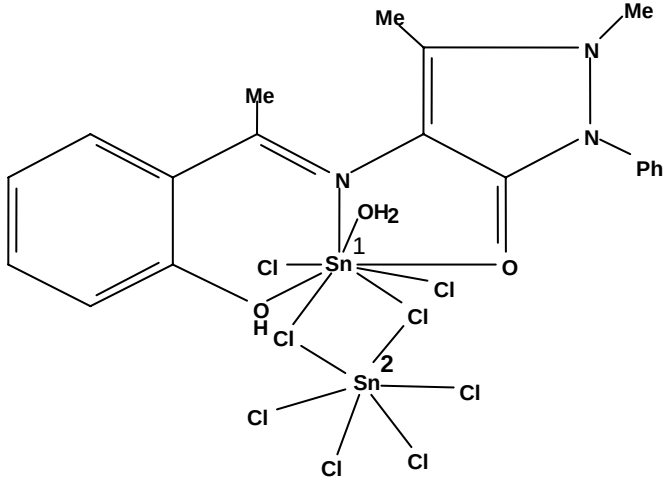
 **$[Cu(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-thienylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, EPR	[375]K.Z. Ismail, A. El-Dissouky, A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)
 **$[Cu(NO_3)_2(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, EPR	[375]K.Z. Ismail, A. El-Dissouky, A.Z. Shehada, *Polyhedron*, **16(17)**, 2909 (1997)
$[Cu(HL)_2(ClO_4)_2]$ *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-quinolylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	IR, AE, FAB-MS, UV	[370]Z. Grabaric, I. Eškinja, N. Koprivanac, A. Mešinović, *Microchemical Journal*, **46**, 360 (1992)

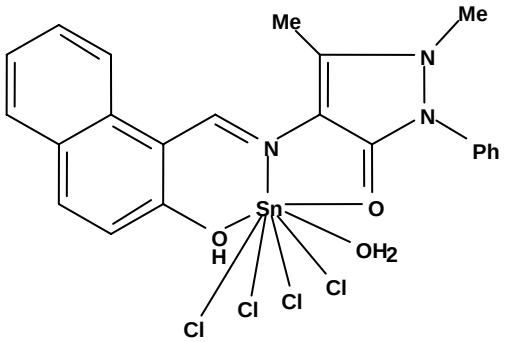
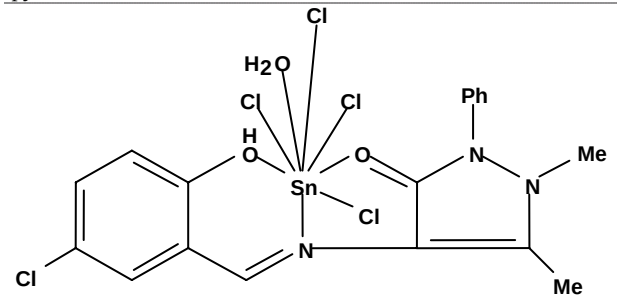
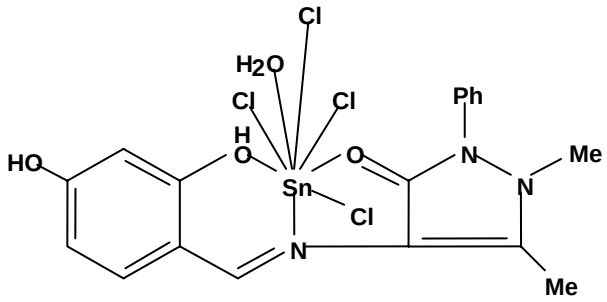
GROUP 12.- Zn, Cd, Hg

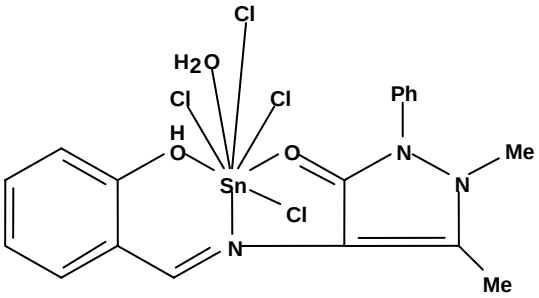
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ZnLCl_2(H_2O)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, UV	[368]B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel, S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)
 **$[Zn(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

 **$[CdLCl_2(H_2O)]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, UV	[368]B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel, S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)
 **$[Cd(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

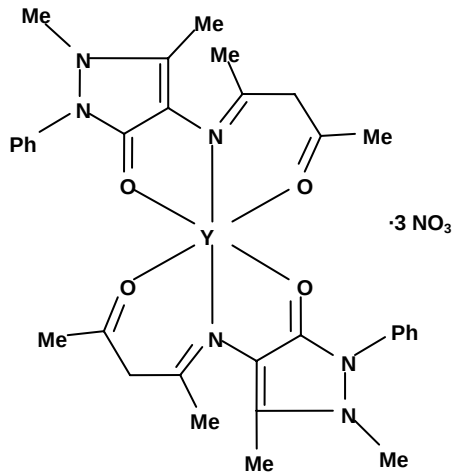
 **[HgLCl$_2$(H$_2$O)]** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, UV	[368]B.B. Mahapatra, D. Panda, D.K. Das, B.K. Patel, S.C. Chaudhury, *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 661 (1988)
 **[Hg(L)$_2$]** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)

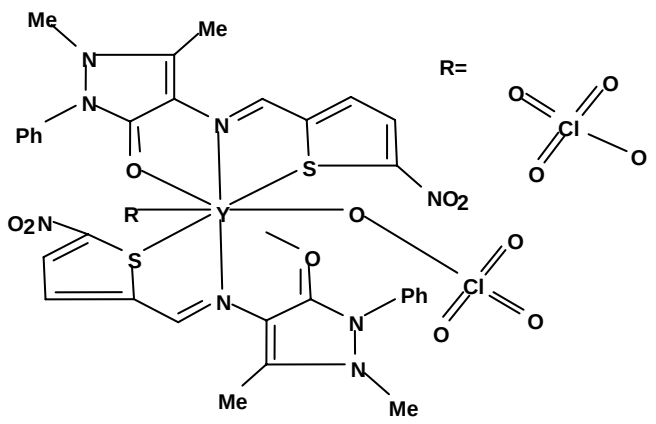
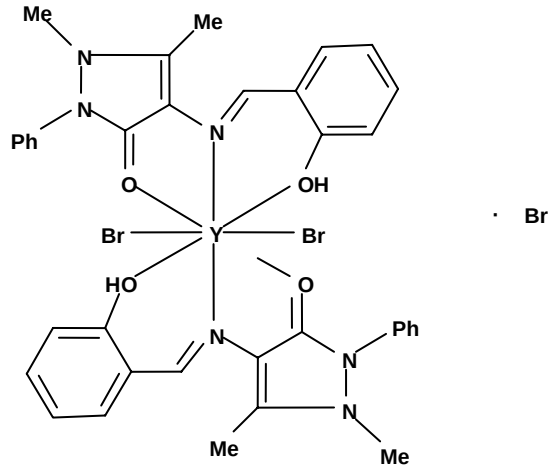
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Sn(HL)_2Cl_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(5-chloro-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2C	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)
 **$[Sn(HL)Cl_4(H_2O)][SnCl_4]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8 (Sn1) 6 (Sn2)	3O, N, 4Cl 6Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

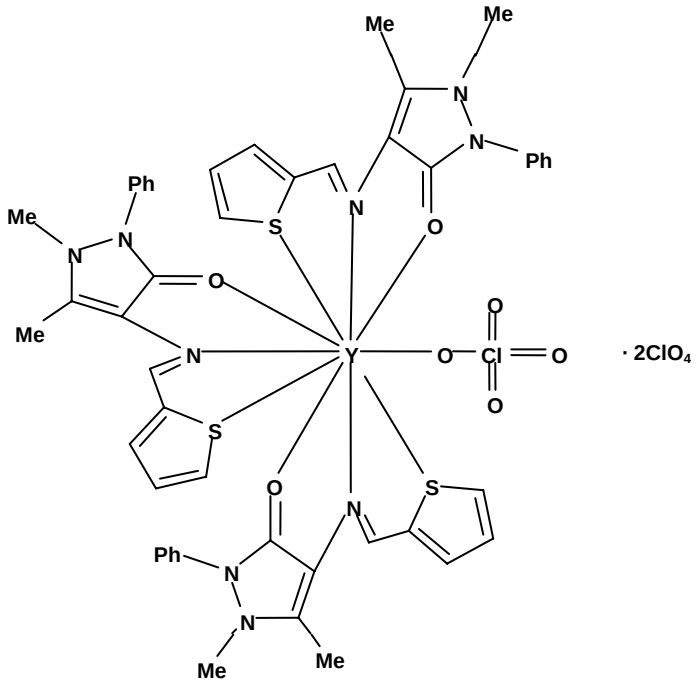
 **[Sn(HL)Cl$_4$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	3O, N, 4Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)
 **[Sn(HL)Cl$_4$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(5-chloro-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	3O, N, 4Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)
 **[Sn(HL)Cl$_4$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	3O, N, 4Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

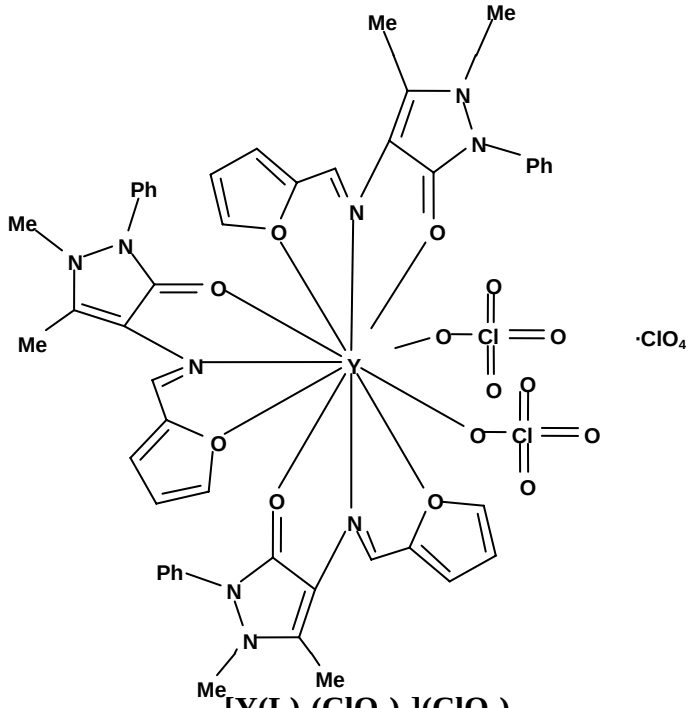
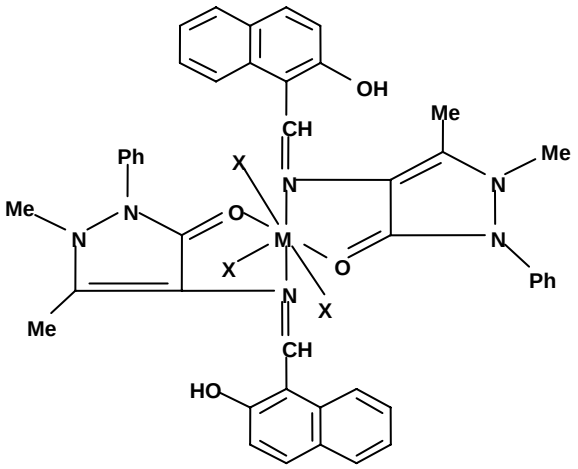
 **$[Sn(HL)Cl_4(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	3O, N, 4Cl	AE, Λ_m, ^{1}H, IR	[361]F.A. El-Saied, M.I. Ayad, S.A. Aly, *Transition Met. Chem.*, **18**, 279 (1993)

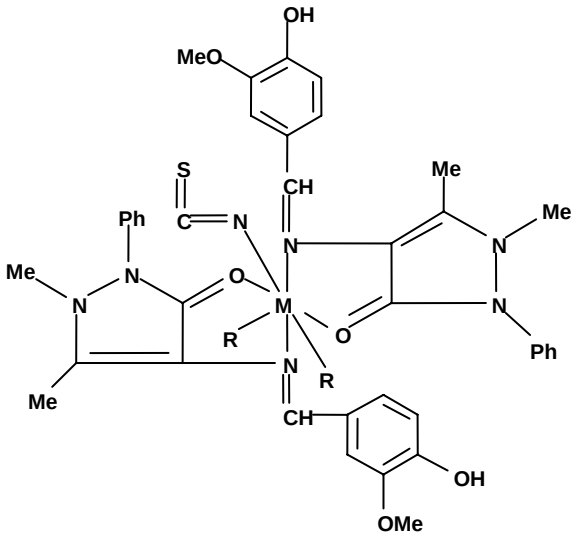
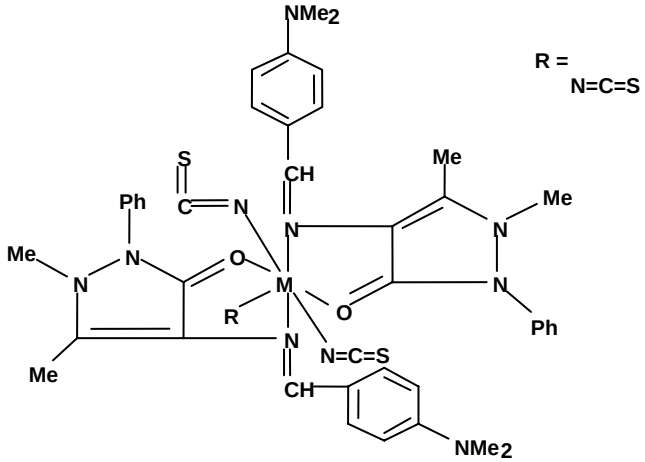
GROUP.- Y, La and lantanides

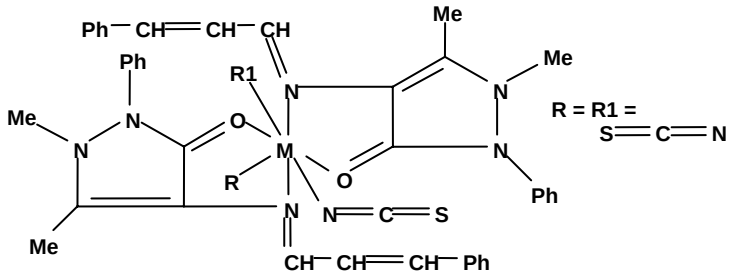
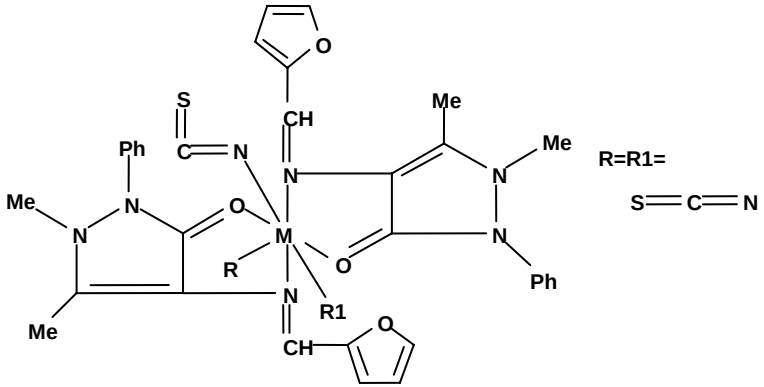
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Y(HL)_2](NO_3)_3$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, AE, Λ_m, ^{1}H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)

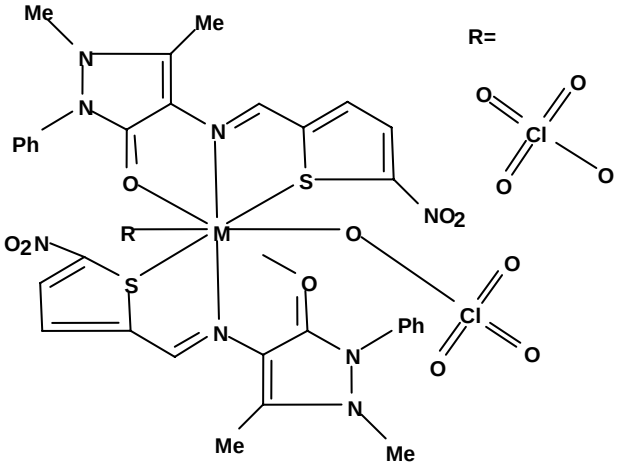
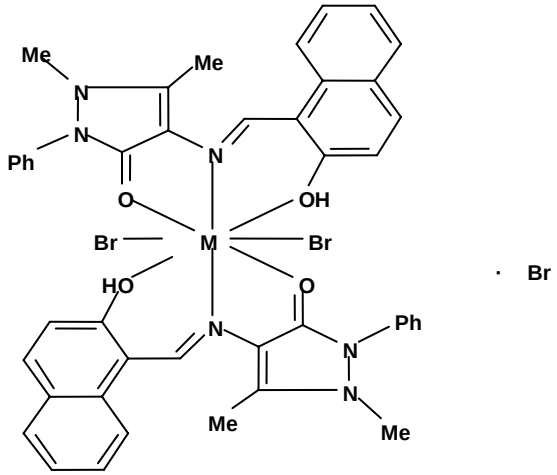
 **$[Y(HL)_2(ClO_4)_2](ClO_4)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(5-nitro-2-thienoyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2S	AE, Λ_m, χ_m, κ, IR, TGA, ^1H	[380]C.R. Vinodkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(9)**, 1357 (1997)
 **$[Y(HL)_2Br_2]Br$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Br	AE, Λ_m, IR, TGA	[381]M. Joseph, M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(8)**, 1331 (1995)

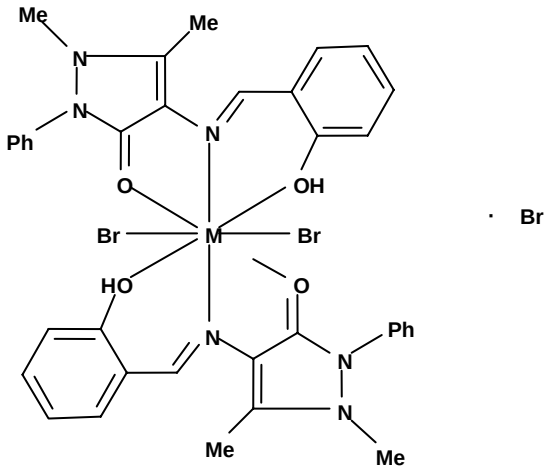
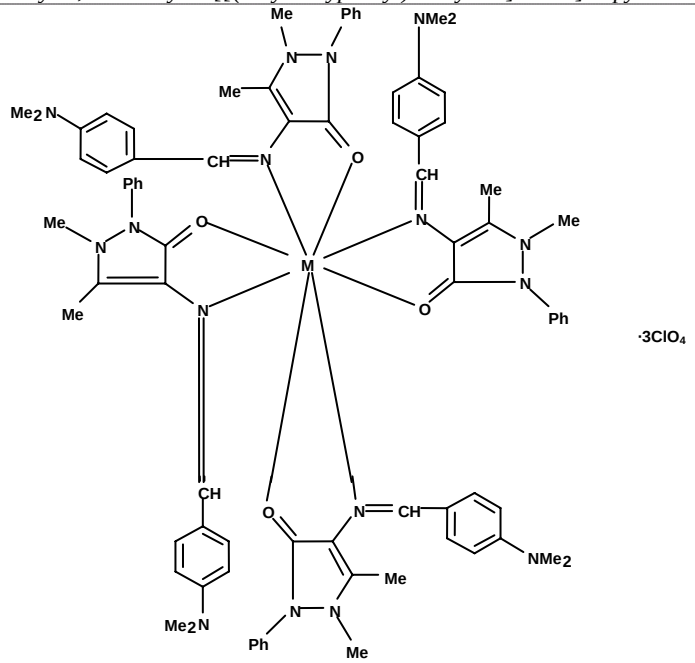
 **$[Y(L)_3(ClO_4)](ClO_4)_2$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-thienylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	10	4O, 3N, 3S	AE, Λ_m, IR, ^1H, TGA	[382]C.R. Vinodkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(9)**, 1365 (1997)

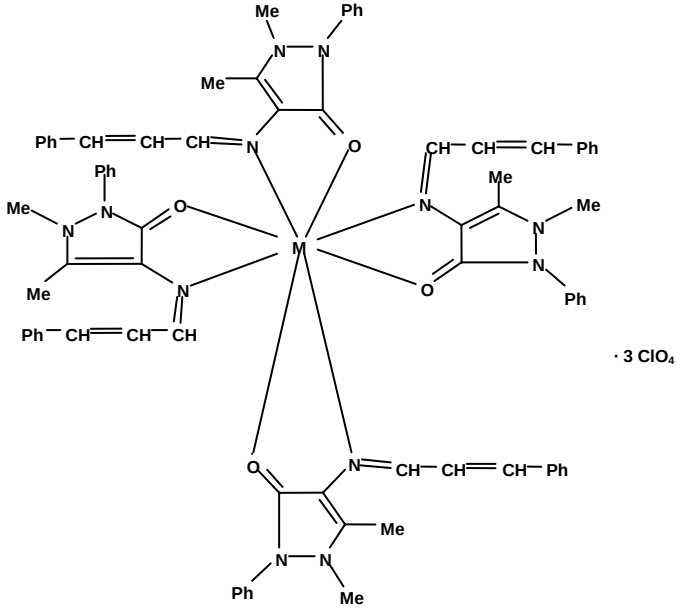
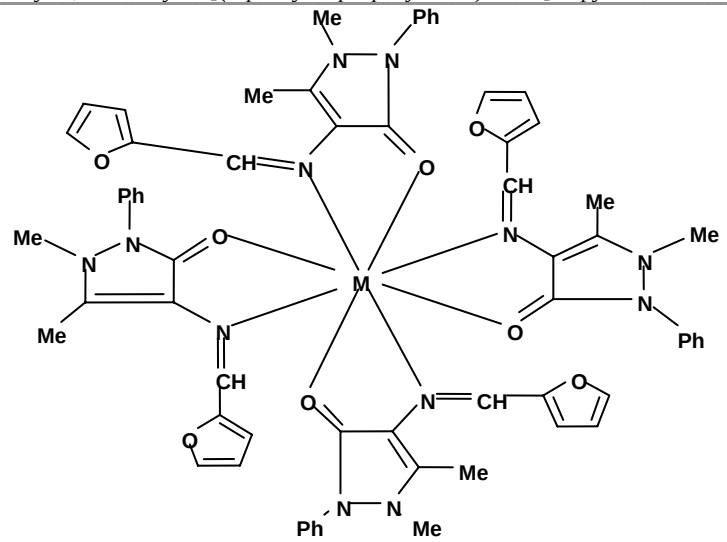
 **$[Y(L)_3(ClO_4)_2](ClO_4)$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	11	8O, 3N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[383]C.R. Vinodkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(9)**, 1347 (1997)
 **$[MX_3(HL)_2]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; X= Cl, NCS** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	2O, 2 N, 3X	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[384]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Journal of Saudi Chemical Society*, **5(1)**, 47 (2001)

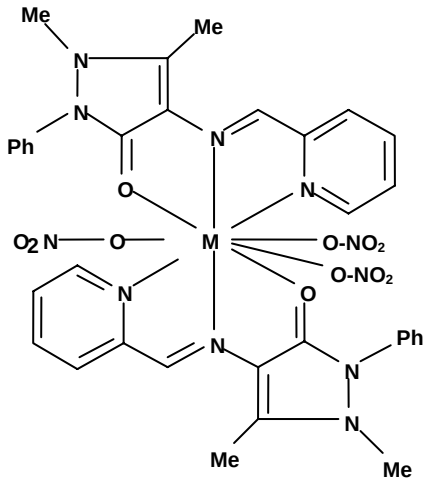
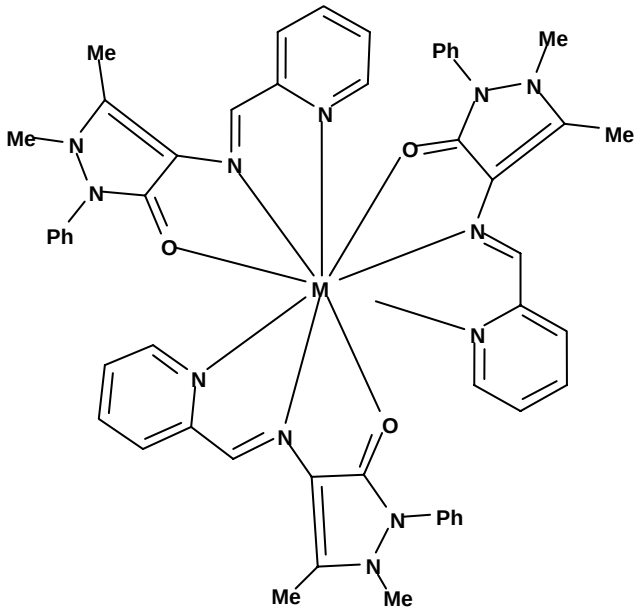
 **[M(L)$_2$(NCS)$_3$]** **M= La, Pr, Sm** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	2O, 5N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[385]R.K. Agarwal, R.K. Sarin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(4)**, 499 (1994)
 **[M(L)$_2$(NCS)$_3$]** **M= La, Pr** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[(4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	2O, 5N	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[386]R.K. Agarwal, H. Agarwal, R.K. Sain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(10)**, 1681 (1994)

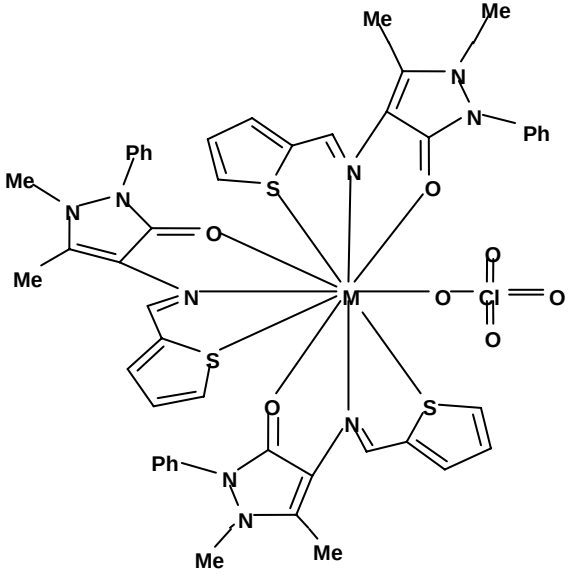
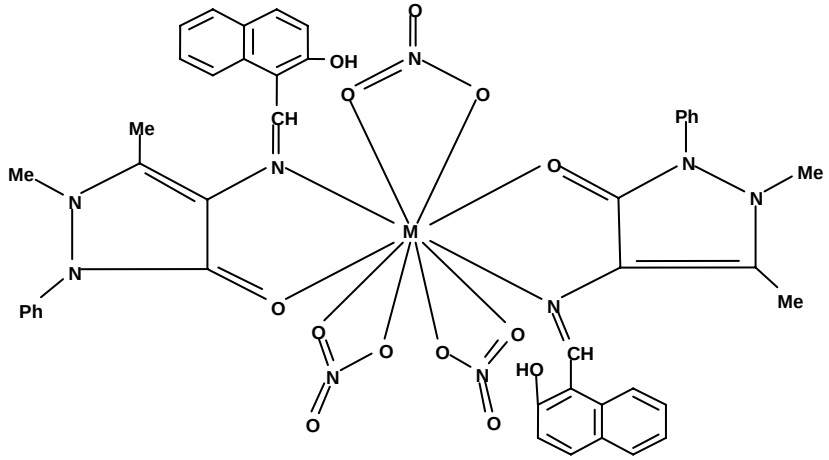
 **$[M(L)_2(NCS)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Gd, Tb** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	7	2O, 2N, 3C	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[387]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(5)**, 715 (1995)
 **$[M(L)_2(NCS)_3]$** **M= La, Pr** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	7	2O, 5N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[388]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(2)**, 263 (2001)

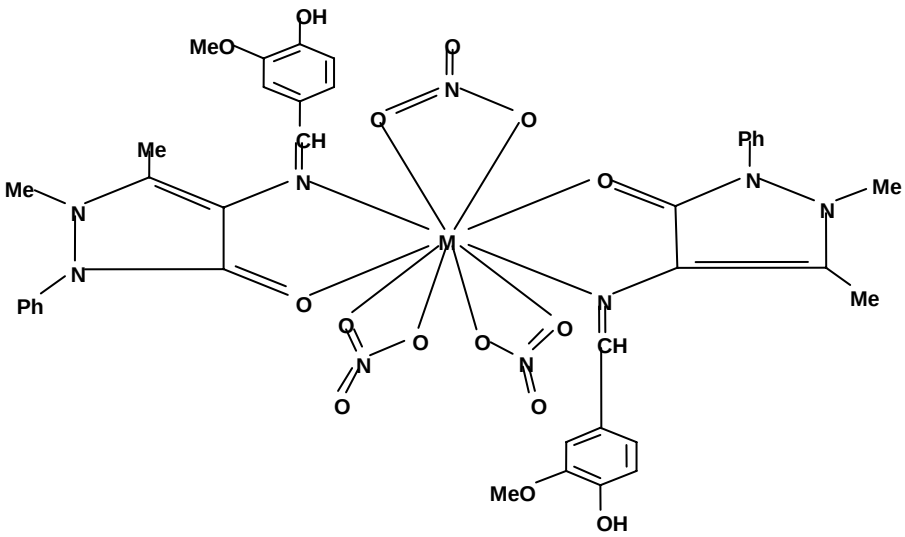
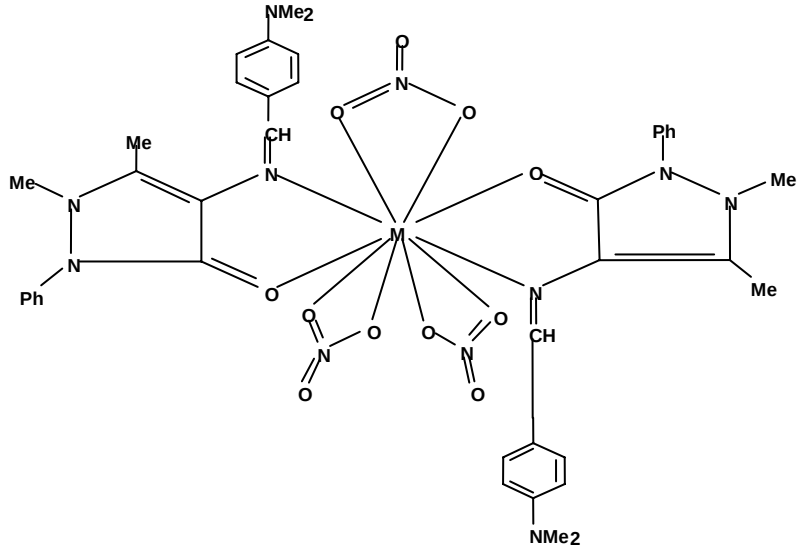
$[M(L)_2X_3]$ **M= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb; X= Cl, Br** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	2O, 2N, 3X	AE, Λ_m, χ_m, IR	[389]R.K. Agarwal, A. Kumar, B. Bhushan, R. Prasad, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 537 (1995)
 **$[M(L)_2(ClO_4)_2](ClO_4)$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(5-nitro-2-thienyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2S	AE, Λ_m, κ, χ_m, IR, TGA, ^1H	[380]C.R. Vinodkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(9)**, 1357 (1997)
 **$[M(HL)_2Br_2]Br$** **M= La, Nd, Gd, Ho, Er** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Br	IR, AE, Λ_m, TGA	[390]M. Radhakrishnan, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **28(3)**, 339 (1998)

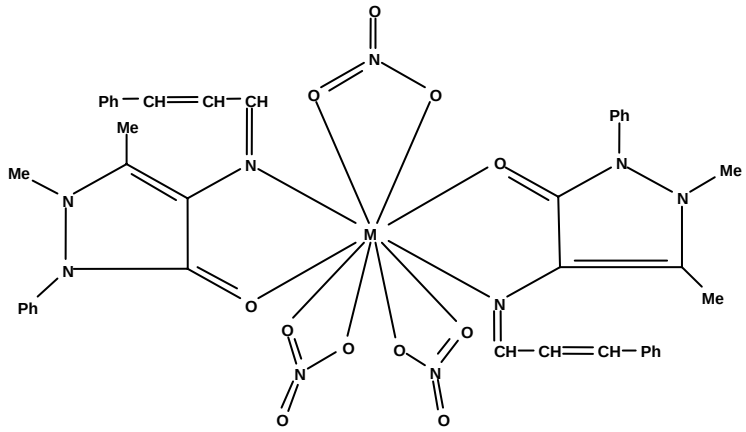
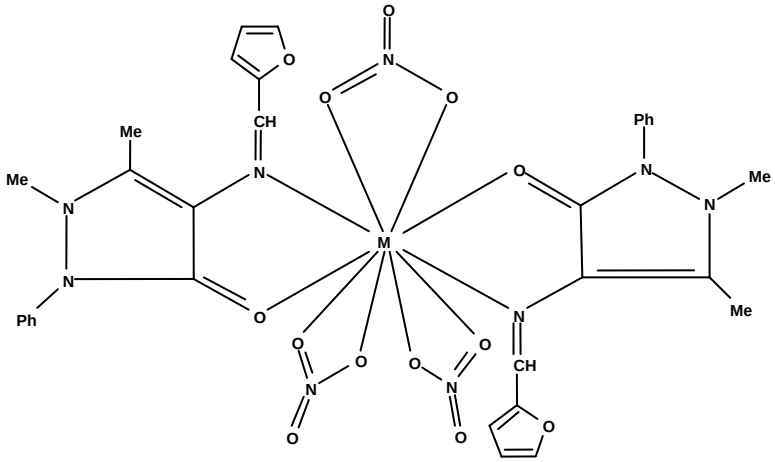
 **$[M(HL)_2Br_2]Br$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2Br	Λ_m, IR, AE, TGA	[381]M. Joseph, M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(8)**, 1331 (1995)
 **$[M(HL)_4](ClO_4)_3$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	AE, Λ_m, χ_m, TGA, IR	[391]R.K. Agarwal, R.K. Sarin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 185 (1994)

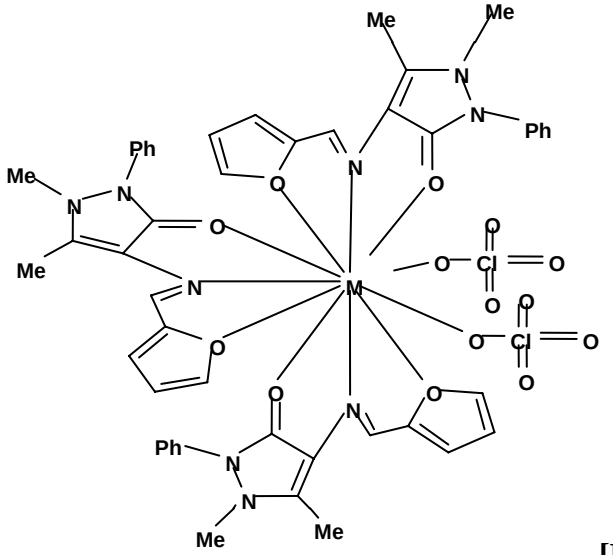
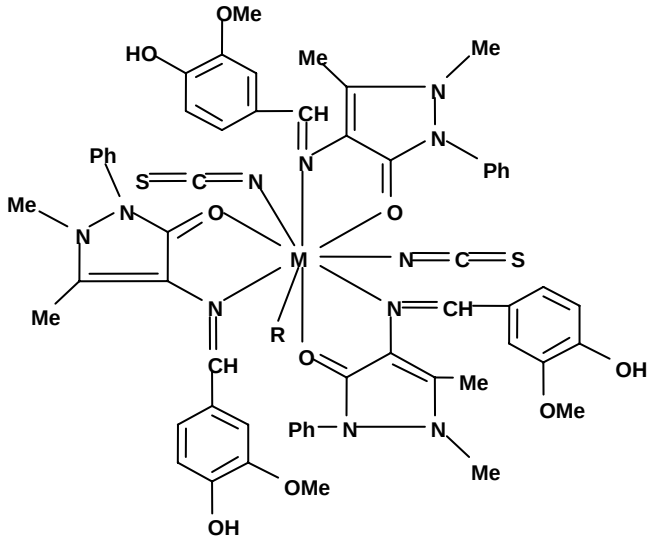
 **$[M(HL)_4](ClO_4)_3$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[387] R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(5)**, 715 (1995)
 **$[M(HL)_4](ClO_4)_3$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 4N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[388] R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(2)**, 263 (2001)

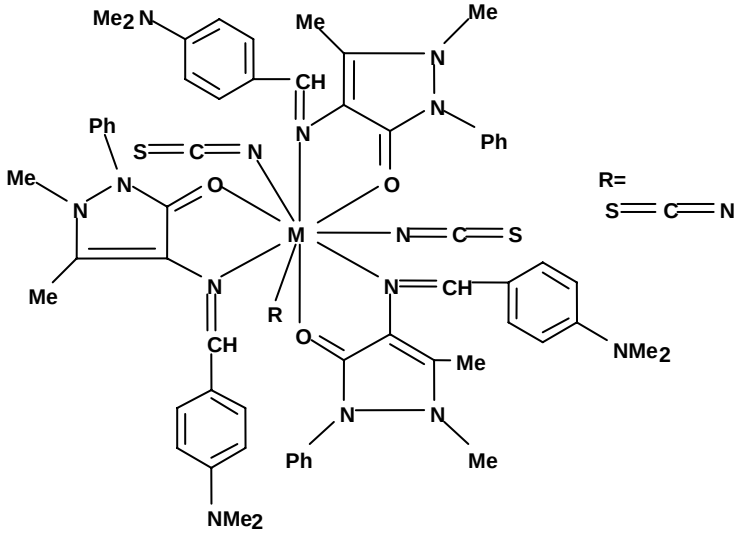
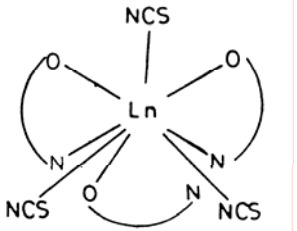
 **$[M(L)_2(NO_3)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-pyridinylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	9	5O, 4N	IR, AE, Λ_m, χ_m	[392]P.S. Radhakrishnan, P. Indrasenan, *J. Indian Chem. Soc.*, **67**, 243 (1990)
 **$[M(L)_3](ClO_4)_3$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-pyridinylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	9	3O, 6N	IR, AE, Λ_m, χ_m	[392]P.S. Radhakrishnan, P. Indrasenan, *J. Indian Chem. Soc.*, **67**, 243 (1990)

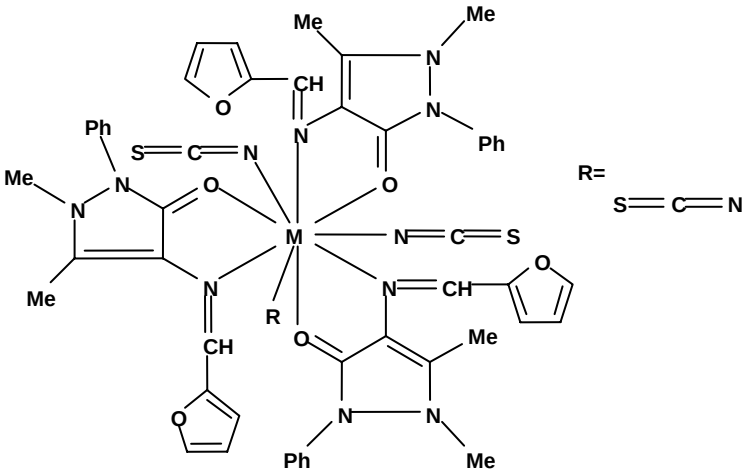
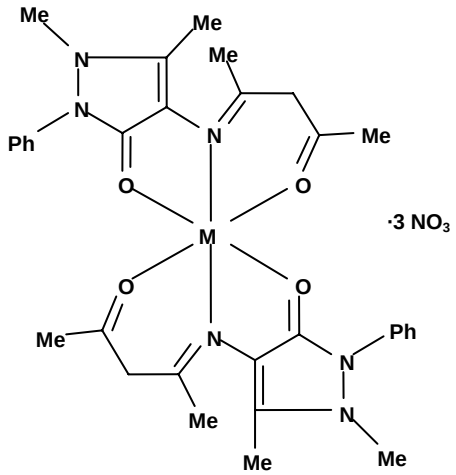
 **$[M(L)_3(ClO_4)](ClO_4)_2$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-thienylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	10	4O, 3N, 3S	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, TGA	[382]C.R. Vinodkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(9)**, 1365 (1997)
 **$[M(NO_3)_3(HL)_2]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2 N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[384]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Journal of Saudi Chemical Society*, **5(1)**, 47 (2001)

 **$[M(HL)_2(NO_3)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[385]R.K. Agarwal, R.K. Sarin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(4)**, 499 (1994)
 **$[M(L)_2(NO_3)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[386]R.K. Agarwal, H. Agarwal, R.K. Sain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(10)**, 1681 (1994)

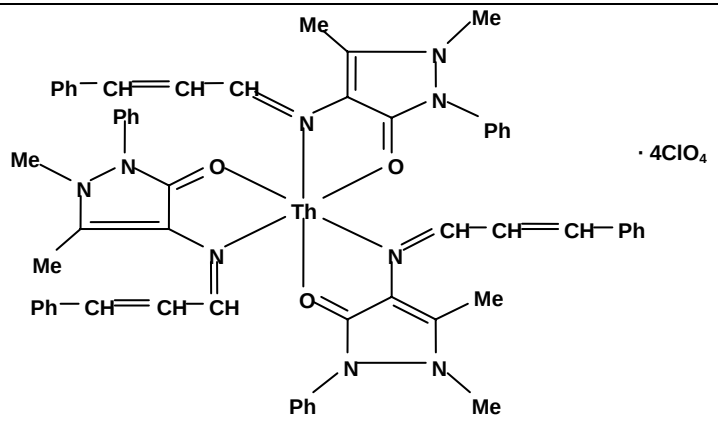
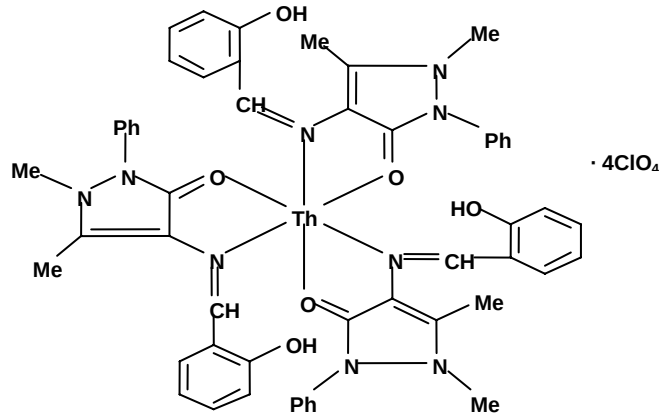
 **$[M(L)_2(NO_3)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[387]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(5)**, 715 (1995)
 **$[M(L)_2(NO_3)_3]$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[388]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(2)**, 263 (2001)

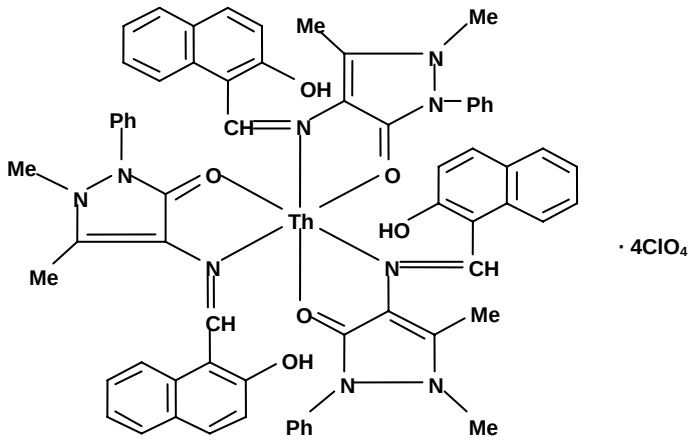
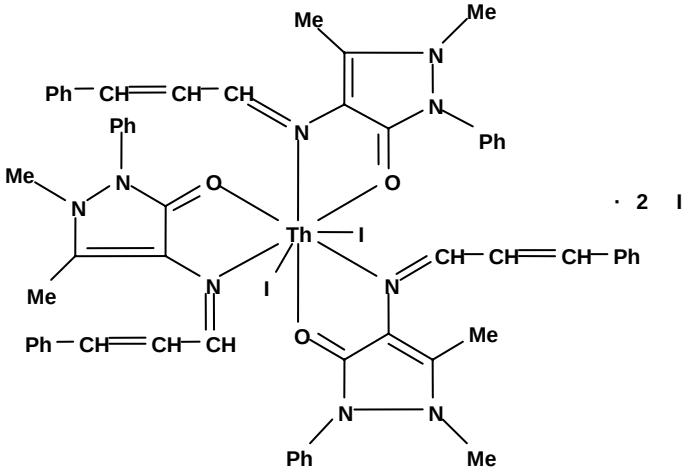
 **$[M(L)_3(ClO_4)_2](ClO_4)$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	11	8O, 3N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, TGA	[383]C.R. Vinodkumar, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(9)**, 1347 (1997)
 R = NCS **$[M(HL)_3(NCS)_3]$** **M= Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	9	3O, 6N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[385]R.K. Agarwal, R.K. Sarin, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(4)**, 499 (1994)

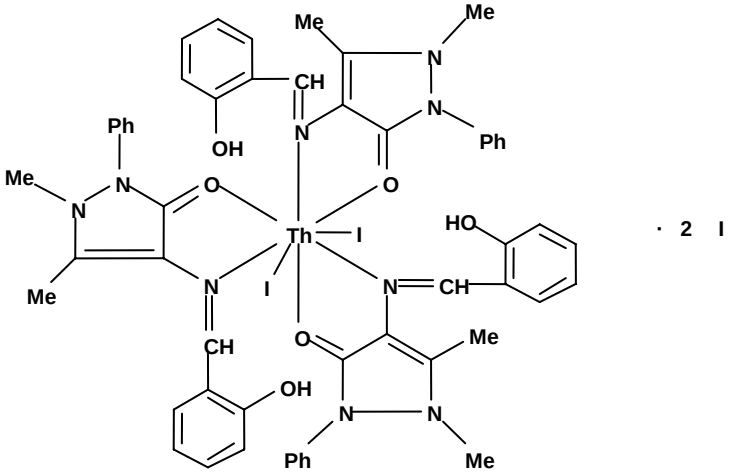
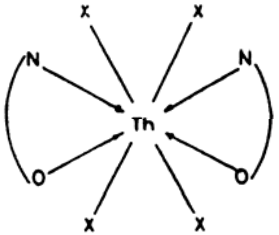
 **$[M(L)_3(NCS)_3]$** **M= Nd, Sm, Gd, Tb,Dy** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	9	3O, 6N	AE, Λ_m, χ_m, IR, , TGA	[386]R.K. Agarwal H. Agarwal, R.K. Sain, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(10)**, 1681 (1994)
 **$[M(HL)_3(NCS)_3]$** **M= Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	9	3O, 6N	AE, Λ_m, χ_m, IR, TGA	[387]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(5)**, 715 (1995)

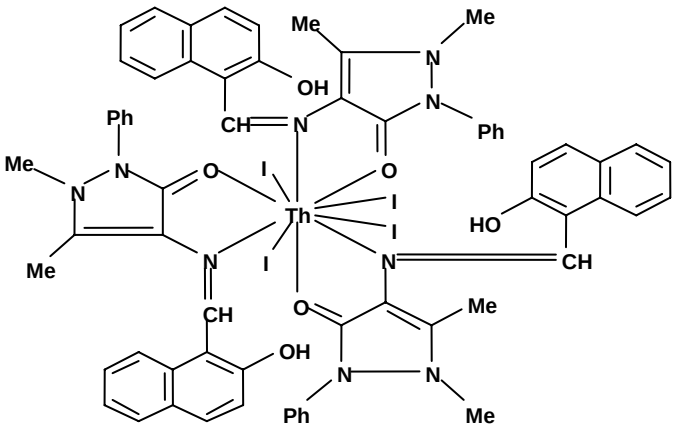
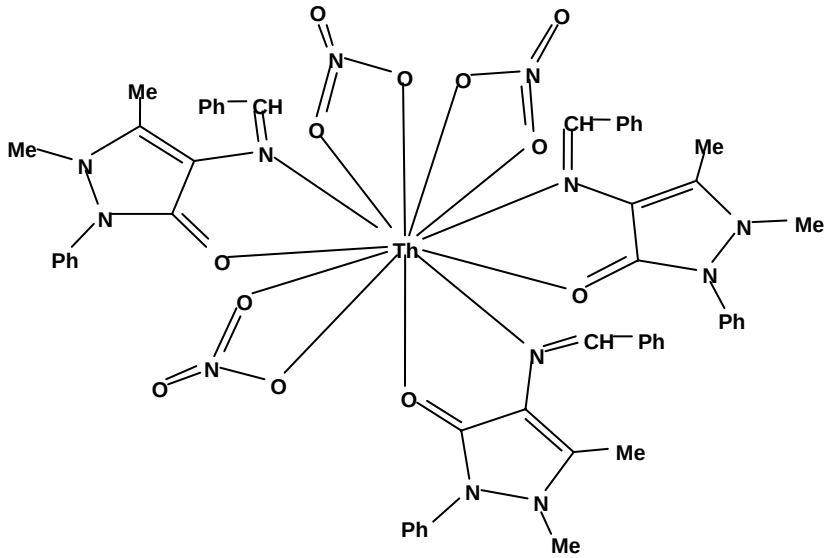
 **$[M(HL)_3(SCN)_3]$** **M= Nd, Sm, Gd, Tb, Dy** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	9	3O, 6N	AE, Λ_m, χ_m, IR	[388]R.K. Agarwal, H. Agarwal, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(2)**, 263 (2001)
 **$[M(HL)_2](NO_3)_3$** **M= Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolona*	6	4O, 2N	IR, AE, Λ_m, ^1H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)

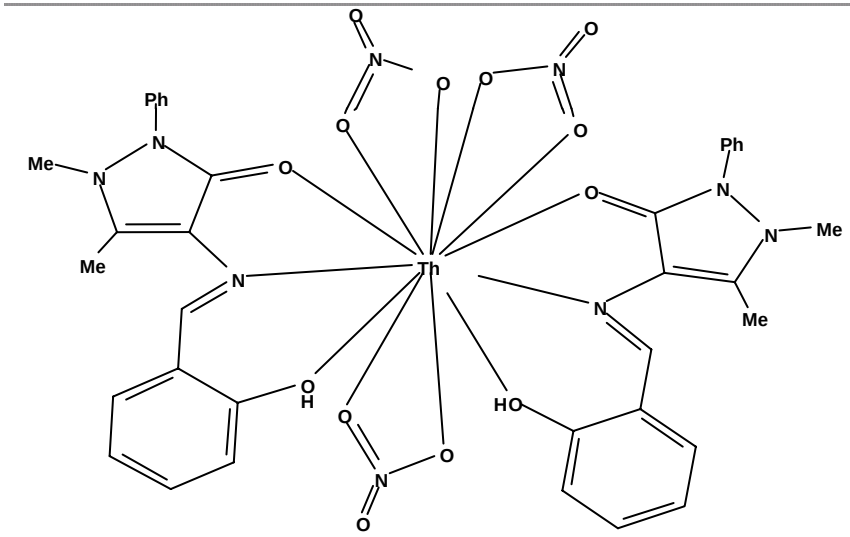
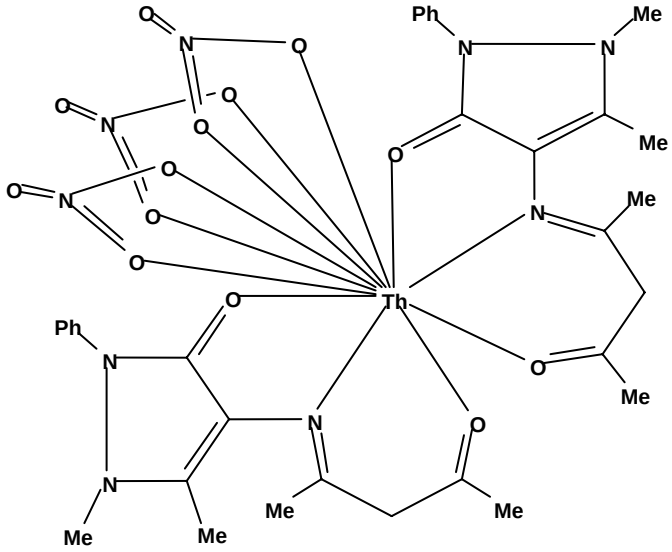
GROUP.- Actinides

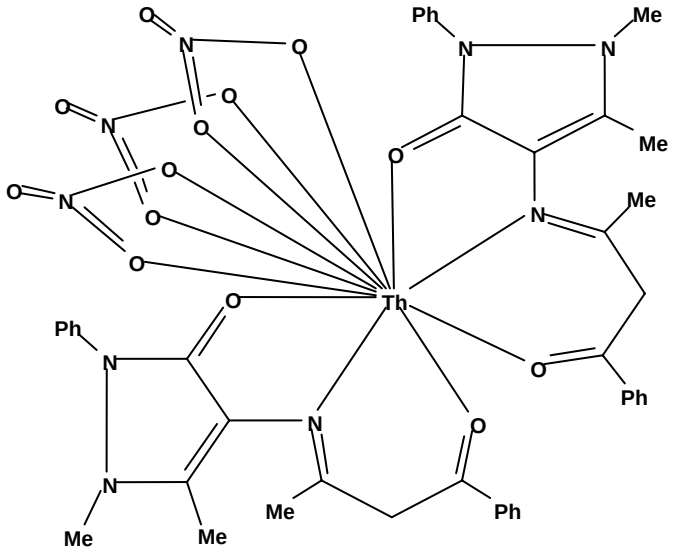
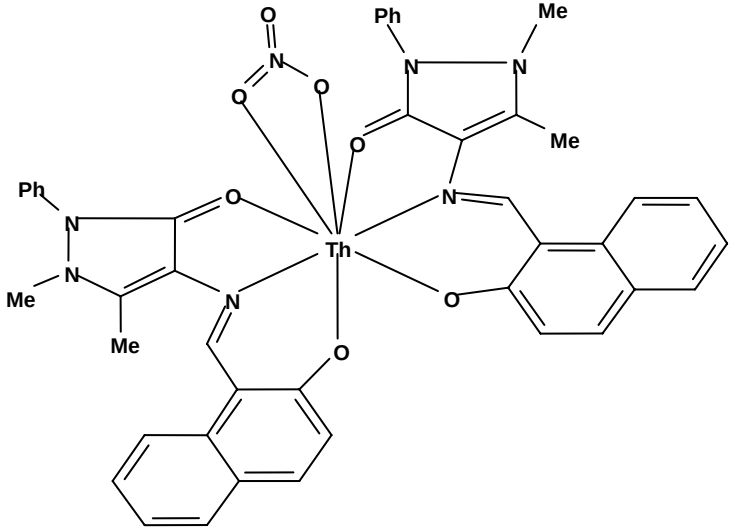
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Th(L)_3](ClO_4)_4$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)
 **$[Th(HL)_3](ClO_4)_4$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

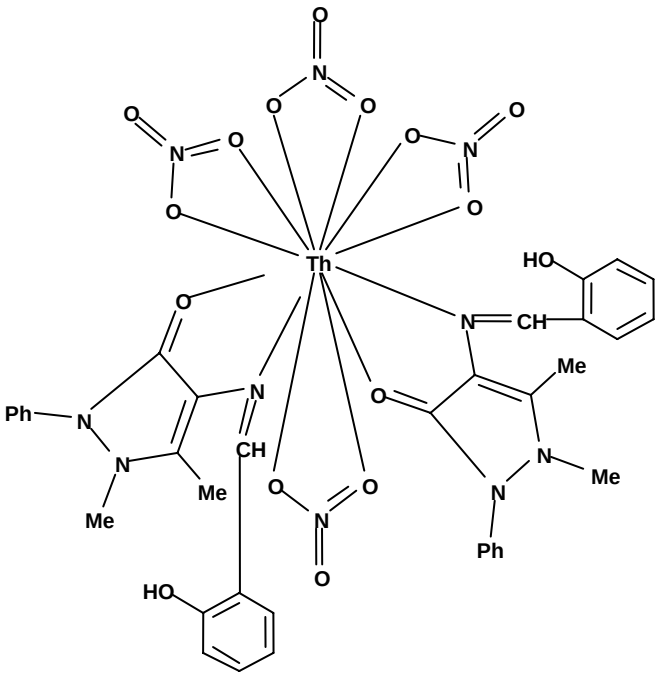
 **$[Th(HL)_3](ClO_4)_4$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)
$[Th(X)_2(HL)_2]X_2$ **X= Cl, Br, I, NCS** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2X	IR, AE, Λ_m, ^1H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)
 **$[ThI_2(L)_3]\cdot 2I$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	3O, 3N, 2I	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

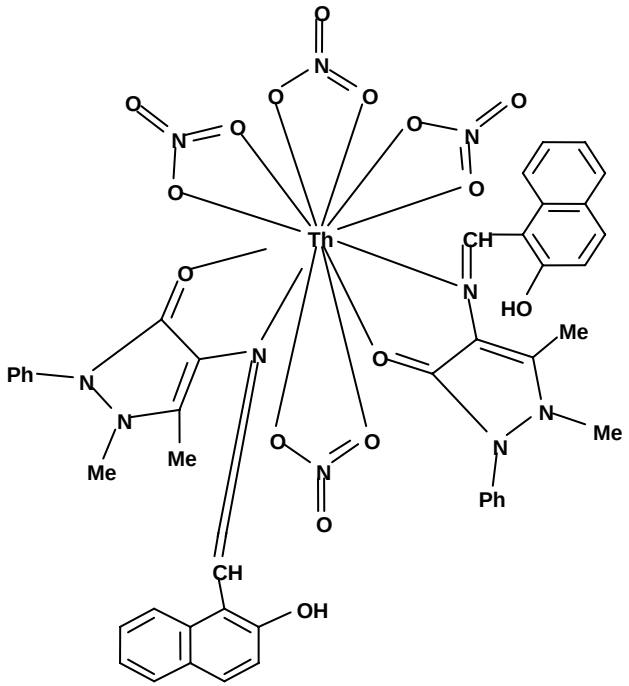
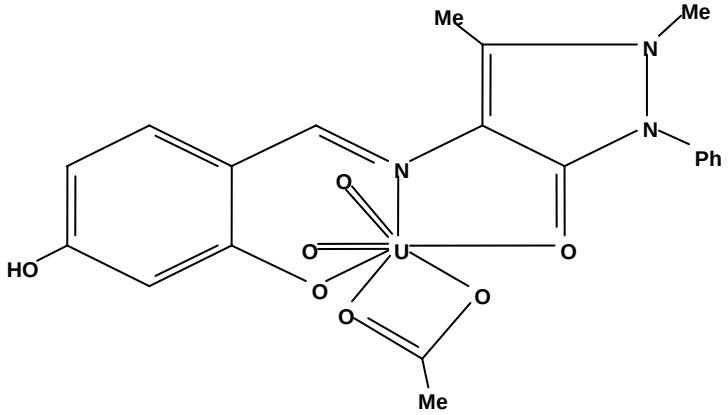
 **$[ThI_2(HL)_3]\cdot 2I$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	3O, 3N, 2I	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)
 **$[ThX_4(HL^n)_2]$** **X= Cl, Br, NCS** *HL^1 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	2O, 2N, 4X	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

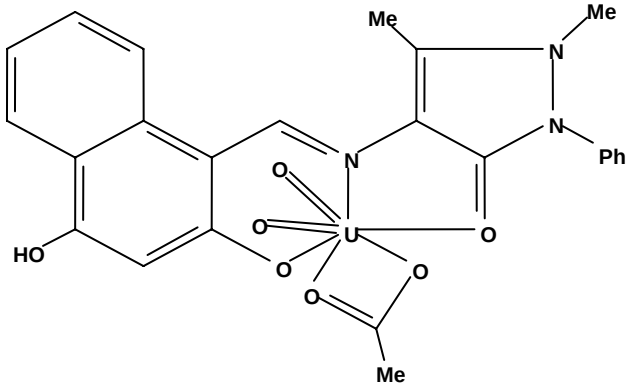
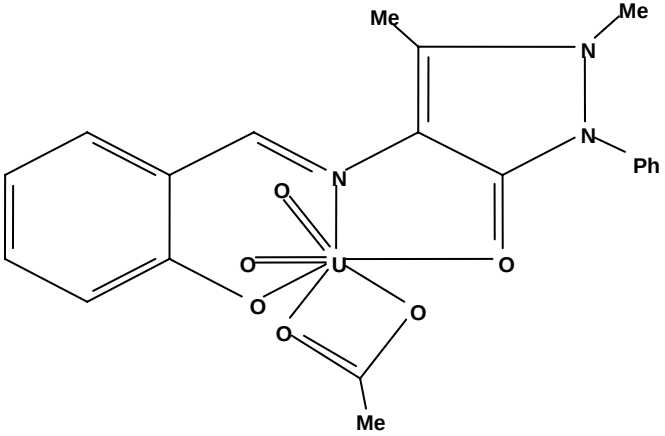
 **$[ThI_4(HL)_3]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	3O, 3N, 4I	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)
$[Th(NO_3)_3(HL)_2]NO_3$ *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	IR, AE, Λ_m, ^1H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)
 **$[Th(HL)_3(NO_3)_3](NO_3)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(phenylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	12	9O, 3N	AE, Λ_m, IR	[395]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)

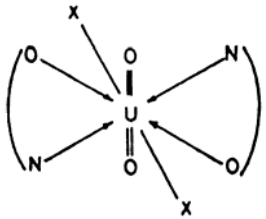
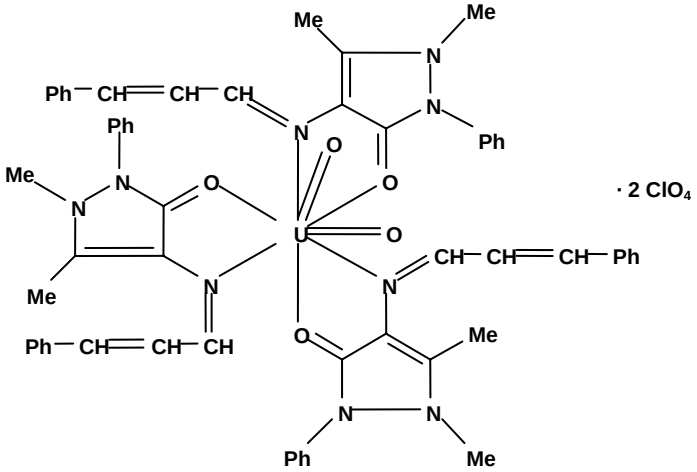
 **$[Th(HL)_3(NO_3)_3](NO_3)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	AE, Λ_m, IR	[395]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)
 **$[Th(HL)_3(NO_3)_3](NO_3)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidene)amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	AE, Λ_m, IR	[395]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)

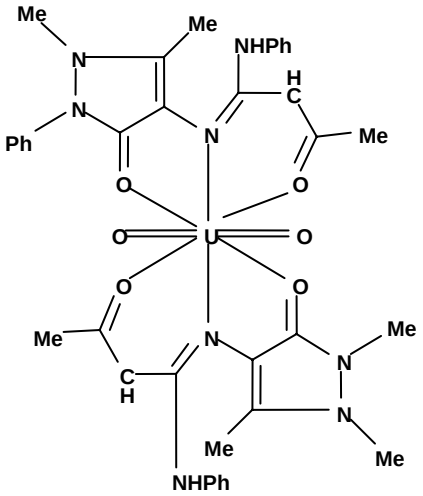
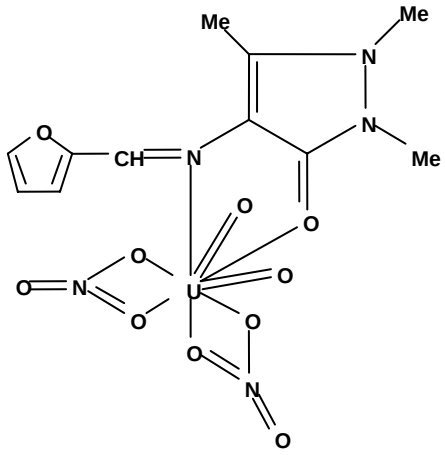
 **$[Th(HL)_2(NO_3)_3](NO_3)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxo-3-phenylpropylidene)amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	AE, Λ_m, IR	[395]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)
 **$[Th(L)_2(NO_3)](NO_3)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	AE, Λ_m, IR	[395]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)

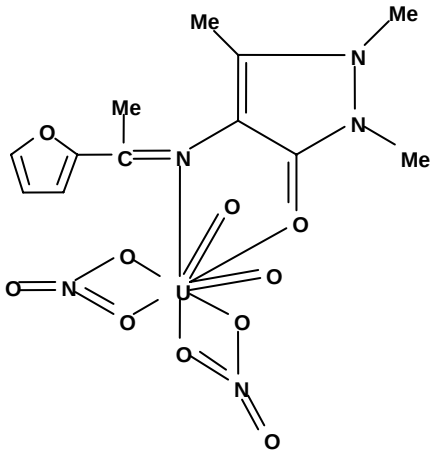
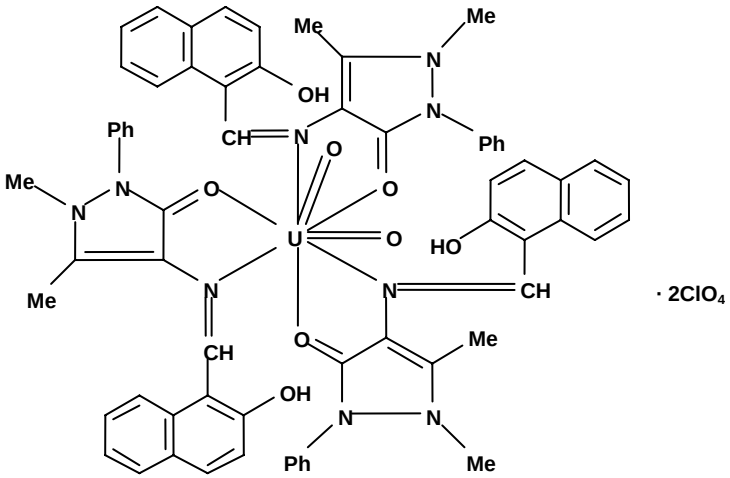
$[Th(HL^1)_3(NO_3)_3](NO_3)$ **$[Th(HL^2)_3(NO_3)_3](NO_3)$** **$[Th(HL^3)_3(NO_3)_2](NO_3)$** **$[Th(HL^4)_2(NO_3)_3](NO_3)$** **$[Th(HL^5)_2(NO_3)_3](NO_3)$** *$HL^1$ = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(3-nitrophenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-nitrophenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone* *HL^4 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(4-methylphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone* *HL^5 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[1-(2-hydroxyphenyl)ethylidene]amino]-5-pyrazolone*	12	9O, 3N	AE, Λ_m, IR	[395]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **7(2)**, 143 (1988)
 **$[Th(NO_3)_4(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

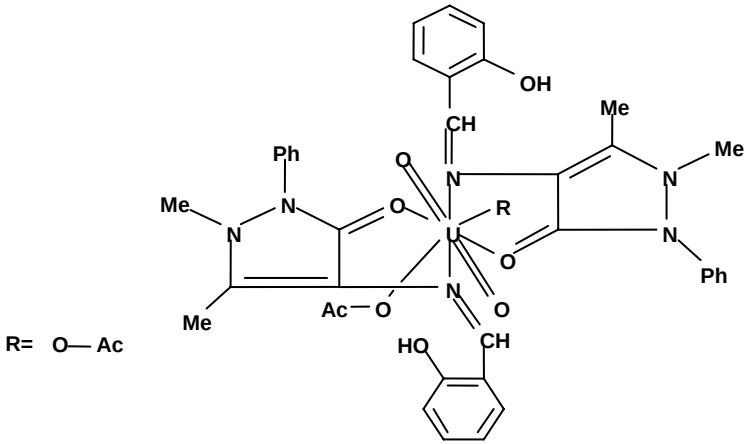
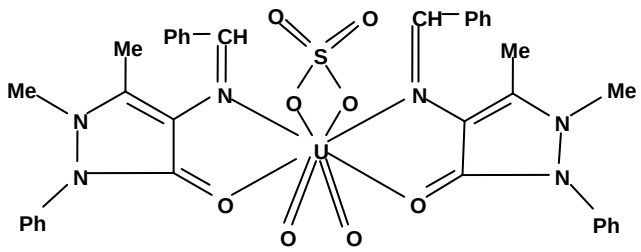
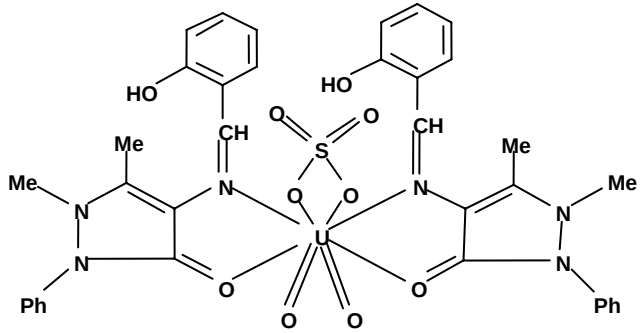
 **$[Th(NO_3)_4(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	12	10O, 2N	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)
 **$[UO_2L(OAc)]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2,4-dihydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)

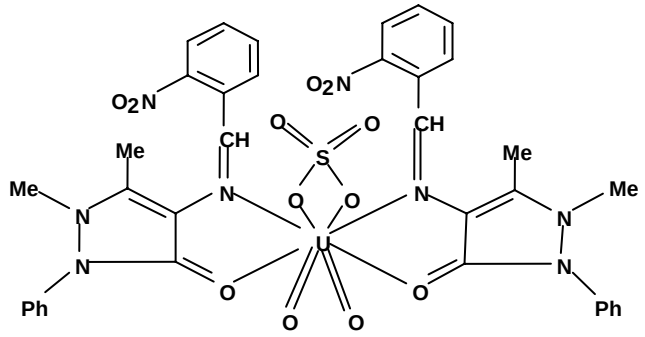
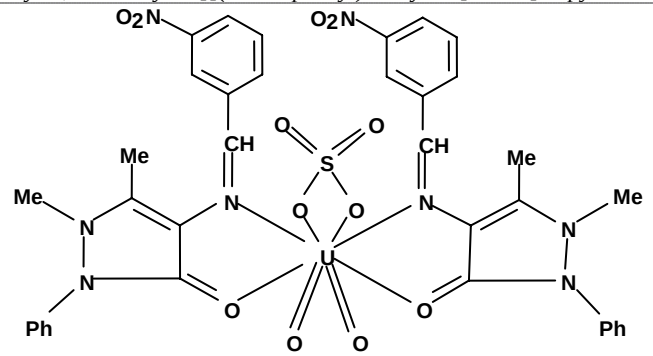
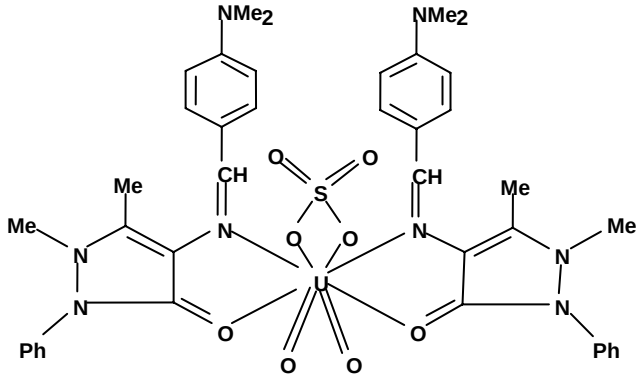
 **$[UO_2L(OAc)]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)
 **$[UO_2L(OAc)]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[372]F.A. El-Saied, *Inorganica Chimica Acta*, **165**, 147 (1989)

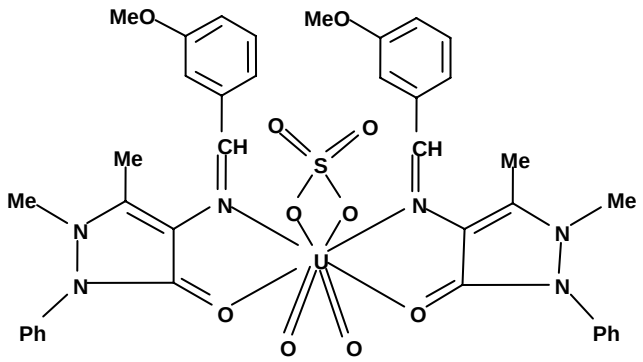
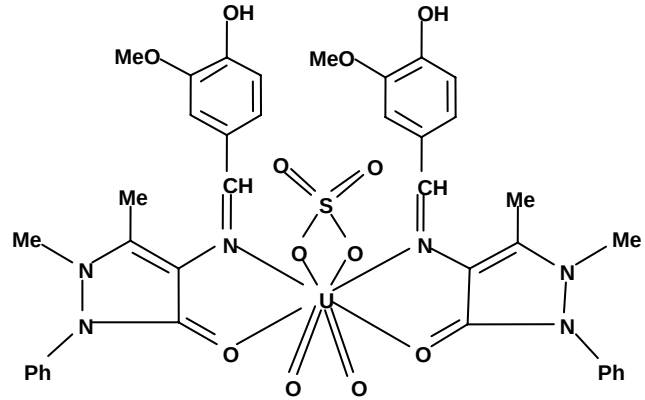
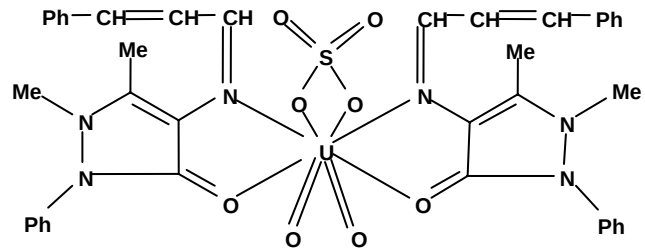
 **$[UO_2(L)_2X_2]$** **X= Br, I, Cl, NCS** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-methyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	4O, 2N, 2X	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)
 **$[UO_2(L)_3]\cdot 2ClO_4$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-methyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	5O, 3N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

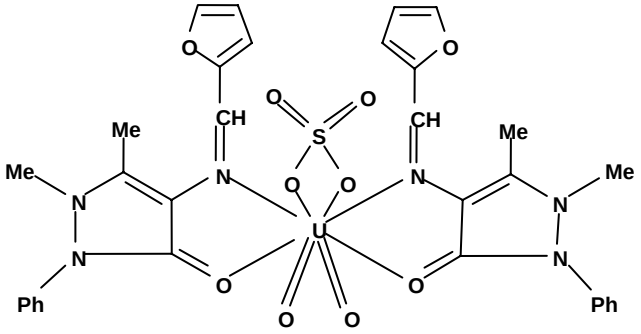
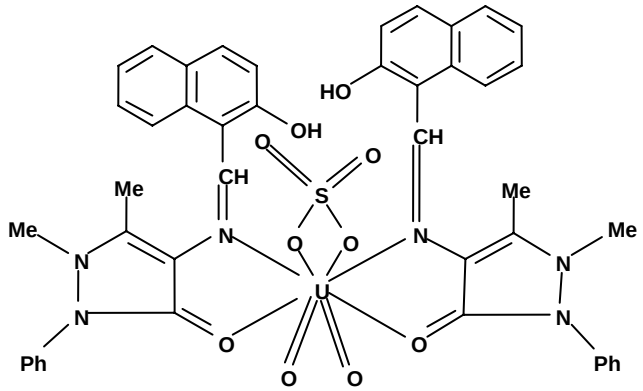
 **$[UO_2(L)_2]$** *HL = acetoacetanilide-4-aminoantipyrine*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, IR, ^{1}H, ESR	[362]N. Raman, A. Kulandaisam, A. Shunmugasundaram, *Transition Metal Chemistry*, **26**, 131 (2001)
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, Λ_m, IR	[396]G. Sobhanadevi, P. Indrasenan, *Indian Journal of Chemistry*, **28A**, 919 (1989)

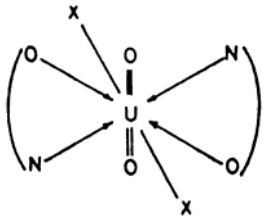
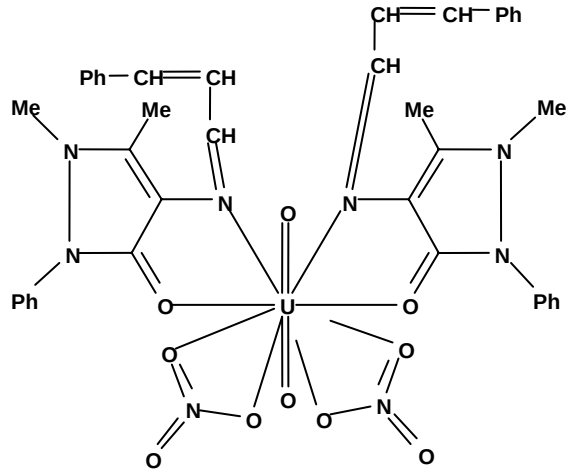
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylethylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, Λ_m, IR	[396]G. Sobhanadevi, P. Indrasenan, *Indian Journal of Chemistry*, **28A**, 919 (1989)
 **$[UO_2(HL)_3](ClO_4)_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-napthalenyl)methylene)amino]-5-pyrazolone*	8	5O, 3N	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)

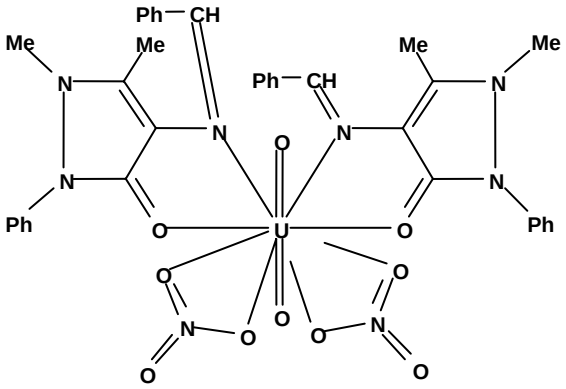
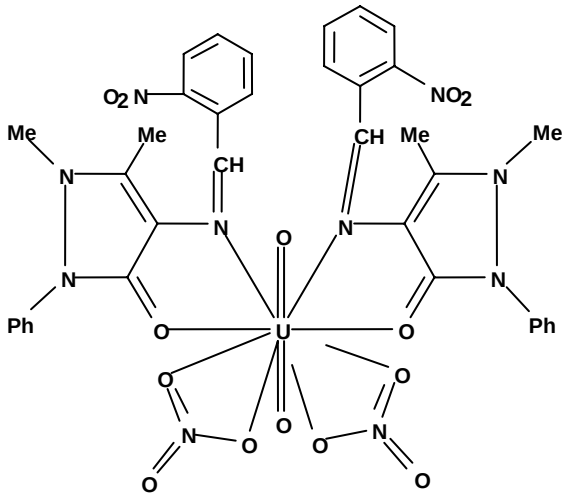
 **$[UO_2(HL)_2(OAc)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene)amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, AE, Λ_m, ^1H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)
$[UO_2(L)_2(OAc)_2]$ *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxo-butylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, AE, Λ_m, ^1H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(phenylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)
 **$[UO_2(SO_4)(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TG, DTA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)

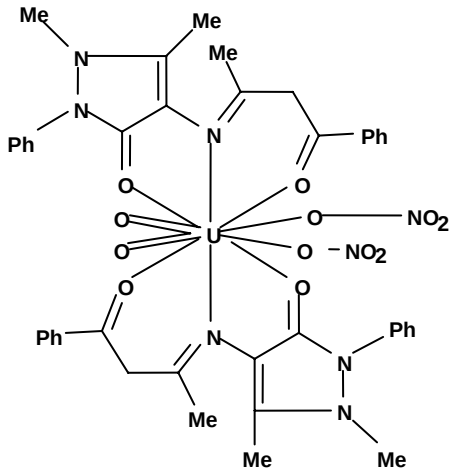
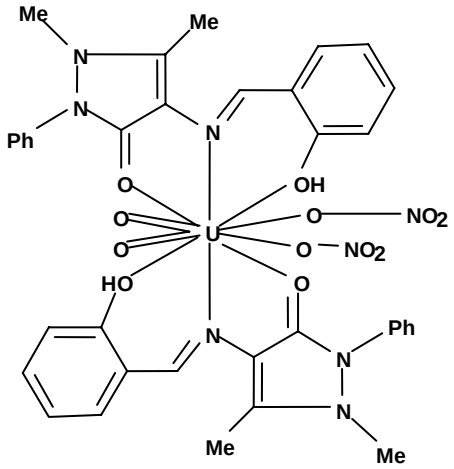
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-nitrophenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 263 (1995)
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(3-nitrophenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 263 (1995)
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc*., **72**, 263 (1995)

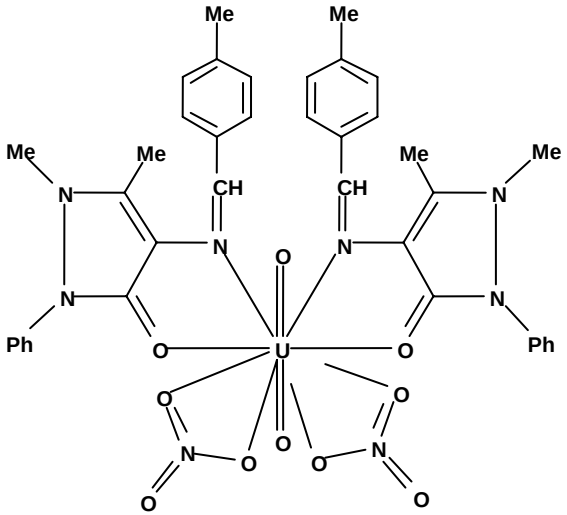
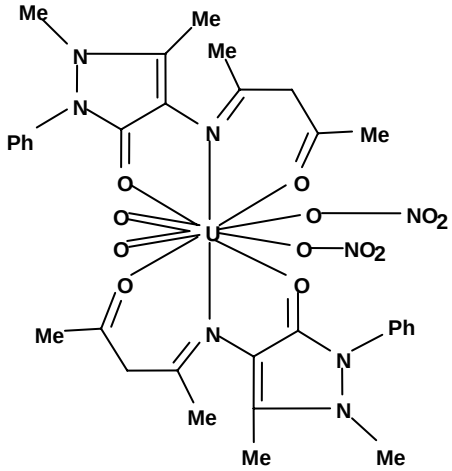
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(3-methoxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)
 **$[UO_2(SO_4)(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)

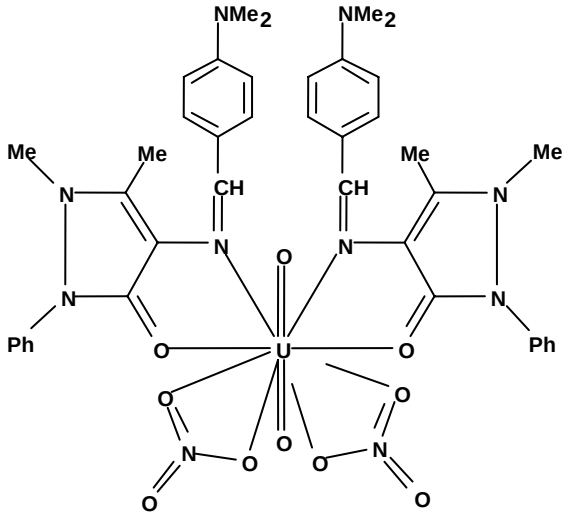
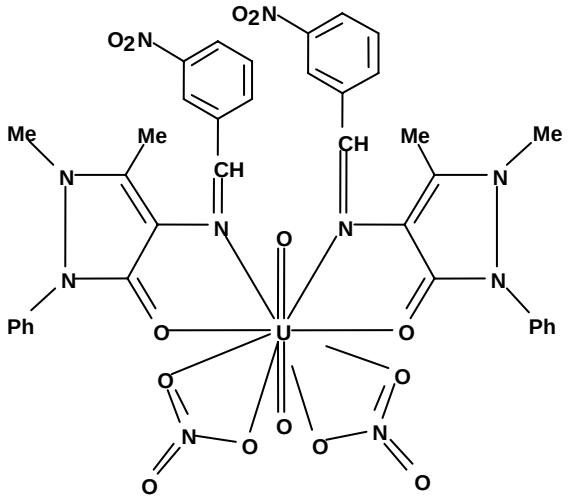
 **$[UO_2(SO_4)(L)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-furanylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TG, DTA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)
 **$[UO_2(SO_4)(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	IR, TGA, TDA	[397]R.K. Agarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **72**, 263 (1995)

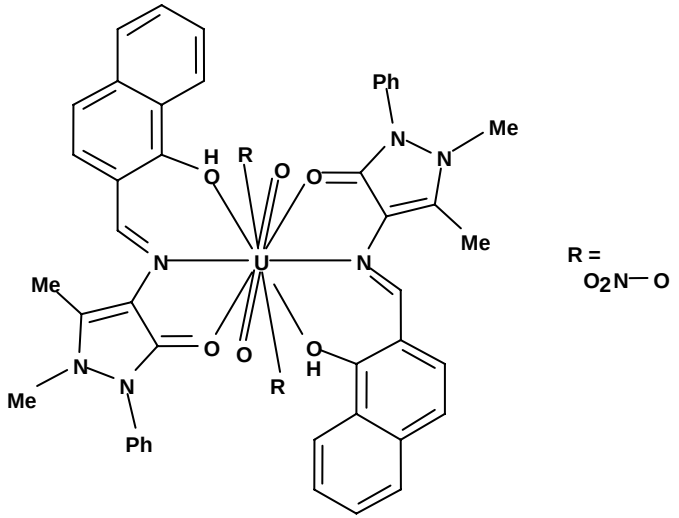
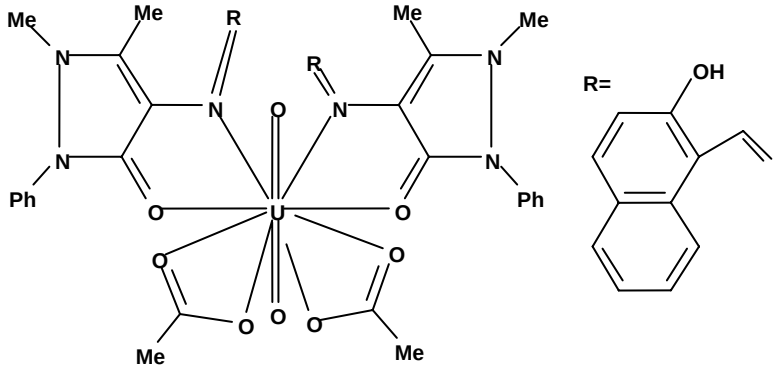
 **$[UO_2(L)_2(OAc)_2]$** **X= OAc** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-phenyl-2-propenylidene)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	IR, AE, Λ_m, TGA, DP	[393]R.K. Agarwal, K. Arora, P. Dutt., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24(2)**, 301 (1994)

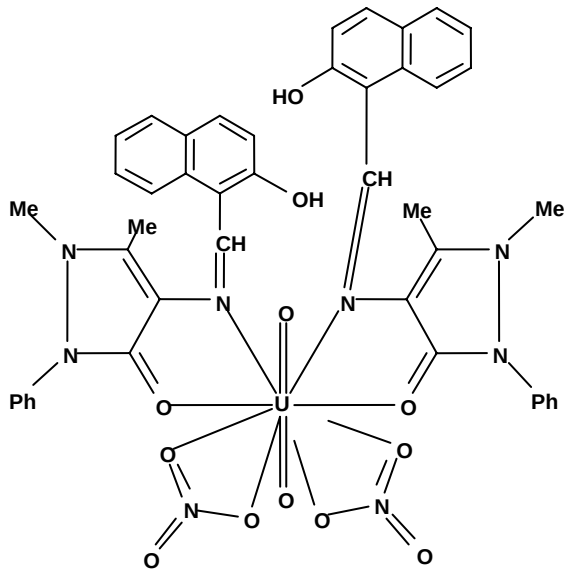
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(phenylmethylene)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-nitrophenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)

 **$[UO_2(HL)_2(NO_3)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxo-3-phenylpropylidene)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)
 **$[UO_2(HL)_2(NO_3)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)

 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(4-methylphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)
 **$[UO_2(HL)_2(NO_3)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-methyl-3-oxobutylidine)amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)

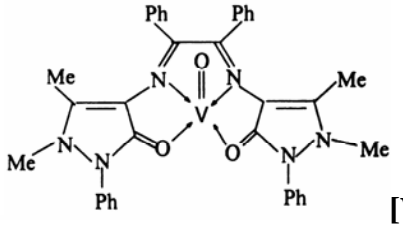
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)
 **$[UO_2(L)_2(NO_3)_2]$** *L = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(3-nitrophenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)

 **$[UO_2(HL)_2(NO_3)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-napthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, IR	[398]G.S. Devi, P. Indrasena, *Inorg. Chim. Acta.*, **133**, 157 (1987)
$[UO_2(X)_2(HL)_2]$ **X= Cl, Br, I, NCS** **$[UO_2(ClO_4)_2(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10 10	6O, 2N, 2X 8O, 2N	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)
 **$[UO_2(OAc)_2(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)

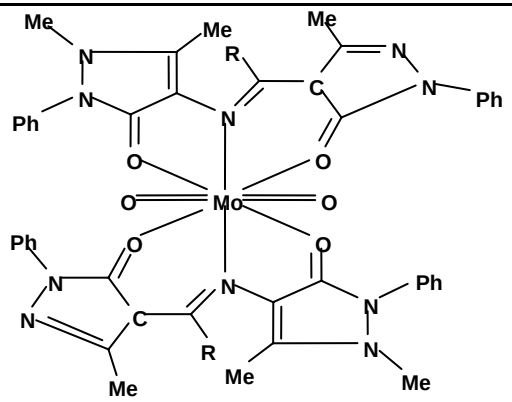
 **$[UO_2(NO_3)_2(HL)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	10	8O, 2N	AE, Λ_m, μ, IR, TGA, TDA	[394]R.K. Agarwal, J. Prakash, *Polyhedron*, **10(20/21)**, 2399 (1991)
$[UO_2(HL)_2](X)_2$ **X= NO_3, I** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[(2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	IR, AE, Λ_m, ^1H	[379]G. Shankar, R.R. Premkumar, S.K. Ramalingam, *Polyhedron*, **5(4)**, 991 (1986)

I.2.5.2- BIS-PYRAZOLONES

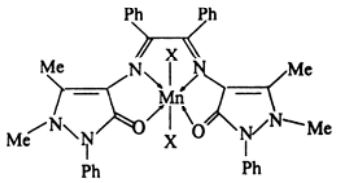
GROUP 5.- V

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[VO(L)](SO$_4$)** *L = 4,4´-[(1,2-diphenyl-1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	5	3O, 2N	AE, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS, Λ_m	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

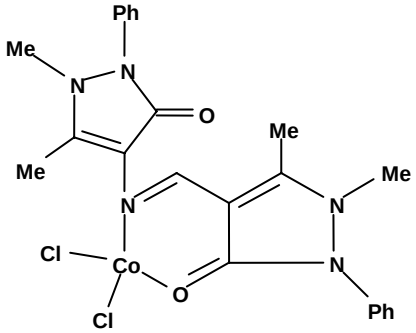
GROUP 6.- Mo

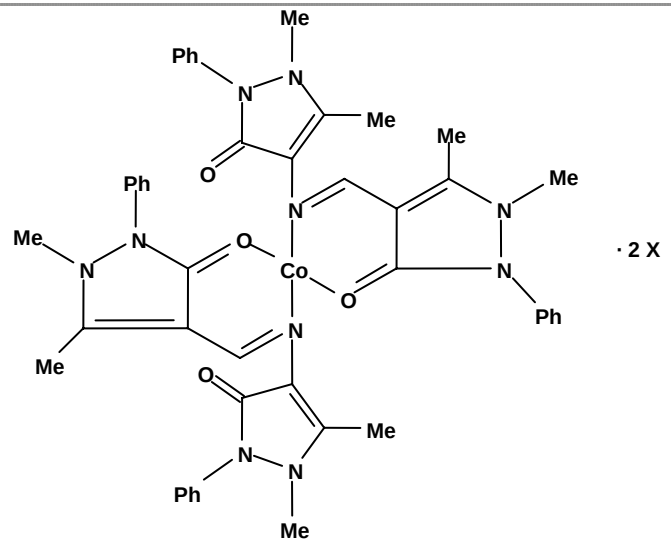
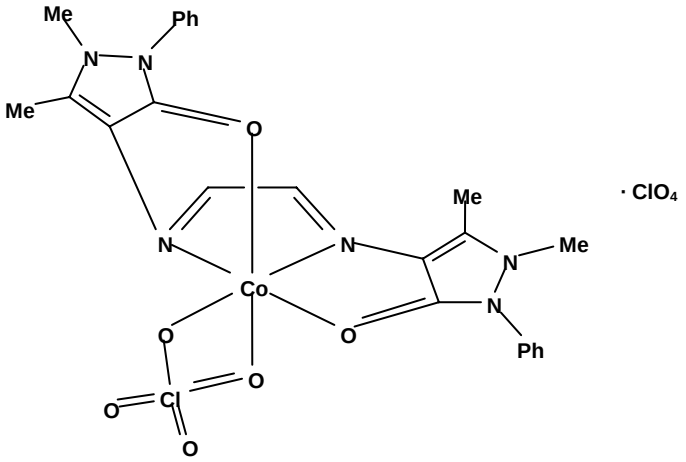
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[MoO$_2$(L^n)$_2$]** *HL^1 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[1-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)ethylidene]amino]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[1-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)phenylmethylene]amino]-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[[1-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-yl)propylidene]amino]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV, ^{1}H, VC	[399]N.S. Rao, D.D. Mishra, R.C. Maurya, N.N. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 1589 (1995)

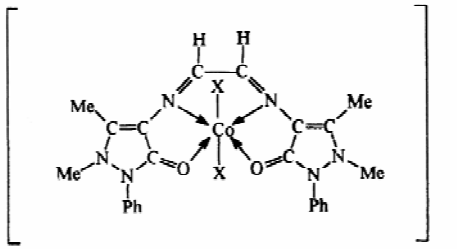
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[MnLCl_2]$** **$[MnL(OAc)_2]$** X = Cl, OAc *L = 4,4´-[(1,2-diphenyl-1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6 6	2O, 2N, 2Cl 4O, 2N	AE, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS, Λ_m	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

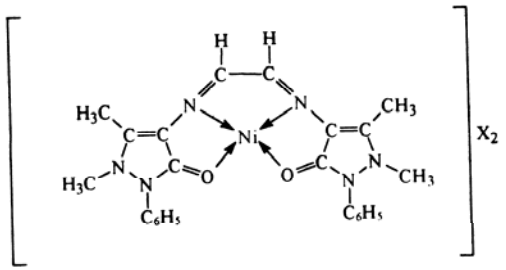
GROUP 9.- Co

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co(L)(Cl)_2]$** *L = 4-[[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone-4-yl)imino]methyl]-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, μ	[400]N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 287 (2000)

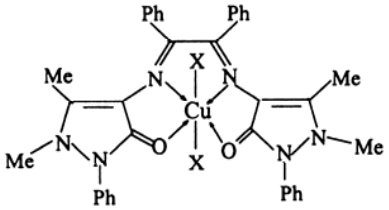
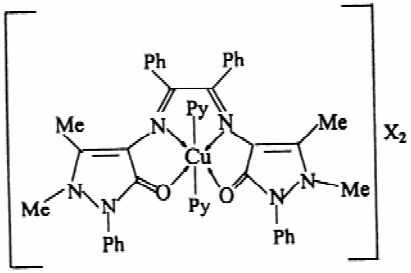
 **$[Co(L)_2](X)_2$** **X = ClO_4, NO_3, Br, I** *L = 4-[[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone-4-yl)imino]methyl]-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, Λ_m, IR, μ	[400]N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 287 (2000)
 **$[Co(L)(ClO_4)](ClO_4)$** **$[Co(L)(NO_3)](NO_3)$** *L = 4,4´-[(1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, μ	[400]N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 287 (2000)

 **[Co(L)(X)$_2$]** X= Cl, Br, I *L = 4,4´-[(1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	2O, 2N, 2X	AE, Λ_m, IR, μ	[400]N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, *Transition Metal Chemistry*, **25**, 287 (2000)
[CoLCl$_2$] **[CoL(OAc)$_2$]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	¿?	¿?	AE, Λ_m, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

GROUP 10.- Ni

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Ni(L)]X$_2$** **X= ClO$_4$, NO$_3$, Cl, Br, I** *L = 4,4´-[(1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	2O, 2N	AE, Λ_m, IR, χ_m	[303]N.T. Madhu, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **30(8)**, 1561 (2000)
[NiLCl$_2$] **[NiL(OAc)$_2$]** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	¿?	¿?	AE, Λ_m, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

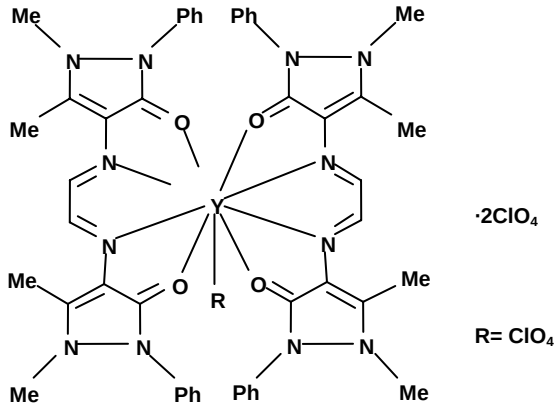
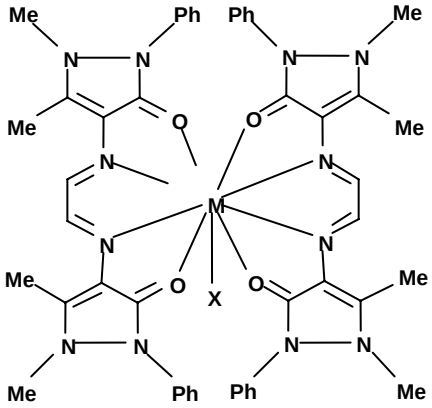
GROUP 11.- Cu

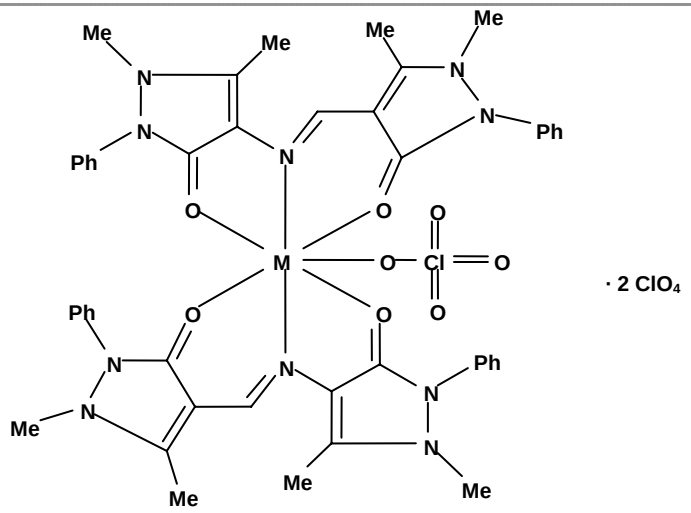
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[CuLCl_2]$** **$[CuL(OAc)_2]$** *L = 4,4´-[(1,2-diphenyl-1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6 6	2O, 2N, 2Cl 4O, 2N	AE, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS, Λ_m	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)
 **$[CuLPy_2](Cl)_2$** **$[CuLPy_2](OAc)_2$** *L = 4,4´-[(1,2-diphenyl-1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6 6	2O, 4N 2O, 4N	AE, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS, Λ_m	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

GROUP 12.- Zn

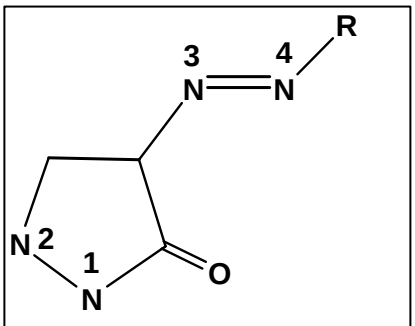
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
$[ZnLCl_2]$ **$[ZnL(OAc)_2]$** *L= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone (4-aminoantipyrine)*	¿?	¿?	AE, χ_m, IR, UV, ^{1}H, ESR, FAB-MS, CM	[344]N. Raman, A. Kulandaisamy, K. Jeyasubramanian, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **32(9)**, 1583 (2002)

GROUP.- Y, La and lantanides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Y(L)_2(ClO_4)](ClO_4)_2$** *L = 4,4´-[(1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	9	5O, 4N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, μ, TGA	[401]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(1)**, 57 (1995)
 **$[M(L)_2X]\cdot 2X$** X = ClO_4, I **M=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er** *L = 4,4´-[(1,2-ethanediylidene)dinitrilo]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	9	4O, 4N, I	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, μ, TGA	[402]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **25(7)**, 1077 (1995)

 **$[M(L)_2(ClO_4)](ClO_4)_2$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho,Er** *L = 4-[[(1-phenyl-2,3-dimethyl-3-oxo-5-pyrazol-4-yl)imino]methyl]-2,3-dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolone*	9	5O, 4N	IR, μ, TGA, AE, Λ_m	[309]M.K.M. Nair, P.K. Radhakrishnan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **26(2)**, 263 (1996)
$[Y(L)_3]$ *HL = (1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone)aminoantipirina*	¿?	¿?	IR, ^1H, ^{13}C	[295]N.M. Sita, *Asian Journal of Chemistry*, **9(1)**, 130 (1997)

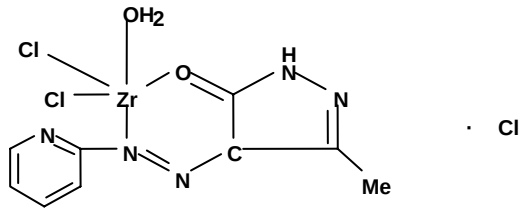
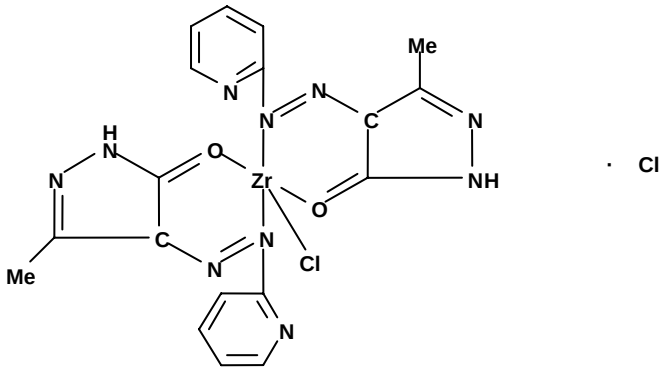
I.2.6.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (VI):

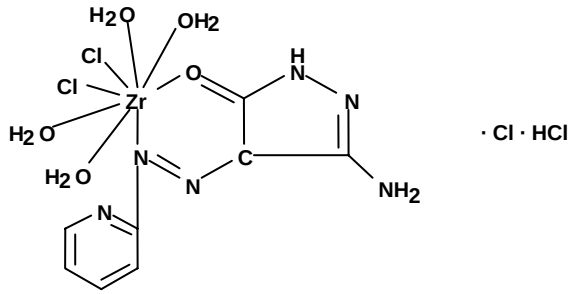
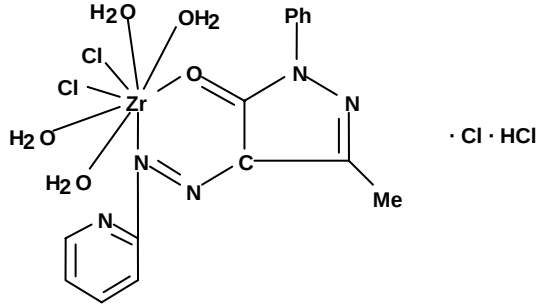


R = aryl or potential donor group

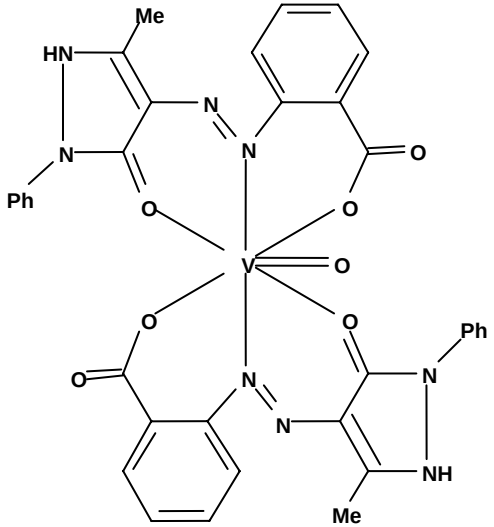
I.2.6.1- MONO-PYRAZOLONES

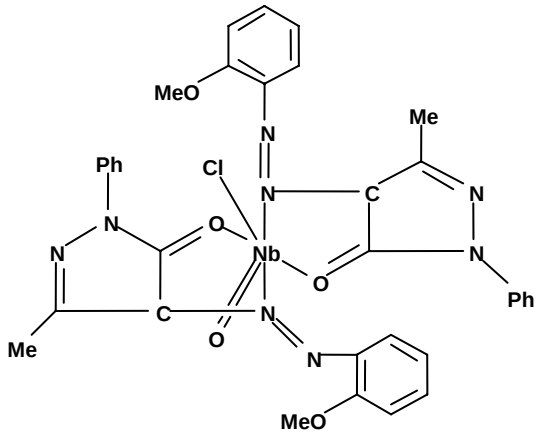
GROUP 4.- Zr

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[ZrCl_2L(H_2O)]Cl$** *HL = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	5	2O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, TGA	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[ZrCl(L)_2]Cl$** *HL = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	5	2O, 2N, Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H, TGA	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)

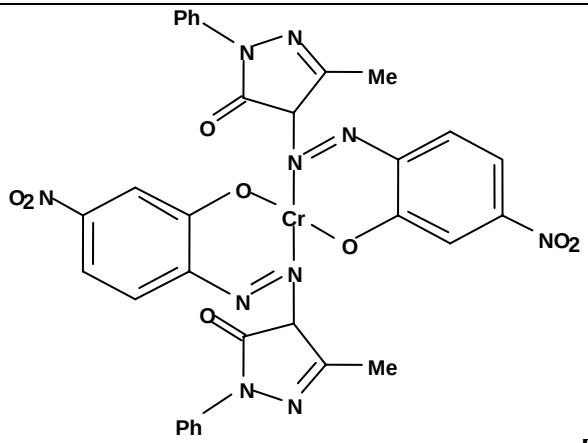
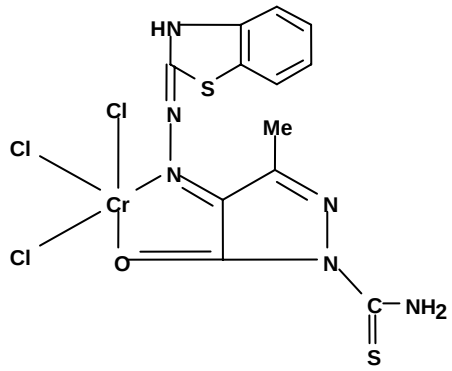
 **$[ZrCl_2(L)(H_2O)_4]\cdot Cl \cdot HCl$** *HL = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	8	5O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ^1H, TGA	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[ZrCl_2(HL)(H_2O)_4]Cl\cdot HCl$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	8	5O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ^1H, TGA	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
$[ZrCl_2(HL)_2(H_2O)]Cl_2$ *HL = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	7?	¿?	AE, Λ_m, IR, ^1H, TGA	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)

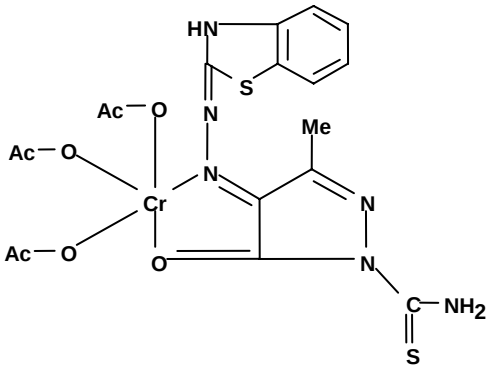
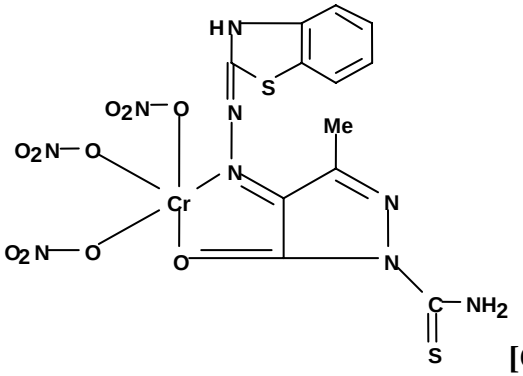
GROUP 5.- Nb, Ta

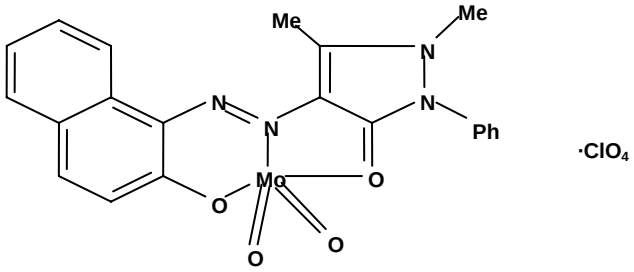
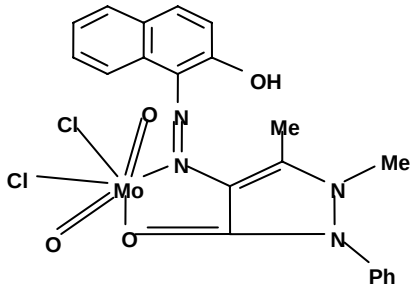
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VOL_2]\cdot 2H_2O$** *H_2L = 1-phenyl-3-methyl-4-(o-carboxyphenylazo)-5-pyrazolone*	7	5O, 2N	AE, χ_m, IR	[404]K.C. Mathur, G.S. Saharia, H.R. Sharma, D.R. Sharma, R.S. Saxena, *Bulletin of Pure & Applied Sciences*, **1(1-2)**, 52, (1983)
$[(VO)_2(L)_3Cl]$ **$[(VO)_2(L)_3Br]$** **$[(VO)_2(L)_3(NO_3)]$** **$[VO(L)I_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, Λ_m, IR, μ	[405]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *Indian J. Chem.*, **24A(4)**, 345 (1985)

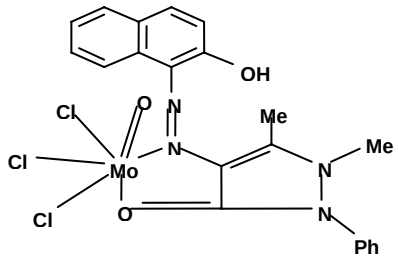
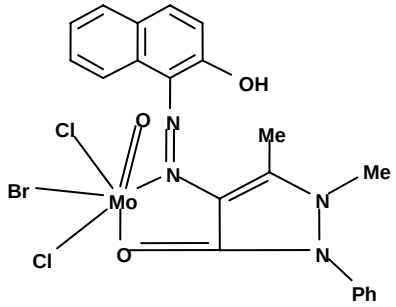
 **[NbO(L)$_2$Cl]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-methoxybenzeneazo)-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	IR, μ, AE	[406]G.C. Shivahare, N. Pandey, *J. Indian Chem. Soc.*, **63(11)**, 989 (1986)

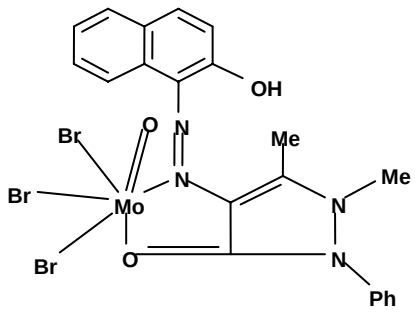
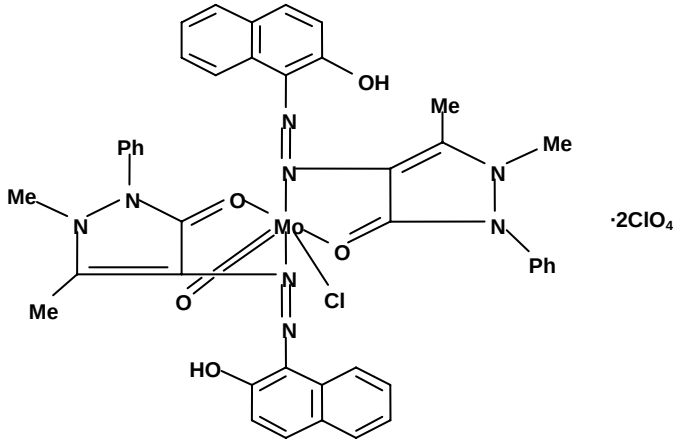
GROUP 6.- Cr, Mo

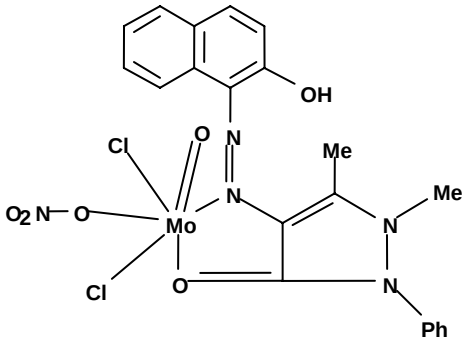
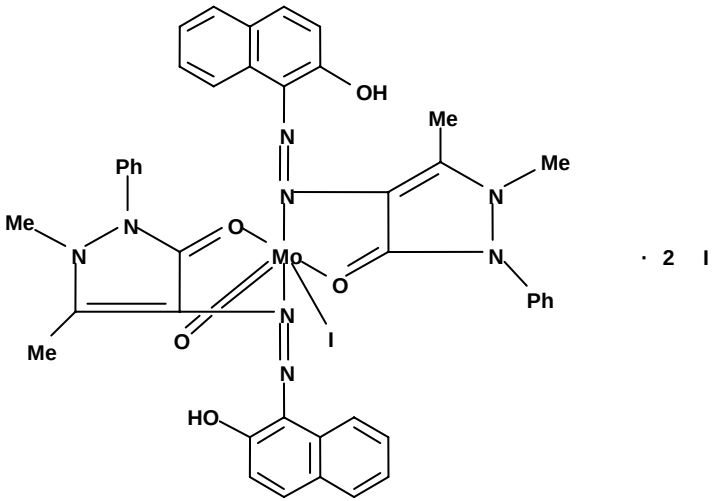
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CrL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)
 **[$Cr(HL)Cl_3$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	O, N, 3Cl	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

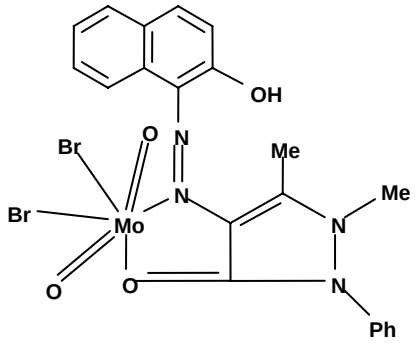
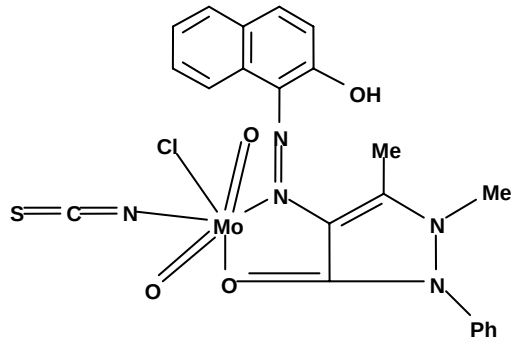
 **[Cr(HL)(OAc)$_3$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)
 **[Cr(HL)(NO$_3$)$_3$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

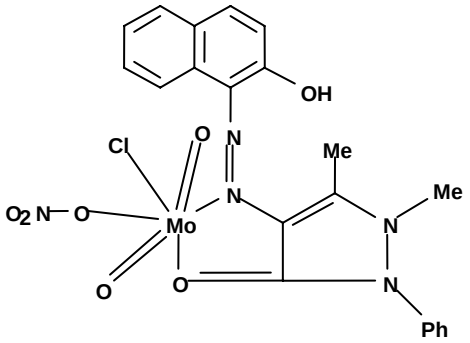
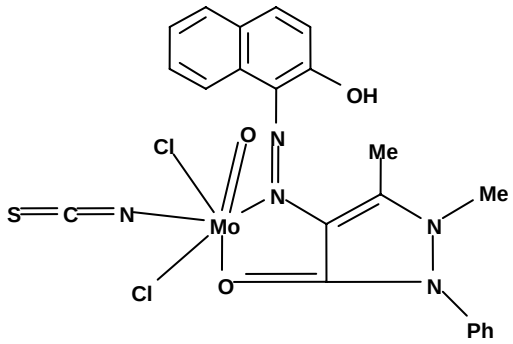
 **$[MoO_2(L)](ClO_4)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^1H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)
 **$[MoO_2(HL)(Cl)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^1H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)

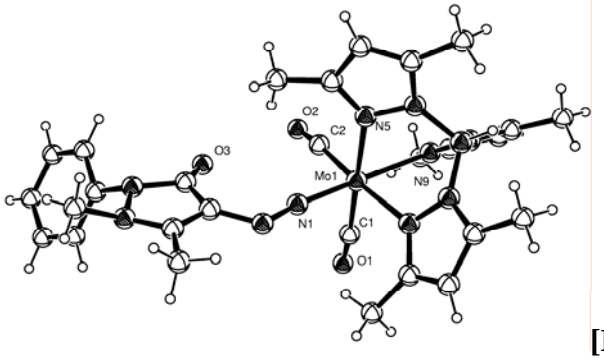
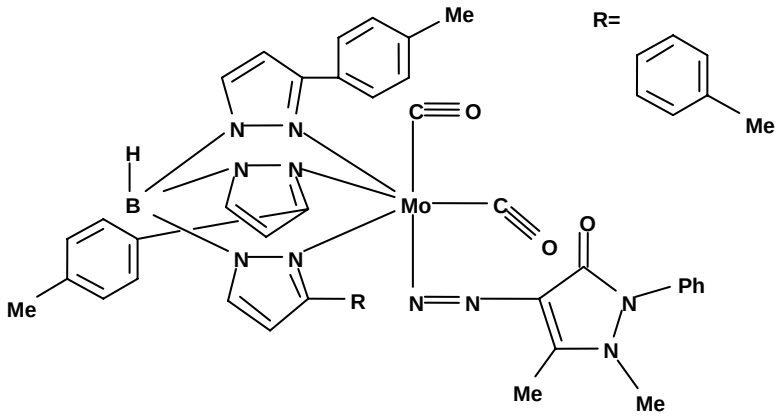
 **[MoO(HL)(Cl)$_3$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	2O, N, 3Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^{1}H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)
 **[MoO(HL)Br(Cl)$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	2O, N, 2Cl, Br	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^{1}H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)

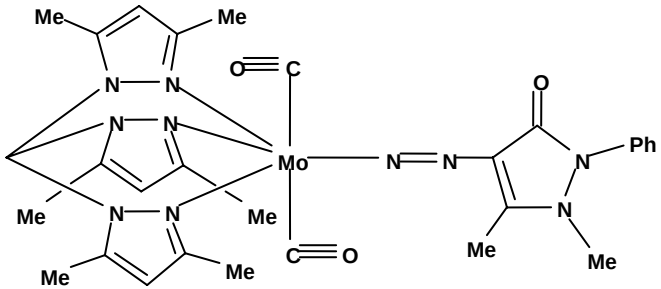
 **[MoO(HL)(Br)$_3$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	2O, N, 3Br	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^{1}H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)
 **[MoO(HL)$_2$Cl]·2ClO$_4$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^{1}H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)

 **$[MoO(HL)NO_3(Cl)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^1H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)
 **$[MoO(HL)_2I]\cdot 2I$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, I	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^1H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)

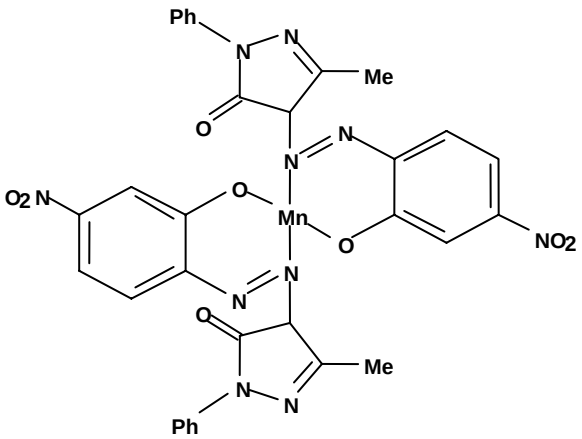
 **[MoO(HL)(Br)$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Br	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^{1}H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)
 **[MoO$_2$(HL)(NCS)Cl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, 2N, Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^{1}H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)

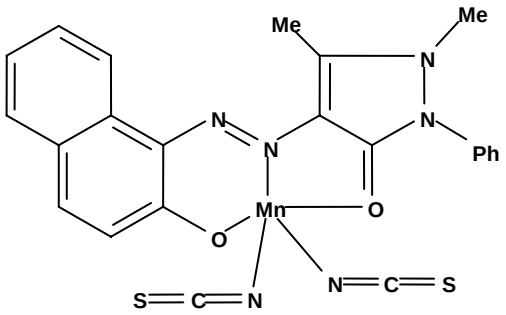
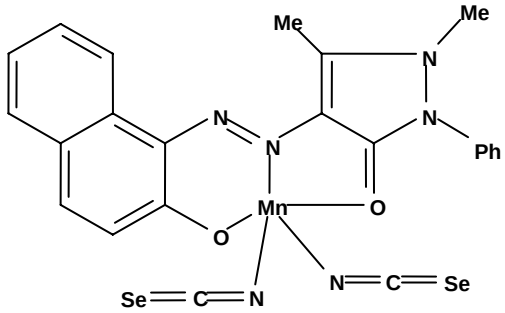
 **$[MoO_2(HL)NO_3Cl]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, N, Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^1H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)
 **$[MoO(HL)(NCS)(Cl)_2]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	2O, 2N, 2Cl	Λ_m, AE, χ_m, IR, ^1H	[408]C.P. Prabhakaran, M.L.H.K. Nair, *Indian Journal of Chemistry*, **35A**, 771 (1996)

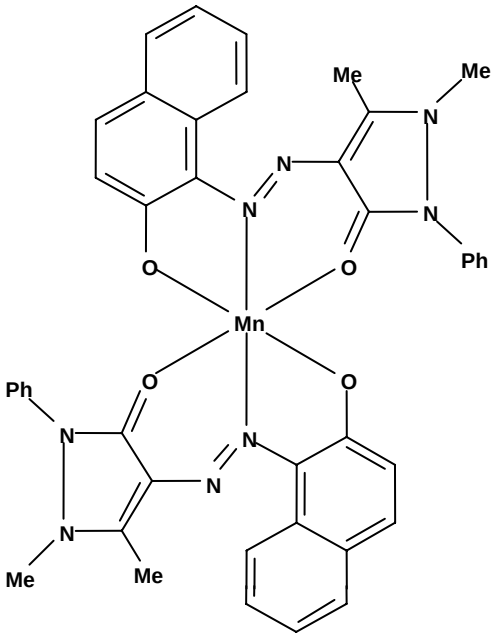
 **[Mo(CO)$_2$(L)A]** *L(BF$_4$) = tetrafluoroborate 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-diazonium-5-pyrazolone* *A = tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)hydroborate*	6	4N, 2C	DRX, AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[409]F.J. Lalor, T.J. Degmond, G.M. Cotter, C.A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez, B. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1709 (1995)
 **[Mo(CO)$_2$(L)A]** *L(BF$_4$) = tetrafluoroborate 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-diazonium-5-pyrazolone* *A = tris[3-(4-methylphenyl)pyrazolyl]hydroborate*	6	4N, 2C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[409]F.J. Lalor, T.J. Degmond, G.M. Cotter, C.A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez, B. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1709 (1995)

 **$[Mo(CO)_2(L)A]$** *$L(BF_4)$ = tetrafluoroborate 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-diazonium-5-pyrazolone* *A = tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane*	6	4N, 2C	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C	[409]F.J. Lalor, T.J. Degmond, G.M. Cotter, C.A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez, B. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1709 (1995)

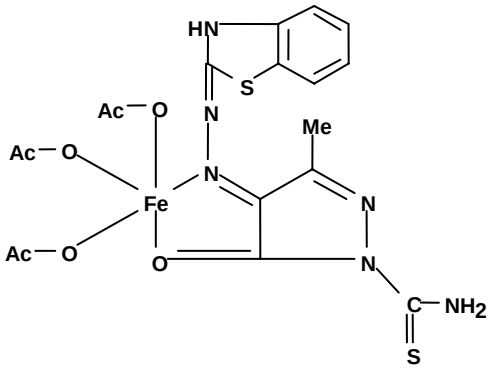
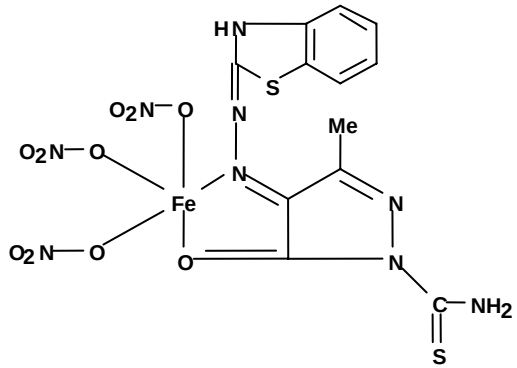
GROUP 7.- Mn

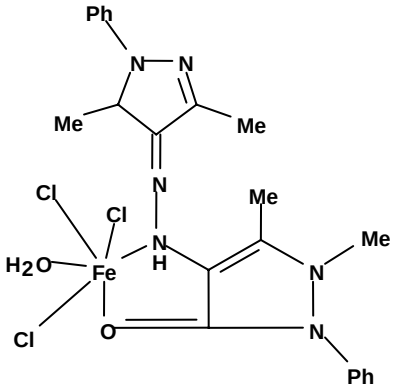
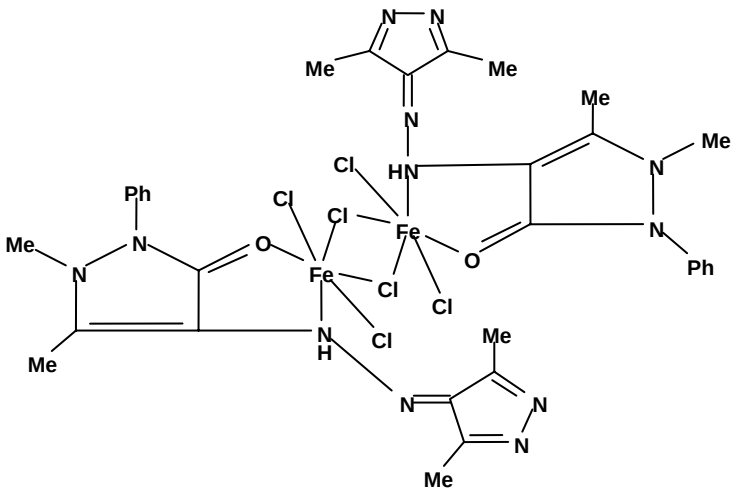
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[MnL_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-hydroxy-4-nitrophenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)

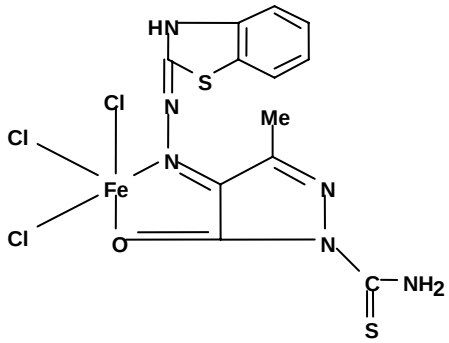
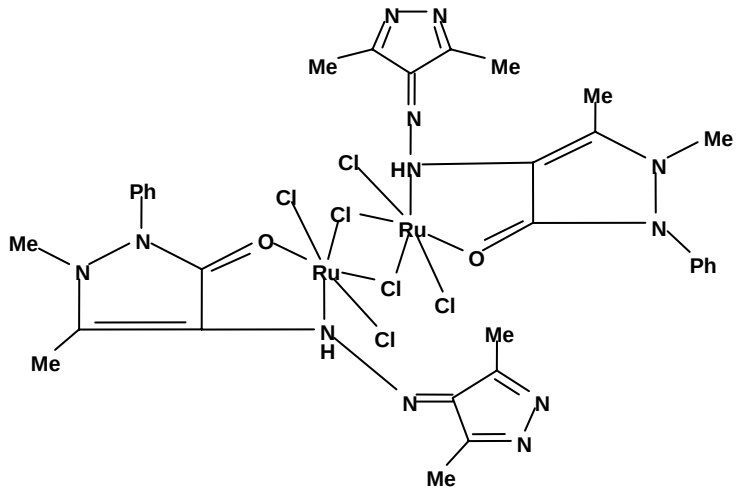
 **[Mn(L)(NCS)$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	5	2O, 3N	Λ_m, AE, χ_m, IR	[410]C.M. Raj, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **34A**, 652 (1995)
 **[Mn(L)(NCSe)$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	5	2O, 3N	Λ_m, AE, χ_m, IR	[410]C.M. Raj, C.P. Prabhakaran, *Indian Journal of Chemistry*, **34A**, 652 (1995)

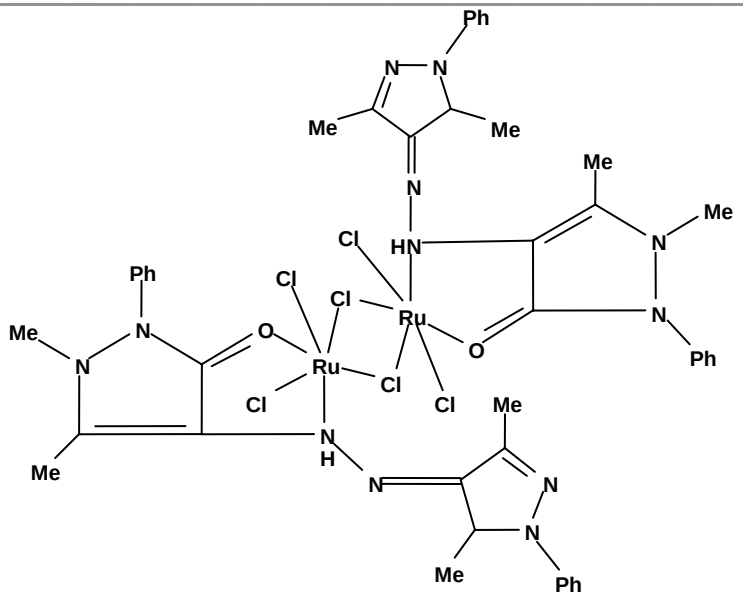
 **$[MnL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	Λ_m, AE, χ_m, ^1H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)

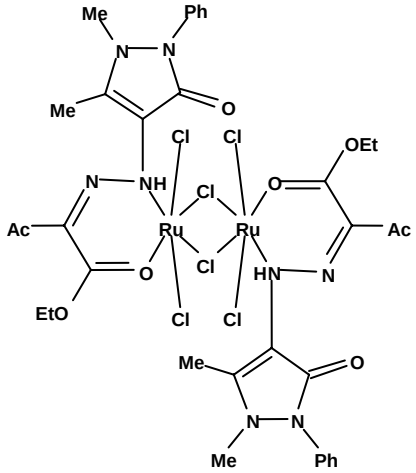
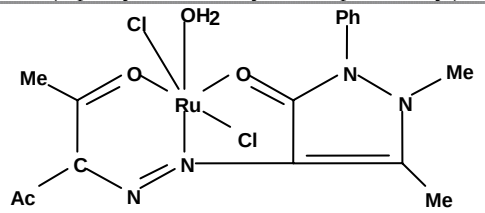
GROUP 8.- Fe, Ru

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Fe(HL)(OAc)$_3$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)
 **[Fe(HL)(NO$_3$)$_3$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

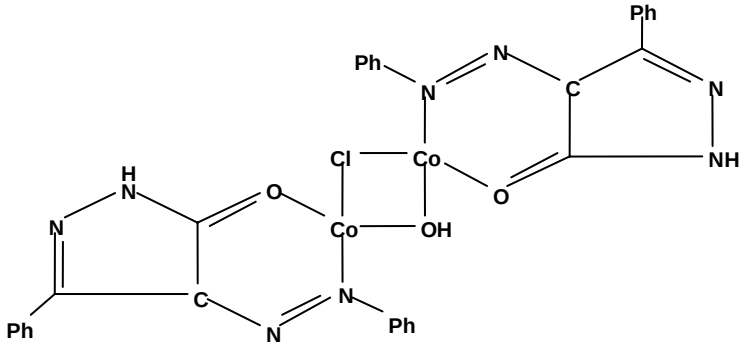
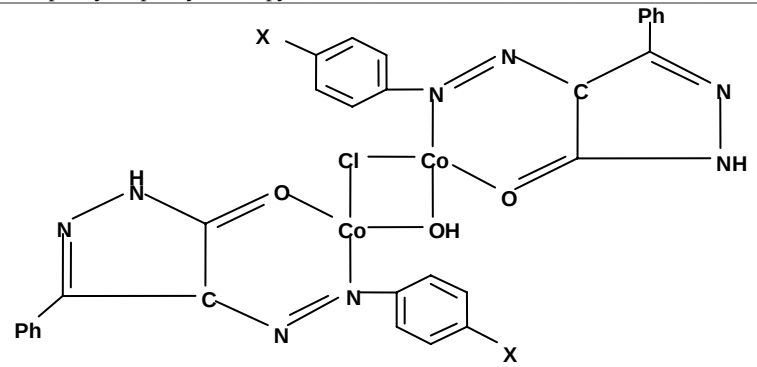
 **[Fe(HL)Cl$_3$(H$_2$O)]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-phenyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]-5-pyrazolone*	6	2O, N, 3Cl	AE, χ_m, VC	[412]M.A. Azzem, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasaw, A.K. El-Sawaf, Egyptian *Journal of Chemistry*, **39(3)**, 287 (1996)
 **[Fe(HL)Cl$_3$]$_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3,5-dimethyl-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]-5-pyrazolone*	6	O, N, 4Cl	AE, χ_m, VC	[412]M.A. Azzem, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasaw, A.K. El-Sawaf, Egyptian *Journal of Chemistry*, **39(3)**, 287 (1996)

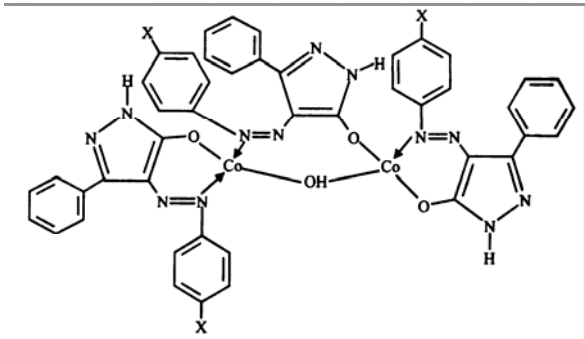
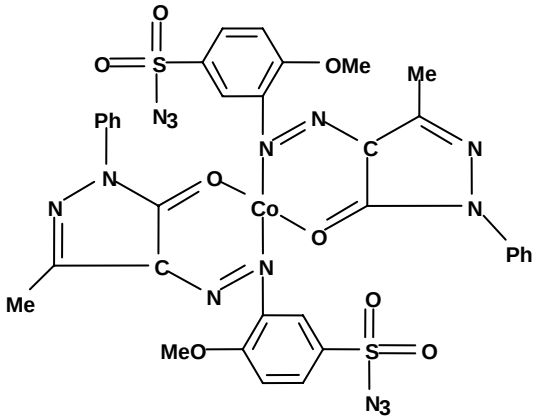
 **[Fe(HL)Cl$_3$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	6	2O, N, 3Cl	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)
[FeL(H$_2$O)$_2$] *HL = 1-(3-benzenesulfonic acid)-3-methyl-4-(5-chloro-2-hydroxybenzene-3-sulfonic acid)azo-5-pyrazolone*	¿?	¿?	IR, TDA, DRX	[413]B.E. Zaitsev, P.P. Pron´kin, V.A. Zaitseva, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **36(12)**, 3124 (1991)
 **[Ru(HL)Cl$_3$]$_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3,5-dimethyl-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]-5-pyrazolone*	6	O, N,4Cl	IR, χ_m, AE, Λ_m	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)

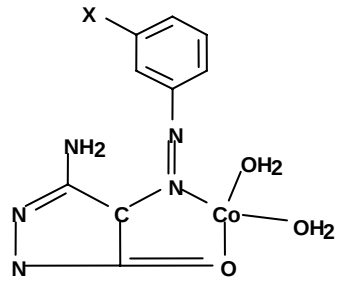
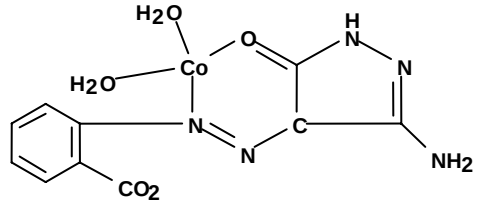
 **$[Ru(HL)Cl_3]_2$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-phenyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]-5-pyrazolone*	6	O, N,4Cl	IR, χ_m, AE, Λ_m	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)

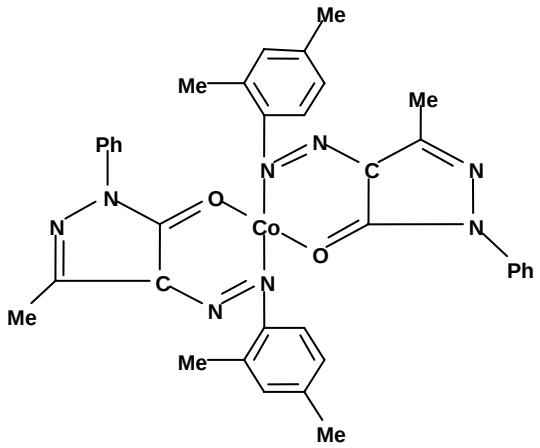
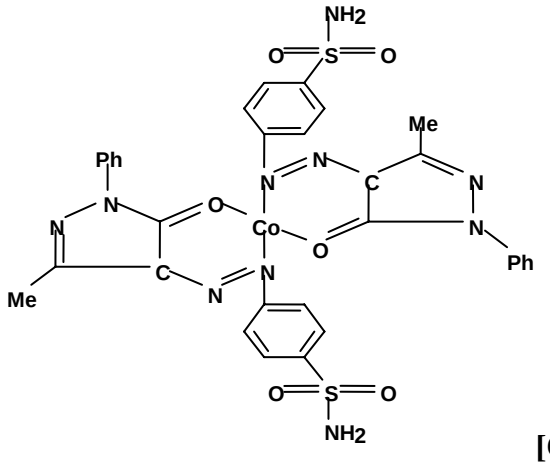
 **$[Ru(HL)Cl_3]_2$** *HL = 2-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-pirazol-4-yl)hidrazono]-3-oxo-butanoic acid*	6	O, N, 4Cl	AE, Λ_m, IR, TGA, VC	[365]F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnosawy, M.A. Azzem, A.K. El-Sawaf, *Polyhedron*, **13(11)**, 1781 (1994)
 **$[Ru(L)Cl_2(H_2O)]$** *HL = 3-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-pirazol-4-yl)azo]-2,4-pentanedione*	6	3O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, TGA, VC	[365]F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnosawy, M.A. Azzem, A.K. El-Sawaf, *Polyhedron*, **13(11)**, 1781 (1994)

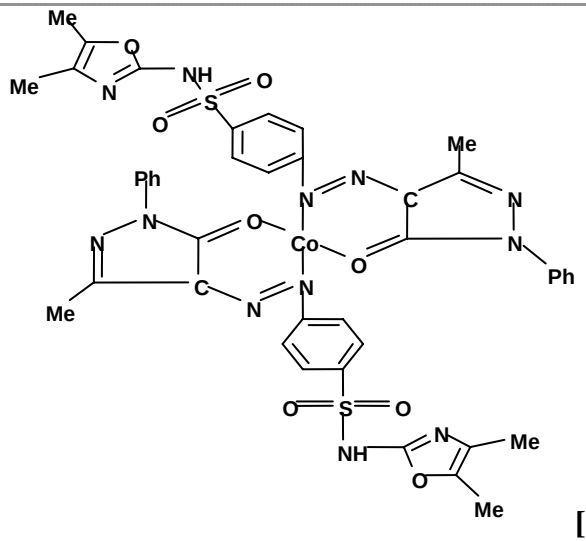
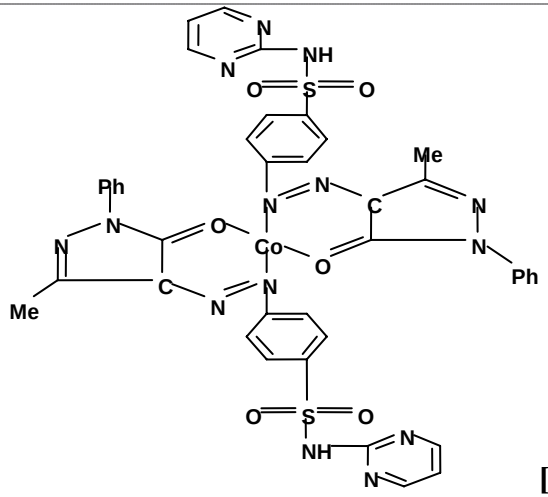
GROUP 9.- Co, Rh, Ir

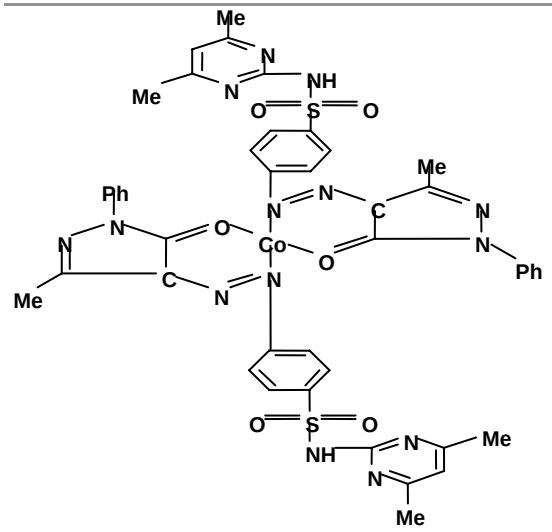
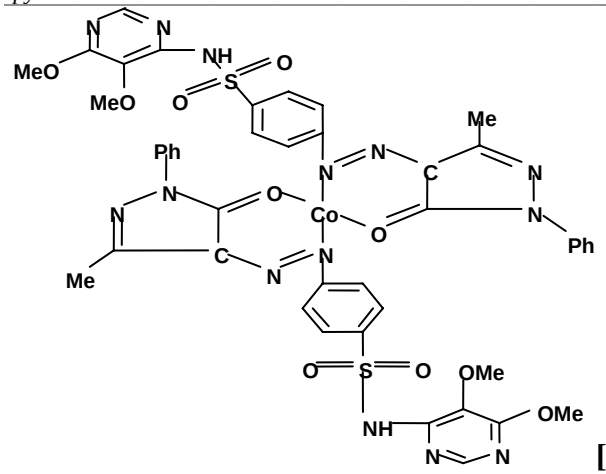
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co_2(L)_2Cl(OH)]$** *HL = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, IR, Λ_m, TDA, μ	[415]H.B. Hassib, S.A. Abdel-Latif, *Spectrochimica Acta, Part. A*, **59**, 2425 (2003)
 **$[Co_2(L^n)_2Cl(OH)]$** *X = Cl, HL^1 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = Me, HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = MeO, HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, IR, Λ_m, TDA, μ	[415]H.B. Hassib, S.A. Abdel-Latif, *Spectrochimica Acta, Part. A*, **59**, 2425 (2003)

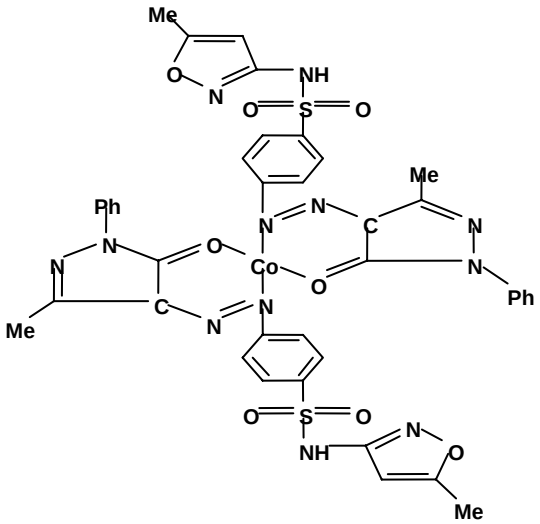
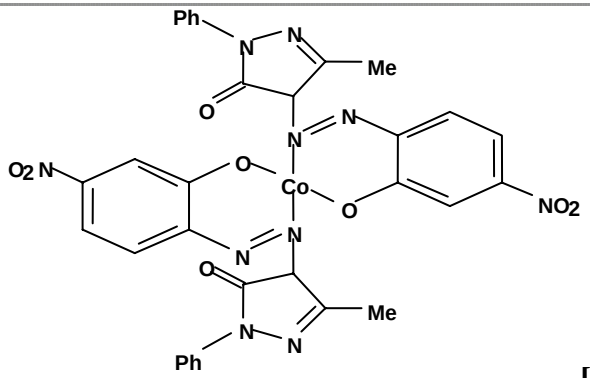
 **$[Co_2(L^n)_3(OH)]$** *HL^1 = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^4 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, Λ_m, TDA, μ	[415]H.B. Hassib, S.A. Abdel-Latif, *Spectrochimica Acta, Part. A*, **59**, 2425 (2003)
 **$[Co(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-phenyl-4-[(3-sulfonylazido-6-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	TGA, AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[416]S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay, R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal.*, **63**, 173 (2001) [417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)

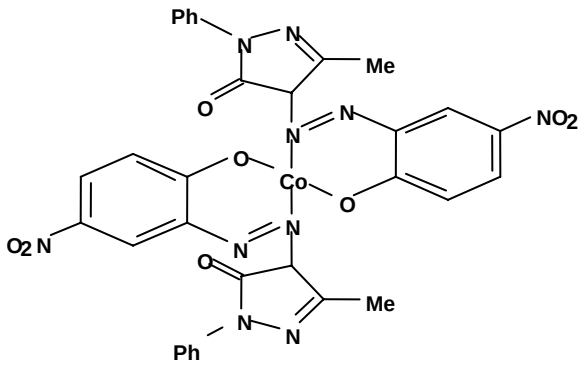
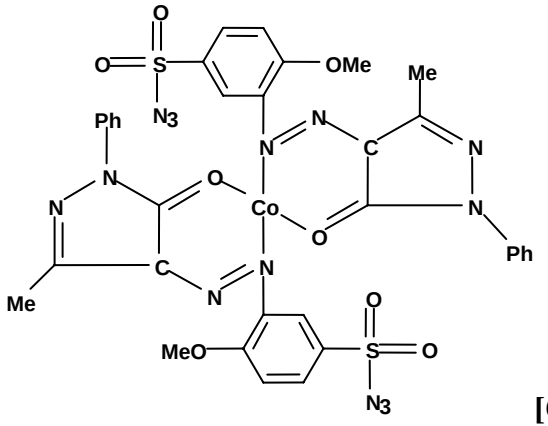
 **[CoL(H$_2$O)$_2$]** *R = Cl, H$_2$L^1 = 3-amino-4-[(3-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = NO$_2$, H$_2$L^2 = 3-amino-4-[(3-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = Me, H$_2$L^3 = 3-amino-4-[(3-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = OH, H$_2$L^4 = 3-amino-4-[(3-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **[CoL(H$_2$O)$_2$]** *H2L = 2-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

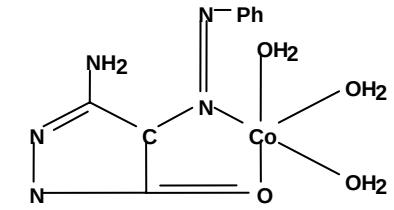
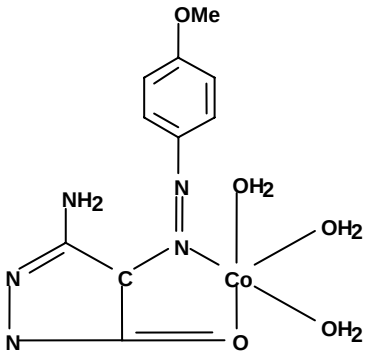
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	DRX, TGA	[419]V.A. Zaitseva, B.E. Zaitsev, A.K. Molodkin, A.A. Zhikharev, A.I. Ezhov, *Zhurmal Neorganicheskoi Khimii*, **26(4)**, 1144 (1981)
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonylamida)phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

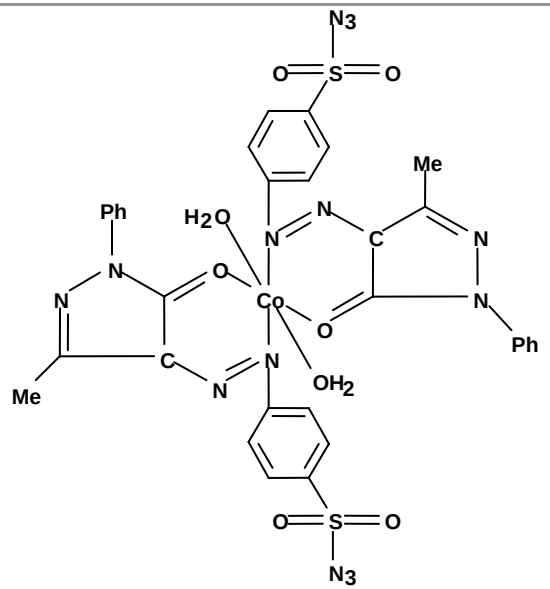
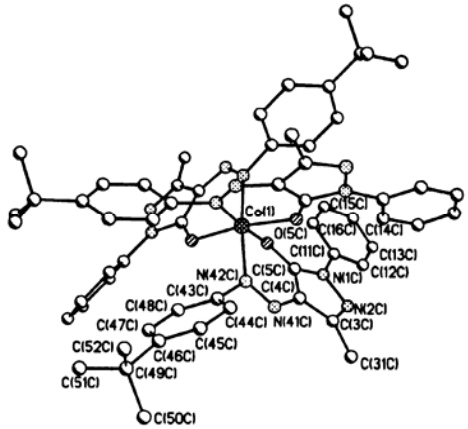
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(4,5-dimethyl-2-oxazolyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(2-pyrimidinyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

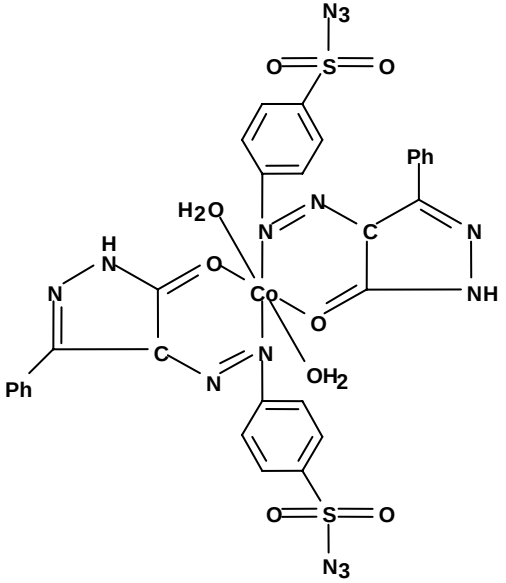
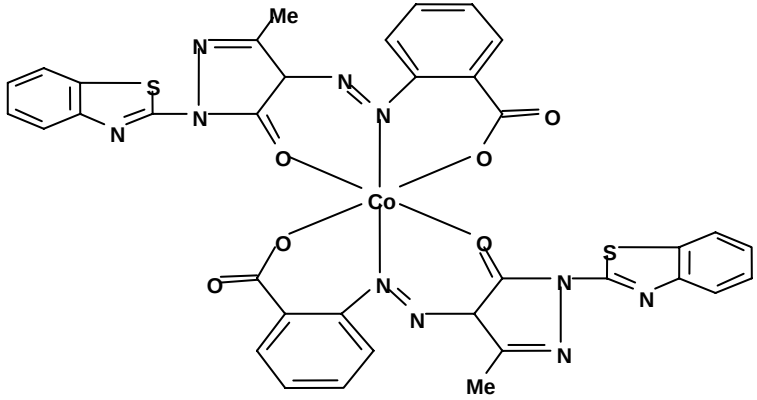
 **[CoL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)
 **[CoL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(5,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

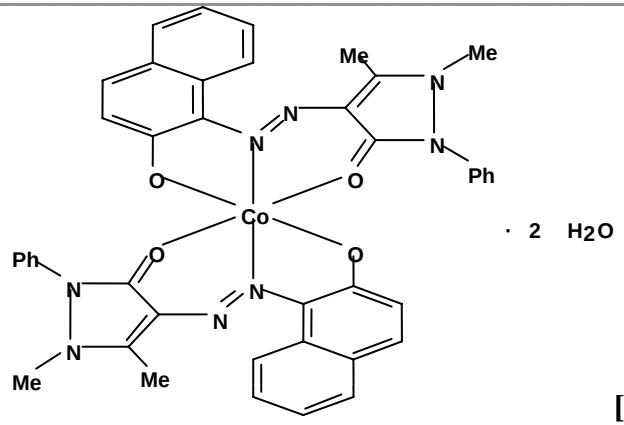
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(5-methyl-3-isooxazolyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^1H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)

 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)
 **[CoL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(3-azidosulfo-6-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)

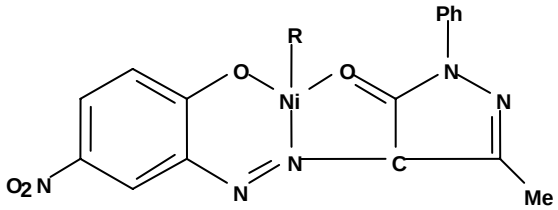
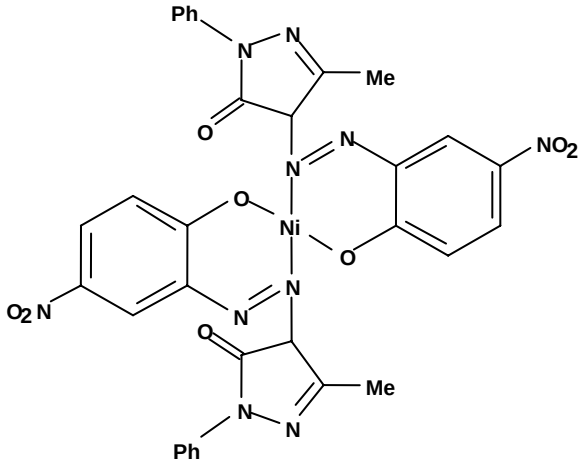
 **$[CoL(H_2O)_3]$** *H_2L = 3-amino-4-phenylazo-5-pyrazolone*	5	4O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **$[CoL(H_2O)_3]$** *H_2L = 3-amino-4-[4-(methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	5	4O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

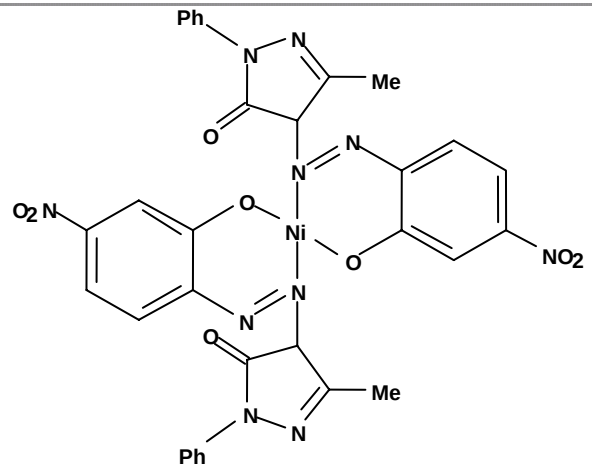
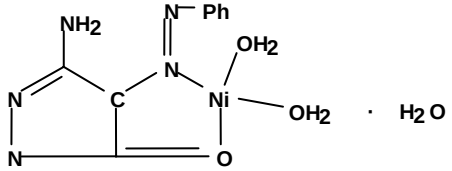
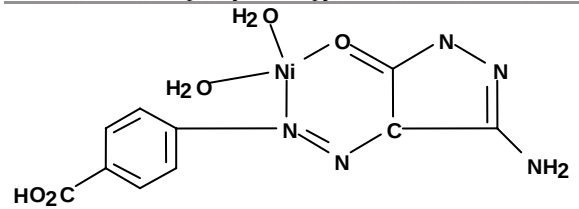
 **$[Co(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-sulfonylazido-phenylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[416]S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay, R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal*., **63**, 173 (2001) [417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem*., **23**, 461 (1998)
 **$[Co(L)_3]\cdot 3MeOH$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-tertbutylphenylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	DRX, IR, FAB-MS, ^1H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1239 (2001)

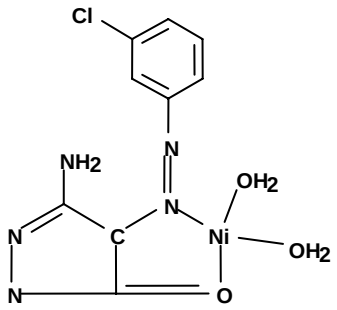
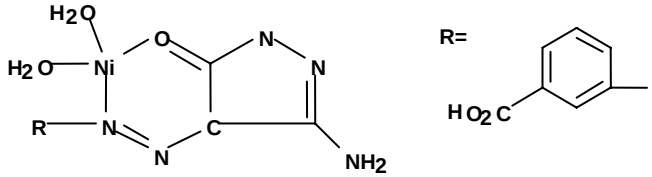
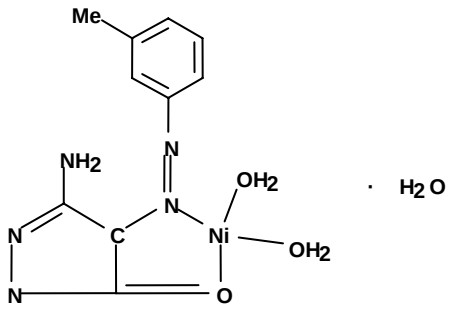
 **$[CoL_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-(4-azidosulfophenylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)
 **$[CoL_2]$** *HL = 1-(2-benzothiazolyl)-3-methyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV	[422]D. Negoiu, E. Emandi, M. Negoiu, L. Lazar, *Analele Universitatii Bucuresti, Chimie*, **2**, 19 (1993)

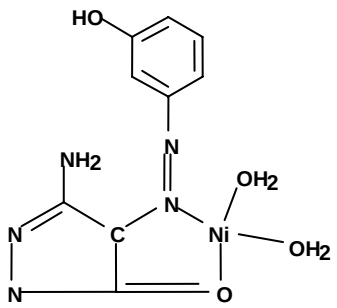
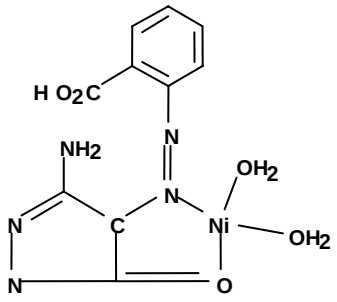
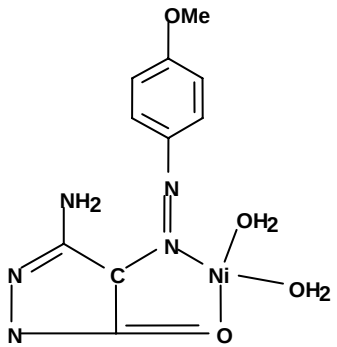
 **$[CoL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)
$[Co(L)_2X]$ (X= Cl, Br, 0,5 SO_4) **$[Co(HL)_2(ClO_4)_2]$** *HL= 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	¿?	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43(12)**, 3390 (1981)
$[Co(L^n)_2]$ *HL^1 = 1,3-diphenyl-4-(2-hydroxyphenylazo)-5-pyrazolone* *HL^2 = 1,3-diphenyl-4-(2-carboxyphenylazo)-5-pyrazolone*	¿?	¿?	Λ_m, AE, TGA, IR, ^{1}H, ESR	[424]M.M. Moustafa, R.M. Issa, *Egyptian Journal of Chemistry*, **42(3)**, 267 (1999)
$[Co_2(L^n)(HL^n)_2]\cdot 4H_2O$ *HL^1 = 2-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid* *HL^2 = 4-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	¿?	¿?	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
$[RhL(C_5Me_5)]$ *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	2O, N, 5C	AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, UV	[425]F. Hintermaier, F. Kuchlwein, C. Robe, W. Beck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 829 (1995)
$[IrL(C_5Me_5)]$ *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	2O, N, 5C	AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, UV	[425]F. Hintermaier, F. Kuchlwein, C. Robe, W. Beck. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 829 (1995)

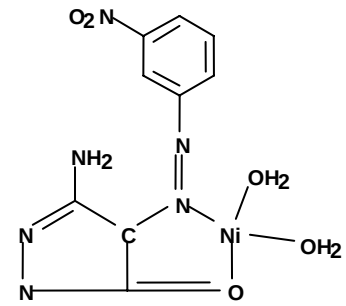
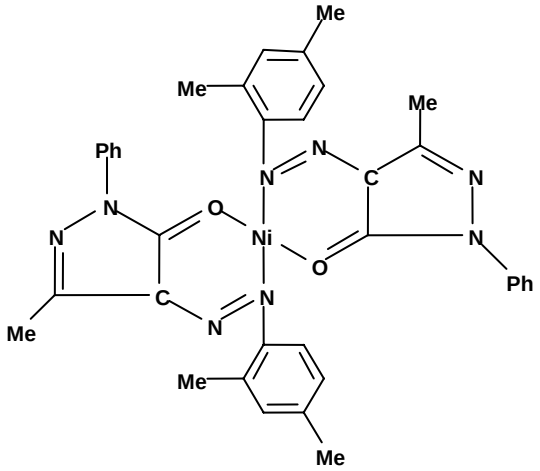
GROUP 10.- Ni, Pd, Pt

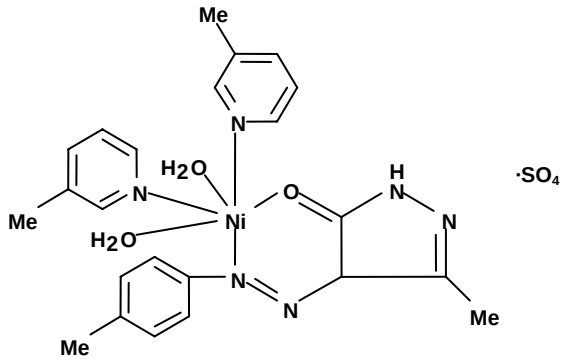
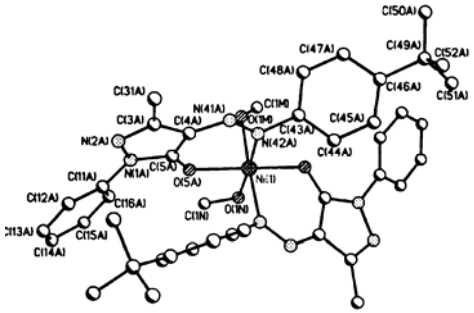
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[NiL(R)$_3$]** R = PPh_3, $P(^nBu)_3$ *H_2L = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, P	AE, ^1H, ^{13}C, ^{31}P, UV	[425]F. Hintermaier, F. Kuchlwein, C. Robe, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 829 (1995)
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)

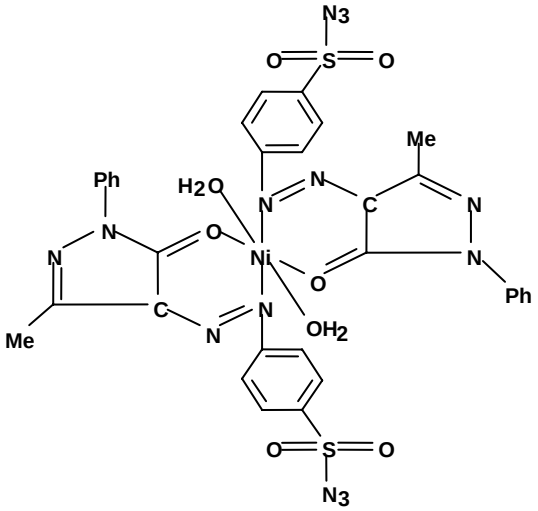
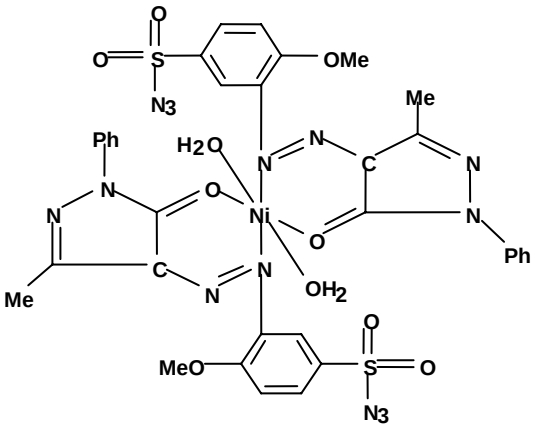
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-4-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)
 **[NiL(H$_2$O)$_2$]·H$_2$O** *H$_2$L = 3-amino-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **[NiL(H$_2$O)$_2$]** *H$_2$L = 4-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

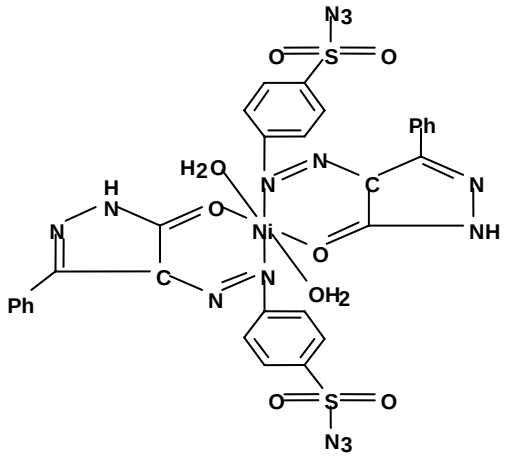
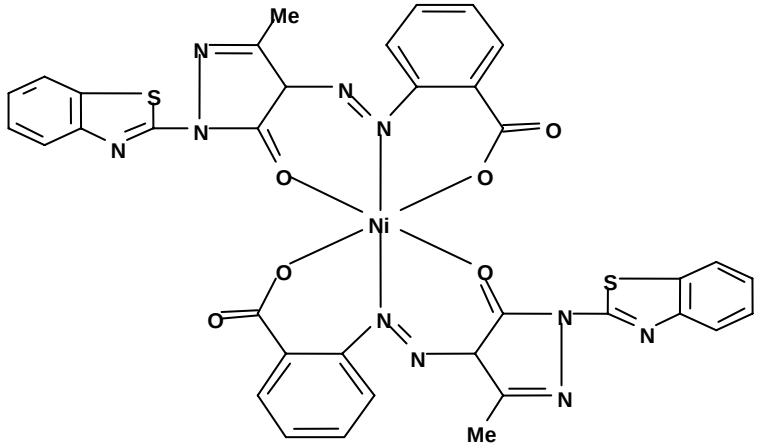
 **$[NiL(H_2O)_2]$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **$[NiL(H_2O)_2]$** *H_2L = 4-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **$[NiL(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

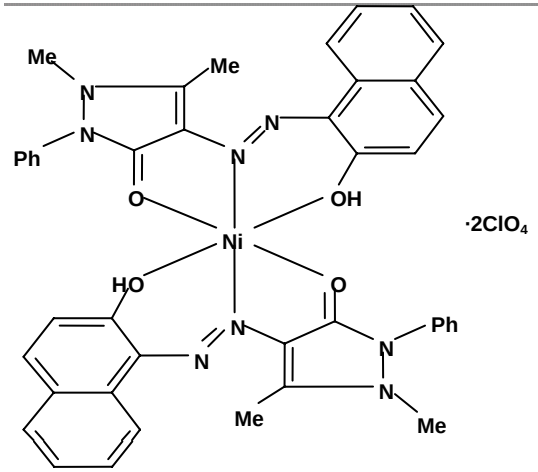
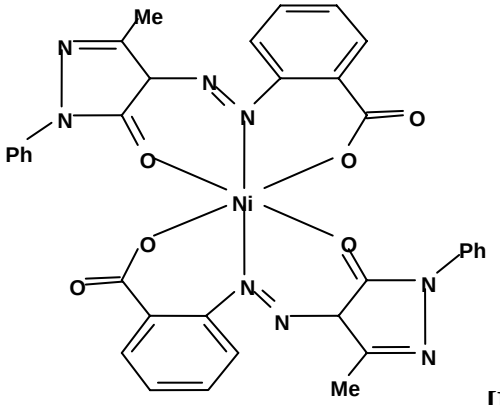
 **$[NiL(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **$[NiL(H_2O)_2]$** *H_2L = 2-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **$[NiL(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *H_2L = 3-amino-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

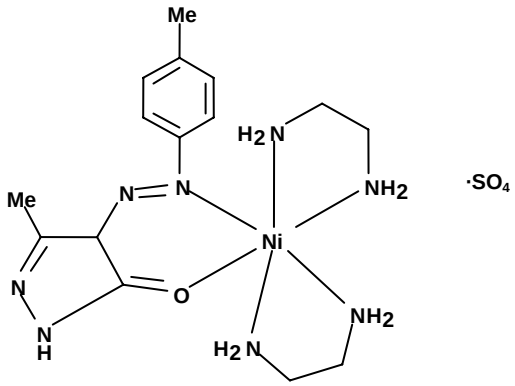
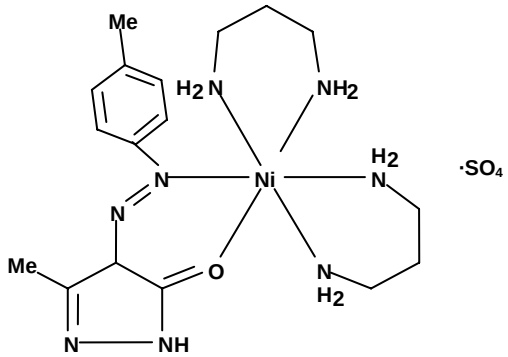
 **[NiL(H$_2$O)$_2$]** *H$_2$L = 3-amino-4-[(3-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dimethylphenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	DRX, TGA	[419]V.A. Zaitseva, B.E. Zaitsev, A.K. Molodkin, A.A. Zhikharev, A.I. Ezhov, *Zhurmal Neorganicheskoi Khimii*, **26(4)**, 1144 (1981)

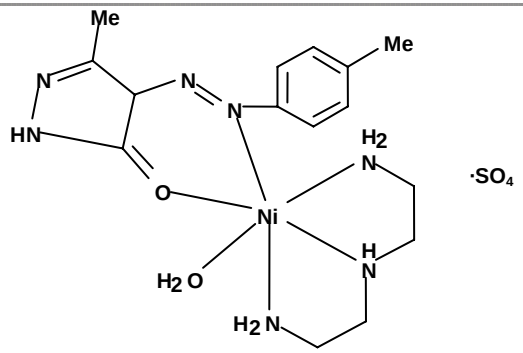
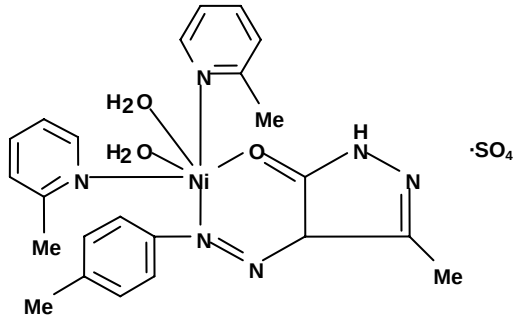
 **$[Ni(H_2O)_2(HL)(pic)_2](SO_4)$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *pic = β-picolina*	4	O, 3N	AE, IR, μ	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.,* **23A(5)**, 445 (1984)
 **$[Ni(L)_2(MeOH)_2]\cdot 2MeOH$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-tert-butylphenylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	DRX, IR, FAB-MS, ^1H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1239 (2001)

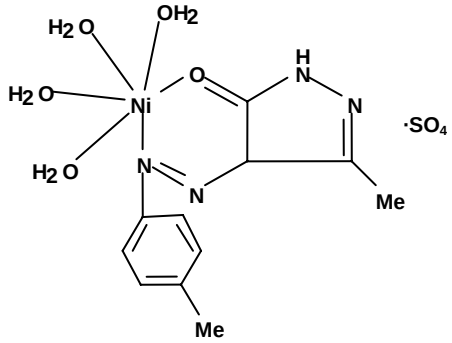
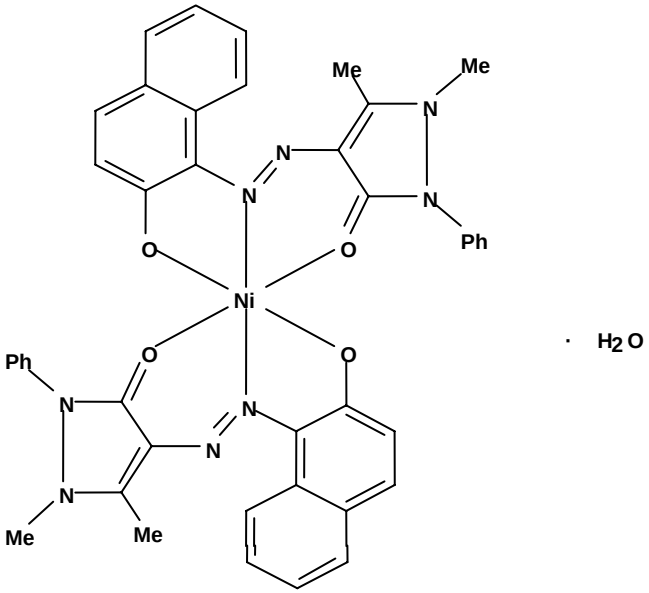
 **$[Ni(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl- 4-(4-sulfonylazidophenylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, TDA, AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[416]S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay, R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal*., **63**, 173 (2001) [417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem*., **23**, 461 (1998)
 **$[Ni(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl- 4-(3-sulfonylazido-6-methoxyphenylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[416]S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay, R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal*., **63**, 173 (2001) [417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem*., **23**, 461 (1998)

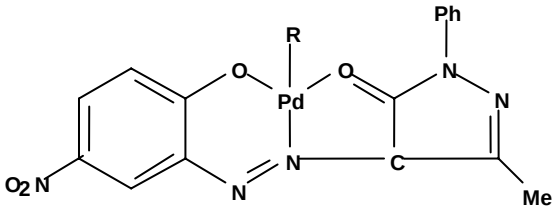
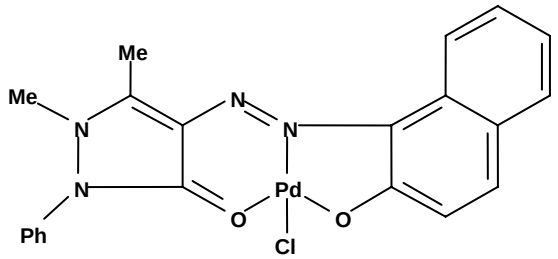
 **$[NiL_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-methyl- 4-(4-azidosulfophenylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem*., **23**, 461 (1998)
 **$[NiL_2]$** *HL = 1-(2-benzothiazolyl)-3-methyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV	[422]D. Negoiu, E. Emandi, M. Negoiu, L. Lazar, *Amalele Universitatti Bucuresti, Chimie*, **2**, 19 (1993)

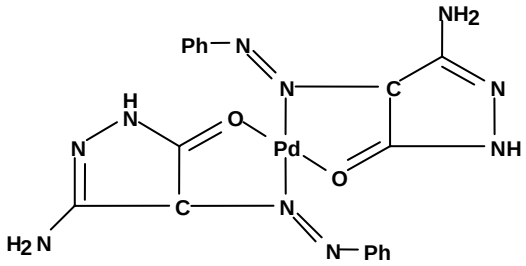
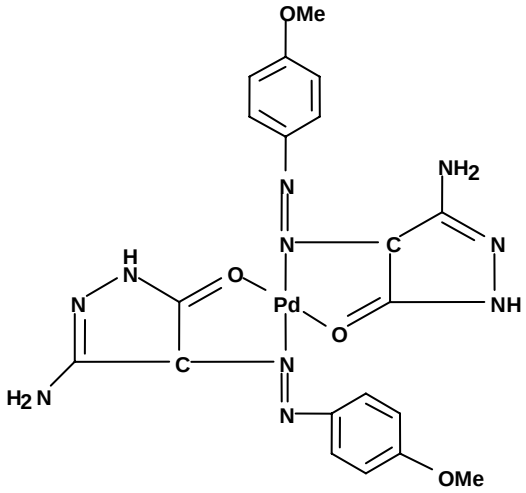
 **[Ni(HL)(ClO$_4$)$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43(12)**, 3390 (1981)
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(o-carboxyphenyl)azo)]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, μ, IR	[427]K.C. Mathur, A.K. Katiyar, R. Dhakrey, R.C. Saxena, G.C. Saxena, *Agra University Journal of Research, Science*, **28(3)**, 155 (1981)
[NiL$^n_2$]·2H$_2$O **[NiL$^n_2$]·2NH$_4$OH** *HL^1 = 3-methyl-4-[(o- methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-methyl-4-[(o- methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, IR, μ	[427]K.C. Mathur, A.K. Katiyar, R. Dhakrey, R.C. Saxena, G.C. Saxena, *Agra University Journal of Research, Science*, **28(3)**, 155 (1981)

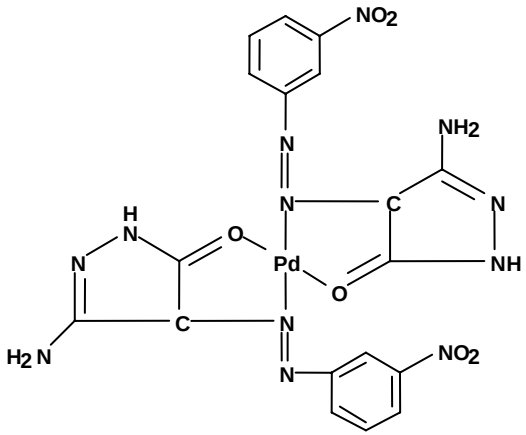
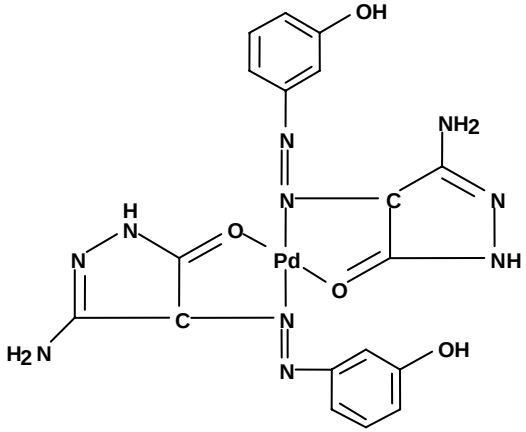
 *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *deam = ethylendiamine*	**$[Ni(HL)(deam)_2]SO_4$**	6	O, 5N	AE, IR, μ	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.,* **23A(5)**, 445 (1984)
 *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *Dpam = propylenediamine*	**$[Ni(HL)(dpam)_2]SO_4$**	6	O, 5N	AE, IR, μ	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.,* **23A(5)**, 445 (1984)

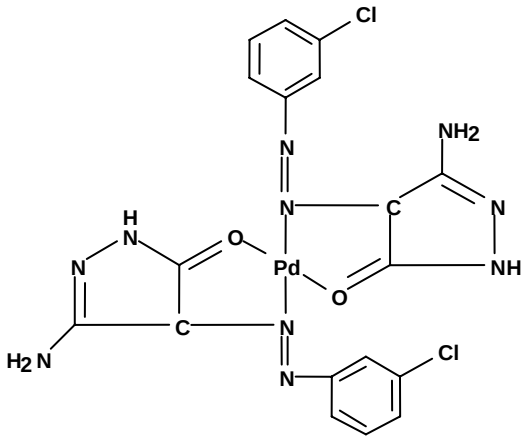
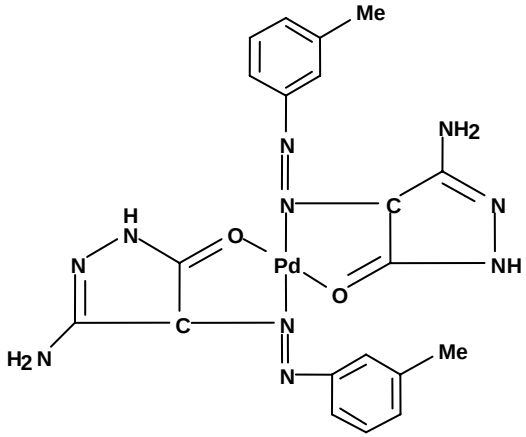
 **$[Ni(HL)(H_2O)(etam)]SO_4$** *HL =3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *Etam = 1,2-ethanodiamine*	6	2O, 4N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)
 **$[Ni(H_2O)_2(HL)(pic)_2](SO_4)$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *pic = α-picoline*	6	3O, 3N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)

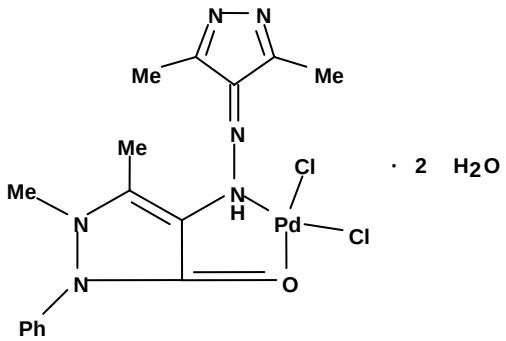
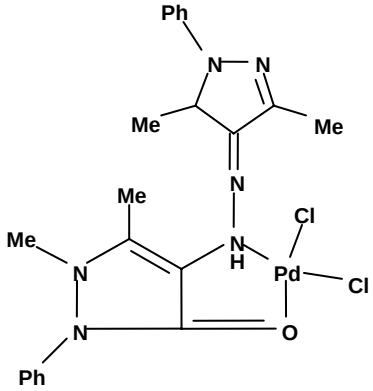
 **$[Ni(H_2O)_4(HL)](SO_4)$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)
 **$[NiL_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)

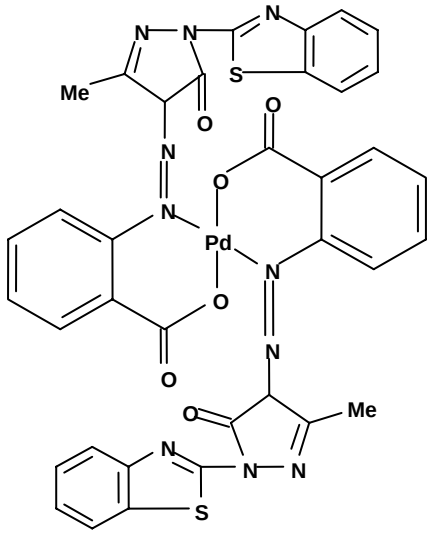
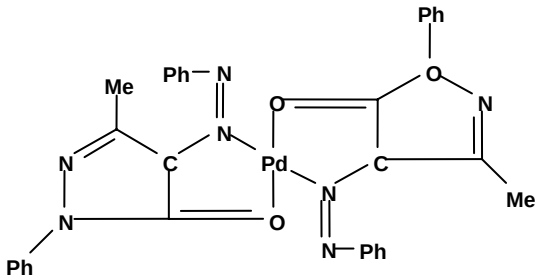
$[Ni_2(L)_3X]$ (X= I, NO_3, OAc) *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	¿?	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43(12)**, 3390 (1981)
$[Ni(L^n)_2]$ *HL^1 = 1,3-diphenyl-4-(2-hydroxyphenylazo)-5-pyrazolone* *HL^2 = 1,3-diphenyl-4-(2-carboxyphenylazo)-5-pyrazolone*	¿?	¿?	Λ_m, AE, TGA, IR, ^{1}H, ESR	[424]M.M. Moustafa, R.M. Issa, *Egyptian Journal of Chemistry*, **42(3)**, 267 (1999)
 **$[PdL(R)_3]$** R = PPh_3, $P(^nBu)_3$ *H_2L = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, P	AE, ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, UV	[425]F. Hintermaier, F. Kuchlwein, C. Robe, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 829 (1995)
 **$[PdLCl]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)

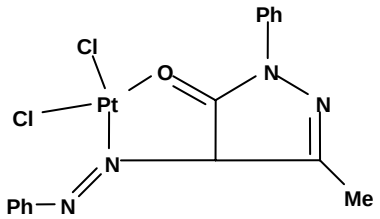
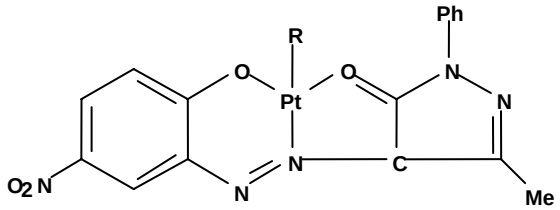
 **[PdL$_2$]** *HL = 3-amino-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **[PdL$_2$]** *HL = 3-amino-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

 **[PdL_2]** *HL = 3-amino-4-[(3-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **[PdL_2]** *HL = 3-amino-4-[(3-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

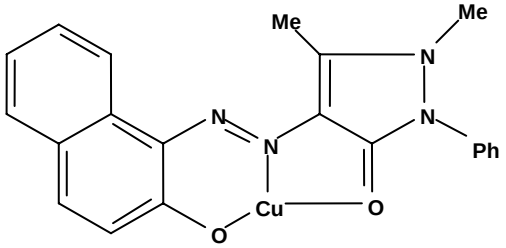
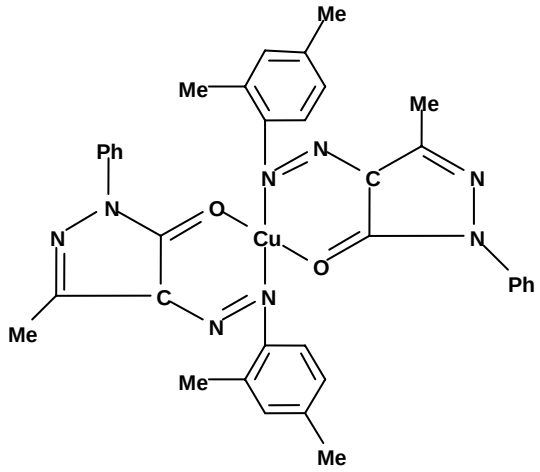
 **[PdL]·2H$_2$O** *HL = 3-amino-4-[(3-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)
 **[PdL$_2$]** *HL = 3-amino-4-[(3-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, μ	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13(4)**, 253 (1988)

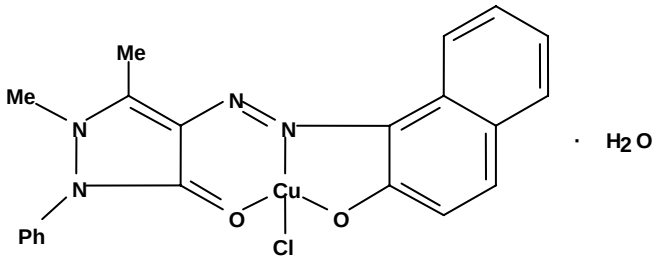
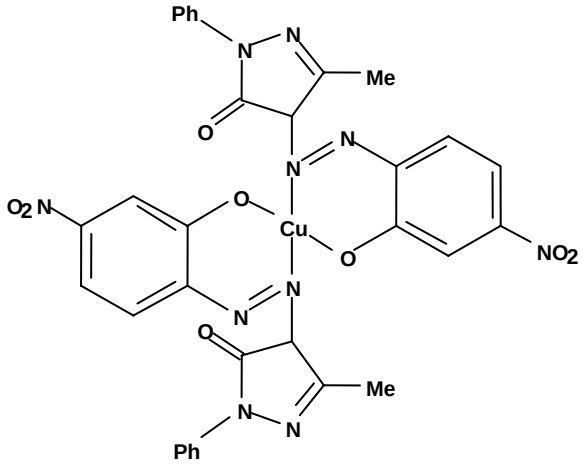
 **$[Pd(HL)Cl_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,-3-dimethyl-4-[(3,5-dimethyl-4-H-pyrazol-4-ylidene)azo]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	IR, χ_m, AE	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)
 **$[Pd(HL)Cl_2]$** *HL = 1-phenyl-2,-3-dimethyl-4-[(1-phenyl-3,5-dimethyl-4-H-pyrazol-4-ylidene)azo]-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	IR, χ_m, AE	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)

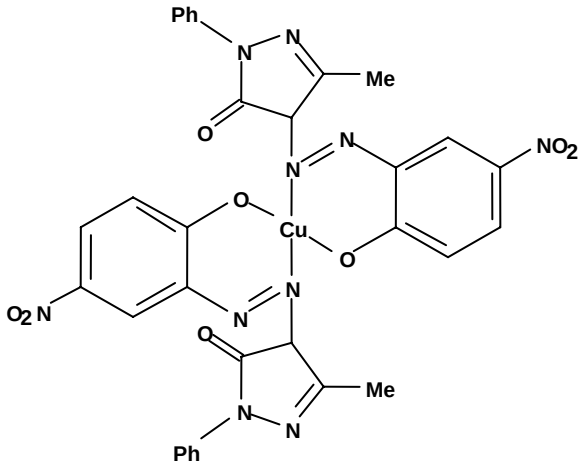
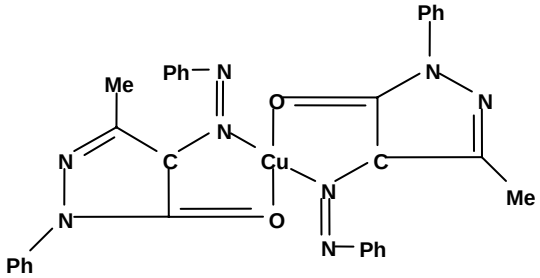
 **[PdL_2]** *HL = 1-(2-benzothiazolyl)-3-methyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV	[422]D. Negoiu, E. Emandi, M. Negoiu, L. Lazar, *Analele Universitatii Bucuresti, Chimie*, **2**, 19 (1993)
 **[PdL_2]·$3H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR	[429]L.A. Safronova, A.D. Shebaldova, O.V. Bryukhanova, L.V. Cherkesova, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **13(12)**, 1662 (1987)

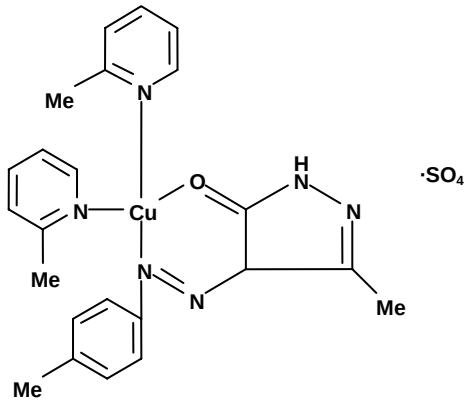
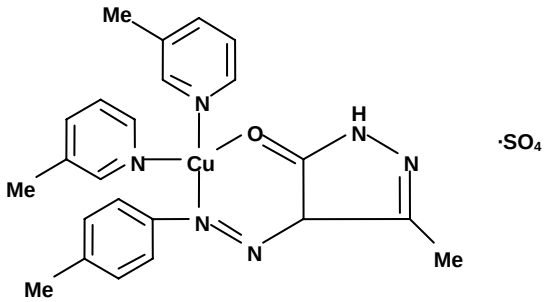
 **[Pt(HL)Cl$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	O, N, 2Cl	IR	[429]L.A. Safronova, A.D. Shebaldova, O.V. Bryukhanova, L.V. Cherkesova, *Koordinatsionnaya Khimiya*, **13(12)**, 1662 (1987)
 **[PtL(R)$_3$]** R = PPh_3, $P(^nBu)_3$ *H_2L = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, P	AE, ^1H, ^{13}C, ^{31}P, UV	[425]F. Hintermaier, F. Kuchlwein, C. Robe, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 829 (1995)

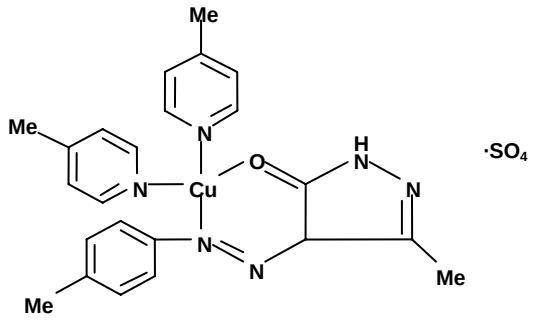
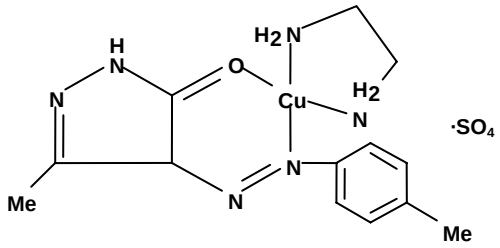
GROUP 11.- Cu, Ag

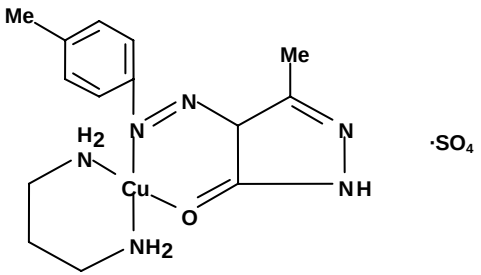
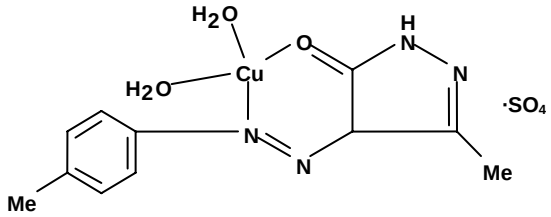
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cu(L)](ClO$_4$)** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxynaphthyl)azo]-5-pyrazolone*	3?	2O, N?	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43(12)**, 3390 (1981)
 **[CuL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2,4-dimethylphenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	DRX, TGA	[419]V.A. Zaitseva, B.E. Zaitsev, A.K. Molodkin, A.A. Zhikharev, A.I. Ezhov, *Zhurmal Neorganicheskoi Khimii*, **26(4)**, 1144 (1981)

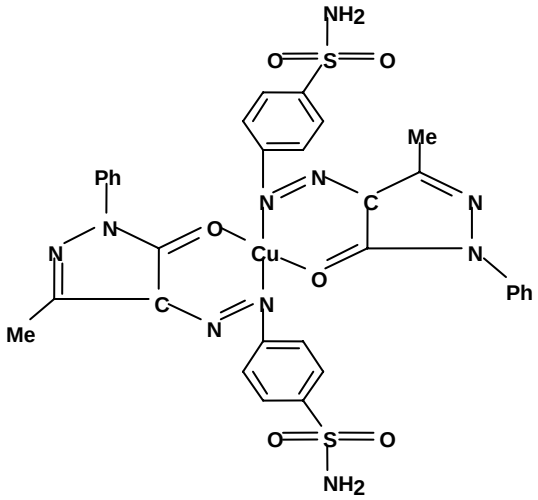
 **[CuLCl]·H_2O** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxynaphthyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	AE, Λ_m, χ_m, ^1H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-hydroxy-4-nitrophenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)

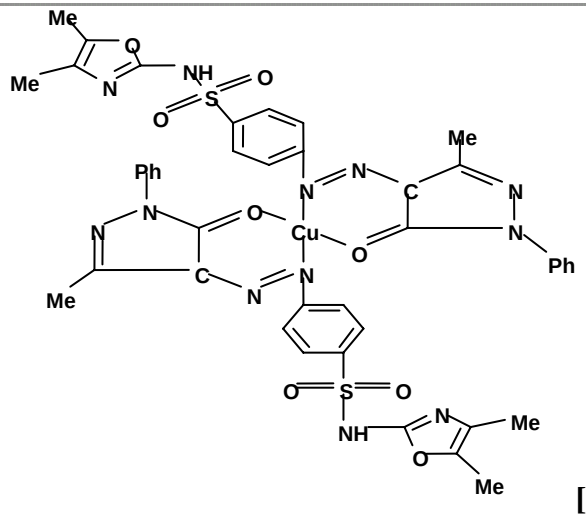
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, UV	[407]M.A. Ryabov, E.V. Nikiforov, B.E. Zaitsev, I.A. Naumova, *Zhurmal Neorganicheskoi khimii*, **35(7)**, 1878 (1990)
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	ESR	[430]G. Hinsche, E. Uhlemann, K. Koehler, R. Kirmse, *Zeitschrift fuer Chemie*, **26(6)**, 216 (1986)

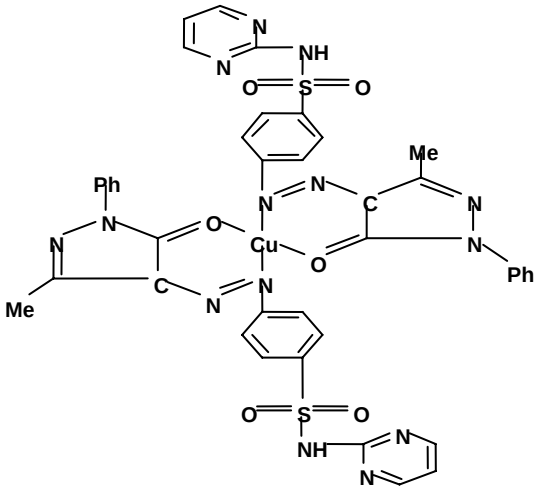
 **$[Cu(HL)(apic)_2]SO_4$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *apic = α-picoline*	4	O, 3N	IR, μ, AE	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.*, **23A(5)**, 445 (1984)
 **$[Cu(HL)(bpic)_2]SO_4$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *bpic = β-picoline*	4	O, 3N	IR, μ, AE	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.*, **23A(5)**, 445 (1984)

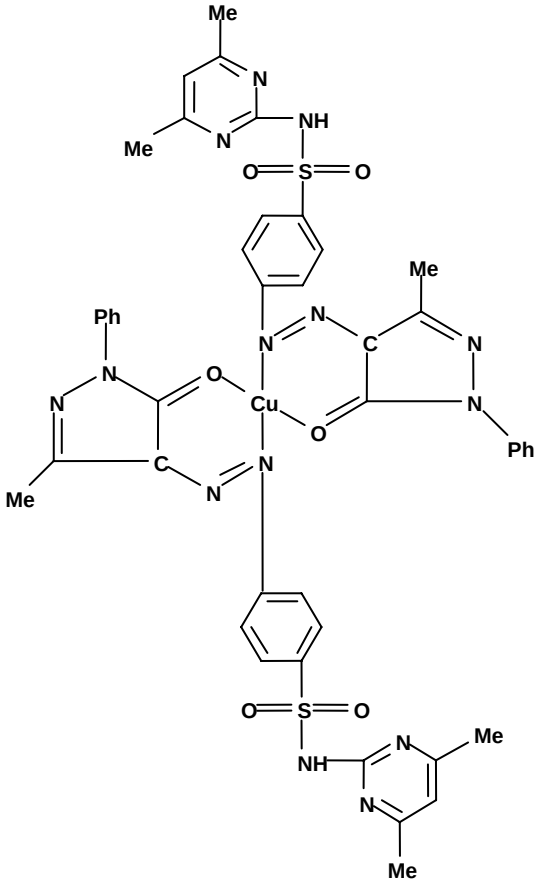
 **[Cu(HL)(cpic)$_2$]SO$_4$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *cpic = γ-picolina*	4	O, 3N	IR, μ, AE	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.*, **23A(5)**, 445 (1984)
 **[Cu(HL)(deam)]SO$_4$** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *deam = ethylenediamine*	4	O, 3N	IR, μ, AE	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.*, **23A(5)**, 445 (1984)

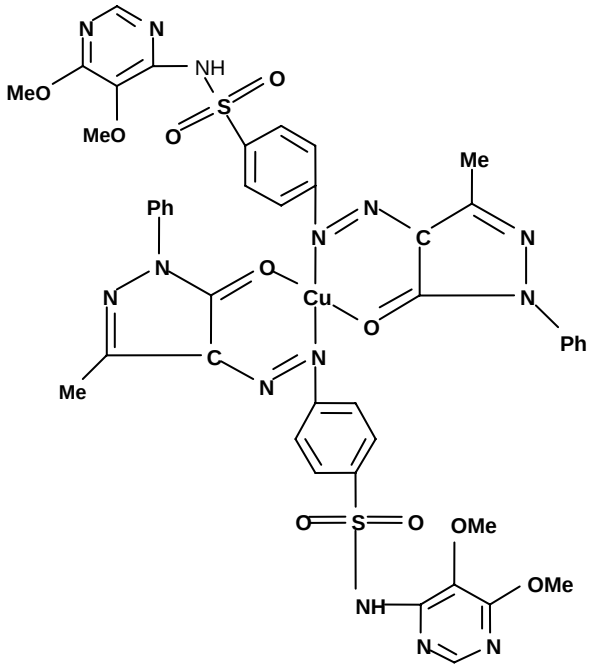
 **[Cu(HL)(dpam)]SO_4** *HL =3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone* *dpam = propylenediamine*	4	O, 3N	IR, μ, AE	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.*, **23A(5)**, 445 (1984)
 **[Cu(HL)(H_2O)$_2$]SO_4** *HL = 3-methyl-4-(p-methylphenylazo)-5-pyrazolone*	4	3O, N	IR, μ, AE	[426]P.R. Shukla, S. Chandra, C. Srivastava, G. Narain, *Indian J. Chem.*, **23A(5)**, 445 (1984)

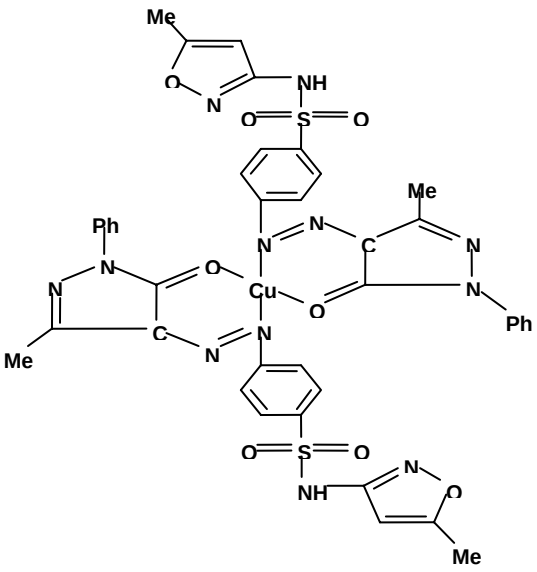
 **[CuL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonylamida)phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

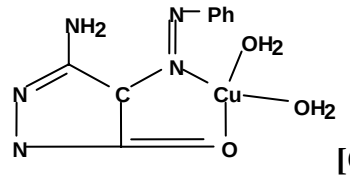
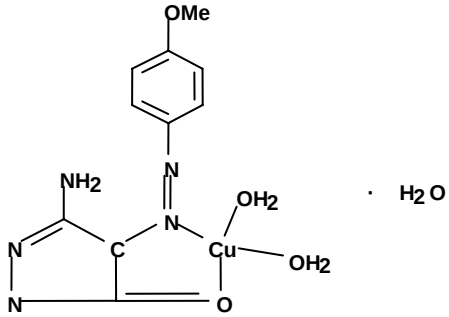
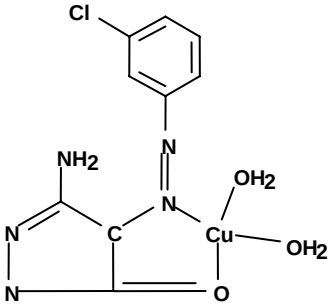
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(4,5-dimethyl-2-oxazolyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

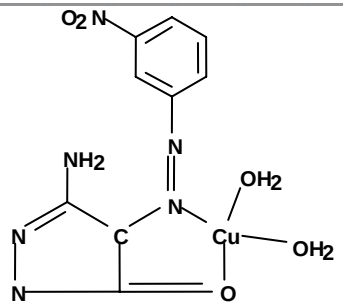
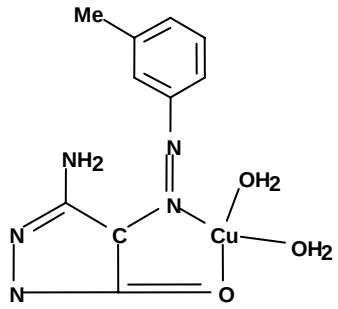
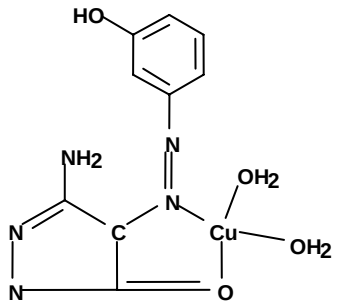
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(2-pyrimidinyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

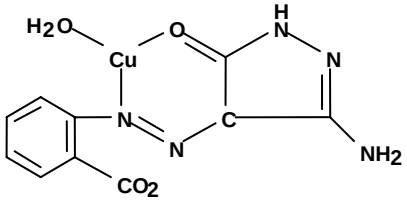
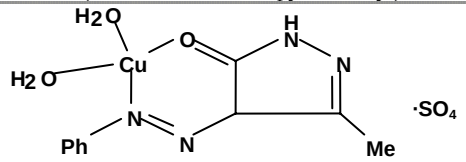
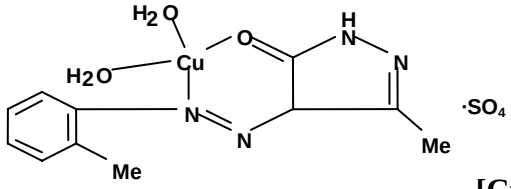
 **[CuL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-sulfonyl-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl))]phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

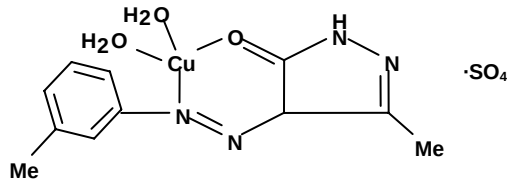
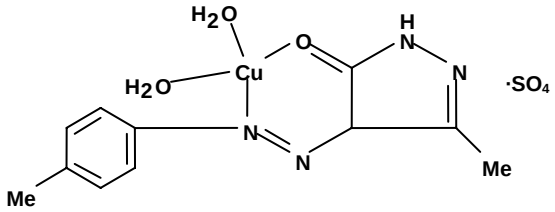
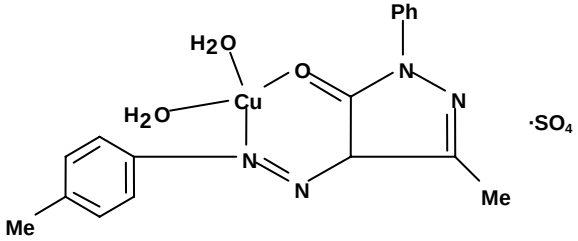
 **[CuL$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[[(4-sulfonyl-(5,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

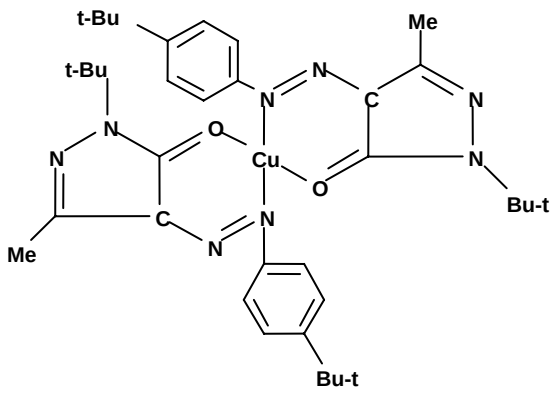
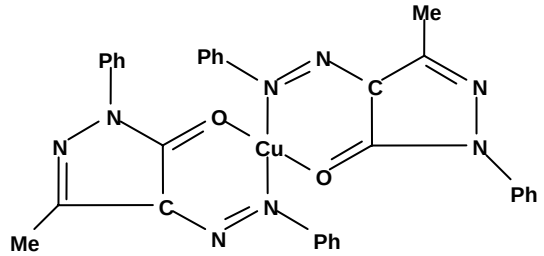
 **[CuL_2]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonyl-(5-methyl-3-isooxazolyl))phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, IR, ^{1}H	[420]A. Kumar, P. Sharma, A. Nigam, P. Indapurkar, A. Mandloi, *Indian Journal of Chemistry*, **36B**, 445 (1997)

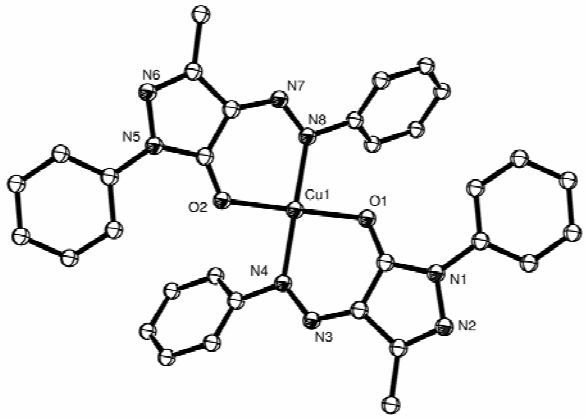
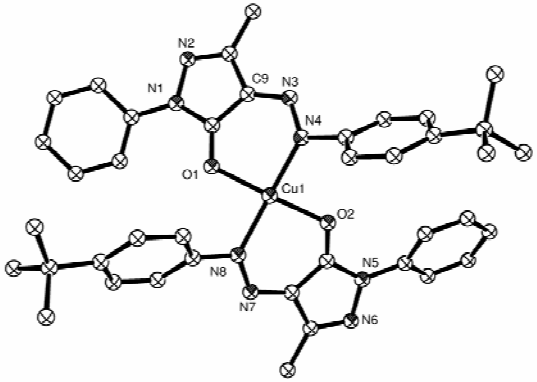
 **$[CuL(H_2O)_2]$** *H_2L = 3-amino-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)
 **$[CuL(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *H_2L = 3-amino-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)
 **$[CuL(H_2O)_2]$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)

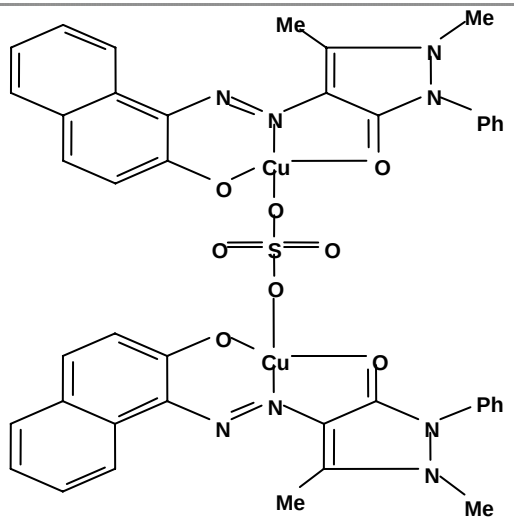
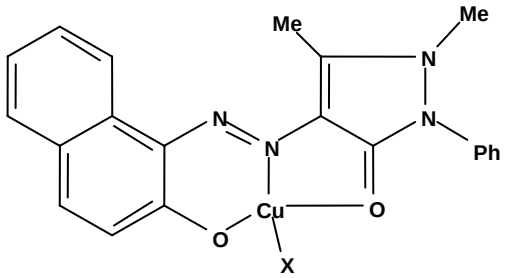
 **$[CuL(H_2O)_2]$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-nitrophenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)
 **$[CuL(H_2O)_2]$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)
 **$\cdot H_2O$** **$[CuL(H_2O)_2]\cdot H_2O$** *H_2L = 3-amino-4-[(3-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)

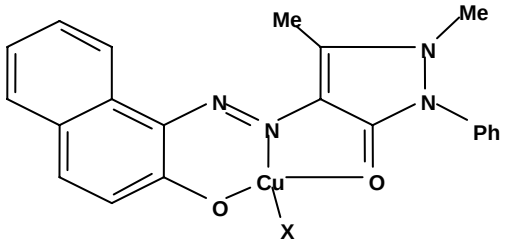
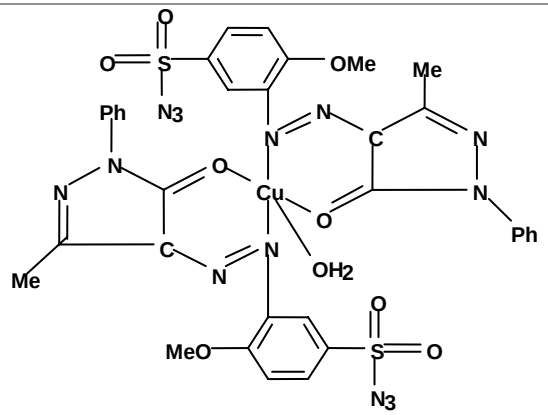
 **[CuL(H$_2$O)]** *H$_2$L = 2-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	4	2O, N	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)
 **[Cu(H$_2$O)$_2$(HL)](SO$_4$)** *HL = 3-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)
 **[Cu(H$_2$O)$_2$(HL)](SO$_4$)** *HL = 3-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)

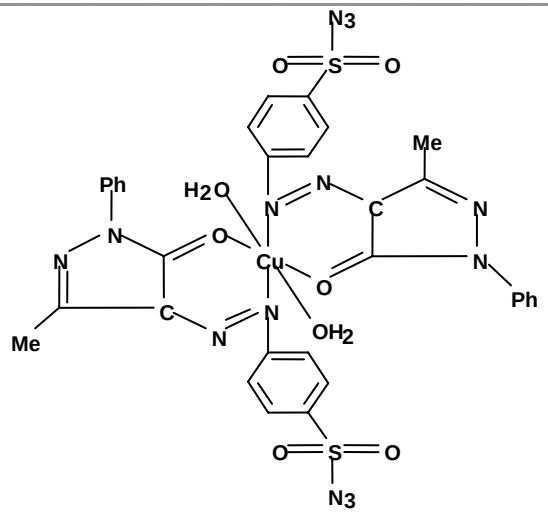
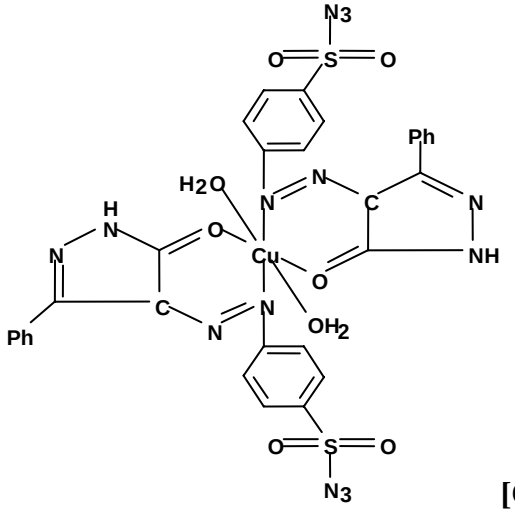
 **$[Cu(H_2O)_2(HL)](SO_4)$** *HL = 3-methyl-4-[(3-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)
 **$[Cu(H_2O)_2(HL)](SO_4)$** *HL = 3-methyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)
 **$[Cu(H_2O)_2(HL)](SO_4)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, χ_m, IR	[428]P.R. Shukla, C. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, **58**, 937 (1981)

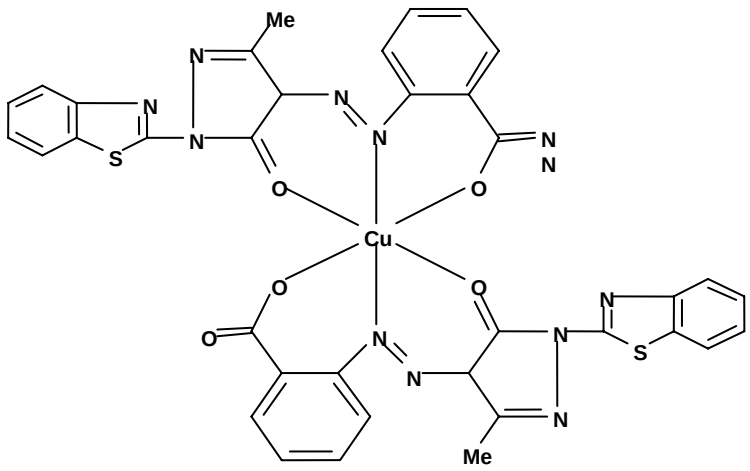
 **[Cu(L)$_2$]** *HL = 1-tertbutyl-3-methyl-4-[4-(tertbutyl)phenylazo]-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, FAB-MS, ^{1}H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1239 (2001)
 **[Cu(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	IR, FAB-MS, ^{1}H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1239 (2001)

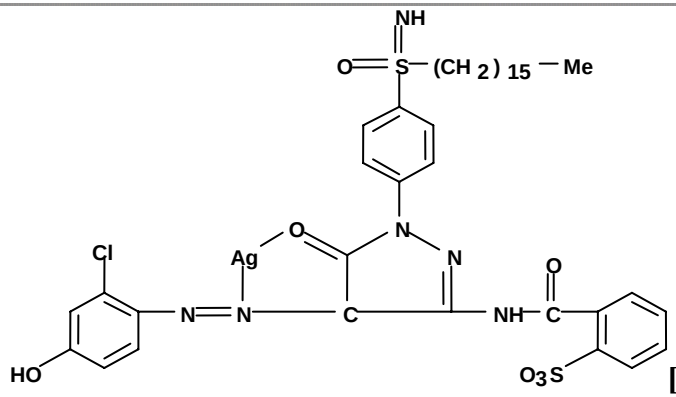
 **[Cu(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	DRX, IR, FAB-MS, ^{1}H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1239 (2001)
 **[Cu(L)$_2$]** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-tertbutylphenylazo)-5-pyrazolone*	6	3O, 3N	DRX, IR, FAB-MS, ^{1}H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1239 (2001)

 **$[Cu_2(L)_2](SO_4)$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxynaphthyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43(12)**, 3390 (1981)
 **[Cu(L)(X)]** X = OAc, NO_3 *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxynaphthyl)azo]-5-pyrazolone*	4	3O, N	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43(12)**, 3390 (1981)

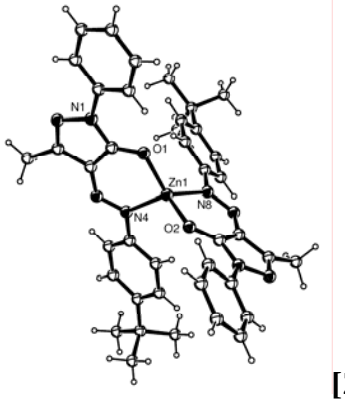
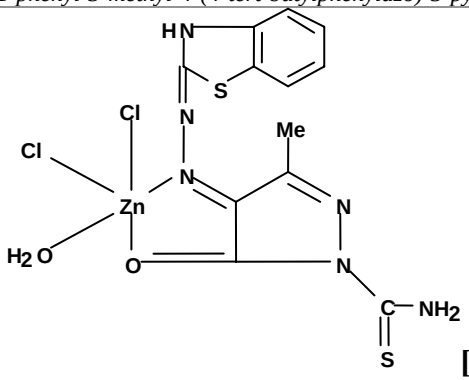
 **[Cu(L)X]** **X= Cl, Br,I** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxynaphthyl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, X	Λ_m, χ_m, IR, UV, AE	[423]M.R.G. Nair, C.P. Prabhakaran, *J. Inorg. Nucl. Chem.,* **43(12)**, 3390 (1981)
$[Cu_2L^n]\cdot 6H_2O$ *HL^1 = 2-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid* *HL^2 = 4-[(3-amino-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-benzoic acid*	4?	2O, N?	AE, IR, ESR	[418]M.S. Masoud, A.R. Youssef, M.A. Mostafa, *Transition Met. Chem.*, **13**, 253 (1988)
 **$[Cu(L)_2(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(3-sulfonylazido-6-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[416]S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay, R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal.*, **63**, 173 (2001) [417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)

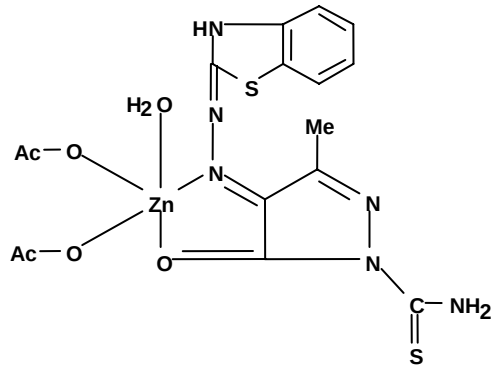
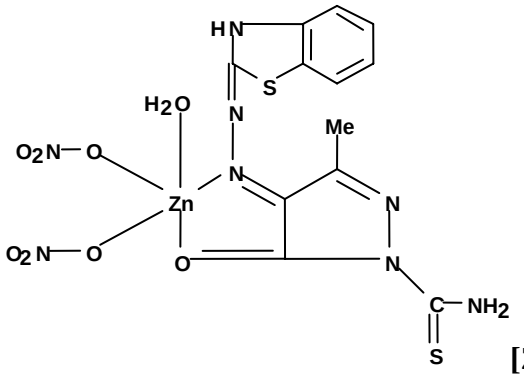
 **$[Cu(L)_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(4-sulfonylazidophenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	TGA, TDA, AE, χ_m, IR, μ, ESR	[416]S.S. Kandil, F.I. Abdel-Hay, R.M. Issa, *J. Therm. Anal. Cal.*, **63**, 173 (2001) [417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)
 **$[CuL_2(H_2O)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-[(4-sulfonylazidophenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, χ_m, IR, μ, ESR, TDA	[417]S.S. Kandil, *Transition Met. Chem.*, **23**, 461 (1998)

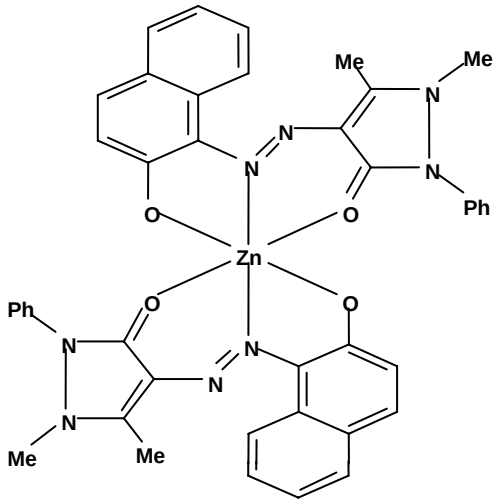
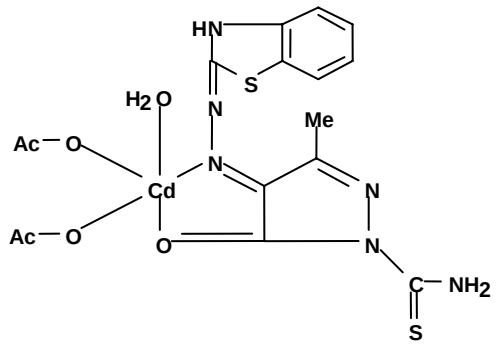
 **[CuL$_2$]** *HL = 1-(2-benzothiazolyl)-3-methyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, IR, UV	[422]D. Negoiu, E. Emandi, M. Negoiu, L. Lazar, *Amalele Universitatti Bucuresti, Chimie*, **2**, 19 (1993)

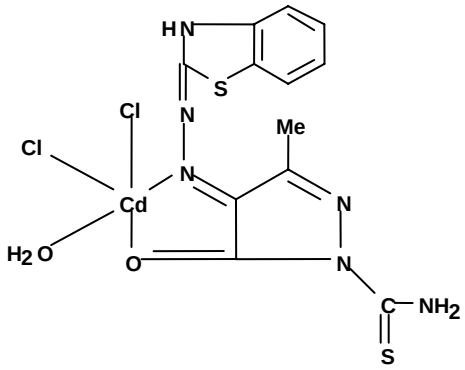
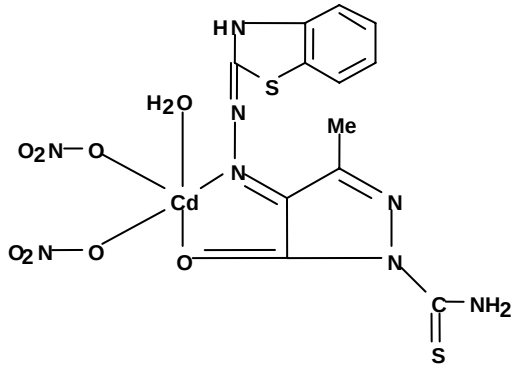
$[Cu(L^n)_2]$ *HL^1 = 1,3-diphenyl-4-[(2-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1,3-diphenyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	Λ_m, AE, TGA, IR, ^{1}H, ESR	[424]M.M. Moustafa, R.M. Issa, *Egyptian Journal of Chemistry*, **42(3)**, 267 (1999)
 **[Ag(HL)]** *H_2L = 2-[[[4-[(2-chloro-4-hydroxyphenyl)hydrazono]-1-[4-(hexadecylsulfonyl)phenyl]-5-oxo-1H-pyrazol-3-yl]amino]carbonyl]-benzenesulfonic acid*	2	O, N	IR	[431]B.E. Zaitsev, V.A. Zaitsev, P.P. Prom´kin, O.V. Koval´chukova, P.I.R. Abramenko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **38(11)**, 1809 (1993)

GROUP 12.- Zn, Cd

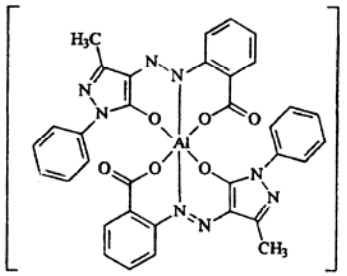
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn(L)_2]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(4-tert-butylphenylazo)-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	DRX, IR, FAB-MS, ^1H	[421]L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1239 (2001)
 **$[Zn(HL)(H_2O)Cl_2]$** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	2O, N, 2Cl	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

 **[Zn(HL)(H$_2$O)(OAc)$_2$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)
 **[Zn(HL)(H$_2$O)(NO$_3$)$_2$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

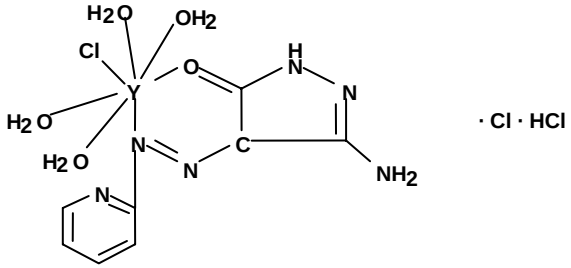
 **$[ZnL_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)
$[Zn(L^n)_2]$ *HL^1 = 1,3-diphenyl-4-[(2-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^2 = 1,3-diphenyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	Λ_m, AE, TGA, IR, ^{1}H, ESR	[424]M.M. Moustafa, R.M. Issa, *Egyptian Journal of Chemistry*, **42(3)**, 267 (1999)
 **$[Cd(HL)(H_2O)(OAc)_2]$** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

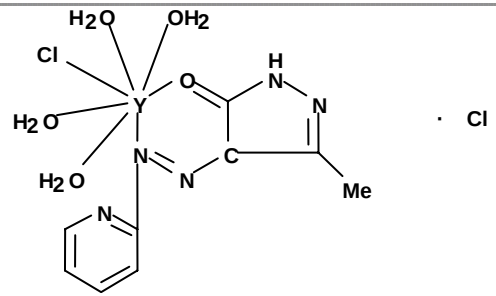
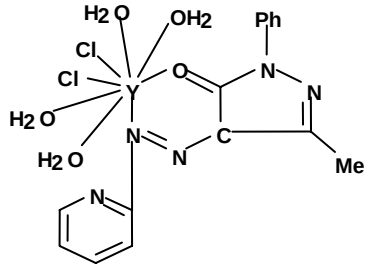
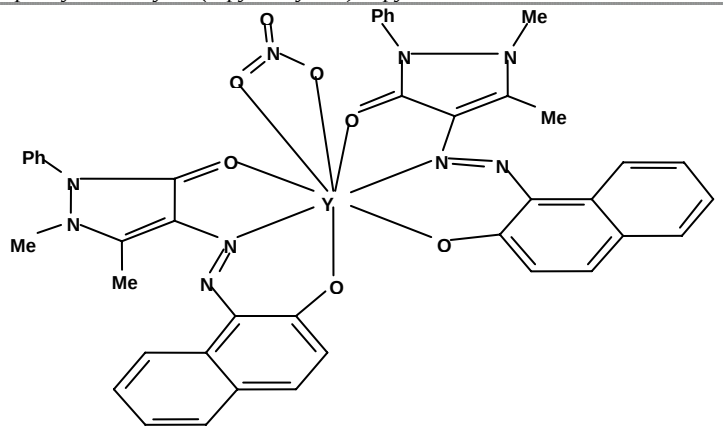
 **[Cd(HL)(H$_2$O)Cl$_2$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)
 **[Cd(HL)(H$_2$O)(NO$_3$)$_2$]** *HL = 3-methyl-4-(2-benzothiazolylhydrazono)-5-oxo-1-H-pyrazole-1-carbothiamide*	5	4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

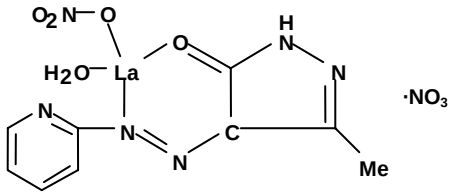
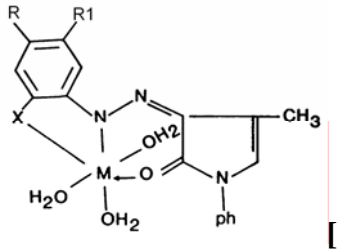
GROUP 13.- Al

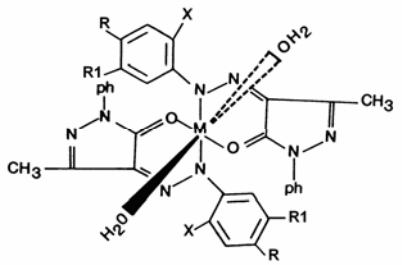
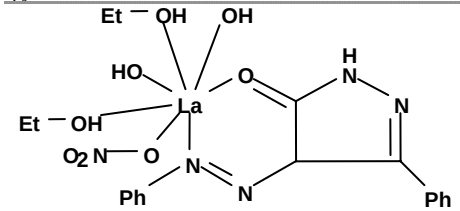
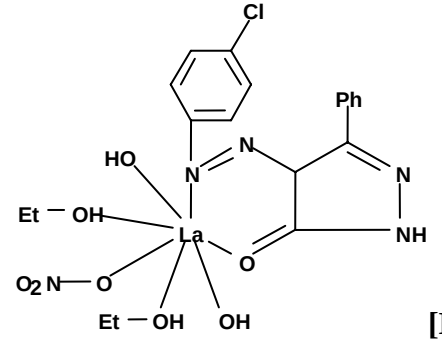
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Al(L)(HL)]** *H_2L = 2-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-4H-pyrazol-4-ylidene)hydrazino]-benzoic acid*	6	4O, 2N	^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{27}Al	[432]A. Lyčka, D. Luštinec, J. Holeček, M. Nadvornik, M. Holčapek, *Dyes and Pigments*, **50**, 203 (2001)

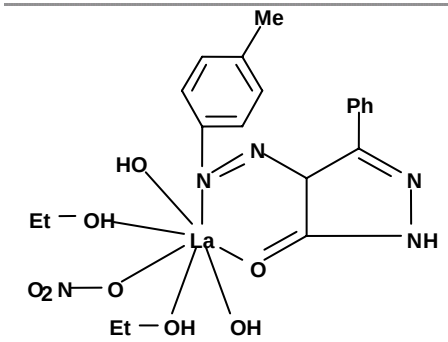
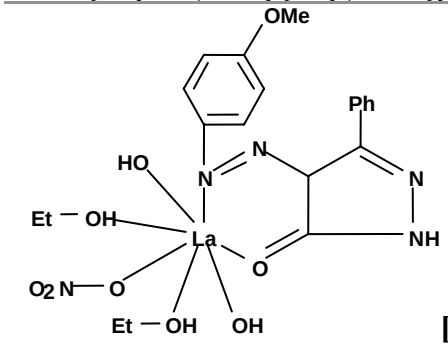
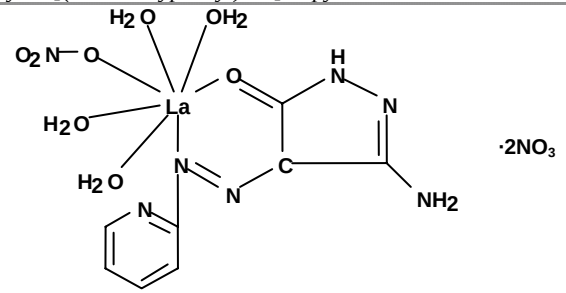
GROUP.- Y and Lantanides

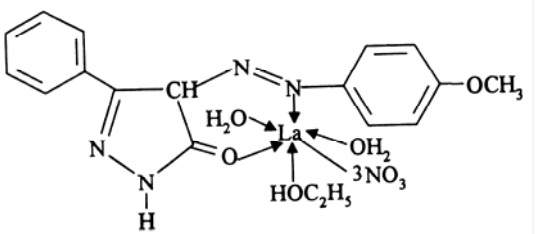
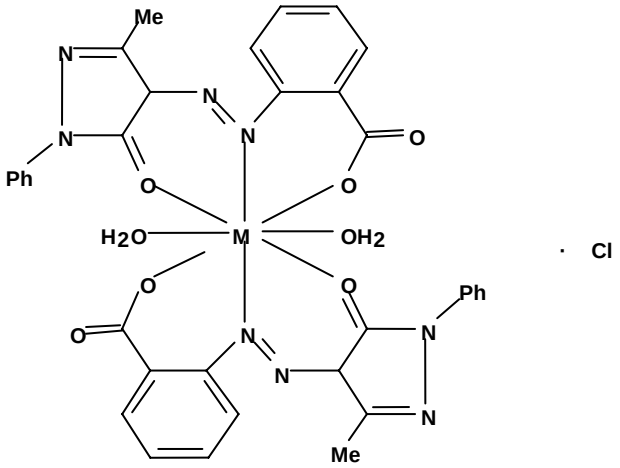
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[YCl(L)(H_2O)_4]\cdot Cl \cdot HCl$** *HL = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	7	5O, N, Cl	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)

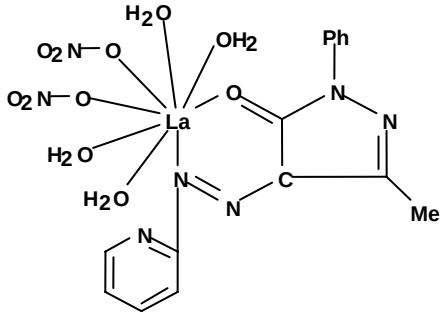
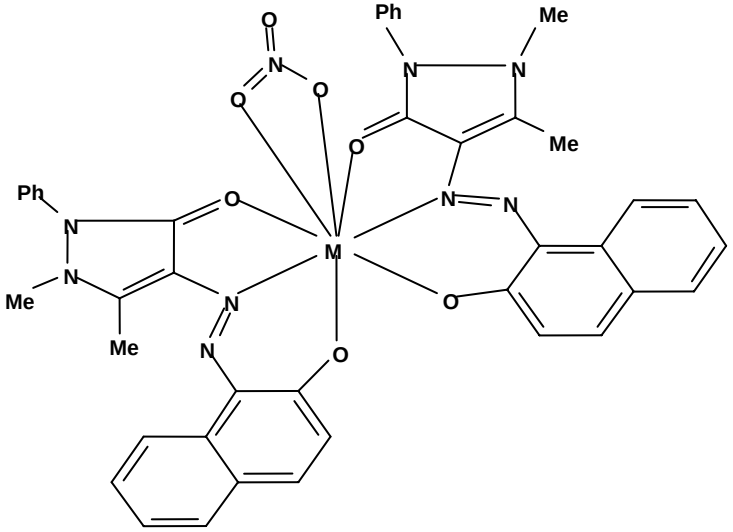
 · Cl **$[YClL(H_2O)_4]Cl$** *HL = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	7	5O, N, Cl	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 · HCl **$[YCl_2(L)(H_2O)_4]\cdot HCl$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	8	5O, N, 2Cl	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[Y(L)_2NO_3]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, μ, IR, TGA	[433]M. Alaudeen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **20(6)**, 673 (1990)

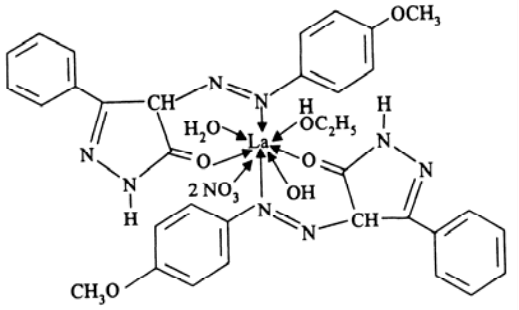
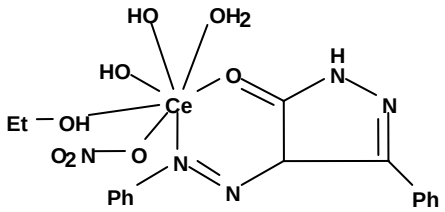
$[YCl(HL^1)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ **$[YCl(L^2)]Cl \cdot 4H_2O$** **$[Y(L^2)_2]Cl \cdot 4H_2O$** *HL^1 = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[La(NO_3)(L)(H_2O)](NO_3)$** *$HL^2$ = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
$[La(L)_2](NO_3) \cdot 4H_2O$ *HL^2 = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	4	3O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[ML^n(H_2O)_3]$** **M= La-Lu** *R = CH_3, R1 = H, X = SO_3H, H_3L^1 =2-[2-(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)hydrazino]-5-methyl-benzenesulfonic acid* *R = R1 = H, X = OMe, H_3L^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-(2-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = H, R1 = Cl, X = OH, H_3L^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = H, R1 = Me, X = OH, H_3L^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6?	4O, N, X?	IR, AE, UV	[434]S.L. Stefan, B. El-Shetary, W.G. Hanna, S.B. El-Maraghy, M.S. Moez, *Microchemical Journal*, **35**, 51 (1987)

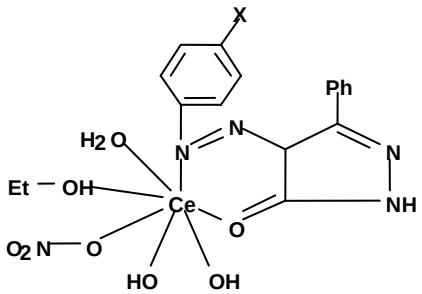
 **[M(L)(HL)(H$_2$O)$_2$]** **(M= La, Sm, Pr, Nd)** *R = CH_3, R1 = H, X = SO_3H, H_2L^1 =2-[2-(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)hydrazino]-5-methyl-benzenesulfonic acid* *R = R1 = H, X = OMe, H_2L^2 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-(2-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = H, R1 = Cl, X = OH, H_2L^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-(5-chloro-2-hydroxyphenyl)azo]-5-pyrazolone* *R = H, R1 = Me, X = OH, H_2L^4 = 1-phenyl-3-methyl-4-[2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	IR, AE, UV	[434]S.L. Stefan, B. El-Shetary, W.G. Hanna, S.B. El-Maraghy, M.S. Moez, *Microchemical Journal*, **35**, 51 (1987)
 **[La(HL)(NO$_3$)(OH)$_2$(EtOH)$_2$]** *HL = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TG, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **[La(HL)(NO$_3$)(OH)$_2$(EtOH)$_2$]** *HL = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)

 **[La(HL)(NO$_3$)(OH)$_2$(EtOH)$_2$]** *HL = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **[La(HL)(NO$_3$)(OH)$_2$(EtOH)$_2$]** *HL= 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **[La(NO$_3$)(HL)(H$_2$O)$_4$](NO$_3$)$_2$** *HL = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)

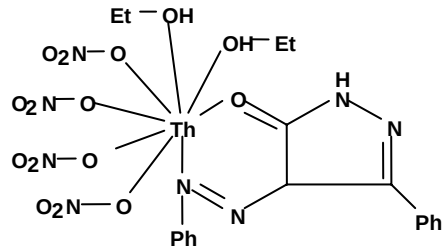
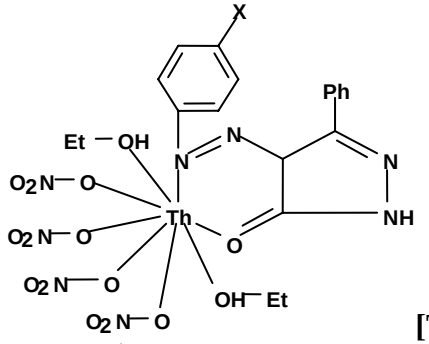
$[La(NO_3)(HL)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ *HL = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[La(HL)(NO_3)_3(H_2O)_2(EtOH)]$** *HL = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, IR, ^1H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **$[ML_2(H_2O)_2]Cl$** **(M= La, Pr, Nd, Gd, Dy)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-[(2-carboxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, μ, IR	[436]H.S. Verma, S.C. Rastogi, R.C. Saxena, K.C. Mathur, *J. Indian Chem. Soc.*, **58(2)**, 188 (1981)

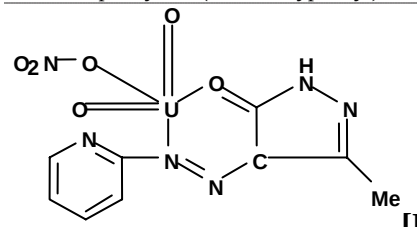
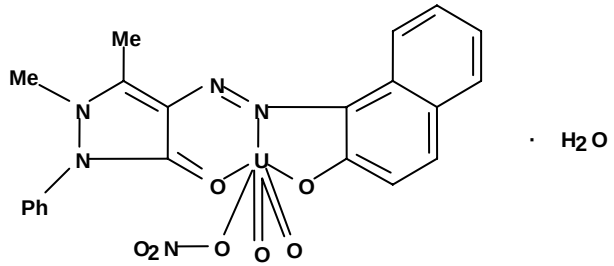
 **$[La(NO_3)_2(HL)(H_2O)_4](NO_3)(HNO_3)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[M(L)_2NO_3]$** **M=La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(2-hydroxy-1-naphthalenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, μ, IR, TGA	[433]M. Alaudeen, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **20(6)**, 673 (1990)

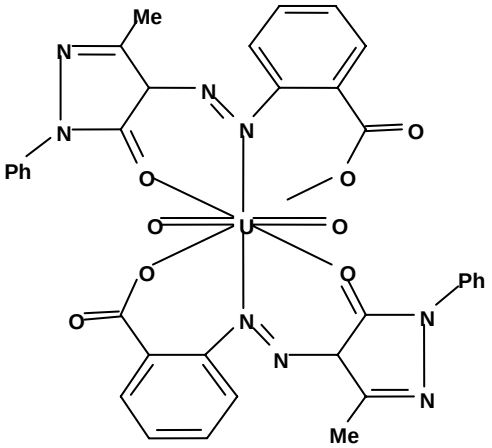
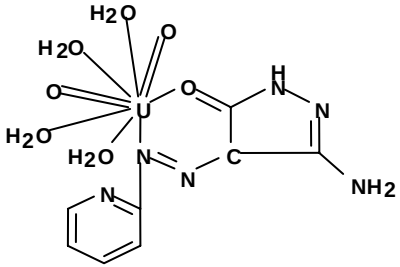
 **$[La(HL)_2(NO_3)_2(OH)(H_2O)(EtOH)]$** *HL = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	9	7O, 2N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
$[La(HL^1)(NO_3)_2(OH)(H_2O)_2(EtOH)_3]$ **$[La(HL^1)_2(NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]$** **$[La(HL^2)(NO_3)_3(H_2O)_2(EtOH)_2]$** **$[La(HL^2)_2(NO_3)(OH)_2]$** **$[La(HL^3)(NO_3)_3(H_2O)_2(EtOH)]$** **$[La(HL^3)_2(NO_3)_2(OH)(H_2O)(EtOH)]$** *$HL^1$ = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TG, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **$[Ce(L)(NO_3)(OH)_2(EtOH)(H_2O)]$** *HL = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)

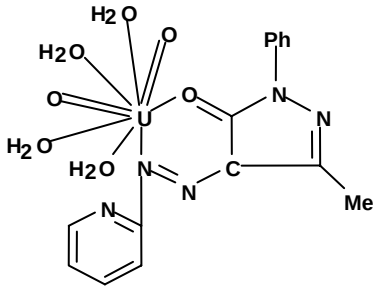
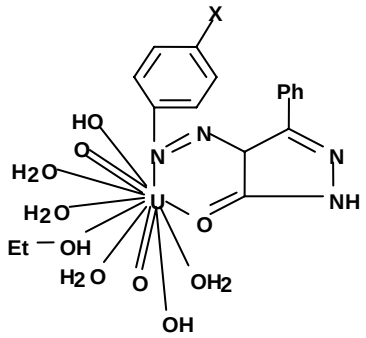
 **$[Ce(L^n)(NO_3)(OH)_2(EtOH)(H_2O)]$** *X= Cl, HL^1 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *X = Me, HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *X = MeO, HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	7	6O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
$[Ce(L)_2(NO_3)_2(OH)(EtOH)_3]$ *HL = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
$[Ce(L^1)_2(NO_3)(OH)_2(H_2O)_2(EtOH)_2]$ **$[Ce(L^2)_2(NO_3)_2(OH)(H_2O)_4]$** **$[Ce(L^3)_2(NO_3)(OH)_2(H_2O)_2]$** *$HL^1$ = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	9 9 9	8O, N 8O, N 7O, 2N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)

GROUP.- Actinides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Th(HL)(NO_3)_4(EtOH)_2]$** *HL = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **$[Th(HL^n)(NO_3)_4(EtOH)_2]$** *X = Cl, HL^1 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *X = Me, HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *X = MeO, HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)

$[Th(HL^1)_2(NO_3)_4(H_2O)(EtOH)_2]$ **$[Th(HL^2)(NO_3)_4(H_2O)_2(EtOH)_4]$** **$[Th(HL^2)_2(NO_3)_2(OH)_2(EtOH)_4$** **$[Th(HL^3)(OH)_4(H_2O)_6]$** **$[Th(HL^3)_2(OH)_4(H_2O)_4]$** **$[Th(HL^4)(NO_3)_2(OH)_2(EtOH)_4]$** **$[Th(HL^4)_2(OH)_4(EtOH)_3]$** *$HL^1$.- 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^4 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
 **$[UO_2(L)(NO_3)]$** *HL = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	5	4O, N	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[UO_2L(NO_3)]\cdot H_2O$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-(2-hydroxynaphthylazo)-5-pyrazolone*	6	5O, N	AE, Λ_m, χ_m, ^{1}H, IR, μ	[411]M.M. Shoukry, E.M. Khairy, W.F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **27(5)**, 737 (1997)

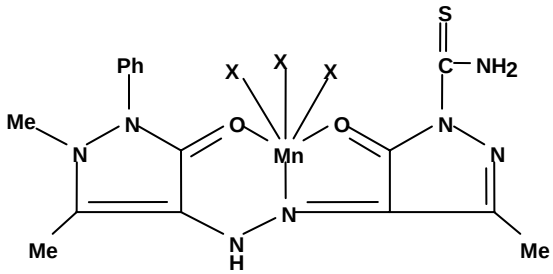
 **$[UO_2L_2]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(o-carboxyphenylazo)-5-pyrazolone*	8	6O, 2N	AE, χ_m, IR	[404]K.C. Mathur, G.S. Saharia, H.R. Sharma, D.R. Sharma, R.S. Saxena, *Bulletin of Pure & Applied Sciences*, **1(1-2)**, 52, (1983)
 **$[UO_2(L)(H_2O)_4](NO_3)(HNO_3)$** *HL = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)

 **$[UO_2(L)(H_2O)_4](NO_3)(HNO_3)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	8	7O, N	AE, Λ_m, IR, ^1H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)
 **$[UO_2(HL^n)(OH)_2(EtOH)(H_2O)_4]$** *X = Cl, HL^1 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *X = Me, HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *X = MeO, HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	11	10O, N	AE, IR, ^1H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)

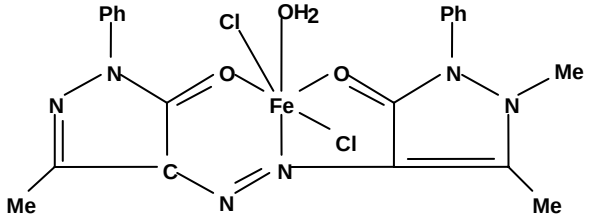
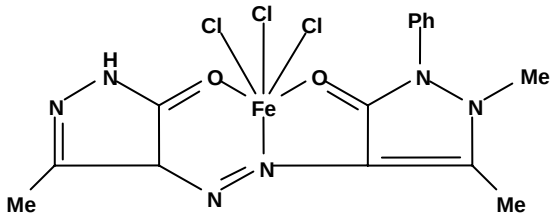
$[UO_2(HL^1)(OH)_2(EtOH)(H_2O)_4]$ **$[UO_2(HL^1)_2(OH)_2(EtOH)_2(H_2O)_4]$** **$[UO_2(HL^2)(OH)_2(H_2O)_2]$** **$[UO_2(HL^2)_2(OH)_2(H_2O)]$** **$[UO_2(HL^3)(NO_3)_2(H_2O)_8]$** **$[UO_2(HL^3)_2(NO_3)_2(H_2O)_4]$** **$[UO_2(HL^4)(OH)_2(EtOH)(H_2O)_3]$** **$[UO_2(HL^4)_2(OH)_2(EtOH)_2(H_2O)_3]$** *$HL^1$ = 3-phenyl-4-phenylazo-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-phenyl-4-[(4-methylphenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^3 = 3-phenyl-4-[(4-chlorophenyl)azo]-5-pyrazolone* *HL^4 = 3-phenyl-4-[(4-methoxyphenyl)azo]-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, IR, ^{1}H, FAB-MS, TGA, Λ_m	[435]S.A. Abdel-Latif, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31(8)**, 1355 (2001)
$[UO_2(HL^1)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ **$[UO_2(L^2)_2]$** **$[UO_2(HL^3)_2](NO_3)_2 \cdot 4H_2O$** *$HL^1$ = 3-amino-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone* *HL^2 = 3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone* *HL^3 = 1-phenyl-3-methyl-4-(3-pyridinylazo)-5-pyrazolone*	¿?	¿?	AE, Λ_m, IR, ^{1}H	[403]F.A. Adam, M.T. El-Haty, A.H. Amrallah, N.A. Aballa, *Bulletin de la Société chimique de France*, **4**, 605 (1988)

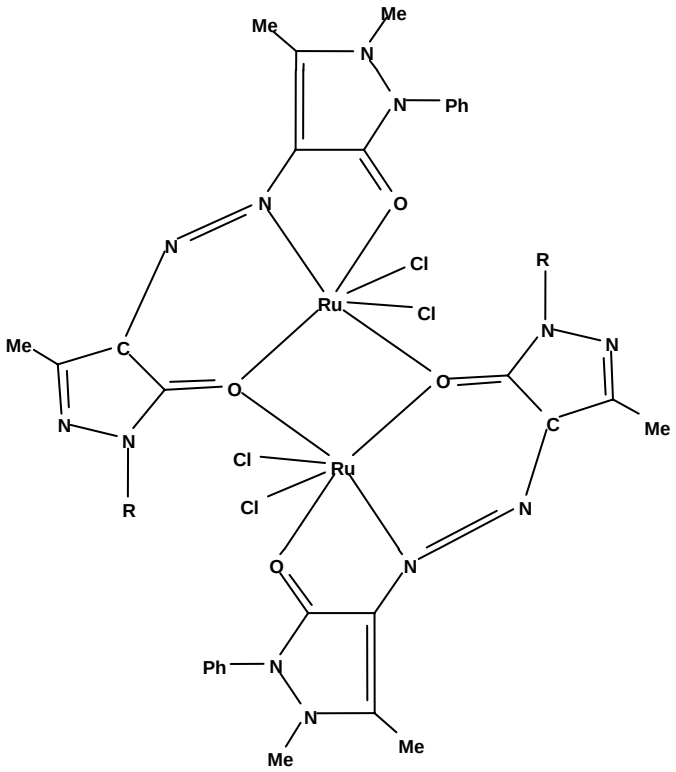
I.2.6.2- BIS-PYRAZOLONES

GROUP 7.- Mn

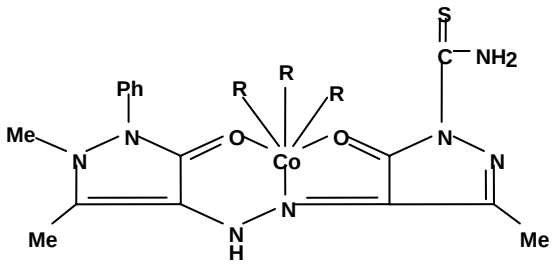
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Mn(HL)(X)$_3$]** **X = Cl, NO$_3$, OAc** *HL = 4-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-pyrazol-4-yl)hydrazono]-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazole-1-carbothiamide*	6 6 6	2O, N,3Cl 5O, N 5O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

GROUP 8.- Fe, Ru

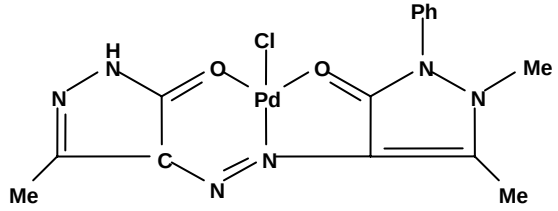
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[FeLCl_2(H_2O)]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	AE, χ_m, VC	[412]M.A. Azzem, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasaw, A.K. El-Sawaf, *Egyptian Journal of Chemistry*, **39(3)**, 287 (1996)
 **$[Fe(HL)Cl_3]$** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-5-pyrazolone*	6	2O, N, 3Cl	AE, χ_m, VC	[412]M.A. Azzem, F.A. El-Saied, R.M. El-Bahnasaw, A.K. El-Sawaf, *Egyptian Journal of Chemistry*, **39(3)**, 287 (1996)

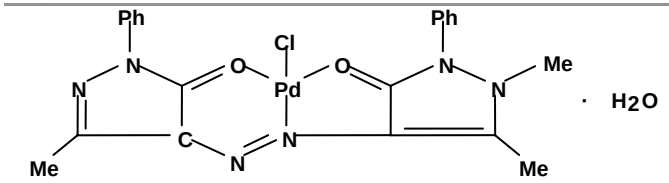
 **$[Ru(L^n)Cl_2]_2$** *R = H, HL^1 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-5-pyrazolone* *R = Ph, HL^2 = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-5-pyrazolone*	6	3O, N, 2Cl	IR, χ_m, AE	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)

GROUP 9.- Co

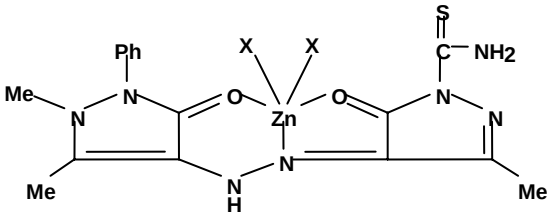
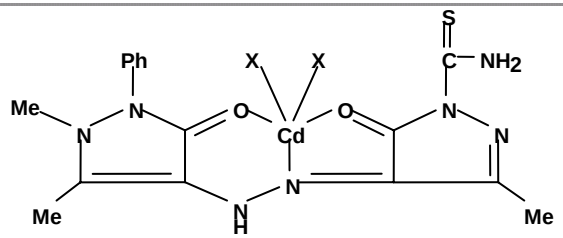
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Co(HL)(X)$_3$]** **X = Cl, NO_3, OAc** *HL = 4-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-pyrazol-4-yl)hydrazono]-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazole-1-carbothiamide*	6 6 6	2O, N, 3Cl 5O, N 5O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

GROUP 10.- Pd

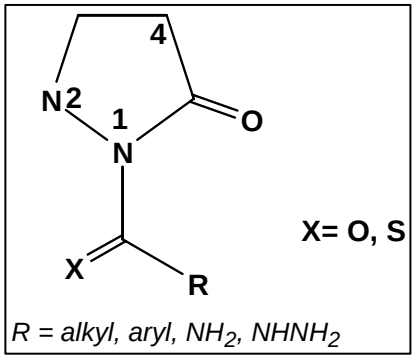
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[PdLCl]** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	IR, χ_m, AE	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)

 **[PdLCl]·H_2O** *HL = 1-phenyl-2,3-dimethyl-4-[(1-phenyl-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazol-4-yl)azo]-5-pyrazolone*	4	2O, N, Cl	IR, χ_m, AE	[414]F.A. El-Saied, *Polish Journal of Chemistry*, **69(1)**, 14 (1995)

GROUP 12.- Zn, Cd

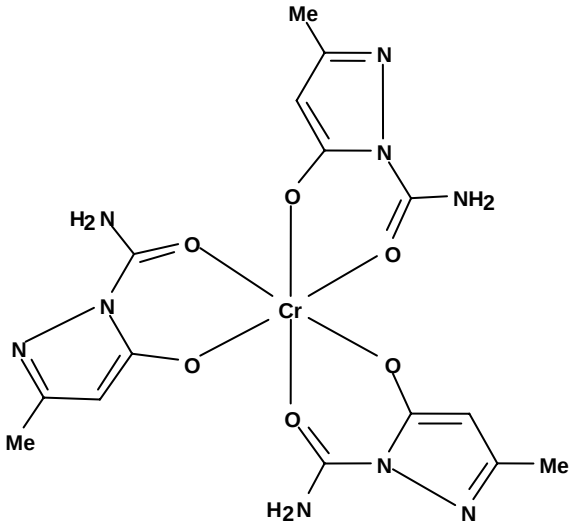
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Zn(HL)X_2]** **X = Cl, NO_3, OAc** *HL = 4-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-pyrazol-4-yl)hydrazono]-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazole-1-carbothiamide*	5 5 5	2O, N,2Cl 4O, N 4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)
 **[Cd(HL)X_2]** **X = Cl, NO_3, OAc** *HL = 4-[(1-phenyl-2,3-dimethyl-5-oxo-pyrazol-4-yl)hydrazono]-3-methyl-5-oxo-1H-pyrazole-1-carbothiamide*	5 5 5	2O, N, 2Cl 4O, N 4O, N	Λ_m, AE, χ_m	[23]M. Alaudeen, P.G. Sushama, M. Dorothy, *Indian Journal of Chemistry*, **42A**, 1617 (2003)

I.2.7.- COMPLEXES OF 5-PYRAZOLONES WITH THE STRUCTURAL FRAGMENT (VII):

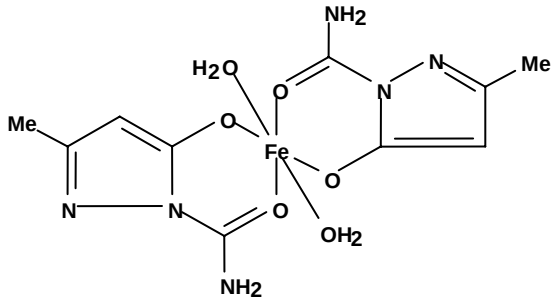


I.2.7.1.- X=O

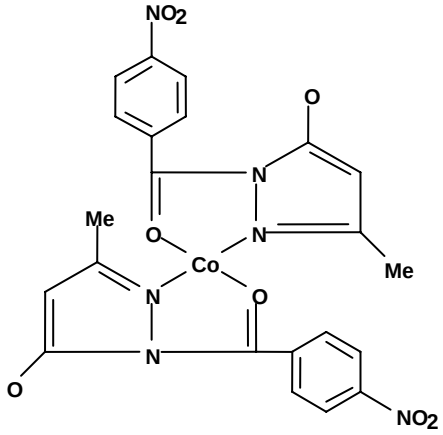
GROUP 6.- Cr

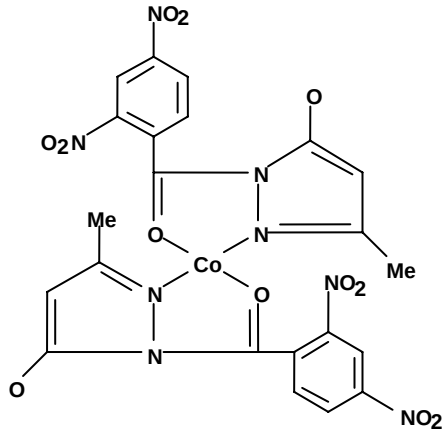
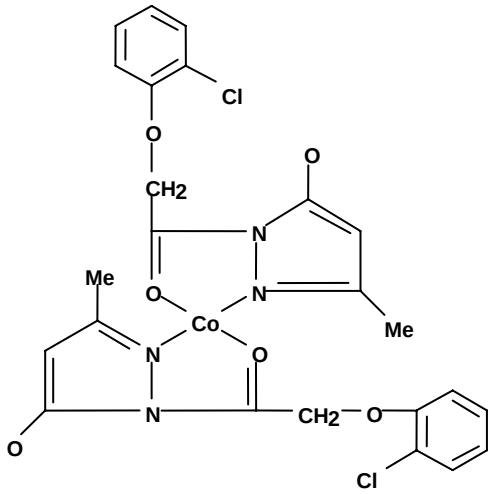
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[CrL$_3$]** *HL = 1-carbamoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)

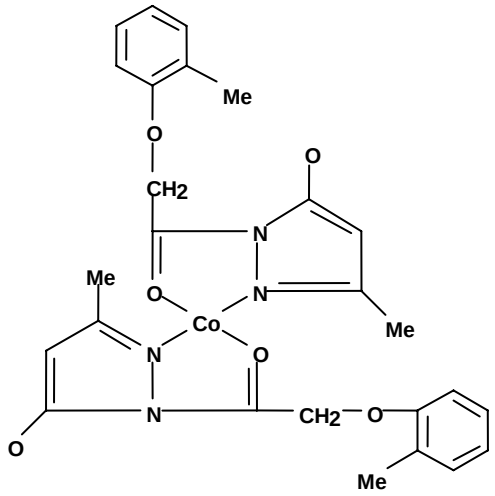
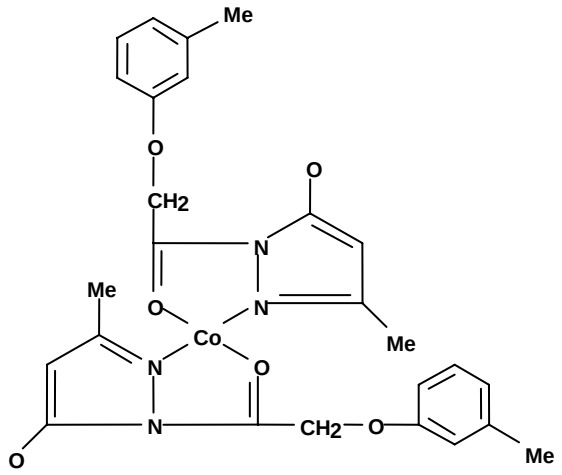
GROUP 8.- Fe

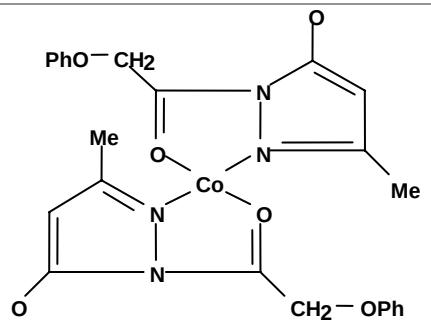
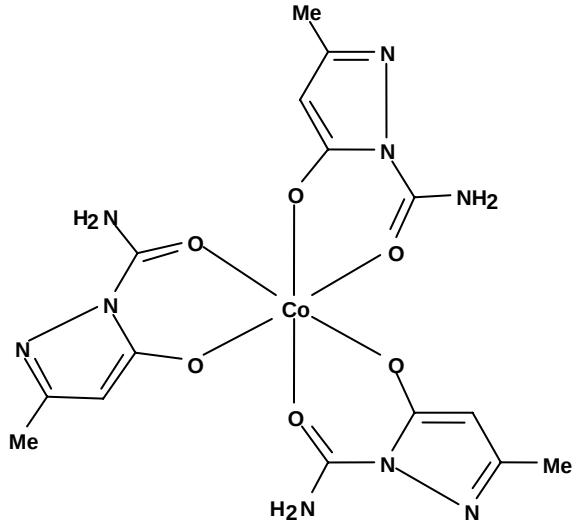
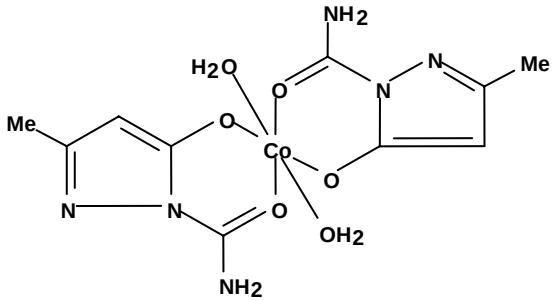
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[FeL_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-carbamoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)

GROUP 9.- Co, Rh, Ir

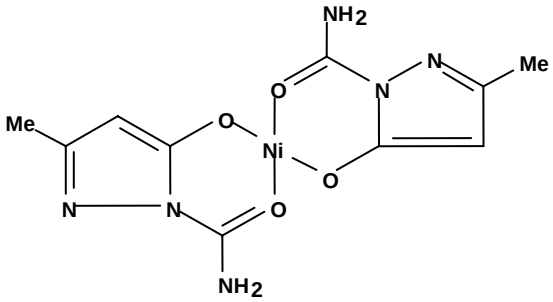
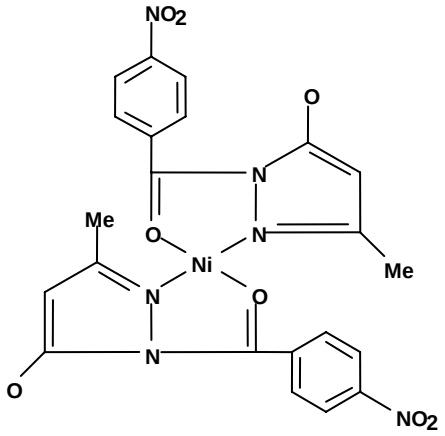
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[CoL_2]$** *HL = 1-(4-nitrobenzoyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

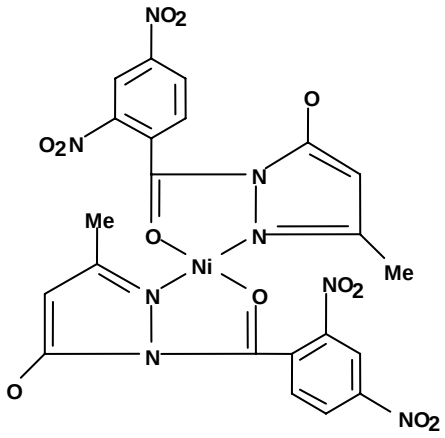
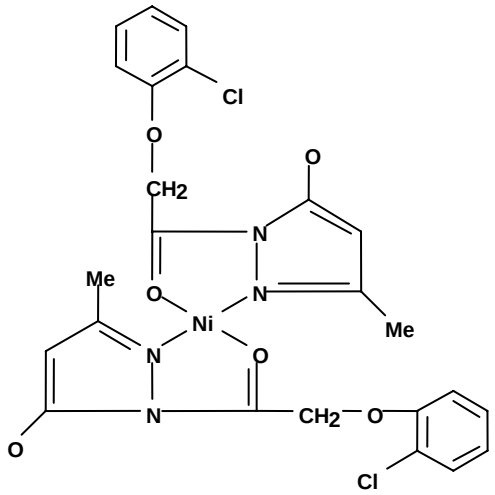
 **[CoL_2]** *HL = 1-(2,4-dinitrobenzoyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)
 **[CoL_2]** *HL = 1-[(2-chlorophenoxy)acetyl]-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

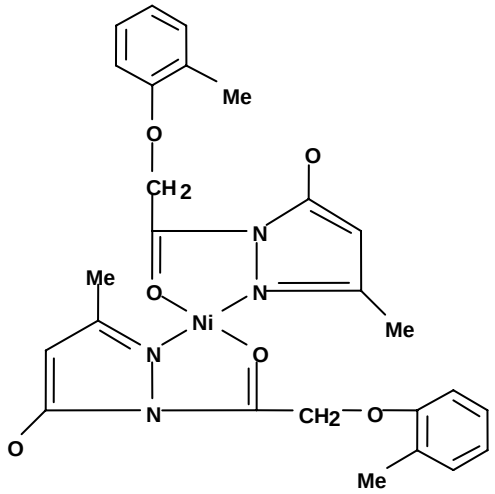
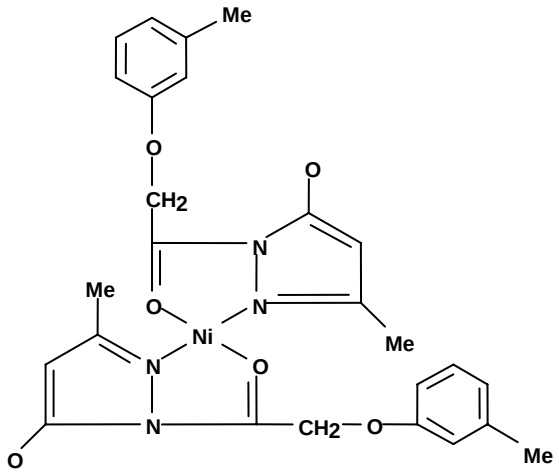
 **[CoL_2]** *HL = 1-[(2-methoxyphenoxy)acetyl]-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^1H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)
 **[CoL_2]** *HL = 1-[(3-methylphenoxy)acetyl]-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^1H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

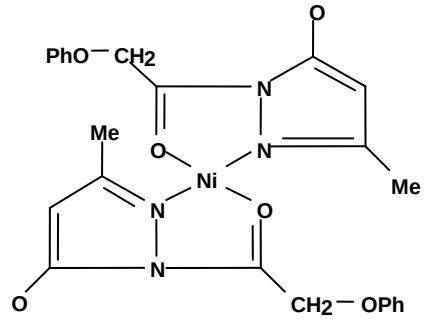
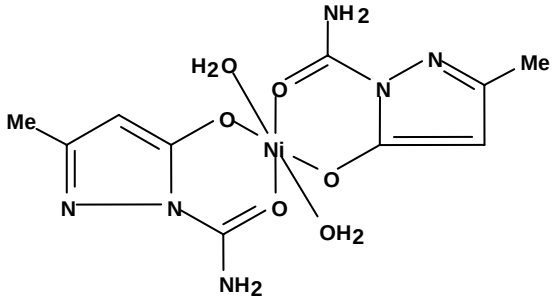
 **[CoL_2]** *HL = 1-(phenoxyacetyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)
 **[CoL_3]** *HL = 1-carbanoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)
 **[$CoL_2(H_2O)_2$]** *HL = 1-carbanoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)

GROUP 10.- Ni

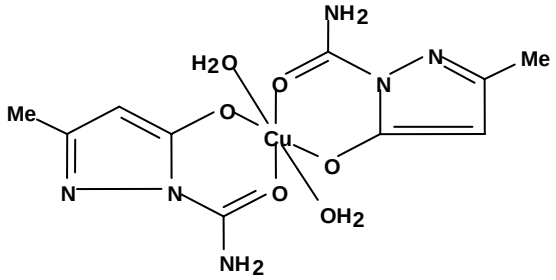
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-carbamoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	4	4O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-(4-nitrobenzoyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

 **[NiL$_2$]** *HL = 1-(2,4-dinitrobenzoyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-[(2-chlorophenoxy)acetyl]-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

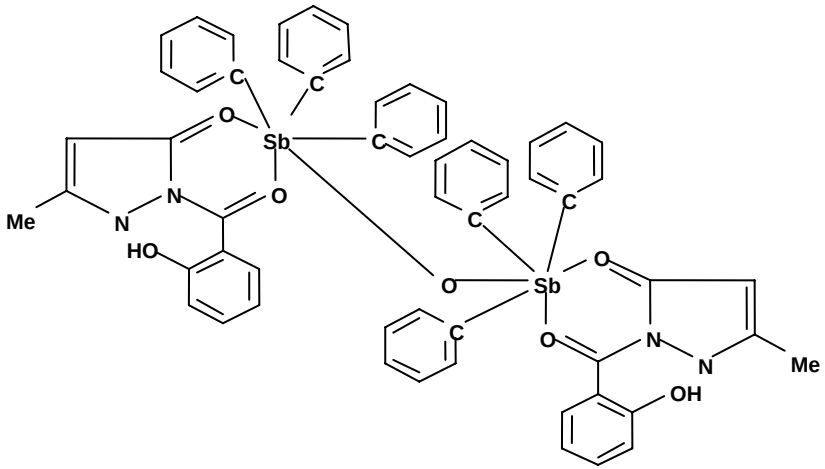
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-[(2-methylphenoxy)acetyl]-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)
 **[NiL$_2$]** *HL = 1-[(3-methylphenoxy)acetyl]-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)

 **[NiL$_2$]** *HL = 1-(phenoxyacetyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, 2N	AE, UV, IR, ^{1}H	[438]M. Hogale, B. Khot, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India, Section A; Physical Sciences*, **62(3)**, 307 (1992)
 **[NiL$_2$(H$_2$O)$_2$]** *HL = 1-carbamoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)

GROUP 11.- Cu

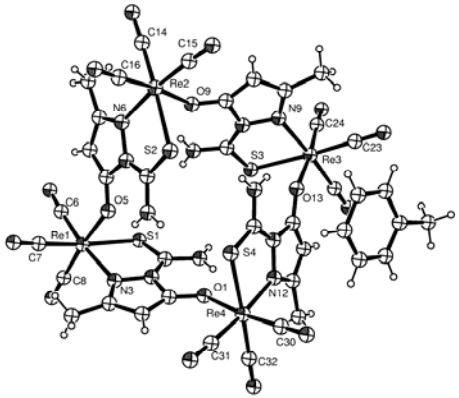
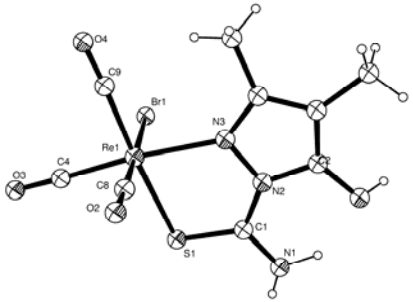
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[CuL_2(H_2O)_2]$** *HL = 1-carbamoyl-3-methyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, IR, μ	[437]S.N. Poddar, A.K. Das, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **18A(5)**, 429 (1979)

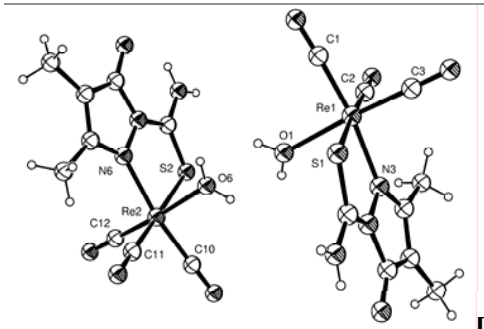
GROUP 15.- Sb

Compound	NC	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[(Ph_3Sb(L))_2O]$** *HL = 1-(2-hydroxybenzoyl)-3-methyl-5-pyrazolone*	6	3O, 3C	AE, ^{1}H, ^{13}C, FAB-MS, IR	[169]M.F. Mahon, K.C. Mohillo, B.A. Omotawa, M.A. Mesubi, *J. Organomet. Chem*., **560**, 95 (1998)

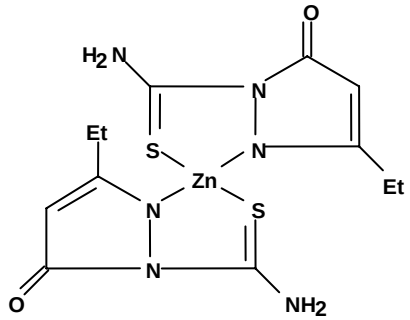
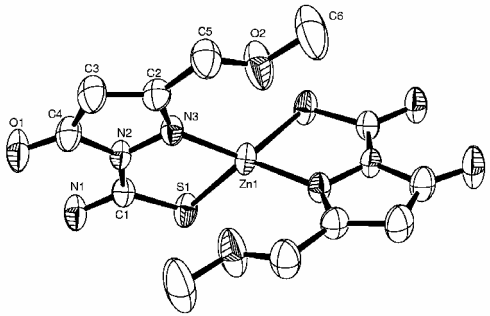
I.2.7.2.- X=S

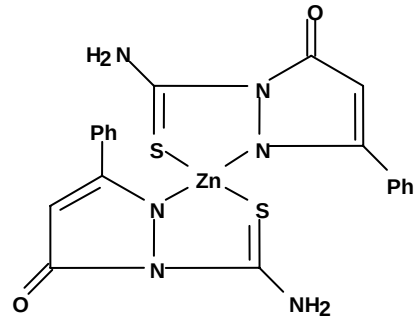
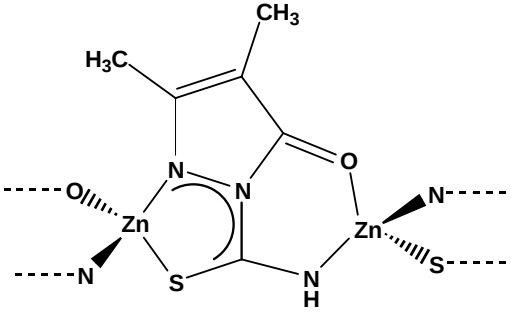
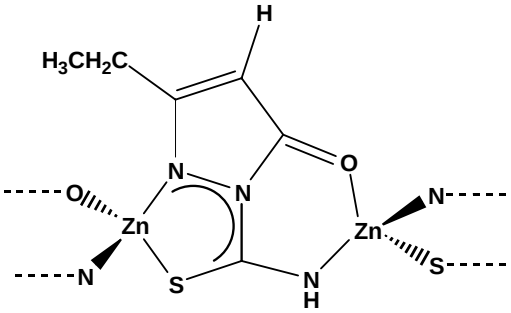
GROUP 7.- Re

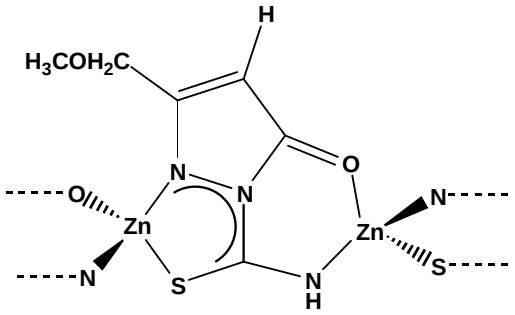
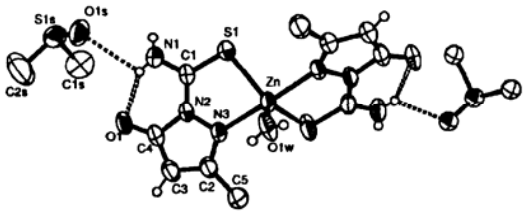
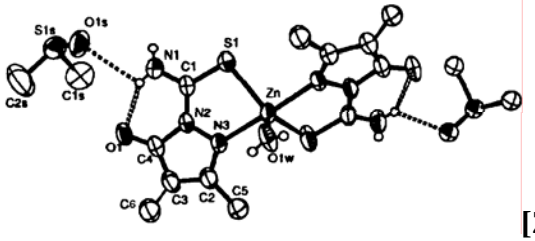
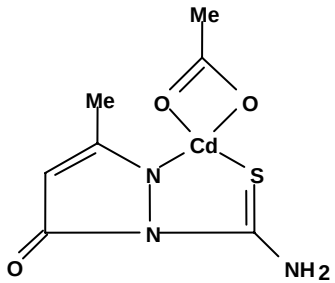
Compound	NC	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Re(L)(CO)_3]_4 \cdot C_7H_8$** *HL = 1-carbothiamide-3-methyl-5-pyrazolone*	6	O, N, S, 3C	AE, FAB-MS, ^{1}H, DRX, IR	[439]R. Carballo, J.S. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.*, **42**, 6395 (2003)
 **fac-$[Re(HL)Br(CO)_3]$** *HL = 1-carbothiamide-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	N, S, 3C, Br	AE, FAB-MS, ^{1}H, DRX, IR	[439]R. Carballo, J.S. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.*, **42**, 6395 (2003)

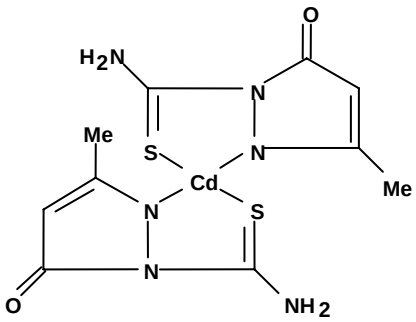
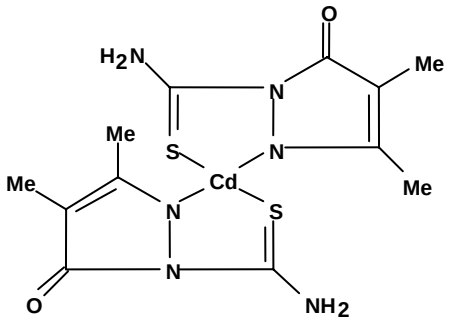
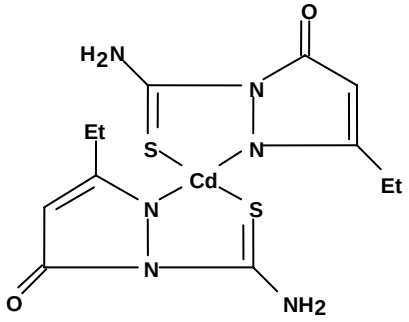
 **[Re(L)(CO)$_3$(H$_2$O)]** *HL = 1-carbothiamide-2,3-dimethyl-5-pyrazolone*	6	O, N, S, 3C	AE, FAB-MS, ^{1}H, DRX, IR	[439]R. Carballo, J.S. Casas, E. García-Martínez, G. Pereiras-Gabián, A. Sánchez, J. Sordo, E.M. Vázquez-López, *Inorg. Chem*., **42**, 6395 (2003)

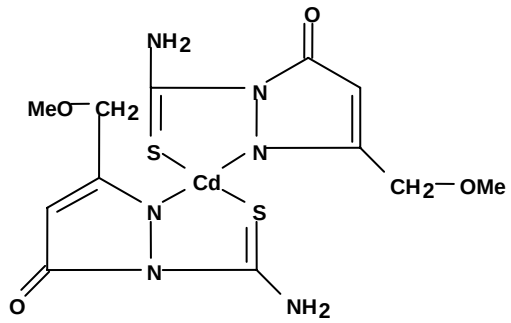
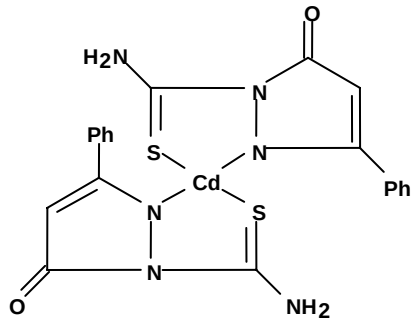
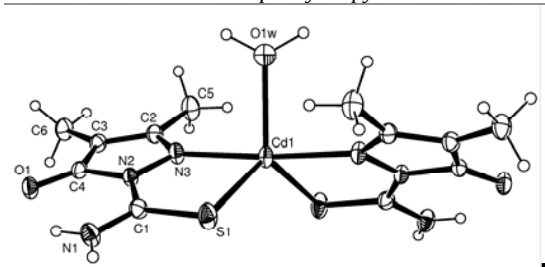
GROUP 12.- Zn, Cd

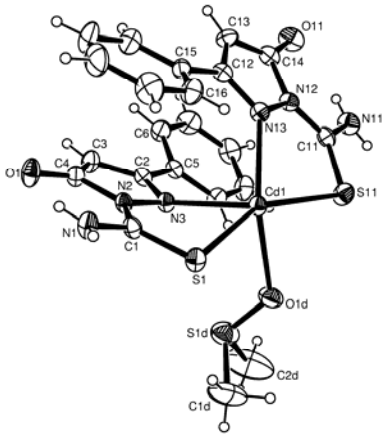
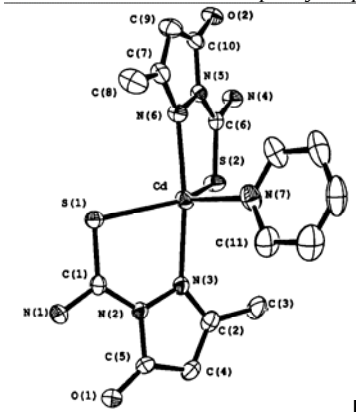
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[ZnL$_2$]** *HL = 1-carbothiamide-3-ethyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{1}H, ^{13}C	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)
 **[ZnL$_2$]·0,5H$_2$O** *HL = 1-carbothiamide-3-methyloxomethyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{13}C, ^{13}C sólido, XPS, DRX	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)

 **$[ZnL_2]\cdot MeOH$** *HL = 1-carbothiamide-3-phenyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{1}H, ^{13}C	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)
 **[Zn(L)]** *H_2L = 1-carbothiamide-3,4-dimethyl-5-pyrazolone*	4	O, 2N, S	AE, FAB-MS, IR, ^{13}C sólido	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)
 **[Zn(L)]** *H_2L = 1-carbothiamide-3-ethyl-5-pyrazolone*	4	O, 2N, S	AE, FAB-MS, IR, ^{13}C sólido	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)

 **[Zn(L)]** *H_2L = 1-carbothiamide-3-methyloxomethyl-5-pyrazolone*	4	O, 2N, S	AE, FAB-MS, IR, ^{13}C sólido, XPS	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)
 **[$ZnL_2(H_2O)$]·DMSO** *HL = 1-carbothiamide-3-methyl-5-pyrazolone*	5	O, N, S	IR, ^{1}H, ^{13}C, AE, DRX	[441]J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuan, J. Sordo, *Inorg. Chem*., **41**, 1550 (2002)
 **[$ZnL_2(H_2O)$]·DMSO** *HL = 1-carbothiamide-3,4-dimethyl-5-pyrazolone*	5	O, N, S	IR, ^{1}H, ^{13}C, AE, DRX	[441]J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, J. Ellena, M.S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L.M. Sanjuan, J. Sordo, *Inorg. Chem*., **41**, 1550 (2002)
 **[Cd(L)(OAc)]·2MeOH** *HL = 1-carbothiamide-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2O, N, S	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd	[442]J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán, J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem*., 83 (2000)

 **$[Cd(L)_2]\cdot 3H_2O$** *HL = 1-carbothiamide-3-methyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd	[442]J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán, J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 83 (2000)
 **$[CdL_2]$** *HL = 1-carbothiamide-3,4-dimethyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, 2019 (2004)
 **$[CdL_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-carbothiamide-3-ethyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, 2019 (2004)

 **$[CdL_2]\cdot H_2O$** *HL = 1-carbothiamide-3-methyloxomethyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, 2019 (2004)
 **$[CdL_2]\cdot MeOH$** *HL = 1-carbothiamide-3-phenyl-5-pyrazolone*	4	2N, 2S	AE, FAB-MS, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, 2019 (2004)
 **$[CdL_2(H_2O)]\cdot 2DMSO$** *HL = 1-carbothiamide-3,4-dimethyl-5-pyrazolone*	5	O, 2N, 2S	DRX	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans.*, 2019 (2004)

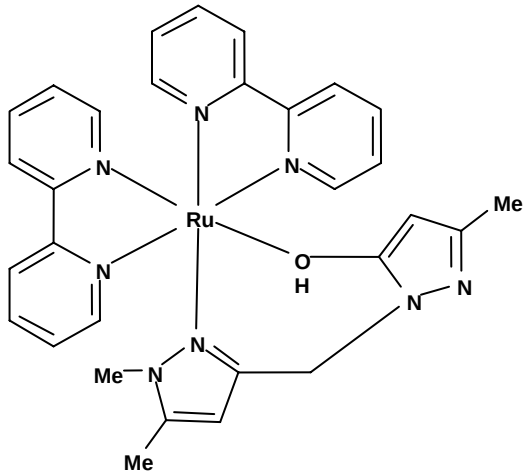
 **[CdL_2(DMSO)]·2DMSO** *HL = 1-carbothiamide-3-phenyl-5-pyrazolone*	5	O, 2N, 2S	DRX	[440]J.S. Casas, M.V. Castaño, M.S. García-Tasende, E. Rodríguez-Castellón, A. Sanchéz, L.M. Sanjuán, J. Sordo, *Dalton Trans*., 2019 (2004)
 **[Cd$(L)_2$Py]** *HL = 1-carbothiamide-3-methyl-5-pyrazolone* *Py = pyridine*	5	3N, 2S	AE, IR, ^{1}H, ^{13}C, ^{113}Cd, DRX	[442]J.S. Casas, M.V. Castaño, E.E. Castellano, M.S. García-Tasende, A. Sánchez, M.L. Sanjuán, J. Sordo, *Eur. J. Inorg. Chem*., 83 (2000)

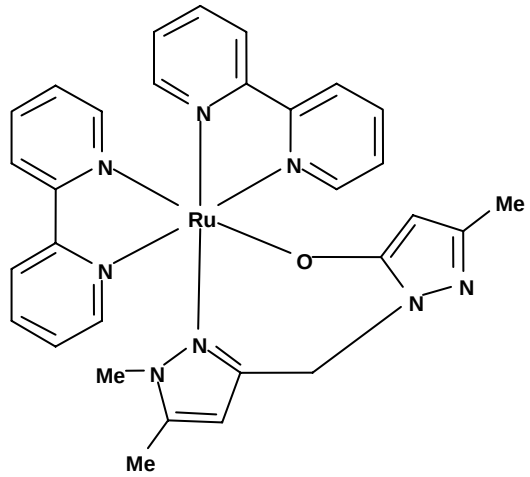
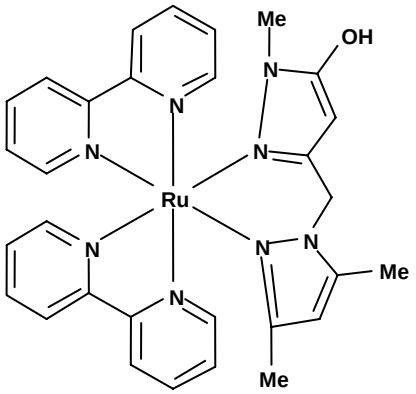
I.2.8.- OTHER 5-PYRAZOLONES

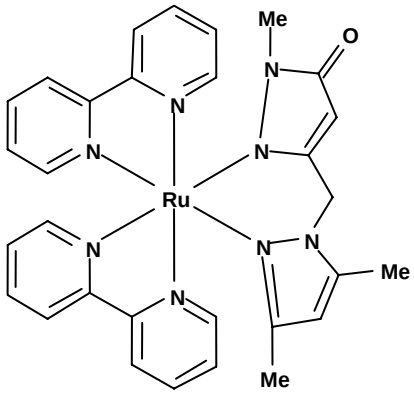
I.2.8.1.- MONO-PYRAZOLONES

I.2.8.1.1.- N(1) Substituted

GROUP 8.- Ru, Os

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ru(Bipy)_2(HL)][PF_6]_2$** *HL = 1-[(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)-methyl]-3-methyl-5-pyrazolone* *Bipy = bipyridine*	6	O, 5N	IR, AE, ^{13}C, FAB-MS	[443]C. Marzin, M. Naji, C. Coquelet, G. Tarragao, *Inorg. Chim. Acta*., **246**, 217 (1996)

 **$[Ru(Bipy)_2(L)][PF_6]$** *HL = 1-[(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)-methyl]-3-methyl-5-pyrazolone* *Bipy = bipyridine*	6	O, 5N	IR, AE, ^{13}C, FAB-MS	[443]C. Marzin, M. Naji, C. Coquelet, G. Tarragao, *Inorg. Chim. Acta*., **246**, 217 (1996)
 **$[Ru(Bipy)_2(HL)][PF_6]_2$** *HL = 1-methyl-3-[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-5-pyrazolone* *Bipy = bipyridine*	6	6 N	IR, AE, ^{13}C, FAB-MS	[443]C. Marzin, M. Naji, C. Coquelet, G. Tarragao, Inorg. Chim. Acta., 246, 217 (1996)

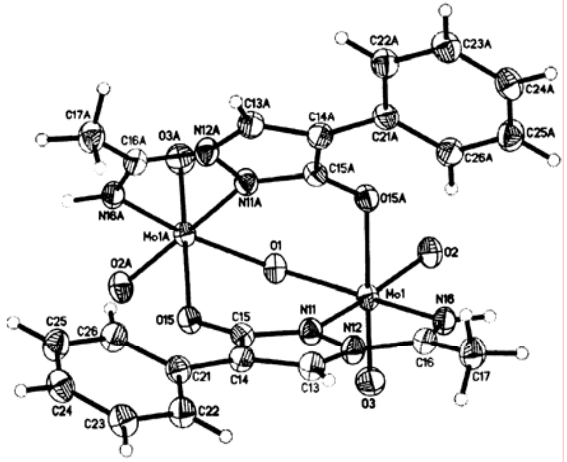
 **$[Ru(Bipy)_2(L)][PF_6]$** *HL = 1-methyl-3-[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-5-pyrazolone* *Bipy = bipyridine*	6	6 N	IR, AE, ^{13}C, FAB-MS	[443]C. Marzin, M. Naji, C. Coquelet, G. Tarragao, Inorg. Chim. Acta., 246, 217 (1996)

GROUP .- Actinides

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
$[Th(HL)_2(NO_3)_4]$ *HCMP= 1-carbimido-3-methyl-5-pyrazolone*	8?	8O?	AE, Λ_m, IR, μ	[73]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **27A**, 1005 (1988)

I.2.8.1.2.- N(2) Substituted

GROUP 6.- Mo

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mo_2O_5(HL)_2]\cdot 2CH_3CN$** *HL = 2-acetimido-4-phenyl-5-pyrazolone*	6	4O, 2N	DRX, ^1H	[444]S-L. Guo, M. Wagner, M. Bolte, *Acta Cryst*., **E57**, m428 (2001)

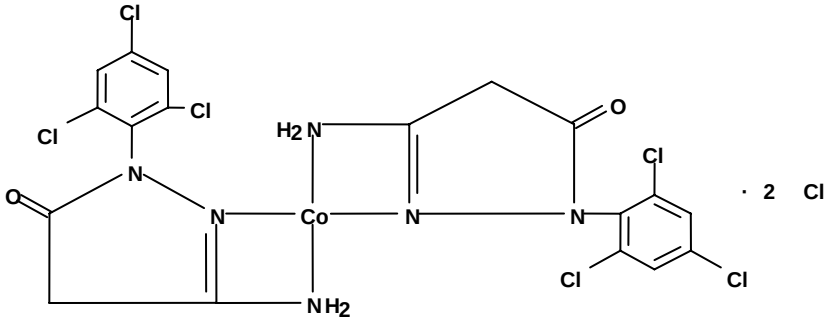
I.2.8.1.3.- C(3) Substituted

GROUP 8.- Ru, Os

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
$[RuL_3]$ *HL = 1-phenyl-3-amino-4-carbodithioic acid-5-pyrazolone*	¿?	¿?	UV	[445]G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons, I.G. Dekmeijere, *Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)

$[OsL_4]$ **$[OsL_3]$** *HL = 1-phenyl-3-amino-4-carbodithioic acid-5-pyrazolone*	¿?	¿?	UV	[445]G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons, I.G. Dekmeijere, *Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)

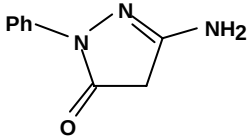
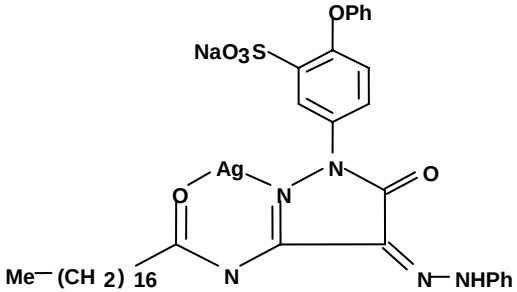
GROUP 9.- Co, Rh, Ir

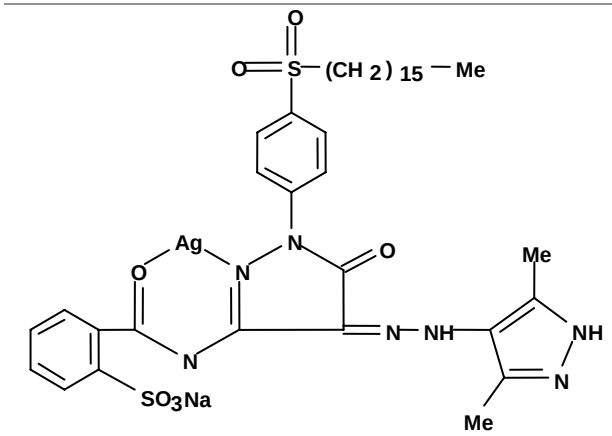
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co(HL)_2]Cl_2$** *HL = 1-(2´,4´.6´-trichlorophenyl)-3-amino-5-pyrazolone*	4	4N	IR, AE	[446]A.A. Solovskii, V.F. Mironov, N.F. Rakova, *Zhurmal Neorganicheskoi Khimii*, **32(12)**, 3101 (1987)
$[RhL_3]$ *HL = 1-phenyl-3-amino-4-carbodithioic acid-5-pyrazolone*	¿?	¿?	UV	[445]G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons, I.G. Dekmeijere, *Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)
$[IrL_4]$ **$[IrL_3]$** *HL = 1-phenyl-3-amino-4-carbodithioic acid-5-pyrazolone*	¿?	¿?	UV	[445]G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons, I.G. Dekmeijere, *Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)

GROUP 10.- Pd, Pt

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
$[PdL_2]$ *HL = 1-phenyl-3-amino-4-carbodithioic acid-5-pyrazolone*	¿?	¿?	UV	[445]G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons, I.G. Dekmeijer*e, Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)
$[PtL_2]$ **$[PtL_4]$** *HL = 1-phenyl-3-amino-4-carbodithioic acid-5-pyrazolone*	¿?	¿?	UV	[445]G. Rudzitis, I. Baltgalve, G. Mezaraups, E. Jansons, I.G. Dekmeijer*e, Kimijas Serija*, **3**, 321 (1984)

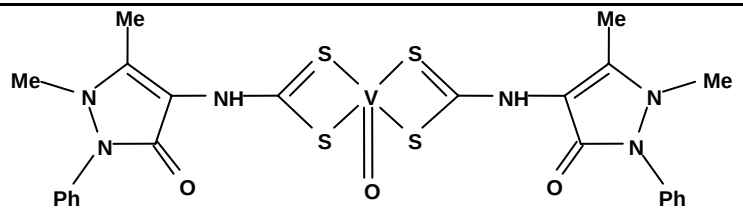
GROUP 11.- Cu, Ag

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 · 1/2 Cu(II) **$[Cu(L)_2]$** *HL= 1-phenyl-3-amino-5-pyrazolone*	4?	2O, 2N	AE, Λ_m, IR, μ, ESR	[447]S. Sharma, *Himalayan Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **17**, 13 (2000)
 **$[Ag(L)]$** *HL = 2-[1-(phenylhydrazono)-2-[(1-oxooctadecyl)amino]-5-oxo-1H-pyrazol-1-yl]-5-phenoxy-benzenesulfonatesodium*	2	O, N	IR	[431]B.E. Zaitsev, V.A. Zaitsev, P.P. Prom´kin, O.V. Koval´chukova, P.I.R. Abramenko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **38(11)**, 1809 (1993)

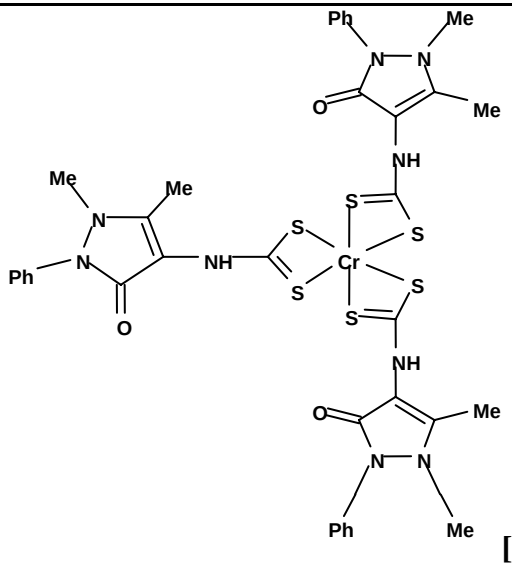
 **[Ag(L)]** *HL = 2-[[[[1-[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)hydrazono]-1-[4-(hexadecylsulfonyl)phenyl]-5-oxo-1H-pyrazol-3-yl]amino]carbonyl]-benzenesulfonatesodium*	2	O, N	IR	[431]B.E. Zaitsev, V.A. Zaitsev, P.P. Prom´kin, O.V. Koval´chukova, P.I.R. Abramenko, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **38(11)**, 1809 (1993)

I.2.8.1.4.- C(4) Substituted

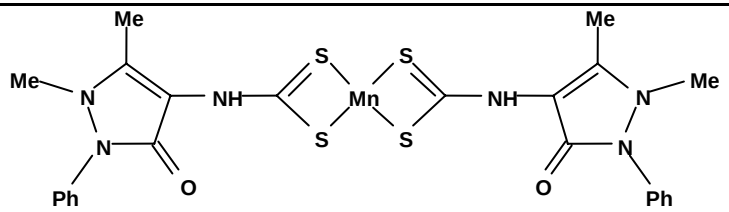
GROUP 5.- V

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[VO(L)_2]$** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	5	O, 4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

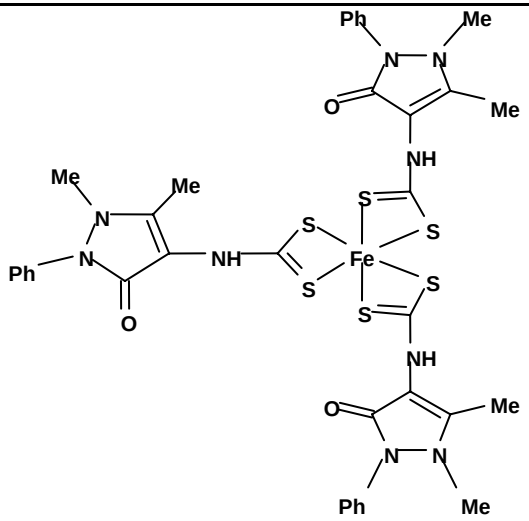
GROUP 6.- Cr

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Cr(L)$_3$]** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	6	6S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

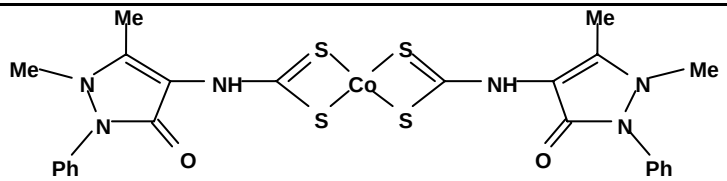
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Mn(L)$_2$]** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	4	4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

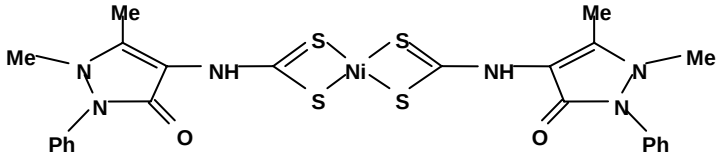
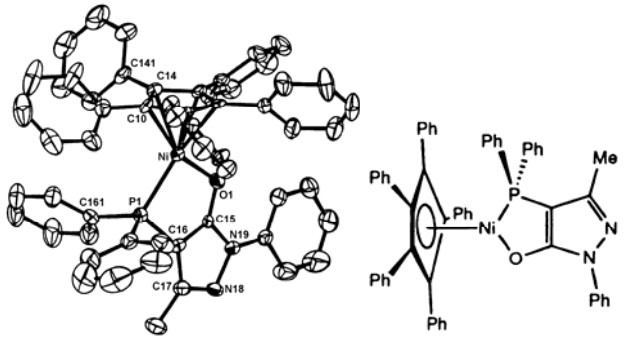
GROUP 8.- Fe

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Fe(L)$_3$]** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	6	6S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

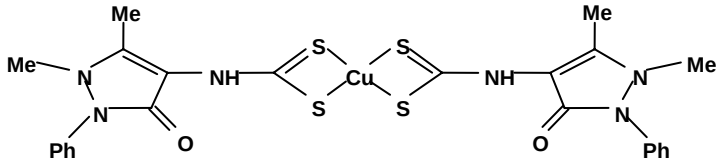
GROUP 9.- Co

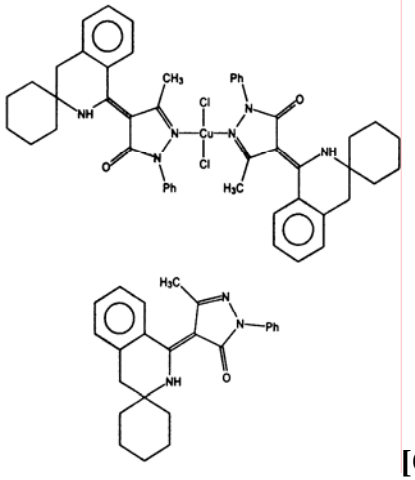
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Co(L)$_2$]** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	4	4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

GROUP 10.- Ni

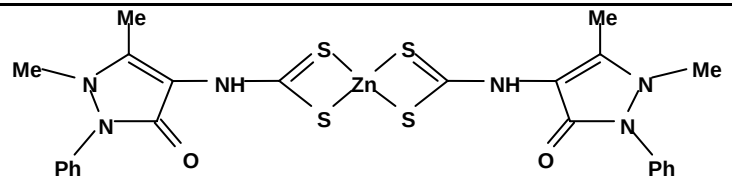
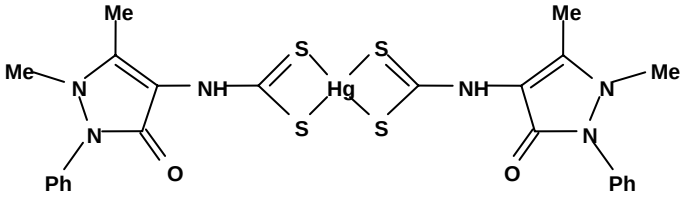
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Ni(L)_2]$** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	4	4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)
 **$[Ni(\eta\text{-}C_5Ph_5)L]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(diphenylphosphino)-5-pyrazolone*	7	O, P, 5C	DRX, IR, ^1H, ^{13}C, ^{31}P, AE, FAB-MS	[449]D. Matt, M. Huhn, M. Bonnet, J. Tkatchenko, U. Englert, W. Kläui, *Inorg. Chem.*, **34**, 1288 (1995)

GROUP 11.- Cu

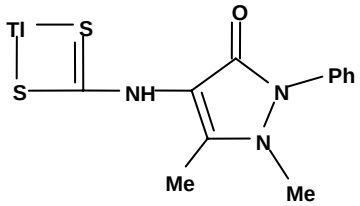
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cu(L)_2]$** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	4	4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

 **$[Cu(HL)_2(Cl_2)](HL)$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-(1´,4´-dihydrospiro[cyclohexane-1,3´(2´H)-isoquinolin]-1´-ylidene]-5-pyrazolone*	4	2N, 2Cl	DRX	[450]V.I. Sokol, V.V. Davydov, N.Y. Merkur´eva, O.A. Al-Saleh, M.A. Ryabov, V.S. Sergienko, Y.V. Shklyaev, *Zh. Neorg. Kim.*, **47**, 409 (2002)

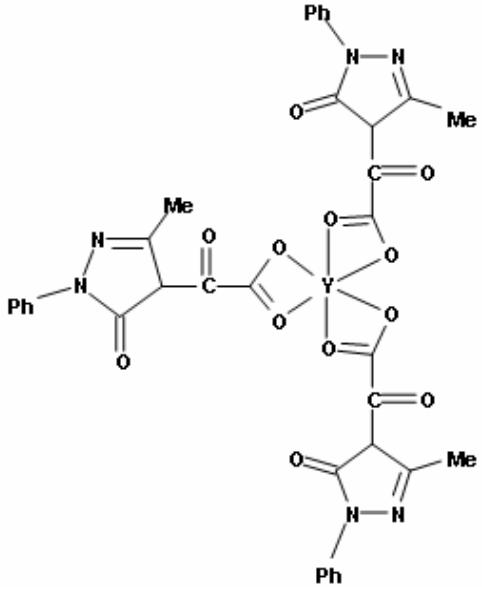
GROUP 12 Zn, Hg

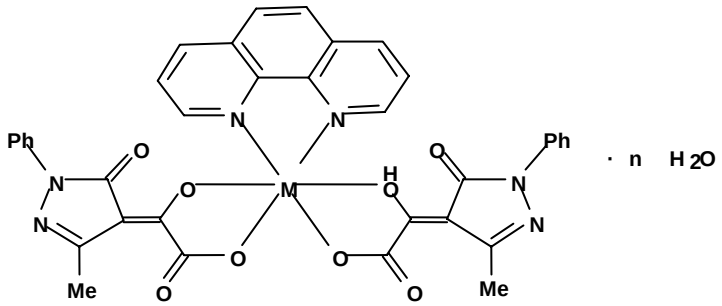
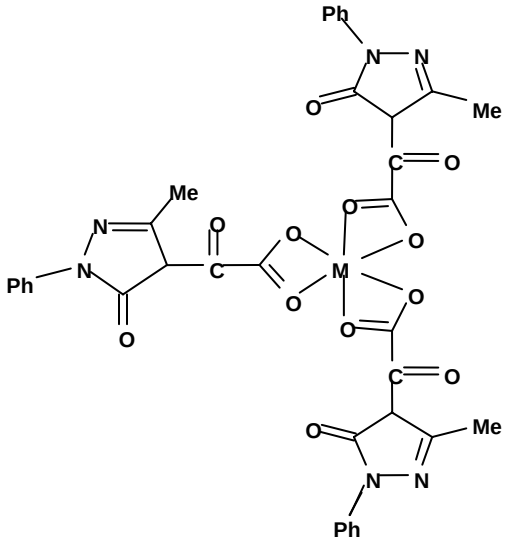
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn(L)_2]$** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	4	4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)
 **$[Hg(L)_2]$** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	4	4S	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

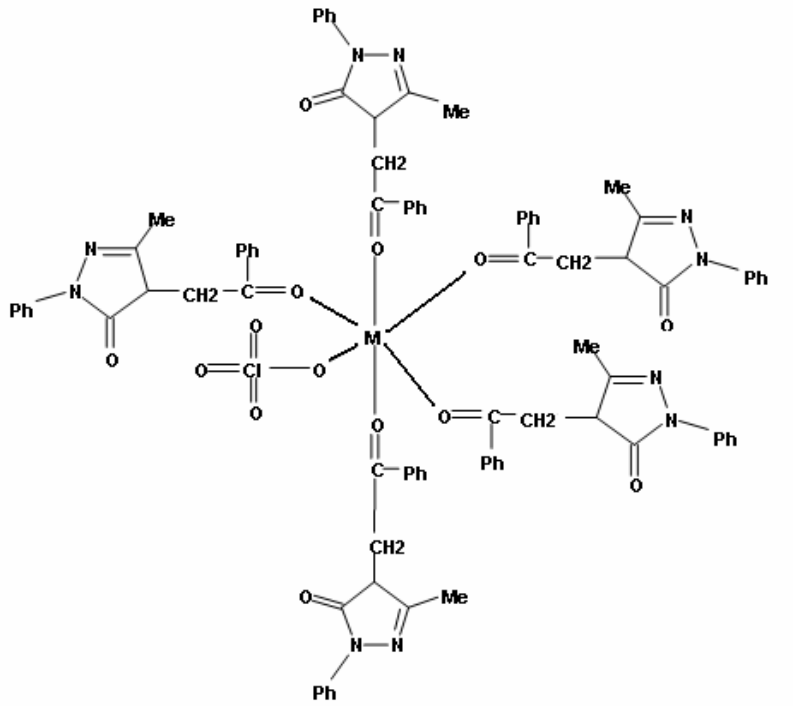
GROUP 13.- Tl

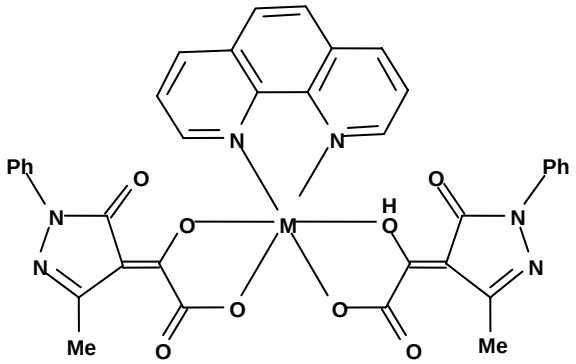
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **[Tl(L)]** *NaL = 4-aminophenazone dithiocarbamate, sodium salt*	2 or higher	2S + ?	AE, μ, IR, UV, χ_m	[448]H.B. Singh, S. Maheshwari, S. Srivastava, V. Rani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **12(6)**, 659 (1982)

GROUP.- Y, La and lanthanides

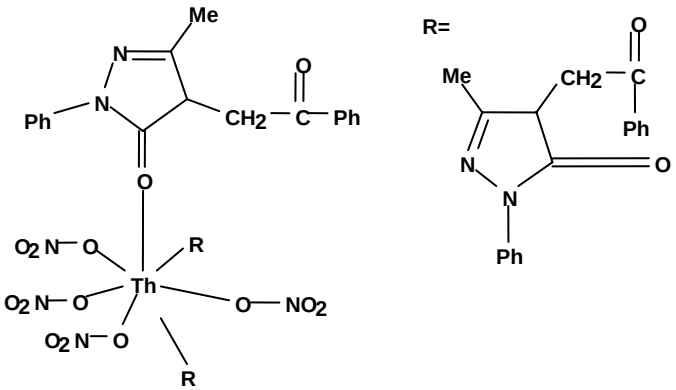
Compound	NC	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Y(L)_3]\cdot 2H_2O$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-glyoxylic acid*	6	6O	AE, IR, UV, TDA, TGA, ^1H	[451]Y. Xing, T. Wei, X. Li, L. Yan, R. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **9(2)**, 172 (1993)

 **[M(L)(HL)(phen)]·nH$_2$O** **(M= Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-glyoxylic acid* *Phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	IR, UV, ^{1}H, TGA	[452]X. Li, Y. Xing, Y. Wan, Y. Wang, R. Yang, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **9(1)**, 9 (1991)
 **[M(L)$_3$]·nH$_2$O** **(M= La, Ce-Yb; n= 1-2)** *HL = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-glyoxalic acid*	6	6O	AE, IR, UV, TDA, TGA, ^{1}H	[451]Y. Xing, T. Wei, X. Li, L. Yan, R. Yang, *Wuji Huaxue Xuebao*, **9(2)**, 172 (1993)

 **$[M(HL)_5(ClO_4)](ClO_4)_2$** **M= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenacyl-5-pyrazolone*	6	6O	AE, Λ_m, μ, IR	[453]V. Giri, P. Indrasenan, *Polyhedron*, **2(7)**, 573 (1983)

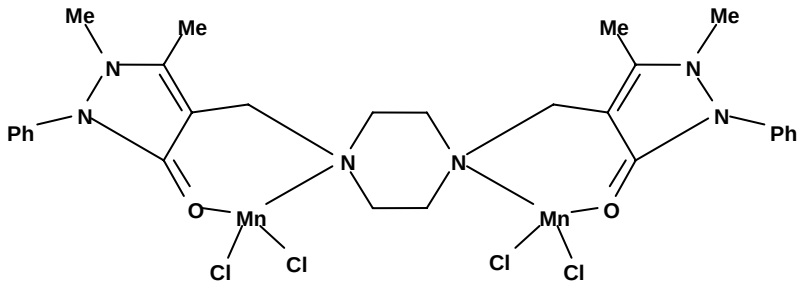
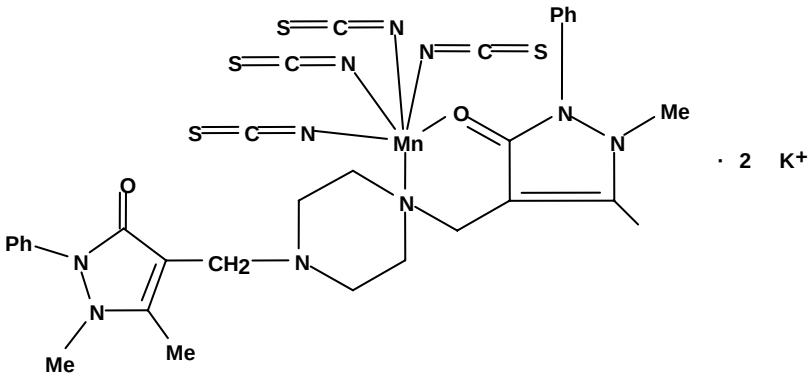
 **$[M(L)(HL)(Phen)]\cdot 4H_2O$** **(M= Ho, Er, Tm, Yb)** *H_2L = 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone-4-glyoxylic acid* *Phen = 1,10-phenanthroline*	6	4O, 2N	IR, UV, ^{1}H, TGA	[452]X. Li, Y. Xing, Y. Wan, Y. Wang, R. Yang, *Zhongguo Xitu Xuebao*, **9(1)**, 9 (1991)

GROUP.- Actinides

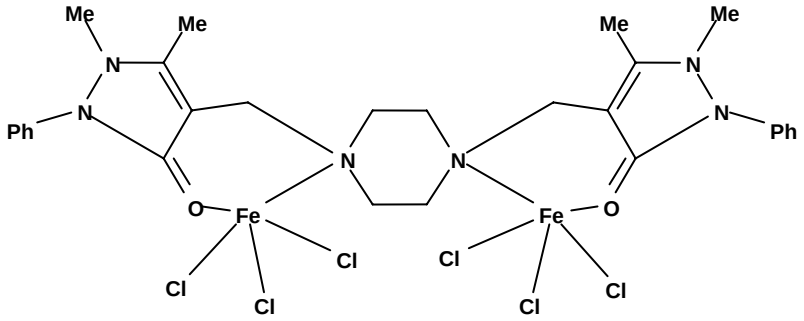
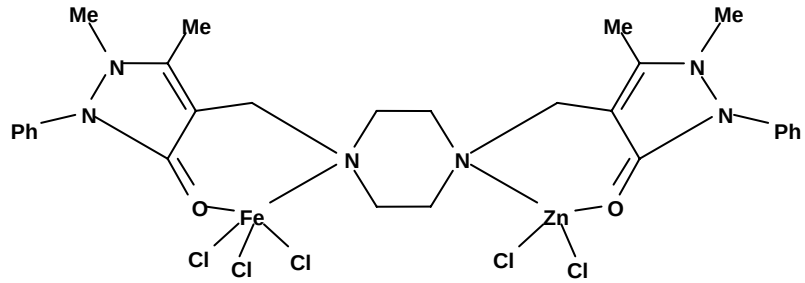
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Th(L)_3(NO_3)_4]$** *HL = 1-phenyl-3-methyl-4-phenacyl-5-pyrazolone*	7	7O	AE, Λ_m, IR, μ	[73]B. Kuncheria, P. Indrasenan, *Indian J. Chem.*, **27A**, 1005 (1988)

I.2.8.2.- BIS-PYRAZOLONES

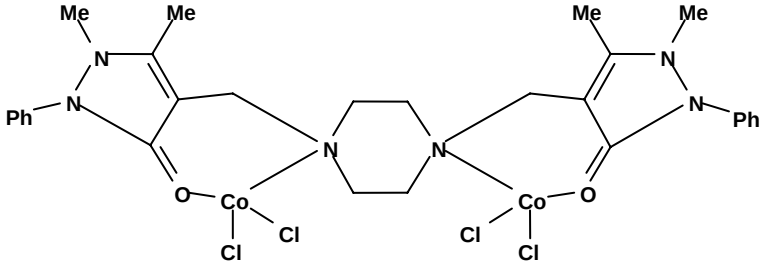
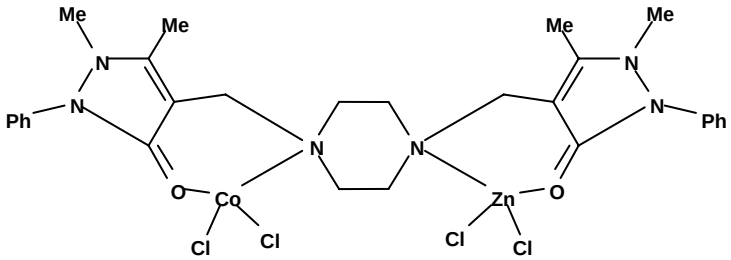
GROUP 7.- Mn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Mn_2LCl_4]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2Cl	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)
 **$K_2[MnL(NCS)_4]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	O, 5N	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)

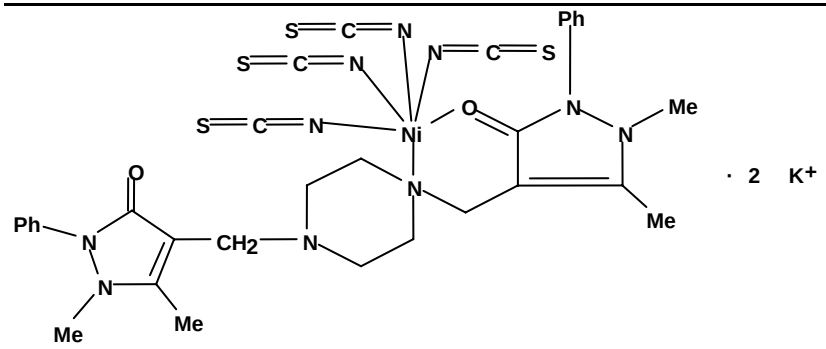
GROUP 8 .- Fe

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Fe_2(L)Cl_6]\cdot 2H_2O$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	5	O, N, 3Cl	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)
 **$[FeCl_3(L)(ZnCl_2)]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	5(Fe) 4(Zn)	O, N, 3Cl O, N, 2Cl	IR, UV	[455]O. Costisor, A. Maurer, A. Tomeseu, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 93 (1981)

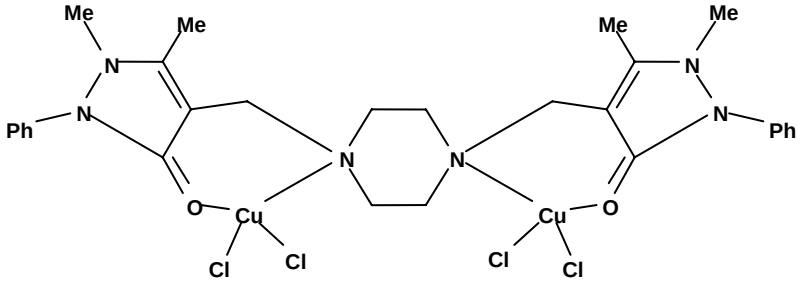
GROUP 9.- Co

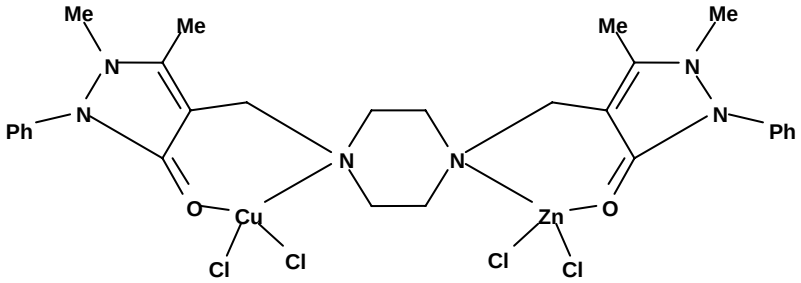
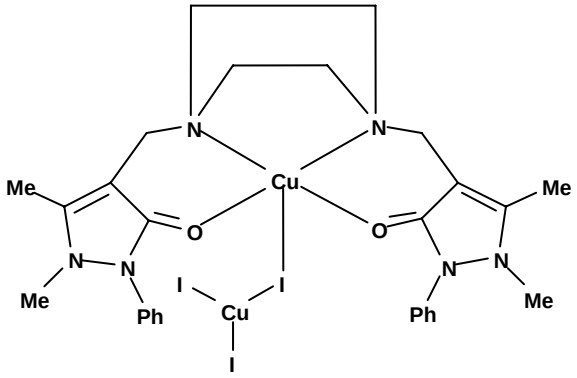
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Co_2(L)Cl_4]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2Cl	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)
 **$[CoCl_2(L)(ZnCl_2)]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2Cl	IR, UV	[455]O. Costisor, A. Maurer, A. Tomeseu, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 93 (1981)

GROUP 10.- Ni

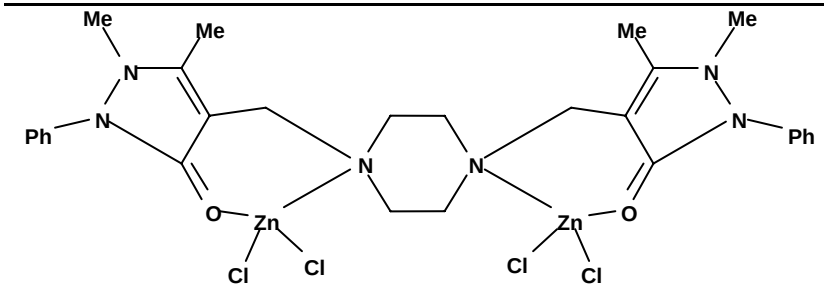
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$K_2[NiL(NCS)_4]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	6	O, 5N	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)

GROUP 11.- Cu

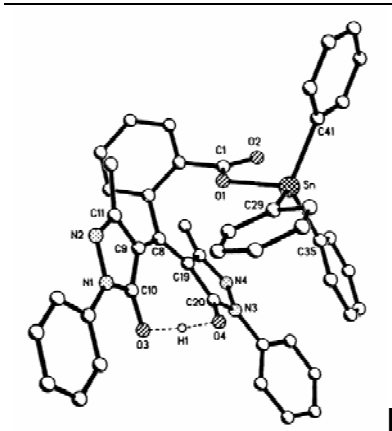
Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Cu_2LCl_4]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2Cl	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)

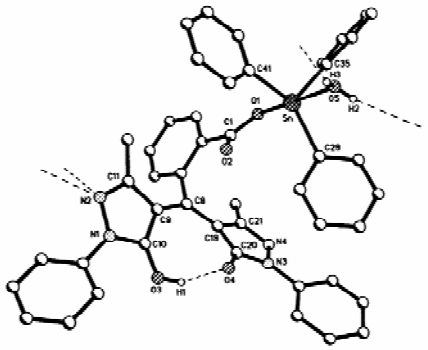
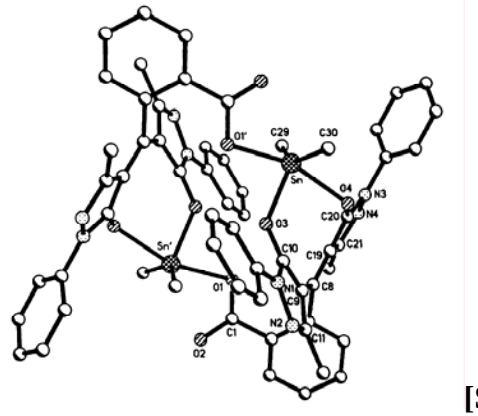
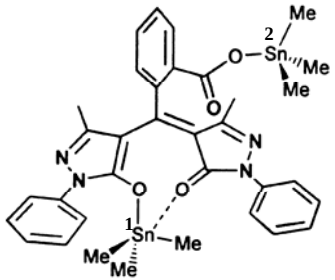
 **$[CuCl_2(L)(ZnCl_2)]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2Cl	IR, UV	[455]O. Costisor, A. Maurer, A. Tomeseu, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 93 (1981)
 **$[CuL(CuI_3)]\cdot DMF$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	5 3	2O, 2N, I 3I	DRX	[456] P. Weinberger, O. Costisor, R. Tudose, O. Baumgartner, W. Linert, *J. Mol. Struct.*, **519**, 21 (2000)

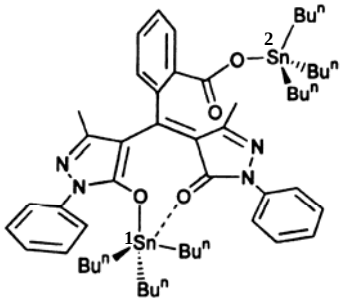
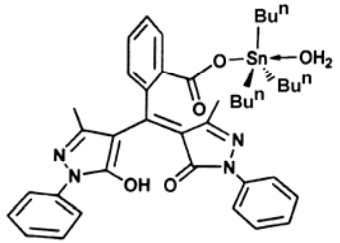
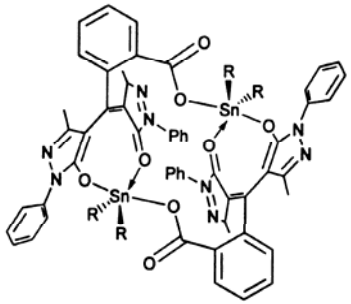
GROUP 12.- Zn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[Zn_2LCl_4]$** *L = 4,4´-[1,4-piperazinediylbis(methylene)]bis[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone]*	4	O, N, 2Cl	AE, χ_m, IR	[454]O. Costisor, A. Maurer, S. Policec, *Buletinul Stiintific si Tehnic al Institutului Politehnic Traian Vuia Timisoara, Seria Chimie*, **26(1)**, 87 (1981)

GROUP 14.- Sn

Compound	CN	Donor atoms	Characterization	Reference
 **$[SnPh_3(HL)]$** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	4	O, 3C	DRX, AE, Λ_m, ^1H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)

 **$[SnPh_3(HL)(H_2O)]$** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	5	2O, 3C	DRX, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)
 **$[SnMe_2(L)]_2$** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	5	3O, 2C	DRX, AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)
 **$[(SnMe_3)_2(L)]$** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	5(Sn1) 4(Sn2)	2O, 3C O, 3C	AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)

 **[(SnBu$^n_3$)$_2$(L)]** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	5(Sn1) 4(Sn2)	2O, 3C O, 3C	AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)
 **[SnBu$^n_3$(HL)(H$_2$O)]** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	5	2O, 3C	AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)
 **[SnBu$^t_2$(L)]$_2$** **[SnBu$^n_2$(L)]$_2$** **[SnPh$_2$(L)]$_2$** *H_2L = 2-[(5-hydroxy-1-phenyl-3.methylpyrazol-4-yl)(5-oxo-1-phenyl-3-methylpyrazol-4-ylideno)methyl]benzoic acid*	5	3O, 2C	AE, Λ_m, ^{1}H, ^{13}C, ^{119}Sn, IR	[457]C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., 1790 (2001)

APÉNDICE III.- LIGANDOS

III.A.- LIGANDOS PRIMARIOS

III.A.1.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

III.A.1.3.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS. ELECTROSPRAY (ESI)

III.A.1.4.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

III.A.1.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

III.A.1.5.1.-RMN DE ^{1}H

III.A.1.5.2.-RMN DE ^{13}C

III.B.- LIGANDOS SECUNDARIOS

III.B.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

III.B.2.3.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS. ELECTROSPRAY (ESI)

III.B.2.4.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

III.B.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

III.B.2.5.1.-RMN DE ^{1}H

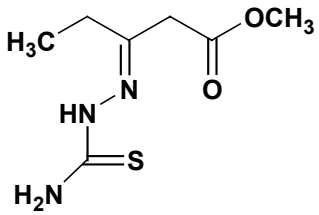
III.B.2.5.2.-RMN DE ^{13}C

III.A.- LIGANDOS PRIMARIOS

III.A.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructura cristalina de tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres y β-cetoamidas

HPRTSC·DMSO



Datos cristalográficos de HPRTSC·DMSO

Fórmula Empírica	$C_9H_{19}N_3O_3S_2$	**Z**	2
Masa Molecular	281,39	**D(cal) Mg/m^3**	1,350
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,386
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	300
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,29 x 0,19 x 0,04
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	2.28 - 24.99
a (Å)	7,4933(6)	**Intervalo h, k, l**	-8, 8; -11, 11; -12, 12
b (Å)	9,8890(7)	**No. Reflex. medidas**	6623
c (Å)	10,4358(7)	**No. Reflex. únicas**	2427
α (º)	114,079(5)	**$R_{(int)}$**	0,0533
β (º)	97,786(3)	**R**	0,0356
γ(º)	94,348(3)	**R_w**	0,0867
V (Å^3)	692,12(9)	**GOF**	1,107

Distancias interatómicas (Å) de HPRTSC·DMSO

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
S(1)-C(1)	1,6841(19)	C(2)-C(5)	1,500(3)
O(1)-C(4)	1,208(2)	C(2)-C(3)	1,505(3)
O(2)-C(4)	1,341(2)	C(3)-C(4)	1,511(3)
O(2)-C(7)	1,452(2)	C(5)-C(6)	1,517(3)
N(1)-C(1)	1,329(3)	S(2)-O(3)	1,5212(14)
N(2)-C(1)	1,361(2)	S(2)-C(8)	1,787(2)
N(2)-N(3)	1,383(2)	S(2)-C(9)	1,790(2)
N(3)-C(2)	1,281(2)		

Ángulos de enlace (º) de HPRTSC·DMSO

	Ángulo		Ángulo
C(4)-O(2)-C(7)	115,80(16)	C(2)-C(3)-C(4)	111,21(16)
C(1)-N(2)-N(3)	116,72(15)	O(1)-C(4)-O(2)	123,97(18)
C(2)-N(3)-N(2)	120,42(16)	O(1)-C(4)-C(3)	125,61(18)
N(1)-C(1)-N(2)	115,86(18)	O(2)-C(4)-C(3)	110,42(16)
N(1)-C(1)-S(1)	123,69(16)	C(2)-C(5)-C(6)	115,51(16)
N(2)-C(1)-S(1)	120,44(14)	O(3)-S(2)-C(8)	105,55(9)
N(3)-C(2)-C(5)	117,00(17)	O(3)-S(2)-C(9)	105,52(9)
N(3)-C(2)-C(3)	126,31(18)	C(8)-S(2)-C(9)	97,59(10)
C(5)-C(2)-C(3)	116,69(16)		

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HPRTSC·DMSO

	x	y	z	U(eq)
S(1)	-2631(1)	7476(1)	-1852(1)	24(1)
O(1)	-151(2)	1900(2)	-4268(1)	30(1)
O(2)	2838(2)	2165(2)	-3407(1)	27(1)
N(1)	-4708(2)	5280(2)	-1667(2)	26(1)
N(2)	-1724(2)	4994(2)	-1719(2)	20(1)
N(3)	-2179(2)	3708(2)	-1541(2)	20(1)
C(1)	-3075(3)	5832(2)	-1749(2)	20(1)
C(2)	-987(3)	2852(2)	-1517(2)	20(1)
C(3)	951(3)	3063(2)	-1714(2)	21(1)
C(4)	1101(3)	2315(2)	-3272(2)	23(1)
C(5)	-1578(3)	1503(2)	-1277(2)	23(1)
C(6)	-3579(3)	1245(2)	-1211(2)	30(1)
C(7)	3169(3)	1486(3)	-4860(2)	37(1)
S(2)	1228(1)	-3421(1)	6507(1)	22(1)
O(3)	1650(2)	-4128(2)	7542(2)	27(1)
C(8)	2032(3)	-1467(2)	7510(2)	29(1)
C(9)	2936(3)	-3852(3)	5413(2)	29(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HPRTSC·DMSO

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	20(1)	23(1)	31(1)	15(1)	3(1)	3(1)
O(1)	25(1)	42(1)	24(1)	14(1)	1(1)	5(1)
O(2)	20(1)	34(1)	27(1)	11(1)	7(1)	4(1)
N(1)	16(1)	27(1)	43(1)	20(1)	6(1)	6(1)
N(2)	15(1)	22(1)	27(1)	14(1)	4(1)	3(1)
N(3)	20(1)	19(1)	22(1)	11(1)	4(1)	3(1)
C(1)	18(1)	23(1)	18(1)	10(1)	1(1)	3(1)
C(2)	17(1)	22(1)	19(1)	7(1)	1(1)	2(1)

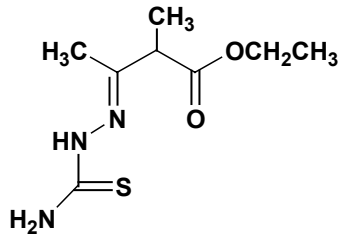
C(3)	19(1)	24(1)	22(1)	11(1)	1(1)	5(1)
C(4)	21(1)	23(1)	28(1)	14(1)	6(1)	5(1)
C(5)	22(1)	24(1)	26(1)	13(1)	3(1)	6(1)
C(6)	26(1)	26(1)	41(1)	18(1)	6(1)	2(1)
C(7)	33(1)	45(1)	33(1)	14(1)	17(1)	6(1)
S(2)	16(1)	26(1)	28(1)	14(1)	3(1)	2(1)
O(3)	20(1)	33(1)	37(1)	24(1)	7(1)	6(1)
C(8)	29(1)	27(1)	30(1)	14(1)	2(1)	1(1)
C(9)	21(1)	37(1)	29(1)	14(1)	5(1)	4(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de HPRTSC·DMSO

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O(2)^{i}	0,85(3)	2,56(2)	3,137(2)	126,2(19)
N(1)-H(1A)···N(3)	0,85(3)	2,15(2)	2,564(3)	109,7(19)
N(1)-H(1B)···O(3)^{ii}	0,79(3)	2,16(3)	2,915(2)	160(2)
N(2)-H(2)···O(3)^{iii}	0,88	2,05	2,913(2)	166,3

^{i}x-1,y,z; ^{ii}x-1,y+1,z-1; ^{iii}x,y+1,z-1

HEMTSC



Datos cristalográficos de HEMTSC

Fórmula Empírica	$C_8H_{15}N_3O_2S$	**Z**	4
Masa Molecular	217,29	**D(cal) Mg/m^3**	1,316
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,276
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	464
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,24 x 0,20 x 0,14
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	1,61 – 24,99
a (Å)	13,1240(3)	**Intervalo h, k, l**	-15, 15; -10, 10; -11, 10
b (Å)	9,2260(3)	**No. Reflex. medidas**	9728
c (Å)	9,4070(4)	**No. Reflex. únicas**	1909
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,1217
β (º)	105,6560(10)	**R**	0,0408
γ (º)	90	**R_w**	0,1159
V (Å^3)	1096,76(6)	**GOF**	1,172

Distancias interatómicas (Å) de HEMTSC

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S(1)-C(1)	1,692(3)	N(2)-N(3)	1,389(2)
S(2)-C(1)	1,690(12)	N(3)-C(2)	1,275(2)
O(1)-C(4)	1,206(2)	C(2)-C(5)	1,502(2)
O(2)-C(4)	1,345(2)	C(2)-C(3)	1,511(2)
O(2)-C(7)	1,458(2)	C(3)-C(4)	1,521(2)
N(1)-C(1)	1,332(2)	C(3)-C(6)	1,536(2)
N(2)-C(1)	1,351(2)	C(7)-C(8)	1,502(3)

Ángulos de enlace (º) para HEMTSC

	Ángulo		Ángulo
C(4)-O(2)-C(7)	116,03(14)	N(2)-C(1)-S(2)	120,7(4)
C(1)-N(1)-N(3)	63,74(11)	N(1)-C(1)-S(1)	121,95(16)
C(1)-N(1)-O(1)^{i}	148,07(13)	N(2)-C(1)-S(1)	121,08(15)
N(3)-N(1)-O(1)^{i}	87,28(6)	S(2)-C(1)-S(1)	7,2(5)
C(1)-N(1)-O(2)^{ii}	113,69(12)	N(3)-C(2)-C(5)	125,85(16)
N(3)-N(1)-O(2)^{ii}	150,60(7)	N(3)-C(2)-C(3)	116,64(16)
O(1)i-N(1)-O(2)^{ii}	98,10(5)	C(5)-C(2)-C(3)	117,50(15)
C(1)-N(2)-N(3)	117,65(15)	C(2)-C(3)-C(4)	109,06(14)
C(1)-N(2)-S(1)^{iii}	117,86(11)	C(2)-C(3)-C(6)	114,39(15)
N(3)-N(2)-S(1)^{iii}	124,47(11)	C(4)-C(3)-C(6)	108,32(14)
C(2)-N(3)-N(2)	117,83(15)	O(1)-C(4)-O(2)	123,48(16)
C(2)-N(3)-N(1)	178,63(13)	O(1)-C(4)-C(3)	125,50(16)
N(2)-N(3)-N(1)	61,17(9)	O(2)-C(4)-C(3)	110,94(14)
N(1)-C(1)-N(2)	116,96(16)	O(2)-C(7)-C(8)	107,10(16)
N(1)-C(1)-S(2)	121,9(4)		

^{i}x,-y-1/2,z-1/2; ^{ii}x,y+1,z; ^{iii}-x,-y,-z+1

Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para HEMTSC

	x	y	z	U(eq)
S(1)	922(2)	1774(2)	4581(2)	21(1)
S(2)	795(10)	1780(12)	4386(13)	62(4)
O(1)	3128(1)	-4844(2)	5630(1)	26(1)
O(2)	3423(1)	-6385(2)	3933(1)	25(1)
N(1)	2121(1)	760(2)	2947(2)	25(1)
N(2)	1200(1)	-950(2)	3854(2)	21(1)
N(3)	1782(1)	-1978(2)	3331(2)	20(1)
C(1)	1442(1)	461(2)	3734(2)	21(1)
C(2)	1615(1)	-3311(2)	3551(2)	20(1)
C(3)	2294(1)	-4402(2)	3031(2)	20(1)
C(4)	2970(1)	-5215(2)	4360(2)	21(1)

C(5)	818(1)	-3883(2)	4293(2)	24(1)
C(6)	3030(2)	-3742(2)	2181(2)	27(1)
C(7)	4156(2)	-7193(2)	5106(2)	31(1)
C(8)	4874(2)	-8030(2)	4404(2)	35(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HEMTSC

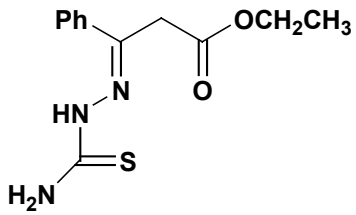
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
S(1)	24(1)	15(1)	28(1)	-1(1)	13(1)	3(1)
S(2)	62(6)	11(4)	138(10)	-12(5)	71(6)	-6(3)
O(1)	29(1)	25(1)	27(1)	-1(1)	12(1)	3(1)
O(2)	26(1)	22(1)	28(1)	1(1)	9(1)	8(1)
N(1)	29(1)	15(1)	38(1)	-2(1)	20(1)	-2(1)
N(2)	21(1)	15(1)	31(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
N(3)	20(1)	16(1)	26(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
C(1)	19(1)	16(1)	28(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(2)	18(1)	17(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(3)	21(1)	15(1)	26(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
C(4)	20(1)	16(1)	30(1)	-1(1)	14(1)	-2(1)
C(5)	22(1)	17(1)	36(1)	1(1)	15(1)	1(1)
C(6)	29(1)	25(1)	31(1)	1(1)	13(1)	3(1)
C(7)	31(1)	29(1)	33(1)	6(1)	8(1)	12(1)
C(8)	30(1)	30(1)	45(1)	-2(1)	8(1)	11(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) en HEMTSC

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,24	2,607(2)	104,5
N(1)-H(1A)···O(1)^{i}	0,88	2,26	2,961(2)	136,1
N(1)-H(1B)···O(2)^{ii}	0,88	2,38	3,141(2)	145,3
N(2)-H(2)···S(1)^{iii}	0,88	2,69	3,565(3)	175,4

^{i}x,-y-1/2,z-1/2; ^{ii}x,y+1,z; ^{iii}-x,-y,-z+1

HEBTSC



Datos cristalográficos de HEBTSC

Fórmula Empírica	$C_{12}H_{15}N_3O_2S$	**Z**	4
Masa Molecular	265,33	**D(cal) Mg/m^3**	1,314
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,239
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	560
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,10 x 0,04 x 0,01
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	2,64 – 25,00
a (Å)	8,3160(2)	**Intervalo h, k, l**	-9, 9; -10, 10; -20, 23
b (Å)	8,4110(2)	**No. Reflex. medidas**	16150
c (Å)	19,4680(5)	**No. Reflex. únicas**	2356
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0766
β (º)	99,8950(10)	**R**	0,0377
γ (º)	90	**R_w**	0,0900
V (Å^3)	1341,45(6)	**GOF**	1,053

Distancias interatómicas (Å) de HEBTSC

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
S-C(1)	1,6916(17)	C(2)-C(3)	1,507(2)
O(1)-C(4)	1,203(2)	C(3)-C(4)	1,511(2)
O(2)-C(4)	1,335(2)	C(5)-C(10)	1,399(3)
O(2)-C(11)	1,461(2)	C(5)-C(6)	1,400(3)
N(1)-C(1)	1,321(2)	C(6)-C(7)	1,394(3)
N(1)-N(3)	2,573(2)	C(7)-C(8)	1,382(3)
N(2)-C(1)	1,359(2)	C(8)-C(9)	1,388(3)
N(2)-N(3)	1,3745(19)	C(9)-C(10)	1,381(3)
N(3)-C(2)	1,288(2)	C(11)-C(12)	1,494(3)
C(2)-C(5)	1,486(2)		

Ángulos de enlace (º) de HEBTSC

	Ángulo		**Ángulo**
C(4)-O(2)-C(11)	117,06(15)	N(3)-C(2)-C(5)	115,29(15)
C(1)-N(1)-N(3)	64,15(10)	N(3)-C(2)-C(3)	125,49(15)
C(1)-N(1)-O(1)^{i}	151,08(12)	C(5)-C(2)-C(3)	119,22(15)
N(3)-N(1)-O(1)^{i}	89,45(6)	C(2)-C(3)-C(4)	115,04(14)
C(1)-N(1)-S^{ii}	124,14(11)	O(1)-C(4)-O(2)	124,44(16)

N(3)-N(1)-S^{ii}	151,57(7)	O(1)-C(4)-C(3)	123,48(16)
O(1)^{i}-N(1)-S^{ii}	73,95(4)	O(2)-C(4)-C(3)	112,08(14)
C(1)-N(2)-N(3)	116,53(14)	C(10)-C(5)-C(6)	118,35(16)
C(1)-N(2)-S^{iii}	119,06(10)	C(10)-C(5)-C(2)	120,35(16)
N(3)-N(2)-S^{iii}	124,40(9)	C(6)-C(5)-C(2)	121,30(16)
C(2)-N(3)-N(2)	120,93(14)	C(7)-C(6)-C(5)	120,36(18)
C(2)-N(3)-N(1)	173,63(12)	C(8)-C(7)-C(6)	120,49(19)
N(2)-N(3)-N(1)	62,28(8)	C(7)-C(8)-C(9)	119,44(18)
N(1)-C(1)-N(2)	117,03(15)	C(10)-C(9)-C(8)	120,57(19)
N(1)-C(1)-S	122,02(13)	C(9)-C(10)-C(5)	120,79(18)
N(2)-C(1)-S	120,93(13)	O(2)-C(11)-C(12)	110,98(16)

^{i}x,y+1,z; ^{ii}-x-1/2,y+1/2,-z+1/2; ^{iii}-x-1/2,y-1/2,-z+1/2

Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para HEBTSC

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
S	-2636(1)	559(1)	2189(1)	27(1)
O(1)	1148(2)	-5632(1)	4199(1)	31(1)
O(2)	2419(1)	-3605(2)	3765(1)	28(1)
N(1)	-530(2)	2151(2)	3107(1)	25(1)
N(2)	-703(2)	-506(2)	3327(1)	20(1)
N(3)	452(2)	-215(2)	3909(1)	20(1)
C(1)	-1215(2)	766(2)	2918(1)	20(1)
C(2)	889(2)	-1311(2)	4365(1)	19(1)
C(3)	213(2)	-2976(2)	4335(1)	21(1)
C(4)	1297(2)	-4232(2)	4099(1)	22(1)
C(5)	2152(2)	-835(2)	4965(1)	21(1)
C(6)	2735(2)	-1908(2)	5500(1)	26(1)
C(7)	3909(2)	-1433(3)	6062(1)	33(1)
C(8)	4516(2)	100(3)	6098(1)	35(1)
C(9)	3945(2)	1168(2)	5569(1)	32(1)
C(10)	2784(2)	710(2)	5009(1)	25(1)
C(11)	3507(2)	-4711(3)	3491(1)	35(1)
C(12)	2771(3)	-5266(3)	2777(1)	38(1)

Factores anisotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para HEBTSC

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
S	31(1)	20(1)	25(1)	4(1)	-7(1)	-4(1)
O(1)	48(1)	17(1)	27(1)	1(1)	5(1)	2(1)
O(2)	27(1)	24(1)	35(1)	-7(1)	11(1)	0(1)
N(1)	27(1)	16(1)	28(1)	3(1)	-5(1)	-2(1)
N(2)	23(1)	15(1)	20(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
N(3)	18(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(1)	20(1)	19(1)	21(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(2)	20(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	3(1)

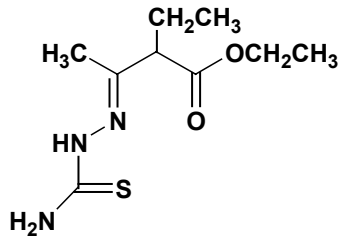
C(3)	22(1)	20(1)	19(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(4)	25(1)	21(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(5)	21(1)	23(1)	19(1)	-3(1)	4(1)	5(1)
C(6)	29(1)	28(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(7)	32(1)	43(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	14(1)
C(8)	27(1)	50(1)	26(1)	-12(1)	-4(1)	5(1)
C(9)	27(1)	33(1)	34(1)	-12(1)	2(1)	-2(1)
C(10)	24(1)	24(1)	25(1)	-4(1)	2(1)	4(1)
C(11)	29(1)	37(1)	42(1)	-15(1)	10(1)	5(1)
C(12)	38(1)	39(1)	39(1)	-13(1)	16(1)	-12(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de HEBTSC

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O(1)[i]	0,88	2,33	2,9876(19)	131,5
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,20	2,573(2)	104,8
N(1)-H(1B)···S[ii]	0,88	2,49	3,2519(15)	144,7
N(2)-H(2)···S[iii]	0,88	2,78	3,6599(15)	176,1

[i]x,y+1,z; [ii]-x-1/2,y+1/2,-z+1/2; [iii]-x-1/2,y-1/2,-z+1/2

HEETSC



Datos cristalográficos de HEETSC

Fórmula Empírica	$C_{18}H_{34}N_6O_4S_2$	**Z**	2
Masa Molecular	462,63	**D(cal) Mg/m^3**	1,243
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,249
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	496
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,10 x 0,08 x 0,06
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	2,05 – 25,00
a (Å)	9,2260(3)	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -13, 13; -15, 15
b (Å)	11,5870(3)	**No. Reflex. medidas**	20213
c (Å)	13,3900(5)	**No. Reflex. únicas**	4337
α (º)	65,106(2)	**$R_{(int)}$**	0,1258
β (º)	80,0350(10)	**R**	0,0437
γ (º)	72,359(2)	**R_w**	0,1070
V (Å^3)	1235,65(7)	**GOF**	1,037

Distancias interatómicas (Å) de HEETSC

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S(1)-C(11)	1,688(2)	S(2)-C(21)	1,6951(19)
O(11)-C(14)	1,206(2)	O(21)-C(24)	1,215(2)
O(12)-C(14)	1,338(3)	O(22)-C(24)	1,327(3)
O(12)-C(18)	1,462(3)	O(22)-C(28)	1,465(3)
N(11)-C(11)	1,322(3)	N(21)-C(21)	1,318(3)
N(12)-C(11)	1,356(3)	N(22)-C(21)	1,358(3)
N(12)-N(13)	1,398(2)	N(22)-N(23)	1,402(2)
N(13)-C(12)	1,285(3)	N(23)-C(22)	1,288(2)
C(12)-C(15)	1,497(3)	C(22)-C(25)	1,490(3)
C(12)-C(13)	1,511(3)	C(22)-C(23)	1,516(3)
C(13)-C(14)	1,519(3)	C(23)-C(24)	1,512(3)
C(13)-C(16)	1,534(3)	C(23)-C(26)	1,534(3)
C(16)-C(17)	1,529(3)	C(26)-C(27)	1,515(3)
C(18)-C(19)	1,508(4)	C(28)-C(29)	1,499(4)

Ángulos de enlace (º) de HEETSC

	Ángulo		Ángulo
C(14)-O(12)-C(18)	116,74(16)	C(21)-N(21)-O(21)#1	128,98(13)
C(11)-N(11)-N(13)	64,52(11)	N(23)-N(21)-O(21)^{i}	164,94(9)
C(11)-N(11)-O(11)^{i}	121,52(13)	C(21)-N(21)-O(21)^{iii}	144,37(14)
N(13)-N(11)-O(11)^{i}	173,62(9)	N(23)-N(21)-O(21)^{iii}	83,14(6)
C(11)-N(12)-N(13)	116,97(17)	O(21)^{i}-N(21)-O(21)^{iii}	82,20(6)
C(11)-N(12)-S(1)^{ii}	117,68(12)	C(21)-N(22)-N(23)	117,10(16)
N(13)-N(12)-S(1)^{ii}	104,48(11)	C(21)-N(22)-S(2)^{iv}	119,76(12)
C(12)-N(13)-N(12)	116,37(18)	N(23)-N(22)-S(2)^{iv}	113,36(11)
C(12)-N(13)-N(11)	163,60(16)	C(22)-N(23)-N(22)	116,72(17)
N(12)-N(13)-N(11)	61,30(10)	C(22)-N(23)-N(21)	167,03(16)
N(11)-C(11)-N(12)	116,57(18)	N(22)-N(23)-N(21)	60,91(10)
N(11)-C(11)-S(1)	123,83(16)	N(21)-C(21)-N(22)	117,33(17)
N(12)-C(11)-S(1)	119,57(16)	N(21)-C(21)-S(2)	122,83(15)
N(13)-C(12)-C(15)	126,05(18)	N(22)-C(21)-S(2)	119,83(15)
N(13)-C(12)-C(13)	114,54(19)	N(23)-C(22)-C(25)	126,84(18)
C(15)-C(12)-C(13)	119,41(17)	N(23)-C(22)-C(23)	115,26(18)
C(12)-C(13)-C(14)	111,45(18)	C(25)-C(22)-C(23)	117,90(16)
C(12)-C(13)-C(16)	112,57(17)	C(24)-C(23)-C(22)	110,62(17)
C(14)-C(13)-C(16)	112,14(17)	C(24)-C(23)-C(26)	111,08(17)
O(11)-C(14)-O(12)	123,3(2)	C(22)-C(23)-C(26)	112,78(17)
O(11)-C(14)-C(13)	125,1(2)	O(21)-C(24)-O(22)	123,4(2)
O(12)-C(14)-C(13)	111,58(17)	O(21)-C(24)-C(23)	124,18(19)
C(17)-C(16)-C(13)	112,34(18)	O(22)-C(24)-C(23)	112,36(16)
O(12)-C(18)-C(19)	110,3(2)	C(27)-C(26)-C(23)	112,47(19)
C(24)-O(22)-C(28)	116,97(17)	O(22)-C(28)-C(29)	110,8(2)
C(21)-N(21)-N(23)	64,06(11)		

^{i}x-1,y,z; ^{ii}-x-1,-y+1,-z+1; ^{iii}-x+1,-y,-z; ^{iv}-x,-y+1,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HEETSC

	x	y	z	U(eq)
S(1)	-6262(1)	3621(1)	5095(1)	30(1)
O(11)	2937(2)	2213(2)	3092(1)	37(1)
O(12)	1019(2)	1278(2)	3927(1)	39(1)
N(11)	-4585(2)	3026(2)	3466(2)	34(1)
N(12)	-3392(2)	3618(2)	4460(2)	28(1)
N(13)	-2184(2)	3609(2)	3670(2)	29(1)
C(11)	-4676(2)	3414(2)	4277(2)	27(1)
C(12)	-887(2)	3546(2)	3947(2)	27(1)
C(13)	368(2)	3601(2)	3050(2)	29(1)
C(14)	1601(2)	2314(2)	3356(2)	31(1)
C(15)	-547(2)	3434(2)	5042(2)	30(1)
C(16)	1021(2)	4791(2)	2720(2)	33(1)
C(17)	-222(3)	6085(2)	2451(2)	39(1)
C(18)	2066(3)	-25(2)	4153(2)	41(1)
C(19)	2271(3)	-373(3)	3163(2)	45(1)
S(2)	-1467(1)	3682(1)	685(1)	31(1)
O(21)	7903(2)	372(2)	515(1)	33(1)
O(22)	5715(2)	238(2)	1532(1)	36(1)
N(21)	320(2)	1541(2)	428(2)	32(1)
N(22)	1529(2)	3036(2)	345(2)	28(1)
N(23)	2852(2)	2264(2)	17(2)	27(1)
C(21)	215(2)	2682(2)	466(2)	26(1)
C(22)	4123(2)	2489(2)	51(2)	25(1)
C(23)	5524(2)	1670(2)	-347(2)	27(1)
C(24)	6521(2)	713(2)	600(2)	27(1)
C(25)	4343(2)	3448(2)	445(2)	32(1)
C(26)	6432(2)	2514(2)	-1295(2)	34(1)
C(27)	5494(3)	3420(3)	-2289(2)	44(1)
C(28)	6568(3)	-731(2)	2497(2)	41(1)
C(29)	7035(3)	-61(3)	3086(2)	56(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HEETSC

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	22(1)	32(1)	34(1)	-12(1)	0(1)	-7(1)
O(11)	21(1)	43(1)	57(1)	-31(1)	2(1)	-8(1)
O(12)	28(1)	33(1)	49(1)	-16(1)	6(1)	-6(1)
N(11)	23(1)	43(1)	49(1)	-30(1)	1(1)	-10(1)
N(12)	20(1)	38(1)	32(1)	-18(1)	0(1)	-7(1)
N(13)	22(1)	33(1)	36(1)	-19(1)	2(1)	-6(1)
C(11)	22(1)	21(1)	35(1)	-9(1)	-6(1)	-2(1)
C(12)	23(1)	26(1)	37(1)	-16(1)	-3(1)	-5(1)
C(13)	21(1)	38(1)	32(1)	-18(1)	0(1)	-7(1)
C(14)	26(1)	38(1)	37(1)	-23(1)	-1(1)	-8(1)

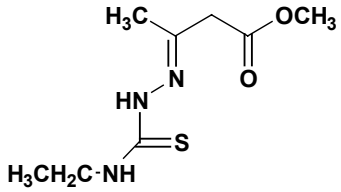
C(15)	24(1)	33(1)	35(1)	-15(1)	-3(1)	-7(1)
C(16)	29(1)	36(1)	36(1)	-15(1)	2(1)	-9(1)
C(17)	38(1)	34(1)	37(1)	-9(1)	-3(1)	-7(1)
C(18)	36(1)	30(1)	49(2)	-14(1)	2(1)	-2(1)
C(19)	45(1)	35(1)	56(2)	-20(1)	2(1)	-10(1)
S(2)	19(1)	31(1)	45(1)	-20(1)	-1(1)	-3(1)
O(21)	20(1)	32(1)	51(1)	-21(1)	-3(1)	-2(1)
O(22)	27(1)	32(1)	36(1)	-5(1)	-2(1)	-4(1)
N(21)	19(1)	30(1)	52(1)	-22(1)	0(1)	-6(1)
N(22)	17(1)	29(1)	44(1)	-22(1)	-2(1)	-3(1)
N(23)	19(1)	25(1)	35(1)	-14(1)	-1(1)	-3(1)
C(21)	22(1)	27(1)	31(1)	-13(1)	-3(1)	-5(1)
C(22)	22(1)	21(1)	31(1)	-9(1)	-3(1)	-4(1)
C(23)	20(1)	27(1)	36(1)	-15(1)	2(1)	-6(1)
C(24)	23(1)	23(1)	38(1)	-16(1)	-1(1)	-5(1)
C(25)	22(1)	30(1)	48(1)	-20(1)	-5(1)	-4(1)
C(26)	30(1)	34(1)	36(1)	-14(1)	4(1)	-9(1)
C(27)	49(1)	41(2)	34(1)	-8(1)	1(1)	-10(1)
C(28)	45(1)	30(1)	36(1)	-5(1)	-9(1)	0(1)
C(29)	69(2)	48(2)	44(2)	-16(1)	-17(1)	-1(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de HEETSC

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···N(13)	0,88	2,22	2,591(2)	105,1
N(11)-H(11B)···O(11)^{i}	0,88	2,04	2,908(2)	170,2
N(12)-H(12)···S(1)^{ii}	0,88	2,88	3,4074(19)	120,2
N(21)-H(21A)···N(23)	0,88	2,24	2,611(2)	104,8
N(21)-H(21A)···O(21)^{iii}	0,88	2,25	2,938(2)	135,2
N(21)-H(21B)···O(21)^{i}	0,88	2,04	2,903(2)	166,4
N(22)-H(22)···S(2)^{iv}	0,88	2,73	3,4421(19)	139,2

^{i}x-1,y,z; ^{ii}-x-1,-y+1,-z+1; ^{iii}-x+1,-y,-z; ^{iv}-x,-y+1,-z

HMAETSC



Datos cristalográficos de HMAETSC

Fórmula Empírica	$C_8H_{16}N_3O_2S$	**Z**	4
Masa Molecular	218,30	**D(cal) Mg/m^3**	1,348
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,282
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	468
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,16 x 0,16 x 0,12
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	1,88 – 24,99
a (Å)	6,45400(10)	**Intervalo h, k, l**	-7, 7; -25, 25; -9, 8
b (Å)	21,6896(4)	**No. Reflex. medidas**	6430
c (Å)	7,7124(2)	**No. Reflex. únicas**	1884
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0349
β (º)	95,1340(10)	**R**	0,0332
γ (º)	90	**R_w**	0,1082
V (Å^3)	1075,29(4)	**GOF**	1,122

Distancias interatómicas (Å) de HMAETSC

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S-C(1)	1,6863(17)	N(3)-N(2)	1,386(2)
O(1)-C(4)	1,212(2)	N(2)-C(1)	1,367(2)
O(2)-C(4)	1,331(2)	C(2)-C(3)	1,498(2)
O(2)-C(8)	1,451(2)	C(2)-C(7)	1,498(2)
N(1)-C(1)	1,329(2)	C(3)-C(4)	1,507(2)
N(1)-C(5)	1,459(2)	C(5)-C(6)	1,513(2)
N(3)-C(2)	1,277(2)		

Ángulos de enlace (º) de HMAETSC

	Ángulo		Ángulo
C(4)-O(2)-C(8)	116,99(13)	N(1)-C(1)-S	125,04(13)
C(1)-N(1)-C(5)	125,08(14)	N(2)-C(1)-S	118,83(12)
C(1)-N(1)-N(3)	64,48(9)	N(3)-C(2)-C(3)	115,69(14)
C(5)-N(1)-N(3)	169,91(12)	N(3)-C(2)-C(7)	125,96(15)
C(2)-N(3)-N(2)	117,72(14)	C(3)-C(2)-C(7)	118,26(14)
C(2)-N(3)-N(1)	175,03(12)	C(2)-C(3)-C(4)	113,05(14)
N(2)-N(3)-N(1)	61,09(8)	O(1)-C(4)-O(2)	124,26(16)
C(1)-N(2)-N(3)	118,32(14)	O(1)-C(4)-C(3)	125,11(15)
C(1)-N(2)-O(1)^i	115,83(10)	O(2)-C(4)-C(3)	110,63(14)
N(3)-N(2)-O(1)^i	117,47(10)	N(1)-C(5)-C(6)	112,68(15)
N(1)-C(1)-N(2)	116,10(15)		

^{i}-x+1,-y,-z+2

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HMAETSC

	x	y	z	U(eq)
S	6986(1)	1747(1)	5809(1)	21(1)
O(1)	1675(2)	-573(1)	10336(2)	24(1)
O(2)	-593(2)	-1187(1)	8770(2)	18(1)
N(1)	2876(2)	1541(1)	5413(2)	19(1)
N(3)	3076(2)	431(1)	6721(2)	18(1)
N(2)	4896(2)	767(1)	6672(2)	18(1)
C(1)	4772(3)	1346(1)	5967(2)	17(1)
C(2)	3231(2)	-128(1)	7237(2)	16(1)
C(3)	1229(3)	-479(1)	7202(2)	19(1)
C(4)	832(2)	-743(1)	8950(2)	16(1)
C(5)	2404(3)	2129(1)	4546(2)	21(1)
C(6)	1898(3)	2632(1)	5800(2)	24(1)
C(7)	5216(3)	-463(1)	7771(2)	19(1)
C(8)	-1192(3)	-1471(1)	10353(2)	22(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HMAETSC

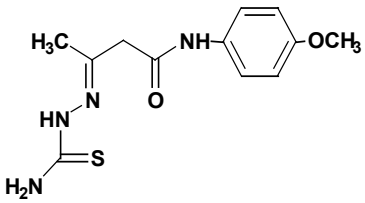
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	20(1)	19(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
O(1)	27(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	-4(1)	-7(1)
O(2)	17(1)	17(1)	19(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
N(1)	19(1)	17(1)	20(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
N(3)	16(1)	19(1)	18(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
N(2)	15(1)	17(1)	23(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(1)	22(1)	16(1)	12(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	16(1)	18(1)	14(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(3)	16(1)	21(1)	19(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(4)	13(1)	14(1)	23(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(5)	24(1)	18(1)	20(1)	3(1)	-1(1)	2(1)
C(6)	23(1)	21(1)	30(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(7)	16(1)	17(1)	23(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(8)	23(1)	22(1)	22(1)	3(1)	5(1)	-3(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de HMAETSC

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···N(3)	0,88	2,20	2,610(2)	108,2
N(2)-H(2)···O(1)^{i}	0,88	2,35	3,0804(19)	140,6

^{i}-x+1,-y,-z+2

HPSTSC



Datos cristalográficos de HPSTSC

Fórmula Empírica	$C_{12}H_{16}N_4O_2S$	**Z**	2
Masa Molecular	280,35	**D(cal) Mg/m^3**	1,370
T(K)	140(2)	**μ (mm^{-1})**	0,242
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	296
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,60 x 0,40 x 0,12
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	1,25 – 24,99
a (Å)	4,864(6)	**Intervalo h, k, l**	-3, 5; -10, 10; -19, 19
b (Å)	8,815(7)	**No. Reflex. medidas**	3086
c (Å)	16,657(15)	**No. Reflex. únicas**	2124
α (º)	102,12(5)	**$R_{(int)}$**	0,0749
β (º)	90,76(7)	**R**	0,1069
γ (º)	102,87(13)	**R_w**	0,2681
V (Å^3)	679,40(12)	**GOF**	1,038

Distancias interatómicas (Å) de HPSTSC

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
S-C(1)	1,693(9)	C(2)-C(3)	1,509(12)
O(1)-C(4)	1,239(10)	C(3)-C(4)	1,545(11)
O(2)-C(9)	1,405(10)	C(6)-C(11)	1,36(2)
O(2)-C(12)	1,430(12)	C(6)-C(7)	1,47(2)
N(1)-C(1)	1,323(10)	C(7)-C(8)	1,31(3)
N(2)-C(1)	1,360(11)	C(8)-C(9)	1,53(3)
N(2)-N(3)	1,403(10)	C(9)-C(10)	1,32(2)
N(3)-C(2)	1,295(11)	C(10)-C(11)	1,41(2)
N(4)-C(4)	1,330(11)	C(7A)-C(8A)	1,47(4)
N(4)-C(6)	1,436(10)	C(10A)-C(11A)	1,40(2)
C(2)-C(5)	1,489(11)		

Ángulos de enlace (º) de HPSTSC

	Ángulo		**Ángulo**
C(9)-O(2)-C(12)	116,9(8)	C(5)-C(2)-C(3)	118,8(8)
C(1)-N(1)-N(3)	63,9(5)	C(2)-C(3)-C(4)	111,3(7)
C(1)-N(1)-S^i	122,9(5)	O(1)-C(4)-N(4)	125,4(7)
N(3)-N(1)-S^i	173,2(3)	O(1)-C(4)-C(3)	120,7(8)
C(1)-N(2)-N(3)	118,6(7)	N(4)-C(4)-C(3)	113,9(7)
C(2)-N(3)-N(2)	117,5(7)	C(11)-C(6)-N(4)	123,6(10)
C(2)-N(3)-N(1)	172,5(6)	C(11)-C(6)-C(7)	120,2(12)
N(2)-N(3)-N(1)	60,2(4)	N(4)-C(6)-C(7)	115,9(11)

C(4)-N(4)-C(6)	125,3(7)	C(8)-C(7)-C(6)	120(2)
C(4)-N(4)-O(1)^{ii}	115,6(5)	C(7)-C(8)-C(9)	120(3)
C(6)-N(4)-O(1)^{ii}	118,6(5)	C(10)-C(9)-O(2)	125,2(11)
N(1)-C(1)-N(2)	117,3(8)	C(10)-C(9)-C(8)	117,7(16)
N(1)-C(1)-S	124,2(7)	O(2)-C(9)-C(8)	117,0(14)
N(2)-C(1)-S	118,6(7)	C(9)-C(10)-C(11)	122,8(14)
N(3)-C(2)-C(5)	126,1(8)	C(6)-C(11)-C(10)	119,6(14)
N(3)-C(2)-C(3)	115,0(7)		

^{i}-x+1,-y+1,-z; ^{ii}x+1,y,z

Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para HPSTSC

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
S	4545(5)	2500(3)	164(1)	62(1)
O(1)	7705(14)	-1189(7)	-3512(4)	64(2)
O(2)	8621(16)	-4629(7)	-7323(4)	76(2)
N(1)	7459(16)	3877(8)	-944(5)	70(2)
N(2)	7619(14)	1288(8)	-976(4)	53(2)
N(3)	9263(14)	1344(8)	-1659(4)	54(2)
N(4)	11936(15)	-1411(7)	-4045(4)	52(2)
C(1)	6664(18)	2599(10)	-631(5)	53(2)
C(2)	10383(19)	146(10)	-1928(5)	55(2)
C(3)	12008(19)	240(10)	-2688(5)	58(2)
C(4)	10322(19)	-885(9)	-3461(5)	47(2)
C(5)	10060(20)	-1312(9)	-1587(5)	64(3)
C(6)	10946(19)	-2247(10)	-4869(5)	51(2)
C(7)	13030(40)	-2110(20)	-5496(14)	41(5)
C(8)	12330(60)	-2910(30)	-6255(17)	64(9)
C(9)	9280(20)	-3869(12)	-6492(5)	61(2)
C(10)	7460(40)	-3840(20)	-5911(11)	52(5)
C(11)	8220(40)	-3010(20)	-5092(10)	47(4)
C(12)	5910(20)	-5696(15)	-7524(6)	103(4)
C(7A)	11840(50)	-1750(30)	-5504(16)	55(7)
C(8A)	11050(60)	-2630(30)	-6357(15)	51(7)
C(10A)	8030(40)	-4660(20)	-5814(11)	45(3)
C(11A)	9030(40)	-3810(20)	-5021(11)	45(3)

Factores anisotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para HPSTSC

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
S	77(2)	62(2)	50(2)	9(1)	8(1)	26(1)
O(1)	48(4)	69(4)	70(4)	1(3)	6(3)	17(3)
O(2)	106(6)	70(4)	49(4)	6(3)	1(4)	25(4)
N(1)	81(6)	55(5)	81(6)	20(4)	26(5)	26(4)
N(2)	51(4)	55(4)	52(4)	5(3)	5(3)	15(4)
N(3)	53(5)	54(4)	53(4)	6(3)	9(4)	17(4)
N(4)	48(4)	62(4)	46(4)	8(3)	2(3)	13(3)
C(1)	48(5)	52(5)	58(5)	5(4)	5(4)	18(4)

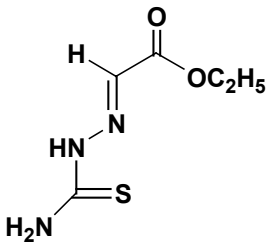
C(2)	52(5)	54(5)	54(5)	9(4)	-10(4)	9(4)
C(3)	54(6)	56(5)	62(6)	16(4)	4(5)	4(4)
C(4)	48(6)	45(5)	48(5)	6(4)	5(4)	13(4)
C(5)	91(8)	63(6)	46(5)	7(4)	10(5)	38(5)
C(6)	52(6)	64(6)	37(5)	3(4)	3(4)	20(4)
C(7)	22(12)	44(11)	59(13)	6(9)	26(11)	15(9)
C(8)	80(20)	62(15)	44(13)	25(11)	-30(14)	1(14)
C(9)	66(7)	67(6)	56(6)	6(5)	1(5)	33(6)
C(10)	31(10)	80(14)	34(10)	-7(10)	-11(8)	8(10)
C(11)	55(13)	49(10)	41(10)	1(8)	25(9)	26(9)
C(12)	66(7)	152(11)	75(7)	-31(7)	-22(6)	47(8)
C(7A)	28(14)	65(14)	71(15)	-8(11)	15(12)	30(10)
C(8A)	66(18)	62(15)	28(12)	16(10)	4(12)	14(14)
C(10A)	40(9)	46(8)	49(7)	6(6)	-1(6)	14(6)
C(11A)	40(9)	46(8)	49(7)	6(6)	-1(6)	14(6)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) en HPSTSC

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,27	2,638(11)	105,1
N(1)-H(1B)···S^{i}	0,88	2,66	3,537(8)	175,9
N(4)-H(4)···O(1)^{ii}	0,88	2,02	2,884(10)	168,7

^{i}-x+1,-y+1,-z; ^{ii}x+1,y,z

HEtGTSC



Datos cristalográficos de HEtGTSC

Fórmula Empírica	$C_{10}H_{18}N_6O_4S_2$	**Z**	2
Masa Molecular	350,42	**D(cal) Mg/m^3**	1,411
T(K)	100(2)	**μ (mm^{-1})**	0,349
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	368
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,23 x 0,11 x 0,08
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	2,00 – 25,00
a (Å)	8,4260(2)	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -11, 11; -13, 11
b (Å)	9,7580(2)	**No. Reflex. medidas**	5472
c (Å)	10,9780(3)	**No. Reflex. únicas**	2893
α (º)	70,3700(10)	**$R_{(int)}$**	0,0186
β (º)	76,9270(10)	**R**	0,0328
γ (º)	80,9210(10)	**R_w**	0,0967
V (Å^3)	824,83(3)	**GOF**	1,164

Distancias interatómicas (Å) de HEtGTSC

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S(1)-C(11)	1,688(2)	N(22)-C(21)	1,359(3)
S(2)-C(21)	1,685(2)	N(13)-C(12)	1,281(3)
O(22)-C(23)	1,340(3)	N(13)-N(12)	1,359(3)
O(22)-C(24)	1,462(3)	N(12)-C(11)	1,363(3)
O(11)-C(13)	1,214(3)	C(13)-C(12)	1,485(3)
O(21)-C(23)	1,210(3)	N(11)-C(11)	1,319(3)
O(12)-C(13)	1,330(3)	C(22)-C(23)	1,487(3)
O(12)-C(14)	1,470(3)	N(21)-C(21)	1,321(3)
N(23)-C(22)	1,277(3)	C(24)-C(25)	1,508(3)
N(23)-N(22)	1,363(3)	C(15)-C(14)	1,500(4)

Ángulos de enlace (º) de HEtGTSC

	Ángulo		Ángulo
C(21)-S(2)-N(11)	128,76(9)	C(11)-N(11)-S(2)^{ii}	123,90(15)
C(23)-O(22)-C(24)	116,56(17)	N(13)-N(11)-S(2)^{ii}	165,87(9)
C(13)-O(11)-N(22)	161,56(15)	S(2)-N(11)-S(2)^{ii}	80,82(5)
C(13)-O(12)-C(14)	116,02(17)	N(23)-C(22)-C(23)	118,1(2)
C(22)-N(23)-N(22)	116,6(2)	C(21)-N(21)-N(23)	63,81(14)
C(22)-N(23)-N(21)	175,69(17)	C(21)-N(21)-S(1)^{iii}	147,80(16)
N(22)-N(23)-N(21)	60,69(12)	N(23)-N(21)-S(1)^{iii}	89,14(7)
C(21)-N(22)-N(23)	119,2(2)	C(21)-N(21)-S(1)^{ii}	126,56(16)
C(21)-N(22)-O(11)	133,57(15)	N(23)-N(21)-S(1)^{ii}	168,94(9)
N(23)-N(22)-O(11)	107,24(13)	S(1)^{iii}-N(21)-S(1)^{ii}	79,81(5)
C(12)-N(13)-N(12)	118,1(2)	N(21)-C(21)-N(22)	116,3(2)
C(12)-N(13)-N(11)	179,27(17)	N(21)-C(21)-S(2)	123,74(18)
N(12)-N(13)-N(11)	61,46(12)	N(22)-C(21)-S(2)	119,96(17)
N(13)-N(12)-C(11)	117,87(19)	O(21)-C(23)-O(22)	124,9(2)
N(13)-N(12)-O(21)^{i}	107,62(13)	O(21)-C(23)-C(22)	126,5(2)
C(11)-N(12)-O(21)^{i}	133,95(14)	O(22)-C(23)-C(22)	108,59(19)
O(11)-C(13)-O(12)	124,9(2)	O(22)-C(24)-C(25)	106,68(19)
O(11)-C(13)-C(12)	124,9(2)	N(11)-C(11)-N(12)	117,3(2)
O(12)-C(13)-C(12)	110,19(19)	N(11)-C(11)-S(1)	123,49(18)
C(11)-N(11)-N(13)	63,35(13)	N(12)-C(11)-S(1)	119,24(16)
C(11)-N(11)-S(2)	154,99(16)	N(13)-C(12)-C(13)	115,6(2)
N(13)-N(11)-S(2)	93,49(7)	O(12)-C(14)-C(15)	111,07(19)

^{i}x,y,z+1; ^{ii}-x,-y,-z; ^{iii}x,y,z-1

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HEtGTSC

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1805(1)	1003(1)	3388(1)	21(1)
S(2)	-531(1)	2018(1)	-1555(1)	22(1)
O(22)	4296(2)	7001(2)	-6973(2)	23(1)
O(11)	2009(2)	5820(2)	-2462(2)	25(1)
O(21)	3709(2)	5134(2)	-7532(2)	24(1)
O(12)	2970(2)	7631(2)	-2067(2)	23(1)
N(23)	1969(2)	4169(2)	-4931(2)	20(1)
N(22)	1237(2)	3754(2)	-3638(2)	21(1)
N(13)	2044(2)	4225(2)	116(2)	20(1)
N(12)	2108(2)	3436(2)	1389(2)	21(1)
C(13)	2467(3)	6305(2)	-1730(2)	20(1)
N(11)	1097(3)	1597(2)	1017(2)	25(1)
C(22)	2766(3)	5297(2)	-5336(2)	21(1)
N(21)	157(3)	1979(2)	-4027(2)	24(1)
C(21)	323(3)	2593(2)	-3164(2)	19(1)
C(23)	3614(3)	5764(2)	-6735(2)	21(1)
C(24)	5132(3)	7665(3)	-8322(2)	25(1)
C(11)	1647(3)	2048(2)	1837(2)	18(1)
C(12)	2528(3)	5512(2)	-324(2)	21(1)
C(25)	5724(3)	9060(3)	-8357(3)	27(1)
C(15)	4451(3)	8181(3)	-4345(2)	24(1)
C(14)	2951(3)	8549(2)	-3435(2)	24(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HEtGTSC

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	25(1)	21(1)	17(1)	-6(1)	-5(1)	-6(1)
S(2)	26(1)	24(1)	18(1)	-8(1)	-2(1)	-7(1)
O(22)	30(1)	21(1)	20(1)	-6(1)	-1(1)	-10(1)
O(11)	33(1)	23(1)	20(1)	-7(1)	-5(1)	-9(1)
O(21)	32(1)	20(1)	22(1)	-8(1)	-6(1)	-4(1)
O(12)	32(1)	17(1)	21(1)	-5(1)	-5(1)	-6(1)
N(23)	21(1)	20(1)	19(1)	-6(1)	-5(1)	-1(1)
N(22)	26(1)	21(1)	18(1)	-9(1)	-4(1)	-7(1)
N(13)	22(1)	20(1)	17(1)	-6(1)	-2(1)	-3(1)
N(12)	25(1)	22(1)	17(1)	-7(1)	-4(1)	-8(1)
C(13)	19(1)	19(1)	24(1)	-10(1)	-1(1)	-2(1)
N(11)	35(1)	22(1)	19(1)	-5(1)	-7(1)	-11(1)
C(22)	23(1)	20(1)	23(1)	-8(1)	-6(1)	-4(1)
N(21)	34(1)	21(1)	18(1)	-7(1)	0(1)	-11(1)
C(21)	21(1)	16(1)	22(1)	-6(1)	-6(1)	0(1)
C(23)	19(1)	18(1)	26(1)	-7(1)	-8(1)	-2(1)
C(24)	29(1)	23(1)	21(1)	-6(1)	3(1)	-8(1)
C(11)	17(1)	22(1)	18(1)	-8(1)	0(1)	-5(1)

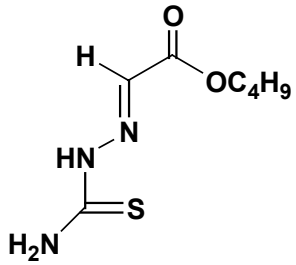
C(12)	24(1)	22(1)	21(1)	-9(1)	-3(1)	-5(1)
C(25)	26(1)	22(1)	28(1)	-7(1)	3(1)	-6(1)
C(15)	28(1)	20(1)	25(1)	-2(1)	-7(1)	-8(1)
C(14)	28(1)	18(1)	24(1)	-2(1)	-9(1)	-3(1)

Enlaces de hidrógeno (Å ,º) de HEtGTSC

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···S(2)^{ii}	0,85(3)	2,63(3)	3,467(2)	170(3)
N(11)-H(11B)···S(2)	0,93(3)	2,67(3)	3,289(2)	125(2)
N(11)-H(11B)···N(13)	0,93(3)	2,16(3)	2,604(3)	108(2)
N(12)-H(12A)···O(21)^{i}	0,83(3)	2,16(3)	2,952(3)	159(3)
N(21)-H(21A)···S(1)^{ii}	0,76(3)	2,62(3)	3,363(2)	165(3)
N(21)-H(21B)···S(1)^{iii}	0,90(3)	2,59(3)	3,241(2)	130(2)
N(21)-H(21B)···N(23)	0,90(3)	2,19(3)	2,608(3)	108(2)
N(22)-H(22A)···O(11)	0,74(3)	2,23(3)	2,949(3)	164(3)

^{i}x,y,z+1; ^{ii}-x,-y,-z; ^{iii}x,y,z-1

HBuGTSC



Datos cristalográficos de HBuGTSC

Fórmula Empírica	$C_{14}H_{26}N_6O_4S_2$	**Z**	2
Masa Molecular	460,53	**D(cal) Mg/m^3**	1,311
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,289
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	432
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,25 x 0,20 x 0,07
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	1,95 – 25,00
a (Å)	10,07200(10)	**Intervalo h, k, l**	0, 11; -11, 12; -12, 13
b (Å)	10,30800(10)	**No. Reflex. medidas**	7018
c (Å)	11,0829(2)	**No. Reflex. únicas**	3579
α (º)	73,5420(10)	**$R_{(int)}$**	0,0295
β (º)	75,1390(10)	**R**	0,0451
γ (º)	71,6910(10)	**R_w**	0,1279
V (Å^3)	1029,77(2)	**GOF**	1,195

Distancias interatómicas (Å) de HBuGTSC

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S(1)-C(11)	1,687(2)	N(21)-C(21)	1,320(3)
O(11)-C(13)	1,213(3)	N(22)-N(23)	1,360(3)
O(12)-C(13)	1,364(11)	N(22)-C(21)	1,364(3)
O(12)-C(14)	1,463(12)	N(23)-C(22)	1,283(3)
N(11)-C(11)	1,316(3)	C(22)-C(23)	1,476(3)
N(12)-N(13)	1,358(3)	C(24)-C(25)	1,51(2)
N(12)-C(11)	1,364(3)	C(25)-C(26)	1,554(8)
N(13)-C(12)	1,280(3)	C(26)-C(27)	1,513(10)
C(12)-C(13)	1,475(4)	O(121)-C(141)	1,460(12)
C(14)-C(15)	1,509(8)	C(141)-C(151)	1,509(7)
C(15)-C(16)	1,531(7)	C(151)-C(161)	1,530(7)
C(16)-C(17)	1,504(7)	C(161)-C(171)	1,523(7)
S(2)-C(21)	1,689(2)	C(241)-C(251)	1,47(2)
O(21)-C(23)	1,211(3)	C(251)-C(261)	1,477(13)
O(22)-C(23)	1,333(3)	C(261)-C(271)	1,642(13)
O(22)-C(24)	1,45(2)		

Ángulos de enlace (º) de HBuGTSC

	Ángulo		Ángulo
C(13)-O(12)-C(14)	121,3(8)	N(23)-N(21)-S(1)^{iii}	81,82(7)
C(11)-N(11)-N(13)	63,04(14)	C(21)-N(21)-S(1)^{iv}	120,82(15)
C(11)-N(11)-S(2)^{i}	121,79(16)	N(23)-N(21)-S(1)^{iv}	175,65(9)
N(13)-N(11)-S(2)^{i}	174,74(10)	S(1)^{iii}-N(21)-S(1)^{iv}	96,39(5)
C(11)-N(11)-S(2)^{ii}	138,72(17)	N(23)-N(22)-C(21)	120,54(19)
N(13)-N(11)-S(2)^{ii}	83,99(7)	N(23)-N(22)-O(11)^{ii}	104,56(13)
S(2)^{i}-N(11)-S(2)^{ii}	90,76(5)	C(21)-N(22)-O(11)^{ii}	132,45(16)
N(13)-N(12)-C(11)	120,1(2)	C(22)-N(23)-N(22)	115,16(19)
N(13)-N(12)-O(21)^{iii}	106,49(14)	C(22)-N(23)-N(21)	174,13(17)
C(11)-N(12)-O(21)^{iii}	132,87(16)	N(22)-N(23)-N(21)	59,36(11)
C(12)-N(13)-N(12)	16,5(2)	N(21)-C(21)-N(22)	117,7(2)
C(12)-N(13)-N(11)	176,20(19)	N(21)-C(21)-S(2)	124,67(18)
N(12)-N(13)-N(11)	59,85(12)	N(22)-C(21)-S(2)	117,61(17)
N(11)-C(11)-N(12)	117,0(2)	N(23)-C(22)-C(23)	118,9(2)
N(11)-C(11)-S(1)	124,39(19)	O(21)-C(23)-O(22)	124,4(2)
N(12)-C(11)-S(1)	118,63(17)	O(21)-C(23)-C(22)	126,9(2)
N(13)-C(12)-C(13)	117,7(2)	O(22)-C(23)-C(22)	108,7(2)
O(11)-C(13)-O(12)	119,0(5)	O(22)-C(24)-C(25)	105,7(13)
O(11)-C(13)-C(12)	126,3(2)	C(24)-C(25)-C(26)	113,3(8)
O(12)-C(13)-C(12)	113,6(5)	C(27)-C(26)-C(25)	113,8(5)
O(12)-C(14)-C(15)	112,2(6)	O(121)-C(141)-C(151)	107,0(6)
C(14)-C(15)-C(16)	114,2(5)	C(141)-C(151)-C(161)	113,7(5)
C(17)-C(16)-C(15)	114,4(4)	C(171)-C(161)-C(151)	111,1(4)
C(23)-O(22)-C(24)	118,0(8)	C(241)-C(251)-C(261)	122,1(10)
C(21)-N(21)-N(23)	62,31(13)	C(251)-C(261)-C(271)	113,2(7)
C(21)-N(21)-S(1)^{iii}	137,87(15)		

^{i}x+1,y-1,z-1; ^{ii}-x-1,-y+2,-z+2; ^{iii}-x,-y+2,-z+2; ^{iv}x-1,y+1,z+1

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HBuGTSC

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3417(1)	7400(1)	4175(1)	30(1)
O(11)	-2716(2)	9111(2)	8141(2)	34(1)
O(12)	-2000(12)	10381(9)	9042(7)	31(2)
N(11)	822(2)	6987(2)	4931(2)	37(1)
N(12)	1269(2)	8529(2)	5808(2)	30(1)
N(13)	-60(2)	8693(2)	6527(2)	29(1)
C(11)	1735(3)	7625(2)	5005(2)	28(1)
C(12)	-421(3)	9557(3)	7258(2)	31(1)
C(13)	-1834(3)	9706(3)	8096(3)	34(1)
C(14)	-3304(6)	10559(7)	10006(6)	30(1)
C(15)	-4509(6)	11717(5)	9494(5)	33(1)
C(16)	-4239(5)	13174(5)	9096(4)	31(1)
C(17)	-4276(7)	13776(6)	10195(6)	46(1)
S(2)	-8276(1)	14641(1)	13040(1)	30(1)
O(21)	-2422(2)	9365(2)	13850(2)	34(1)
O(22)	-3259(2)	8026(2)	13092(2)	32(1)
N(21)	-5806(2)	14024(2)	13819(2)	31(1)
N(22)	-6298(2)	12271(2)	13251(2)	27(1)
N(23)	-5002(2)	11414(2)	13459(2)	26(1)
C(21)	-6690(2)	13616(2)	13401(2)	26(1)
C(22)	-4752(3)	10169(2)	13300(2)	28(1)
C(23)	-3353(3)	9181(2)	13460(2)	27(1)
C(24)	-1940(20)	6920(18)	13140(19)	32(1)
C(25)	-2215(6)	5708(5)	12815(5)	32(1)
C(26)	-2482(6)	6031(6)	11427(6)	40(1)
C(27)	-1229(9)	6336(9)	10405(8)	58(2)
O(121)	-1976(11)	10766(9)	8631(7)	28(2)
C(141)	-3381(6)	11160(7)	9415(6)	33(1)
C(151)	-3437(5)	12422(5)	9877(5)	31(1)
C(161)	-2274(5)	12171(5)	10638(5)	31(1)
C(171)	-2448(6)	13448(6)	11154(5)	39(1)
C(241)	-1960(20)	6880(20)	13170(20)	51(1)
C(251)	-1670(7)	6196(7)	12100(7)	51(1)
C(261)	-1434(10)	6964(11)	10752(9)	75(3)
C(271)	117(9)	7332(8)	10284(8)	79(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para HBuGTSC

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	30(1)	29(1)	33(1)	-9(1)	-5(1)	-10(1)
O(11)	33(1)	32(1)	43(1)	-16(1)	-11(1)	-5(1)
O(12)	31(3)	34(5)	31(4)	-16(3)	0(3)	-10(3)
N(11)	25(1)	39(1)	54(1)	-27(1)	-4(1)	-7(1)
N(12)	31(1)	30(1)	34(1)	-11(1)	-5(1)	-12(1)

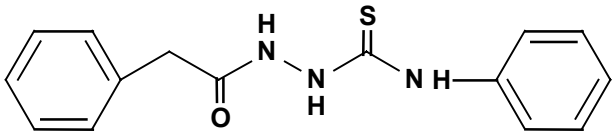
N(13)	29(1)	26(1)	34(1)	-8(1)	-10(1)	-4(1)
C(11)	30(1)	22(1)	32(1)	-5(1)	-13(1)	-4(1)
C(12)	31(1)	27(1)	39(1)	-10(1)	-12(1)	-5(1)
C(13)	31(1)	31(1)	44(2)	-18(1)	-15(1)	2(1)
C(14)	30(3)	31(3)	27(3)	-11(3)	6(3)	-11(3)
C(15)	26(3)	37(3)	36(3)	-16(2)	0(2)	-7(2)
C(16)	34(3)	27(3)	29(2)	-7(2)	1(2)	-8(2)
C(17)	59(4)	32(3)	46(3)	-15(3)	-6(3)	-9(3)
S(2)	25(1)	26(1)	39(1)	-11(1)	-7(1)	-4(1)
O(21)	28(1)	31(1)	46(1)	-15(1)	-9(1)	-6(1)
O(22)	31(1)	24(1)	43(1)	-14(1)	-11(1)	1(1)
N(21)	26(1)	24(1)	46(1)	-14(1)	-10(1)	-2(1)
N(22)	25(1)	23(1)	36(1)	-10(1)	-7(1)	-5(1)
N(23)	25(1)	26(1)	27(1)	-8(1)	-3(1)	-6(1)
C(21)	26(1)	23(1)	26(1)	-7(1)	0(1)	-6(1)
C(22)	28(1)	27(1)	32(1)	-10(1)	-4(1)	-8(1)
C(23)	28(1)	24(1)	29(1)	-6(1)	-3(1)	-8(1)
C(24)	31(2)	24(2)	36(2)	-6(2)	-4(2)	-5(2)
C(25)	31(2)	24(2)	36(2)	-6(2)	-4(2)	-5(2)
C(26)	39(3)	34(3)	56(3)	-19(3)	-18(3)	-3(2)
C(27)	61(5)	51(5)	46(4)	-14(3)	-5(3)	6(4)
O(121)	22(2)	29(4)	35(4)	-16(3)	-2(3)	-6(3)
C(141)	31(4)	33(3)	33(3)	-14(3)	6(3)	-9(3)
C(151)	30(3)	27(3)	33(3)	-11(2)	-1(2)	-4(2)
C(161)	35(3)	28(3)	31(2)	-10(2)	-6(2)	-5(2)
C(171)	41(3)	41(3)	41(3)	-18(2)	-4(2)	-11(2)
C(241)	43(3)	51(3)	54(3)	-33(3)	-26(3)	26(3)
C(251)	43(3)	51(3)	54(3)	-33(3)	-26(3)	26(3)
C(261)	64(6)	79(7)	66(6)	-20(5)	-27(4)	21(5)
C(271)	86(6)	59(5)	89(6)	5(4)	-53(5)	-7(4)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de HBuGTSC

D-H···A	**D(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···N(13)	0,88	2,29	2,643(3)	104,2
N(11)-H(11A)···S(2)^{ii}	0,88	2,82	3,472(2)	132,3
N(11)-H(11B)···S(2)^{i}	0,88	2,52	3,403(2)	177,3
N(12)-H(12A)···O(21)^{iii}	0,88	2,08	2,913(3)	158,6
N(21)-H(21A)···N(23)	0,88	2,32	2,670(3)	103,6
N(21)-H(21A)···S(1)^{iii}	0,88	2,69	3,401(2)	139,3
N(21)-H(21B)···S(1)^{iv}	0,88	2,55	3,433(2)	177,8
N(22)-H(22A)···O(11)^{ii}	0,88	2,09	2,883(3)	150,4

^{i}x+1,y-1,z-1; ^{ii}-x-1,-y+2,-z+2; ^{iii}-x,-y+2,-z+2; ^{iv}x-1,y+1,z+1

H_2PAPTSC



Datos cristalográficos de H_2PAPTSC

Fórmula Empírica	$C_{60}H_{68}N_{12}O_8S_4$	**Z**	2
Masa Molecular	1213,50	**D(cal) Mg/m^3**	1,321
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,220
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1280
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,36 x 0,14 x 0,08
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	2,01 - 25,00
a (Å)	10,2860(2)	**Intervalo h, k, l**	-12, 12; -12, 12; -34, 35
b (Å)	10,33970(10)	**No. Reflex. medidas**	21025
c (Å)	29,5301(4)	**No. Reflex. únicas**	10681
α (º)	99,2417(4)	**$R_{(int)}$**	0,0669
β (º)	99,4960(4)	**R**	0,0552
γ (º)	92,3462(6)	**R_w**	0,1772
V (Å^3)	3050,06(8)	**GOF**	1,081

Distancias interatómicas (Å) de H_2PAPTSC

Molécula 1			
S(1)-C(11)	1,700(2)	C(15)-C(16)	1,380(3)
O(1)-C(12)	1,231(3)	C(16)-C(17)	1,388(3)
N(11)-C(11)	1,336(3)	C(17)-C(18)	1,378(3)
N(11)-C(14)	1,429(3)	C(18)-C(19)	1,388(3)
N(12)-C(11)	1,348(3)	C(110)-C(115)	1,384(3)
N(12)-N(13)	1,387(3)	C(110)-C(111)	1,392(3)
N(13)-C(12)	1,347(3)	C(111)-C(112)	1,384(3)
C(12)-C(13)	1,515(3)	C(112)-C(113)	1,377(3)
C(13)-C(110)	1,521(3)	C(113)-C(114)	1,384(3)
C(14)-C(15)	1,381(3)	C(114)-C(115)	1,386(3)
C(14)-C(19)	1,386(3)		
Molécula 2			
S(2)-C(21)	1,702(2)	C(25)-C(26)	1,387(3)
O(2)-C(22)	1,230(3)	C(26)-C(27)	1,381(3)
N(21)-C(21)	1,330(3)	C(27)-C(28)	1,384(3)
N(21)-C(24)	1,431(3)	C(28)-C(29)	1,390(3)
N(22)-C(21)	1,351(3)	C(210)-C(211)	1,387(3)
N(22)-N(23)	1,390(2)	C(210)-C(215)	1,388(3)
N(23)-C(22)	1,350(3)	C(211)-C(212)	1,386(3)
C(22)-C(23)	1,514(3)	C(212)-C(213)	1,385(3)
C(23)-C(210)	1,528(3)	C(213)-C(214)	1,367(4)
C(24)-C(25)	1,384(3)	C(214)-C(215)	1,393(3)
C(24)-C(29)	1,386(3)		

Molécula 3			
S(3)-C(31)	1,699(2)	C(35)-C(36)	1,388(3)
O(3)-C(32)	1,226(3)	C(36)-C(37)	1,387(3)
N(31)-C(31)	1,334(3)	C(37)-C(38)	1,382(3)
N(31)-C(34)	1,428(3)	C(38)-C(39)	1,387(3)
N(32)-C(31)	1,350(3)	C(310)-C(315)	1,386(3)
N(32)-N(33)	1,383(3)	C(310)-C(311)	1,388(3)
N(33)-C(32)	1,355(3)	C(311)-C(312)	1,380(3)
C(32)-C(33)	1,515(3)	C(312)-C(313)	1,380(3)
C(33)-C(310)	1,520(3)	C(313)-C(314)	1,377(4)
C(34)-C(35)	1,381(3)	C(314)-C(315)	1,382(3)
C(34)-C(39)	1,395(3)		
Molécula 4			
S(4)-C(41)	1,702(2)	C(45)-C(46)	1,393(3)
O(4)-C(42)	1,226(3)	C(46)-C(47)	1,382(4)
N(41)-C(41)	1,333(3)	C(47)-C(48)	1,380(4)
N(41)-C(44)	1,429(3)	C(48)-C(49)	1,384(3)
N(42)-C(41)	1,353(3)	C(410)-C(411)	1,381(3)
N(42)-N(43)	1,390(2)	C(410)-C(415)	1,388(3)
N(43)-C(42)	1,348(3)	C(411)-C(412)	1,393(3)
C(42)-C(43)	1,515(3)	C(412)-C(413)	1,375(3)
C(43)-C(410)	1,522(3)	C(413)-C(414)	1,377(3)
C(44)-C(49)	1,381(3)	C(414)-C(415)	1,392(3)
C(44)-C(45)	1,382(3)		

Ángulos de enlace (º) de H_2PAPTSC

	Àngulo		**Àngulo**
C(11)-S(1)-N(33)	77,43(8)	C(31)-N(31)-O(3W)	131,97(15)
C(11)-N(11)-C(14)	126,03(18)	C(34)-N(31)-O(3W)	102,07(13)
C(11)-N(11)-N(13)	61,68(12)	N(33)-N(31)-O(3W)	70,27(7)
C(14)-N(11)-N(13)	171,86(14)	C(31)-N(32)-N(33)	123,39(19)
C(11)-N(11)-O(1W)	131,76(15)	C(31)-N(32)-S(3)^{iii}	133,04(14)
C(14)-N(11)-O(1W)	102,15(12)	N(33)-N(32)-S(3)^{iii}	103,34(12)
N(13)-N(11)-O(1W)	70,08(7)	C(32)-N(33)-N(32)	120,79(19)
C(11)-N(12)-N(13)	123,75(18)	C(32)-N(33)-N(31)	112,22(14)
C(11)-N(12)-S(1)^{ii}	129,35(14)	N(32)-N(33)-N(31)	57,11(11)
N(13)-N(12)-S(1)^{ii}	106,88(12)	C(32)-N(33)-S(1)	121,74(14)
C(12)-N(13)-N(12)	120,54(18)	N(32)-N(33)-S(1)	110,71(13)
C(12)-N(13)-N(11)	106,44(14)	N(31)-N(33)-S(1)	117,75(7)
N(12)-N(13)-N(11)	56,80(11)	N(31)-C(31)-N(32)	117,4(2)
C(12)-N(13)-S(3)	123,25(14)	N(31)-C(31)-S(3)	125,01(18)
N(12)-N(13)-S(3)	111,22(12)	N(32)-C(31)-S(3)	117,62(17)
N(11)-N(13)-S(3)	120,91(7)	O(3)-C(32)-N(33)	122,8(2)
N(11)-C(11)-N(12)	117,6(2)	O(3)-C(32)-C(33)	122,8(2)
N(11)-C(11)-S(1)	125,21(17)	N(33)-C(32)-C(33)	114,34(19)
N(12)-C(11)-S(1)	117,20(16)	C(32)-C(33)-C(310)	111,32(18)
O(1)-C(12)-N(13)	122,2(2)	C(35)-C(34)-C(39)	120,0(2)
O(1)-C(12)-C(13)	122,5(2)	C(35)-C(34)-N(31)	117,3(2)

N(13)-C(12)-C(13)	115,18(19)	C(39)-C(34)-N(31)	122,6(2)
C(12)-C(13)-C(110)	111,52(18)	C(34)-C(35)-C(36)	120,3(2)
C(15)-C(14)-C(19)	120,1(2)	C(37)-C(36)-C(35)	120,2(2)
C(15)-C(14)-N(11)	117,70(19)	C(38)-C(37)-C(36)	119,2(2)
C(19)-C(14)-N(11)	122,1(2)	C(37)-C(38)-C(39)	121,2(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120,1(2)	C(38)-C(39)-C(34)	119,1(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120,3(2)	C(315)-C(310)-C(311)	118,3(2)
C(18)-C(17)-C(16)	119,3(2)	C(315)-C(310)-C(33)	120,3(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120,8(2)	C(311)-C(310)-C(33)	121,4(2)
C(14)-C(19)-C(18)	119,3(2)	C(312)-C(311)-C(310)	121,2(2)
C(115)-C(110)-C(111)	118,4(2)	C(313)-C(312)-C(311)	120,0(2)
C(115)-C(110)-C(13)	120,0(2)	C(314)-C(313)-C(312)	119,2(2)
C(111)-C(110)-C(13)	121,6(2)	C(313)-C(314)-C(315)	120,9(2)
C(112)-C(111)-C(110)	120,9(2)	C(314)-C(315)-C(310)	120,4(2)
C(113)-C(112)-C(111)	120,1(2)	C(41)-N(41)-C(44)	125,56(18)
C(112)-C(113)-C(114)	119,6(2)	C(41)-N(41)-N(43)	61,83(13)
C(113)-C(114)-C(115)	120,2(2)	C(44)-N(41)-N(43)	172,35(14)
C(110)-C(115)-C(114)	120,8(2)	C(41)-N(41)-O(4W)^{iv}	132,21(15)
C(21)-N(21)-C(24)	125,72(19)	C(44)-N(41)-O(4W)^{iv}	102,17(13)
C(21)-N(21)-N(23)	61,64(13)	N(43)-N(41)-O(4W)^{iv}	70,39(7)
C(24)-N(21)-N(23)	172,47(14)	C(41)-N(42)-N(43)	123,78(19)
C(21)-N(21)-O(2W)^{iv}	132,32(15)	C(41)-N(42)-S(4)^{iv}	129,67(14)
C(24)-N(21)-O(2W)^{iv}	101,91(13)	N(43)-N(42)-S(4)^{iv}	106,44(13)
N(23)-N(21)-O(2W)^{iv}	70,82(7)	C(42)-N(43)-N(42)	120,40(18)
C(21)-N(22)-N(23)	123,78(19)	C(42)-N(43)-N(41)	106,48(14)
C(21)-N(22)-S(2)^{v}	131,91(14)	N(42)-N(43)-N(41)	56,71(11)
N(23)-N(22)-S(2)^{v}	104,20(13)	C(42)-N(43)-S(2)^{iv}	124,39(14)
C(22)-N(23)-N(22)	120,63(19)	N(42)-N(43)-S(2)^{iv}	110,16(12)
C(22)-N(23)-N(21)	112,40(15)	N(41)-N(43)-S(2)^{iv}	120,22(7)
N(22)-N(23)-N(21)	56,55(11)	N(41)-C(41)-N(42)	117,56(19)
C(22)-N(23)-S(4)^{iv}	122,99(14)	N(41)-C(41)-S(4)	125,38(18)
N(22)-N(23)-S(4)^{iv}	110,09(13)	N(42)-C(41)-S(4)	117,04(16)
N(21)-N(23)-S(4)^{iv}	116,44(7)	O(4)-C(42)-N(43)	122,4(2)
N(21)-C(21)-N(22)	117,8(2)	O(4)-C(42)-C(43)	123,2(2)
N(21)-C(21)-S(2)	124,65(18)	N(43)-C(42)-C(43)	114,4(2)
N(22)-C(21)-S(2)	117,57(17)	C(42)-C(43)-C(410)	111,15(18)
O(2)-C(22)-N(23)	122,7(2)	C(49)-C(44)-C(45)	120,5(2)
O(2)-C(22)-C(23)	122,9(2)	C(49)-C(44)-N(41)	117,7(2)
N(23)-C(22)-C(23)	114,4(2)	C(45)-C(44)-N(41)	121,6(2)
C(22)-C(23)-C(210)	110,90(18)	C(44)-C(45)-C(46)	119,3(2)
C(25)-C(24)-C(29)	120,4(2)	C(47)-C(46)-C(45)	120,5(2)
C(25)-C(24)-N(21)	117,1(2)	C(48)-C(47)-C(46)	119,4(2)
C(29)-C(24)-N(21)	122,3(2)	C(47)-C(48)-C(49)	120,7(2)
C(24)-C(25)-C(26)	120,0(2)	C(44)-C(49)-C(48)	119,6(2)
C(27)-C(26)-C(25)	120,0(2)	C(411)-C(410)-C(415)	118,4(2)
C(26)-C(27)-C(28)	119,7(2)	C(411)-C(410)-C(43)	120,0(2)
C(27)-C(28)-C(29)	120,8(2)	C(415)-C(410)-C(43)	121,6(2)
C(24)-C(29)-C(28)	119,0(2)	C(410)-C(411)-C(412)	120,6(2)

C(211)-C(210)-C(215)	118,5(2)	C(413)-C(412)-C(411)	120,5(2)
C(211)-C(210)-C(23)	121,1(2)	C(412)-C(413)-C(414)	119,6(2)
C(215)-C(210)-C(23)	120,4(2)	C(413)-C(414)-C(415)	119,8(2)
C(212)-C(211)-C(210)	120,8(2)	C(410)-C(415)-C(414)	121,1(2)
C(213)-C(212)-C(211)	120,2(2)	N(11)-O(1W)-O(3)^{iii}	131,59(8)
C(214)-C(213)-C(212)	119,3(2)	N(11)-O(1W)-O(3)^{i}	120,77(7)
C(213)-C(214)-C(215)	120,8(2)	O(3)^{iii}-O(1W)-O(3)^{i}	94,26(6)
C(210)-C(215)-C(214)	120,3(2)	O(4)^{i}-O(2W)-O(4)^{iv}	90,45(6)
C(31)-S(3)-N(13)	77,06(8)	O(1)^{vi}-O(3W)-N(31)	125,18(7)
C(31)-N(31)-C(34)	125,90(19)	O(1)^{vi}-O(3W)-O(1)^{ii}	87,26(6)
C(31)-N(31)-N(33)	61,88(13)	N(31)-O(3W)-O(1)^{ii}	134,72(8)
C(34)-N(31)-N(33)	171,94(14)	O(2)^{v}-O(4W)-O(2)^{i}	95,38(6)

^{i}-x,-y+1,-z+1; ^{ii}-x+1,-y+1,-z; ^{iii}-x+2,-y+1,-z; ^{iv}-x+1,-y+1,-z+1; ^{v}x,y+1,z; ^{vi}x,y-1,z

Tabla52.- Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para H_2PAPTSC

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
S(1)	13(1)	4764(1)	4261(1)	24(1)
O(1)	1388(2)	8882(2)	5212(1)	32(1)
N(11)	1921(2)	6635(2)	4257(1)	23(1)
N(12)	1519(2)	6245(2)	4967(1)	28(1)
N(13)	2575(2)	7092(2)	5209(1)	24(1)
C(11)	1223(2)	5966(2)	4498(1)	22(1)
C(12)	2406(2)	8371(2)	5349(1)	24(1)
C(13)	3536(2)	9116(2)	5701(1)	25(1)
C(14)	1761(2)	6481(2)	3761(1)	23(1)
C(15)	2888(2)	6417(2)	3563(1)	29(1)
C(16)	2794(2)	6315(2)	3087(1)	34(1)
C(17)	1568(2)	6280(2)	2804(1)	35(1)
C(18)	449(2)	6364(2)	3004(1)	33(1)
C(19)	534(2)	6475(2)	3483(1)	29(1)
C(110)	3386(2)	9001(2)	6197(1)	25(1)
C(111)	2175(2)	9118(2)	6347(1)	34(1)
C(112)	2054(2)	9005(3)	6799(1)	38(1)
C(113)	3144(3)	8800(2)	7111(1)	34(1)
C(114)	4357(2)	8694(2)	6969(1)	36(1)
C(115)	4472(2)	8785(2)	6514(1)	32(1)
S(2)	9182(1)	4657(1)	-750(1)	26(1)
O(2)	8909(2)	1523(2)	277(1)	32(1)
N(21)	7247(2)	2839(2)	-737(1)	24(1)
N(22)	8433(2)	3846(2)	-32(1)	29(1)
N(23)	7631(2)	3241(2)	219(1)	26(1)
C(21)	8211(2)	3704(2)	-502(1)	24(1)
C(22)	7995(2)	2155(2)	393(1)	25(1)
C(23)	7208(2)	1800(2)	751(1)	26(1)
C(24)	6887(2)	2536(2)	-1234(1)	23(1)

C(25)	6810(2)	1226(2)	-1436(1)	34(1)
C(26)	6416(2)	861(3)	-1914(1)	38(1)
C(27)	6104(2)	1807(3)	-2188(1)	35(1)
C(28)	6174(2)	3115(2)	-1983(1)	33(1)
C(29)	6558(2)	3491(2)	-1505(1)	28(1)
C(210)	7938(2)	2318(2)	1245(1)	24(1)
C(211)	8144(2)	3656(2)	1413(1)	33(1)
C(212)	8769(2)	4119(2)	1866(1)	37(1)
C(213)	9184(2)	3247(3)	2162(1)	35(1)
C(214)	9004(2)	1927(3)	1998(1)	39(1)
C(215)	8384(2)	1453(2)	1541(1)	33(1)
S(3)	4935(1)	5450(1)	5760(1)	26(1)
O(3)	3638(2)	1293(2)	4754(1)	32(1)
N(31)	2997(2)	3613(2)	5759(1)	24(1)
N(32)	3474(2)	3926(2)	5051(1)	30(1)
N(33)	2424(2)	3076(2)	4809(1)	25(1)
C(31)	3727(2)	4250(2)	5520(1)	24(1)
C(32)	2612(2)	1813(2)	4640(1)	24(1)
C(33)	1463(2)	1109(2)	4286(1)	27(1)
C(34)	3119(2)	3801(2)	6254(1)	23(1)
C(35)	3250(2)	2699(2)	6463(1)	31(1)
C(36)	3308(2)	2803(3)	6940(1)	36(1)
C(37)	3233(2)	4016(3)	7211(1)	35(1)
C(38)	3093(2)	5113(2)	7000(1)	33(1)
C(39)	3031(2)	5023(2)	6523(1)	28(1)
C(310)	1683(2)	1133(2)	3791(1)	25(1)
C(311)	1822(2)	2307(2)	3626(1)	32(1)
C(312)	1967(2)	2323(3)	3171(1)	37(1)
C(313)	1976(2)	1157(3)	2870(1)	36(1)
C(314)	1862(2)	-13(3)	3031(1)	40(1)
C(315)	1722(2)	-31(2)	3488(1)	33(1)
S(4)	4251(1)	4508(1)	-741(1)	25(1)
O(4)	3857(2)	1382(2)	239(1)	33(1)
N(41)	2342(2)	2644(2)	-730(1)	24(1)
N(42)	3439(2)	3754(2)	-26(1)	28(1)
N(43)	2635(2)	3143(2)	223(1)	24(1)
C(41)	3274(2)	3552(2)	-496(1)	23(1)
C(42)	2965(2)	2013(2)	371(1)	24(1)
C(43)	2174(2)	1619(2)	723(1)	25(1)
C(44)	2024(2)	2296(2)	-1226(1)	23(1)
C(45)	2988(2)	1999(2)	-1494(1)	30(1)
C(46)	2619(2)	1624(2)	-1975(1)	36(1)
C(47)	1303(3)	1528(2)	-2181(1)	37(1)
C(48)	352(2)	1789(2)	-1906(1)	37(1)
C(49)	705(2)	2169(2)	-1428(1)	31(1)
C(410)	2818(2)	2222(2)	1218(1)	24(1)
C(411)	2055(2)	2796(2)	1528(1)	31(1)
C(412)	2628(2)	3334(2)	1984(1)	35(1)

C(413)	3965(2)	3307(2)	2132(1)	35(1)
C(414)	4740(2)	2742(3)	1827(1)	38(1)
C(415)	4164(2)	2189(2)	1373(1)	35(1)
O(1W)	4074(2)	8541(2)	4545(1)	34(1)
O(2W)	4503(2)	8910(2)	449(1)	34(1)
O(3W)	975(2)	1559(2)	5471(1)	33(1)
O(4W)	9540(2)	8949(2)	437(1)	34(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para H_2PAPTSC

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
S(1)	24(1)	25(1)	23(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
O(1)	26(1)	33(1)	33(1)	2(1)	-2(1)	6(1)
N(11)	22(1)	25(1)	21(1)	3(1)	1(1)	-3(1)
N(12)	31(1)	30(1)	21(1)	2(1)	3(1)	-10(1)
N(13)	20(1)	25(1)	25(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
C(11)	23(1)	22(1)	20(1)	4(1)	3(1)	6(1)
C(12)	21(1)	30(1)	21(1)	6(1)	4(1)	1(1)
C(13)	20(1)	27(1)	28(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(14)	26(1)	21(1)	21(1)	6(1)	4(1)	0(1)
C(15)	26(1)	34(1)	26(1)	9(1)	3(1)	4(1)
C(16)	33(1)	40(2)	31(2)	9(1)	10(1)	7(1)
C(17)	43(2)	38(2)	23(2)	8(1)	2(1)	-1(1)
C(18)	30(1)	39(2)	27(2)	8(1)	-2(1)	-5(1)
C(19)	25(1)	31(1)	30(2)	9(1)	4(1)	-2(1)
C(110)	26(1)	22(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(111)	25(1)	46(2)	29(2)	4(1)	0(1)	1(1)
C(112)	35(2)	48(2)	29(2)	1(1)	10(1)	1(1)
C(113)	45(2)	32(1)	24(1)	3(1)	5(1)	0(1)
C(114)	37(2)	40(2)	27(2)	4(1)	-3(1)	4(1)
C(115)	26(1)	33(1)	33(2)	0(1)	2(1)	1(1)
S(2)	26(1)	27(1)	25(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
O(2)	29(1)	35(1)	32(1)	6(1)	9(1)	7(1)
N(21)	25(1)	28(1)	20(1)	4(1)	5(1)	-1(1)
N(22)	30(1)	35(1)	23(1)	8(1)	3(1)	-9(1)
N(23)	23(1)	30(1)	25(1)	8(1)	6(1)	1(1)
C(21)	24(1)	23(1)	24(1)	3(1)	2(1)	5(1)
C(22)	23(1)	29(1)	20(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(23)	24(1)	29(1)	25(1)	6(1)	6(1)	-2(1)
C(24)	21(1)	29(1)	20(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(25)	40(2)	31(1)	31(2)	6(1)	3(1)	5(1)
C(26)	49(2)	33(1)	28(2)	3(1)	4(1)	2(1)
C(27)	36(2)	45(2)	21(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(28)	32(1)	39(2)	29(2)	13(1)	6(1)	1(1)
C(29)	26(1)	30(1)	28(1)	5(1)	5(1)	-2(1)
C(210)	22(1)	29(1)	23(1)	6(1)	7(1)	2(1)
C(211)	37(1)	30(1)	30(2)	6(1)	0(1)	7(1)
C(212)	42(2)	33(1)	33(2)	1(1)	3(1)	7(1)

C(213)	34(1)	46(2)	22(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(214)	41(2)	44(2)	34(2)	16(1)	2(1)	1(1)
C(215)	37(1)	30(1)	34(2)	10(1)	4(1)	-1(1)
S(3)	24(1)	26(1)	25(1)	5(1)	1(1)	-3(1)
O(3)	24(1)	36(1)	34(1)	6(1)	-1(1)	5(1)
N(31)	25(1)	26(1)	21(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
N(32)	30(1)	33(1)	25(1)	4(1)	3(1)	-10(1)
N(33)	21(1)	27(1)	24(1)	2(1)	0(1)	0(1)
C(31)	24(1)	22(1)	24(1)	3(1)	3(1)	5(1)
C(32)	23(1)	28(1)	20(1)	8(1)	4(1)	-1(1)
C(33)	24(1)	29(1)	27(2)	5(1)	-1(1)	-3(1)
C(34)	18(1)	30(1)	21(1)	5(1)	1(1)	-2(1)
C(35)	32(1)	31(1)	29(2)	5(1)	5(1)	2(1)
C(36)	38(2)	40(2)	31(2)	13(1)	3(1)	4(1)
C(37)	30(1)	49(2)	23(1)	8(1)	2(1)	-3(1)
C(38)	28(1)	38(2)	30(2)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(39)	24(1)	29(1)	30(2)	4(1)	4(1)	0(1)
C(310)	22(1)	28(1)	22(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
C(311)	39(1)	28(1)	30(2)	2(1)	7(1)	8(1)
C(312)	43(2)	39(2)	33(2)	12(1)	9(1)	9(1)
C(313)	34(1)	48(2)	24(2)	3(1)	2(1)	6(1)
C(314)	44(2)	39(2)	31(2)	7(1)	0(1)	2(1)
C(315)	36(1)	28(1)	32(2)	2(1)	0(1)	-1(1)
S(4)	26(1)	25(1)	23(1)	5(1)	3(1)	-2(1)
O(4)	32(1)	37(1)	33(1)	10(1)	13(1)	11(1)
N(41)	26(1)	25(1)	20(1)	3(1)	5(1)	-2(1)
N(42)	31(1)	31(1)	22(1)	6(1)	4(1)	-8(1)
N(43)	24(1)	27(1)	24(1)	7(1)	7(1)	1(1)
C(41)	22(1)	23(1)	23(1)	4(1)	2(1)	5(1)
C(42)	24(1)	28(1)	20(1)	6(1)	2(1)	2(1)
C(43)	23(1)	27(1)	26(1)	8(1)	3(1)	0(1)
C(44)	28(1)	21(1)	20(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(45)	30(1)	30(1)	29(2)	2(1)	7(1)	-5(1)
C(46)	47(2)	35(2)	25(2)	-2(1)	15(1)	-6(1)
C(47)	52(2)	35(2)	21(1)	2(1)	-1(1)	-6(1)
C(48)	36(1)	39(2)	31(2)	1(1)	-4(1)	5(1)
C(49)	32(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	2(1)	5(1)
C(410)	25(1)	25(1)	25(1)	10(1)	4(1)	0(1)
C(411)	28(1)	37(1)	31(2)	10(1)	3(1)	3(1)
C(412)	40(2)	35(1)	29(2)	2(1)	9(1)	4(1)
C(413)	42(2)	36(2)	24(2)	6(1)	0(1)	-4(1)
C(414)	29(1)	52(2)	32(2)	10(1)	-1(1)	-2(1)
C(415)	28(1)	49(2)	28(2)	8(1)	6(1)	3(1)
O(1W)	33(1)	31(1)	35(1)	6(1)	-1(1)	-5(1)
O(2W)	36(1)	30(1)	39(1)	7(1)	16(1)	1(1)
O(3W)	31(1)	28(1)	39(1)	6(1)	-2(1)	-2(1)
O(4W)	38(1)	29(1)	36(1)	3(1)	15(1)	-5(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de H_2PAPTSC

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11)···O(1W)	0,88	1,99	2,828(2)	158,4
N(11)-H(11)···N(13)	0,88	2,35	2,740(3)	106,7
O(1W)-H(11W)···O(3)^{i}	0,81	2,08	2,882(2)	170,8
N(12)-H(12)···S(1)^{ii}	0,88	2,40	3,2547(19)	164,5
O(1W)-H(12W)···O(3)^{iii}	0,97	1,88	2,846(2)	172,2
N(13)-H(13)···S(3)	0,88	2,59	3,3690(19)	148,8
N(21)-H(21)···N(23)	0,88	2,36	2,747(3)	106,6
N(21)-H(21)···O(2W)^{iv}	0,88	1,99	2,822(2)	157,9
O(2W)-H(21W)···O(4)^{iv}	0,85	2,07	2,837(2)	149,9
N(22)-H(22)···S(2)^{v}	0,88	2,39	3,229(2)	160,5
O(2W)-H(22W)···O(4)^{i}	0,85	1,99	2,806(2)	160,4
N(23)-H(23)···S(4)^{iv}	0,88	2,67	3,426(2)	145,3
N(31)-H(31)···O(3W)	0,88	2,00	2,834(2)	158,3
N(31)-H(31)···N(33)	0,88	2,34	2,728(3)	106,8
O(3W)-H(31W)···O(1)^{ii}	0,91	1,98	2,860(2)	161,4
N(32)-H(32)···S(3)^{iii}	0,88	2,41	3,246(2)	158,7
O(3W)-H(32W)···O(1)^{vi}	0,87	1,96	2,820(2)	172,5
N(33)-H(33)···S(1)	0,88	2,68	3,4295(19)	144,3
N(41)-H(41)···N(43)	0,88	2,36	2,744(3)	106,7
N(41)-H(41)···O(4W)^{iv}	0,88	1,99	2,821(2)	158,0
O(4W)-H(41W)···O(2)^{v}	0,85	2,07	2,841(2)	150,6
N(42)-H(42)···S(4)^{iv}	0,88	2,40	3,250(2)	163,4
O(4W)-H(42W)···O(2)^{i}	0,85	2,15	2,859(2)	140,9
N(43)-H(43)···S(2)^{iv}	0,88	2,58	3,3559(19)	148,3

^{i}x,y+1,z; ^{ii}-x,-y+1,-z+1; ^{iii}-x+1,-y+1,-z+1; ^{iv}-x+1,-y+1,-z; ^{v}-x+2,-y+1,-z; ^{vi}x,y-1,z.

III.A.2.3.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS ELECTROSPRAY (ESI)

Espectros de masas ESI de ligandos tiosemicarbazona.

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
HMATSC	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+Na]	212	100
	[M+H]	190	35
	[M-(CH_3OH)]	157	18
	[$CNN(H)C(S)NH_2$]	101	13
	Fragmentador de 40 V		
	[M+Na]	212	100
	[M+H]	190	35
	[M-(CH_3OH)]	157	6
	[$CNN(H)C(S)NH_2$]	101	42
	Fragmentador de 60 V		
	[M+Na]	212	100
	[M+H]	190	27
	[M-(OCH_3)]	158	5
	[$CNN(H)C(S)NH_2$]	101	24
	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	212	28
	[M-{(OCH_3)+($C(S)NH_2$)}]	99	40
HEBTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	288	100
	[M+H]	266	50
	[$PhCNNHC(S)NH_2$]	179	32
	[$CNN(H)C(S)NH_2$]	101	10
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	288	100
	[M+H]	266	43
	[$CNN(H)C(S)NH_2$]	101	45
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	288	100
	[M+H]	266	37
	[M^+-(OCH_2CH_3)]	220	17
	[$CNN(H)C(S)NH_2$]	101	15
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	288	55
	[M-(OCH_2CH_3)]	220	34
	[M-(Ph)]	187	23
	[M-{(OCH_2CH_3)+($C(S)NH_2$}]	161	100
	[M-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}]	126	55

HXOTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	242	80
	[M+H]]	220	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	242	75
	[M+H]	220	100
	[M-(OCH_3)]	188	11
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	242	100
	[M+H]	220	75
	[M-(OCH_3)]	188	47
	[M-{(OCH_3)+(CH_2OCH_3)}]	144	10
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	242	15
	[M-(OCH_3)]	188	38
	[M-{(OCH_3)+($C(S)NH_2$)}]	129	54
	[M-{(OCH_3)+(OCH_3)+($C(S)NH_2$)}]	97	85
HPRTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	226	100
	[M+H]	204	30
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	226	100
	[M+H]	204	30
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	226	100
	[M+H]	204	30
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	226	15
	[M-{(OCH_3)+($C(S)NH_2$)}]	113	100
HEMTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	240	75
	[M+H]	218	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	240	80
	[M+H]	218	100
	[M-(OCH_2CH_3)]	172	10
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	240	83
	[M+H]	218	100
	[M-(OCH_2CH_3)]	172	43

	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	240	26
	[M+H]	218	15
	[M-(OCH_2CH_3)]	172	38
	[M-{$COOCH_3$+CH_3}]	144	35
	[M-{$COOCH_3$+2CH_3}]	127	44
	[M-{(OCH_2CH_3)+($C(S)NH_2$}]	113	100
HEETSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	254	30
	[M+H]	232	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	254	35
	[M+H]	232	100
	[M-(OCH_2CH_3)]	186	10
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	254	45
	[M+H]	232	100
	[M-(OCH_2CH_3)]	186	25
	[M-{(OCH_2CH_3)+($C(S)NH_2$}]	127	6
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	254	35
	[M+H]	232	33
	[M-(OCH_2CH_3)]	186	45
	[M-($COOCH_2CH_3$)]	158	45
	[M-{(OCH_2CH_3)+($C(S)NH_2$}]	127	100
HMAETSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	240	100
	[M+H]	218	30
	[M-($NHCH_2CH_3$)]	173	4
	[M-(CH_3+CH_2CH_3)]		
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	240	100
	[M+H]	218	30
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	240	100
	[M+H]	218	35
	[(M+Na)-($NHCH_2CH_3$)]	195	15
	[(M+Na)-(CH_3+CH_2CH_3)]		
	[M-($NHCH_2CH_3$)]	173	25
	[M-(CH_3+CH_2CH_3)]		

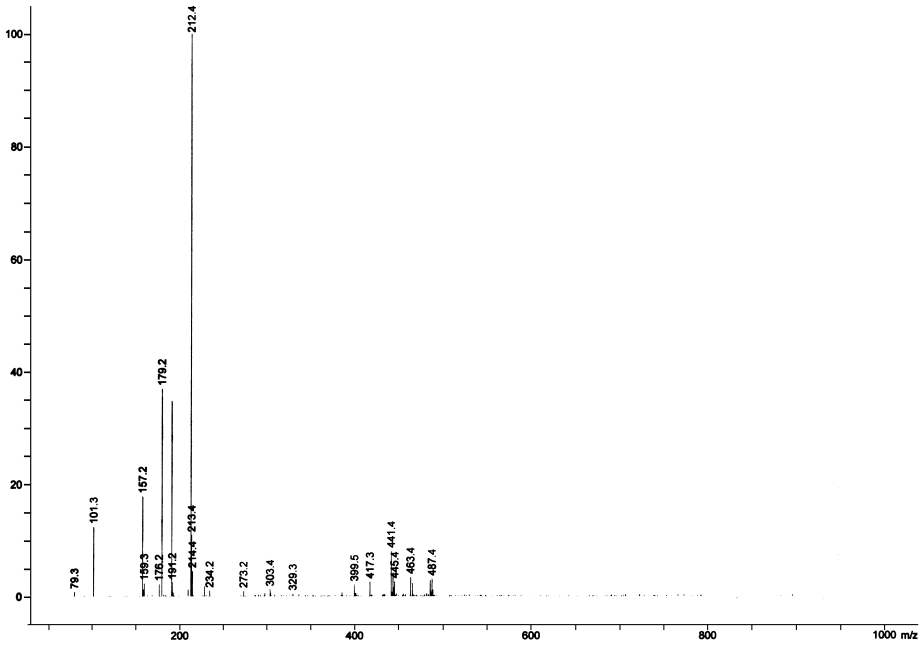
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	240	20
	[(M+Na)-(NHCH$_2$CH$_3$)]	195	30
	[(M+Na)-(CH$_3$+CH$_2$CH$_3$)]		
	[M-(NHCH$_2$CH$_3$)]	173	80
	[M-(CH$_3$+CH$_2$CH$_3$)]		
HANTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	273	100
	[M+H]	251	10
	[M-(NHPh)]	158	40
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	273	100
	[M+H]	251	10
	[M-(NHPh)]	158	50
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	273	100
	[M+H]	251	5
	[M-(NHPh)]	158	35
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	273	75
	[M-{(NHPh)+(C(S)NH$_2$)}]	99	100
HISTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	303	70
	[M+H]	281	20
	[CH$_3$CH$_2$C(O)N(H)PhOCH$_3$]	179	45
	[M-(NHPhOCH$_3$)]	158	100
	[CNN(H)C(S)NH$_2$]	101	15
	[C$_6$H$_7$]	79	25
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	303	70
	[M+H]	281	15
	[M-(NHPhOCH$_3$)]	158	40
	[CNN(H)C(S)NH$_2$]	101	80
	[C$_6$H$_7$]	79	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	303	100
	[M+H]	281	5
	[M-(NHPhOCH$_3$)]	158	30
	[CNN(H)C(S)NH$_2$]	101	15
	[C$_6$H$_7$]	79	70

	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	303	85
	[M+Na-NH_3]	286	55
	[M-{(OCH_3)+(C(S)NH_2)}]	187	100
	[M-(NHPhOCH_3)]	158	18
	[M-{(NHPhOCH_3)+(C(S)NH_2)}]	99	95
	[C_6H_7]	79	50
HPSTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	303	100
	[M+H]	281	15
	[M-(NHPhOCH_3)]	158	43
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	303	100
	[M+H]	281	25
	[M-(NHPhOCH_3)]	158	64
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	303	100
	[M+H]	281	11
	[M-(NHPhOCH_3)]	158	44
	[M-{(NHPhOCH_3)+(C(S)NH_2)}]	99	23
	[C_6H_7]	79	11
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	303	100
	[M+Na-NH_3]	286	25
	[M+Na-(NH_3+2CH_3)]	258	25
	[??]	187	55
	[M^+-{(NHPhOCH_3)+(C(S)NH_2)}]	99	66
	[C_6H_7]	79	11
HOAcTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	287	100
	[M+H]	265	10
	[M-(NHPhCH_3)]	158	40
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	287	100
	[M+H]	265	10
	[M-(NHPhCH_3)]	158	50
	[M-{(NHPhCH_3)+(C(S)NH_2)}]	99	5
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	287	100
	[M-(NHPhCH_3)]	158	12
	[M-{(NHPhCH_3)+(C(S)NH_2)}]	99	15

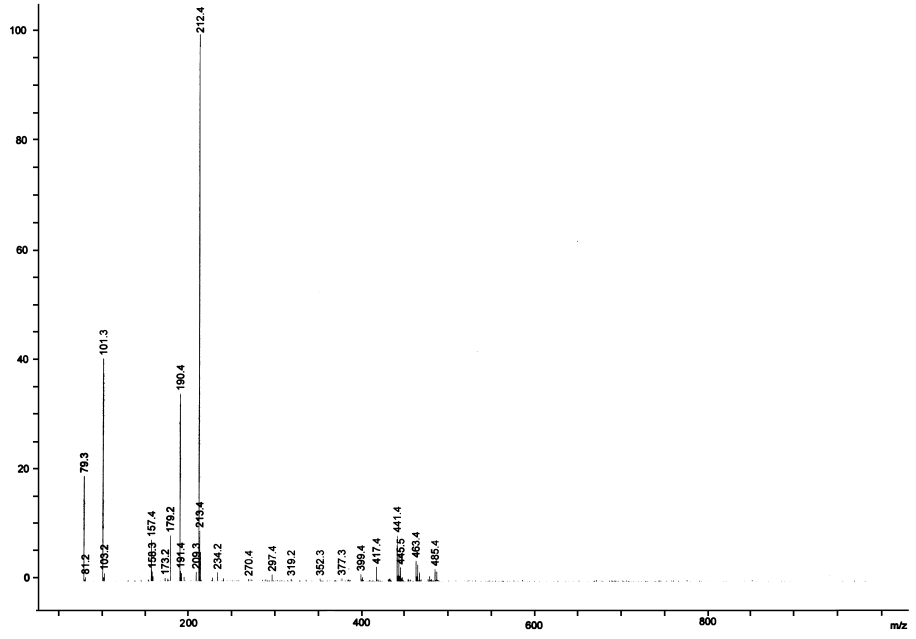
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	287	70
	[M+Na-NH_3]	270	40
	[M+Na-{$CH_3CNN(H)C(S)NH_2$}]	171	80
	[M-{$(NHPhCH_3)$+$(C(S)NH_2)$}]	99	53
HEtGTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na	198	55
	[M+H]	176	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	198	70
	[M+H]	176	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	198	5
	[M+H]	176	47
	[M-($NH_2C(S)$)]	117	7
	Fragmentador de 100V		
	[M-(OCH_2CH_3)]	131	5
	[M-($NH_2C(S)NH$)]	102	12
HBuGTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	226	100
	[M+H]	204	98
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	226	100
	[M+H]	204	80
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	226	100
	[M+H]	204	75
	[M-($OCH_2CH_2CH_2CH_3$)]	131	5
	Fragmentador de 100V		
	[M-($CH_2CH_2CH_2CH_3$)]	148	10
	[M-($OCH_2CH_2CH_2CH_3$)]	131	12
	[M-{$(NH_2C(S)NH)$+(OCH_2CH_3)}]	102	18

HMATSC

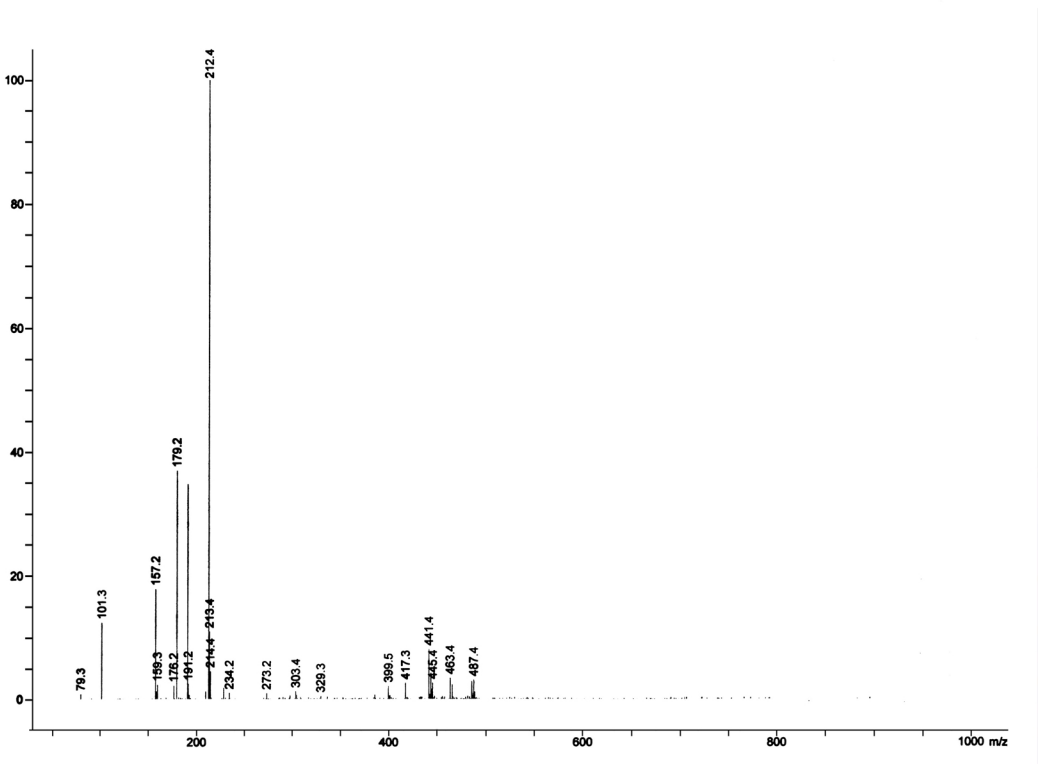
a) Fragmentador de 20V



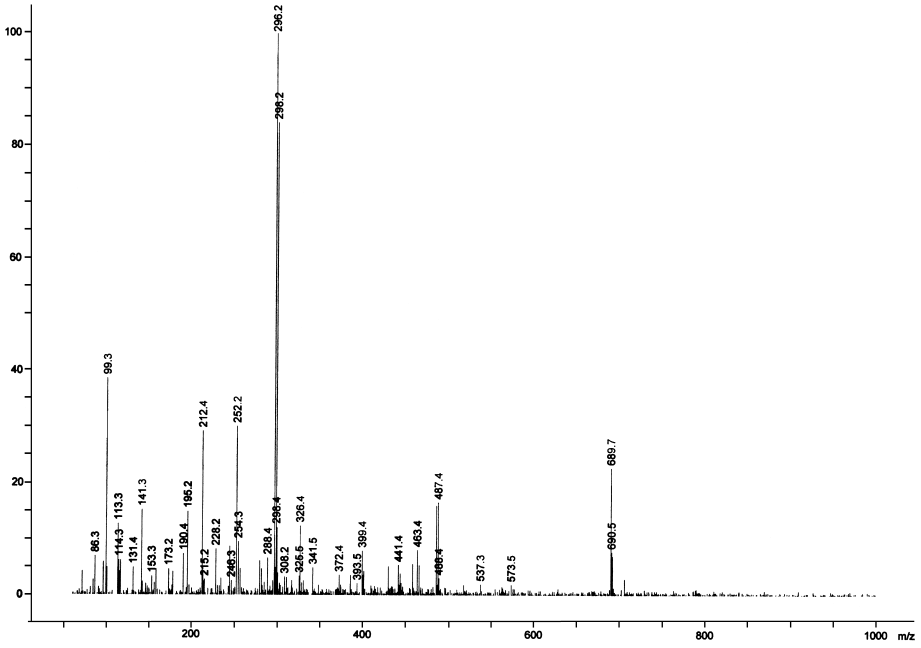
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

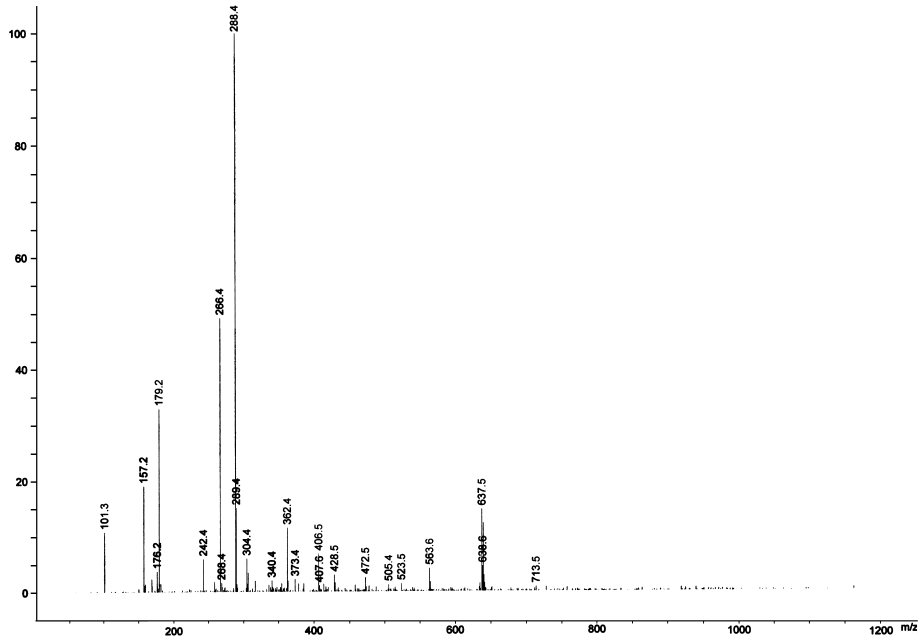


d) Fragmentador de 100V

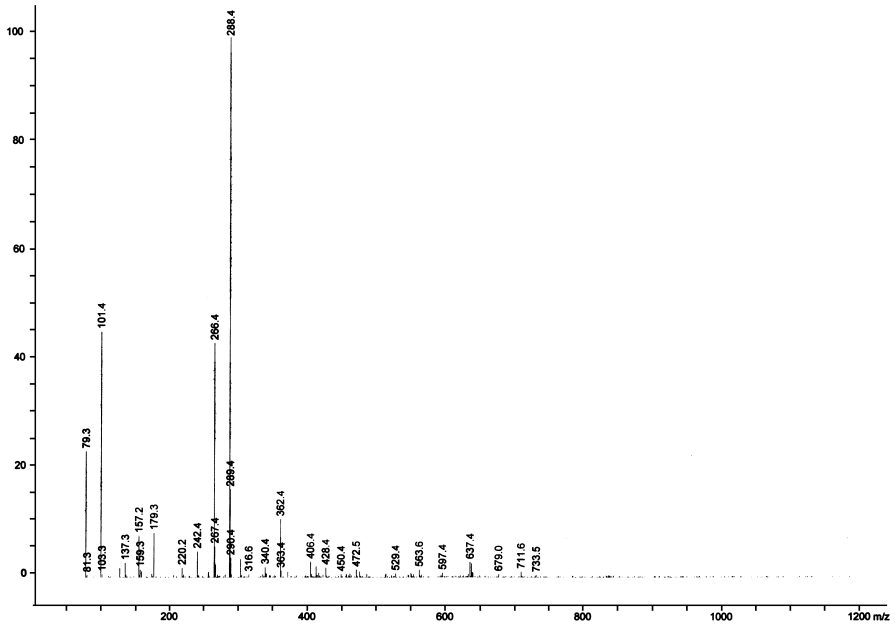


HEBTSC

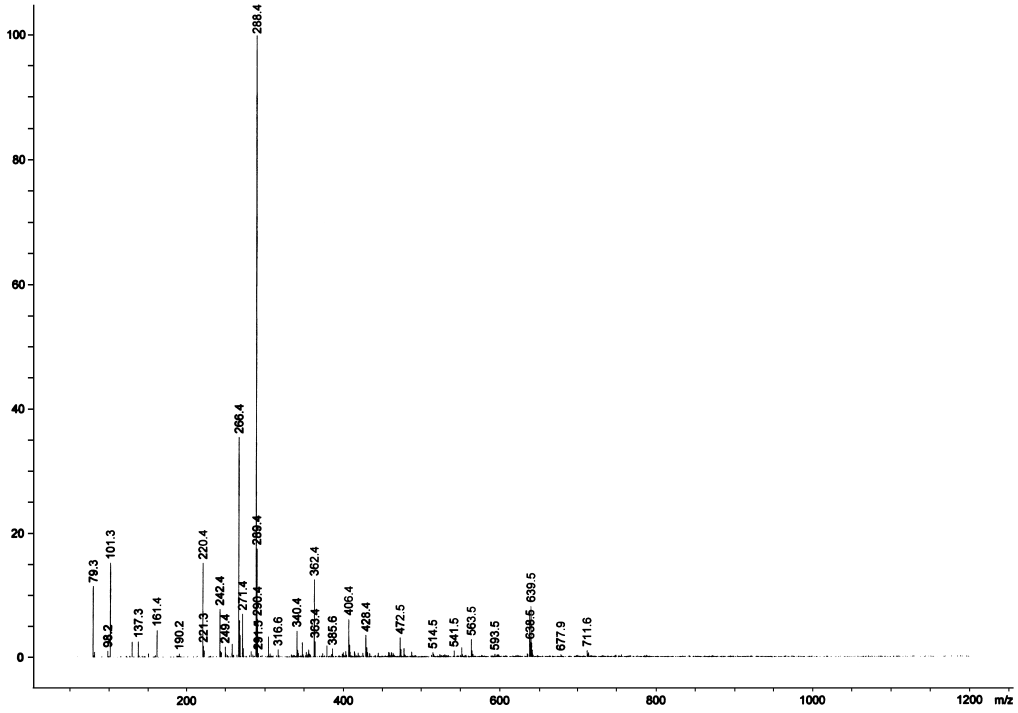
a) Fragmentador de 20V



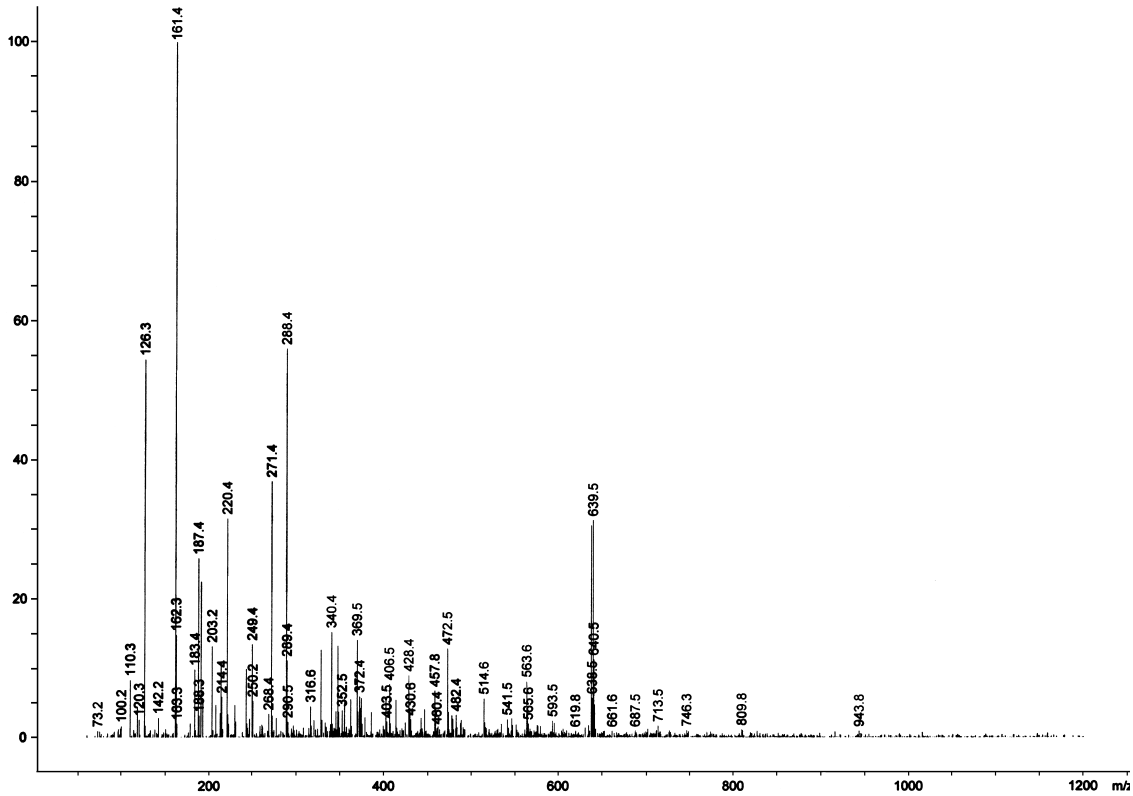
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

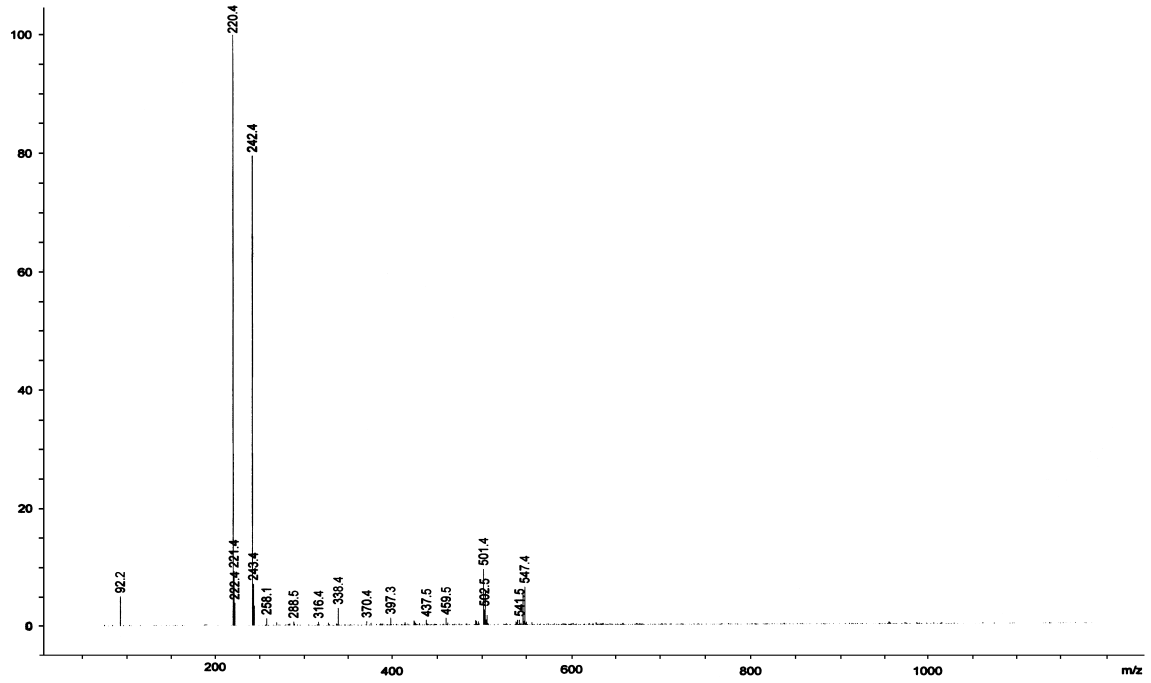


d) Fragmentador de 100V

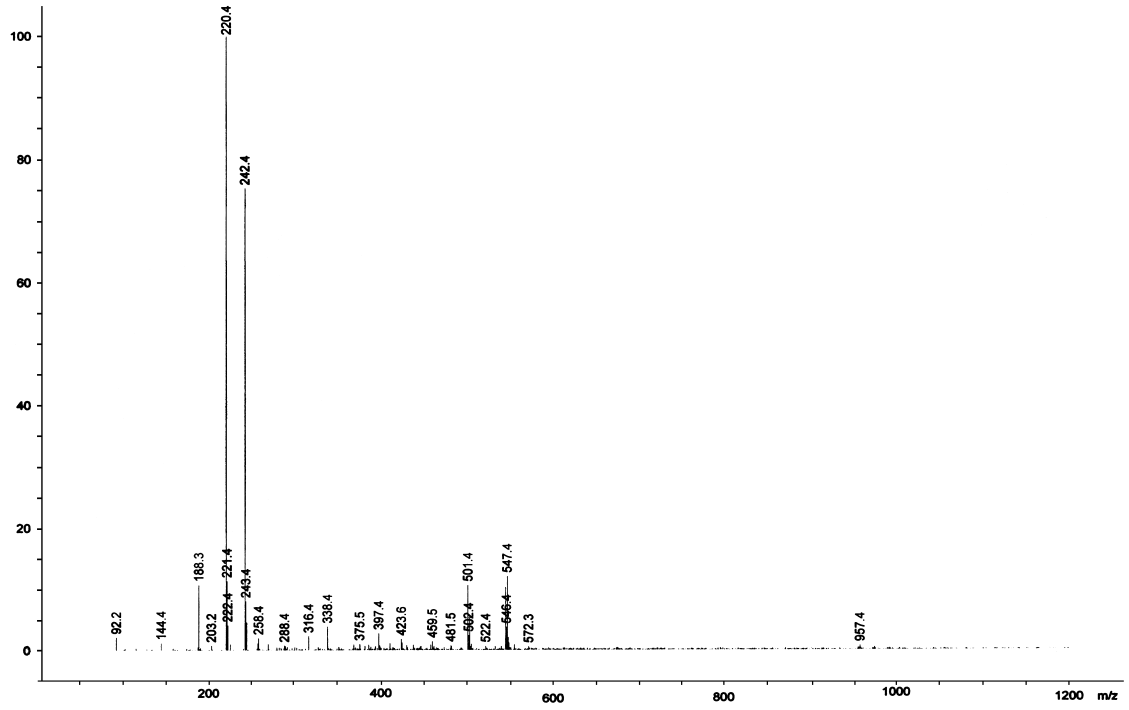


HXOTSC

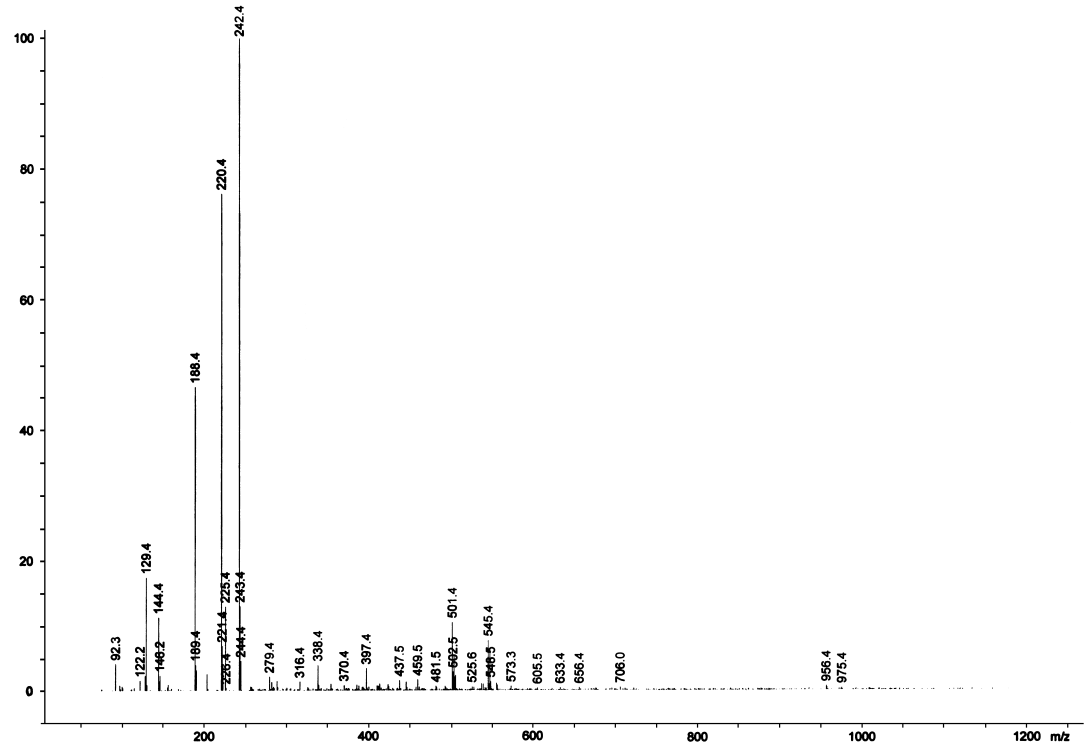
a) Fragmentador de 20V



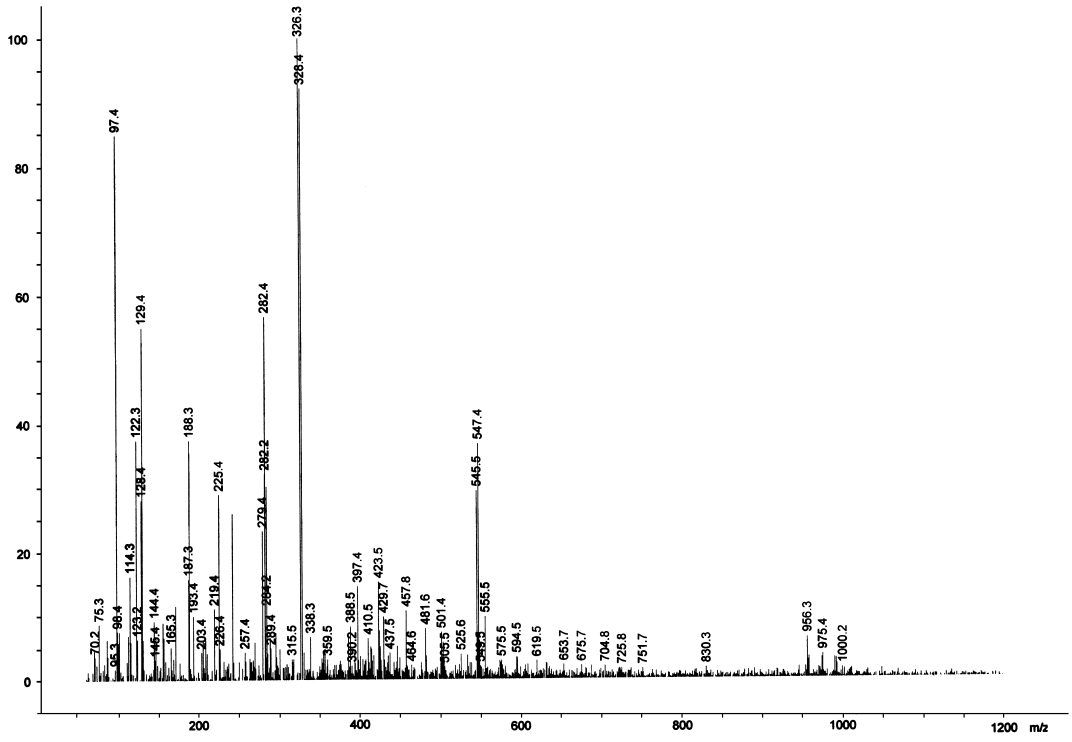
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

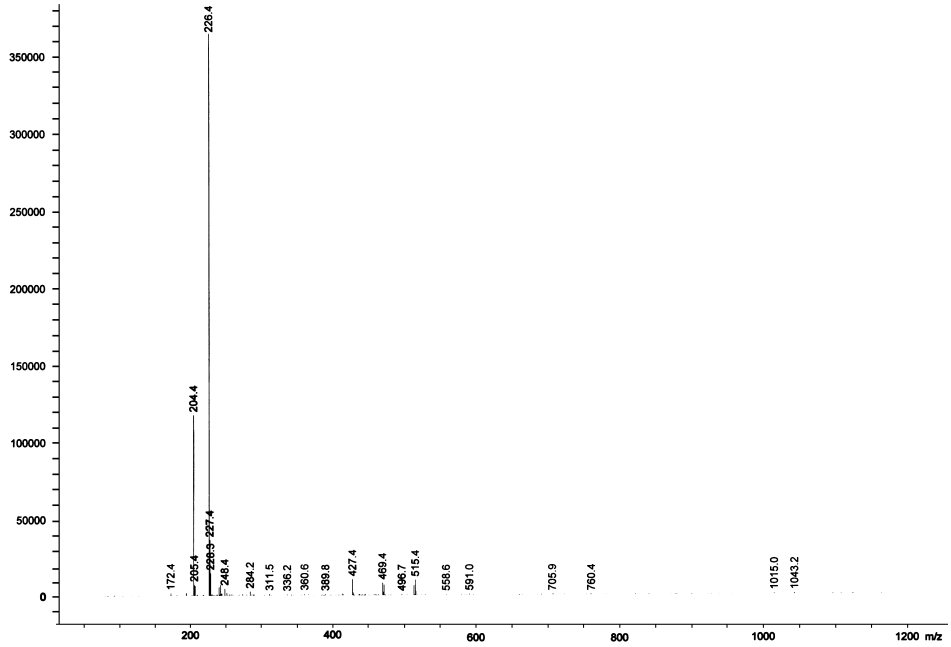


d) Fragmentador de 100V

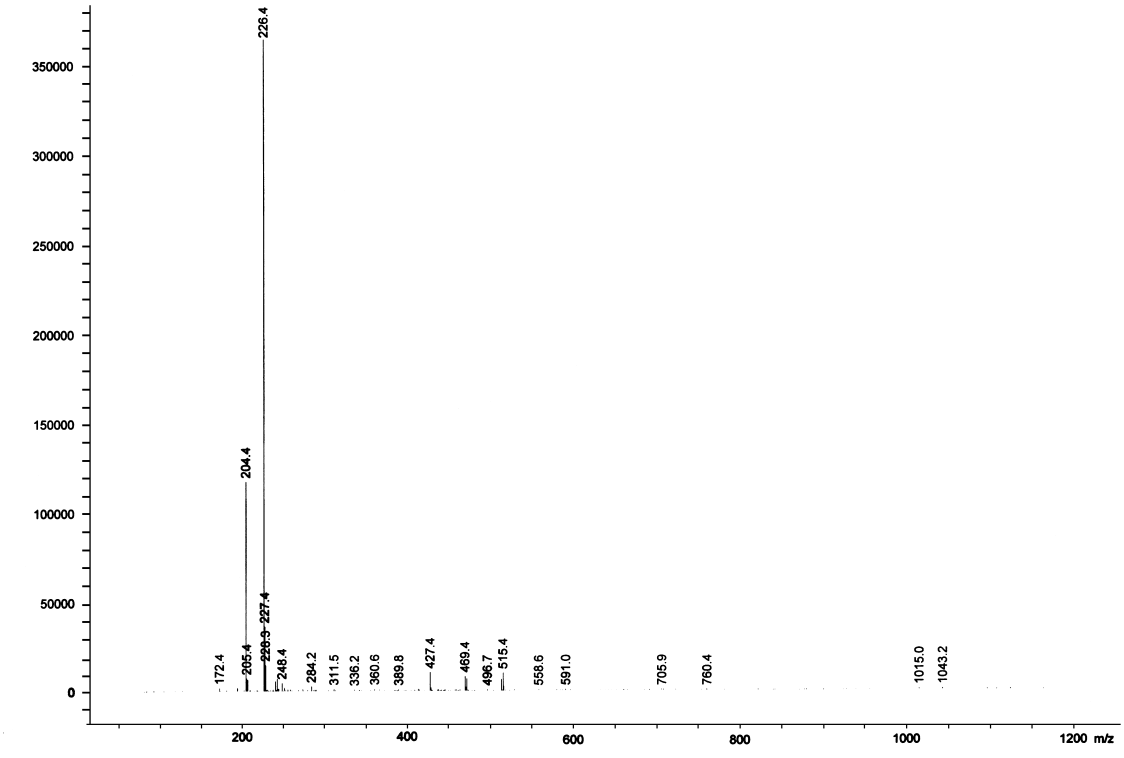


HPRTSC

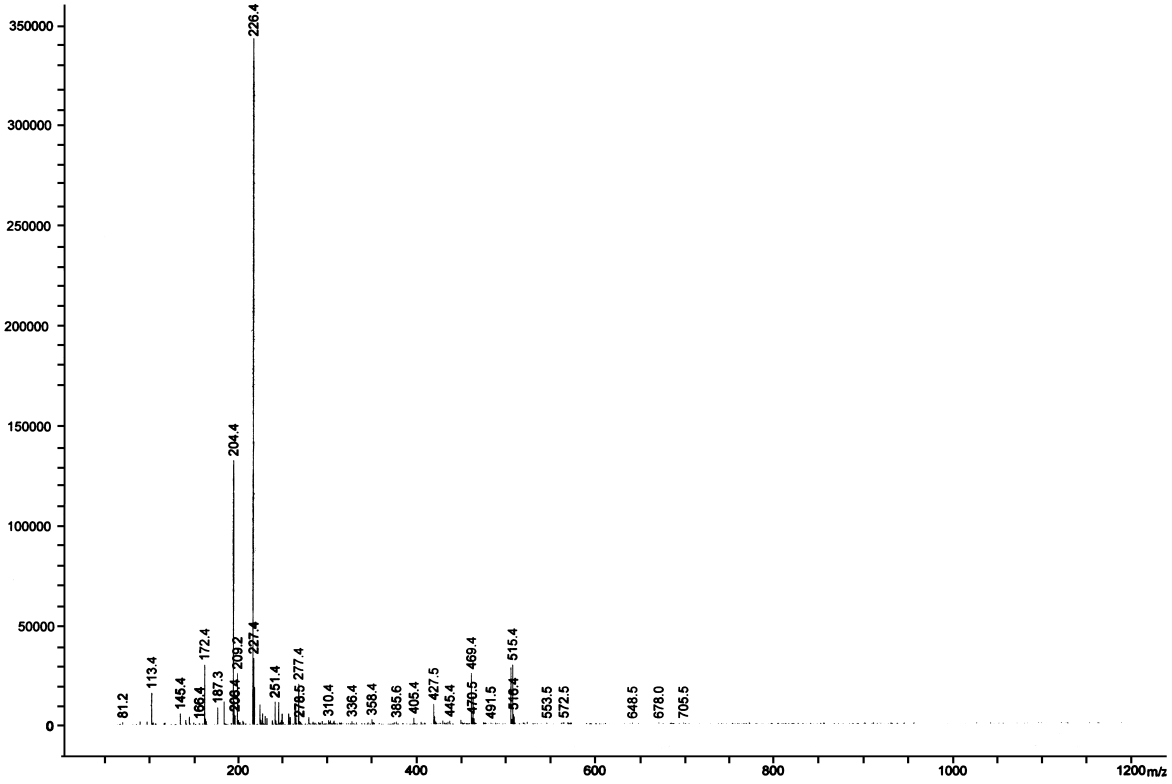
a) Fragmentador de 20V



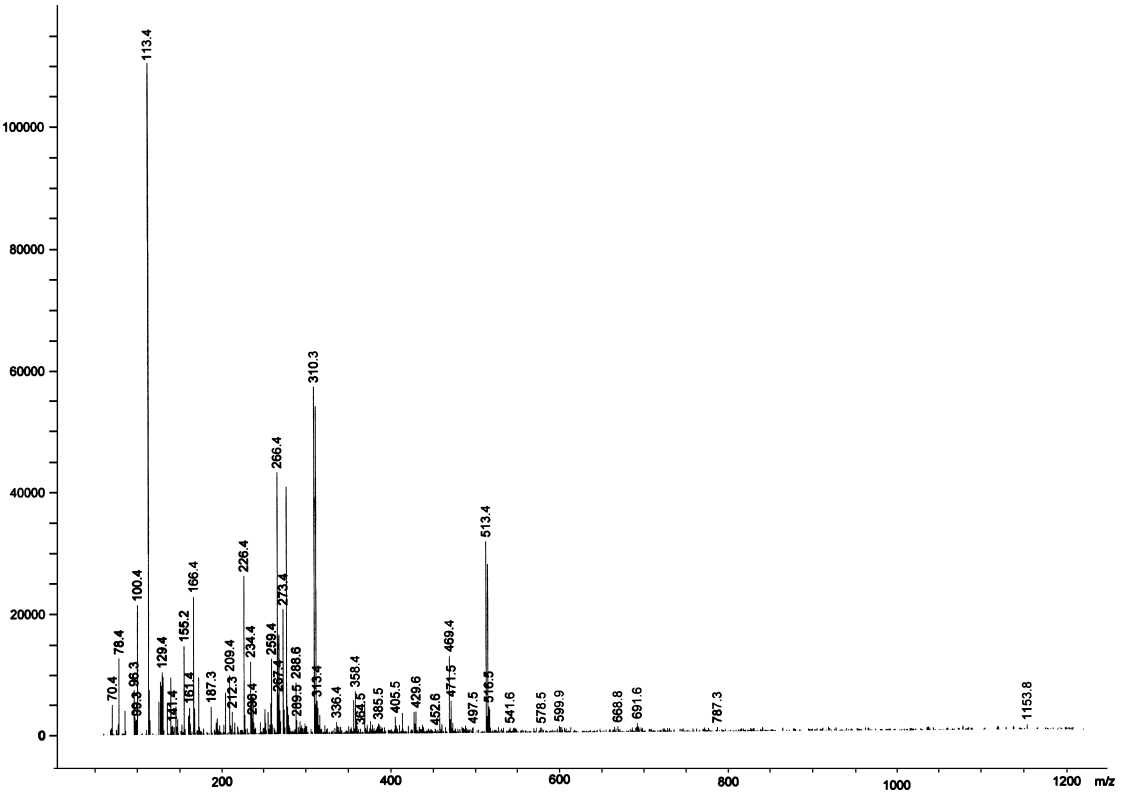
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

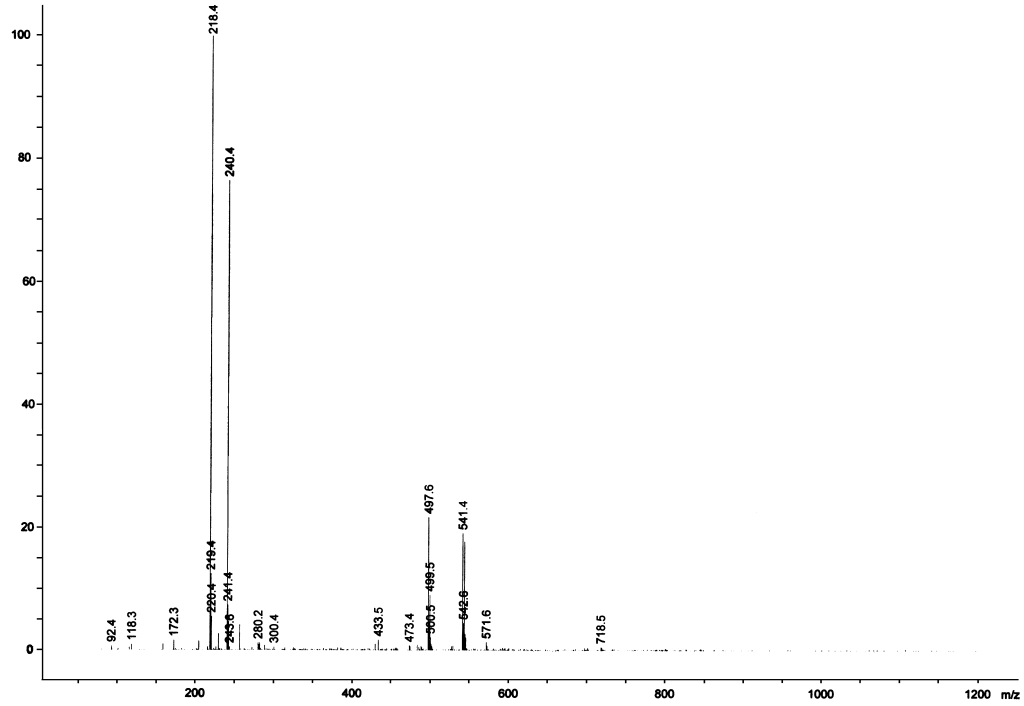


d) Fragmentador de 100V

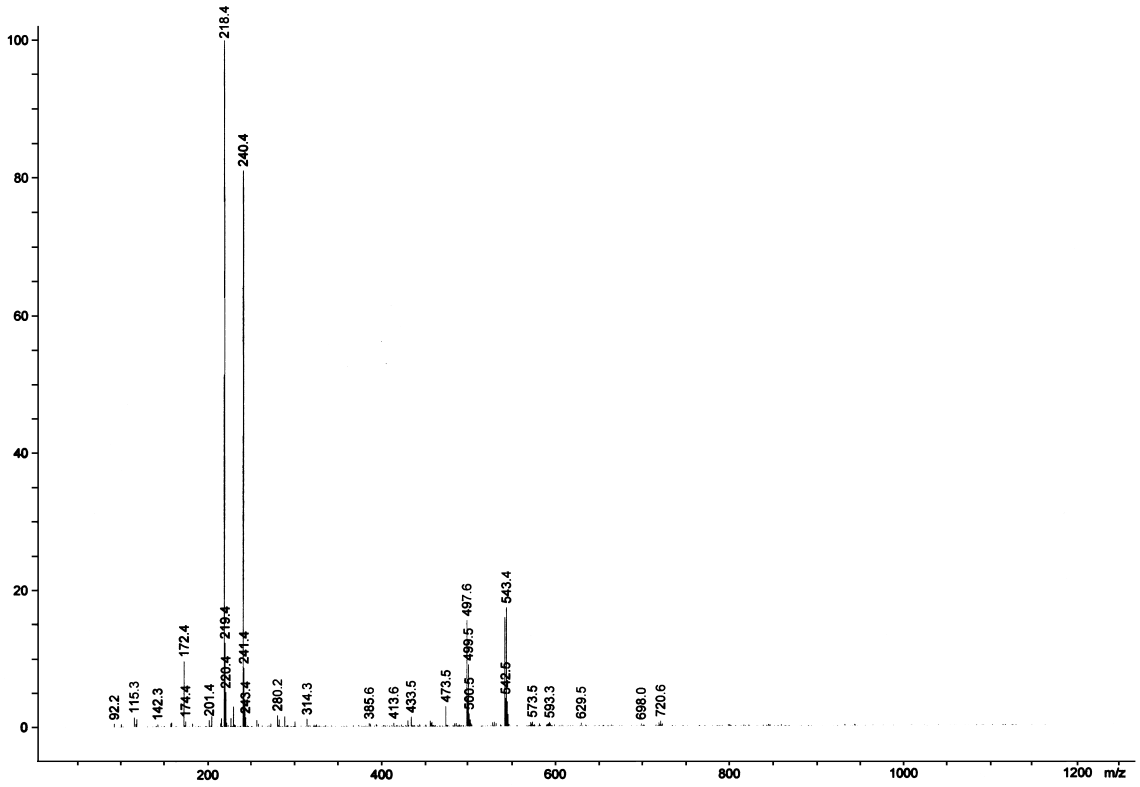


HEMTSC

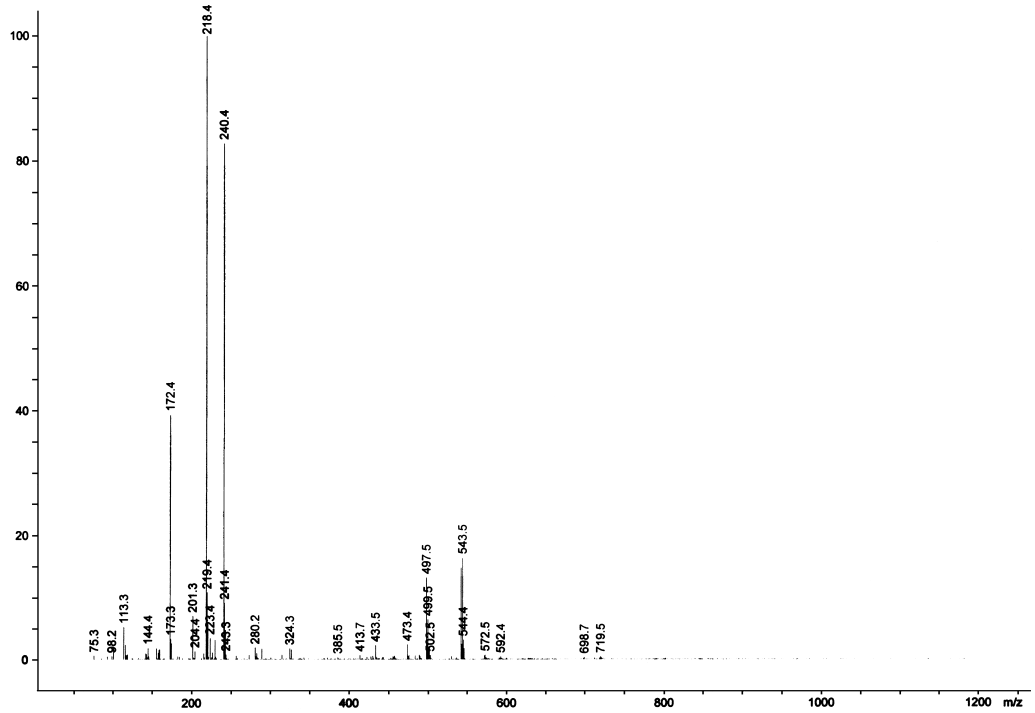
a) Fragmentador de 20V



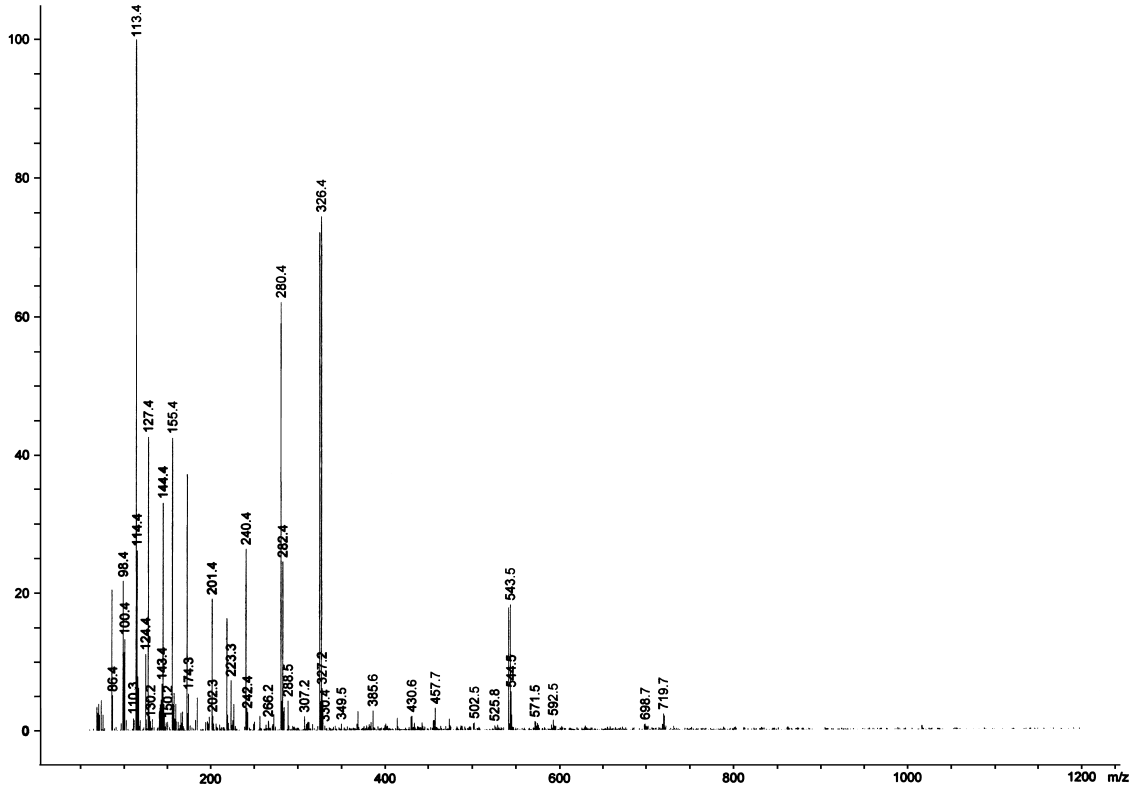
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

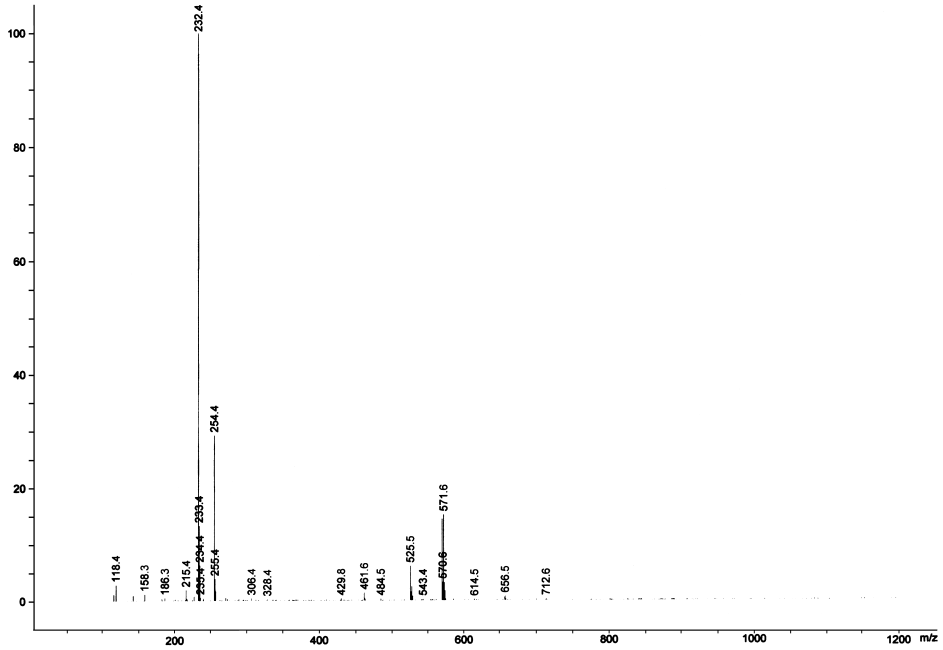


d) Fragmentador de 100V

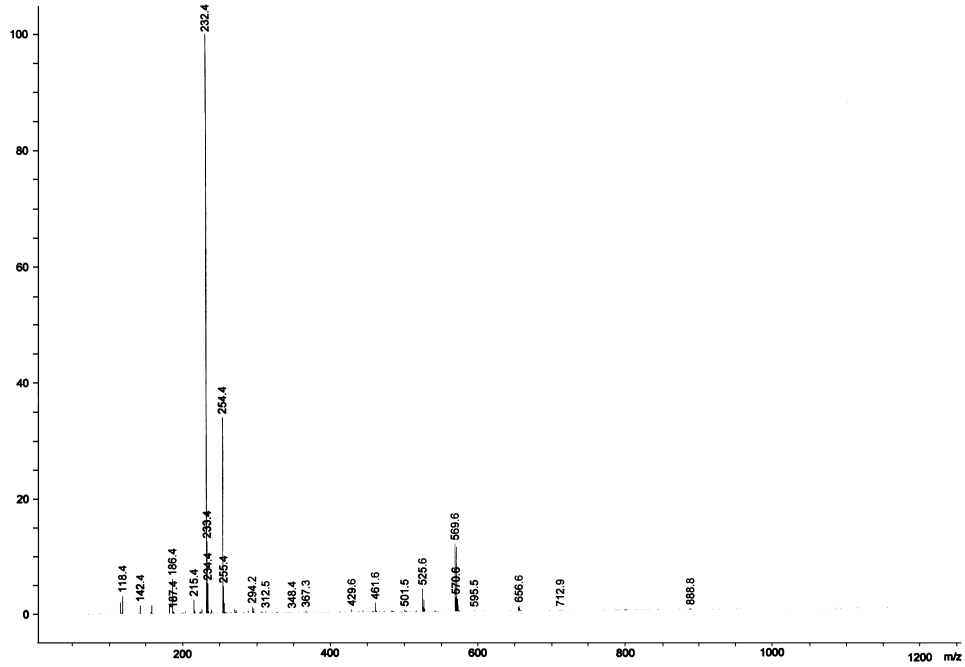


HEETSC

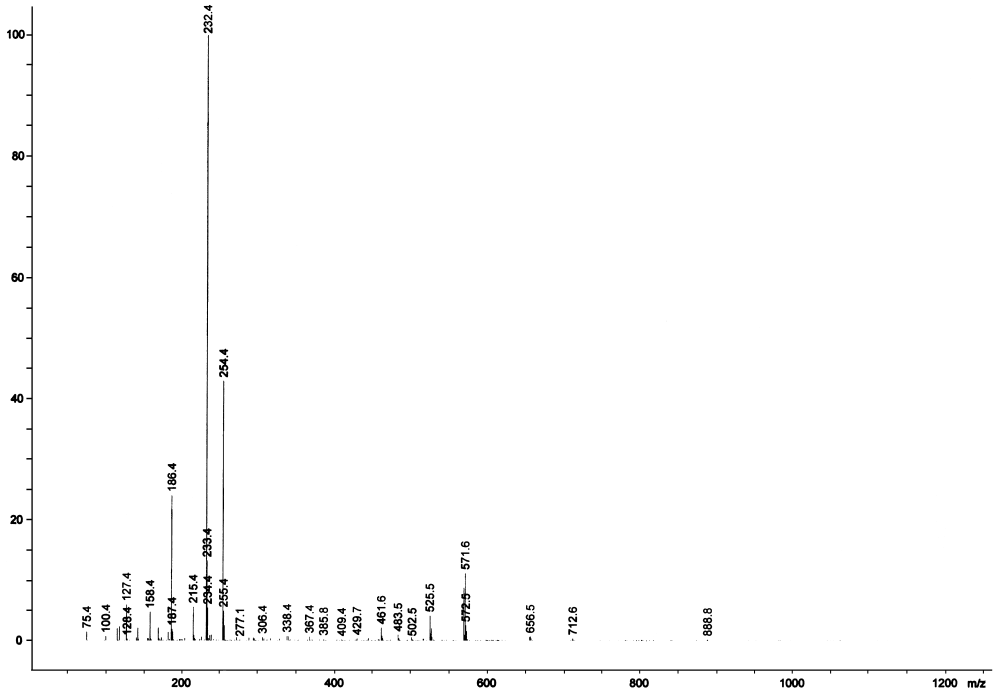
a) Fragmentador de 20V



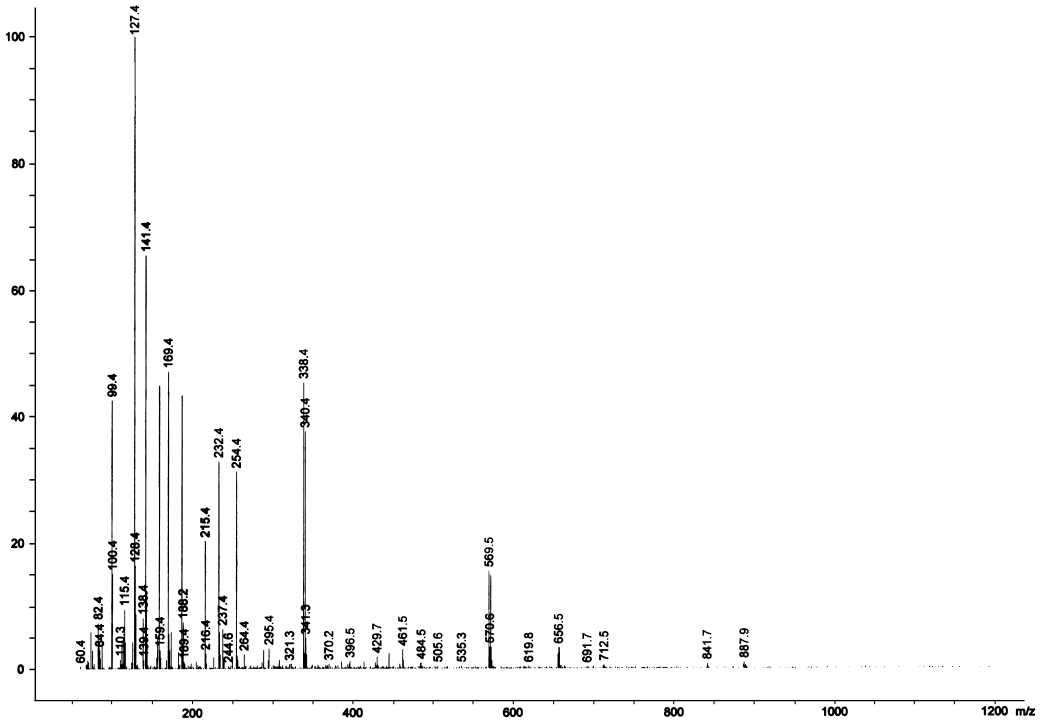
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

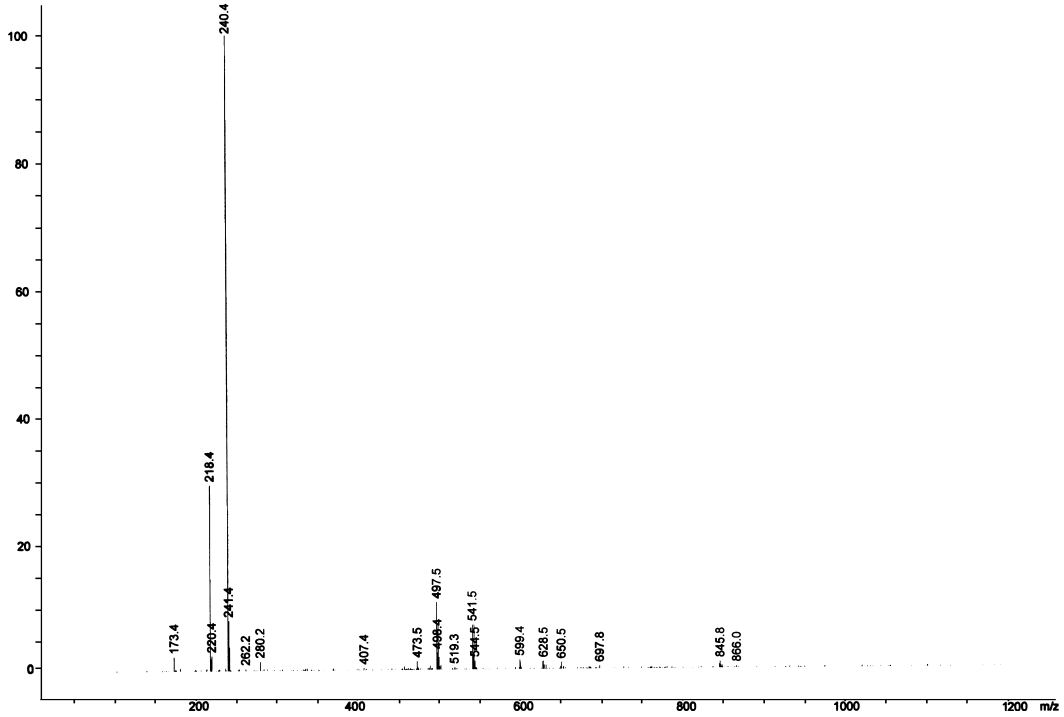


d) Fragmentador de 100V

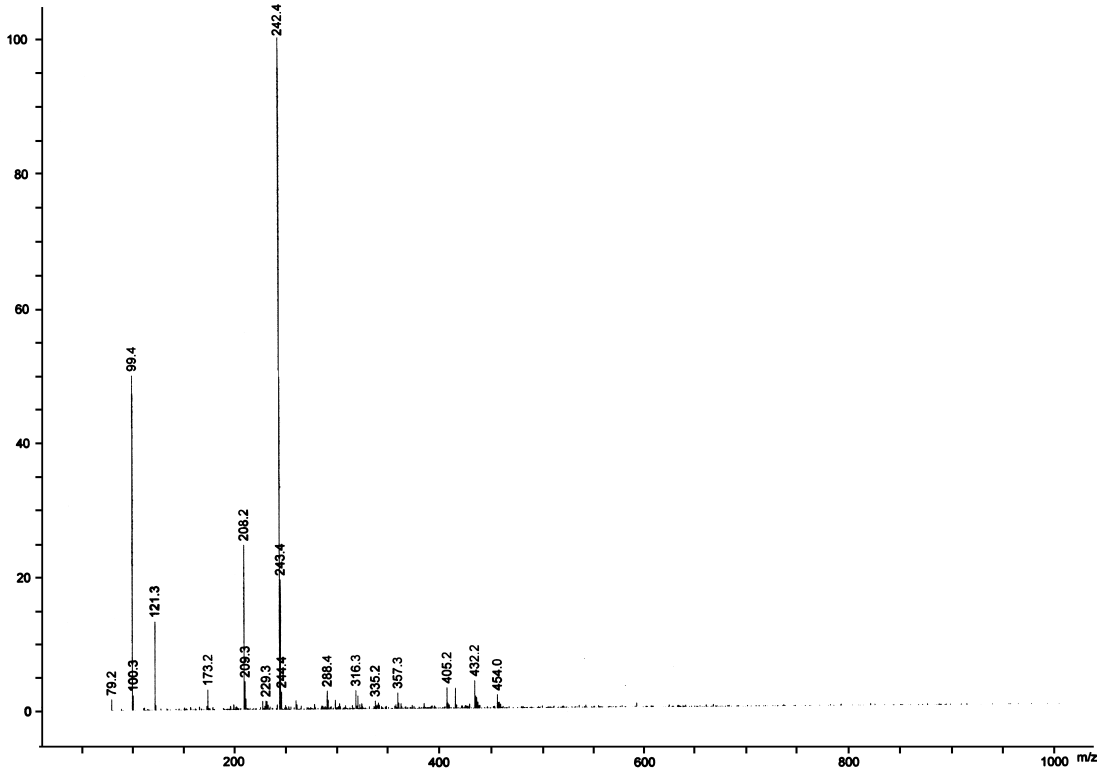


HMAETSC

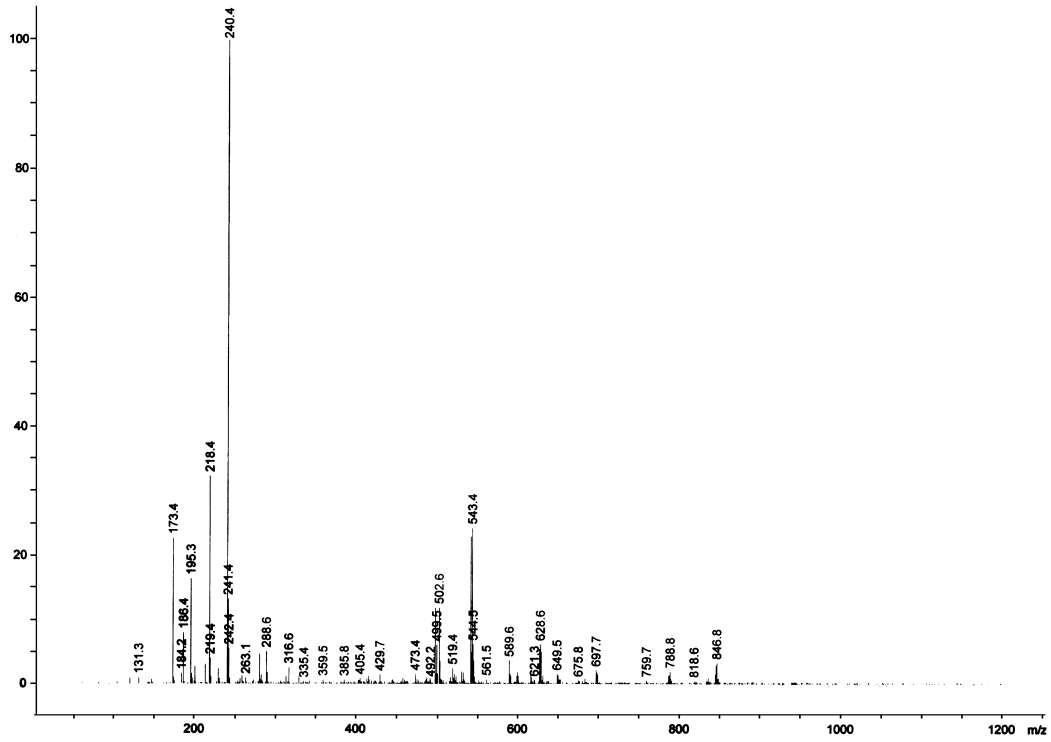
a) Fragmentador de 20V



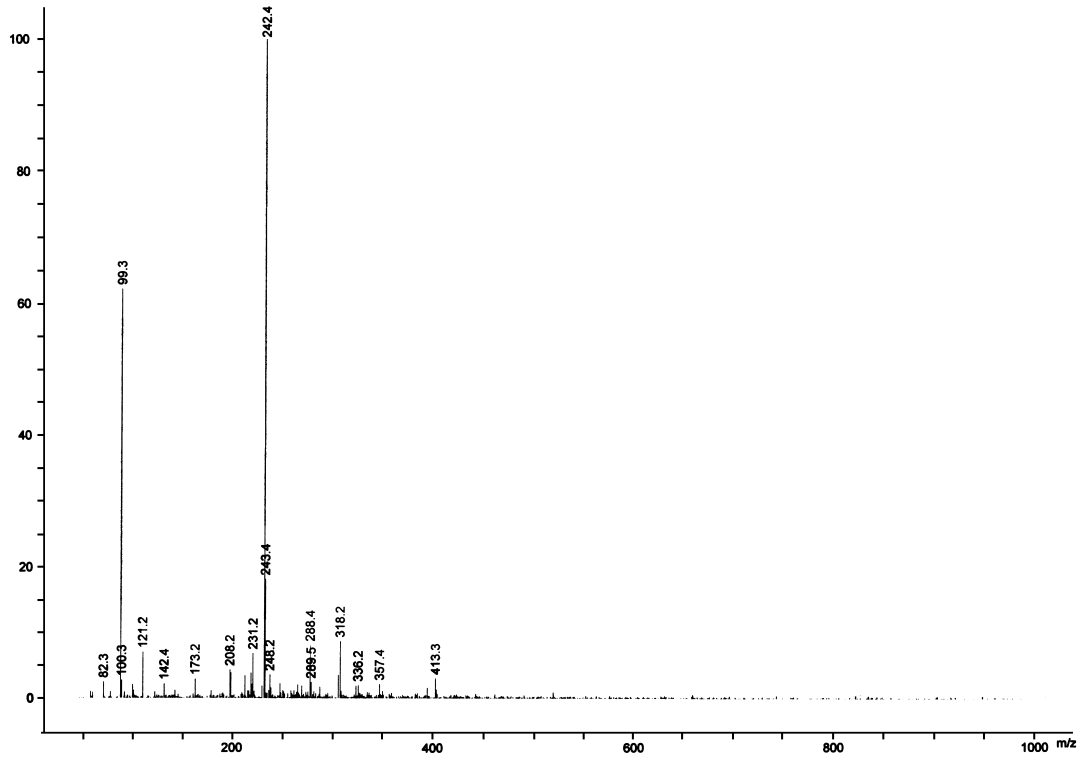
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

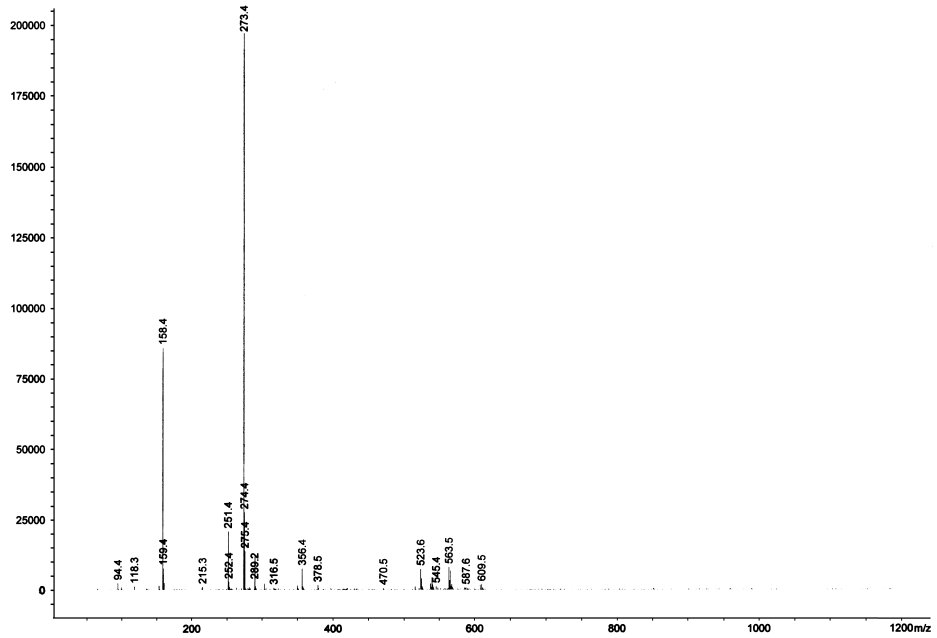


d) Fragmentador de 100V

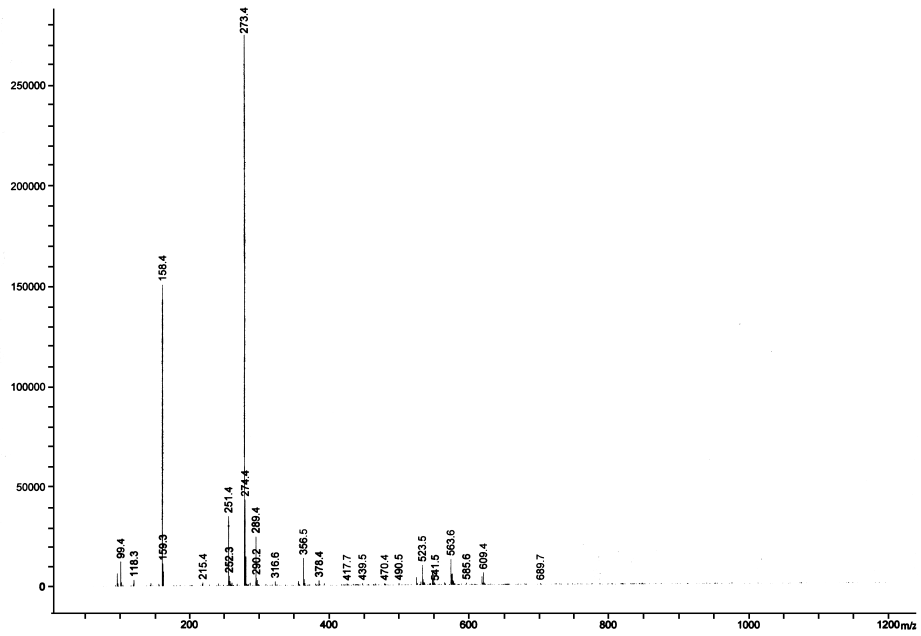


HANTSC

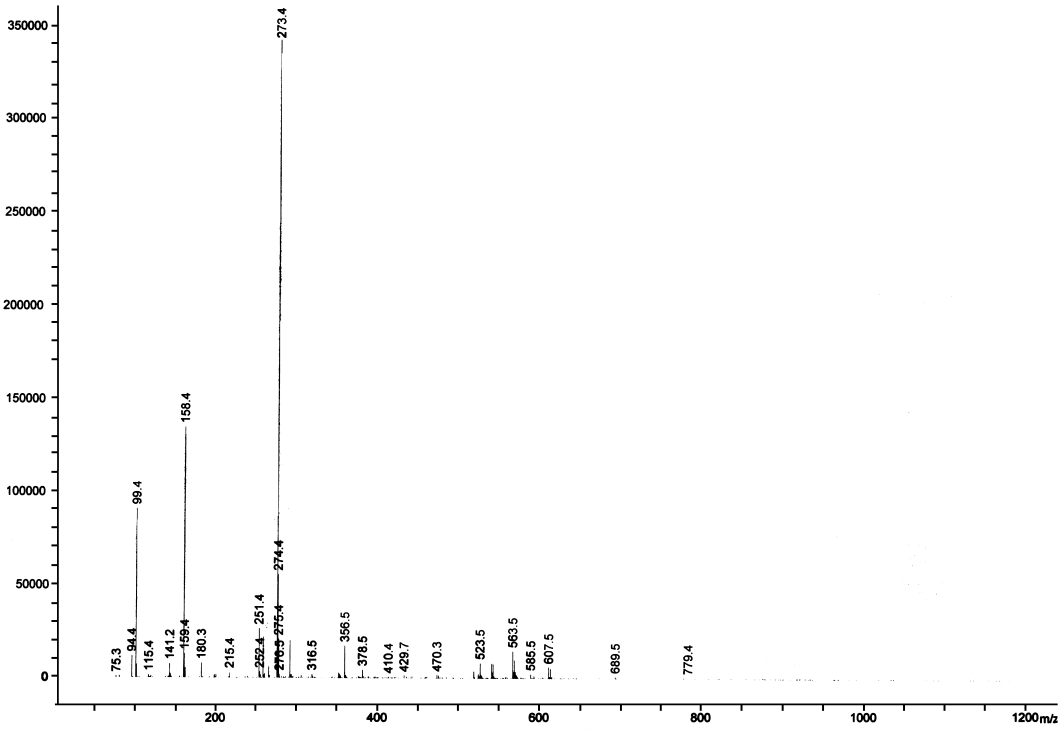
a) Fragmentador de 20V



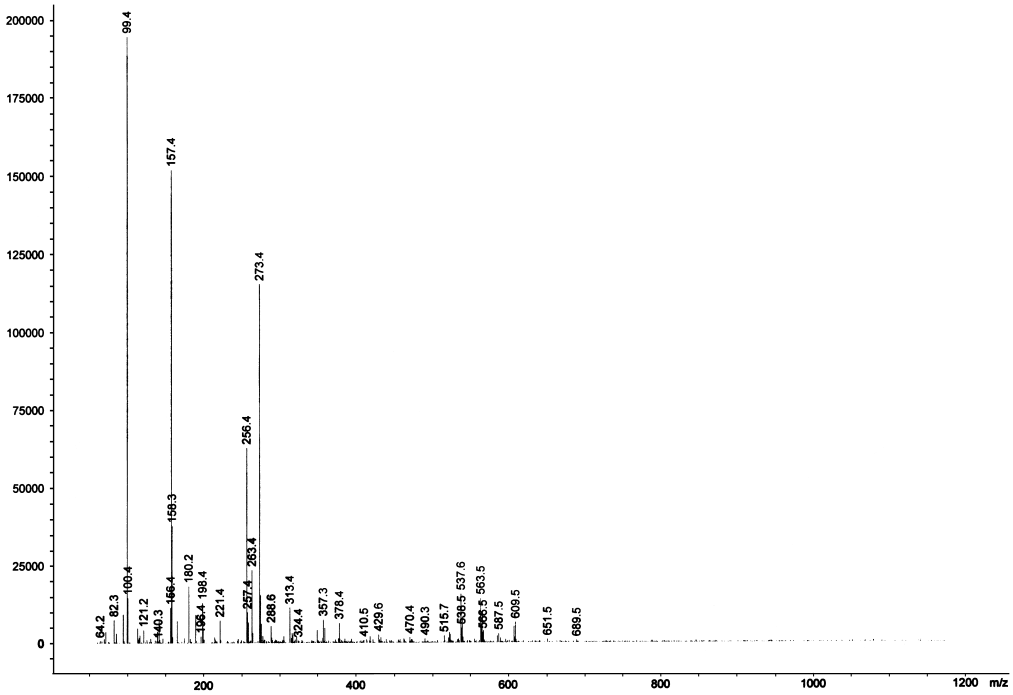
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

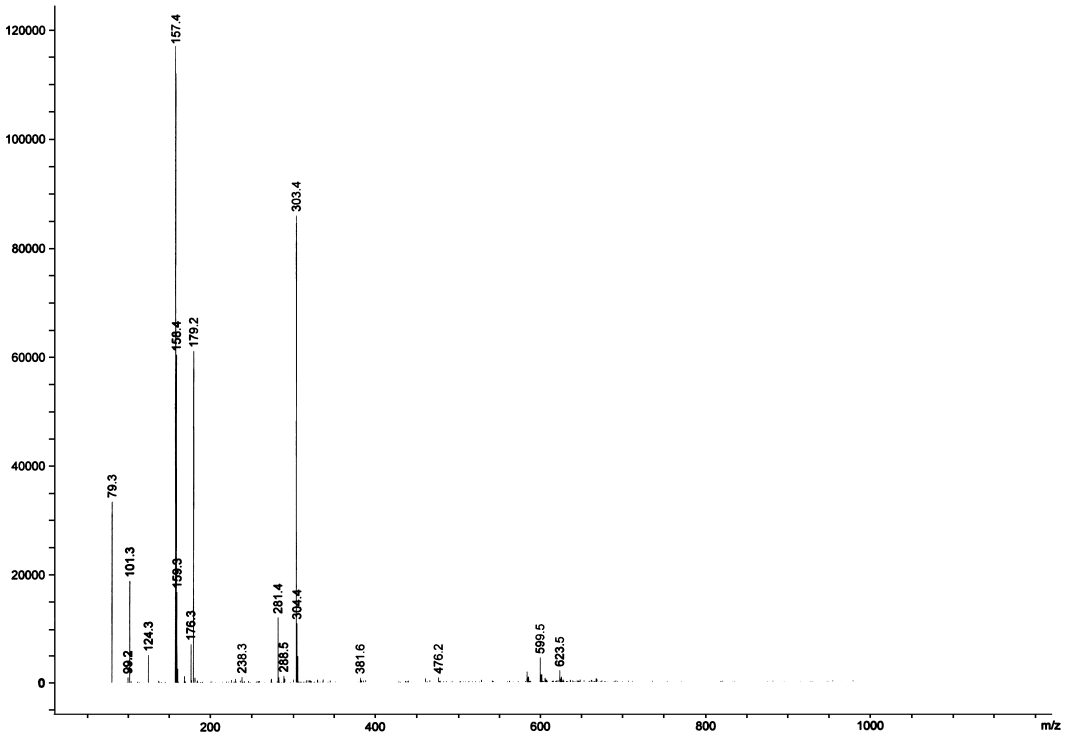


d) Fragmentador de 100V

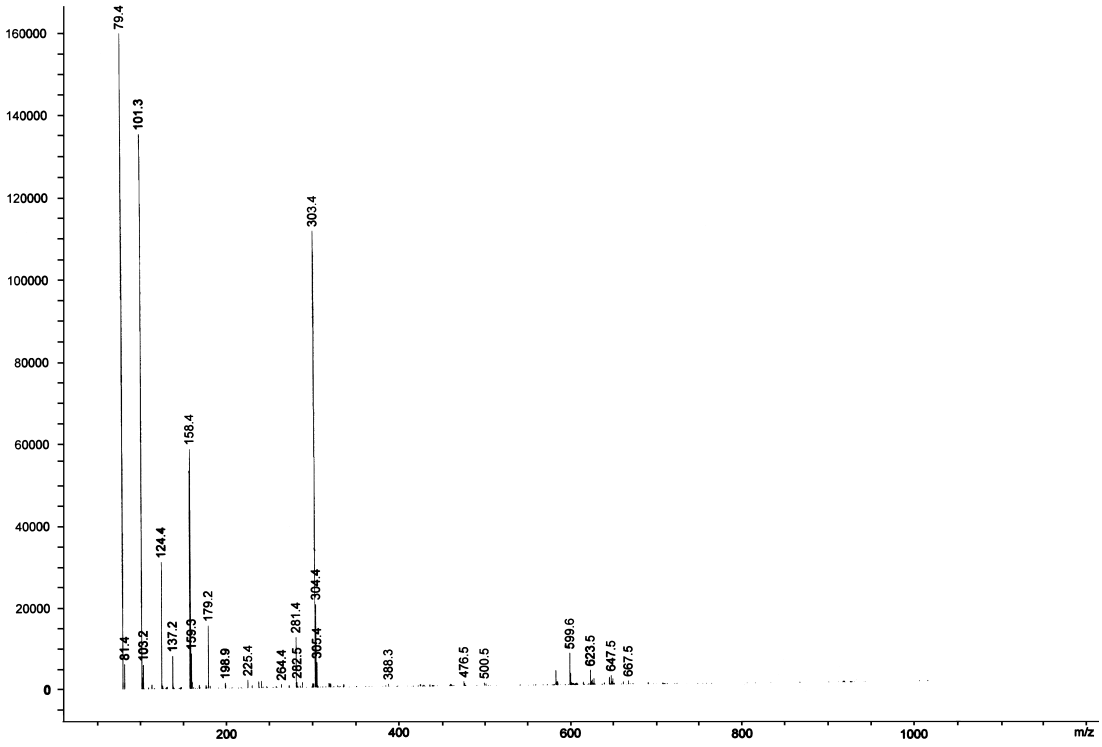


HISTSC

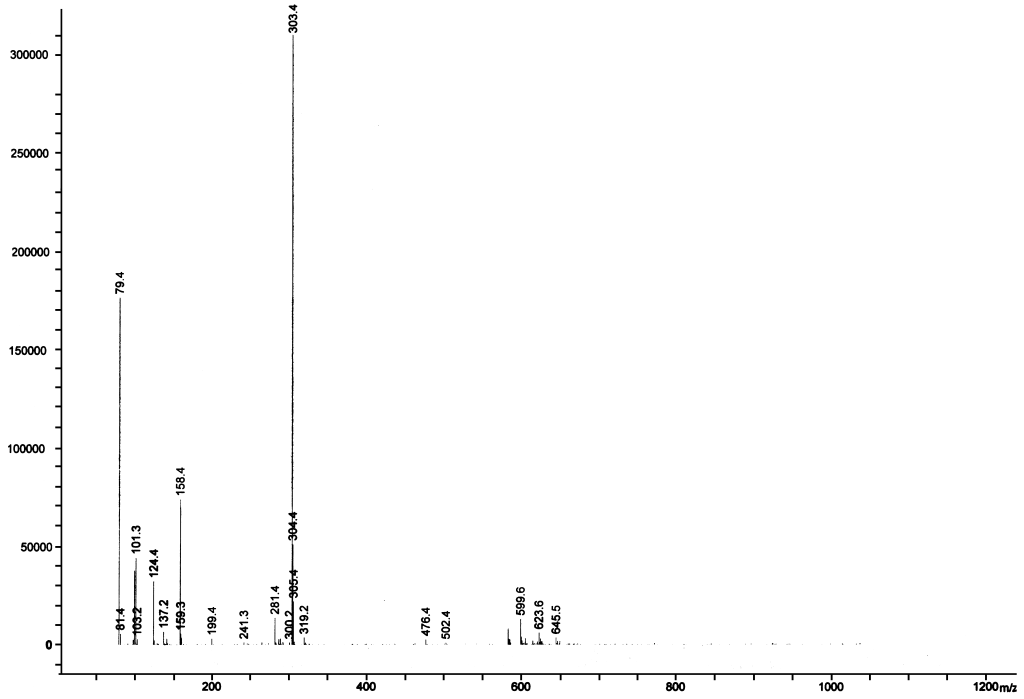
a) Fragmentador de 20V



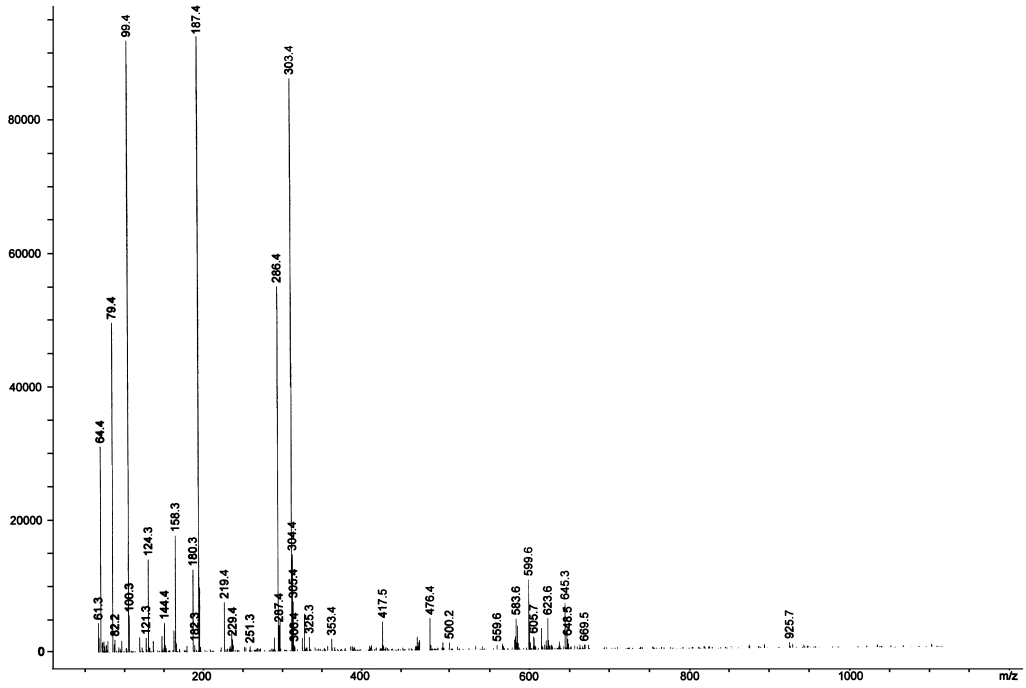
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

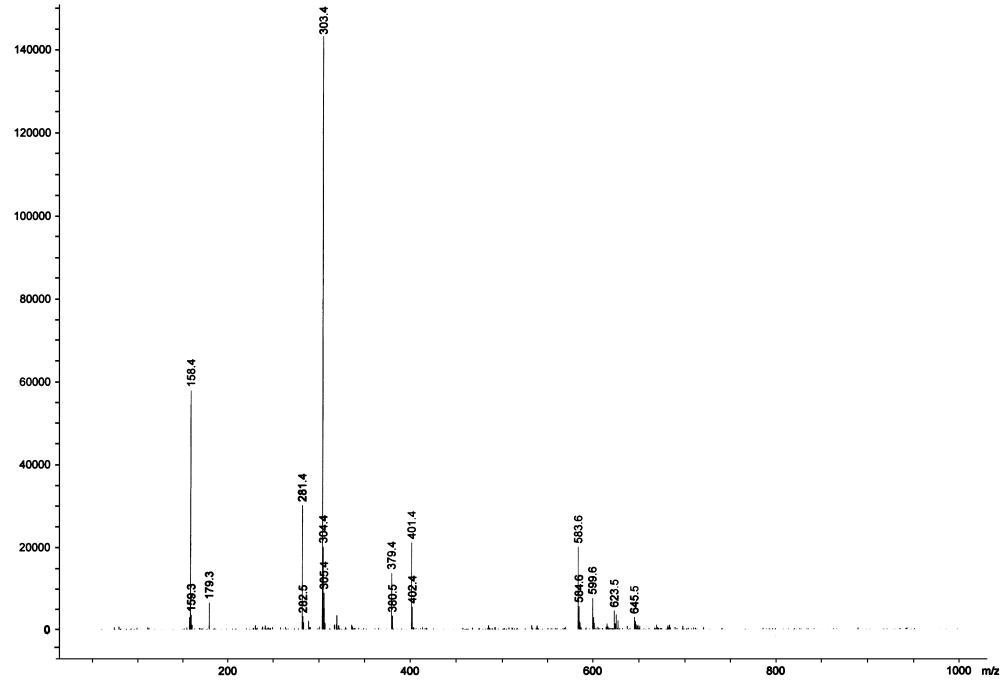


d) Fragmentador de 100V

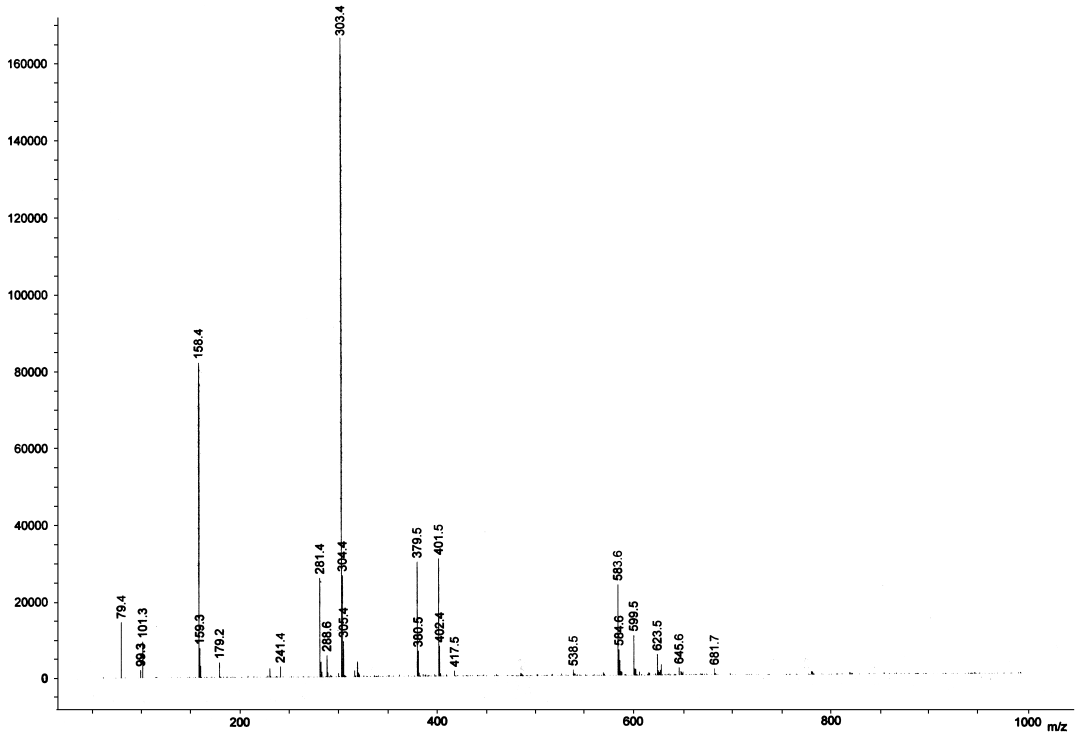


HPSTSC

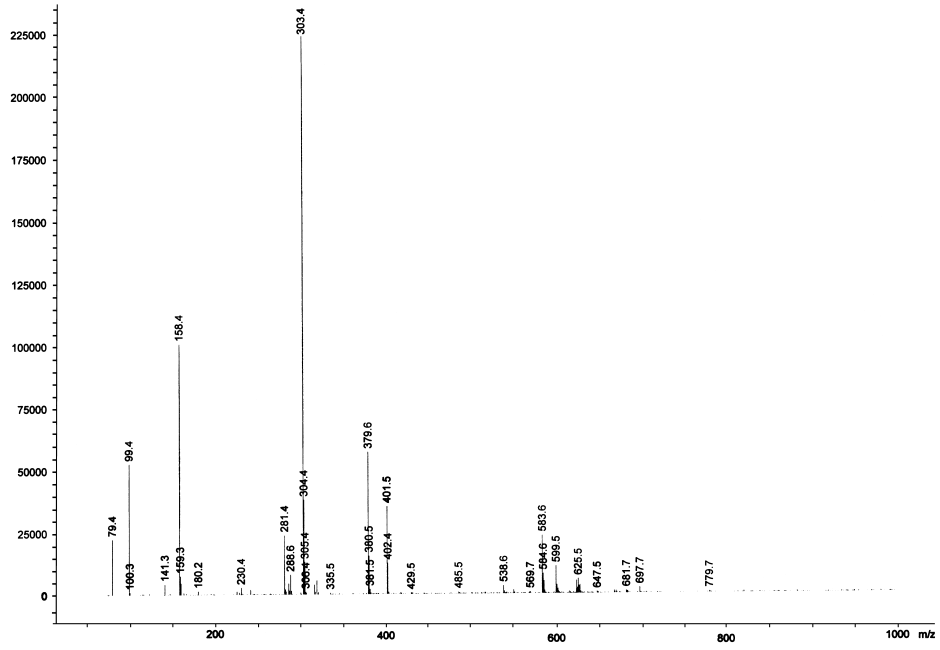
a) Fragmentador de 20V



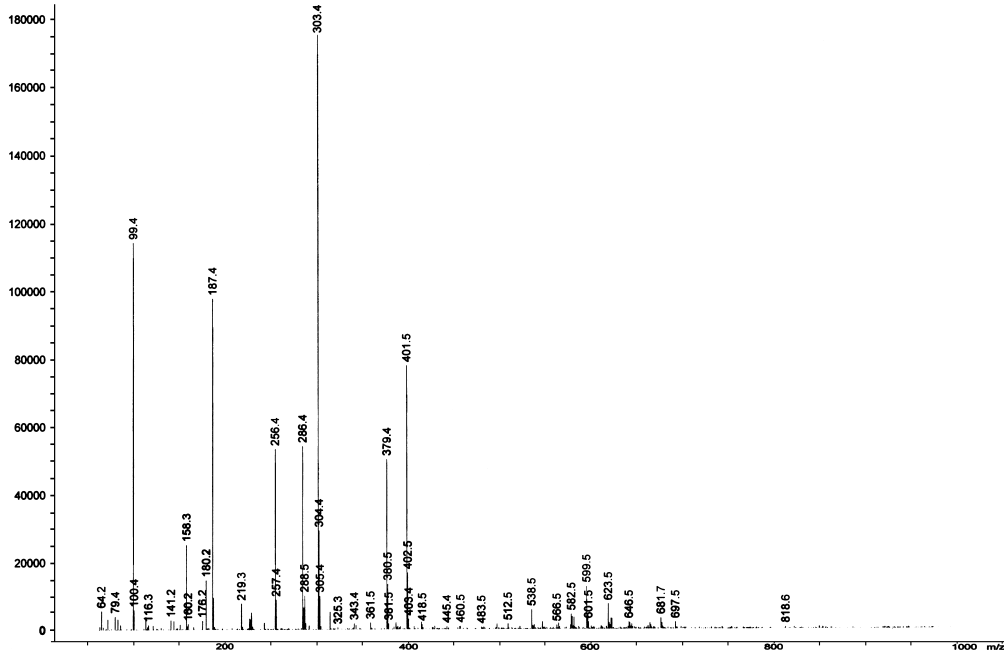
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

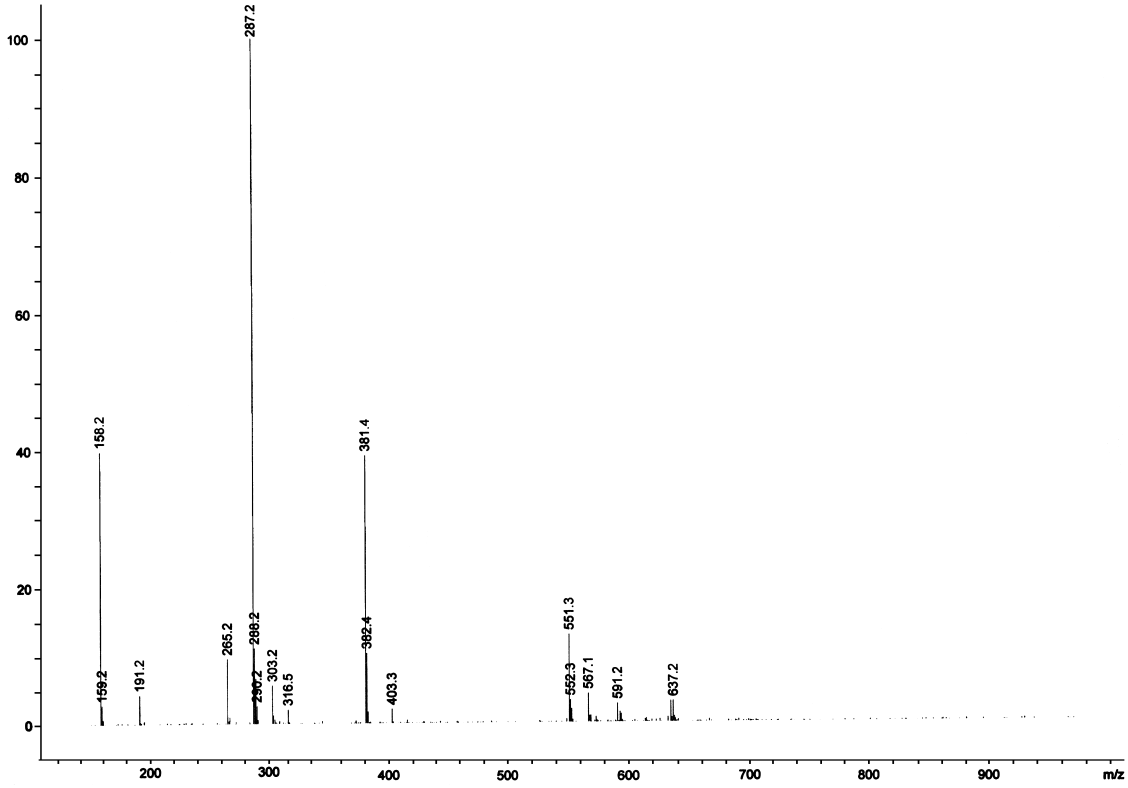


d) Fragmentador de 100V

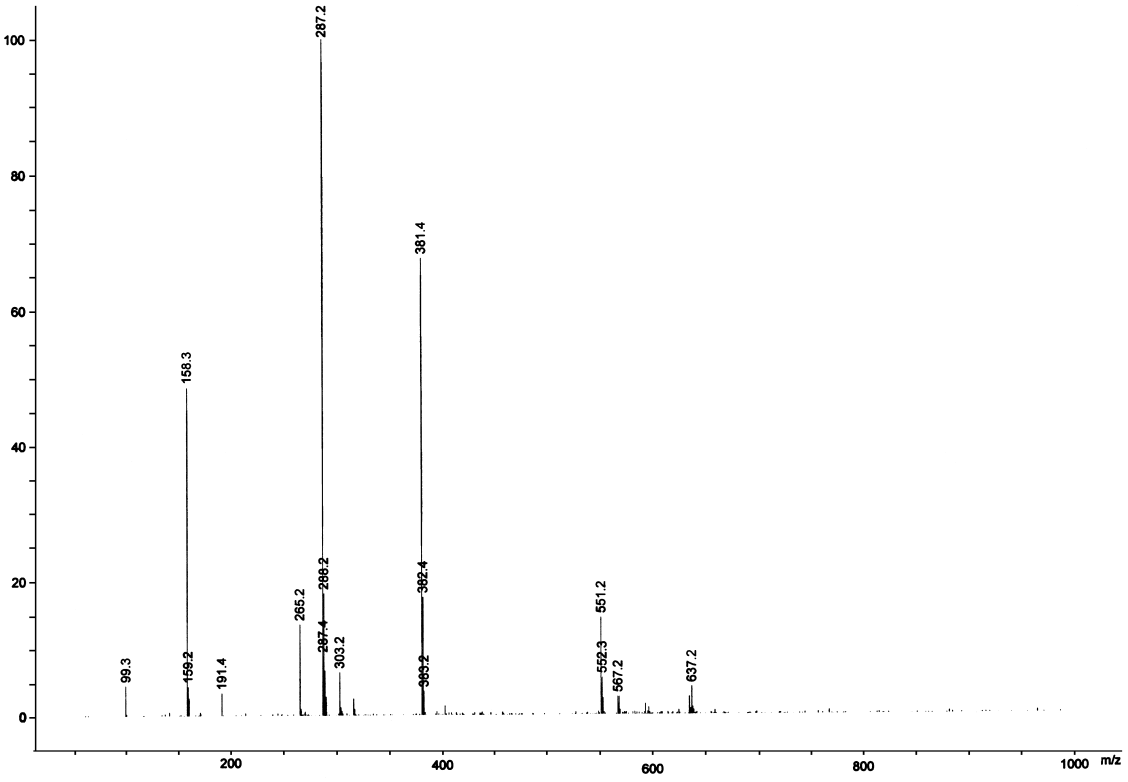


HOAcTSC

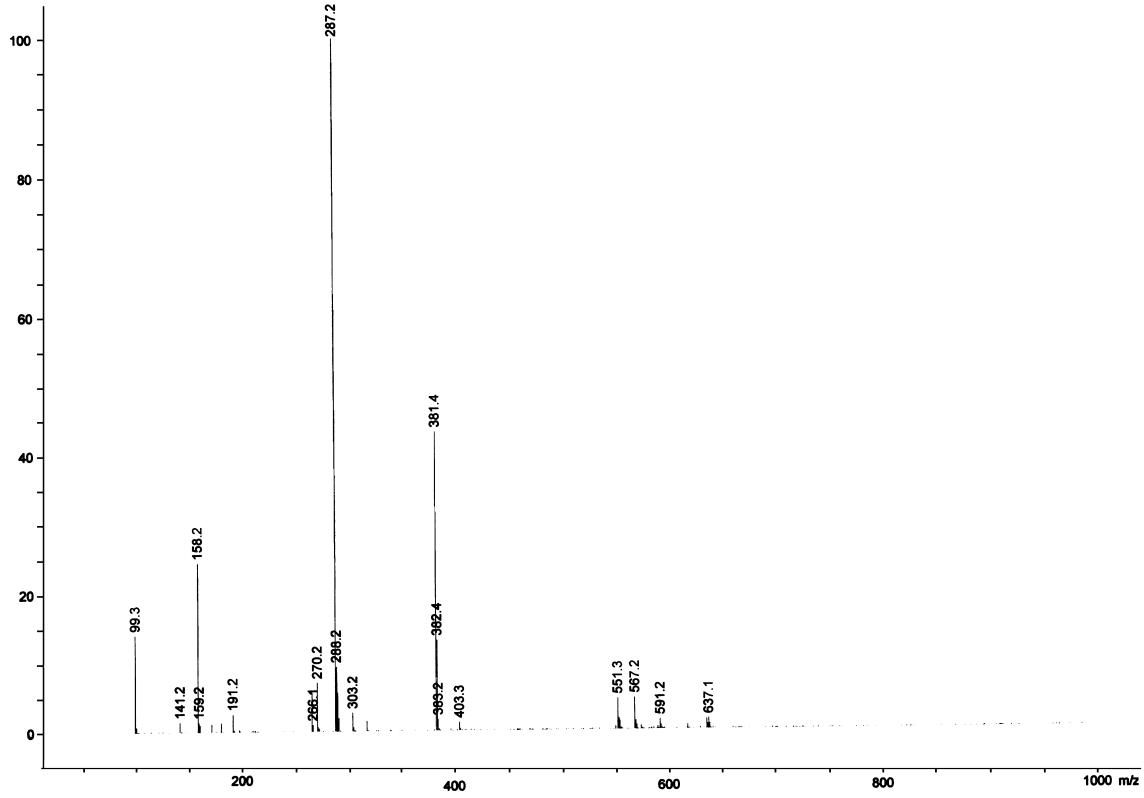
a) Fragmentador de 20V



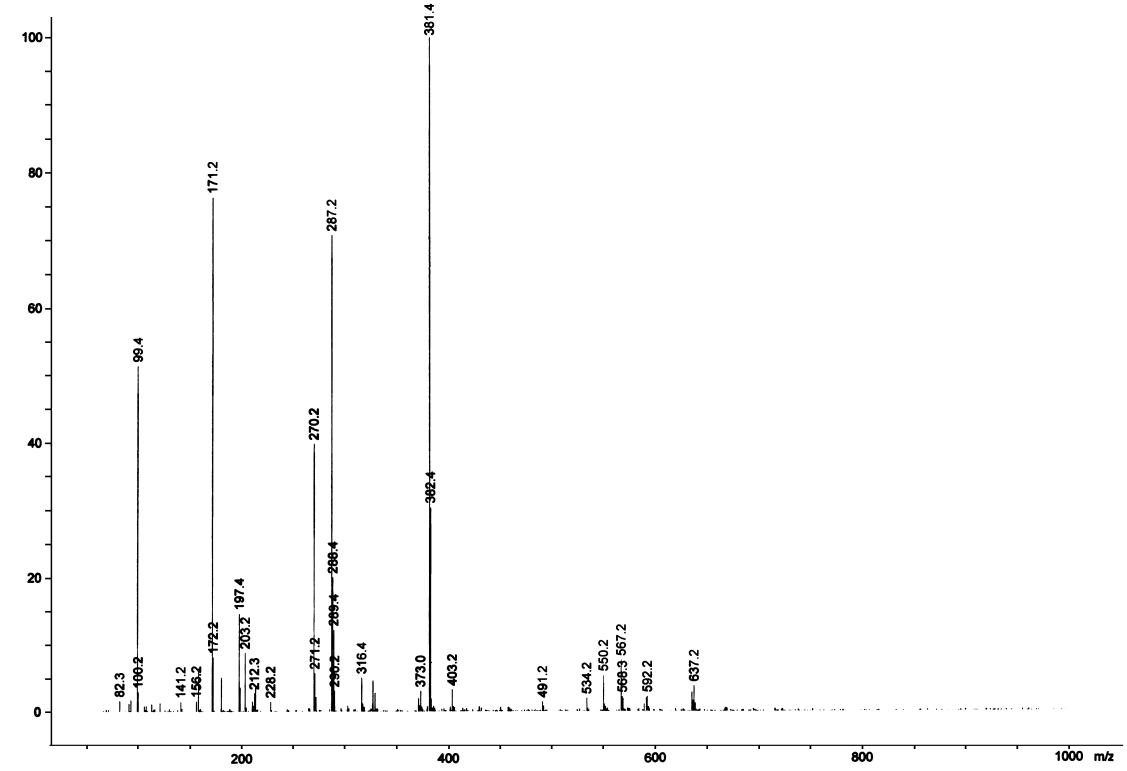
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

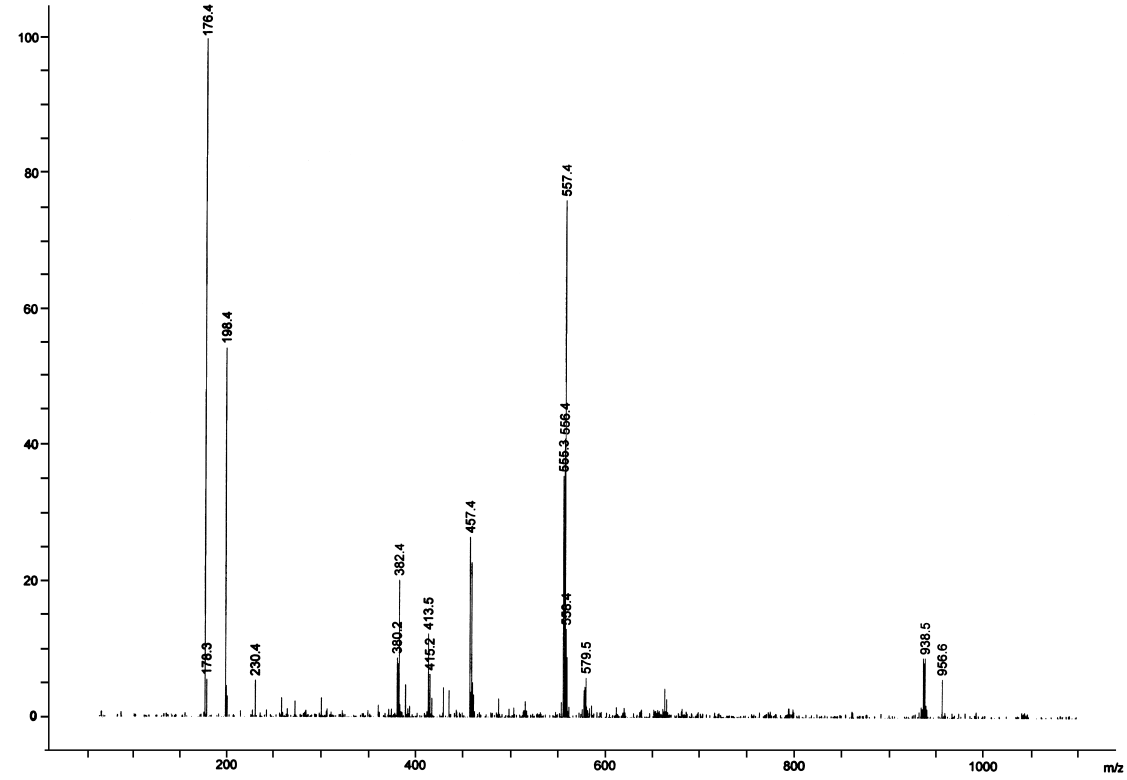


d) Fragmentador de 100V

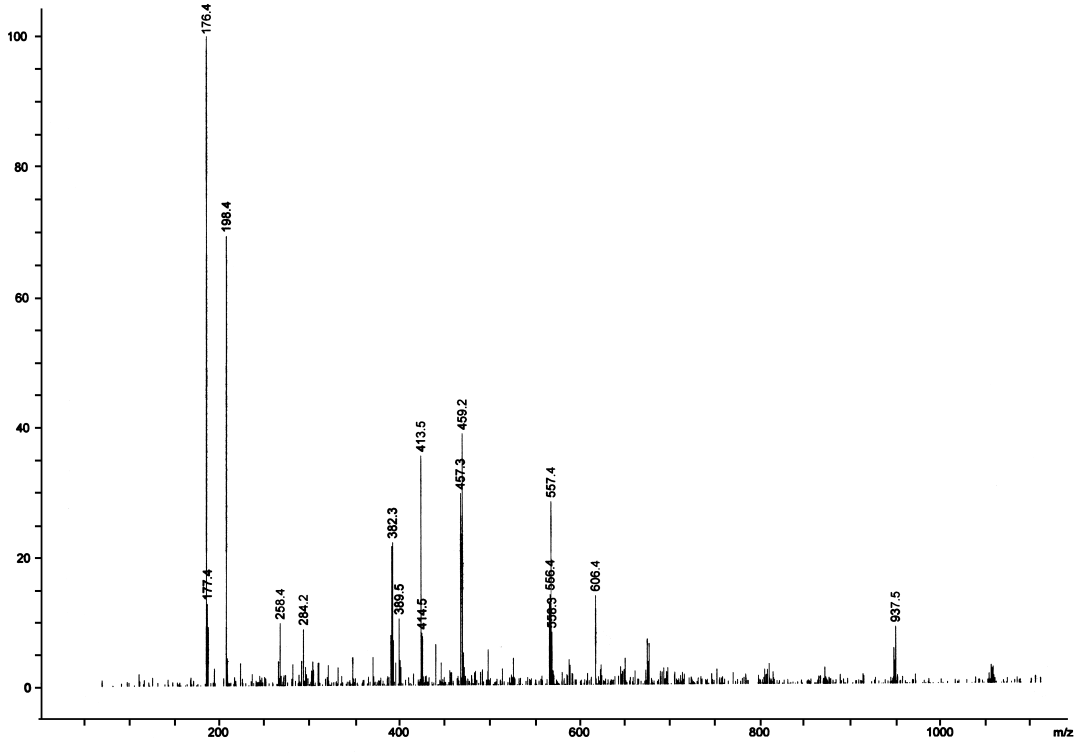


HEtGTSC

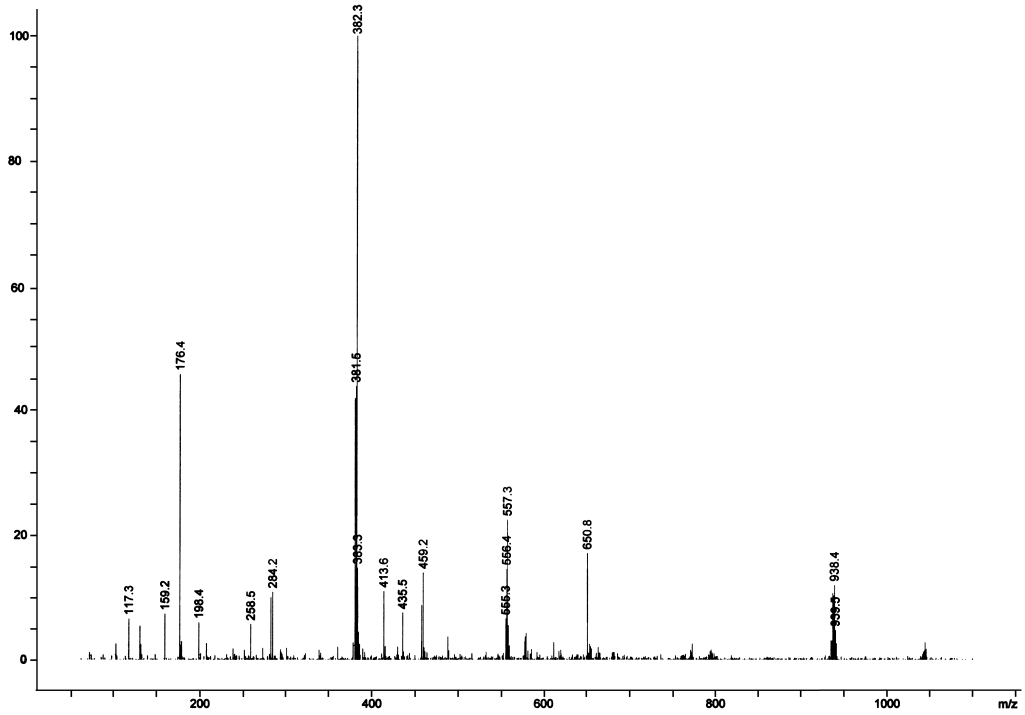
a) Fragmentador de 20V



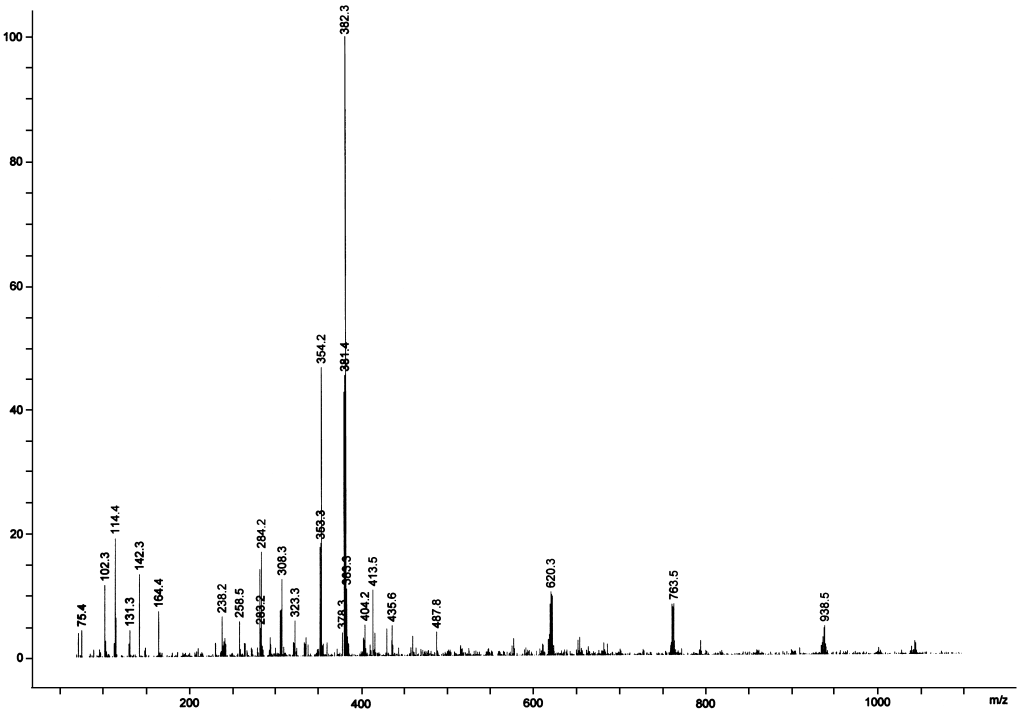
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60

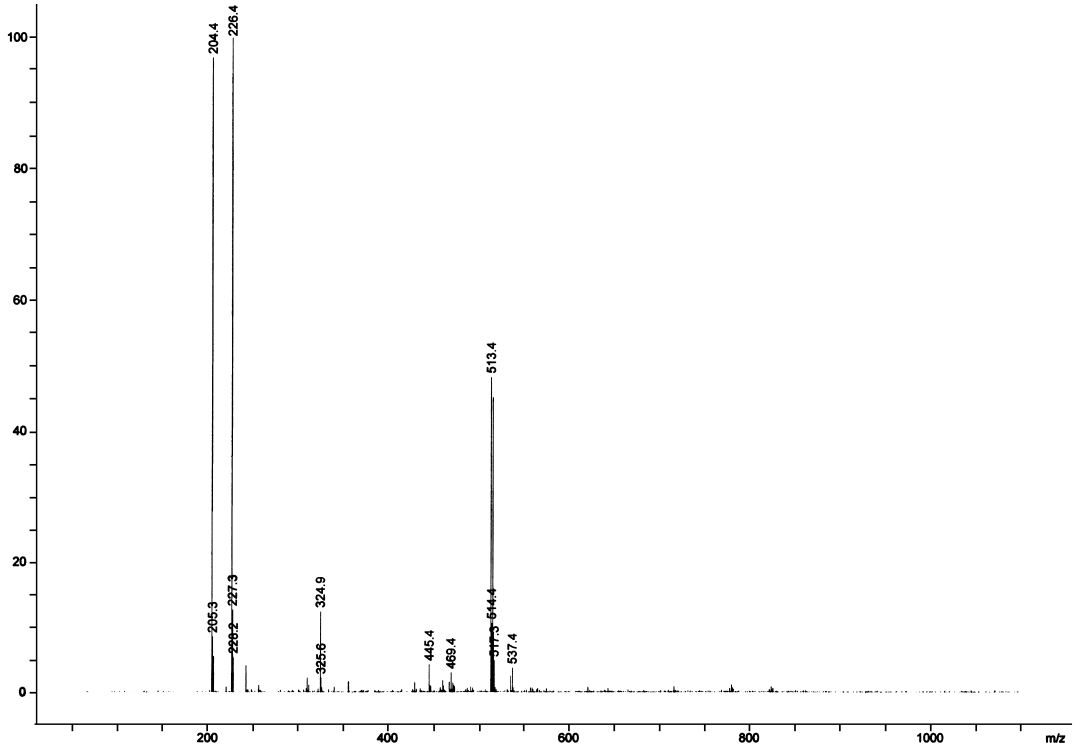


d) Fragmentador de 100V

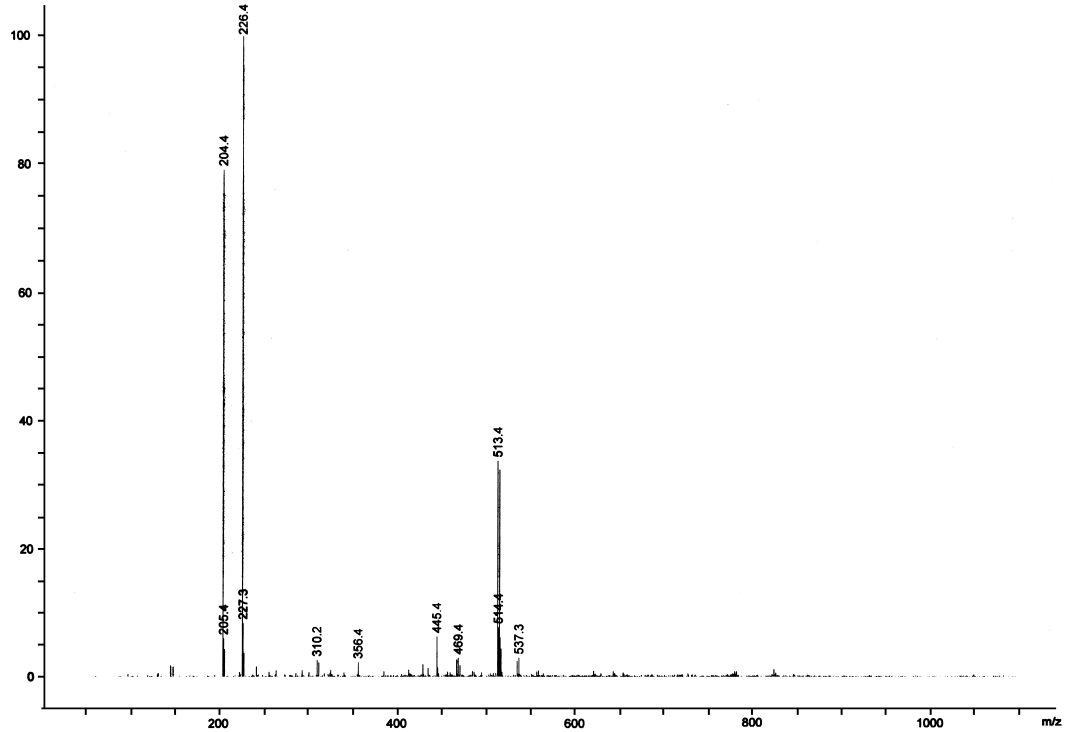


HBuGTSC

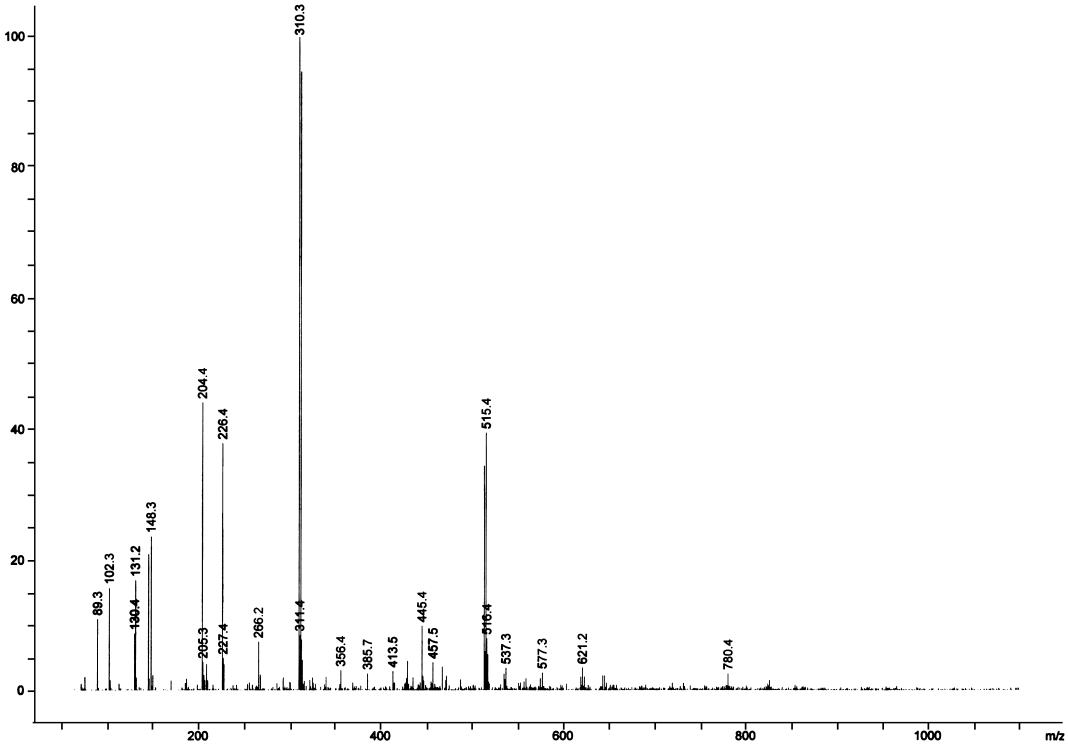
a) Fragmentador de 20V



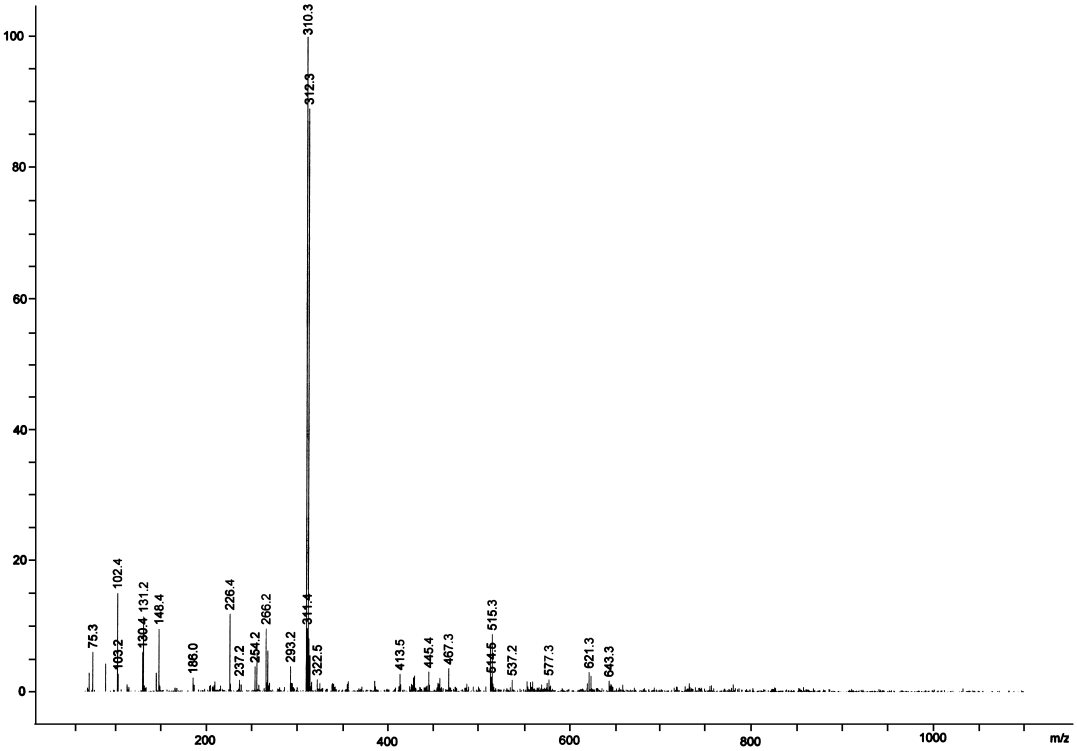
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V



d) Fragmentador de 100V

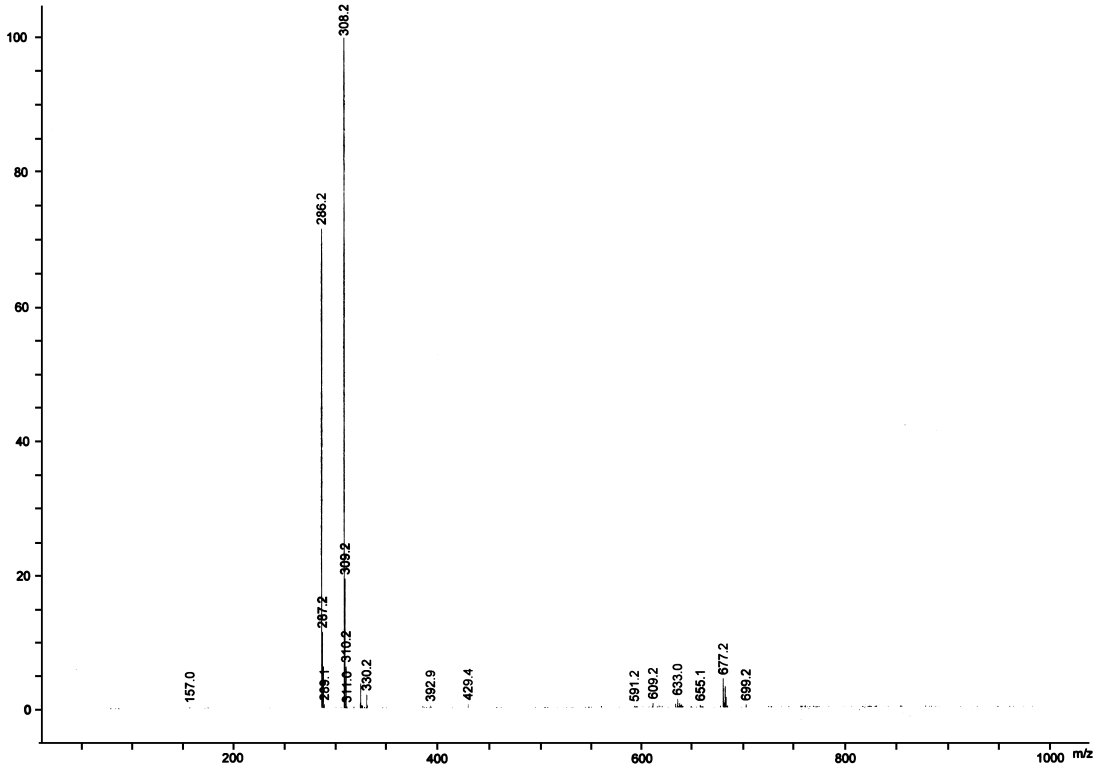


Espectros de masas ESI de ligandos tiosemicarbazida.

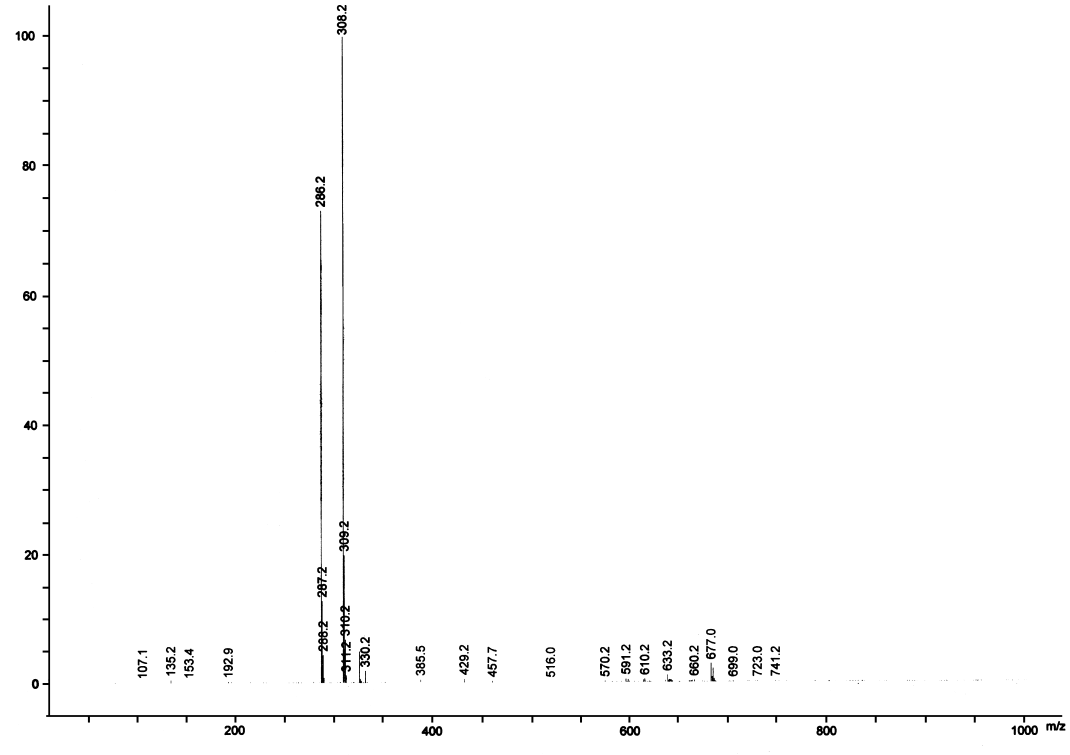
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
H_2PAPTSC	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+Na]	308	100
	[M+H]	286	75
	Fragmentador de 40 V		
	[M+Na]	308	100
	[M+H]	286	75
	Fragmentador de 60 V		
	[M+Na]	308	100
	[M+H]	286	50
	[M-(C(S)NPh)]	151	24
	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	308	70
	[M+Na-{(PhNH)}+H}]	215	67
	[M+H+Na-(C(S)NHPh)]	173	33
	[¿?]	168	50
	[M-(C(S)NPh)]	151	100
H_2BAPTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	322	100
	[M+H]]	300	53
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	322	100
	[M+H]	300	50
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	322	100
	[M+H]	300	28
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	322	100
	[M+Na-{(NHC(O)Ph)+H}]	201	35
	[¿?]	159	78
	[C(O)Ph]	105	97
	[Ph]	77	7

H_2PAPTSC

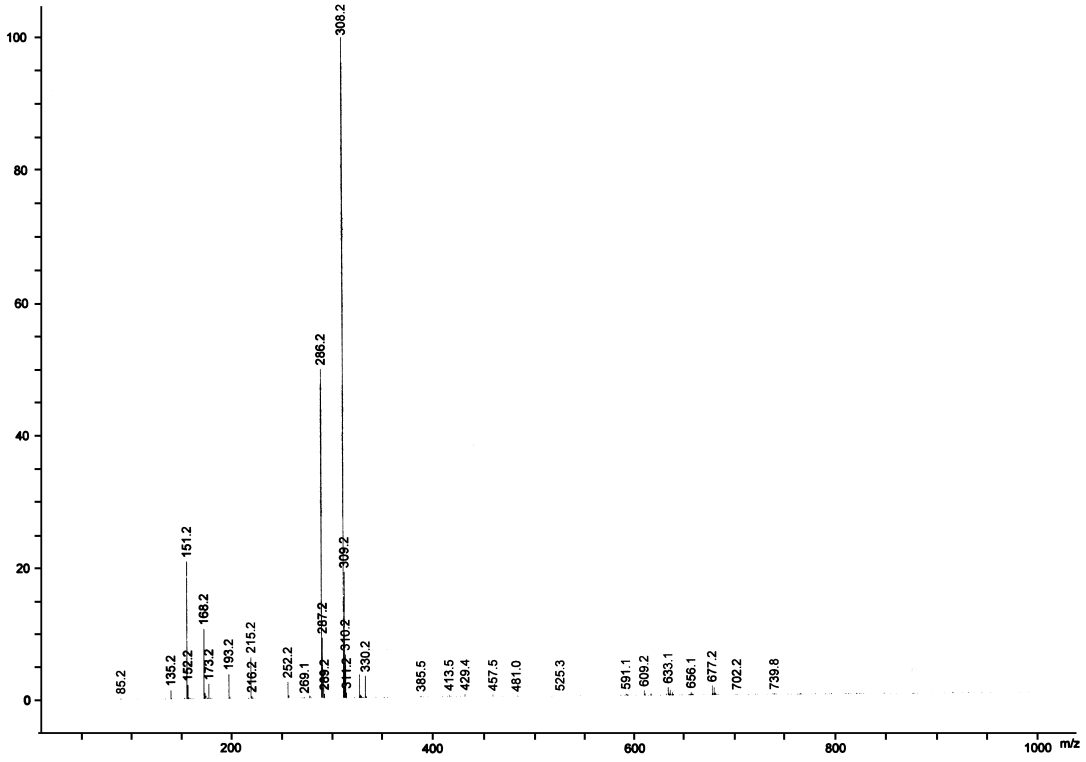
a) Fragmentador de 20V



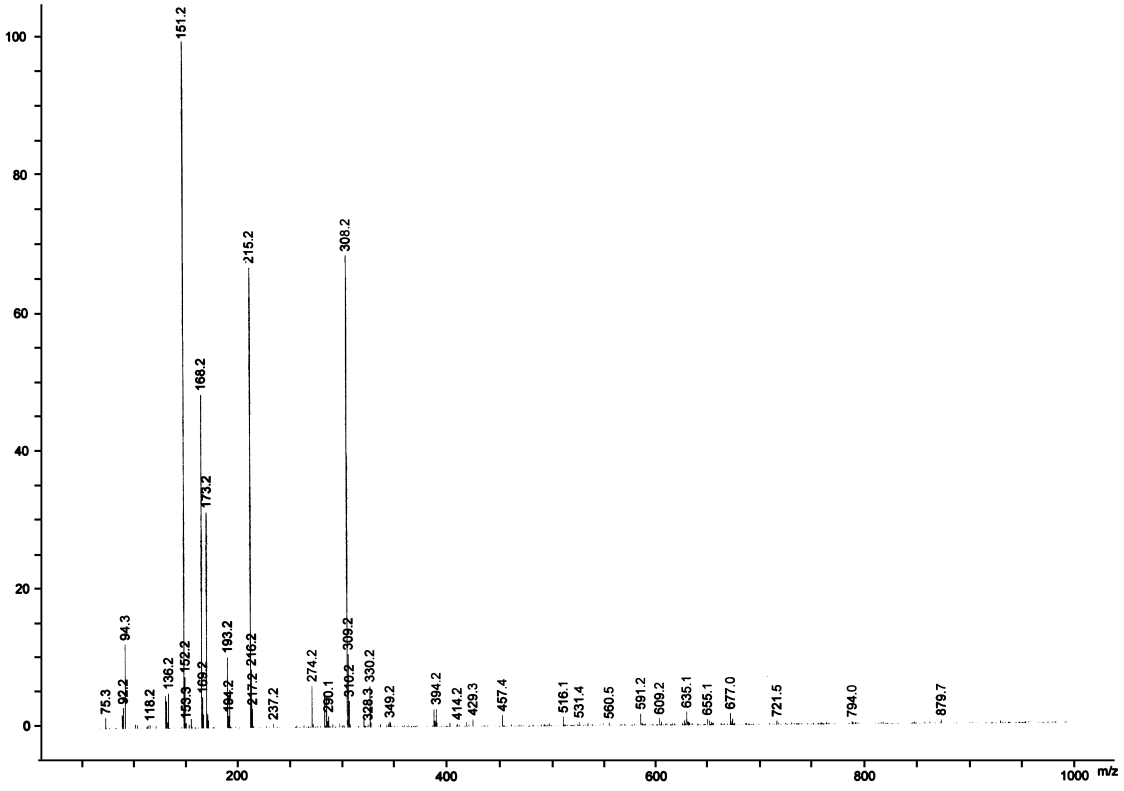
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

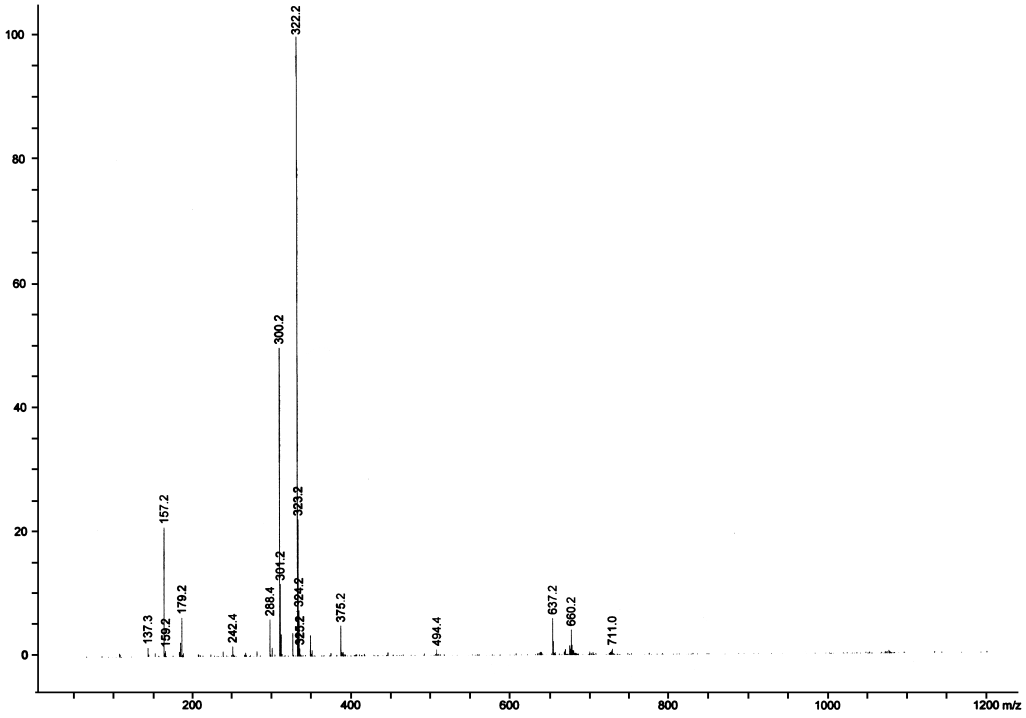


d) Fragmentador de 100V

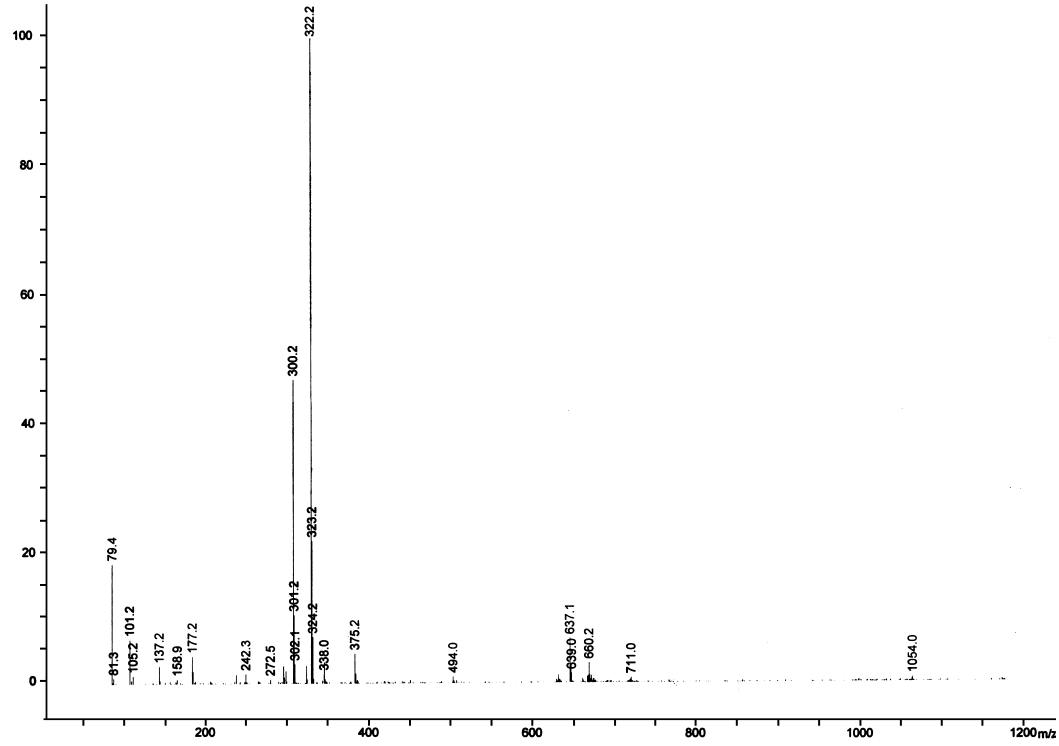


H_2BAPTSC

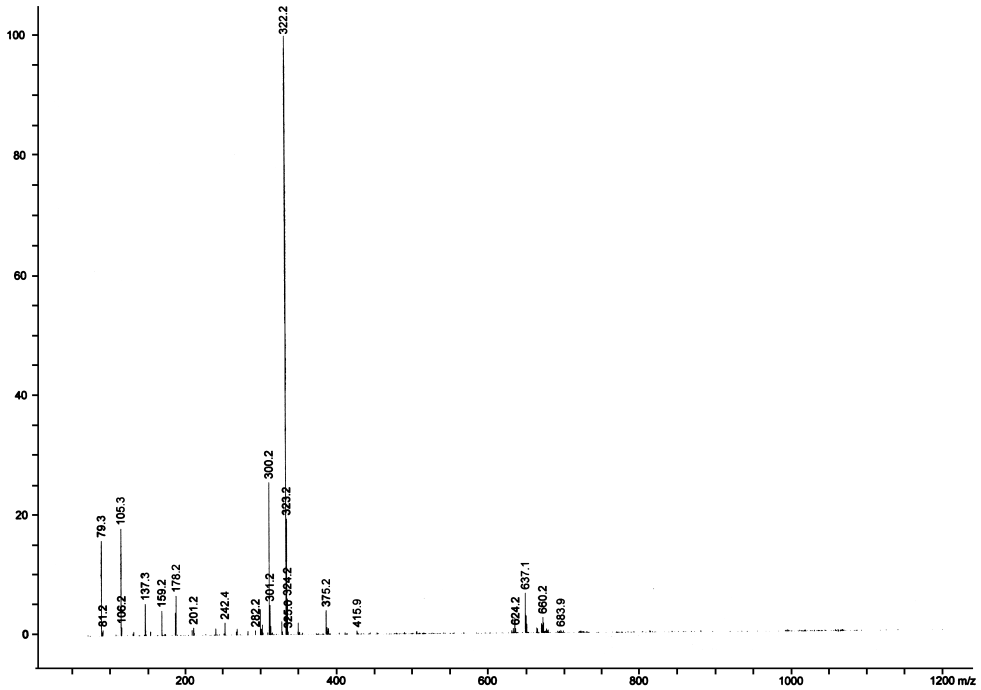
a) Fragmentador de 20V



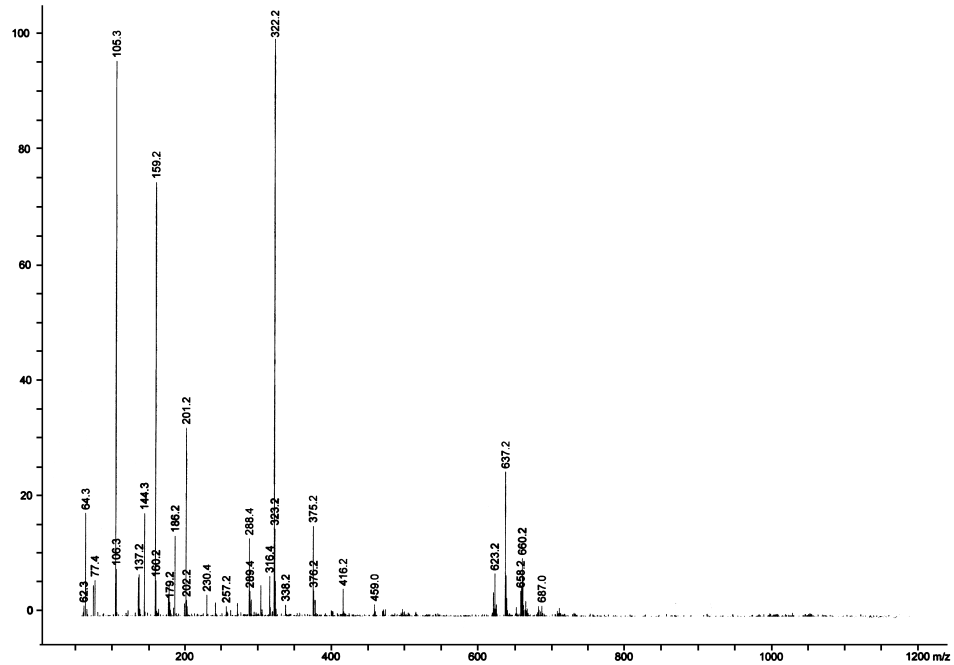
b) Fragmentador de 40V



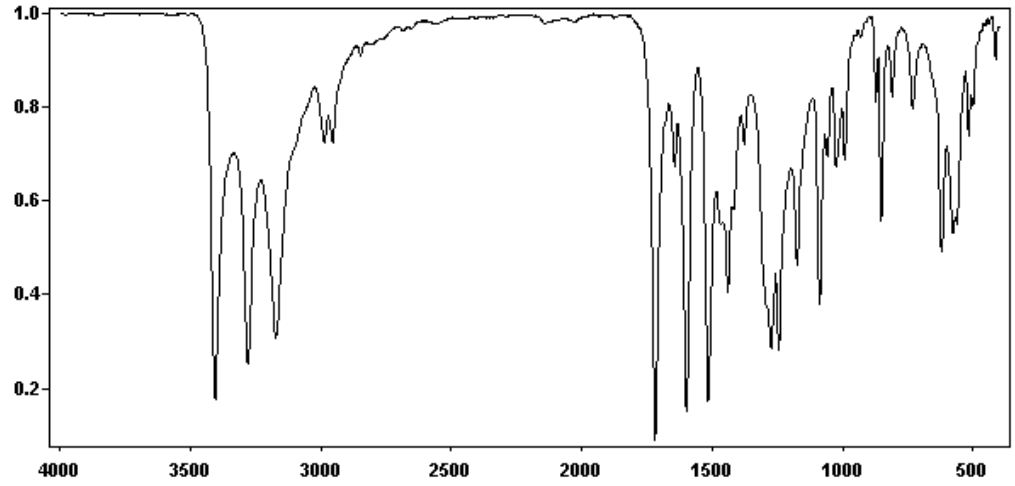
c) Fragmentador de 60V



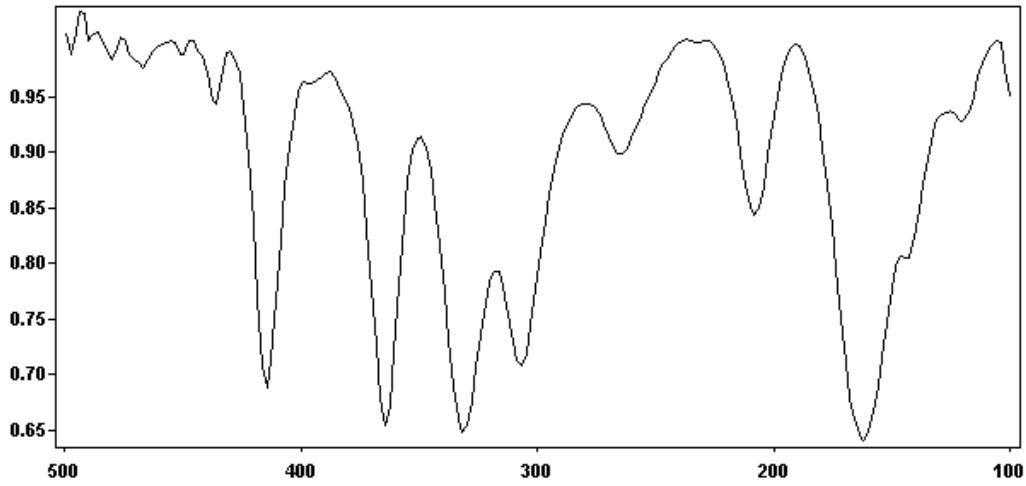
d) Fragmentador de 100V



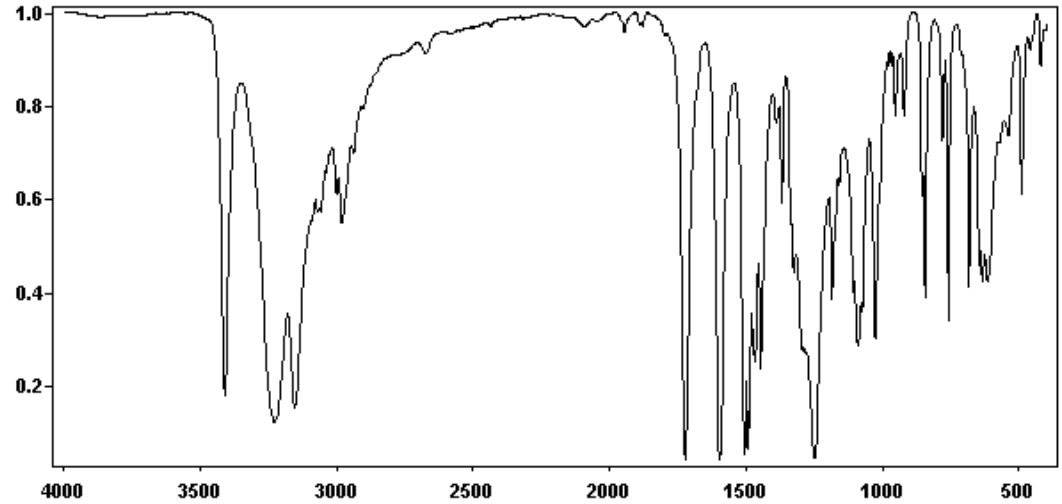
III.A.2.4.- Espectroscopia vibracional ir



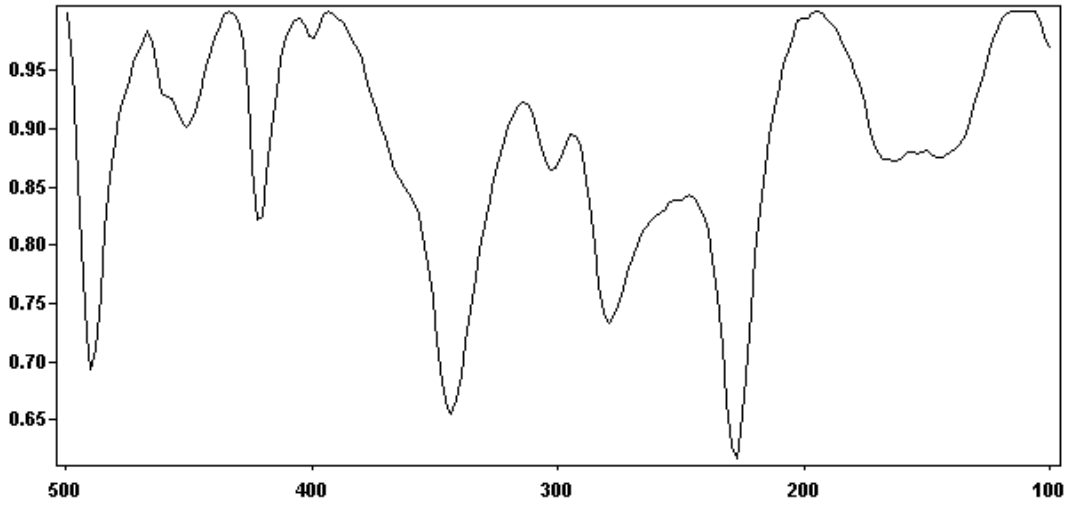
Espectro IR (KBr) de **HMATSC** (4000-500 cm^{-1})



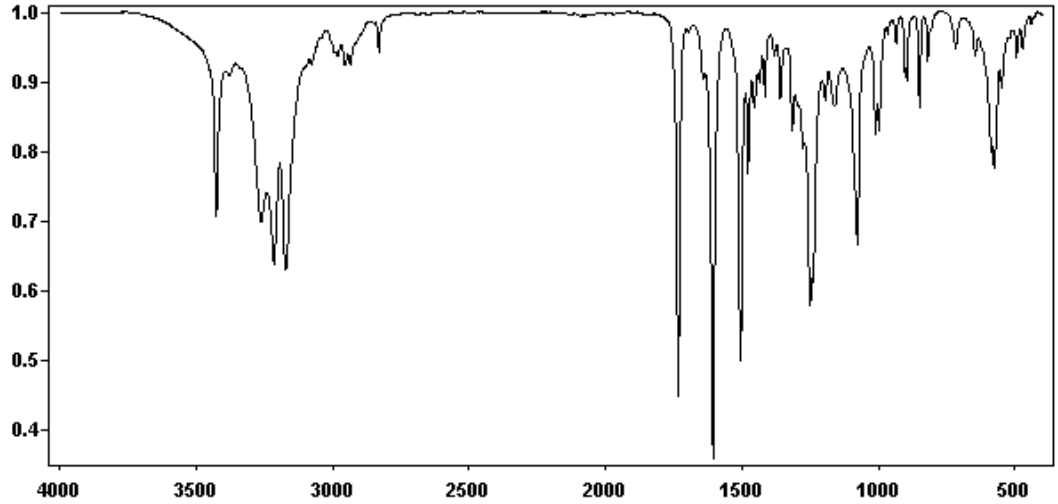
Espectro IR (KBr) de **HMATSC** (500-100 cm^{-1})



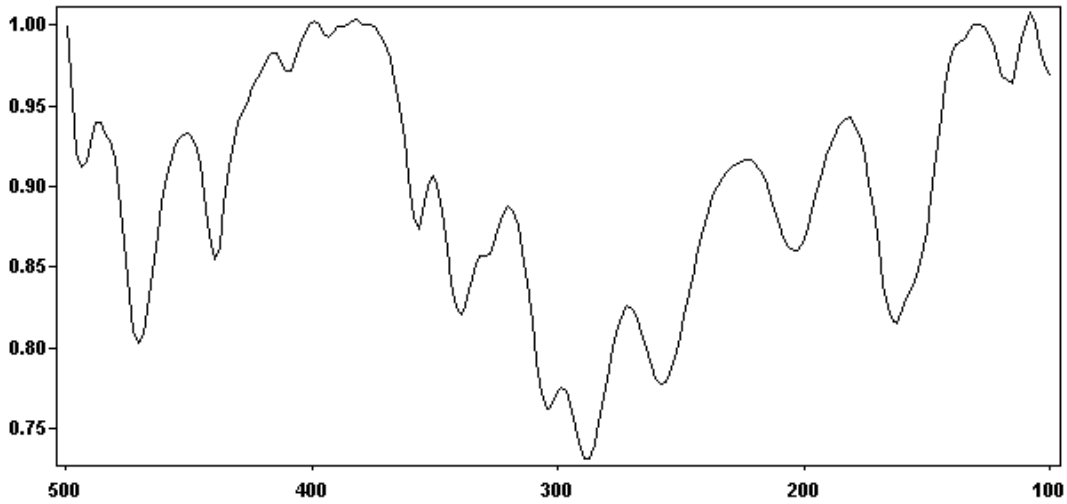
Espectro IR (KBr) de **HEBTSC** (4000-500 cm^{-1})



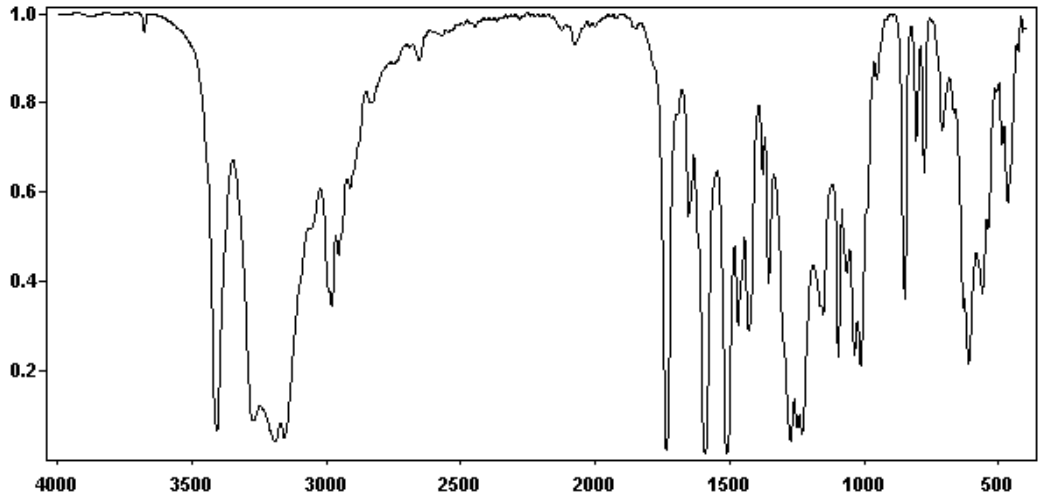
Espectro IR (KBr) de **HEBTSC** (500-100 cm^{-1})



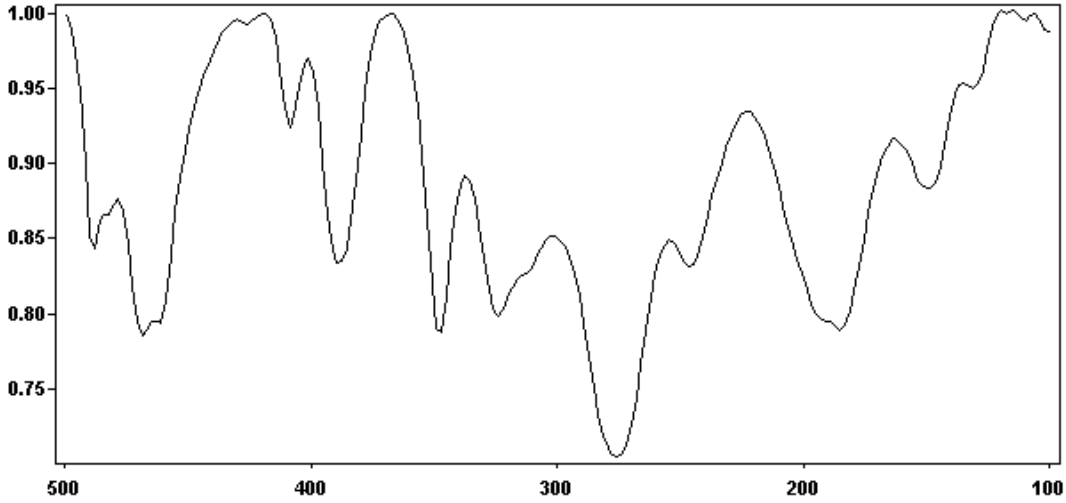
Espectro IR (KBr) de **HXOTSC** (4000-500 cm^{-1})



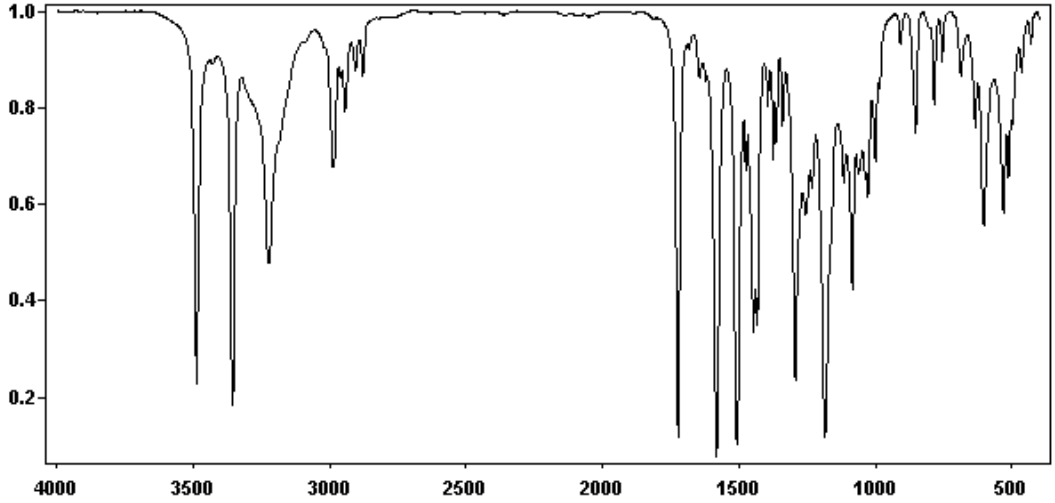
Espectro IR (KBr) de **HXOTSC** (500-100 cm^{-1})



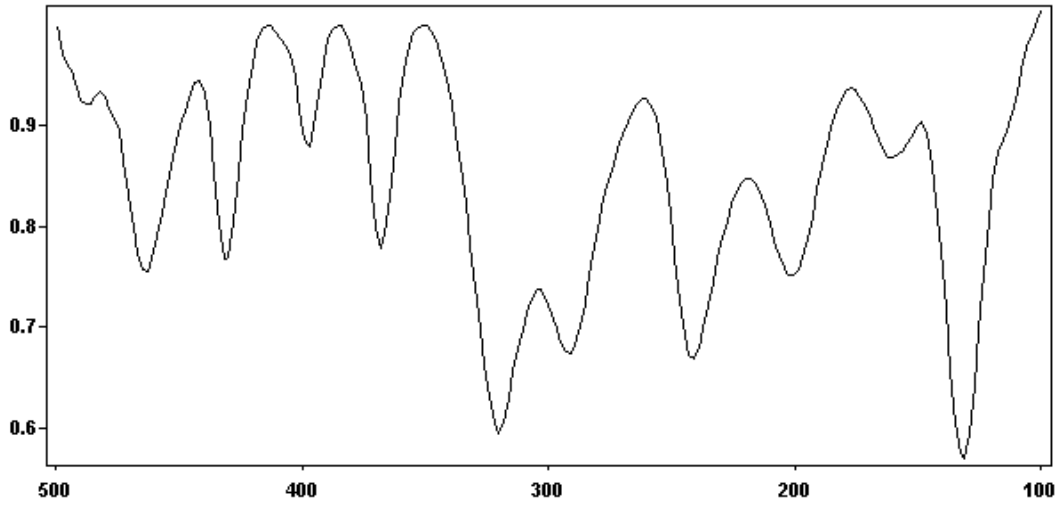
Espectro IR (KBr) de **HPRTSC** (4000-500 cm^{-1})



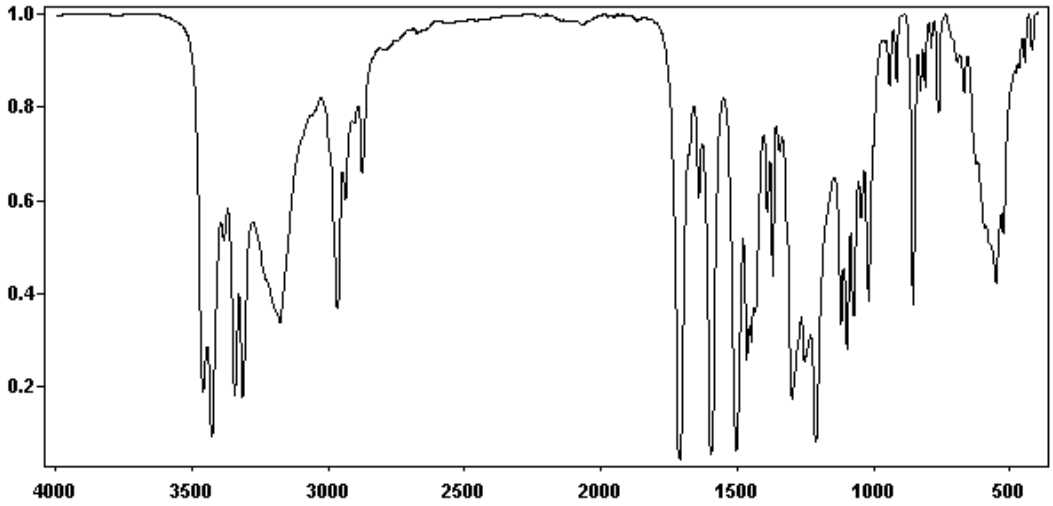
Espectro IR (KBr) de **HPRTSC** (500-100 cm^{-1})



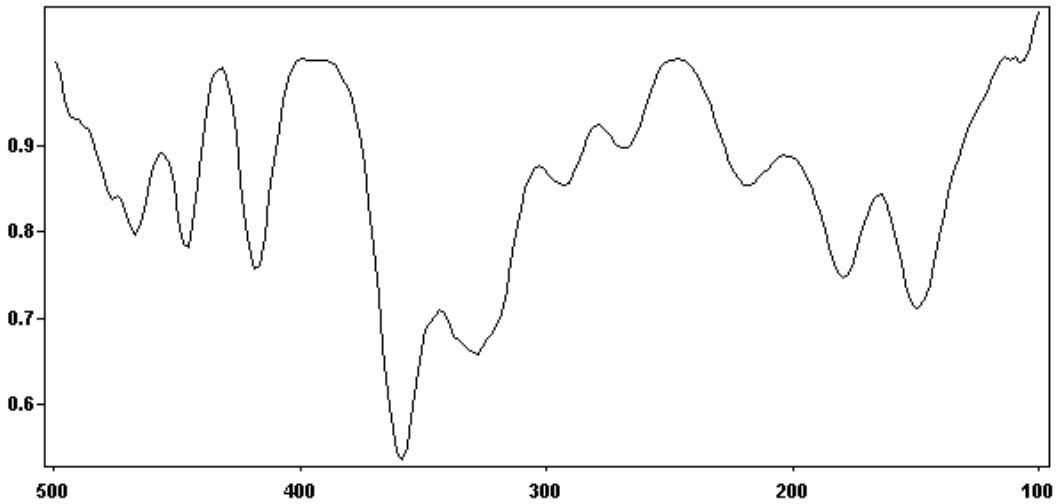
Espectro IR (KBr) de **HEMTSC** (4000-500 cm^{-1})



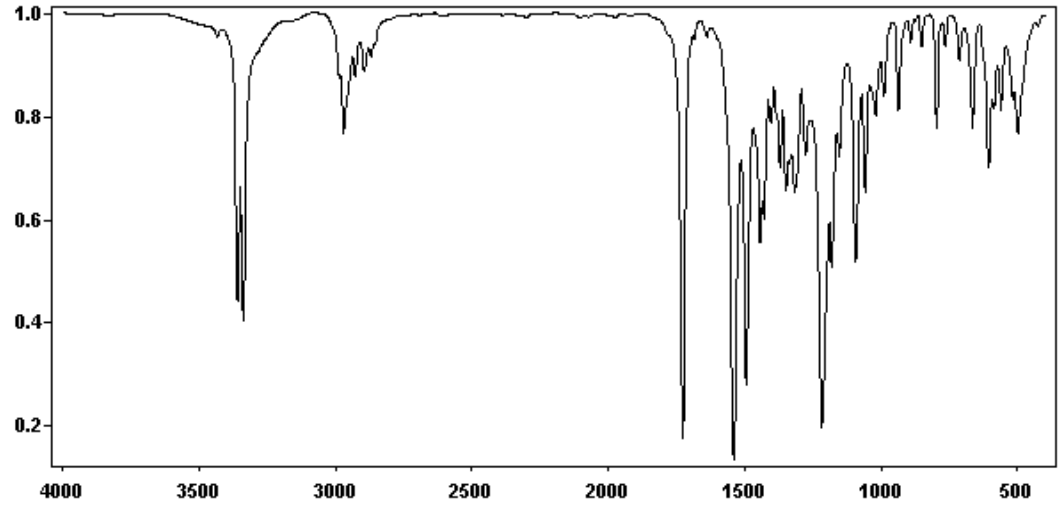
Espectro IR (KBr) de **HEMTSC** (500-100 cm^{-1})



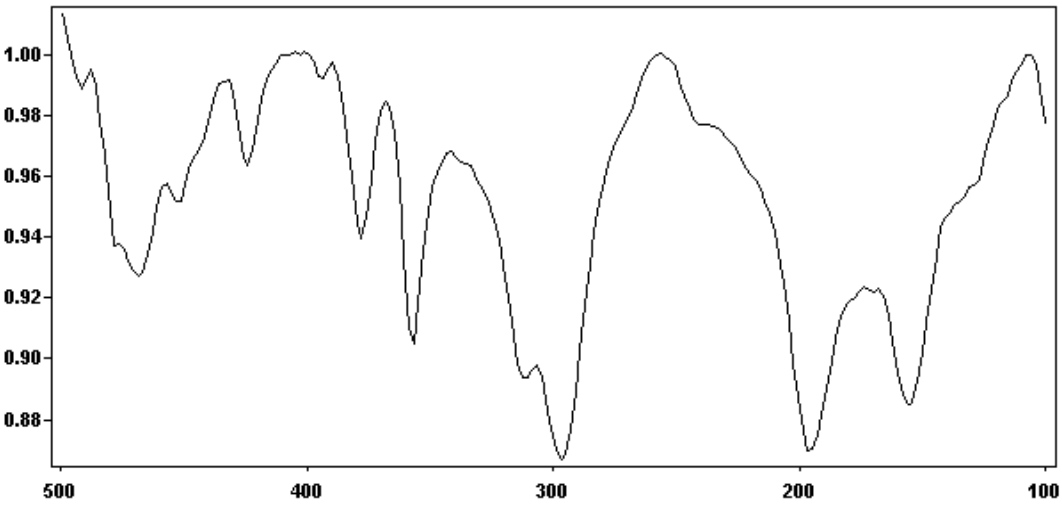
Espectro IR (KBr) de **HEETSC** (4000-500 cm^{-1})



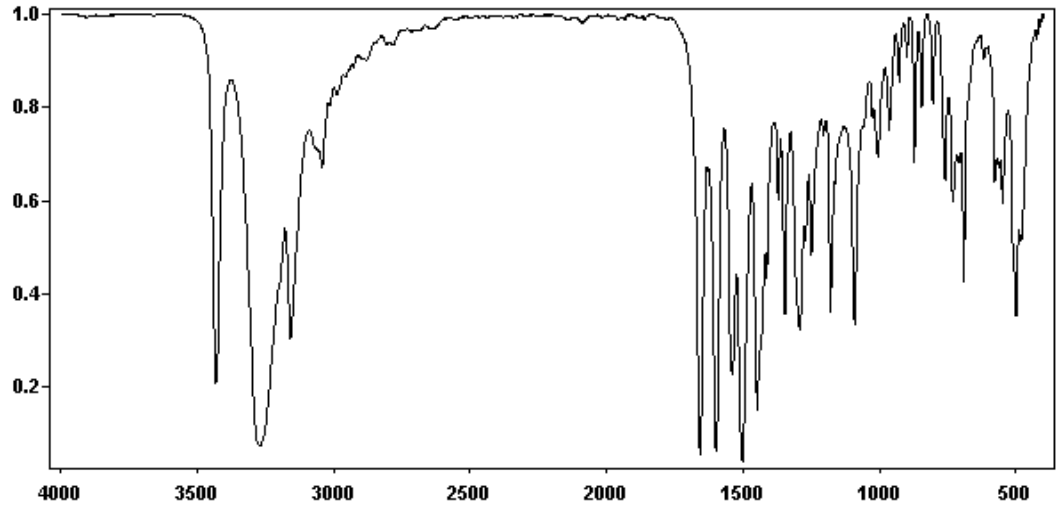
Espectro IR (KBr) de **HEETSC** (500-100 cm^{-1})



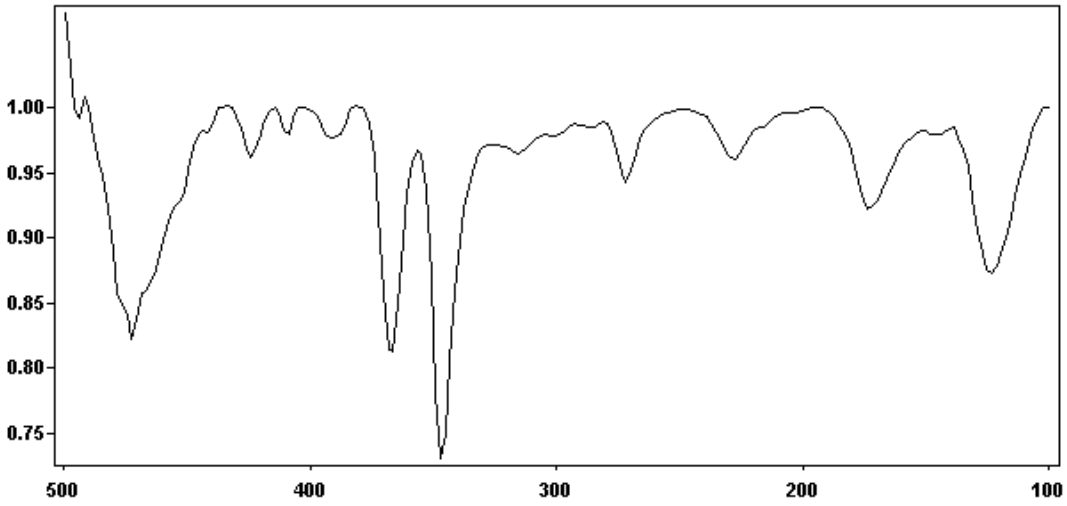
Espectro IR (KBr) de **HMAETSC** (4000-500 cm^{-1})



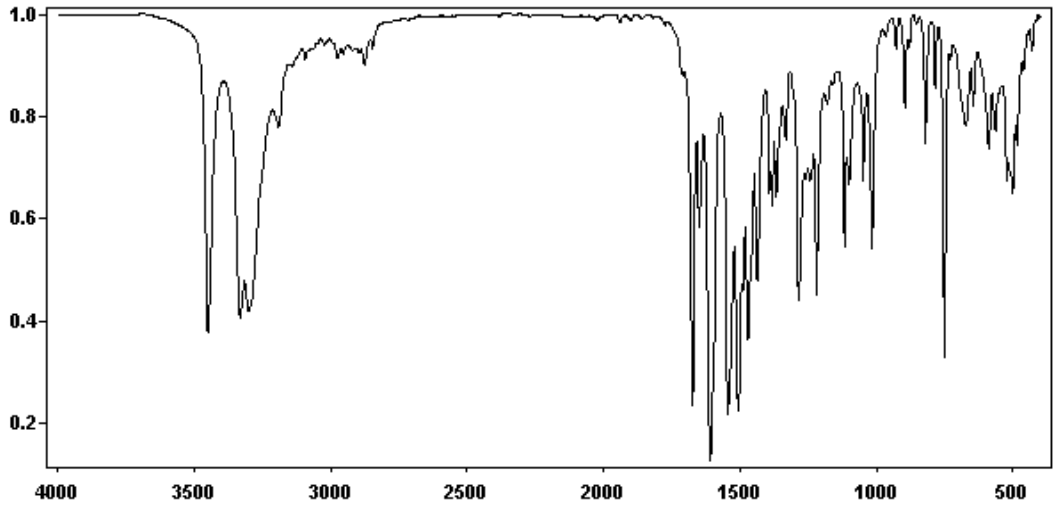
Espectro IR (KBr) de **HMAETSC** (500-100 cm^{-1})



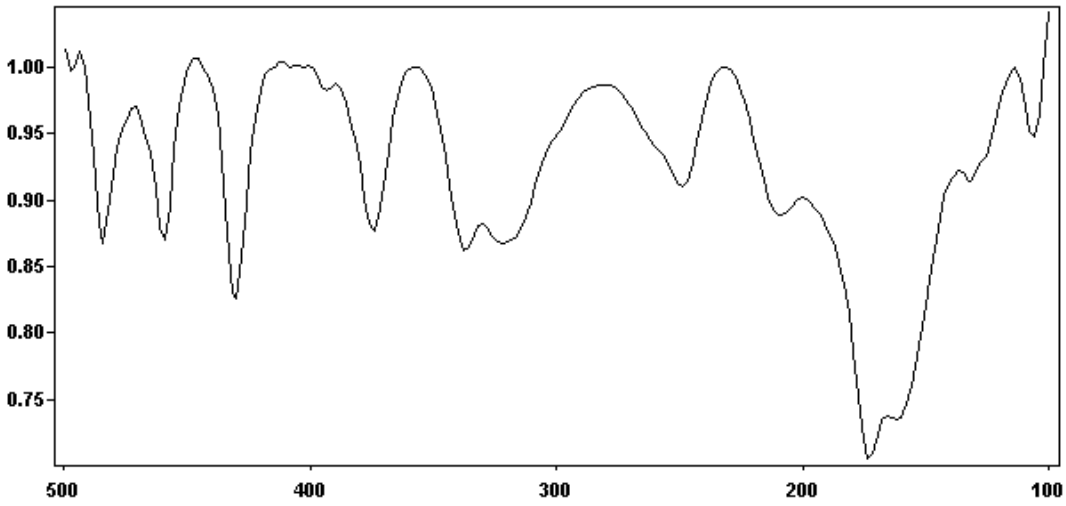
Espectro IR (KBr) de **HANTSC** (4000-500 cm^{-1})



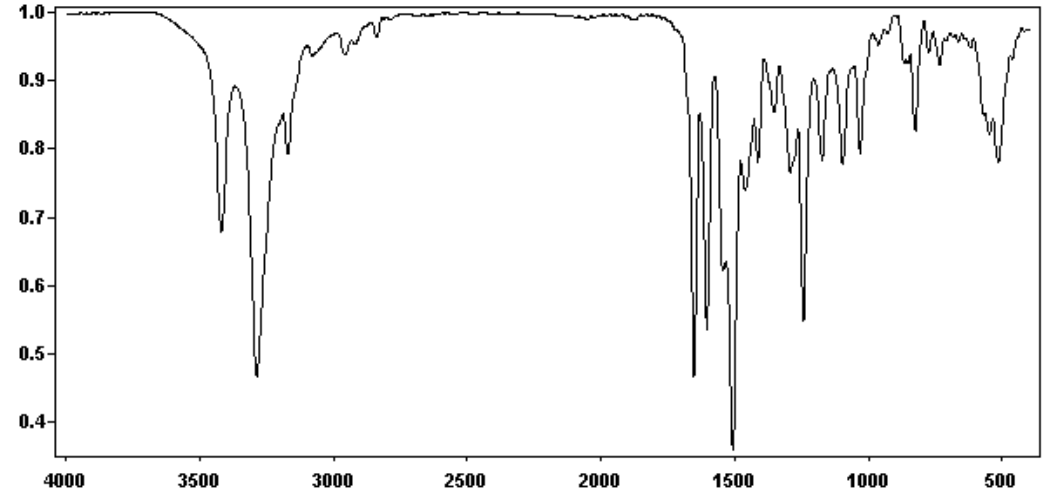
Espectro IR (KBr) de **HANTSC** (500-100 cm^{-1})



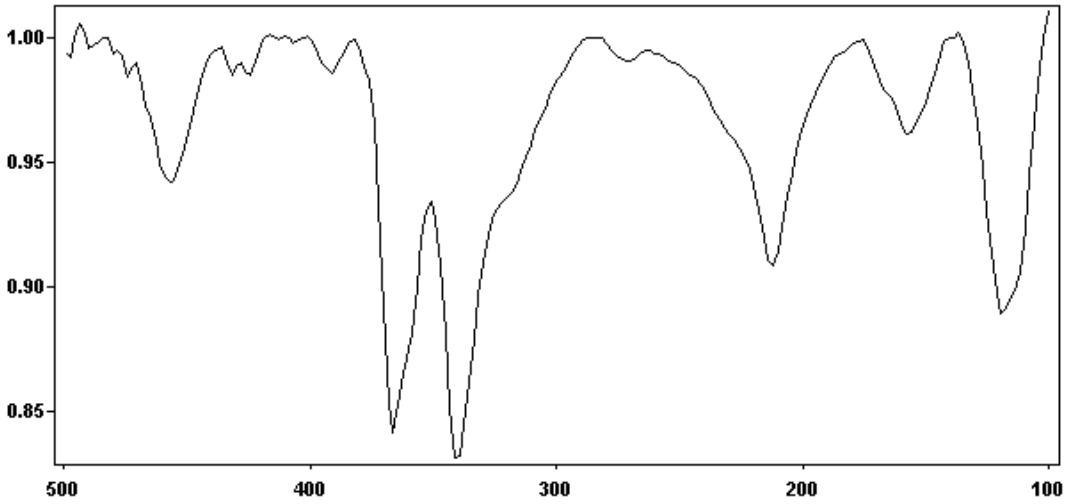
Espectro IR (KBr) de **HISTSC** (4000-500 cm^{-1})



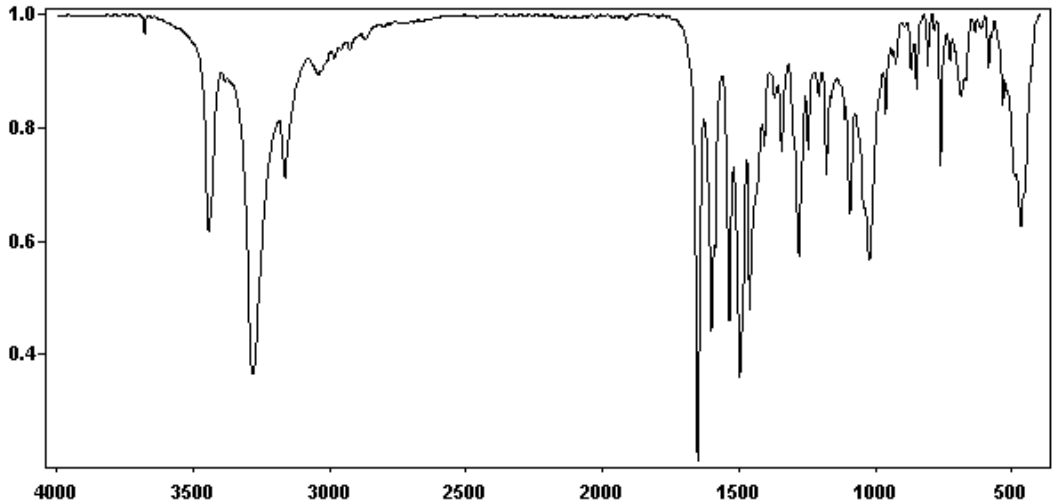
Espectro IR (KBr) de **HISTSC** (500-100 cm^{-1})



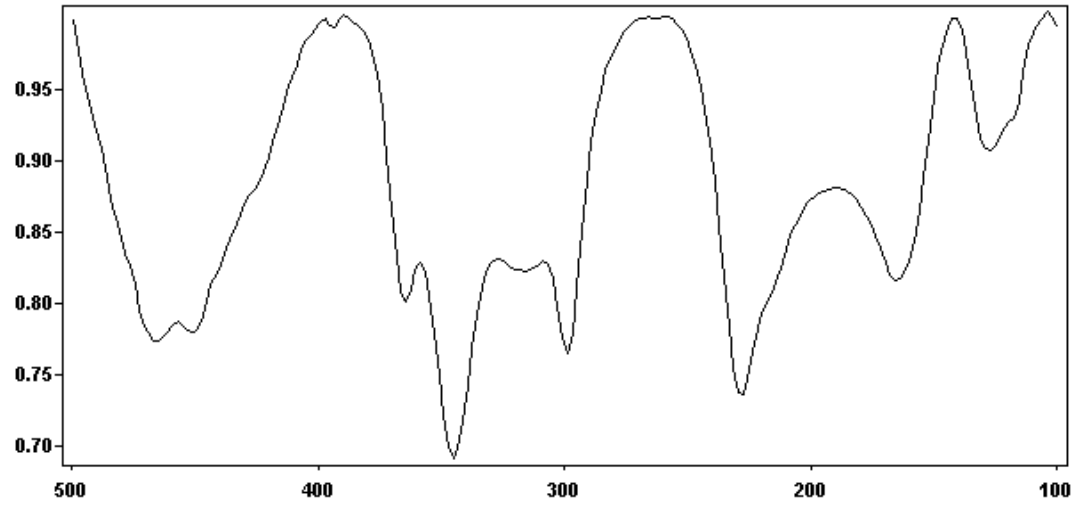
Espectro IR (KBr) de **HPSTSC** (4000-500 cm^{-1})



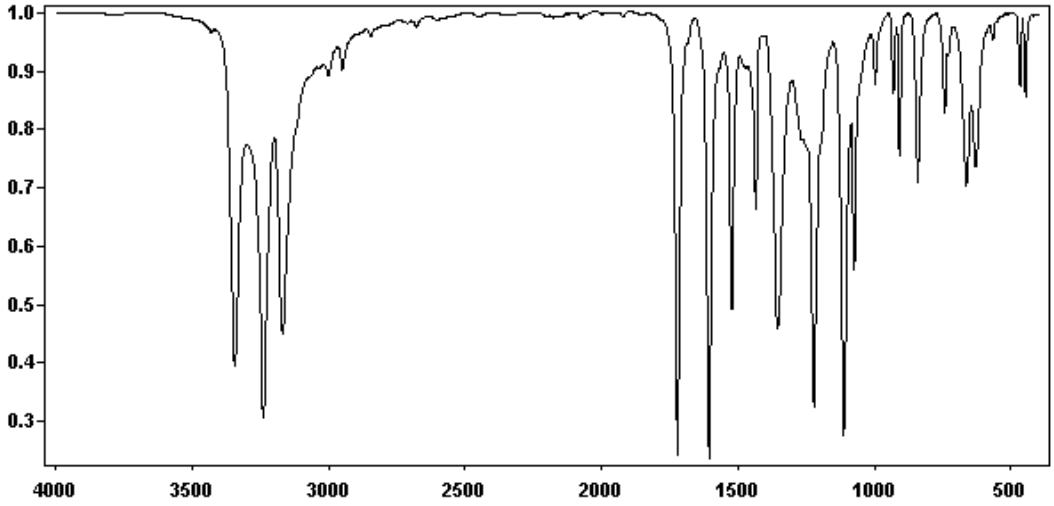
Espectro IR (KBr) de **HPSTSC** (500-100 cm^{-1})



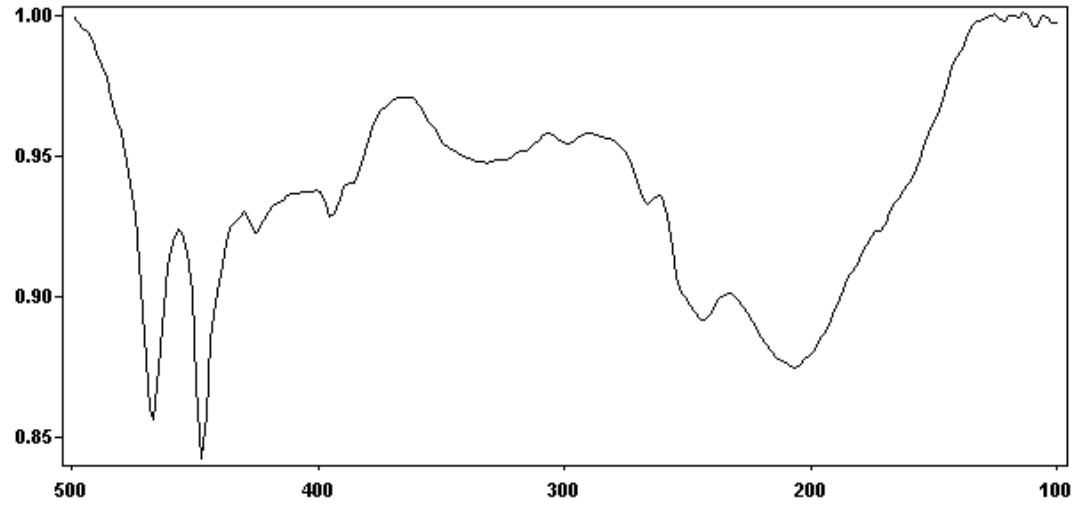
Espectro IR (KBr) de **HOAcTSC** (4000-500 cm^{-1})



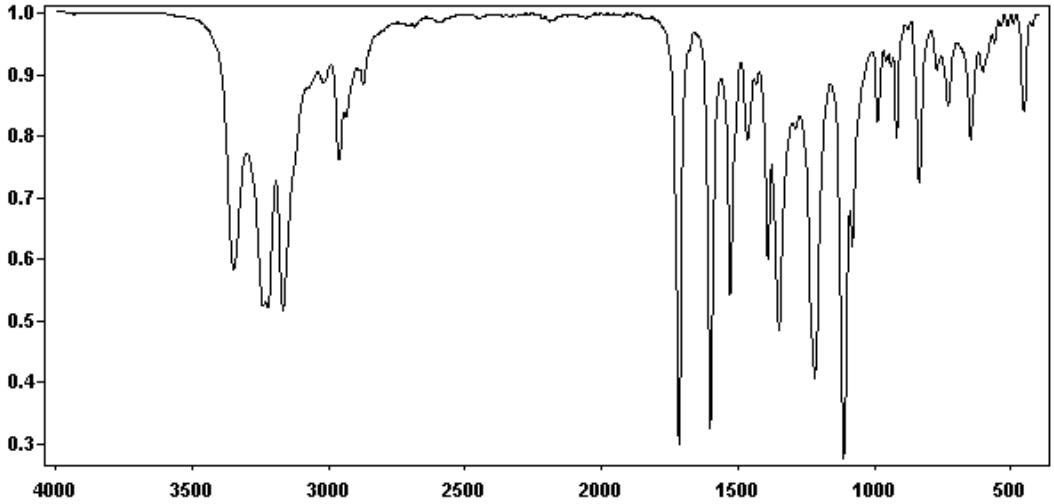
Espectro IR (KBr) de **HOAcTSC** (500-100 cm^{-1})



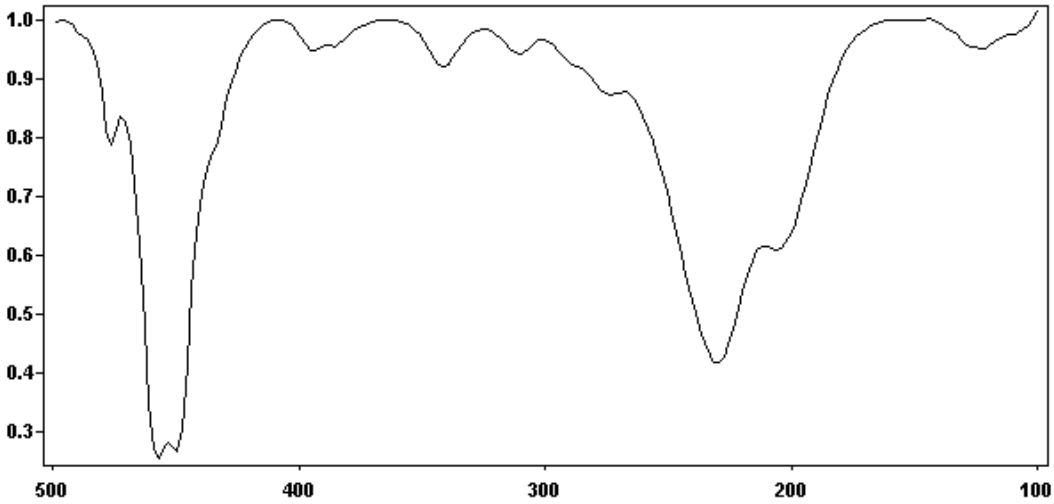
Espectro IR (KBr) de **HEtGTSC** (4000-500 cm^{-1})



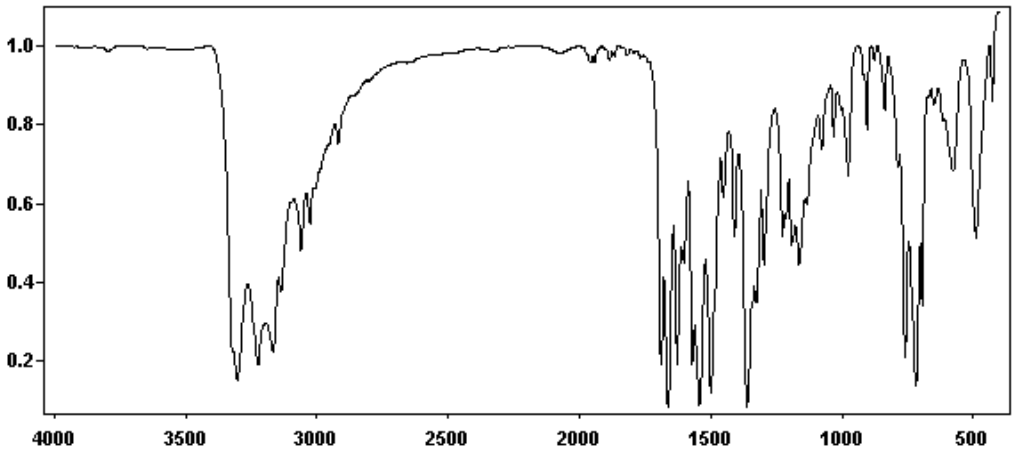
Espectro IR (KBr) de **HEtGTSC** (500-100 cm^{-1})



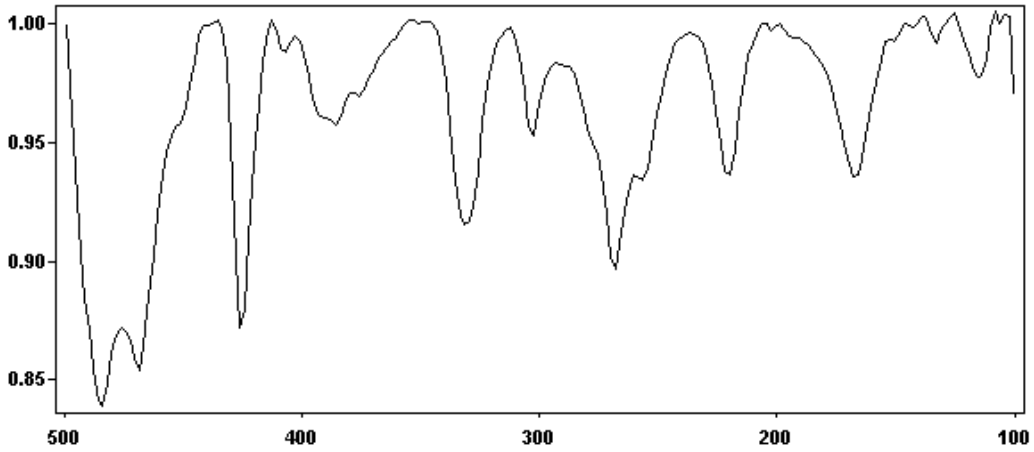
Espectro IR (KBr) de **HBuGTSC** (4000-500 cm^{-1})



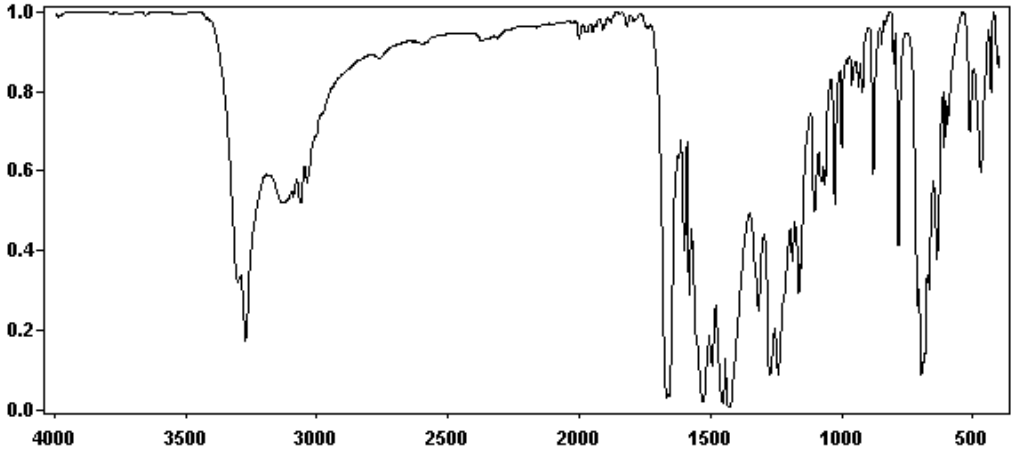
Espectro IR (KBr) de **HBuGTSC** (500-100 cm^{-1})



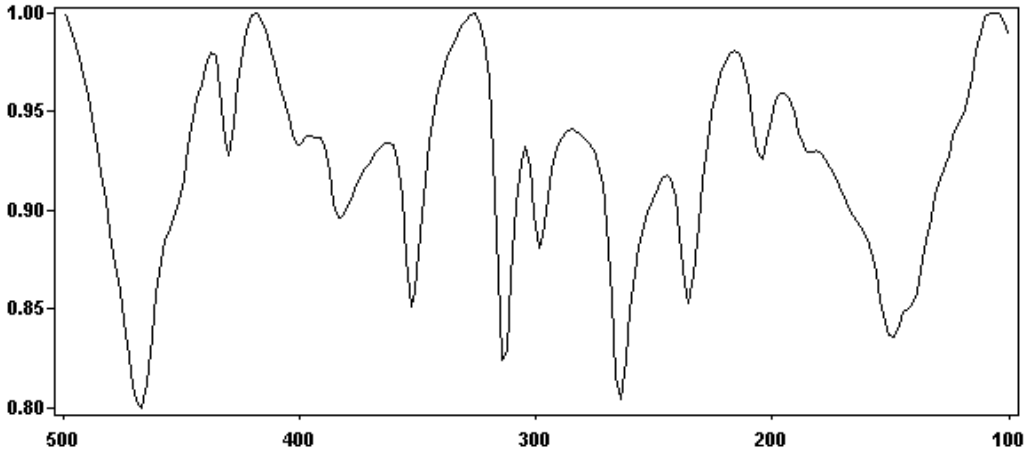
Espectro IR (KBr) de **H_2PAPTSC** (4000-500 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **H_2PAPTSC** (500-100 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **H_2BAPTSC** (4000-500 cm^{-1})

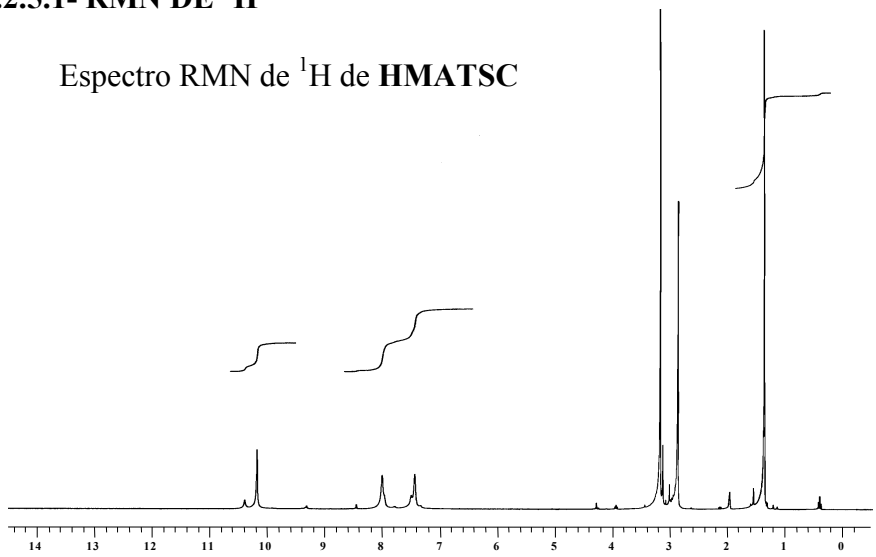


Espectro IR (KBr) de **H_2BAPTSC** (500-100 cm^{-1})

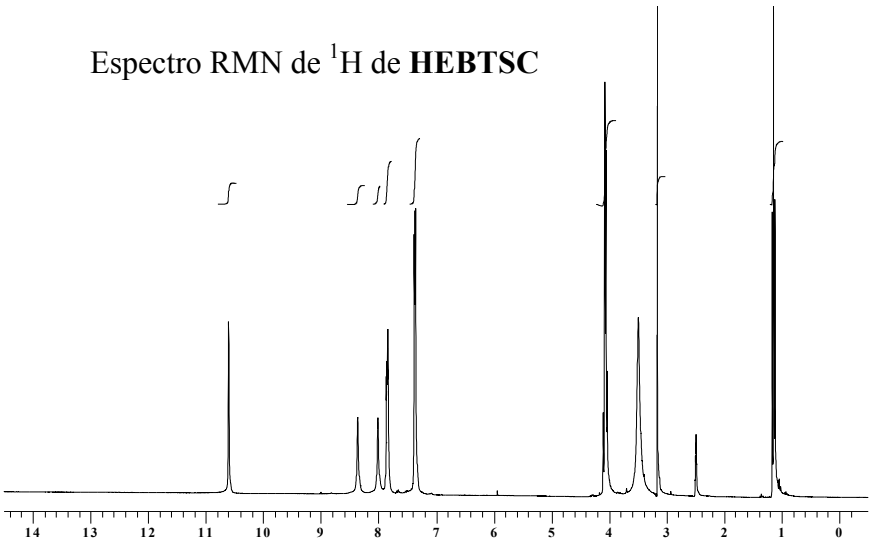
III.A.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

III.A.2.5.1- RMN DE ^{1}H

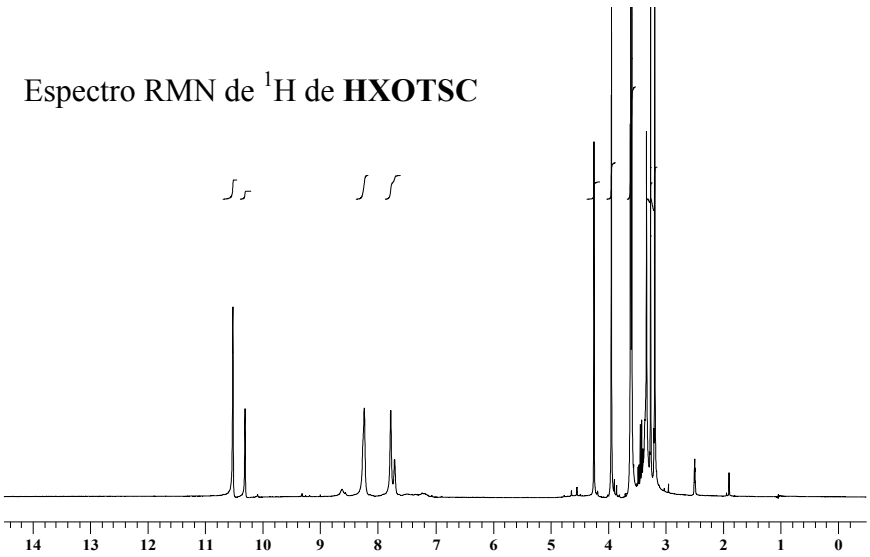
Espectro RMN de ^{1}H de **HMATSC**



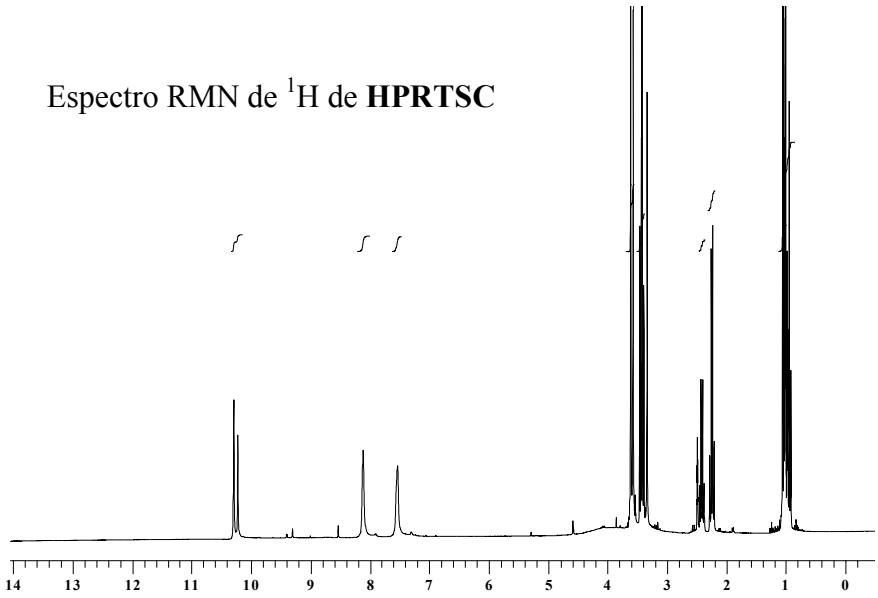
Espectro RMN de ^{1}H de **HEBTSC**



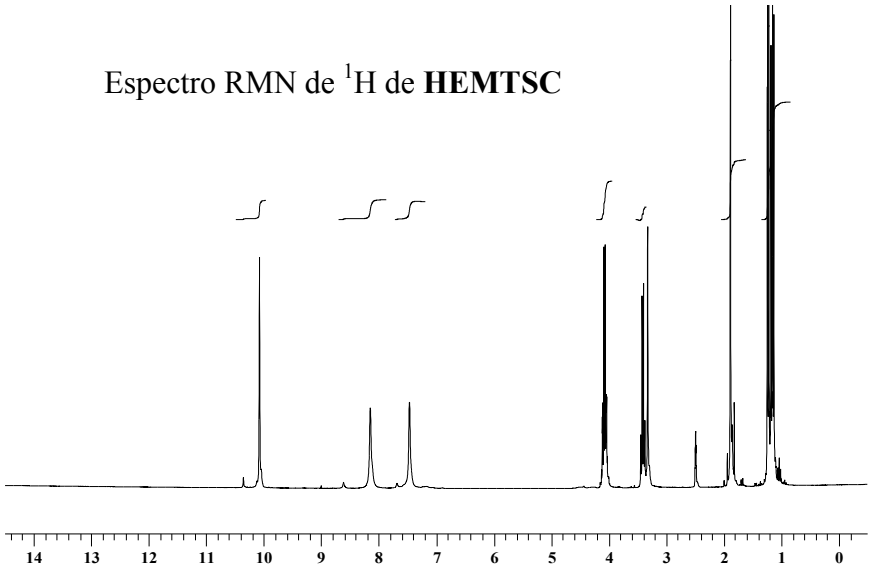
Espectro RMN de ^{1}H de **HXOTSC**



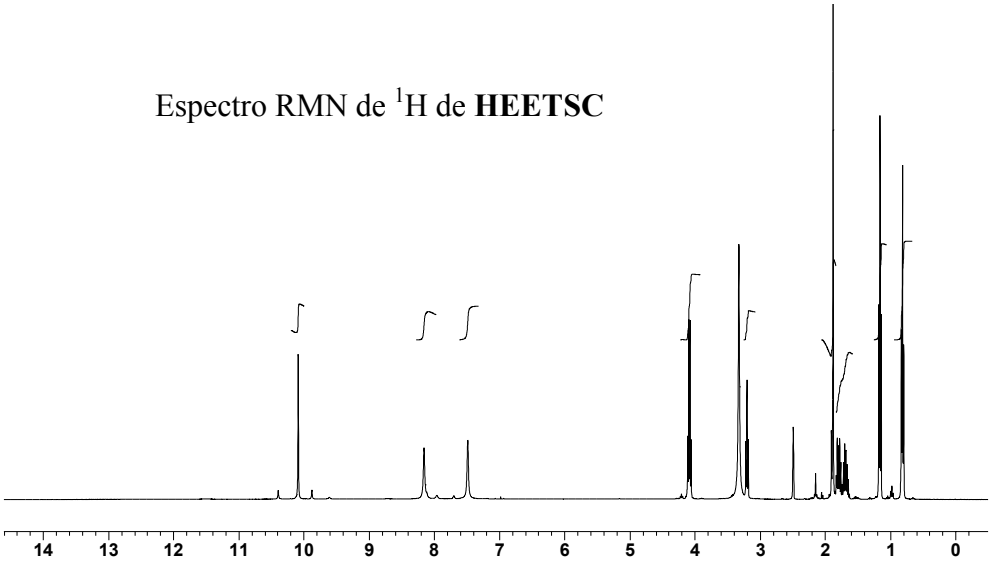
Espectro RMN de ^{1}H de **HPRTSC**



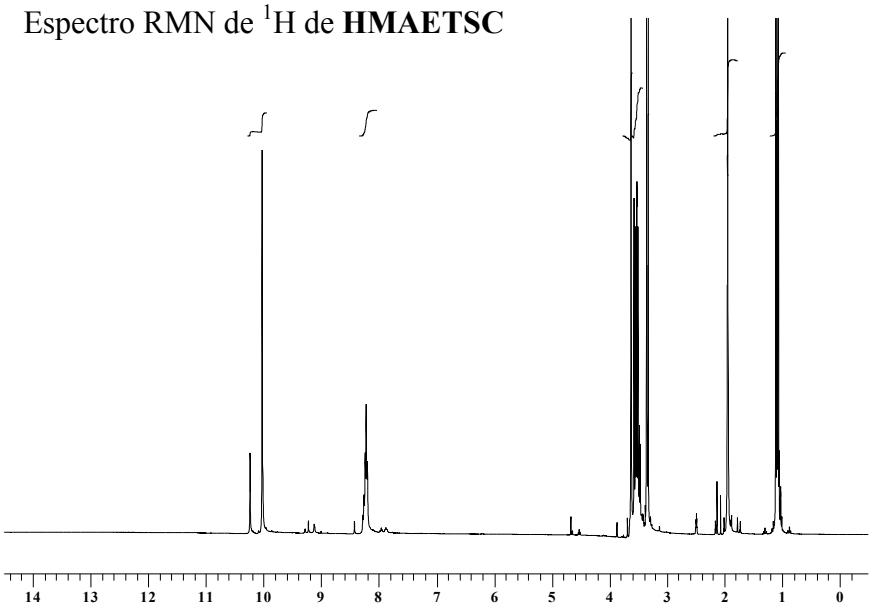
Espectro RMN de ^{1}H de **HEMTSC**



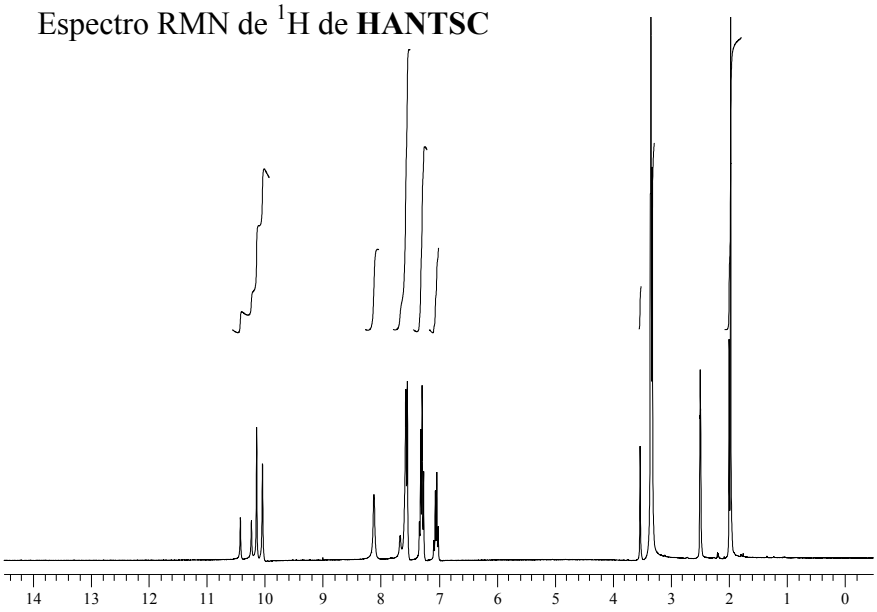
Espectro RMN de ^{1}H de **HEETSC**



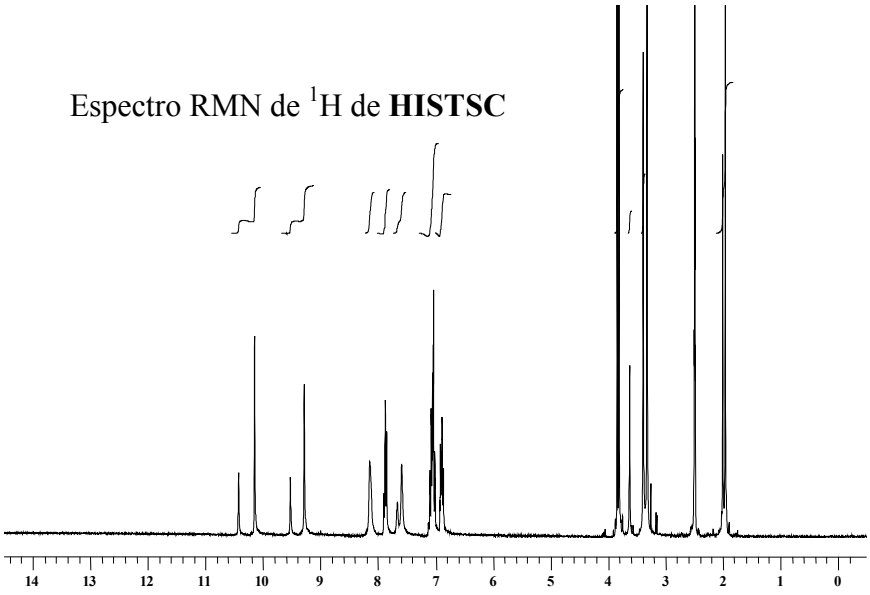
Espectro RMN de ^{1}H de **HMAETSC**



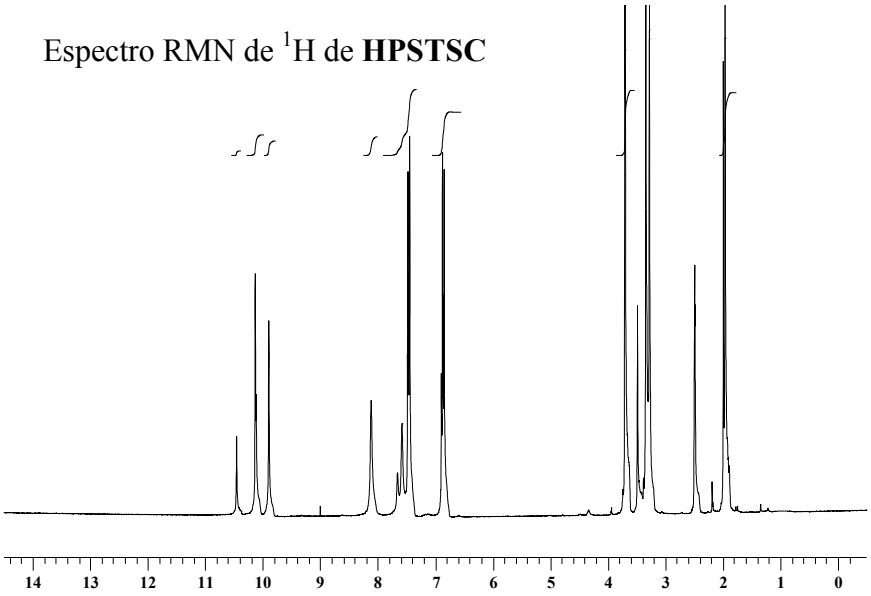
Espectro RMN de ^{1}H de **HANTSC**



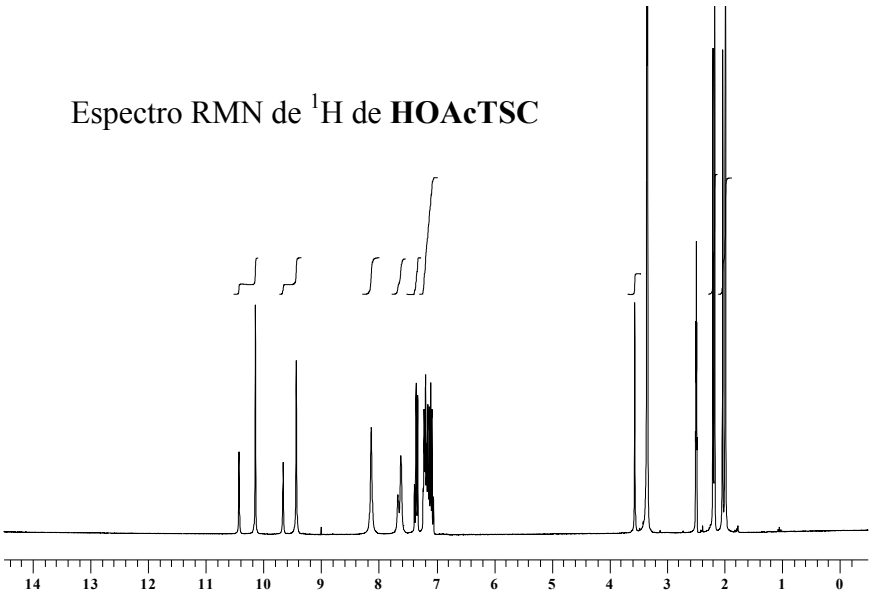
Espectro RMN de ^{1}H de **HISTSC**



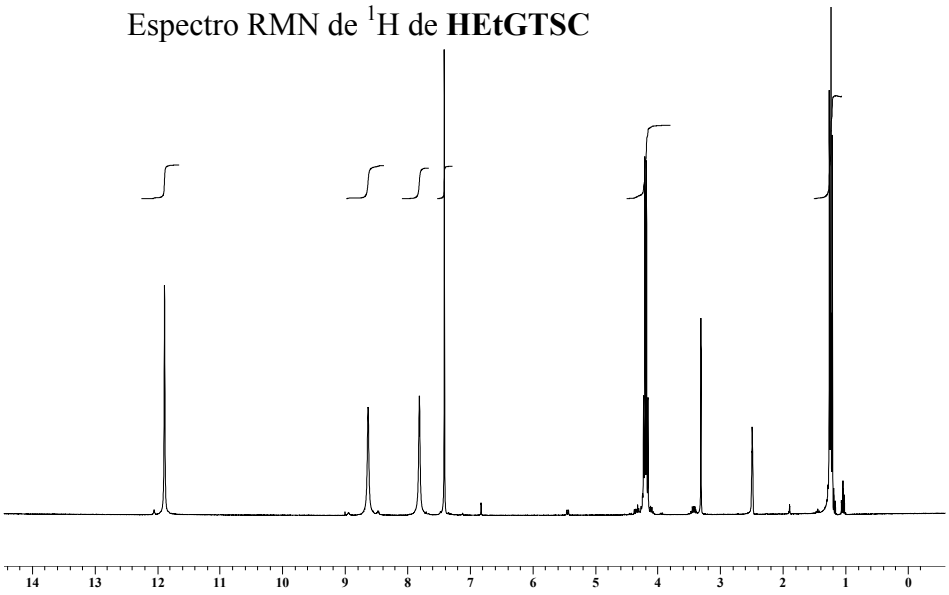
Espectro RMN de ^{1}H de **HPSTSC**



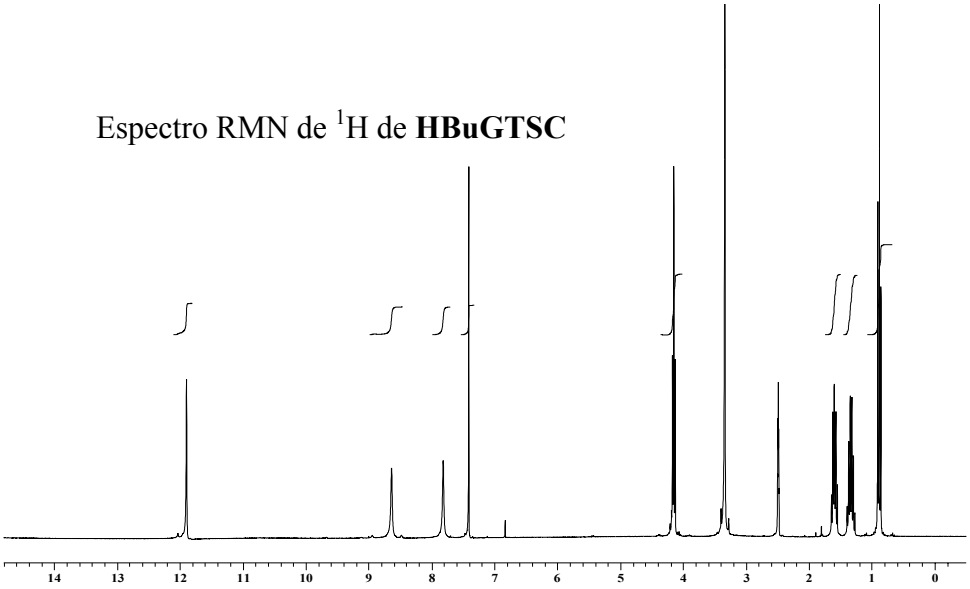
Espectro RMN de ^{1}H de **HOAcTSC**



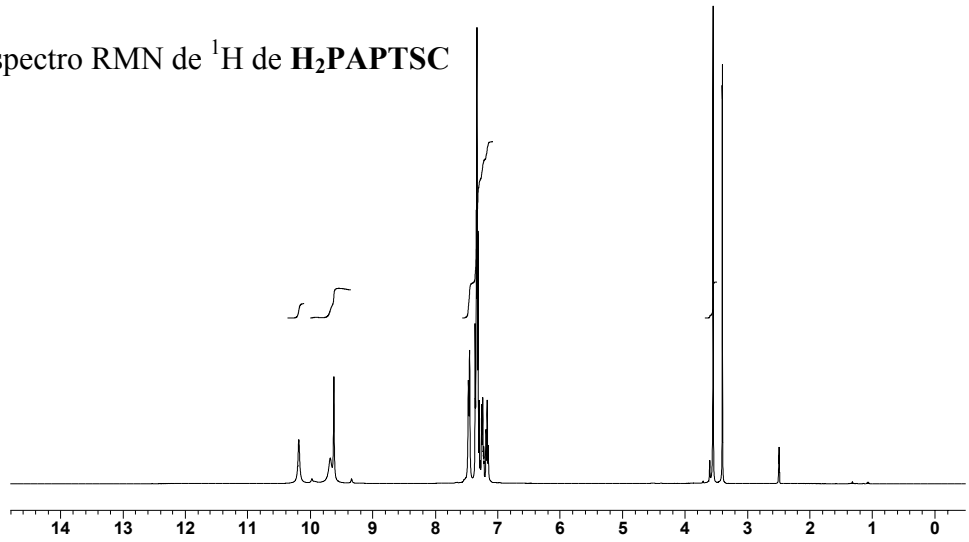
Espectro RMN de ^{1}H de **HEtGTSC**



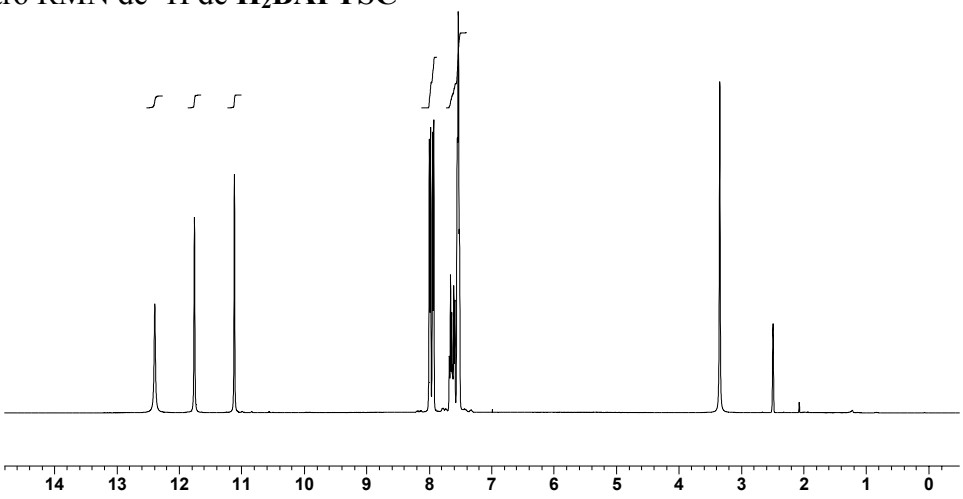
Espectro RMN de ^{1}H de **HBuGTSC**



Espectro RMN de ^{1}H de **H_2PAPTSC**

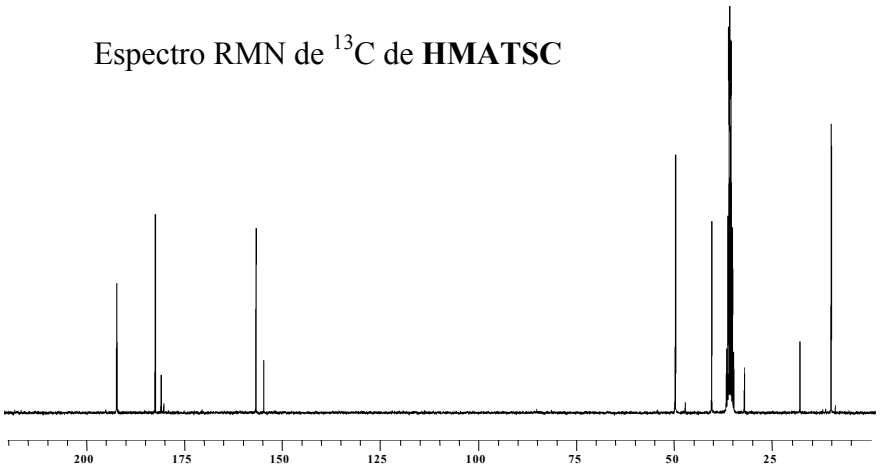


Espectro RMN de ^{1}H de **H_2BAPTSC**

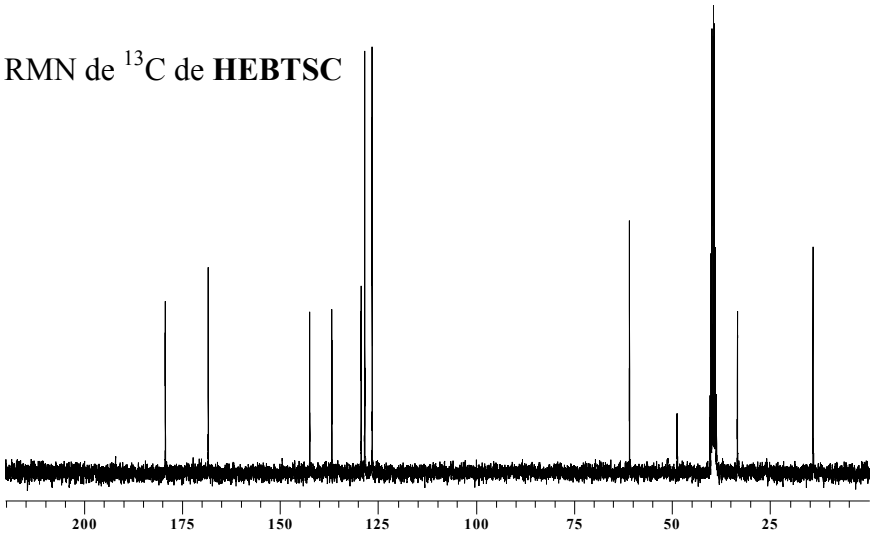


III.A.2.5.2.- RMN de ^{13}C

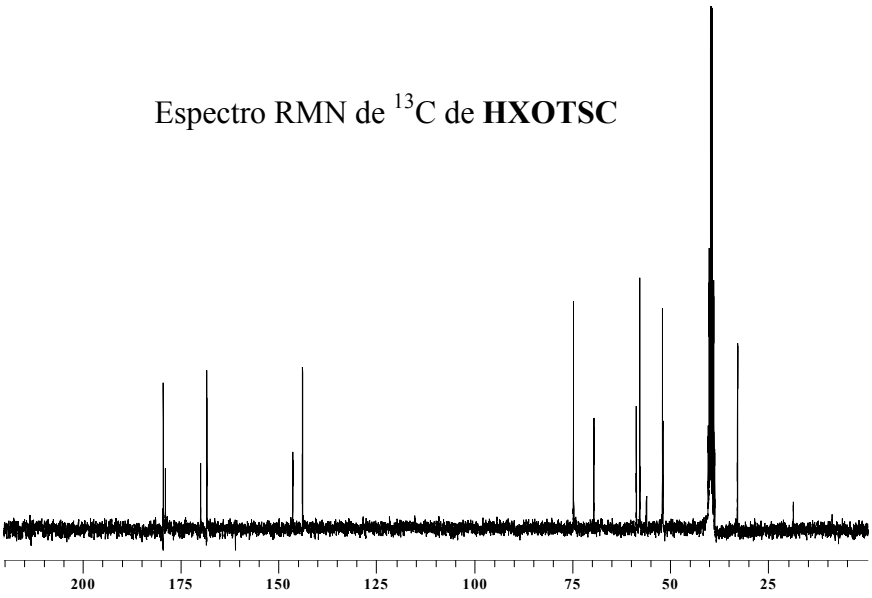
Espectro RMN de ^{13}C de **HMATSC**



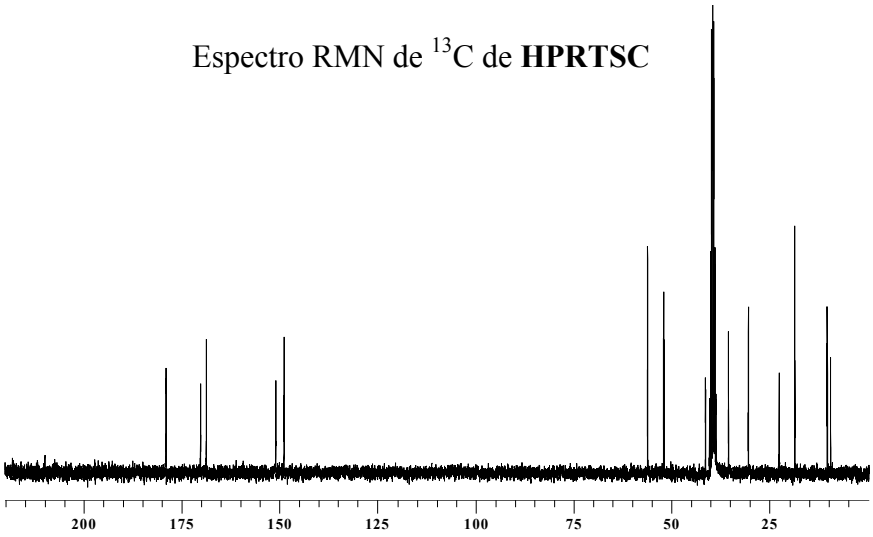
Espectro RMN de ^{13}C de **HEBTSC**



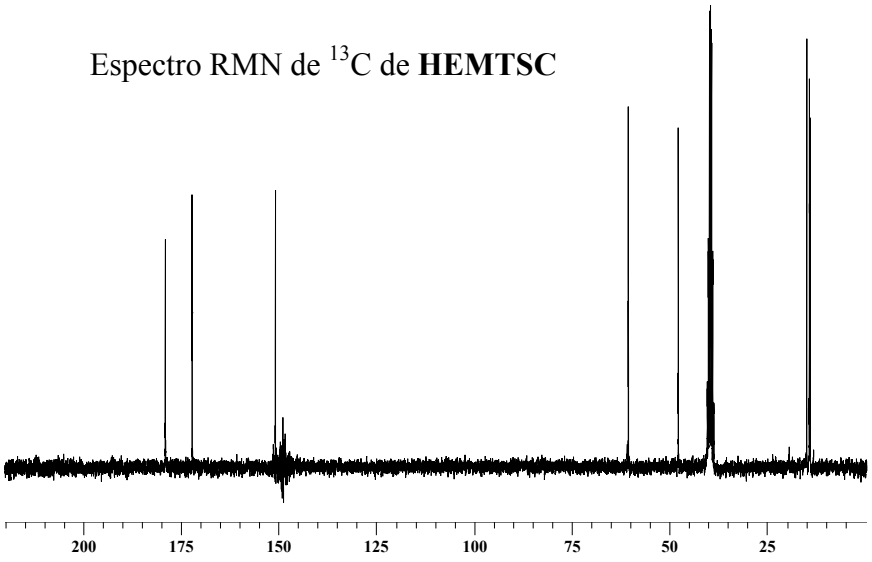
Espectro RMN de ^{13}C de **HXOTSC**



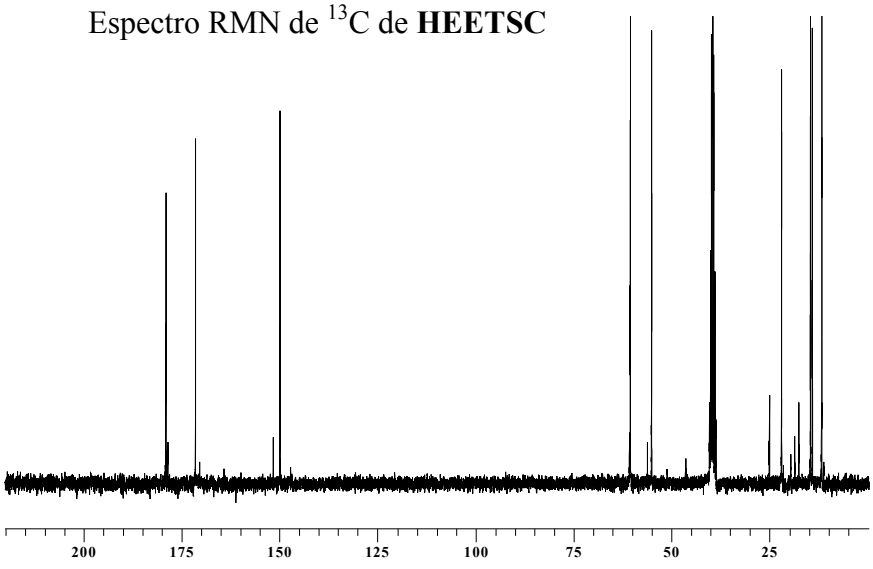
Espectro RMN de ^{13}C de **HPRTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HEMTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HEETSC**



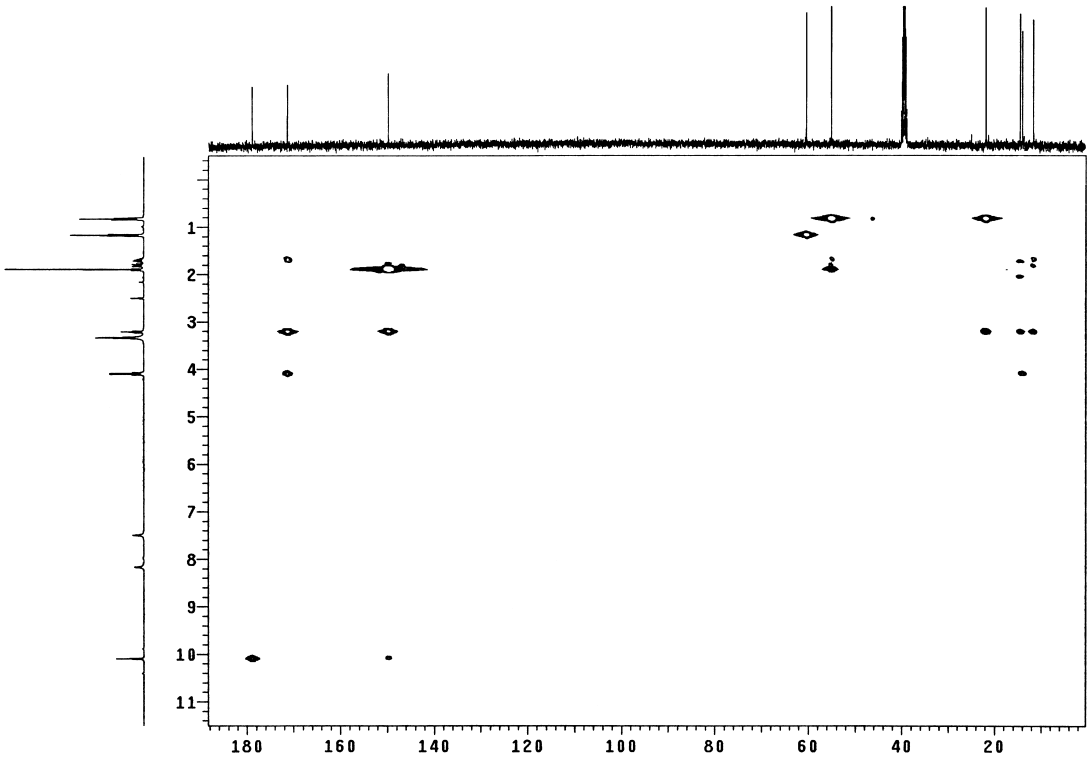


Figura .- Correlación HMBC para **HEETSC**

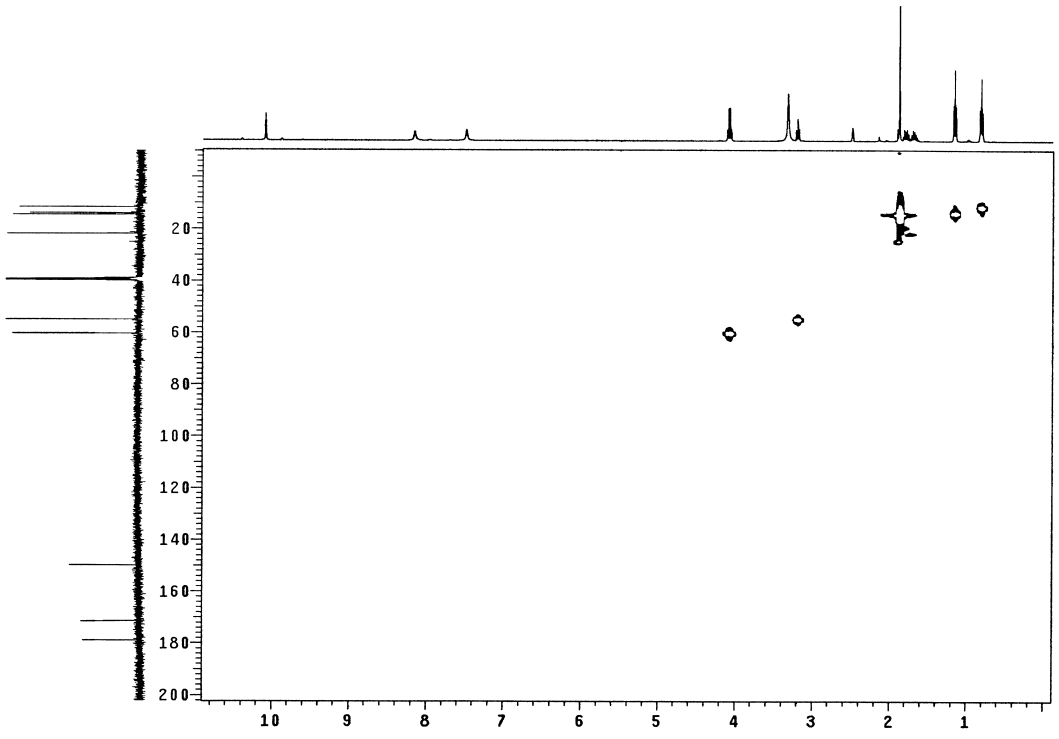


Figura .- Correlación HSQC para **HEETSC**

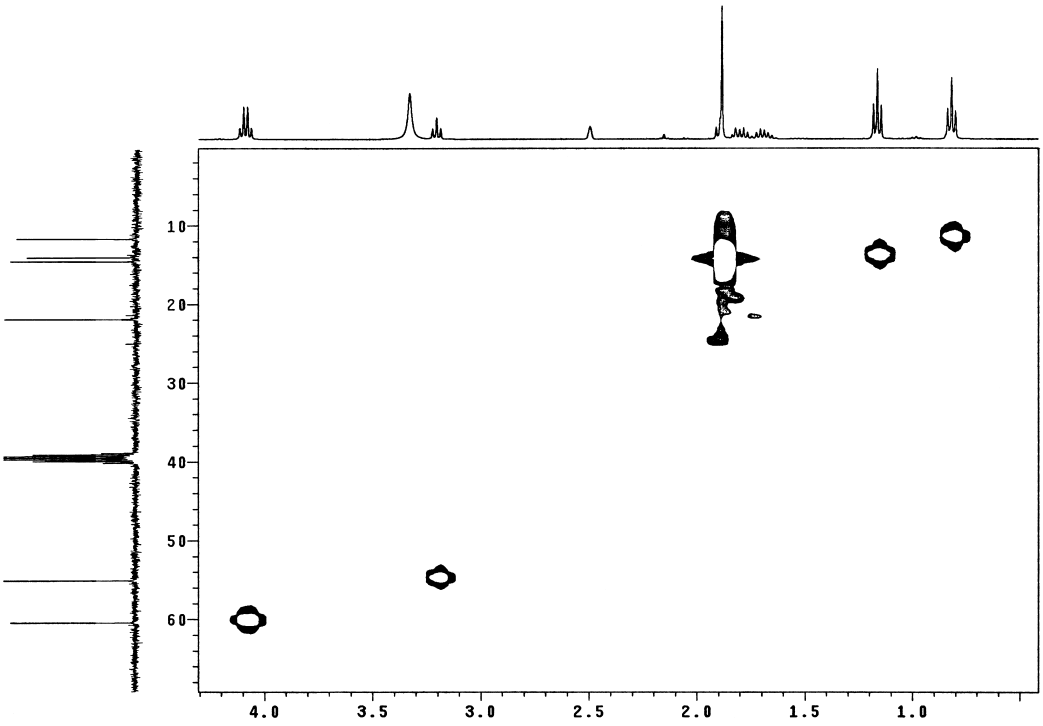
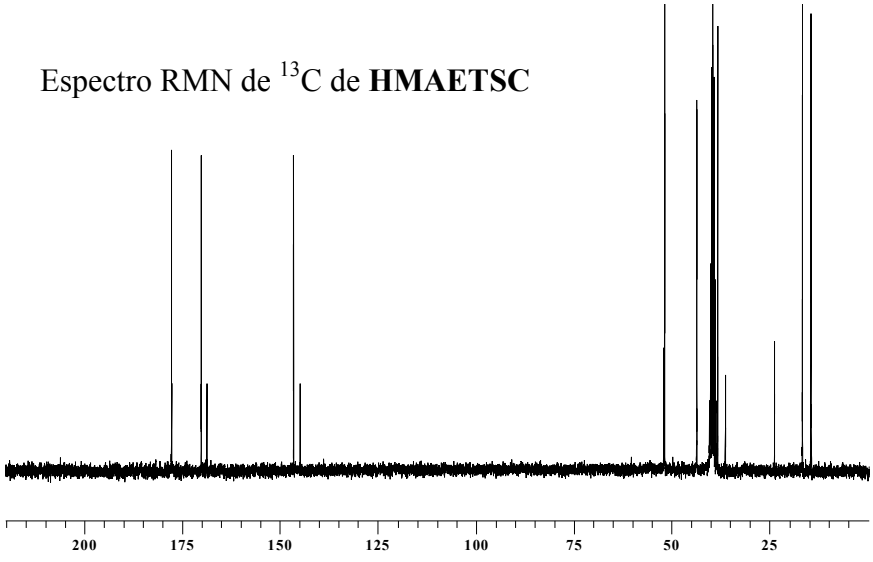


Figura .- Correlación HSQC para **HEETSC**

Espectro RMN de ^{13}C de **HMAETSC**



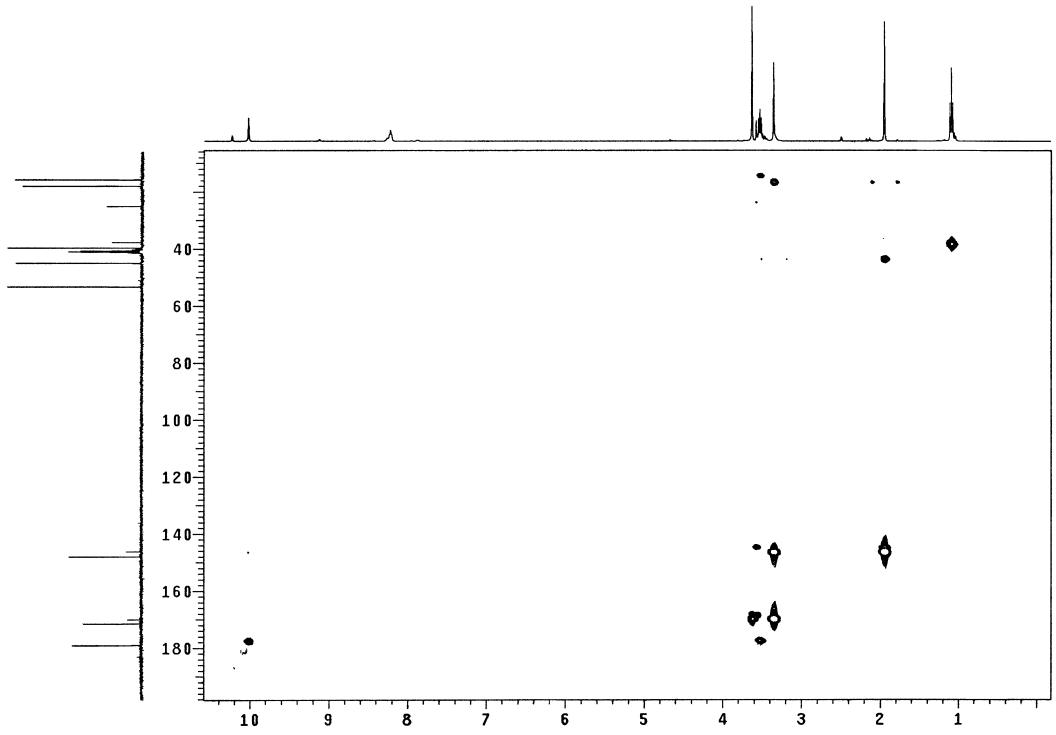


Figura .- Correlación HMBC para **HMAETSC**

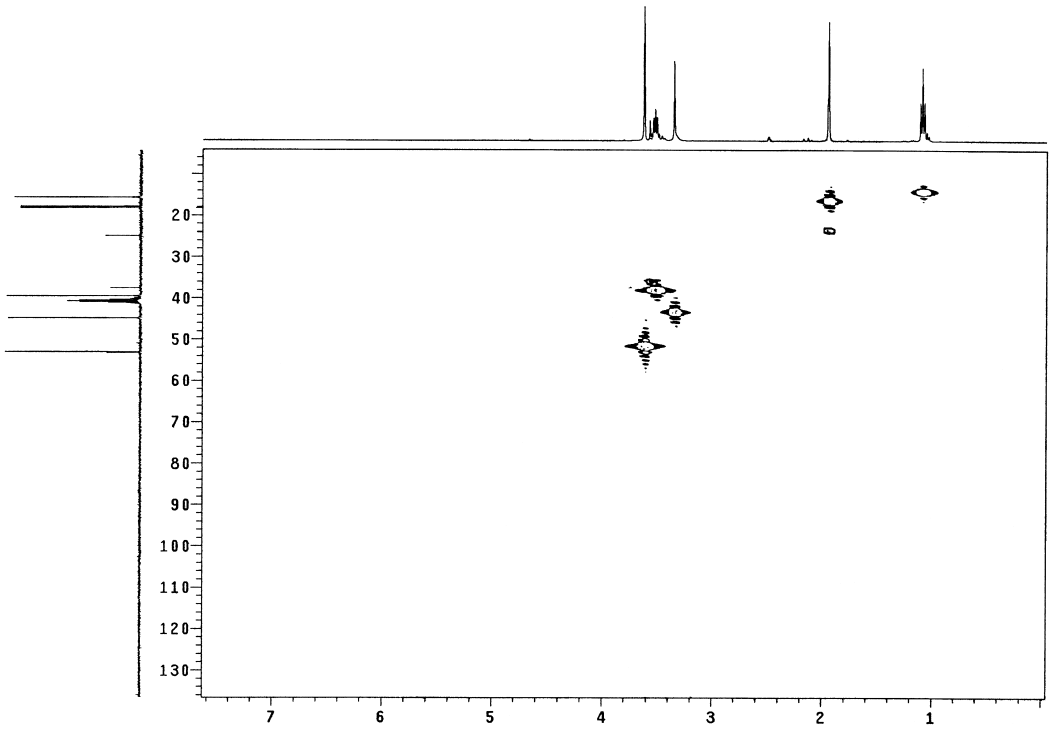
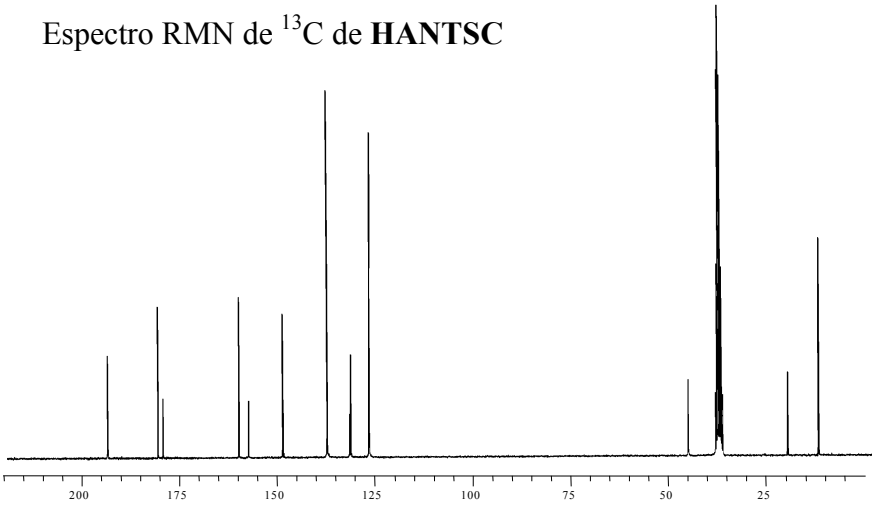
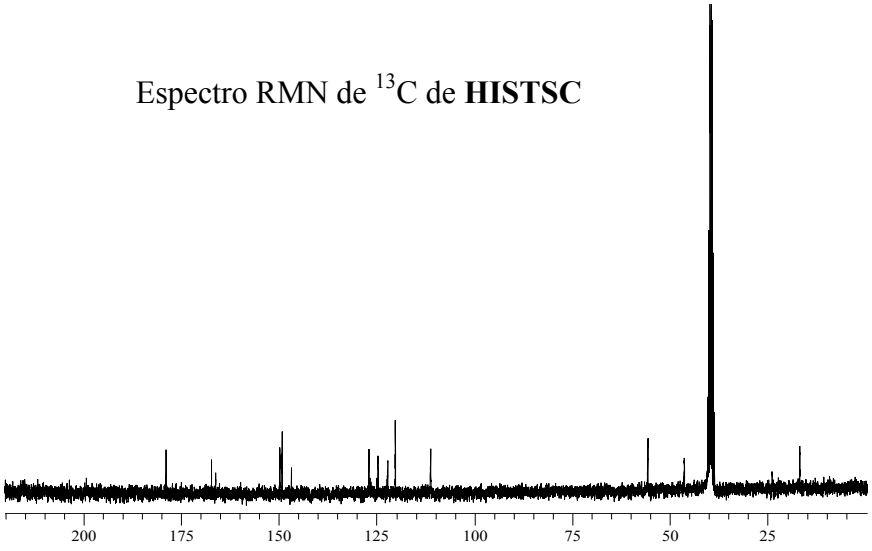


Figura .- Correlación HSQC para **HMAETSC**

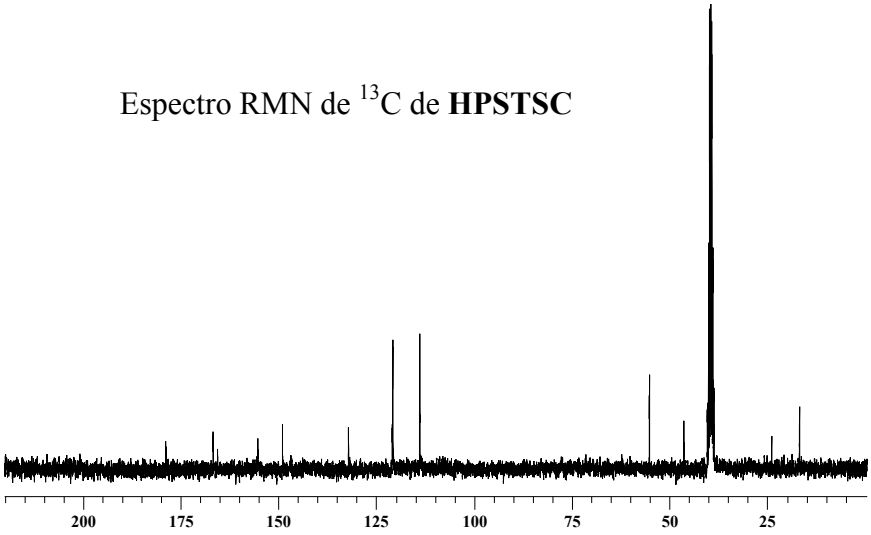
Espectro RMN de ^{13}C de **HANTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HISTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HPSTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HOAcTSC**

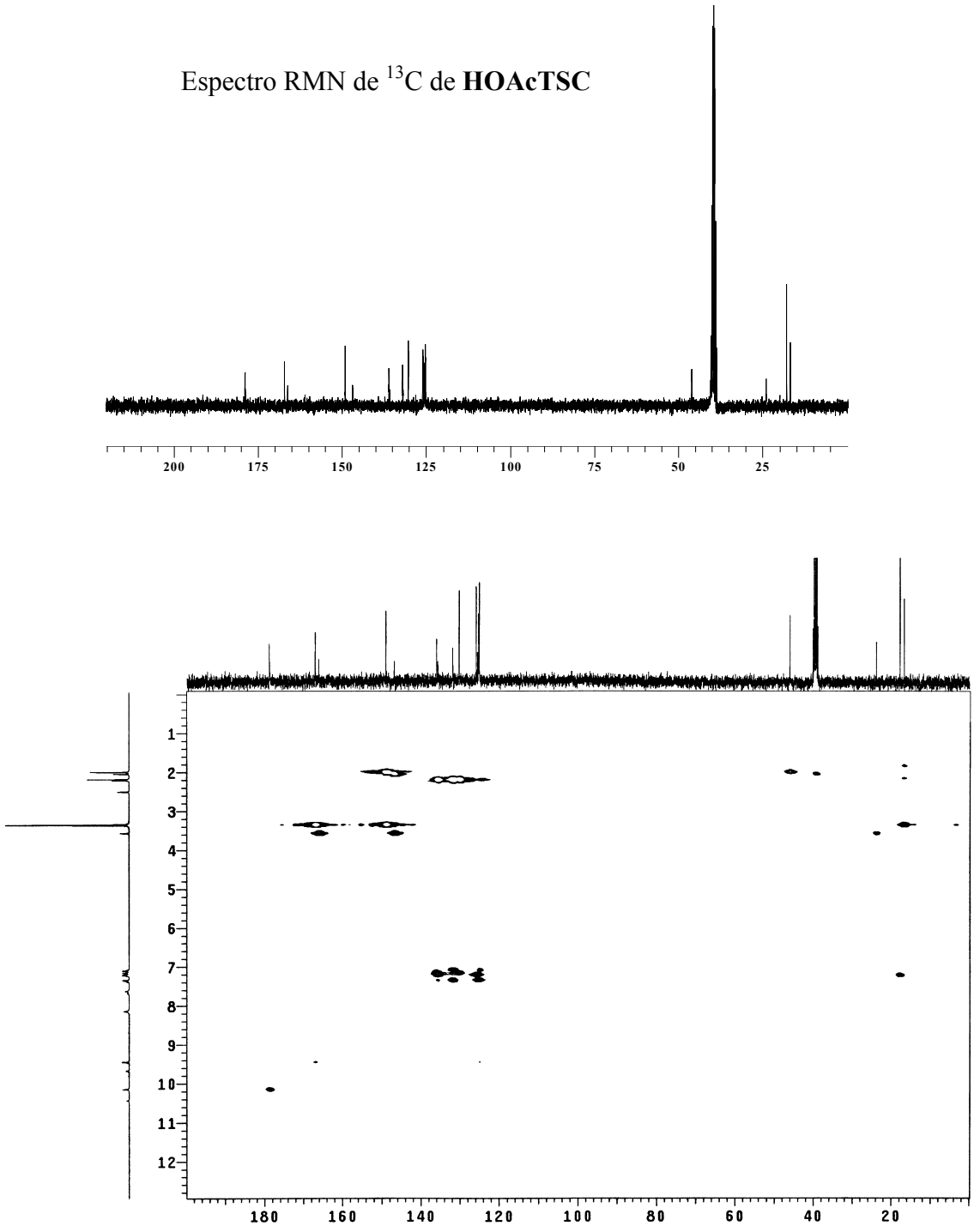


Figura .- Correlación HMBC para **HOAcTSC**

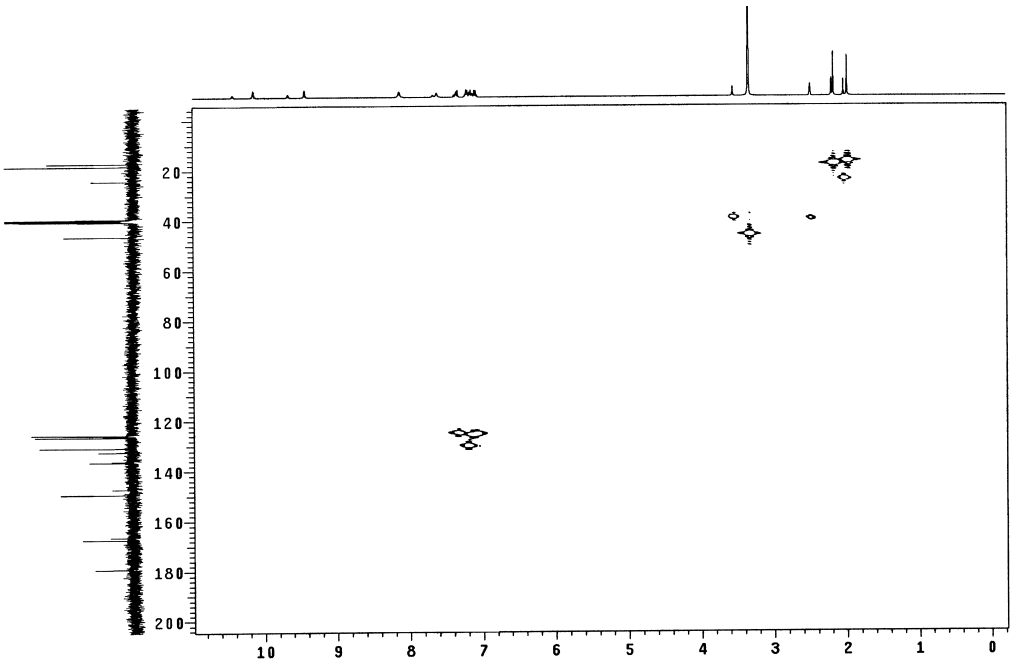
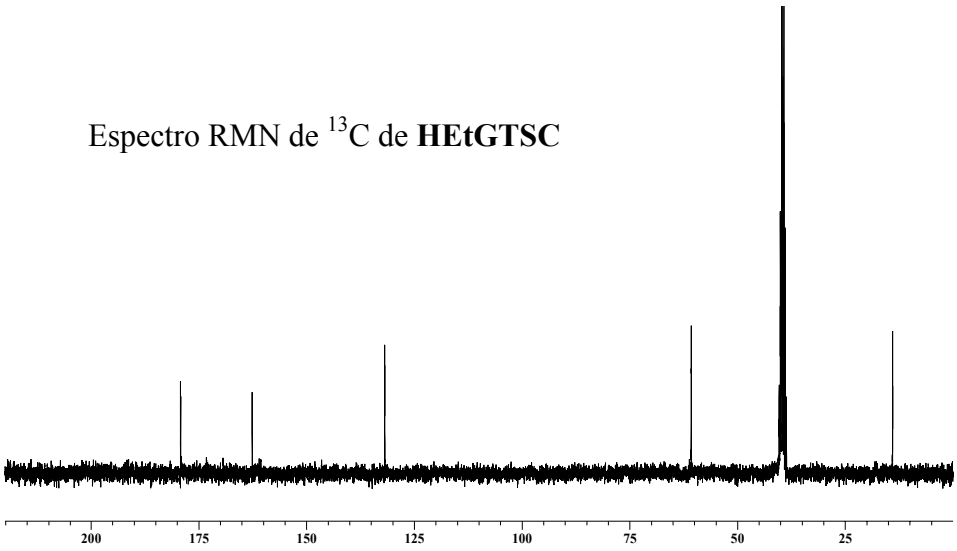
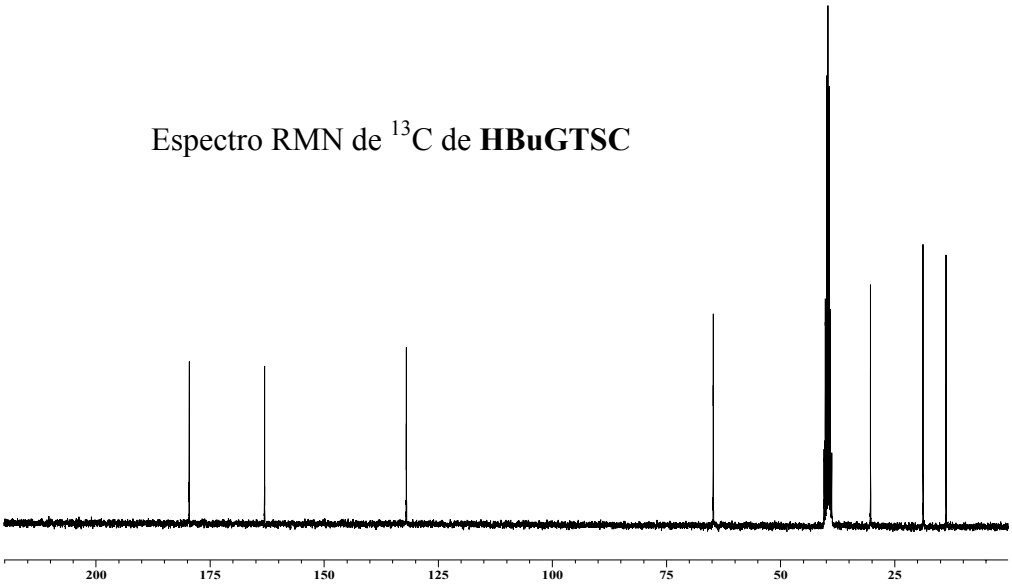


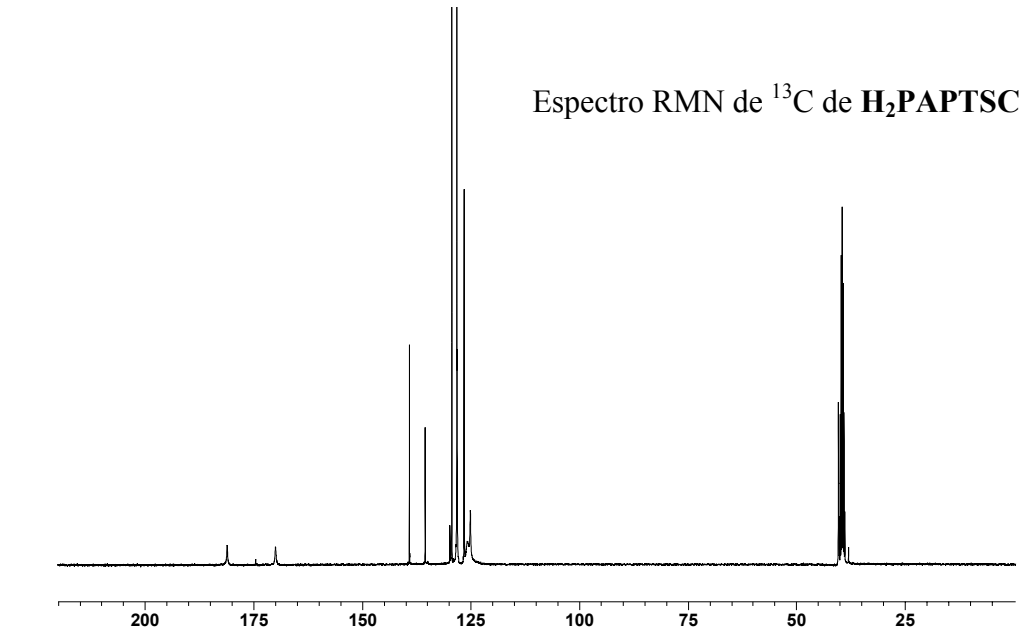
Figura .- CorrelaciónHQSQC para **HOAcTSC**

Espectro RMN de ^{13}C de **HEtGTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HBuGTSC**





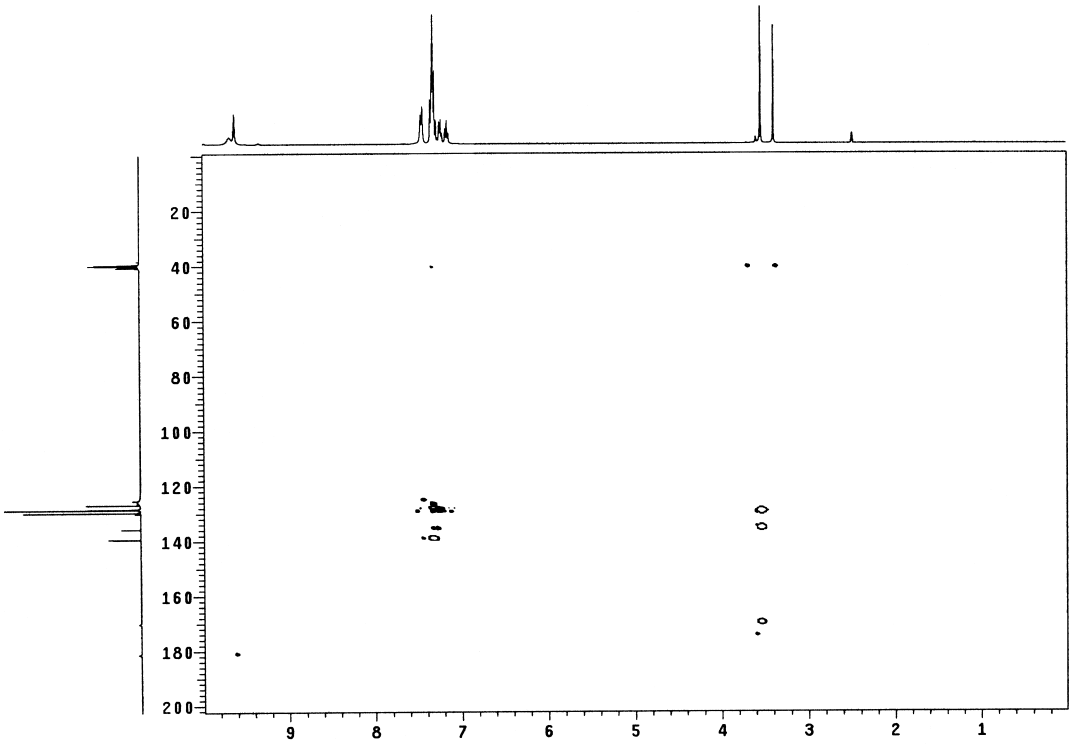


Figura .- Correlación HMBC para **$H_2PAPTSC$**

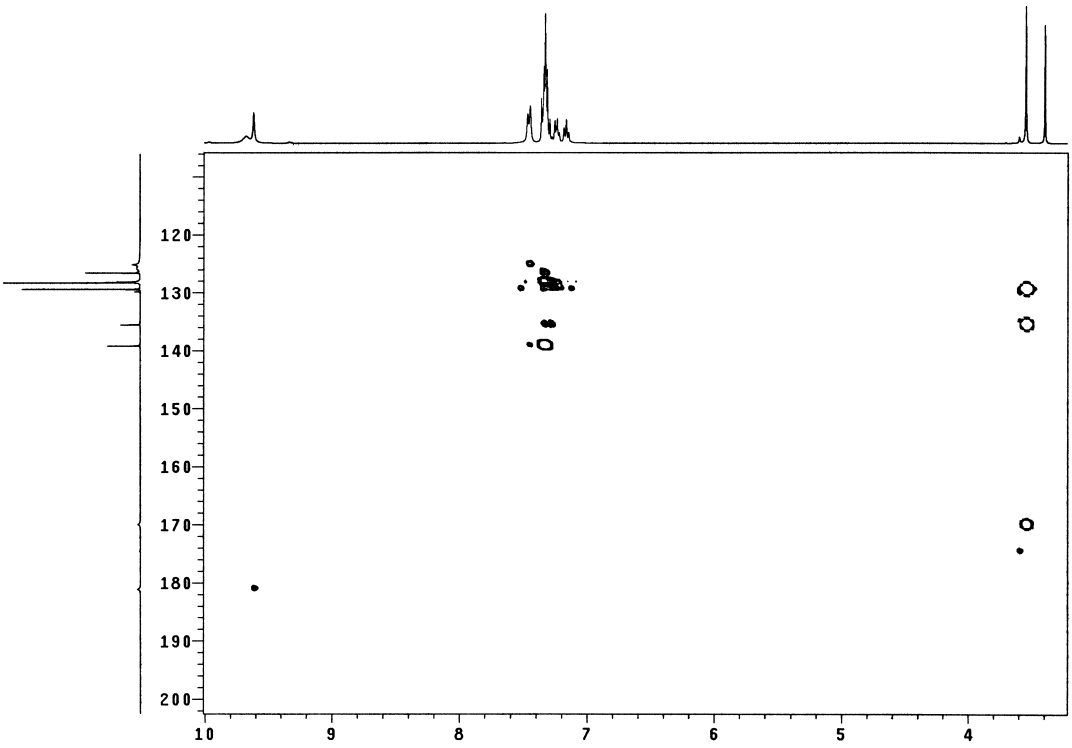


Figura .- Correlación HMBC para **H_2PAPTSC**

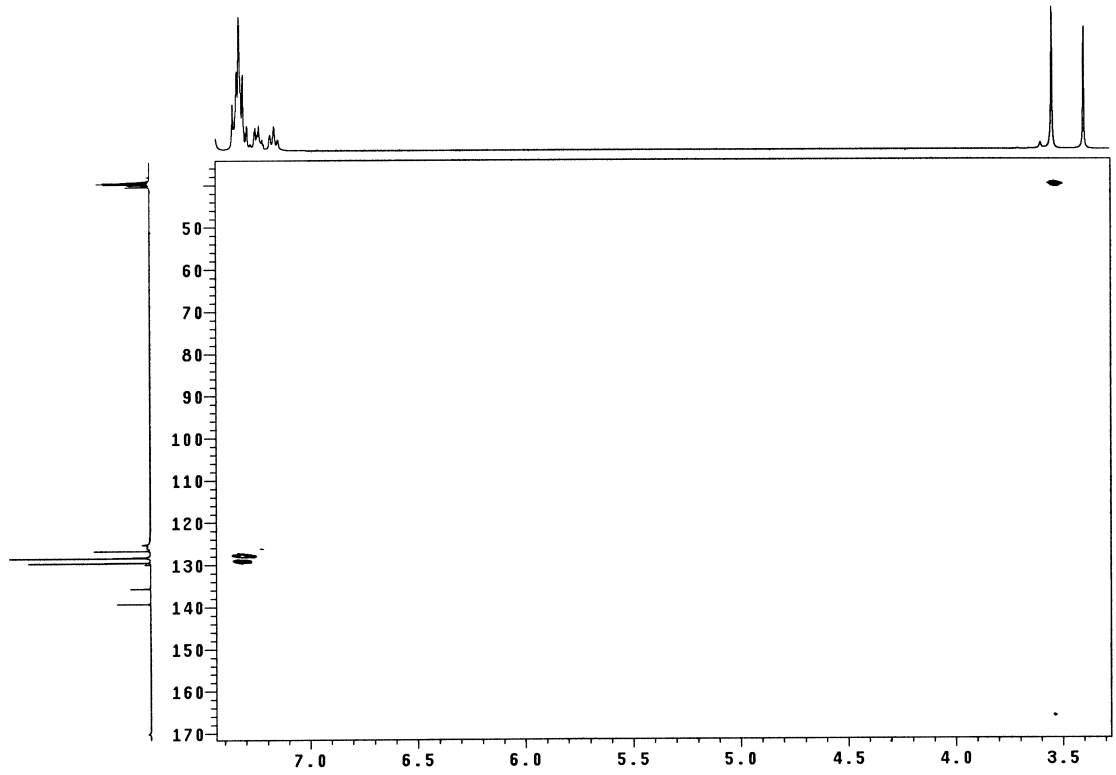
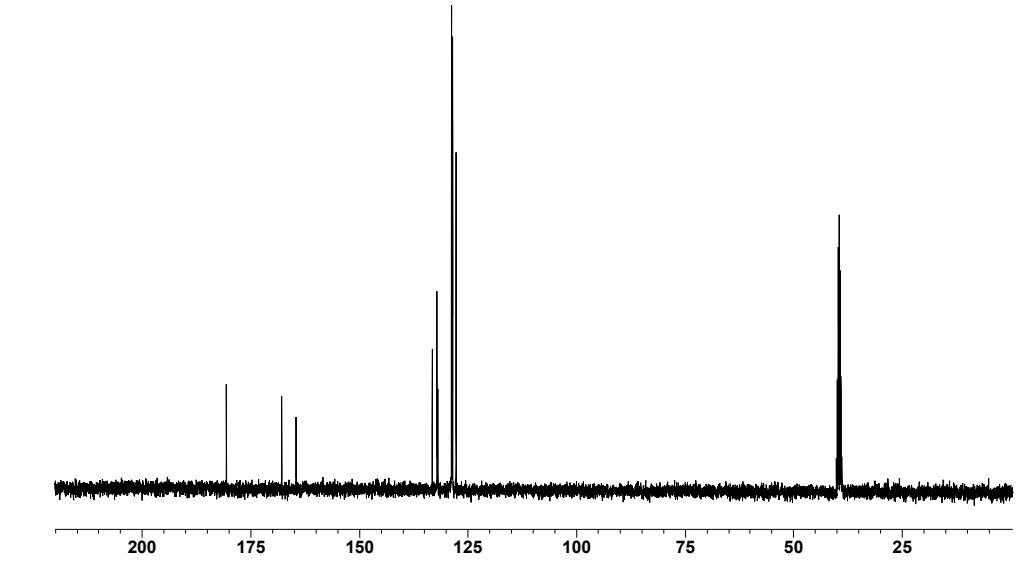


Figura .- Correlación HSQC para **H_2PAPTSC**

Espectro RMN de ^{13}C de **H_2BAPTSC**



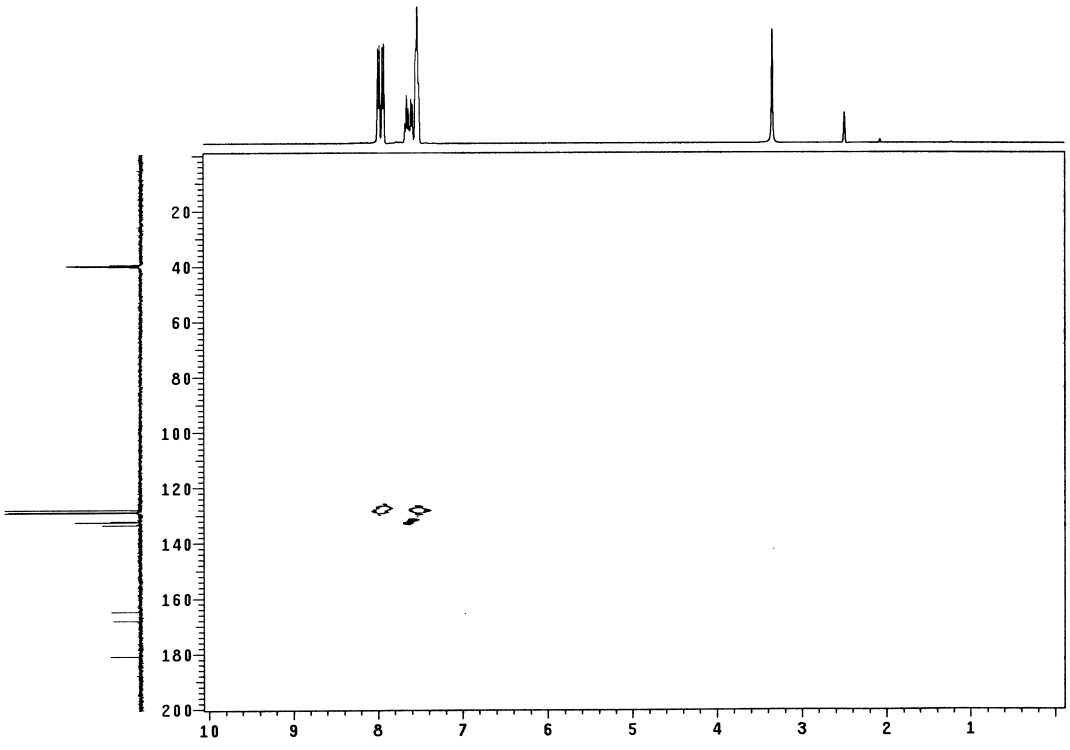


Figura .- Correlación HMBC para **H_2BAPTSC**

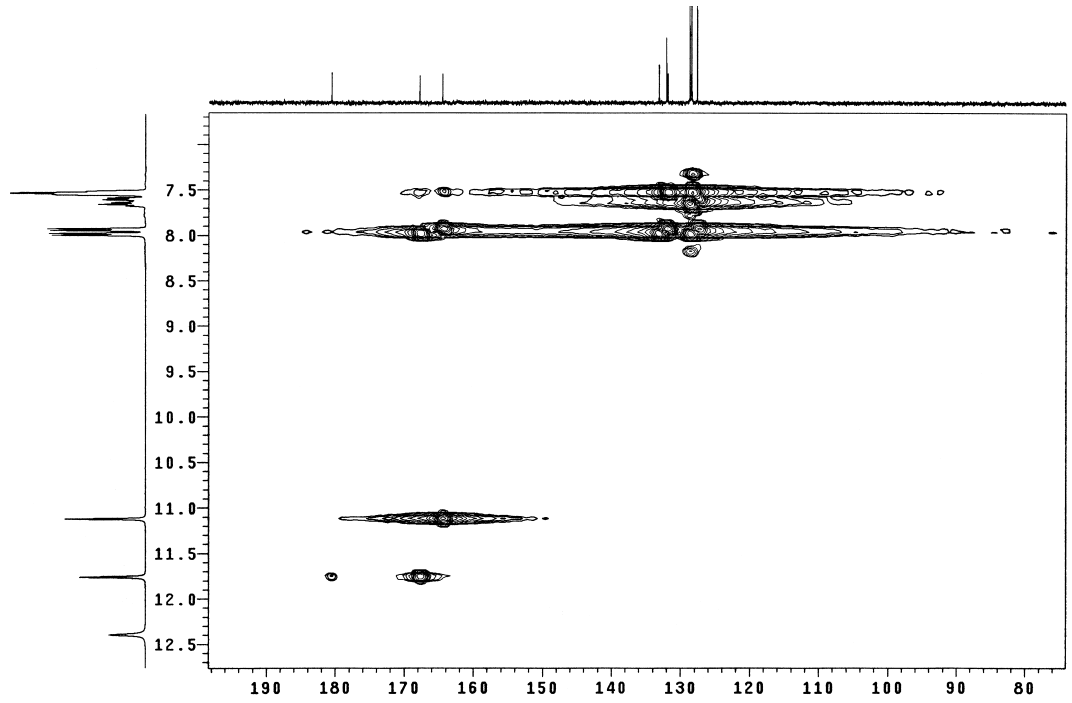


Figura .- Correlación HMBC para **H_2BAPTSC**

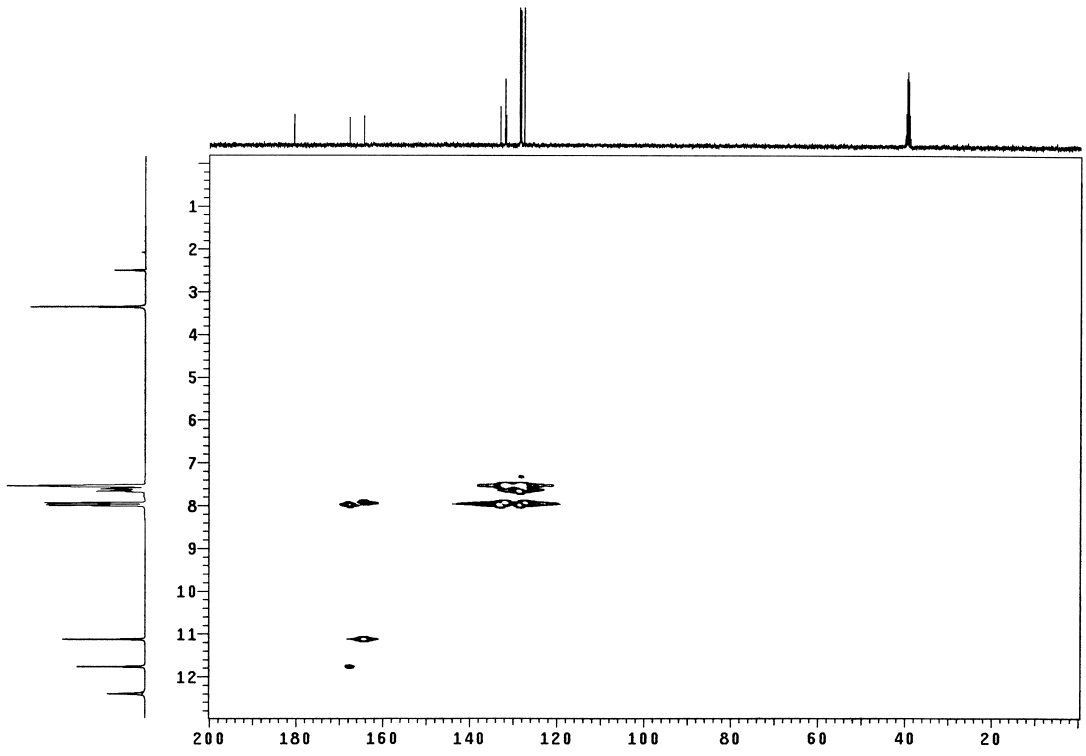


Figura .- Correlación HSQC para **H_2BAPTSC**

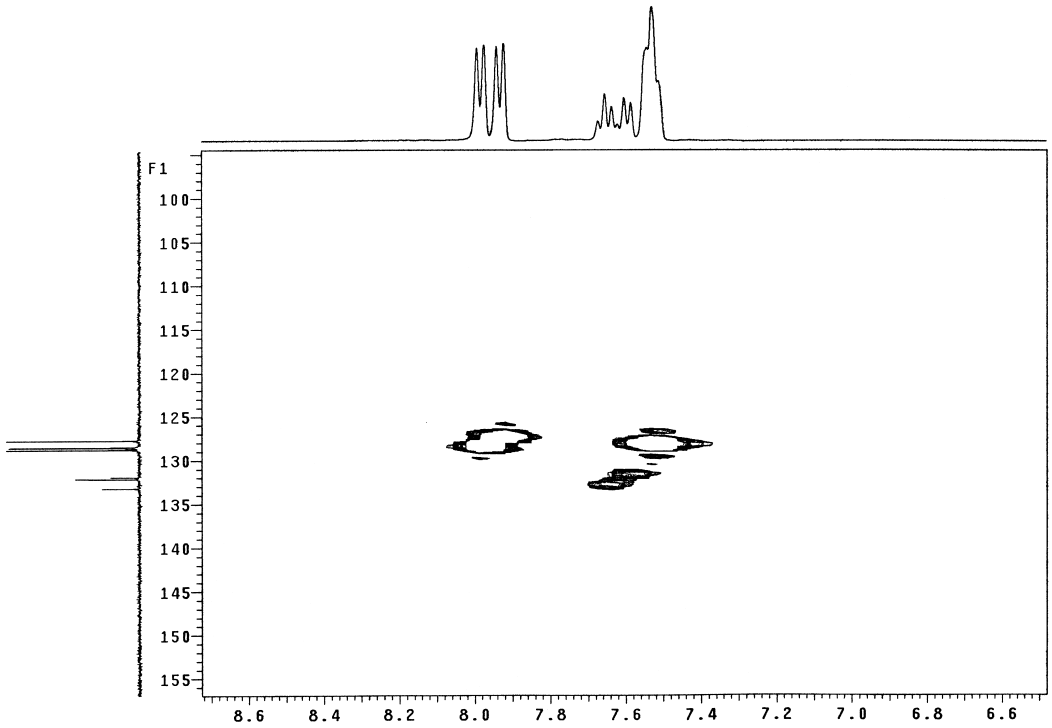
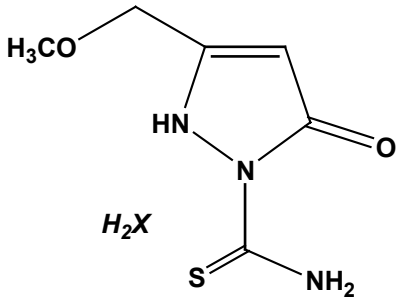


Figura .- Correlación HSQC para **H_2BAPTSC**

III.B.-LIGANDOS SECUNDARIOS

III.B.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

H_2X



Datos cristalográficos de H_2X

Fórmula Empírica	$C_6H_9N_3O_2S$	**Z**	2
Masa Molecular	187,22	**D(cal) Mg/m^3**	1,469
T(K)	293(2) K	**μ (mm^{-1})**	3,139
λ (Å)	1,54180 A	**F(000)**	196
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,36 x 0,28 x 0,12
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	4,40 - 72,95
a (Å)	6,1601(4)	**Intervalo h, k, l**	-7, 7; -8, 8; 0, 13
b (Å)	6,8341(11)	**No. Reflex. medidas**	1790
c (Å)	10,6447(11)	**No. Reflex. únicas**	1696
α (º)	108,636(12)	**$R_{(int)}$**	0,0172
β (º)	94,544(8)	**R**	0,0443
γ (º)	89,993(10)	**R_w**	0,1243
V (Å^3)	423,15(9)	**GOF**	1,095

Distancias interatómicas (Å) de H_2X

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
S-C(1)	1,6659(19)	N(2)-C(1)	1,389(2)
O(1)-C(4)	1,245(2)	N(2)-C(4)	1,409(2)
O(2)-C(5)	1,396(2)	N(3)-C(2)	1,332(2)
O(2)-C(6)	1,425(3)	C(2)-C(3)	1,365(2)
N(1)-C(1)	1,319(2)	C(2)-C(5)	1,492(2)
N(2)-N(3)	1,3767(19)	C(3)-C(4)	1,412(3)

Ángulos de enlace (º) de H_2X

	Ángulo		Ángulo
C(1)-S-N(3)	54,20(7)	N(2)-N(3)-S	63,39(8)
C(4)-O(1)-N(1)	84,70(11)	O(1)^{ii}-N(3)-S	79,44(5)
C(5)-O(2)-C(6)	111,15(19)	N(1)-C(1)-N(2)	113,90(16)
C(1)-N(1)-O(1)	89,43(12)	N(1)-C(1)-S	125,26(15)
C(1)-N(1)-S^{i}	130,39(13)	N(2)-C(1)-S	120,83(13)
O(1)-N(1)-S^{i}	140,18(7)	N(3)-C(2)-C(3)	110,22(16)
N(3)-N(2)-C(1)	121,58(14)	N(3)-C(2)-C(5)	120,87(16)
N(3)-N(2)-C(4)	108,31(14)	C(3)-C(2)-C(5)	128,90(17)
C(1)-N(2)-C(4)	130,11(15)	C(2)-C(3)-C(4)	107,74(16)
C(2)-N(3)-N(2)	108,53(13)	O(1)-C(4)-N(2)	121,86(17)
C(2)-N(3)-O(1)^{ii}	108,64(11)	O(1)-C(4)-C(3)	132,94(17)
N(2)-N(3)-O(1)^{ii}	142,83(11)	N(2)-C(4)-C(3)	105,20(14)
C(2)-N(3)-S	171,91(11)	O(2)-C(5)-C(2)	107,75(15)

^{i}-x+1,-y+1,-z; ^{ii}x-1,y,z

Coordenadas atómicas (Å) y factores isotrópicos de temperatura (Å^2) para H_2X

	x	y	z	U(eq)
S	2304(1)	5745(1)	1491(1)	65(1)
O(1)	8717(2)	7105(3)	4202(2)	60(1)
O(2)	3475(3)	9005(3)	8005(2)	67(1)
N(1)	6628(3)	5890(3)	1780(2)	52(1)
N(2)	4969(2)	6854(2)	3707(1)	39(1)
N(3)	3179(2)	7215(3)	4437(2)	43(1)
C(1)	4755(3)	6162(3)	2325(2)	42(1)
C(2)	3866(3)	7866(3)	5724(2)	40(1)
C(3)	6089(3)	7939(3)	5879(2)	46(1)
C(4)	6857(3)	7301(3)	4598(2)	43(1)
C(5)	2283(3)	8378(3)	6766(2)	46(1)
C(6)	2070(5)	9519(5)	9058(2)	75(1)

Factores anisotrópicos de temperatura (Å^2) para H_2X

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	32(1)	120(1)	32(1)	10(1)	0(1)	1(1)
O(1)	25(1)	106(1)	41(1)	13(1)	6(1)	2(1)
O(2)	46(1)	115(1)	31(1)	10(1)	9(1)	3(1)
N(1)	34(1)	86(1)	31(1)	11(1)	6(1)	3(1)
N(2)	24(1)	62(1)	28(1)	9(1)	5(1)	2(1)
N(3)	23(1)	70(1)	33(1)	11(1)	6(1)	2(1)
C(1)	33(1)	60(1)	31(1)	9(1)	5(1)	1(1)
C(2)	33(1)	53(1)	32(1)	10(1)	5(1)	2(1)
C(3)	31(1)	72(1)	31(1)	10(1)	1(1)	0(1)
C(4)	26(1)	65(1)	36(1)	12(1)	1(1)	0(1)
C(5)	37(1)	66(1)	33(1)	11(1)	7(1)	3(1)

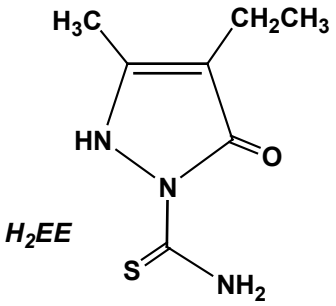
C(6)	69(2)	115(2)	37(1)	13(1)	22(1)	9(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de H_2X

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	1,97	2,664(2)	136,6
N(1)-H(1B)···S^{i}	0,86	2,58	3,4172(17)	166,2
N(3)-H(3)···S	0,86	2,69	2,9754(16)	101,2
N(3)-H(3)···O(1)^{ii}	0,86	1,93	2,7390(19)	155,4

^{i}-x+1,-y+1,-z; ^{ii}x-1,y,z

H_2EE



Datos cristalográficos de H_2EE

Fórmula Empírica	$C_7H_{11}N_3O$	**Z**	4
Masa Molecular	185,25	**D(cal) Mg/m^3**	1,351
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	2,824
λ (Å)	1,54184	**F(000)**	392
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,43 x 0,40 x 0,16
Grupo Espacial	$P2_1/a$	**Intervalo de θ (º)**	3,97 - 72,97
a (Å)	12,0336(8)	**Intervalo h, k, l**	-13, 14; -8, 8; -14, 0
b (Å)	6,7921(3)	**No. Reflex. medidas**	3655
c (Å)	11,9461(10)	**No, Reflex. únicas**	1822
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0262
β (º)	111,140(5)	**R**	0,0318
γ (º)	90	**R_w**	0,0881
V (Å^3)	910,69(11)	**GOF**	1,074

Distancias interatómicas (Å) de H_2EE

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S-C(1)	1,6703(15)	N(3)-C(2)	1,342(2)
O-C(4)	1,2493(18)	C(2)-C(3)	1,375(2)
N(1)-C(1)	1,317(2)	C(2)-C(5)	1,485(2)
N(2)-N(3)	1,3727(17)	C(3)-C(4)	1,411(2)
N(2)-C(1)	1,389(2)	C(3)-C(6)	1,497(2)
N(2)-C(4)	1,4152(18)	C(6)-C(7)	1,508(3)

Ángulos de enlace (º) de H_2EE

	Ángulo		Ángulo
C(1)-S-N(3)	53,88(6)	N(1)-C(1)-N(2)	113,95(13)
C(4)-O-N(1)	84,55(9)	N(1)-C(1)-S	124,92(13)
C(1)-N(1)-O	89,35(11)	N(2)-C(1)-S	121,12(11)
C(1)-N(1)-S^{i}	118,33(11)	N(3)-C(2)-C(3)	110,21(14)
O-N(1)-S^{i}	152,12(6)	N(3)-C(2)-C(5)	120,21(14)
N(3)-N(2)-C(1)	121,52(12)	C(3)-C(2)-C(5)	129,58(15)
N(3)-N(2)-C(4)	108,07(12)	C(2)-C(3)-C(4)	107,18(13)
C(1)-N(2)-C(4)	129,64(12)	C(2)-C(3)-C(6)	128,18(15)
C(2)-N(3)-N(2)	108,63(11)	C(4)-C(3)-C(6)	124,64(14)
C(2)-N(3)-O^{ii}	107,64(10)	O-C(4)-C(3)	132,39(14)
N(2)-N(3)-O^{ii}	143,33(10)	O-C(4)-N(2)	121,70(14)
C(2)-N(3)-S	168,75(10)	C(3)-C(4)-N(2)	105,91(12)
N(2)-N(3)-S	63,48(7)	C(3)-C(6)-C(7)	113,89(15)
O^{ii}-N(3)-S	79,86(4)		

[i]-x+1/2,y+1/2,-z+1; [ii]x-1/2,-y-1/2,z

Coordenadas atómicas (Å) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2$) para H_2EE

	x	y	z	U(eq)
S	1370(1)	533(1)	4376(1)	44(1)
O	4283(1)	-1518(2)	2967(1)	50(1)
N(1)	3452(1)	1110(2)	4132(1)	51(1)
N(2)	2410(1)	-1529(2)	3123(1)	35(1)
N(3)	1446(1)	-2774(2)	2765(1)	40(1)
C(1)	2474(1)	56(2)	3879(1)	37(1)
C(2)	1698(1)	-4316(2)	2194(1)	36(1)
C(3)	2822(1)	-4122(2)	2159(1)	35(1)
C(4)	3303(1)	-2352(2)	2754(1)	36(1)
C(5)	810(2)	-5913(3)	1714(2)	50(1)
C(6)	3461(2)	-5497(3)	1617(2)	43(1)
C(7)	3394(2)	-4906(4)	377(2)	73(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para H_2EE

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	41(1)	47(1)	51(1)	-6(1)	25(1)	4(1)
O	32(1)	51(1)	75(1)	-9(1)	31(1)	-7(1)
N(1)	46(1)	48(1)	68(1)	-18(1)	31(1)	-12(1)
N(2)	27(1)	39(1)	44(1)	-4(1)	18(1)	-1(1)
N(3)	27(1)	47(1)	53(1)	-11(1)	22(1)	-6(1)
C(1)	35(1)	37(1)	39(1)	1(1)	16(1)	2(1)
C(2)	33(1)	40(1)	38(1)	0(1)	16(1)	-1(1)
C(3)	32(1)	39(1)	38(1)	1(1)	17(1)	2(1)
C(4)	28(1)	41(1)	43(1)	3(1)	20(1)	3(1)

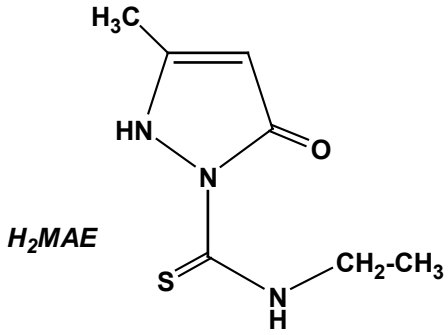
C(5)	43(1)	50(1)	61(1)	-11(1)	23(1)	-11(1)
C(6)	37(1)	47(1)	49(1)	-5(1)	20(1)	6(1)
C(7)	100(2)	74(2)	70(1)	3(1)	60(1)	16(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de H_2EE

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O	0,86	1,98	2,6701(19)	135,9
N(3)-H(3)···S	0,86	2,70	2,9813(14)	100,8
N(1)-H(1B)···S^{i}	0,86	2,61	3,4600(16)	168,9
N(3)-H(3)···O^{ii}	0,86	1,95	2,7421(16)	153,2

^{i}-x+1/2,y+1/2,-z+1; ^{ii}x-1/2,-y-1/2,z

H_2MAE



Datos cristalográficos de H_2MAE

Fórmula Empírica	$C_7H_{11}N_3OS$	**Z**	4
Masa Molecular	185,25	**D(cal) Mg/m^3**	1,394
T(K)	140(2)	**μ (mm^{-1})**	0,322
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	392
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,31 x 0,10 x 0,04
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	3,00 - 24,99
a (Å)	6,7805(2)	**Intervalo h, k, l**	-8, 8; -7, 7; -23, 25
b (Å)	6,1803(2)	**No. Reflex. medidas**	5239
c (Å)	21,0593(8)	**No. Reflex. únicas**	1545
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0436
β (º)	90,3242(13)	**R**	0,0364
γ (º)	90	**R_w**	0,0882
V (Å^3)	882,49(5)	**GOF**	1,069

Distancias interatómicas (Å) de H_2MAE

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
S-C(1)	1,673(2)	N(2)-C(4)	1,414(2)
O-C(4)	1,251(2)	N(3)-C(2)	1,338(3)
N(1)-C(1)	1,323(3)	C(2)-C(3)	1,375(3)

N(1)-C(5)	1,463(3)	C(2)-C(7)	1,489(3)
N(2)-N(3)	1,379(2)	C(3)-C(4)	1,412(3)
N(2)-C(1)	1,398(3)	C(5)-C(6)	1,514(3)

Ángulos de enlace (º) de H_2MAE

	Ángulo		Ángulo
C(1)-S-N(3)	54,24(8)	O^{I}-N(3)-S	76,15(5)
C(4)-O-N(1)	84,89(12)	N(1)-C(1)-N(2)	113,31(16)
C(1)-N(1)-C(5)	123,43(17)	N(1)-C(1)-S	126,02(15)
C(1)-N(1)-O	90,17(12)	N(2)-C(1)-S	120,67(14)
C(5)-N(1)-O	146,39(13)	N(3)-C(2)-C(3)	109,61(17)
N(3)-N(2)-C(1)	121,61(15)	N(3)-C(2)-C(7)	120,37(17)
N(3)-N(2)-C(4)	108,44(15)	C(3)-C(2)-C(7)	130,01(19)
C(1)-N(2)-C(4)	129,79(16)	C(2)-C(3)-C(4)	108,15(18)
C(2)-N(3)-N(2)	108,69(16)	O-C(4)-C(3)	133,23(18)
C(2)-N(3)-O^{i}	111,69(12)	O-C(4)-N(2)	121,74(18)
N(2)-N(3)-O^{i}	138,27(12)	C(3)-C(4)-N(2)	105,03(16)
C(2)-N(3)-S	172,13(13)	N(1)-C(5)-C(6)	112,68(17)
N(2)-N(3)-S	63,47(9)		

[I]x,y+1,z

Coordenadas atómicas (Å) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2$) para H_2MAE

	x	y	z	U(eq)
S	1849(1)	3018(1)	6455(1)	30(1)
O	2186(2)	-3124(2)	5205(1)	28(1)
N(1)	1572(2)	-1275(3)	6323(1)	23(1)
N(2)	2232(2)	576(2)	5416(1)	20(1)
N(3)	2611(2)	2423(3)	5071(1)	22(1)
C(1)	1878(3)	652(3)	6069(1)	22(1)
C(2)	2941(3)	1865(3)	4467(1)	21(1)
C(3)	2881(3)	-350(3)	4409(1)	23(1)
C(4)	2420(3)	-1231(3)	5009(1)	21(1)
C(5)	1071(3)	-1601(3)	6991(1)	25(1)
C(6)	2874(4)	-1869(4)	7411(1)	37(1)
C(7)	3273(3)	3558(3)	3976(1)	27(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para H_2MAE

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S	48(1)	17(1)	26(1)	-3(1)	8(1)	-1(1)
O	41(1)	15(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	30(1)	17(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
N(2)	23(1)	14(1)	21(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
N(3)	30(1)	13(1)	24(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	20(1)	21(1)	24(1)	0(1)	2(1)	1(1)

C(2)	18(1)	21(1)	23(1)	2(1)	0(1)	2(1)
C(3)	26(1)	20(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
C(4)	21(1)	18(1)	25(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(5)	32(1)	20(1)	23(1)	3(1)	5(1)	-1(1)
C(6)	42(1)	44(2)	26(1)	3(1)	-4(1)	-6(1)
C(7)	33(1)	23(1)	24(1)	3(1)	3(1)	0(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de H_2MAE

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1)···O	0,88	1,92	2,653(2)	139,4
N(3)-H(3)···S	0,88	2,69	2,9856(17)	101,0
N(3)-H(3)···O^{i}	0,88	1,96	2,781(2)	155,7

[i]x,y+1,z

III.B.2.3.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS. ELECTROSPRAY (ESI)

Tabla III-33.- Espectros de masas ESI de ligandos pirazolona

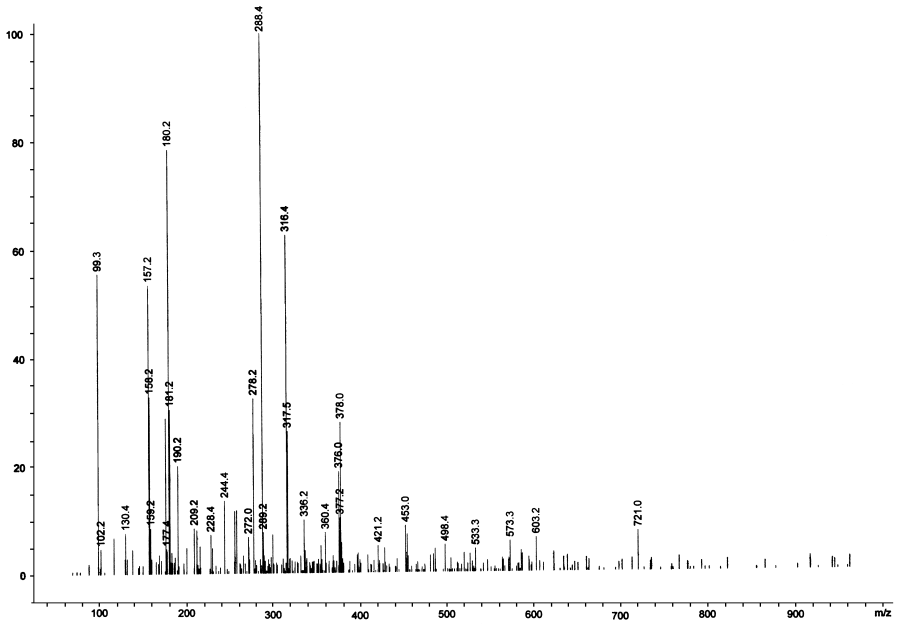
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
H_2A	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	180	80
	[M]	157	55
	[M+H-(C(S)NH_2)]	99	58
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	180	38
	[M+H]	158	25
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	180	13
	[M+H-(C(S)NH_2)]	99	80
	Fragmentador de 100V		
	[M-(C(S)NH_2)]	99	62
H_2B	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	242	48
	[M+H]	220	25
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	242	35
	[M+H]	220	20
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	242	25
	[M+H]	220	5
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	242	15
	[M+H-(C(S)NH_2)]	161	100
	[PhCNHN]	118	25
H_2X	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	210	90
	[M+H]	188	35
	[M-(C(S)NH_2)]	129	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	210	90
	[M+H]	188	35
	[M-(C(S)NH_2)]	129	100
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OCH_3)}]	97	65
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	210	20
	[M+H]	188	10
	[M-(C(S)NH_2)]	129	18
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OCH_3)}]	97	100
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	210	5
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(OCH_3)}]	97	100
	[CHNHNCCH]	67	35

H_2P	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	194	65
	[M+H]	172	54
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	194	50
	[M+H]	172	35
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	194	10
	[M+H]	172	15
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 100V		
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	[M-{(C(S)NH_2)+(CH_2CH_3)}]	85	40
H_2E	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	194	45
	[M+H]	172	100
	[M-(C(S)NH_2)]	113	60
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	194	25
	[M+H]	172	30
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	194	5
	[M+H]	172	4
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
	Fragmentador de 100V		
	[M-(C(S)NH_2)]	113	100
H_2EE	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	208	45
	[M+H]	186	95
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	208	20
	[M+H]	186	20
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	208	5
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	Fragmentador de 100V		
	[M+H-(C(S)NH_2)]	127	100
	[M+H-{(C(S)NH_2)+(CH_3CH_2)}]	99	42
H_2MAE	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	208	40
	[M+H-(C(S)$NHCH_2CH_3$)]	99	30
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	208	65
	[M+H-(C(S)$NHCH_2CH_3$)]	99	50

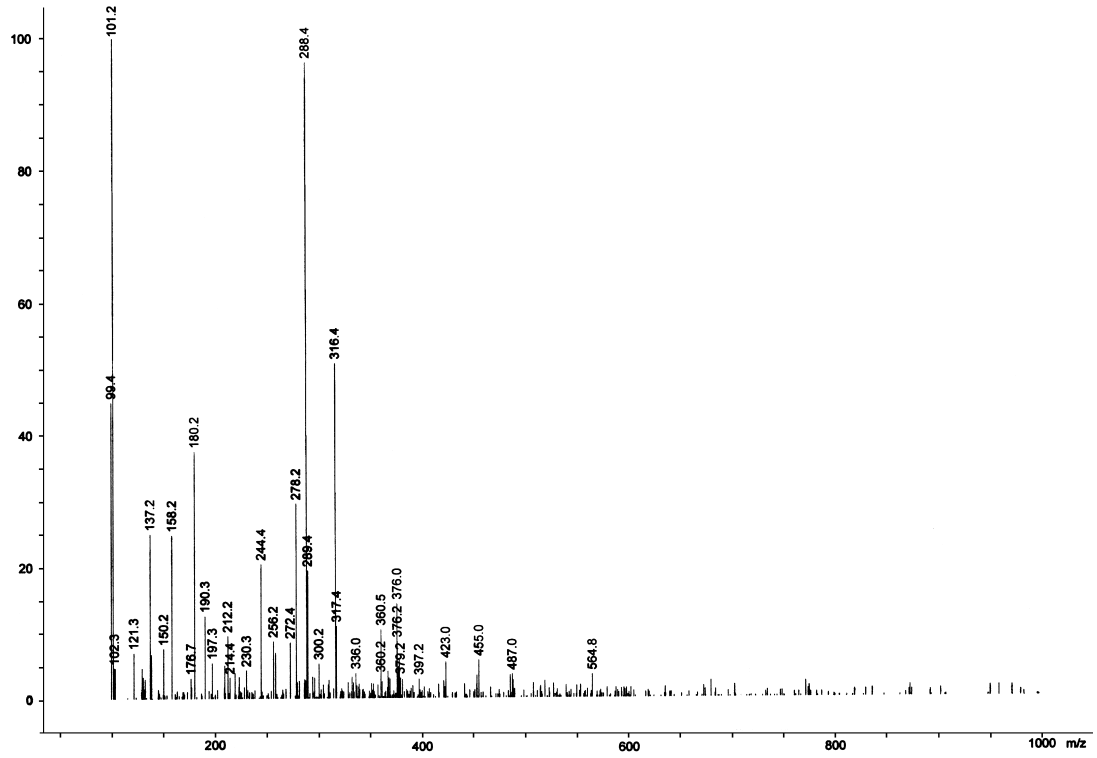
	Fragmentador de 60V		
	[M+Na]	208	25
	[M+H-(C(S)NHCH$_2$CH$_3$)]	99	50
	Fragmentador de 100V		
	[M+Na]	208	5
	[M+H-(C(S)NHCH$_2$CH$_3$)]	99	65
HMeGTSC	*Fragmentador de 20V*		
	[M+Na]	184	21
	[M+H]	162	26
	Fragmentador de 40V		
	[M+Na]	184	47
	[M-NH$_2$]	144	31
	[M-OCH$_3$]	130	12
	[M+H-C(S)NH$_2$]	102	30
	Fragmentador de 60V		
	[M+H]	162	35
	[M-NH$_2$]	144	31
	[M-OCH$_3$]	130	18
	[M+H-C(S)NH$_2$]	102	28
	Fragmentador de 100V		
	[M]	161	18
	[M+H-C(S)NH$_2$]	102	80

H_2A

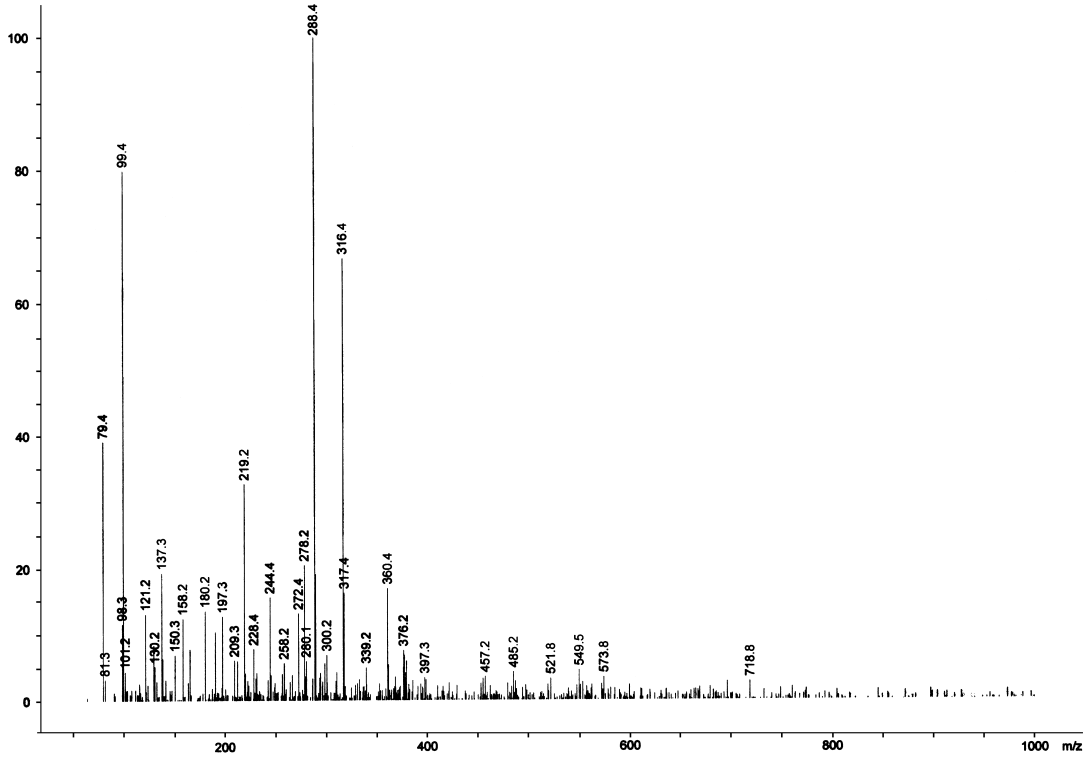
a) Fragmentador de 20V



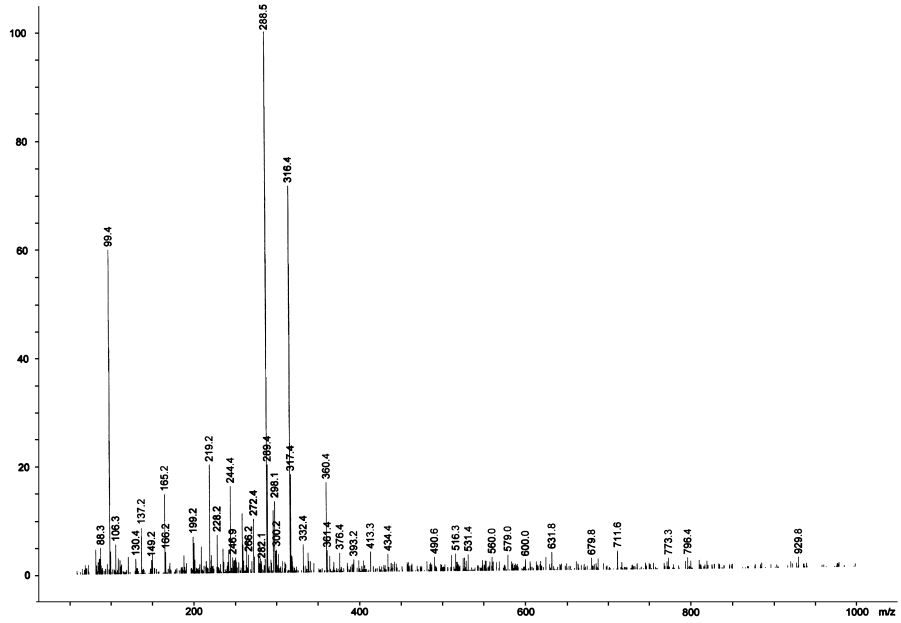
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

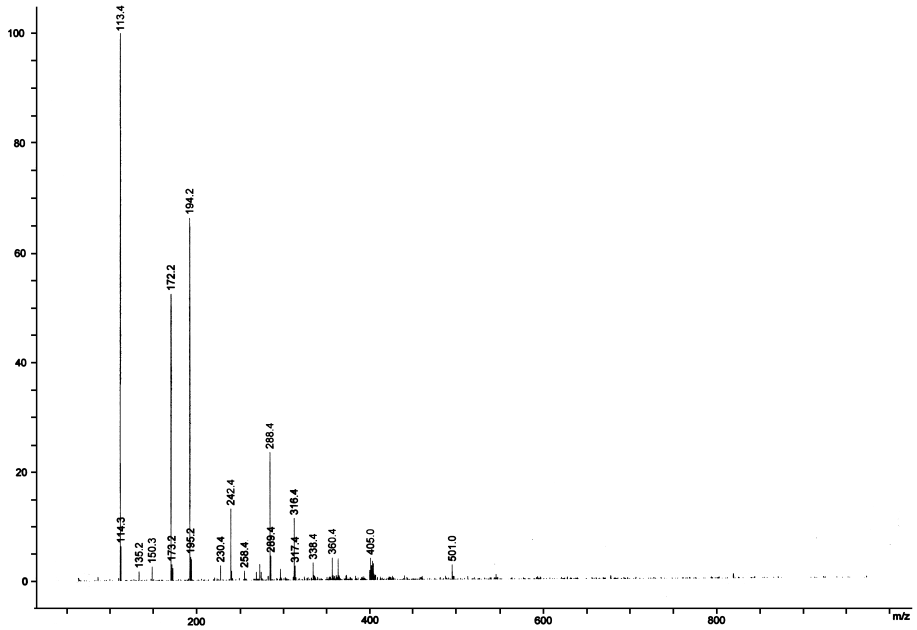


d) Fragmentador de 100V

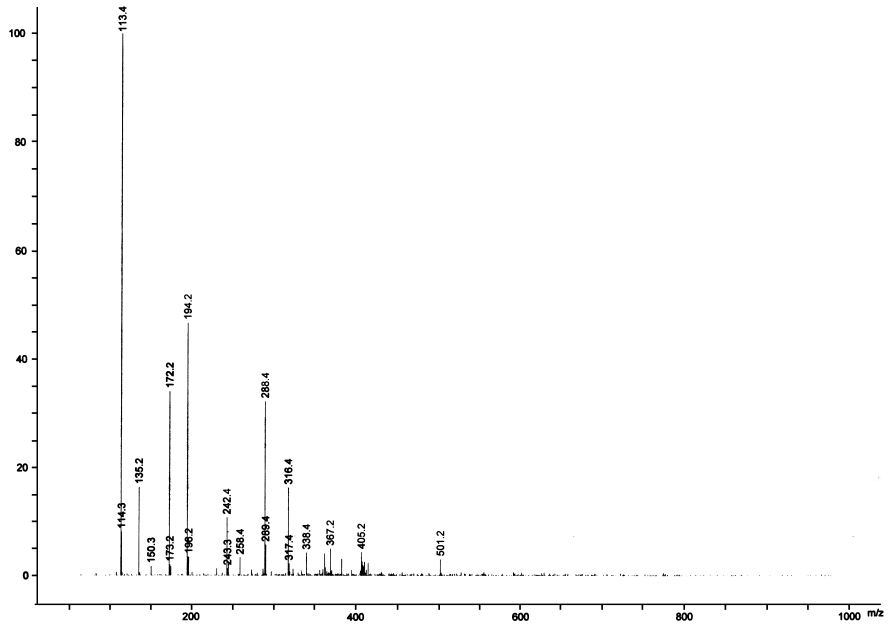


H_2P

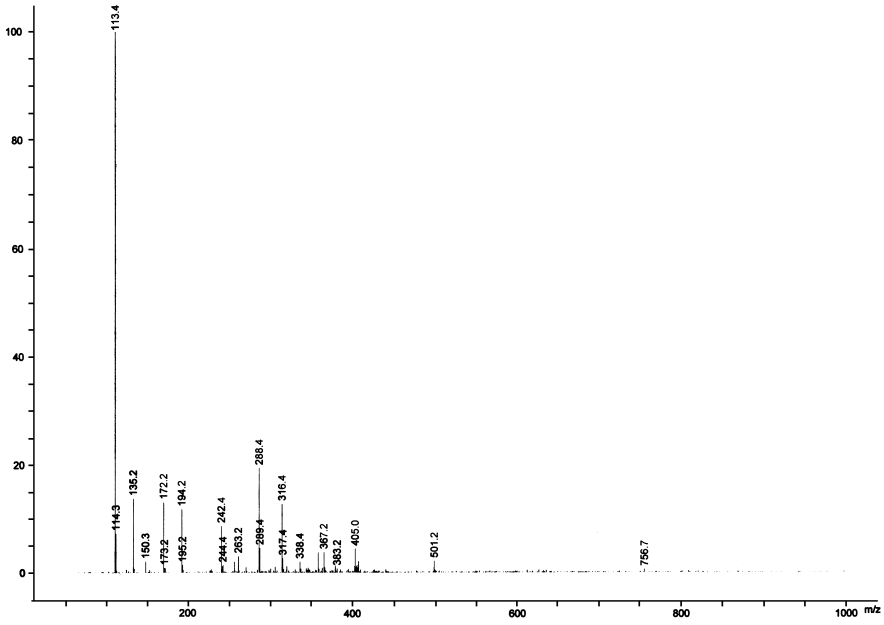
a) Fragmentador de 20V



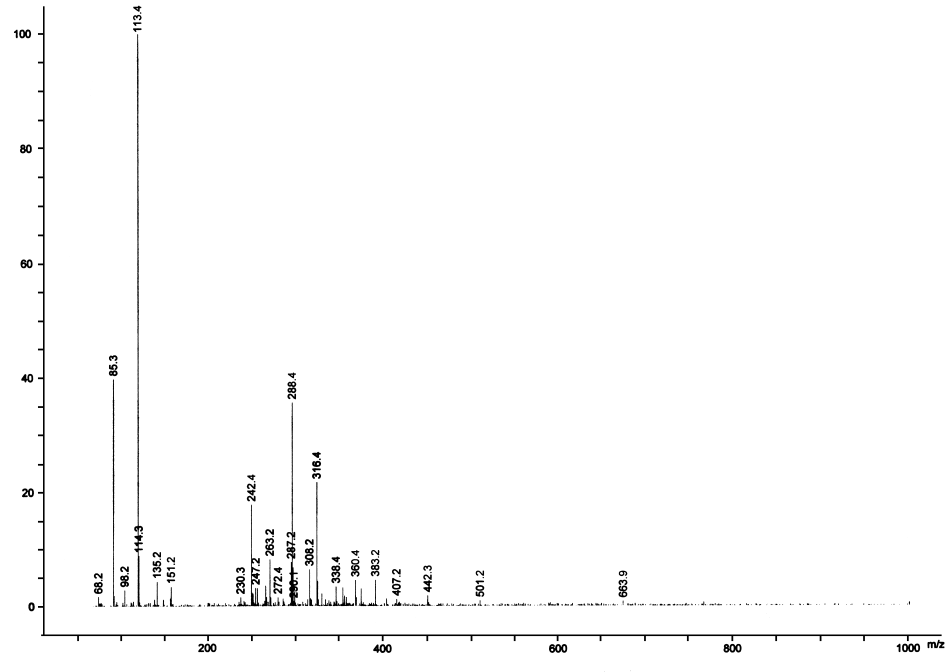
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

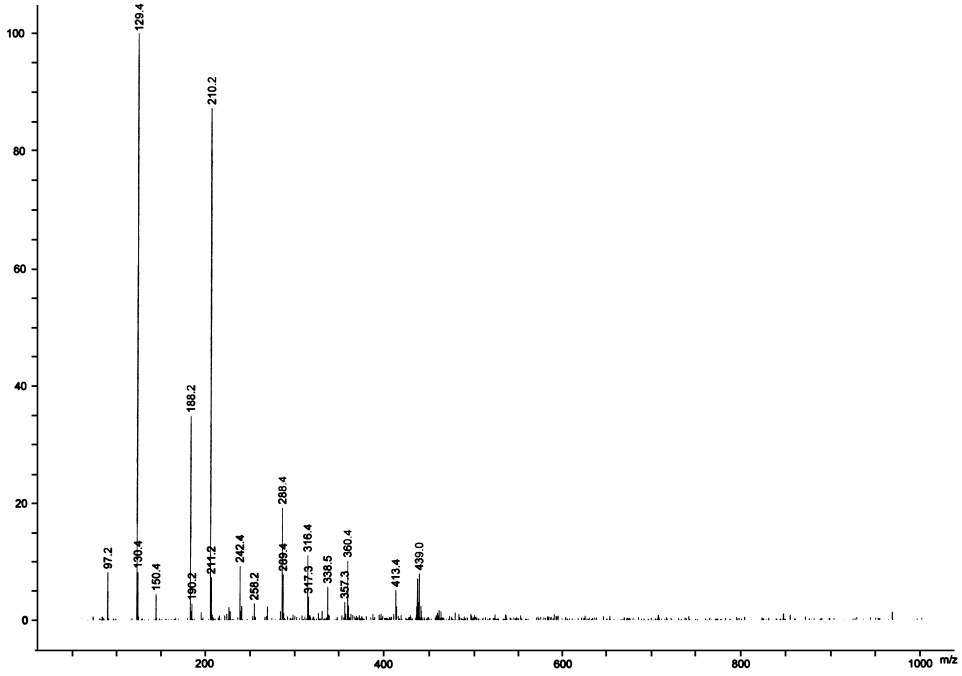


d) Fragmentador de 100V

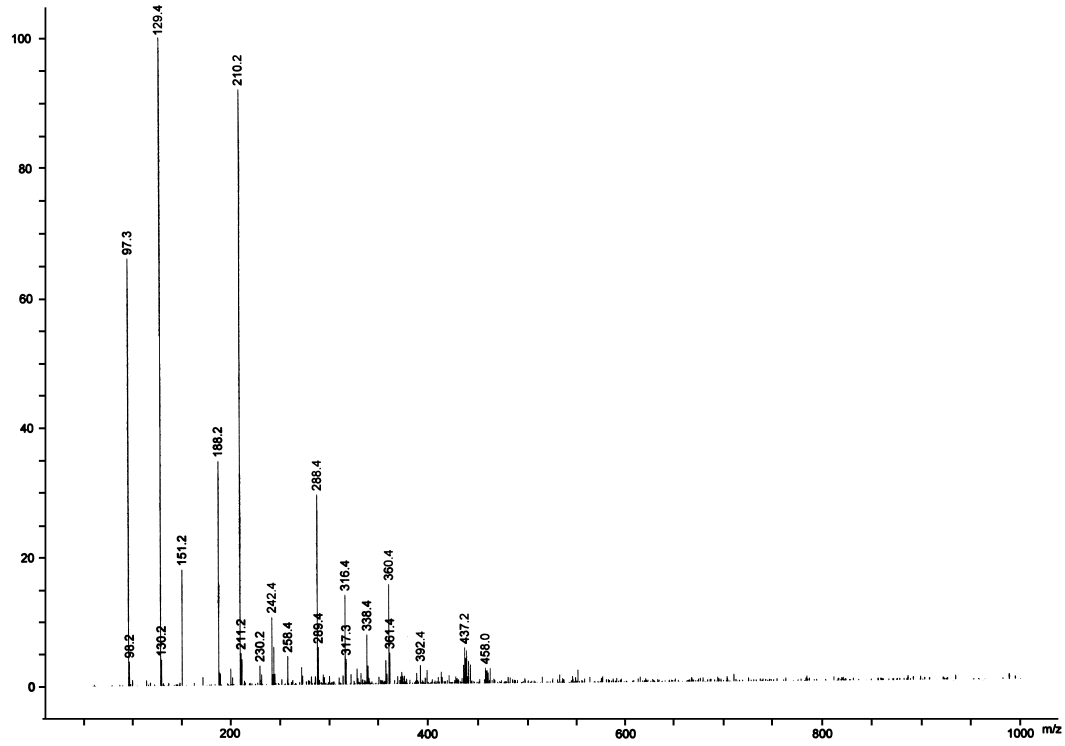


H_2X

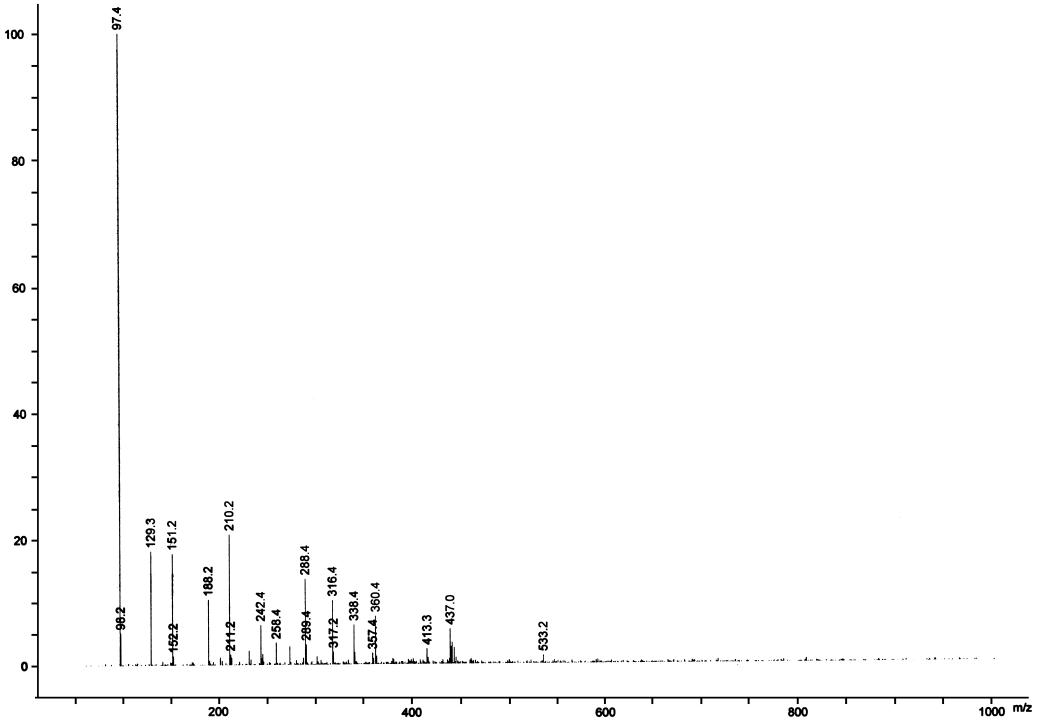
a) Fragmentador de 20V



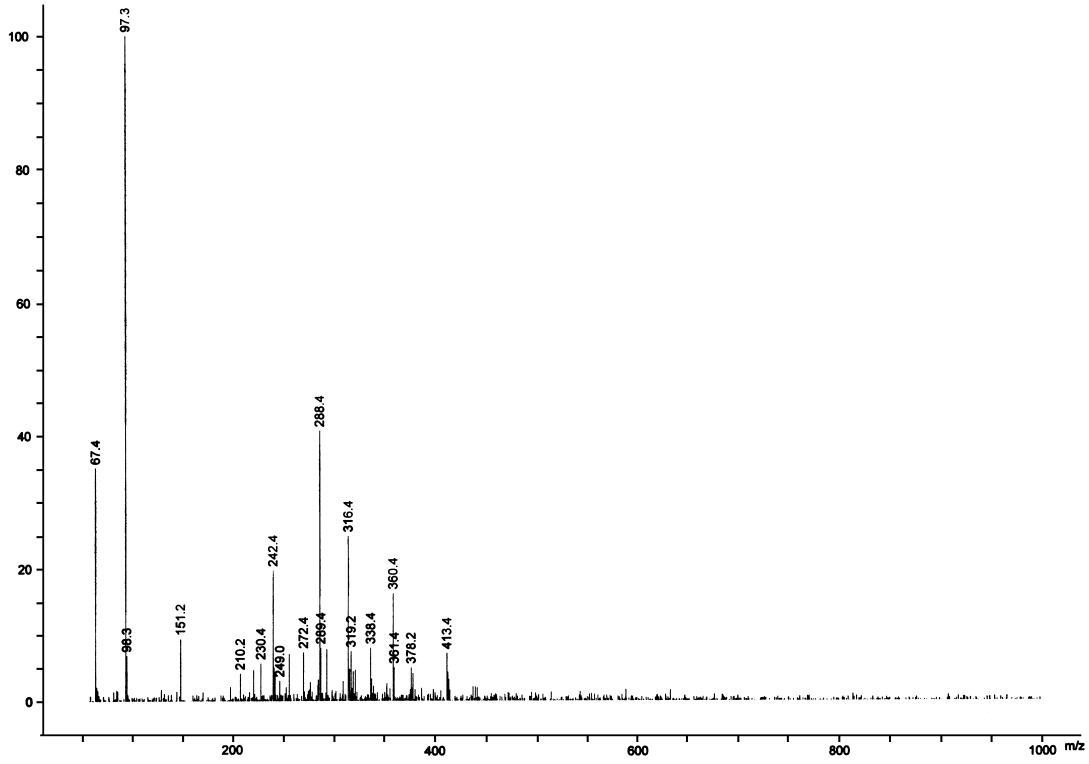
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

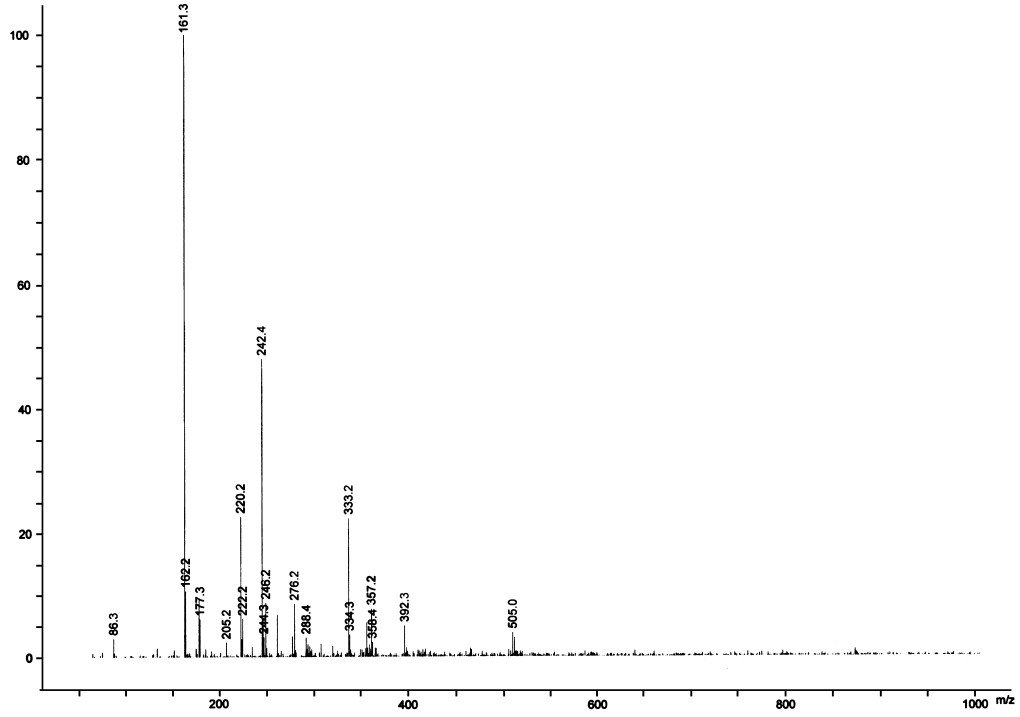


d) Fragmentador de 100V

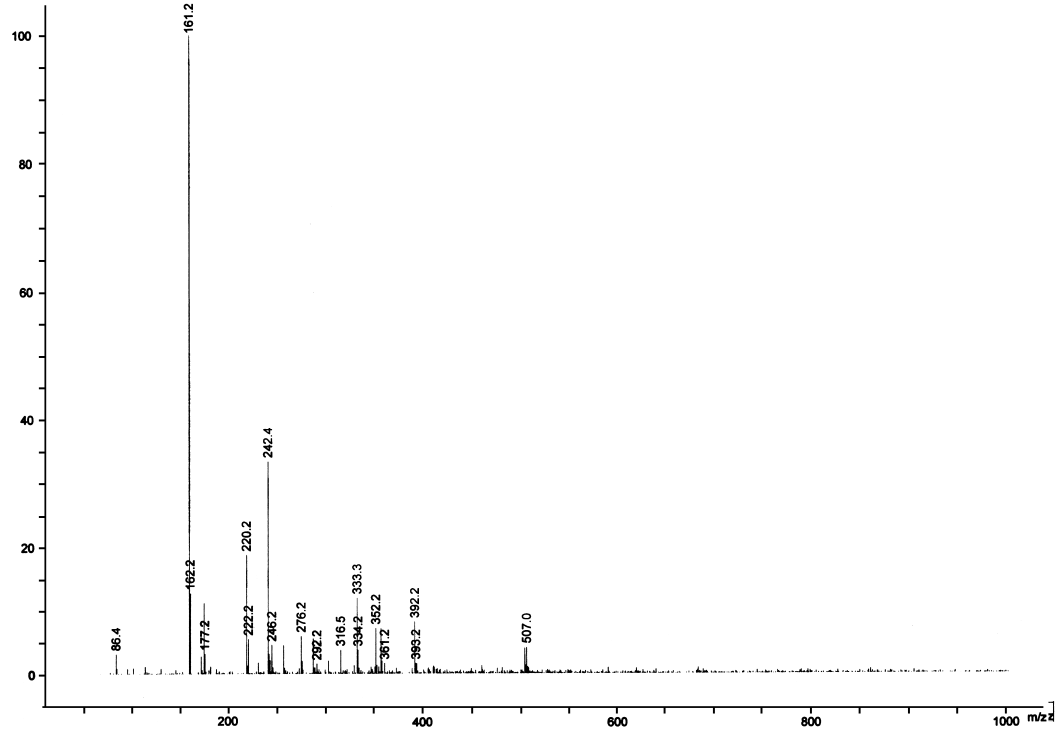


H_2B

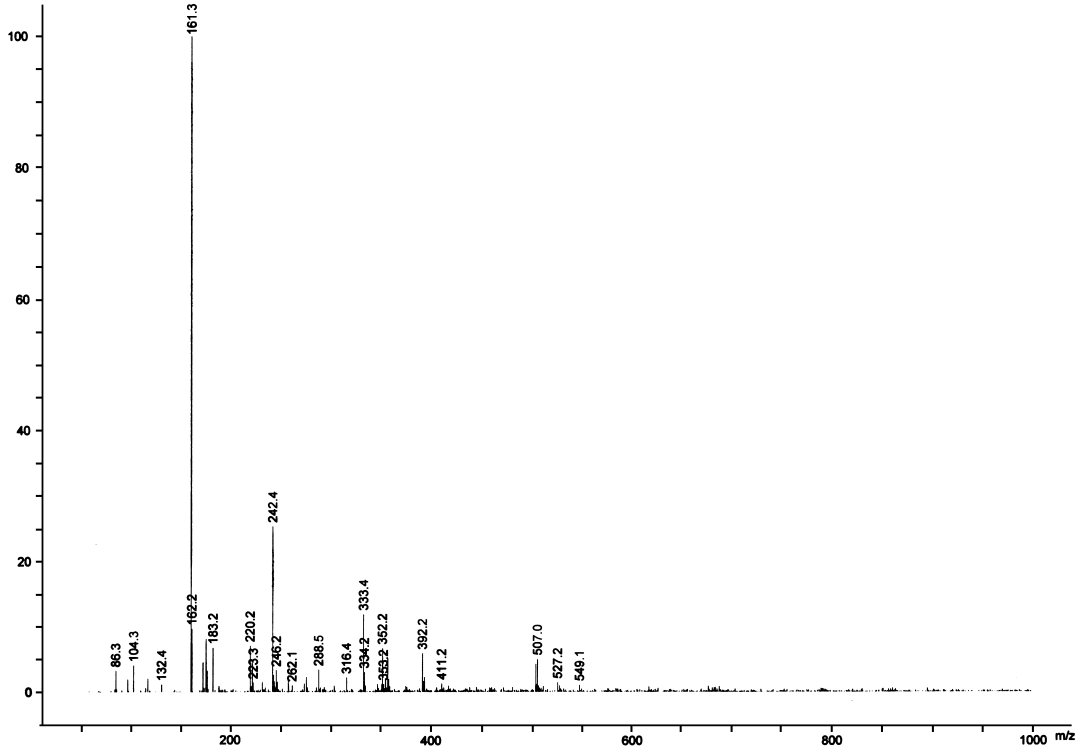
a) Fragmentador de 20V



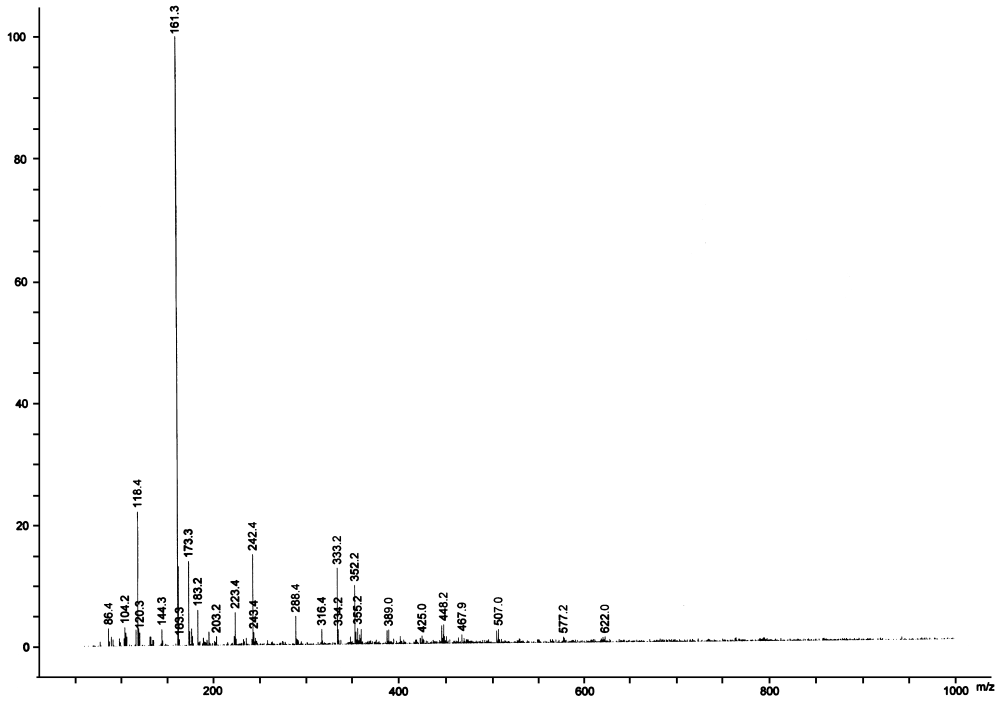
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

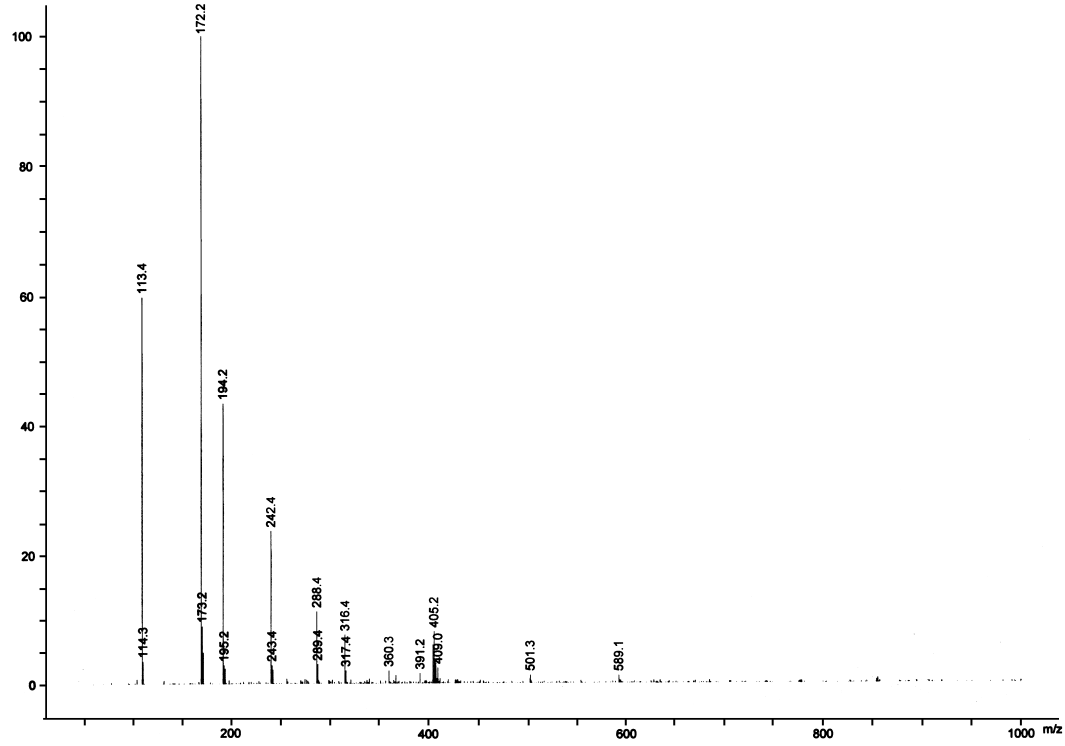


d) Fragmentador de 100V

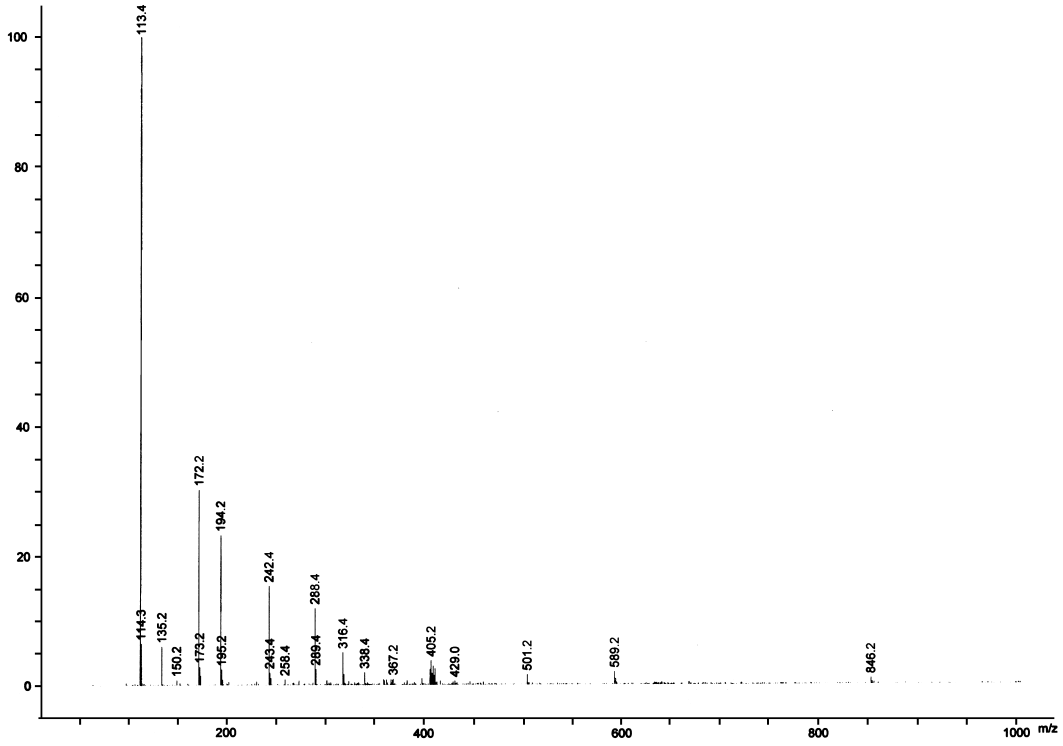


H_2E

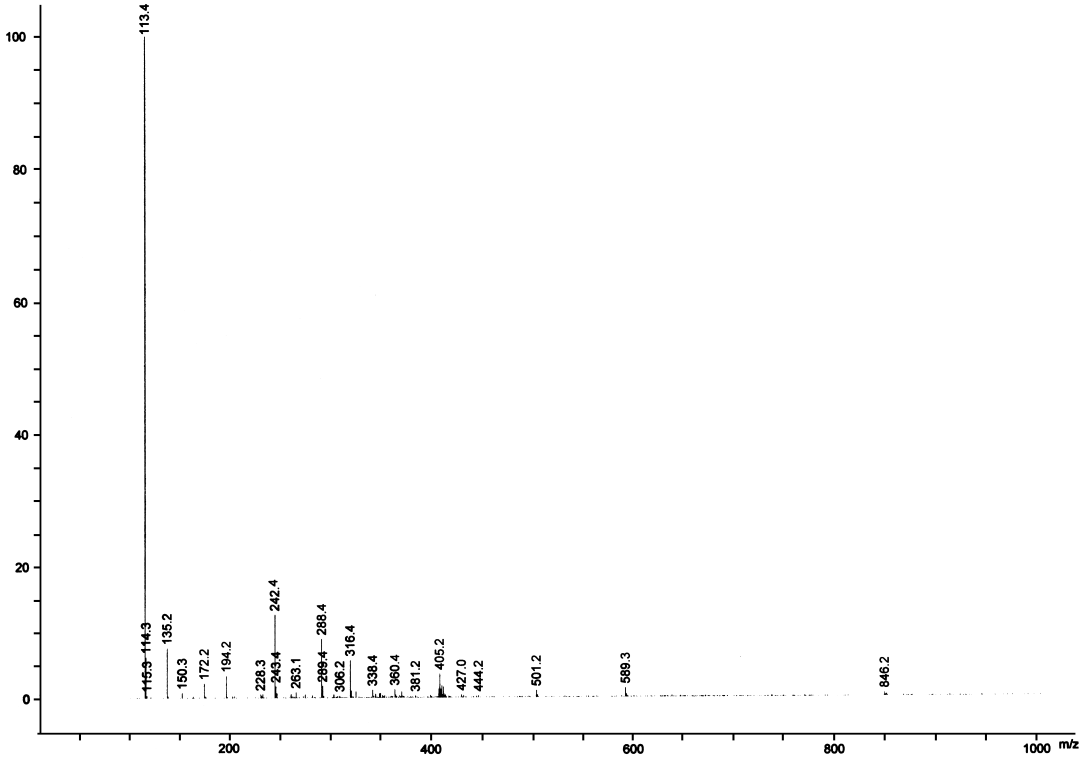
a) Fragmentador de 20V



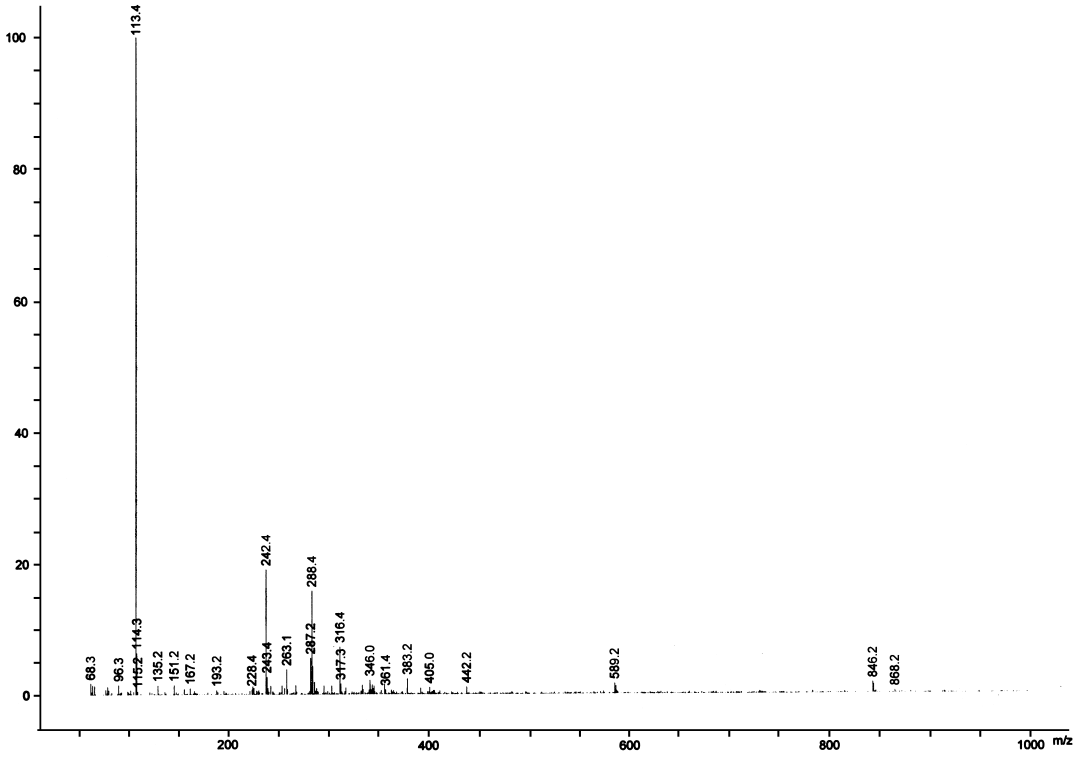
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

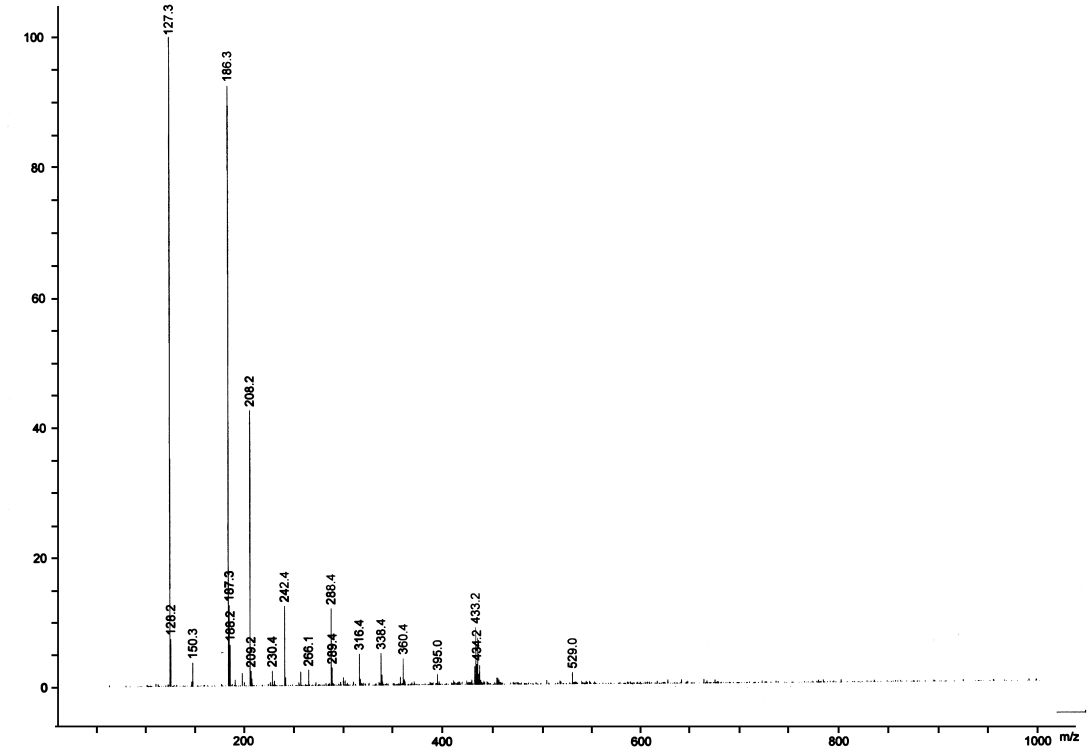


d) Fragmentador de 100V

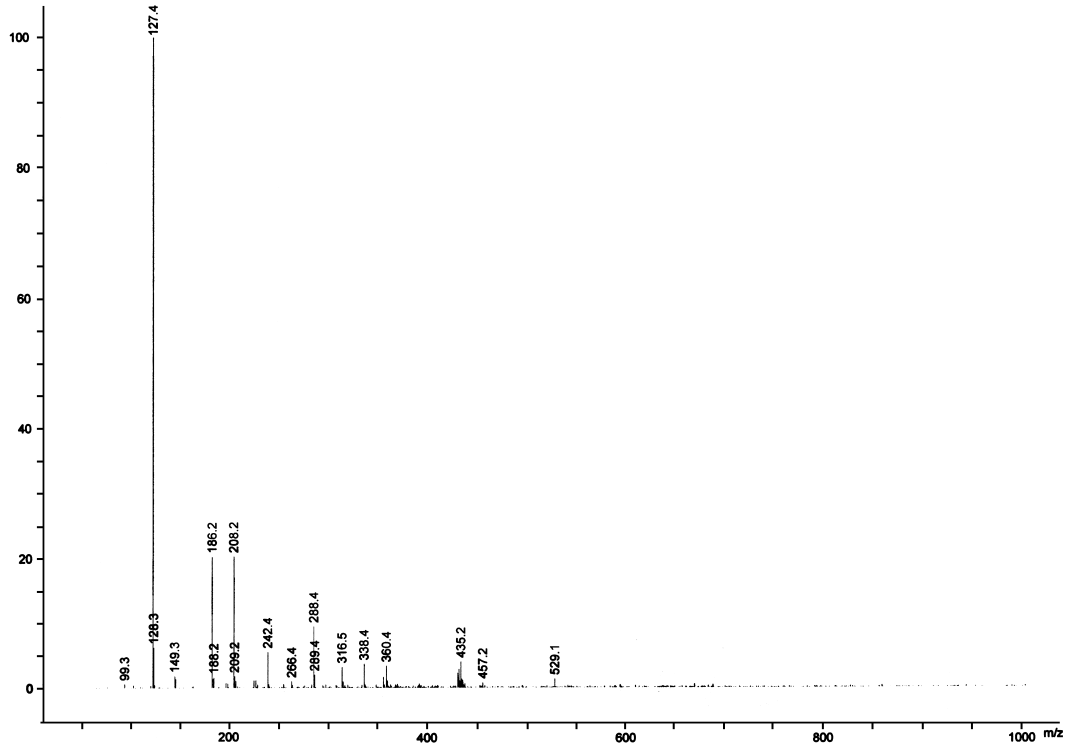


H_2EE

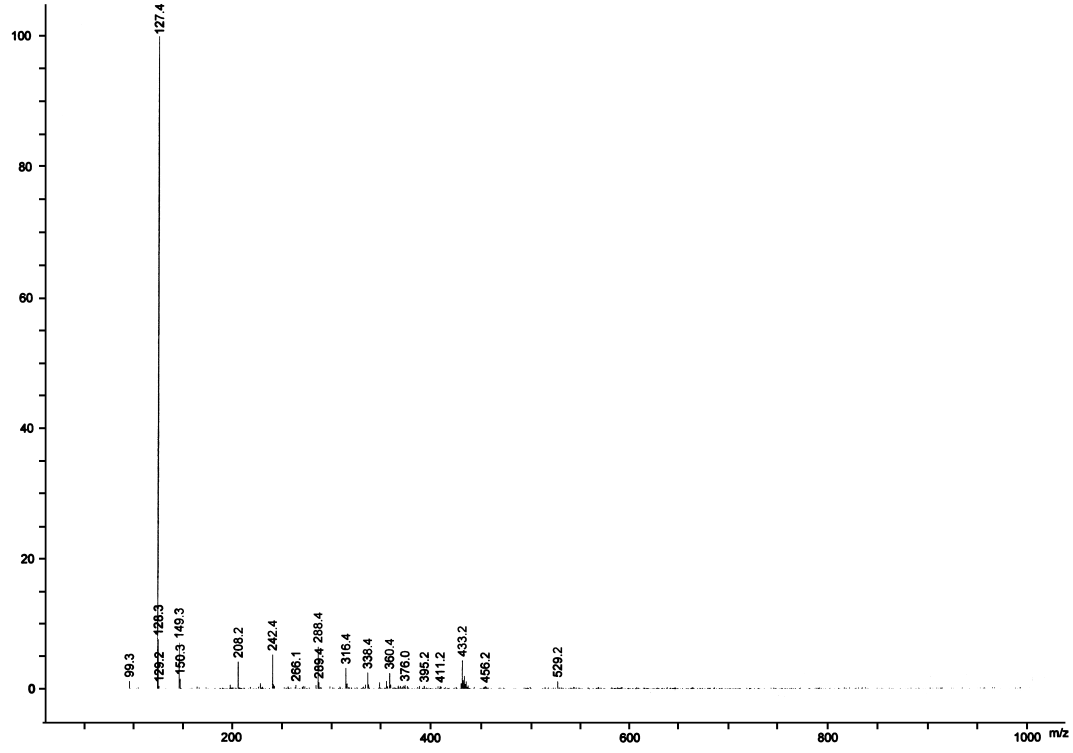
a) Fragmentador de 20V



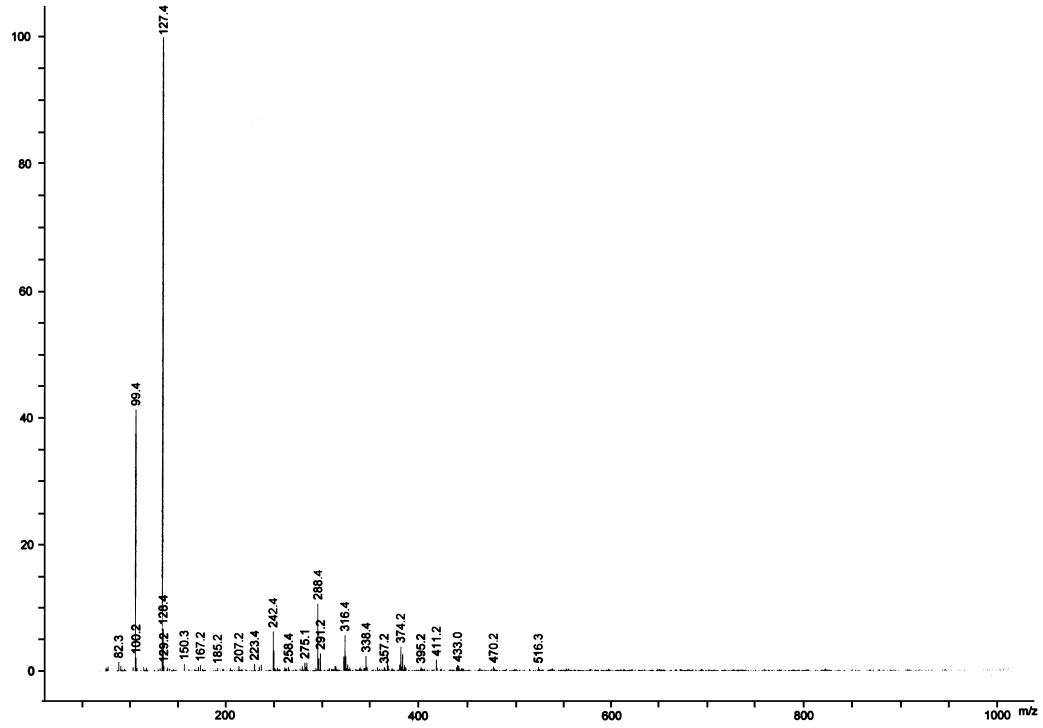
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

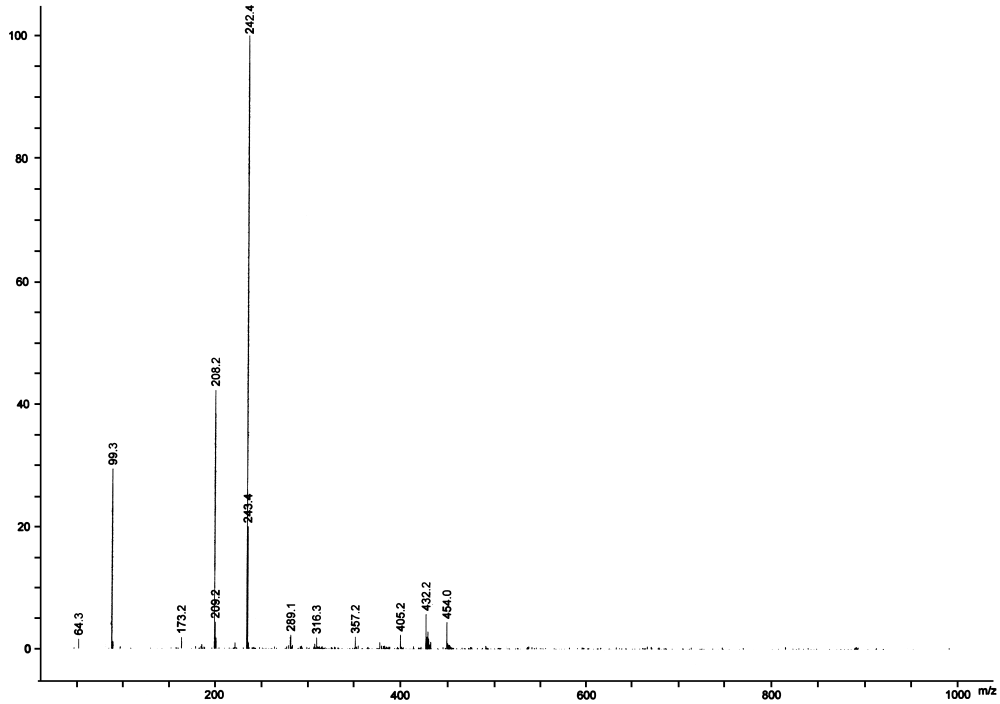


d) Fragmentador de 100V

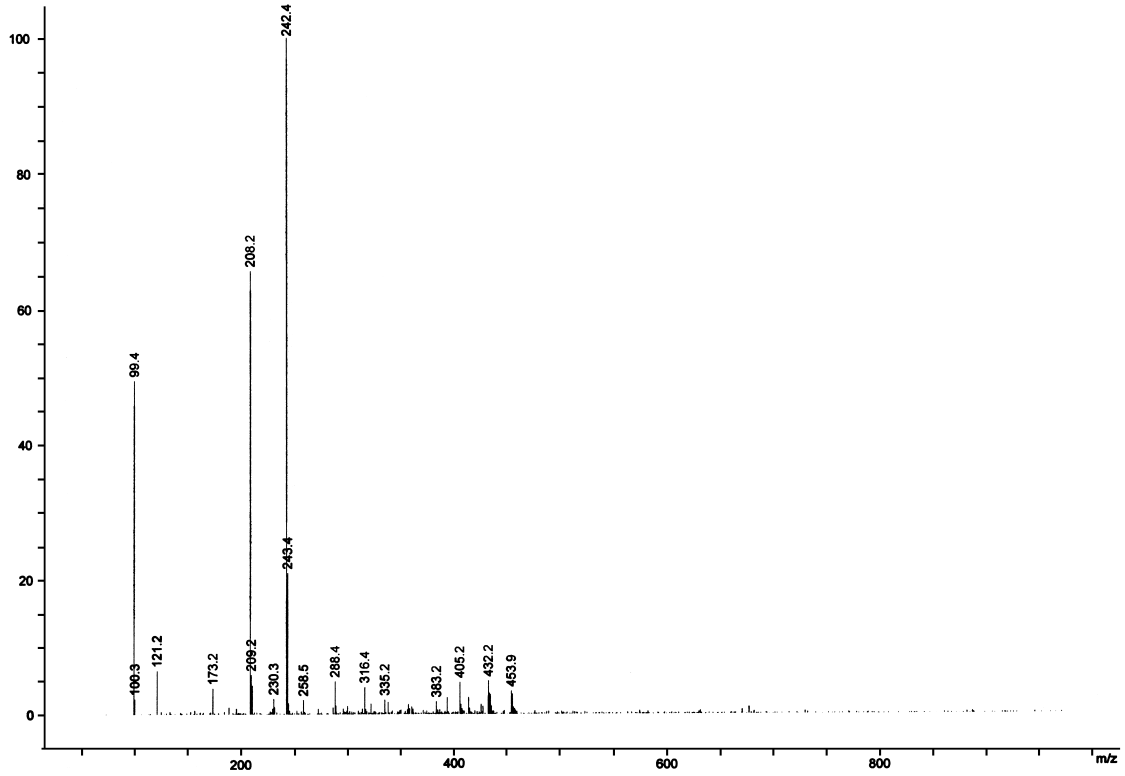


H_2MAE

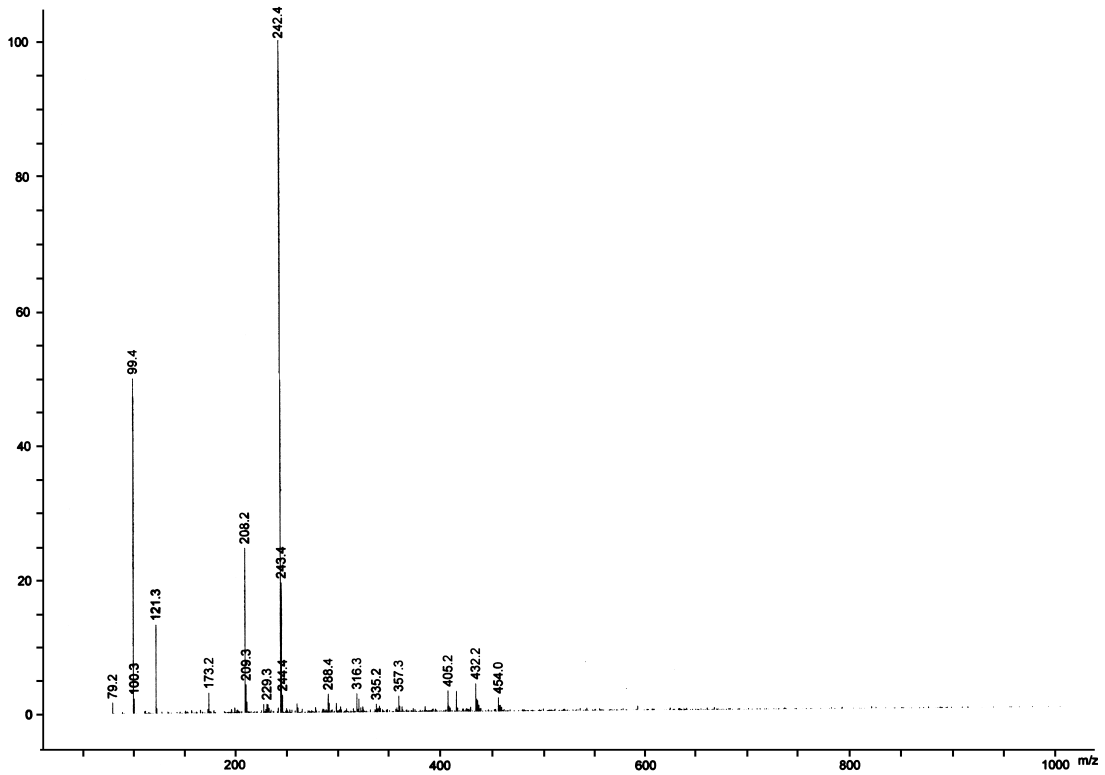
a) Fragmentador de 20V



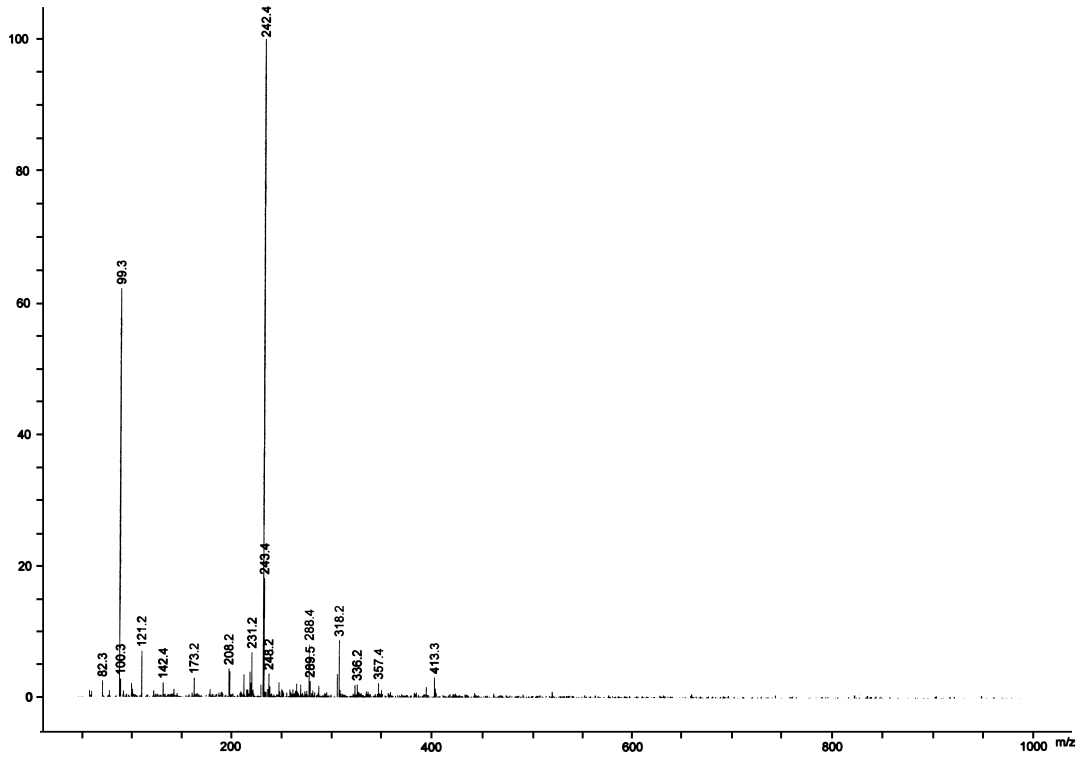
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

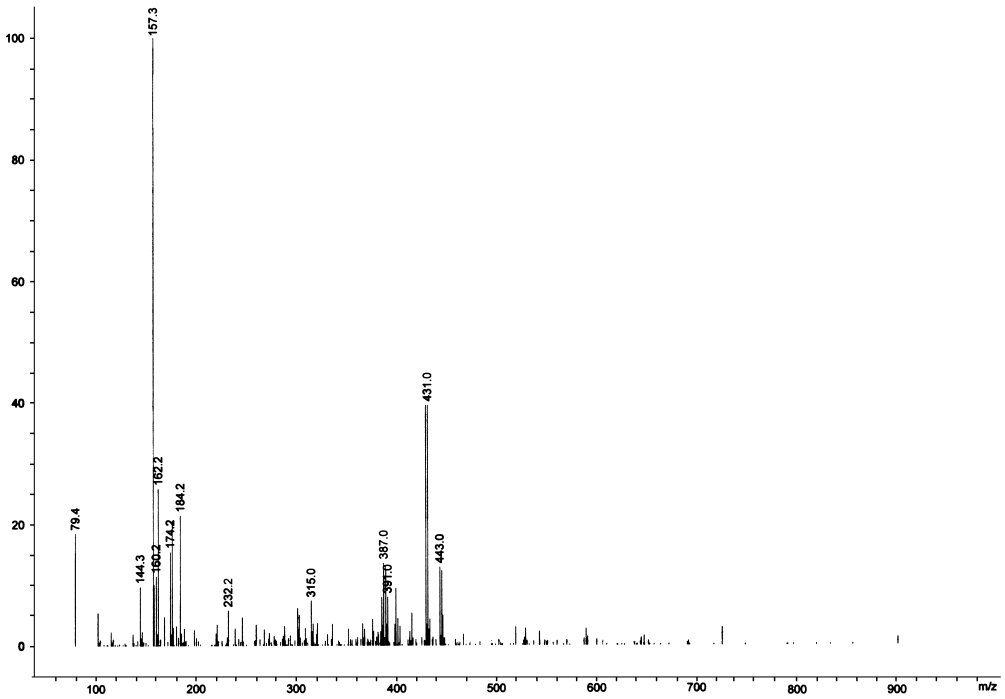


d) Fragmentador de 100V

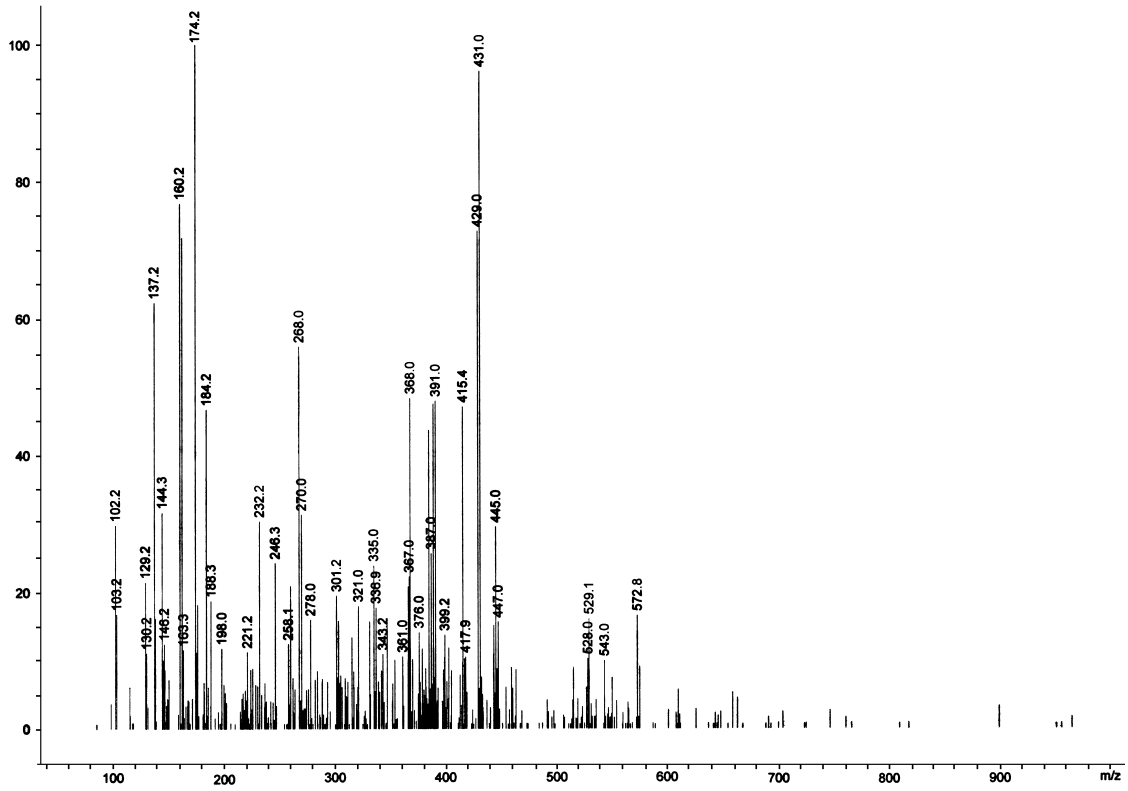


HMeGTSC

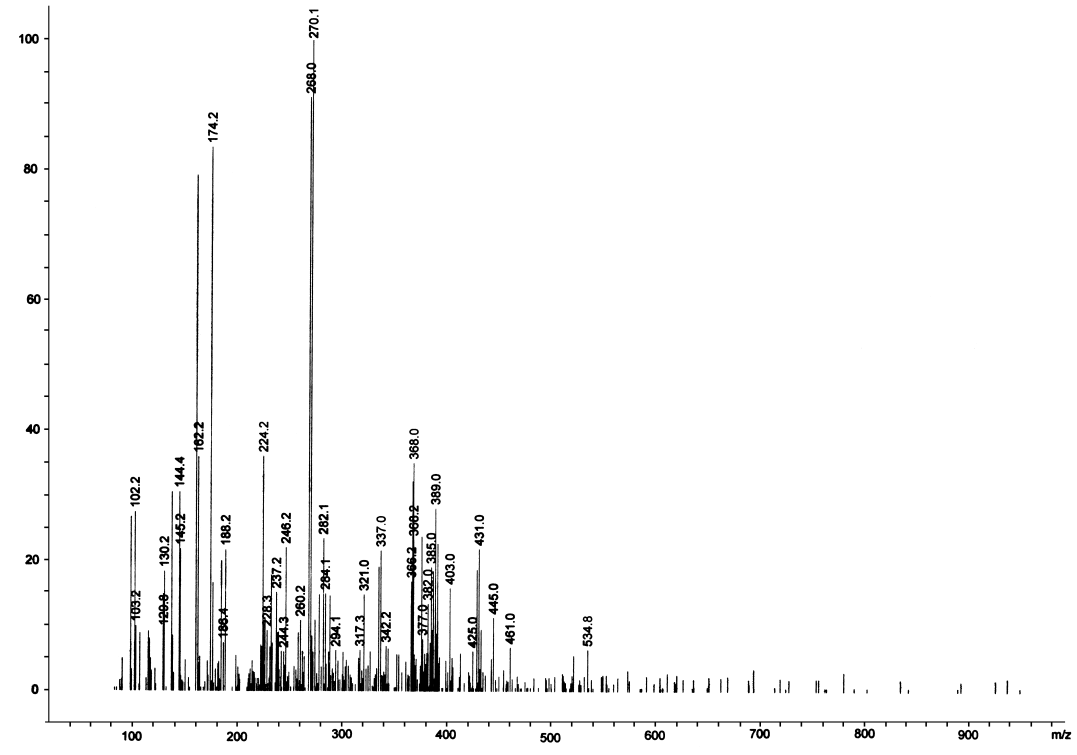
a) Fragmentador de 20V



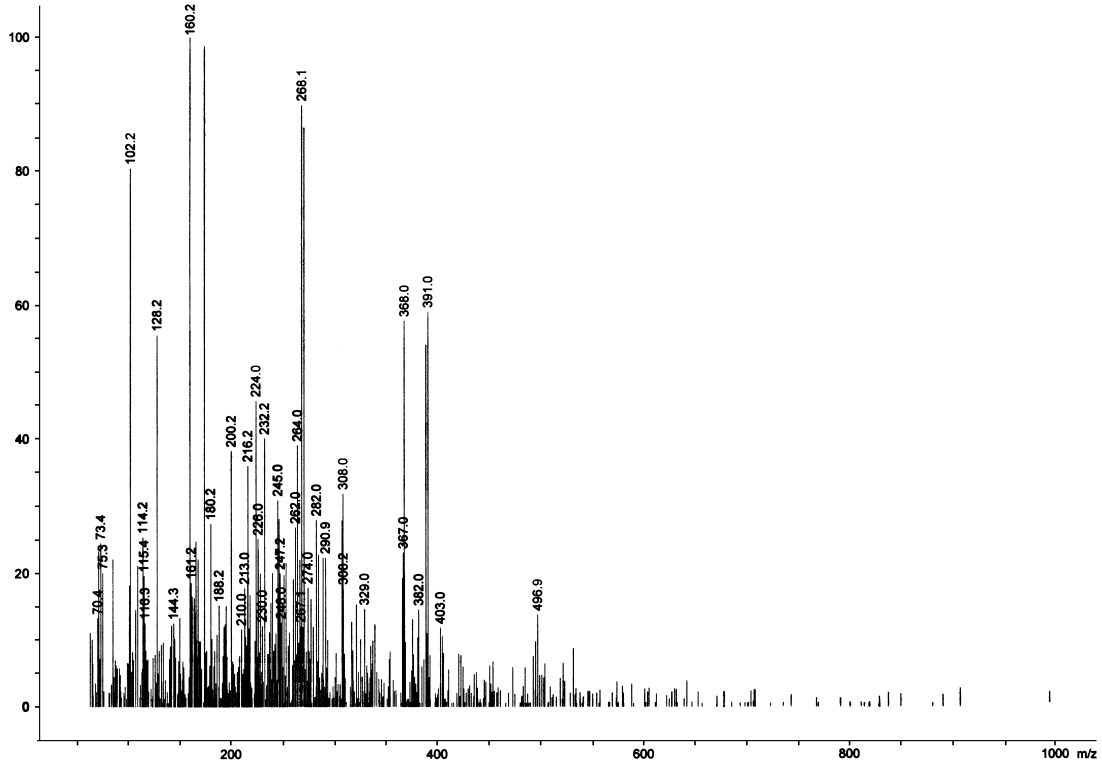
b) Fragmentador de 40V



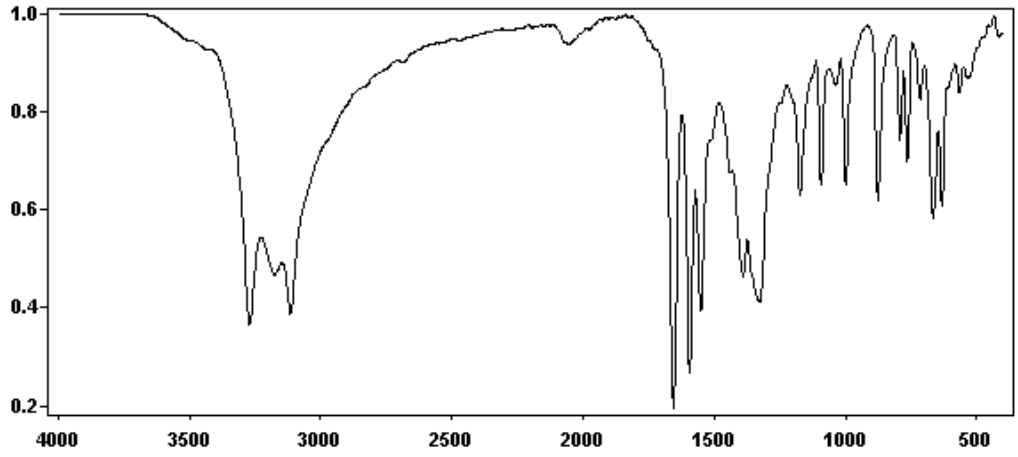
c) Fragmentador de 60V



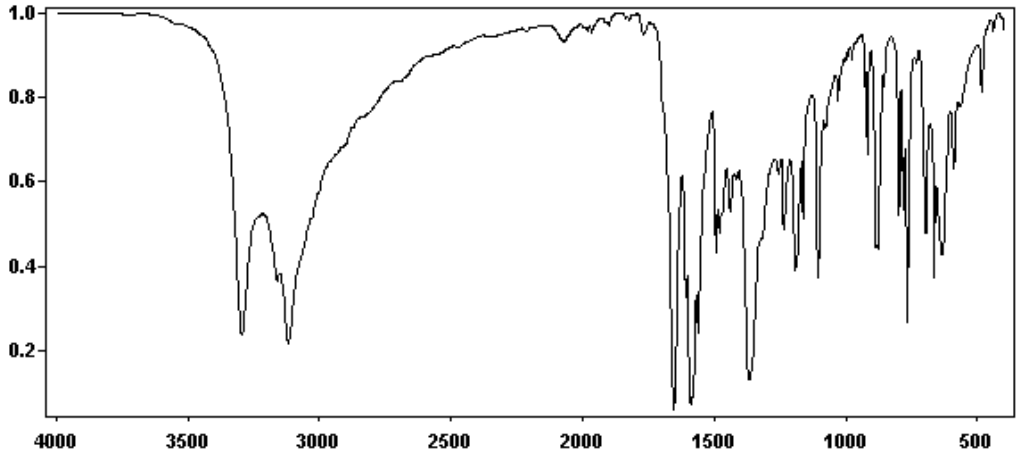
d) Fragmentador de 100V



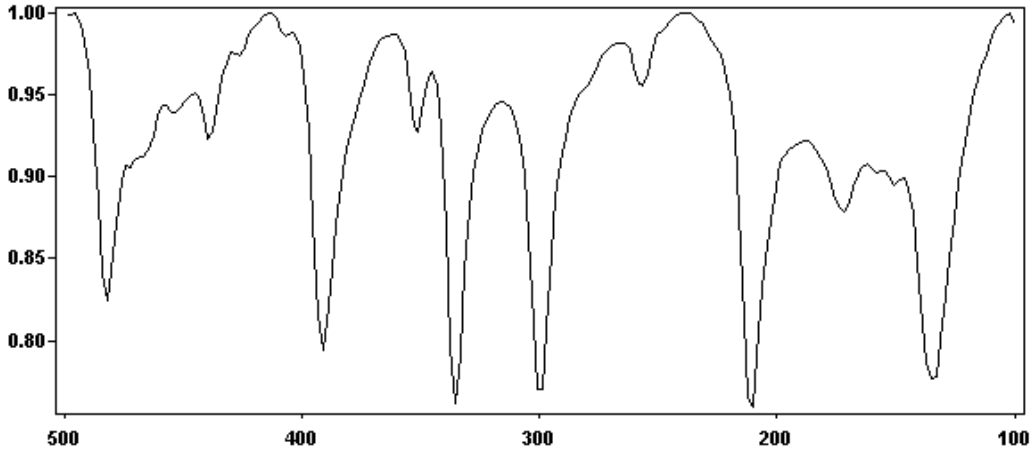
III.B.2.4.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR



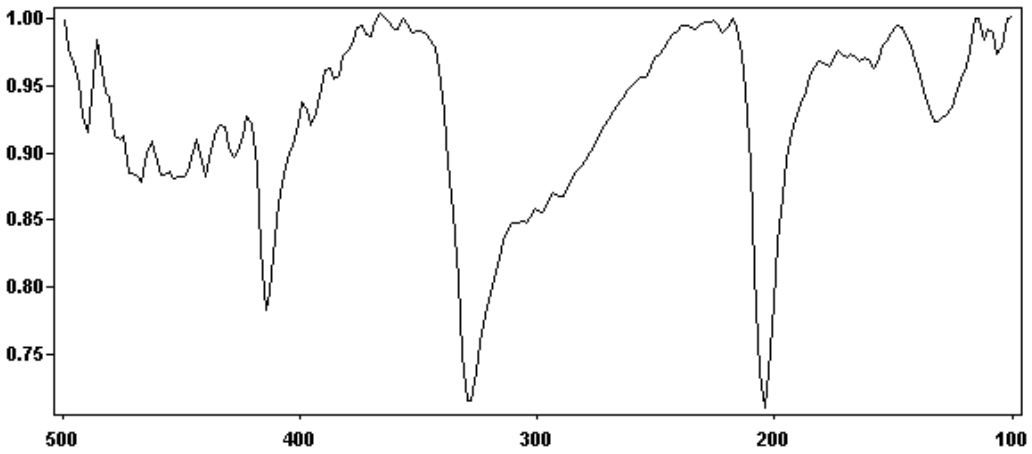
Espectro IR (KBr) de **H_2A** (4000-500 cm^{-1})



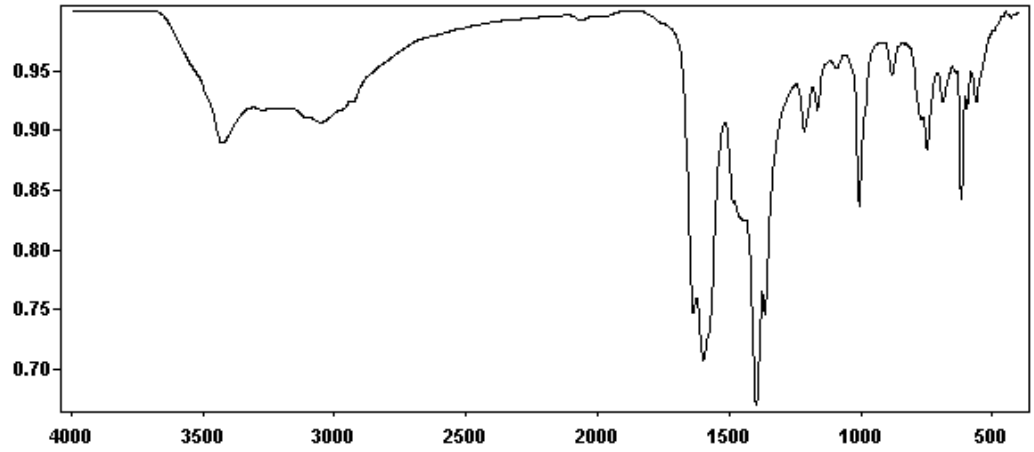
Espectro IR (KBr) de **H_2B** (4000-500 cm^{-1})



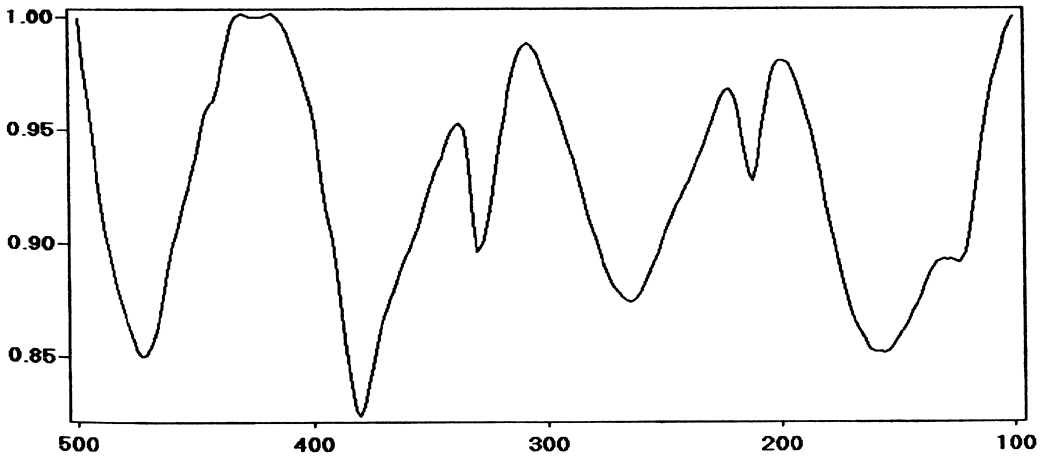
Espectro IR (KBr) de **H_2B** (500-100 cm^{-1})



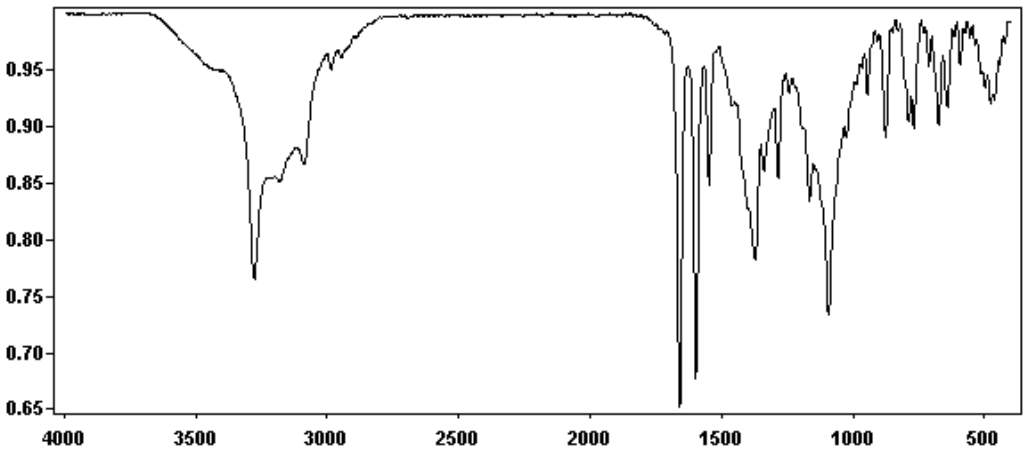
Espectro IR (KBr) de **H_2A** (500-100 cm^{-1})



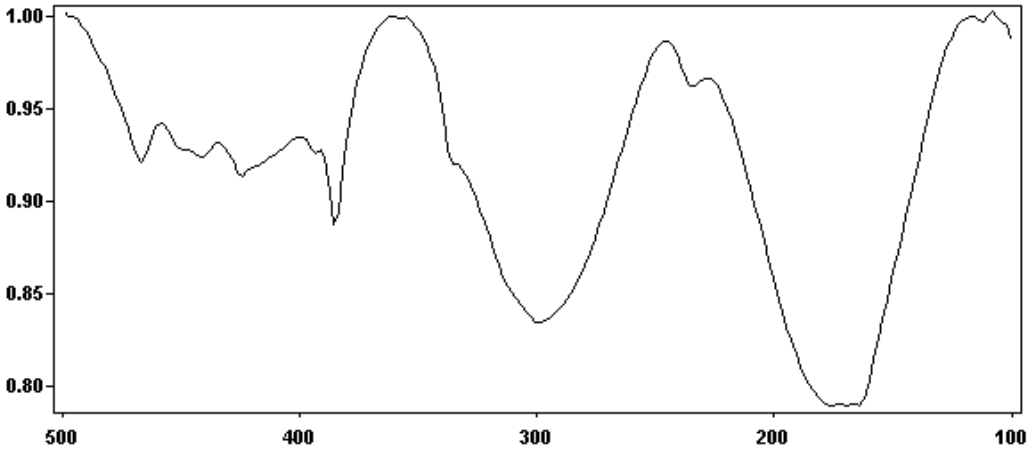
Espectro IR (KBr) de **H_2X** (4000-500 cm^{-1})



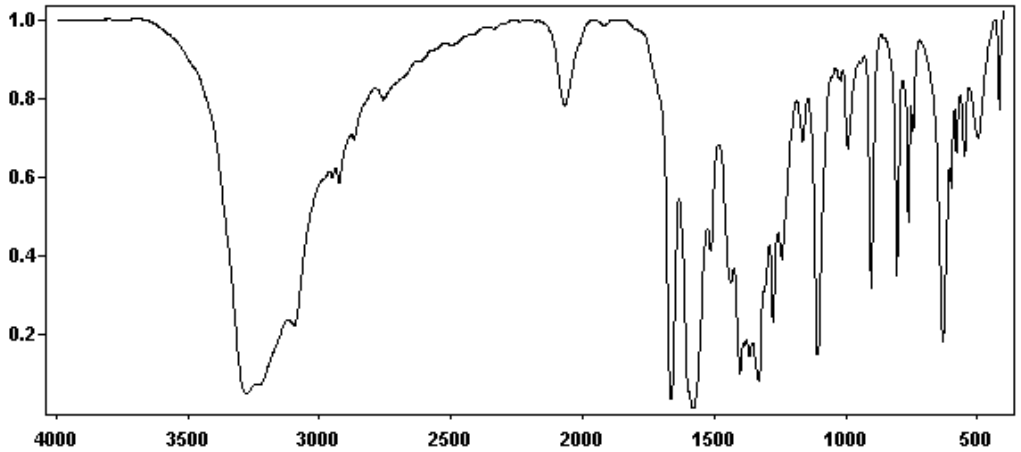
Espectro IR (KBr) de **H_2X** (500-100 cm^{-1})



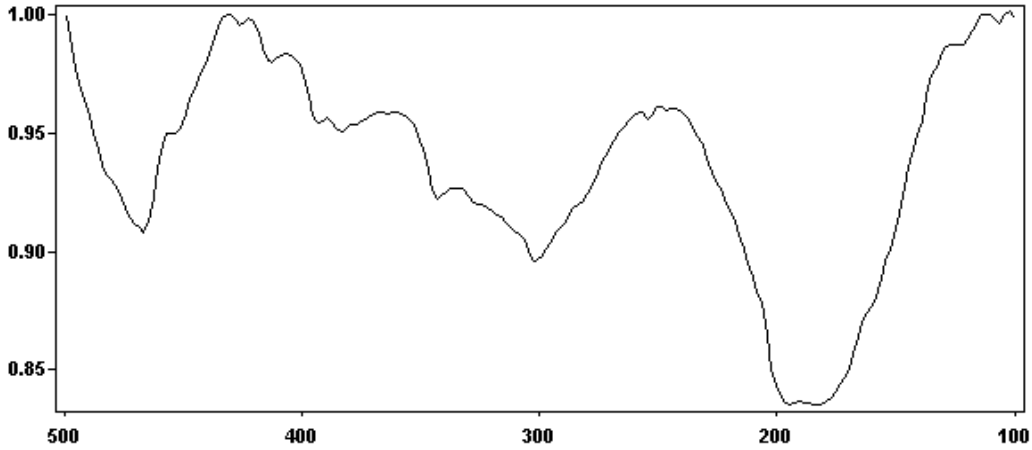
Espectro IR (KBr) de **H_2P** (4000-500 cm^{-1})



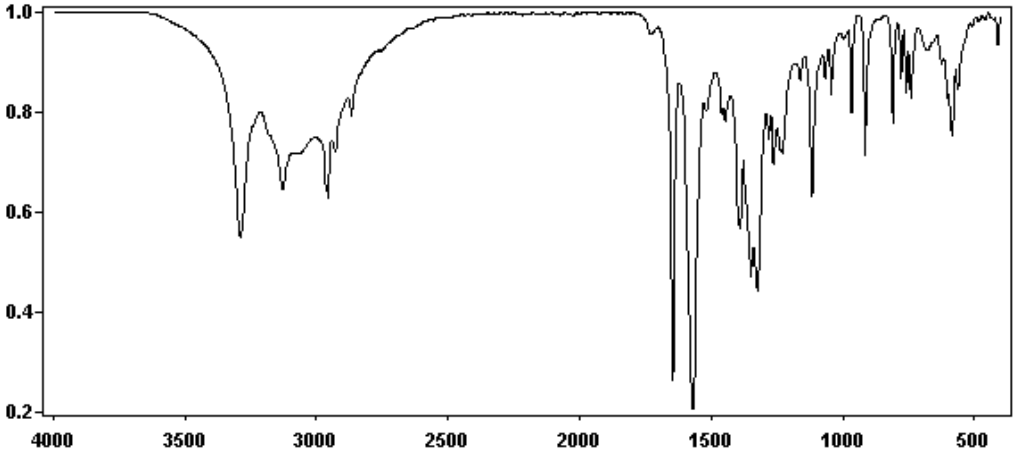
Espectro IR (KBr) de **H_2P** (500-100 cm^{-1})



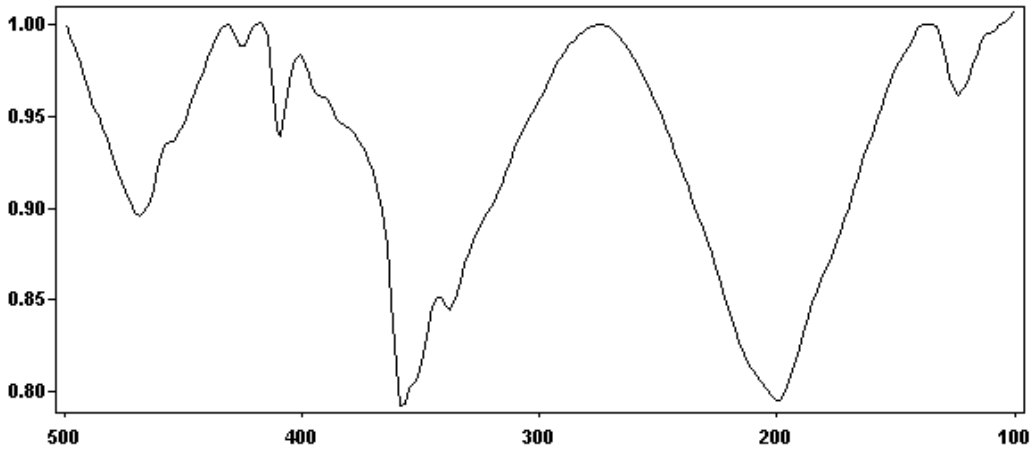
Espectro IR (KBr) de **H_2E** (4000-500 cm^{-1})



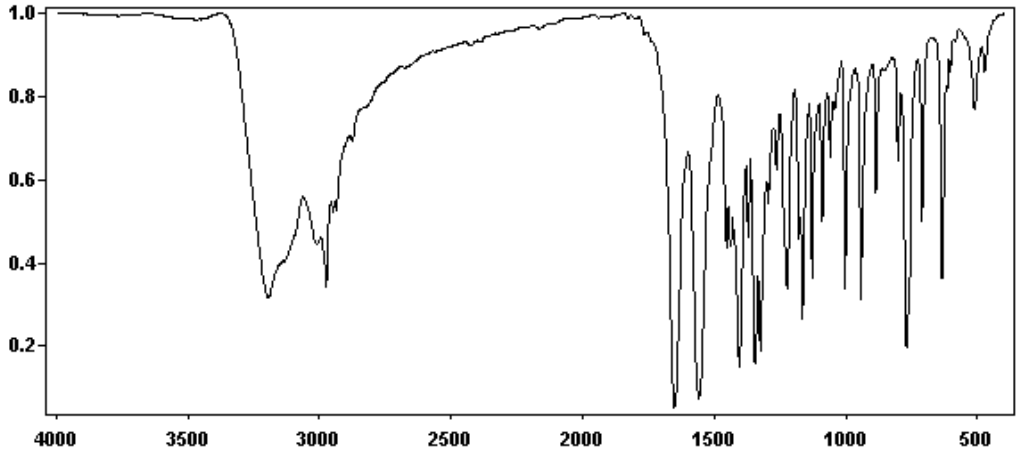
Espectro IR (KBr) de **H_2E** (500-100 cm^{-1})



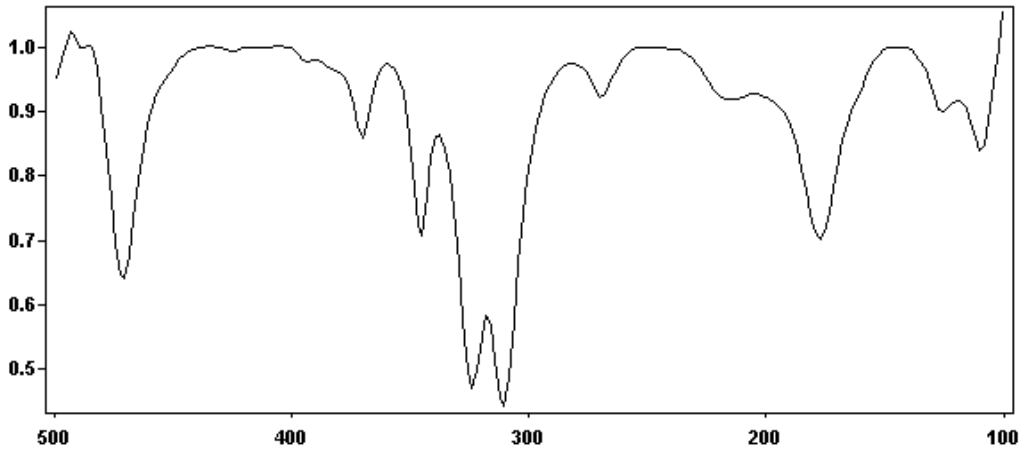
Espectro IR (KBr) de **H_2EE** (4000-500 cm^{-1})



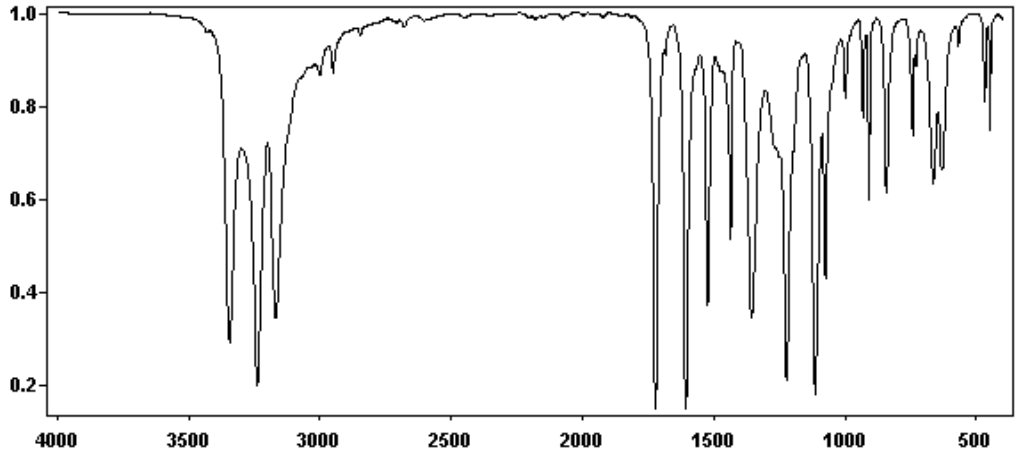
Espectro IR (KBr) de **H_2EE** (500-100 cm^{-1})



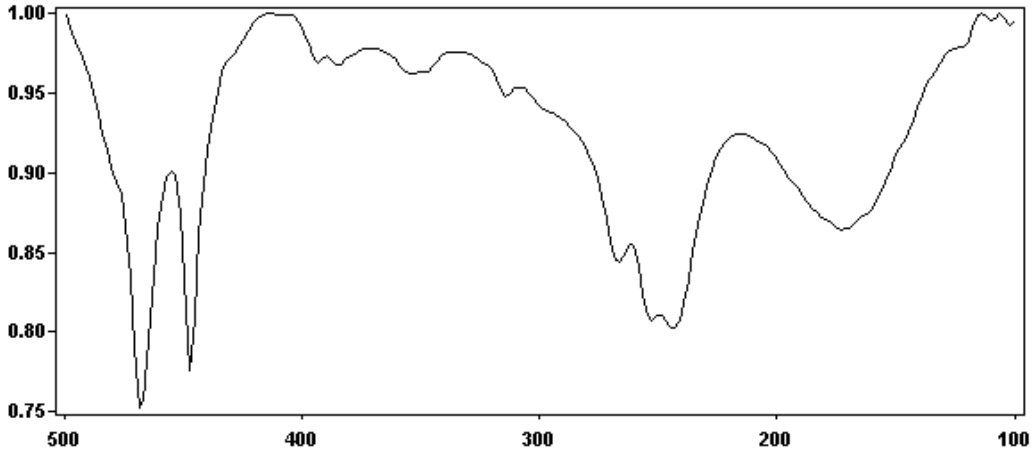
Espectro IR (KBr) de **H_2MAE** (4000-500 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **H_2MAE** (500-100 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **HMeGTSC** (4000-500 cm^{-1})

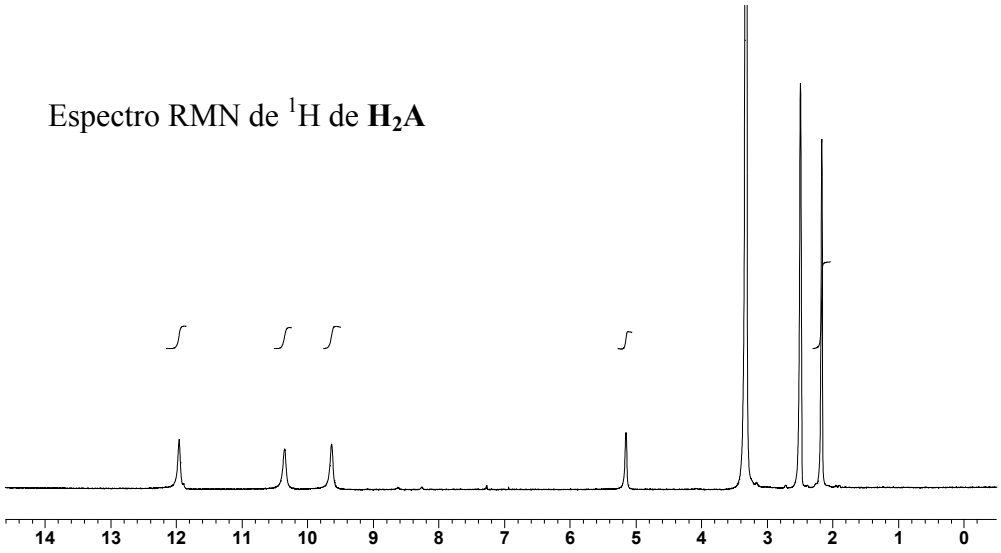


Espectro IR (KBr) de **HMeGTSC** (500-100 cm^{-1})

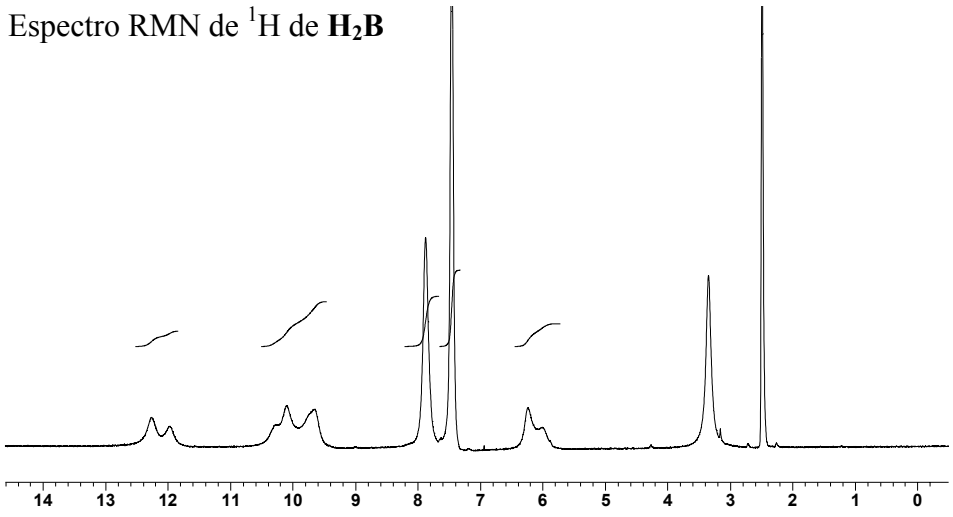
III.B.2.5.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

III.B.2.5.1.- RMN DE ^{1}H

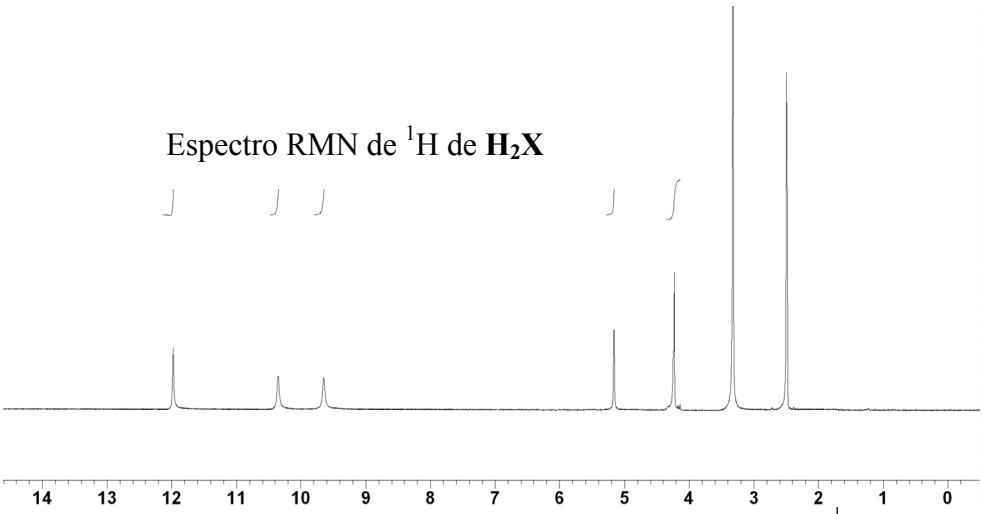
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2A**



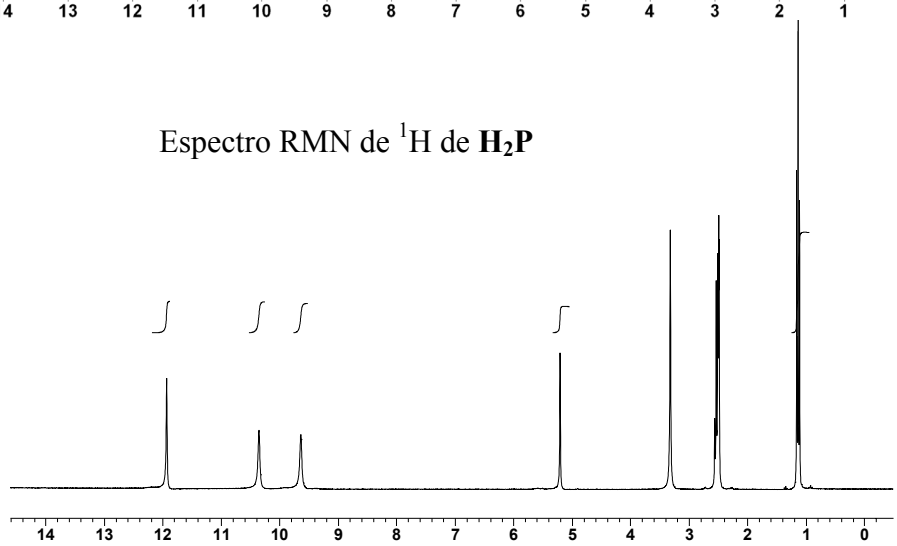
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2B**



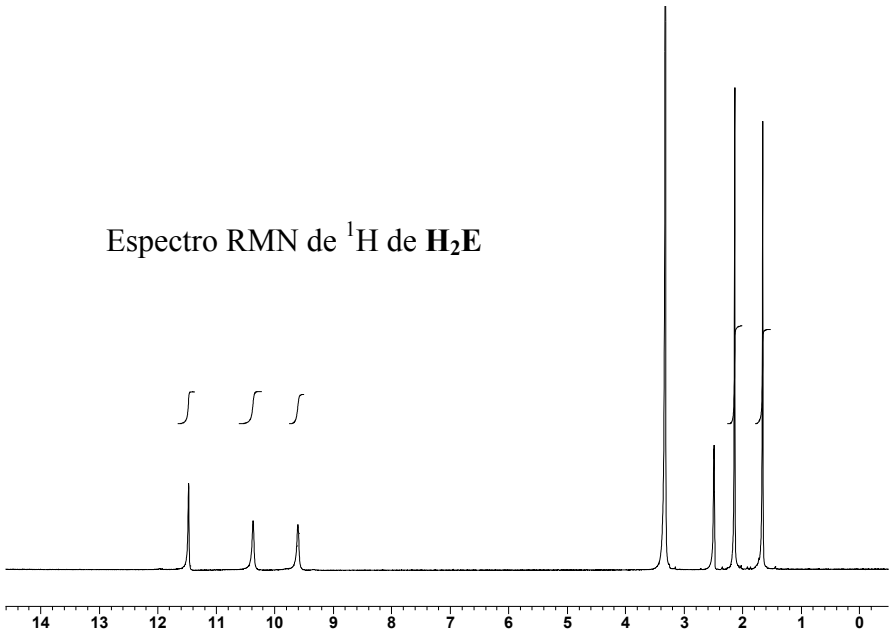
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2X**



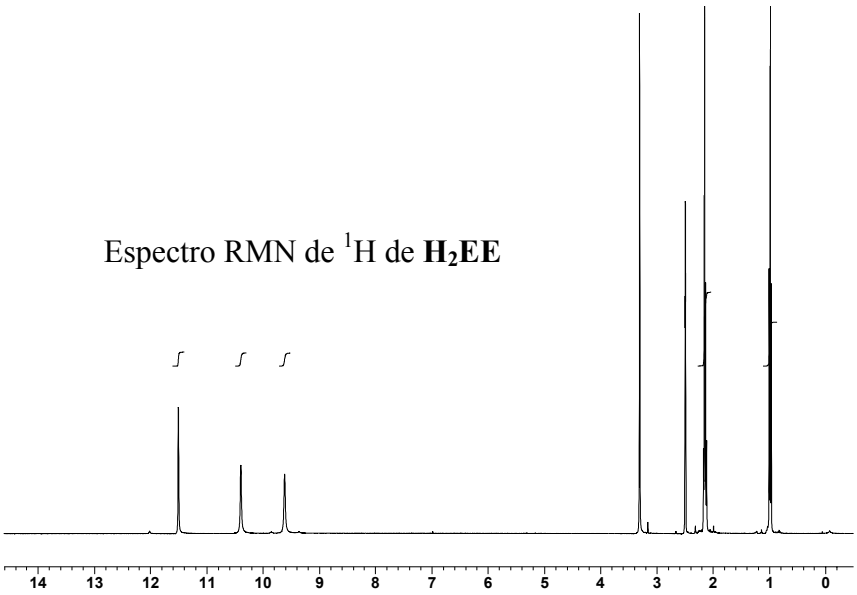
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2P**



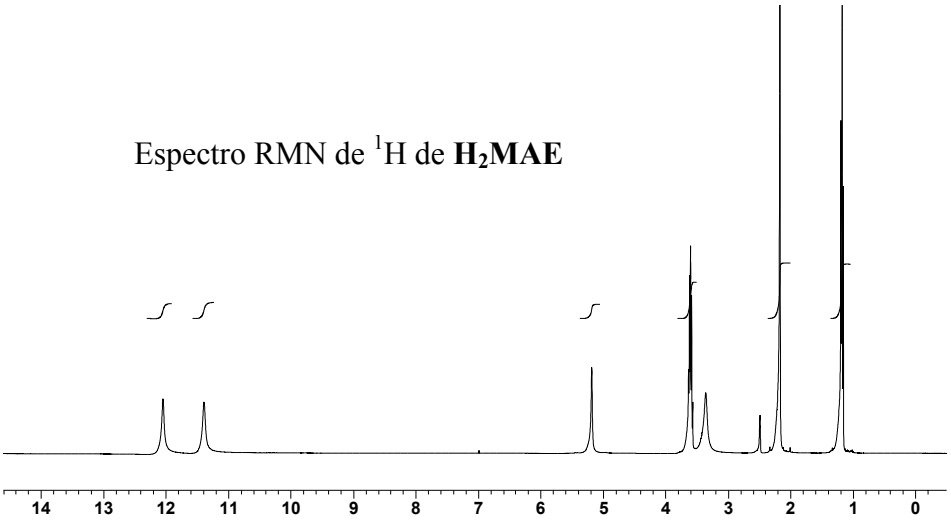
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2E**



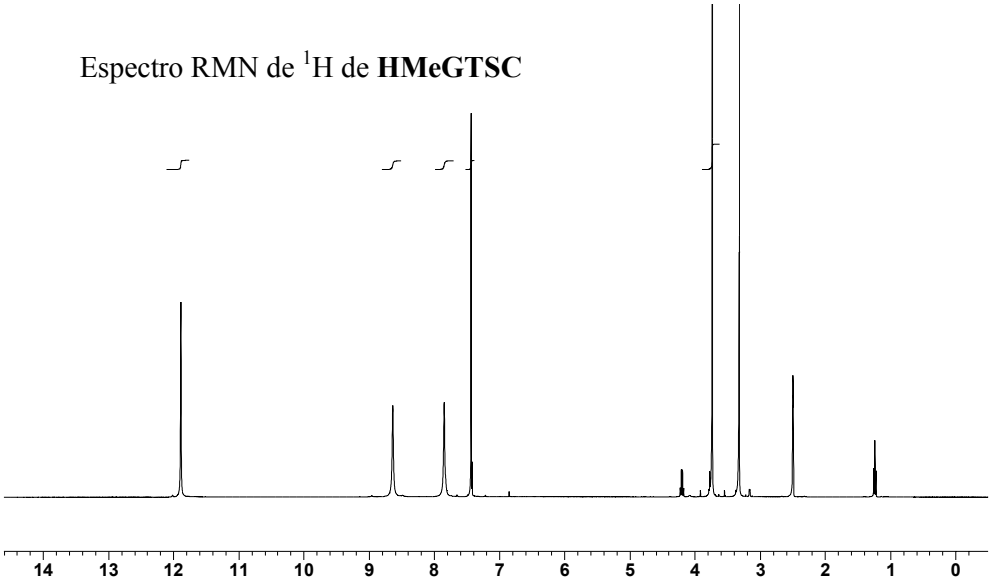
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2EE**



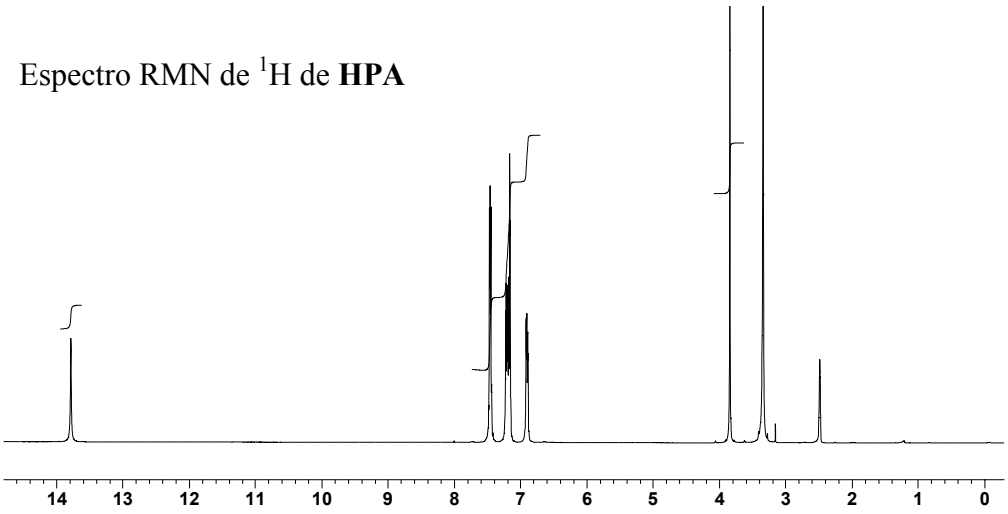
Espectro RMN de ^{1}H de **H_2MAE**



Espectro RMN de ^{1}H de **HMeGTSC**

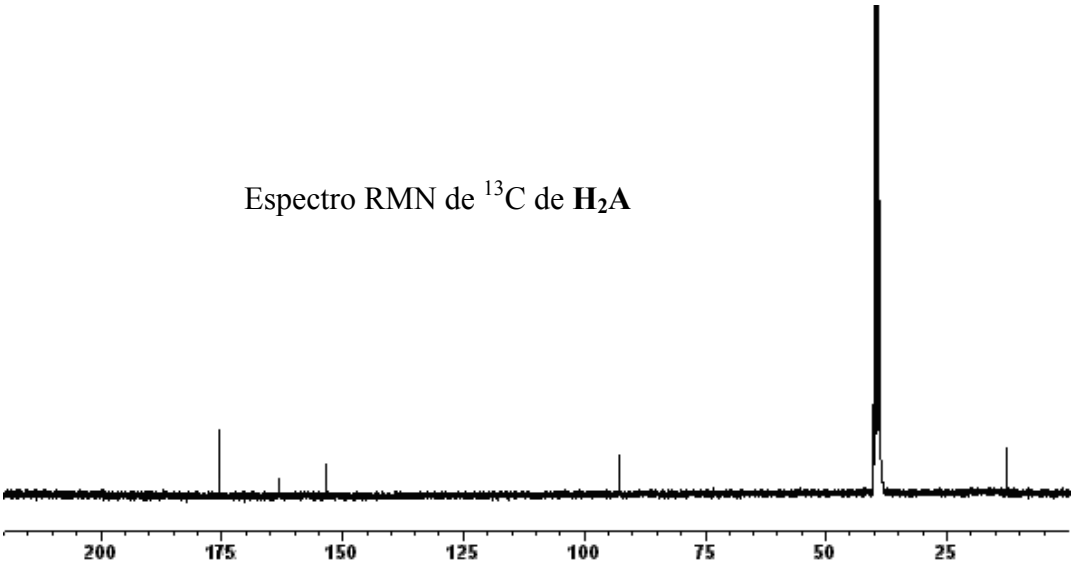


Espectro RMN de ^{1}H de **HPA**

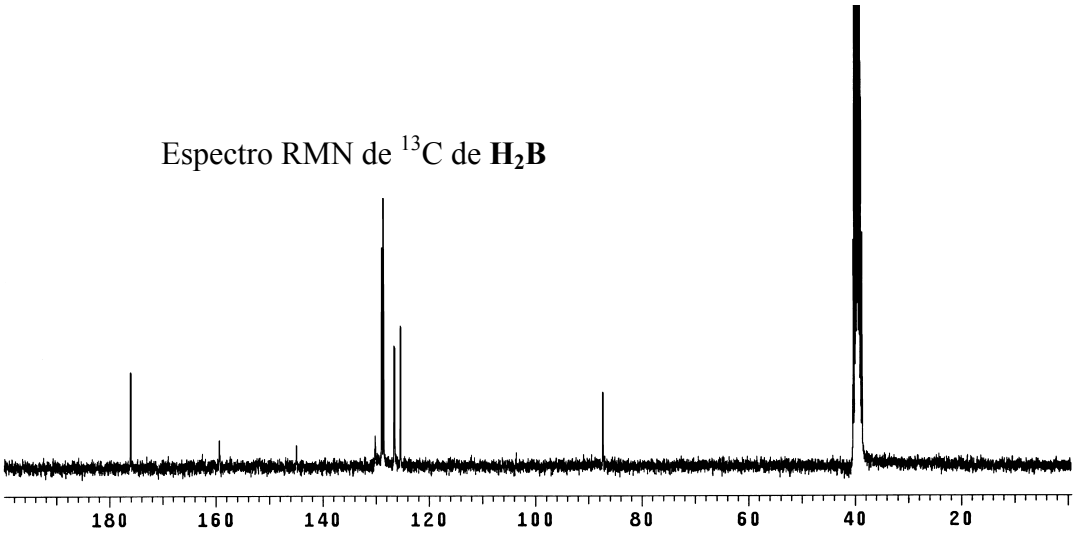


III.B.2.5.1.- RMN DE ^{13}C

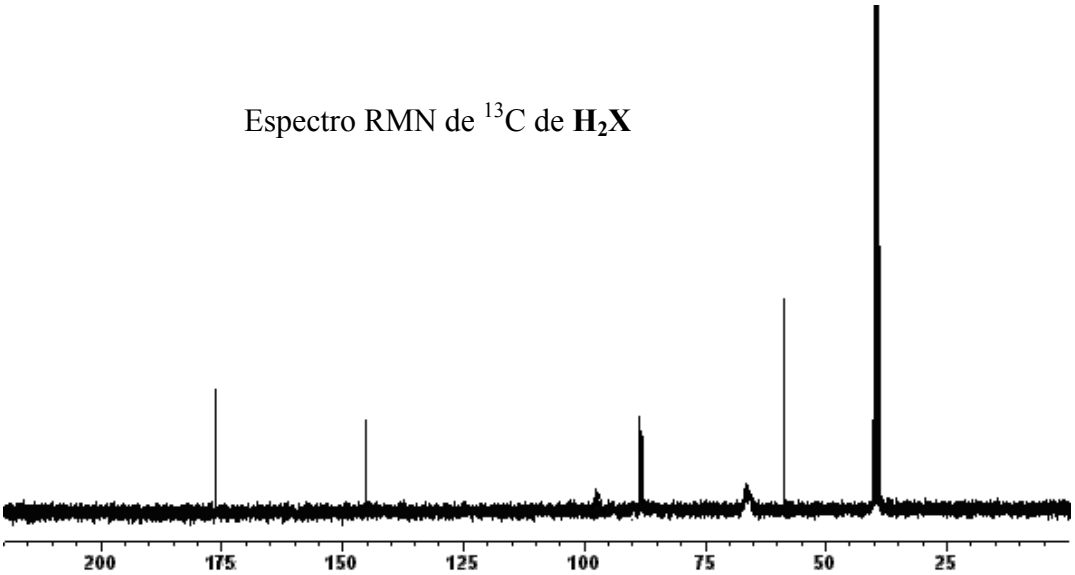
Espectro RMN de ^{13}C de **H_2A**



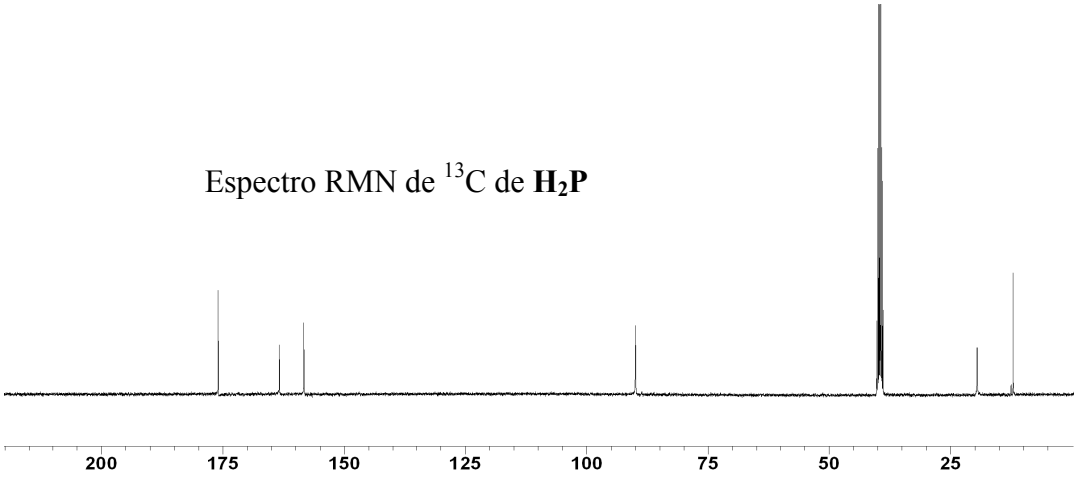
Espectro RMN de ^{13}C de **H_2B**



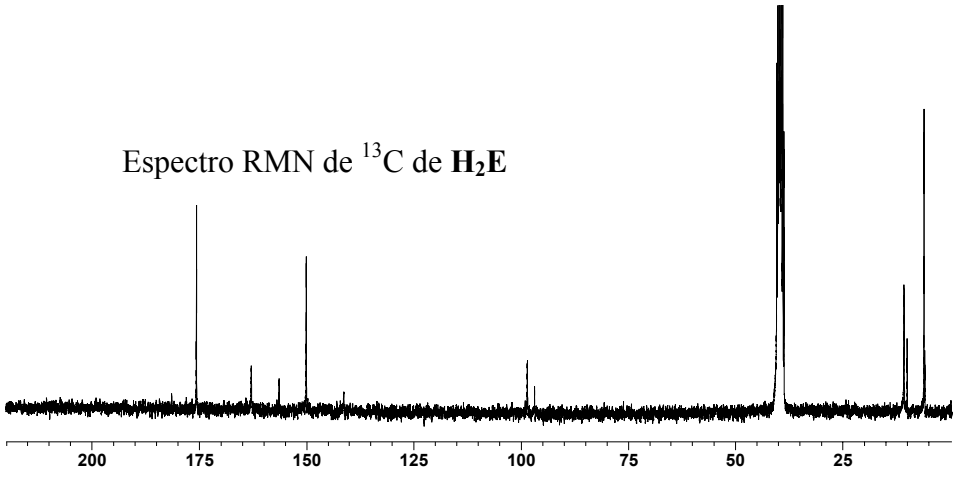
Espectro RMN de ^{13}C de **H_2X**



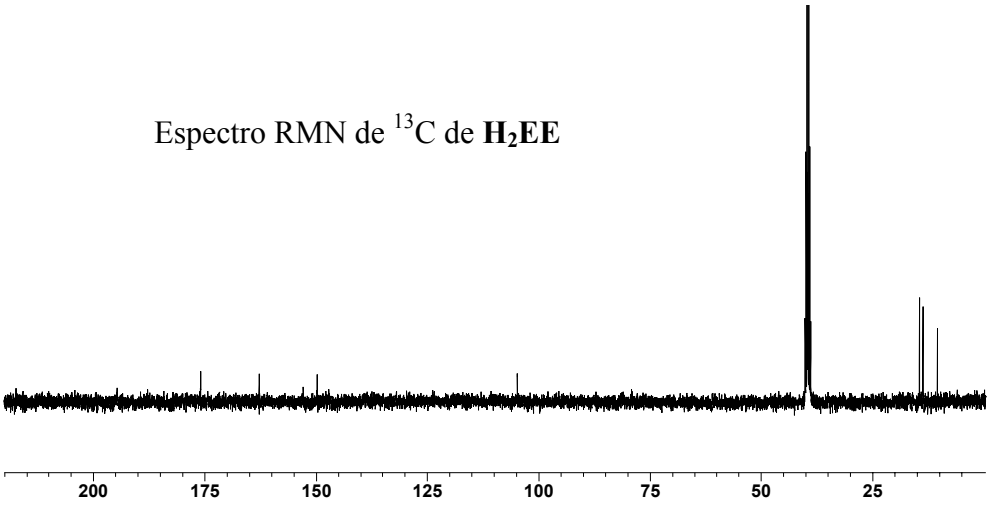
Espectro RMN de ^{13}C de **H_2P**



Espectro RMN de ^{13}C de **H_2E**



Espectro RMN de ^{13}C de **H_2EE**



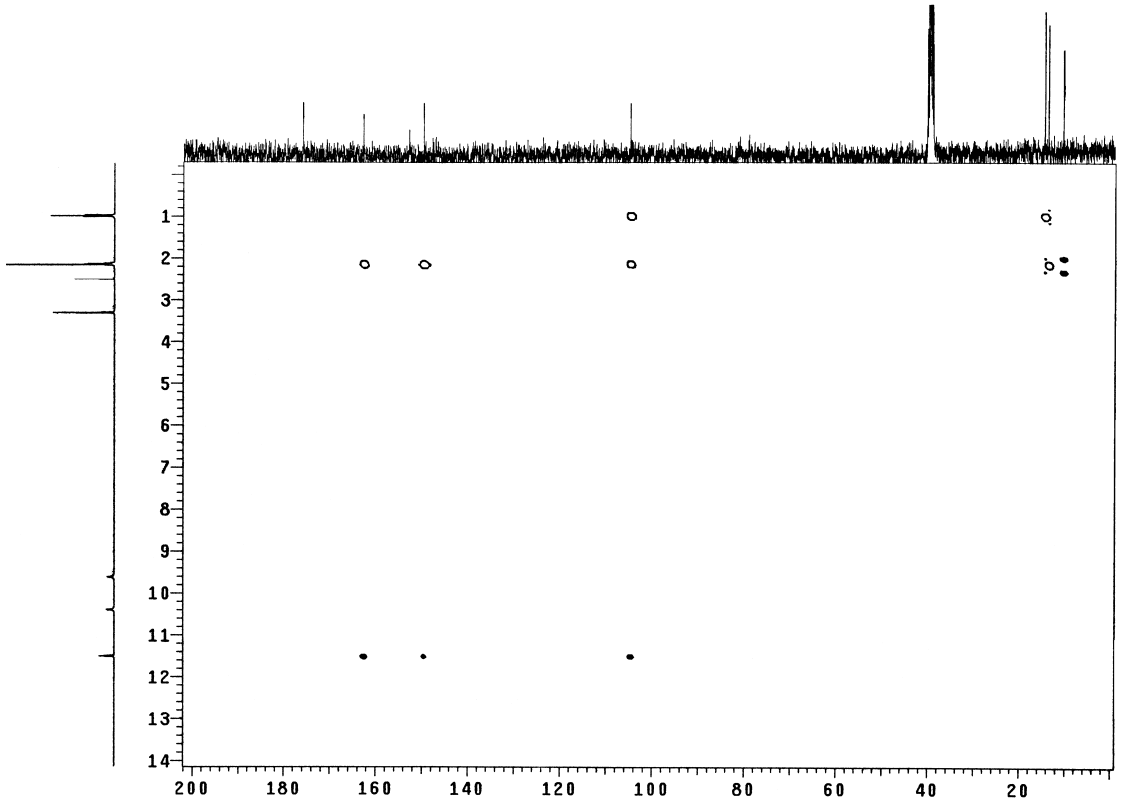
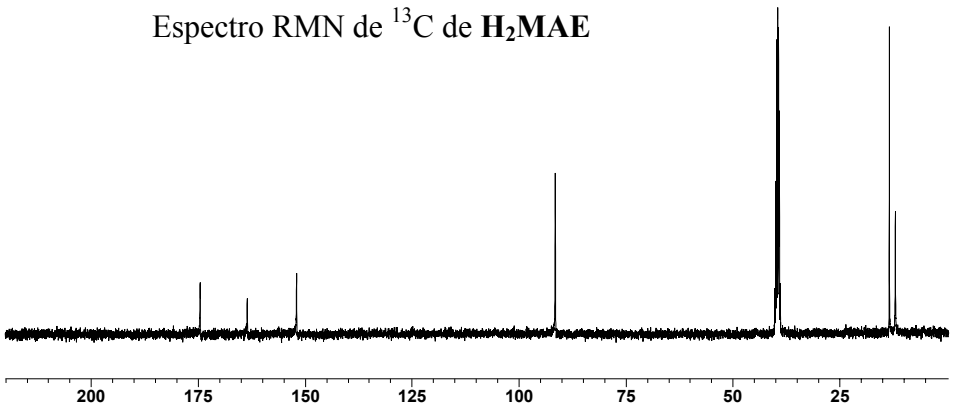


Figura .- Correlación HMBC para **H_2EE**

Espectro RMN de ^{13}C de **H_2MAE**



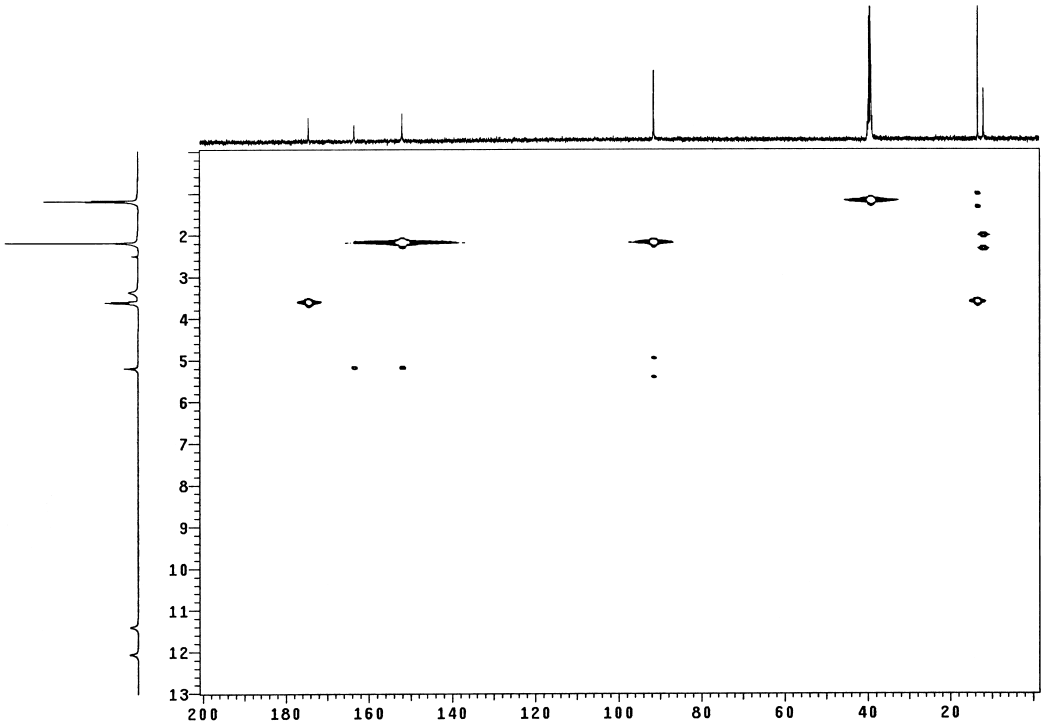


Figura .- Correlación HMBC para **H_2MAE**

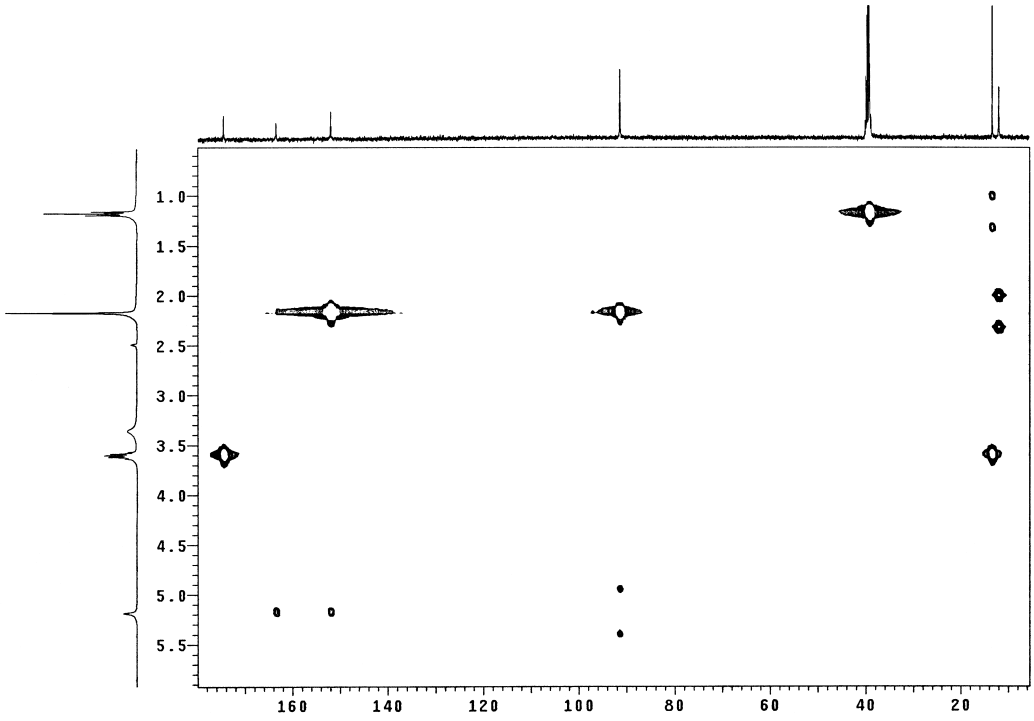


Figura .- Correlación HMBC para **H_2MAE**

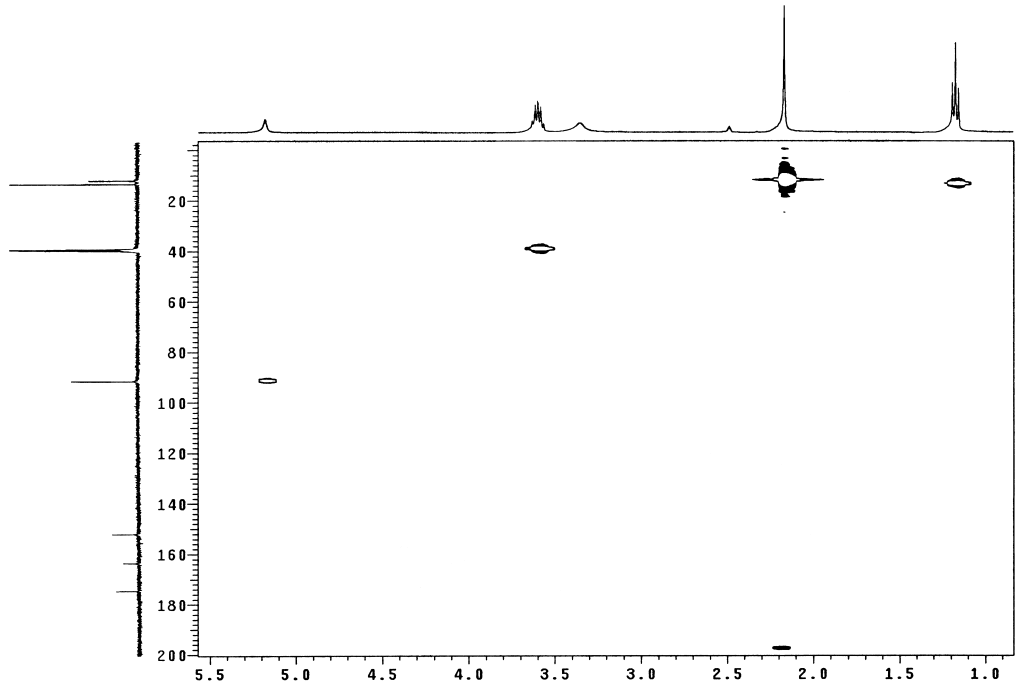


Figura .- Correlación HSQC para **H_2MAE**

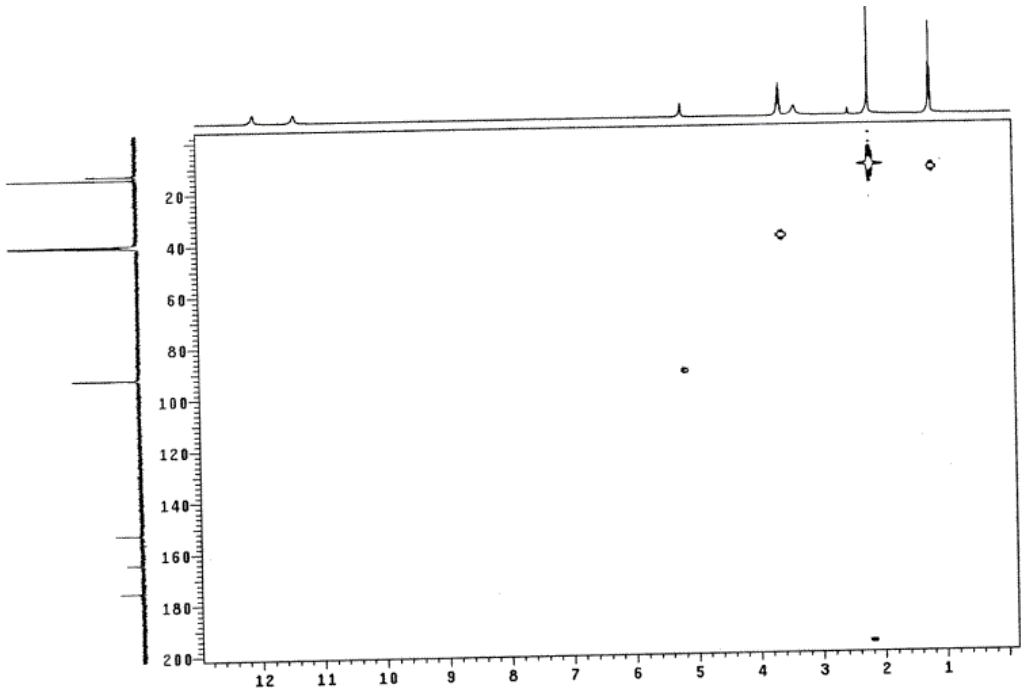
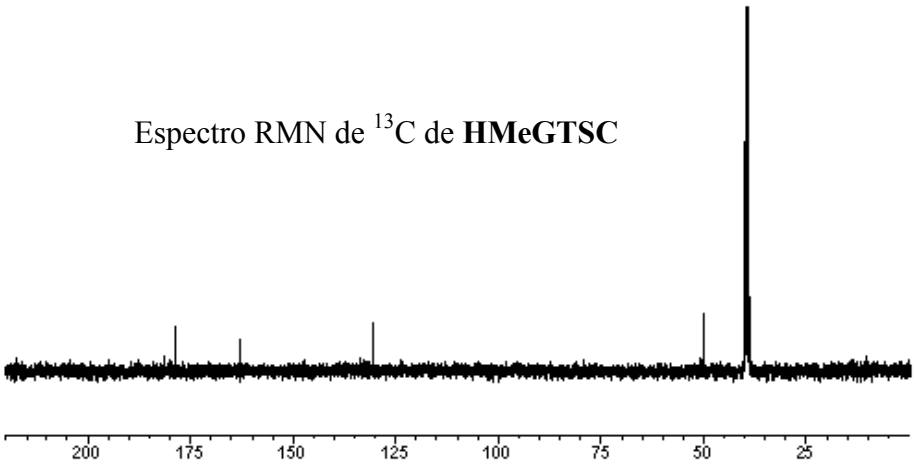
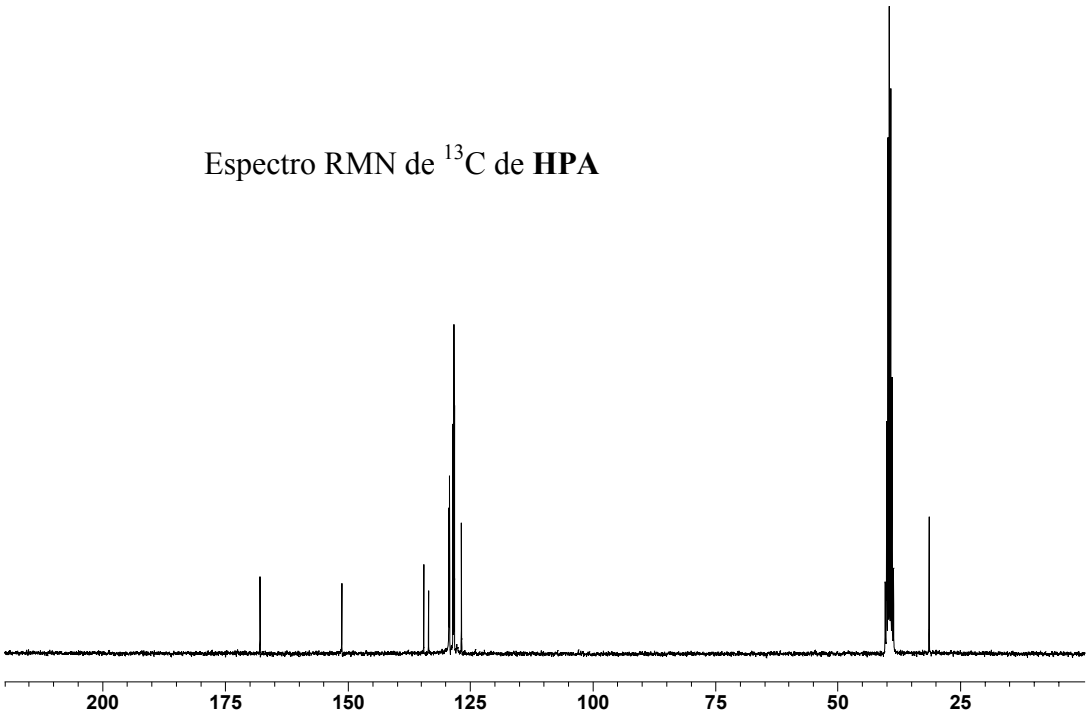


Figura .- Correlación HSQC para **H_2MAE**

Espectro RMN de ^{13}C de **HMeGTSC**



Espectro RMN de ^{13}C de **HPA**



APÉNDICE IV.- Sn(II) y Pb(II)

IV.1.- SÍNTESIS

IV.1.A.-REACTIVIDAD DE LAS SALES METÁLICAS DE Sn(II)

IV.1.B.-REACTIVIDAD DE LAS SALES METÁLICAS DE Pb(II)

IV.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.2.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

IV.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS. ELECTROSPRAY (ESI)

IV.2.5.- ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

IV.2.6.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C

IV.2.6.1.-RMN DE ^{1}H

IV.2.6.2.-RMN DE ^{13}C

IV.1.- SÍNTESIS

IV.1.A.-REACTIVIDAD DE LAS SALES METÁLICAS DE Sn(II)

IV.1.A.1.-REACCIONES CON $SnCl_2$

.- $SnCl_2$ + HMATSC (1:2)

Se disuelven 0,30 g (1,60 mmol) de HMATSC en 8 mL de metanol y 0,15 g (0,80 mmol) de $SnCl_2$ en 5 mL de metanol. Con ayuda de un embudo de presión compensada se añade lentamente la disolución del ligando sobre el metal y la mezcla se mantiene agitando 20 horas. Transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,3; H 4,3; N 25,6 y S 20,0.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

Las aguas madres se concentran en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca. Punto de fusión > 250 ºC. El RMN de ^1H indica que se trata de $SnCl_2$.

.- $SnCl_2$ + HMATSC (1:1)

Una disolución de 0,30 g (1,60 mmol) de HMATSC en 8 mL de metanol se añade a 0,30 g (1,60 mmol) de $SnCl_2$ disueltos en 8 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 20 horas; transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 33,7; H 4,4; N 23,4 y S 17,1.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

Se concentran en la línea de vacío las aguas madres hasta que aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca. Punto de fusión > 250 ºC. El RMN de ^1H indica que se trata de $SnCl_2$

.- $SnCl_2$ + HANTSC (1:2)

0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC se disuelven en 20 mL de metanol y se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,12 g (0,60 mmol) de $SnCl_2$ en 8 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 20 horas; transcurrido este tiempo se filtra y se seca el precipitado amarillo que se forma. Punto de fusión: 240 ºC. El RMN de ^1H indica que se trata de $SnCl_2$.

2ª fracción.- Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,5; H 2,8; N 11,8 y S 10,4.-teóricos (calculados para [$SnCl_2(H_2L)_2$], $C_{10}H_{14}N_6S_2O_2Cl_2Sn$): C 23,8; H 2,8; N 16,7 y S 12,7; (calculados para [SnCl(HL)], $C_5H_6N_3SOClSn$): C 19,3; H 2,0; N 13,5 y S 10,3.

.- $SnCl_2$ + HANTSC (1:1)

Se disuelven 0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC en 20 mL de metanol y 0,23 g (1,20 mmol) de $SnCl_2$ en 8 mL de metanol. Se añade lentamente la disolución del ligando, con ayuda de un embudo de presión compensada, sobre la del metal y la mezcla se mantiene agitando 20 horas. Transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. $SnCl_2$

2ª fracción: Punto de fusión: 162 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 52,4; H 5,2; N 21,9 y S 12,7.- teóricos (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

IV.1.A.2.-REACCIONES CON $Sn(OAc)_2$

.- $Sn(OAc)_2$ + HMATSC (1:2)

A una disolución de $Sn(OAc)_2$ (10 mL) se añade con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,80 g (4,22 mmol) de HMATSC en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 20 h y precipita un sólido blanco que se filtra y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 185 ºC (d). $Sn(OAc)_2$

2ª y 3ª fracción: Punto de fusión: 210 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 35,6; H 4,0; N 25,8 y S 18,1.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

.- $Sn(OAc)_2$ + HMATSC (1:1)

Una disolución de $Sn(OAc)_2$ (10 mL) se añade con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,40 (2,11 mmol) de HMATSC en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 24 h; transcurrido este tiempo las aguas madres se concentran en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado blanco que se filtra y se

seca. Punto de fusión: 210 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,8; H 4,3; N 27,7 y S 21,0.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

.- $Sn(OAc)_2$ + HANTSC (1:2)

Se disuelven 0,53 g (2,12 mmol) de HANTSC en 20 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de $Sn(OAc)_2$ (5 mL). La mezcla se mantiene agitando durante 24 h; transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 210 ºC. Se obtiene una mezcla de HANTSC, Sn y ligando ciclado.

.- $Sn(OAc)_2$ + HANTSC (1:1)

0,25 g (1,06 mmol) de HANTSC se disuelven en 20 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de $Sn(OAc)_2$ (5 mL). La mezcla se mantiene agitando durante 24 h; transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 210 ºC. Se obtiene una mezcla de HANTSC, Sn y ligando ciclado. Punto de fusión: 225 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,9; H 4,0; N 27,0 y S 19,8.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,8 y S 20,4.

En una segunda fracción se obtiene una mezcla del ligando HANTSC, de $Sn(OAc)_2$ y del ligando ciclado.

IV.1.B.-REACTIVIDAD DE LAS SALES METÁLICAS DE Pb(II)

IV.1.B.1.-REACCIONES CON $PbCl_2$

.- $PbCl_2$ + HMATSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,30 g (1,59 mmol) de HMATSC en 10 mL de metanol y se añade lentamente sobre una suspensión de 0,22 g (0,79 mmol) de $PbCl_2$ en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante dos días y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado blanco que se forma.

1ª fracción: Punto de fusión: 159 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 38,3; H 5,9; N 22,1 y S 16,8.- teóricos (calculados para HMATSC, $C_6H_{11}N_3O_2S$): C 38,1; H 5,8; N 22,2 y S 16,9.

En una segunda fracción se aisla un sólido blanco cuyo punto de fusión >250 ºC coincide con el de $PbCl_2$.

.- $PbCl_2$ + HMATSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,30 g (1,59 mmol) de HMATSC en 10mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,44 g (1,59 mmol) de $PbCl_2$ en 10 ml de metanol. La mezcla se mantiene agitando druante 24 horas y transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío. Punto de fusión: >250 ºC. El espectro de RMN de ^1H sugiere que el producto aislado es $PbCl_2$.

En una segunda fracción se aisla el ligando tiosemicarbazona HMATSC.

.- $PbCl_2$ + HANTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC en 10 mL de metanol y se añade lentamente sobre una suspensión de 0,16 g (0,60 mmol) de $PbCl_2$ en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante dos días y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado blanco que se forma. Punto de fusión: 140 ºC. Se trata del ligando HANTSC y en una segunda fracción se aisla un sólido blanco cuyo punto de fusión >250 ºC coincide con el de $PbCl_2$.

.- $PbCl_2$ + HANTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC en 10mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,30 g (1,20 mmol) de $PbCl_2$ en 10 ml de metanol. La mezcla se mantiene agitando druante 24 horas y transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío. Punto de fusión: >250 ºC. El espectro de RMN de ^1H sugiere que el producto aislado es $PbCl_2$.

En una segunda fracción se aisla el ligando tiosemicarbazona HANTSC.

IV.1.B.2.-REACCIONES CON $Pb(OAc)_2$

.- $Pb(OAc)_2$ + HMATSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,10 g (0,26 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo cristalino que se forma (0,08 g, 64 % de rendimiento). Punto de fusión: 170 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 23,0; H 2,4; N 17,1 y S 11,8.- teóricos (calculados para $[Pb(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3.

Cuando se repite la síntesis utilizando como medio de reacción etanol, se obtiene un sólido amarillo, que se filtra a vacío y se seca (0,076 g, 58 % de rendimiento). Punto de fusión: 171 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 23,0; H 2,6; N 16,9 y S 11,9.- teóricos (calculados para $[Pb(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMATSC (1:1); Tª ambiente

A una disolución de 0,20 g (0,53 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado rosa que se forma (0,100 g, 45 % de rendimiento). Punto de fusión: 165 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 20,0; H 2,8; N 10,1 y S 8,0.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HA)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.

Cambiando el medio de reacción y utilizando etanol, se aisló un sólido rosa claro que se filtra a vacío y se seca (0,071 g, 32 % de rendimiento). Punto de fusión: 163 ºC.

Datos analíticos (%): -experimentales: C 20,1; H 2,5; N 10,0 y S 7,8.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HA)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMATSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,10 g (0,26 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo cristalino que se forma (0,090 g, 72 % de rendimiento). Punto de fusión: 170 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,5; H 2,1; N 14,8 y S 12,1.- teóricos (calculados para [$Pb(HA)_2$], $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3.

Cambiando el medio de reacción y utilizando etanol, siguiendo la misma síntesis precipita un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,059 g, 45 % de rendimiento). Punto de fusión: 169 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,9; H 2,2; N 15,8 y S 12,2.- teóricos (calculados para [$Pb(HA)_2$], $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMATSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente a una disolución de 0,20 g (0,53 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado rosa que se forma (0,088 g, 40 % de rendimiento). Punto de fusión: 165 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 19,2; H 2,1; N 9,7 y S 8,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HA)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.

Se repite la síntesis utilizando como medio de reacción etanol y se obtiene un precipitado rosa que se filtra a vacío y se seca (0,062 g, 28 % de rendimiento). Punto de fusión: 165 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 19,8; H 2,5; N 9,6 y S 8,0.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HA)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEBTSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,07 g (0,18 mmol) de

$Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,052 g, 58 % de rendimiento). Punto de fusión: 205 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 29,7; H 2,0; N 10,2 y S 6,5.- teóricos (calculados para $[Pb(HB)_2]$, $C_{20}H_{10}N_6O_2S_2Pb$): C 37,3; H 2,5; N 13,1 y S 10,0.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEBTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una disolución de 0,14 g (0,37 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,126 g, 53 % de rendimiento). Punto de fusión: 193 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,0; H 2,4; N 12,7 y S 9,4.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HB)], $C_{12}H_{11}N_3O_3SPb$): C 29,7; H 2,3; N 8,7 y S 6,6.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEBTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una disolución de 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 1 hora; transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,096 g, 82 % de rendimiento). Punto de fusión: 199 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 36,9; H 2,4; N 12,8 y S 10,0.- teóricos (calculados para $[Pb(HB)_2]$, $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pb$): C 37,3; H 2,5; N 13,1 y S 10,0.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEBTSC (1:1); Reflujo

A 0,14 g (0,37 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se le añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 1 hora y transcurrido este tiempo se forma un sólido gris que se filtra a vacío y se seca (0,132 g, 55 % de rendimiento). Punto de fusión: 197 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 35,4; H 2,3; N 12,3 y S 9,8.- teóricos (calculados para $[Pb(HB)_2]$, $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pb$): C 37,3; H 2,5; N 13,1 y S 10,0.

.- $Pb(OAc)_2$ + HXOTSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC se disuelven en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ se disuelven en 5 mL de metanol. Lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, se añade la disolución del ligando sobre la del metal y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,072 g, 54 % de rendimiento). Punto de fusión: 192 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 24,5; H 2,9; N 13,7 y S 10,7.- teóricos (calculados para $[Pb(HX)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$): C 24,9; H 2,8; N 14,5 y S 11,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HXOTSC (1:1); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol y 0,17 g (0,46 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,092 g, 44 % de rendimiento). Punto de fusión: 153 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 20,6; H 2,4; N 8,9 y S 7,0.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HX)], $C_8H_{12}N_3O_4SPb$): C 21,2; H 2,6; N 9,3 y S 7,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HXOTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,09 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido salmón que se filtra a vacío y se seca (0,077 g, 58 % de rendimiento). Punto de fusión: 190 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 24,8; H 3,0; N 13,7 y S 10,7.- teóricos (calculados para $[Pb(HX)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$): C 24,9; H 2,8; N 14,5 y S 11,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HXOTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,17 g (0,46 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido salmón que se filtra a vacío y se seca (0,118 g, 44 % de rendimiento).

Punto de fusión: 190 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 24,7; H 3,0; N 13,6 y S 10,6.- teóricos (calculados para [$Pb(HX)_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$): C 24,9; H 2,8; N 14,5 y S 11,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPRTSC (1:2); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,09 g (0,24 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido amarillo claro que se filtra a vacío y se seca (0,04 g, 31 % de rendimiento). Punto de fusión: 178 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 26,0; H 2,8; N 14,9 y S 11,6.- teóricos (calculados para [$Pb(HP)_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pb$): C 26,3; H 2,9; N 15,3 y S 11,7.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPRTSC (1:1); Tª ambiente

A 0,18 g (0,49 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,087 g, 41 % de rendimiento). Punto de fusión: 173 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 21,5; H 2,5; N 8,7 y S 6,9.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HP)], $C_8H_{12}N_3O_3SPb$): C 21,9; H 2,7; N 9,6 y S 7,3; (calculados para [Pb(OAc)(HP)]·H_2O, $C_8H_{14}N_3O_4SPb$): C 21,1; H 3,1; N 9,2 y S 7,0.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPRTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,24 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido marrón que se filtra a vacío y se seca (0,044 g, 33 % de rendimiento). Punto de fusión: 178 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 25,7; H 2,9; N 14,6 y S 11,4.- teóricos (calculados para [$Pb(HP)_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pb$): C 26,3; H 2,9; N 15,3 y S 11,7; (calculados para [$Pb(HP)_2$]·H_2O, $C_{12}H_{18}N_6O_3S_2Pb$): C 25,5; H 3,2; N 14,8 y S 11,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPRTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una disolución de 0,18 g (0,49 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido marrón que se filtra a vacío y se seca (0,143 g, 67 % de rendimiento). Punto de fusión: 173 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 20,3; H 2,3; N 8,8 y S 7,0.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HP)], $C_8H_{12}N_3O_3SPb$): C 21,9; H 2,7; N 9,6 y S 7,3; (calculados para [Pb(OAc)(HP)]·$2H_2O$, $C_8H_{16}N_3O_5SPb$): C 20,3; H 3,4; N 8,8 y S 6,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEMTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y 0,08 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,078 g, 78 % de rendimiento). Punto de fusión: 182 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 21,6; H 2,6; N 9,4 y S 7,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HE)], $C_8H_{12}N_3O_3SPb$): C 22,0; H 2,5; N 9,6 y S 7,4; (calculados para [Pb(OAc)(HE)]·H_2O, $C_8H_{14}N_3O_4SPb$): C 21,1; H 3,1; N 9,2 y S 7,0.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEMTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol se añade a una disolución de 0,17 g (0,46 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,096 g, 48 % de rendimiento). Punto de fusión: 182 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 21,6; H 2,6; N 9,4 y S 7,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HE)], $C_8H_{12}N_3O_3SPb$): C 22,0; H 2,5; N 9,6 y S 7,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEMTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y 0,08 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a

reflujo hasta que aparece un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,097 g, 86 % de rendimiento). Punto de fusión: 185 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 21,2; H 2,7; N 9,6 y S 6,5.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HE)], $C_8H_{12}N_3O_3SPb$): C 22,0; H 2,5; N 9,6 y S 7,4; (calculados para [Pb(OAc)(HE)]·H_2O, $C_8H_{14}N_3O_4SPb$): C 21,1; H 3,1; N 9,2 y S 7,0.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEMTSC (1:1); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,17 g (0,46 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido beige que se filtra a vacío y se seca (0,206 g, 70 % de rendimiento). Punto de fusión: 184 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 21,7; H 2,6; N 9,4 y S 6,8.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HE)], $C_8H_{12}N_3O_3SPb$): C 22,0; H 2,5; N 9,6 y S 7,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEETSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,08 g (0,21 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma.

1ª fracción (0,064 g, 68 % de rendimiento): Punto de fusión: 185 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 23,1; H 2,6; N 8,9 y S 6,9.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HEE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 23,9; H 2,9; N 9,3 y S 7,1.

2ª fracción (0,024 g, 20 % de rendimiento): Punto de fusión: 146 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 28,9; H 3,8; N 14,3 y S 10,9.- teóricos (calculados para [$Pb(HEE)_2$]·H_2O·0,6MeOH, $C_{14,6}H_{24,4}N_6O_{3,6}S_2Pb$): C 28,8; H 3,7; N 14,1 y S 10,7.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEETSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,16 g (0,43 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,154 g, 80 % de rendimiento). Punto de fusión: 182 ºC (d).

Datos analíticos (%): -experimentales: C 23,9; H 2,7; N 9,2 y S 7,3.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HEE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 23,9; H 2,9; N 9,3 y S 7,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEETSC (1:2); Reflujo

A una disolución de 0,08 g (0,21 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido amarillo claro que se filtra a vacío y se seca (0,034 g, 36 % de rendimiento). Punto de fusión: 182 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 23,0; H 2,7; N 8,7 y S 6,7.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HEE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 23,9; H 2,9; N 9,3 y S 7,1; (calculados para [Pb(OAc)(HEE)]·H_2O, $C_9H_{15}N_3O_4SPb$): C 23,0; H 3,2; N 8,9 y S 6,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEETSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,16 g (0,43 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mLde metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción (0,127 g, 65 % de rendimiento): Punto de fusión: 183 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,5; H 2,6; N 8,6 y S 6,5.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HEE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 23,9; H 2,9; N 9,3 y S 7,1; (calculados para [Pb(OAc)(HEE)]·$2H_2O$, $C_9H_{17}N_3O_5SPb$): C 22,2; H 3,5; N 8,6 y S 6,6.

De la segunda fracción se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

2ª fracción (0,029 g, 15 % de rendimiento): Punto de fusión: 185 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 28,9; H 3,6; N 14,0 y S 10,8.- teóricos (calculados para [$Pb(HEE)_2$]·H_2O·0,6MeOH, $C_{14,6}H_{24,4}N_6O_{3,6}S_2Pb$): C 28,8; H 3,7; N 14,1 y S 10,7.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMAETSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado

amarillo claro que se forma (0,04 g, 47 % de rendimiento). Punto de fusión: 217 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 24,7; H 2,9; N 10,0 y S 7,7.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HMAE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 24,0; H 2,8; N 9,3 y S 7,1.

En una segunda fracción se obtienen unos cristales transparentes adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

2ª fracción (0,02 g, 15 % de rendimiento): Punto de fusión: 232 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 29,1; H 3,3; N 14,3 y S 11,3.- teóricos (calculados para [$Pb(HMAE)_2$], $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pb$): C 29,2; H 3,5; N 14,6 y S 11,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMAETSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente a una disolución de 0,17 g (0,46 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo cristalino que se forma (0,062 g, 30 % de rendimiento). Punto de fusión: 217 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 24,0; H 2,8; N 9,4 y S 7,3.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HMAE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 24,0; H 2,8; N 9,3 y S 7,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMAETSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,23 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado beige que se forma (0,06 g, 45 % de rendimiento). Punto de fusión: 232 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 29,2; H 3,3; N 14,4 y S 11,5.- teóricos (calculados para [$Pb(HMAE)_2$], $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pb$): C 29,2; H 3,5; N 14,6 y S 11,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HMAETSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una disolución de 0,17 g (0,46 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo cristalino que se forma (0,075 g, 36 % de rendimiento). Punto

de fusión: 218 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 24,0; H 2,8; N 9,3 y S 7,4.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HMAE)], $C_9H_{13}N_3O_3SPb$): C 24,0; H 2,8; N 9,3 y S 7,1.

.- $Pb(OAc)_2$ + HANTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,20 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo que se forma (0,048 g, 48 % de rendimiento). Punto de fusión: 171 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,8; H 2,4; N 16,0 y S 12,1.- teóricos (calculados para [$Pb(HA)_2$], $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3.

De la síntesis realizada en etanol y siguiendo el mismo procedimiento se aisló un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,053 g, 52 % de rendimiento). Punto de fusión: 170 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,9; H 2,2; N 16,1 y S 12,0.- teóricos (calculados para [$Pb(HA)_2$], $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + HANTSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,15 g (0,40 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo que se forma (0,060 g, 35 % de rendimiento). Punto de fusión: 162 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 19,4; H 2,3; N 9,4 y S 6,8.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HA)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6; (calculados para [Pb(OAc)(HA)]·H_2O, $C_7H_{11}N_3O_4SPb$): C 19,1; H 2,5; N 9,5 y S 7,3.

Cuando se repite el procedimiento de síntesis cambiando el medio de reacción por etanol, se obtiene un sólido amarillo claro que se filtra a vacío y se seca (0,072 g, 43 % de rendimiento). Punto de fusión: 162 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HA)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6; (calculados para [Pb(OAc)(HA)]·H_2O, $C_7H_{11}N_3O_4SPb$): C 19,1; H 2,5; N 9,5 y S 7,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + HANTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,20 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo que se forma (0,042 g, 42 % de rendimiento). Punto de fusión: 172 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,8; H 2,4; N 15,9 y S 12,0.- teóricos (calculados para $[Pb(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3; (calculados para $[Pb(HA)_2]\cdot H_2O$, $C_{10}H_{14}N_6O_3S_2Pb$): C 22,3; H 2,6; N 15,6 y S 11,9.

De la reacción utilizando como disolvente etanol, precipita un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,045 g, 45 % de rendimiento). Punto de fusión: 172 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 22,5; H 2,6; N 15,7 y S 11,8.- teóricos (calculados para $[Pb(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pb$): C 23,1; H 2,3; N 16,2 y S 12,3; (calculados para $[Pb(HA)_2]\cdot H_2O$, $C_{10}H_{14}N_6O_3S_2Pb$): C 22,3; H 2,6; N 15,6 y S 11,9.

.- $Pb(OAc)_2$ + HANTSC (1:1); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,15 g (0,40 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado amarillo que se forma (0,048 g, 28 % de rendimiento). Punto de fusión: 162 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 19,2; H 2,1; N 9,6 y S 8,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HL)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.

Se repite la síntesis utilizando como disolvente etanol y se filtra a vacío y se seca un sólido amarillo (0,061 g, 36 % de rendimiento). Punto de fusión: 160 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 19,8; H 2,5; N 9,4 y S 7,9.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HL)], $C_7H_9N_3O_3SPb$): C 19,9; H 2,4; N 9,9 y S 7,6.

.- $Pb(OAc)_2$ + HISTSC (1:2); T^a ambiente

A 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se le añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se

seca el sólido blanco que se forma (0,059 g, 60 % de rendimiento). Punto de fusión: 200 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 31,3; H 3,2; N 11,9 y S 6,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(ISTSC)], $C_{14}H_{18}N_4O_4SPb$): C 30,9; H 3,3; N 10,9 y S 5,9.

.- $Pb(OAc)_2$ + HISTSC (1:1); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol y 0,13 g (0,36 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma (0,114 g, 41 % de rendimiento). Punto de fusión: 190 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,6; H 3,9; N 14,4 y S 7,0.- teóricos (calculados para [$Pb(ISTSC)_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$): C 37,6; H 3,9; N 14,6 y S 8,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HISTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 1 hora; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma. Punto de fusión: 191 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 35,0; H 3,5; N 13,6 y S 8,8. Se trata de una mezcla que no ha podido ser identificada.

.- $Pb(OAc)_2$ + HISTSC (1:1); Reflujo

A una disolución de 0,13 g (0,36 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente a una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 1 hora; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido gris oscuro que se forma. Punto de fusión: 202 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 31,1; H 3,2; N 12,1 y S 9,1. El sólido aislado resultó ser una mezcla que no se ha podido identificar.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPSTSC (1:2); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una disolución de 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se

seca el sólido rosa claro que se forma (0,06 g, 44 % de rendimiento). Punto de fusión: 184 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 36,6; H 3,9; N 14,2 y S 8,1.- teóricos (calculados para [$Pb(PSTSC)_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$): C 37,6; H 3,9; N 14,6 y S 8,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPSTSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,13 g (0,36 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rosa que se forma (0,107 g, 39 % de rendimiento). Punto de fusión: 184 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 36,4; H 3,9; N 14,0 y S 7,8.- teóricos (calculados para [$Pb(PSTSC)_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$): C 37,6; H 3,9; N 14,6 y S 8,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPSTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,18 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido marrón que se filtra a vacío y se seca (0,02 g, 15 % de rendimiento). Punto de fusión: 184ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 37,6; H 3,8; N 14,6 y S 8,1.- teóricos (calculados para [$Pb(PSTSC)_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$): C 37,6; H 3,9; N 14,6 y S 8,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HPSTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una disolución de 0,13 g (0,36 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido rosa que se filtra a vacío y se seca (0,05 g, 36 % de rendimiento). Punto de fusión: 183 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 36,1; H 3,8; N 14,0 y S 8,4.- teóricos (calculados para [$Pb(PSTSC)_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pb$): C 37,6; H 3,9; N 14,6 y S 8,4.

.- $Pb(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:2); Tª ambiente

A una disolución de 0,07 g (0,19 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol. La

mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido naranja que se forma. Punto de fusión: 151 ºC (d). Datos analíticos (%): - experimentales: C 14,0; H 1,3; N 6,5 y S 8,3. Producto no identificado.

.- $Pb(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:1); Tª ambiente

A 0,14 g (0,38 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido rojo y amarillo que se forma. Punto de fusión: 93 ºC (d). Datos analíticos (%): - experimentales: C 29,7; H 3,5; N 10,7 y S 6,2. Producto no identificado.

.- $Pb(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a 0,07 g (0,19 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido rojo que se filtra y se seca. El espectro de RMN de ^1H no presenta ninguna señal. Las aguas madres se siguen concentrando y se obtiene un aceite amarillo que no fue posible romper con ningún disolvente ni mezclas de disolventes y finalmente se estropeó.

.- $Pb(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:1); Reflujo

A 0,14 g (0,38 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un sólido rojo que no presenta señales en el espectro de RMN de ^1H; se sigue concentrando la muestra y aparece un aceite amarillo que no se pudo romper con ningún disolvente ni con mezclas.

.- $Pb(OAc)_2$ + HBuGTSC (1:2); Tª ambiente

A una disolución de 0,09 g (0,25 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el

sólido amarillo que se forma (0,116 g, 26 % de rendimiento). Punto de fusión: 164 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 25,5; H 3,4; N 14,0 y S 10,7.- teóricos (calculados para [Pb(BuGTSC)$_2$], $C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 27,5; H 3,9; N 13,7 y S 10,5.

.- Pb(OAc)$_2$ + HBuGTSC (1:1); Tª ambiente

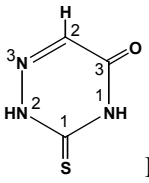
Se disuelven 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,18 g (0,50 mmol) de Pb(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,132 g, 21 % de rendimiento). Punto de fusión: 150 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 18,1; H 2,5; N 9,6 y S 7,4.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(MeGTSC)], $C_7H_{13}N_3O_5SPb$): C 18,3; H 2,9; N 9,2 y S 7,0.

.- Pb(OAc)$_2$ + HBuGTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,25 mmol) de Pb(OAc)$_2$ en 5 ml de metanol. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del ligando sobre la del metal. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,194 g, 51 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 14,2; H 1,8; N 15,3 y S 11,7.- teóricos (calculados para [Pb(HTz)$_2$], $C_6H_4N_6O_2S_2Pb$): C 15,5; H 0,8; N 18,1 y S 13,8; (calculados para [Pb(HTz)$_2$]·3H$_2$O, $C_6H_{10}N_6O_5S_2Pb$): C 13,9; H 1,9; N 16,2 y S 12,4.

Cuando el complejo se recristaliza en DMSO, se obtienen cristales de fórmula [Pb(Tz)] adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

*



H_2Tz = ligando triazina.

.- Pb(OAc)$_2$ + HBuGTSC (1:1); Reflujo

A una disolución de 0,18 g (0,25 mmol) de Pb(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6

horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,354 g, 61 % de rendimiento). Punto de fusión: 153 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 17,2; H 2,0; N 9,8 y S 7,5.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HTz)], $C_5H_5N_3O_3SPb$): C 16,9; H 2,2; N 9,6 y S 7,5.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,28 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y se añade lentamente a una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma.

1ª fracción (0,053 g, 43 % de rendimiento): Punto de fusión: 189 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 18,8; H 2,3; N 9,6 y S 7,1.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(EtGTSC)], $C_7H_{11}N_3O_4SPb$): C 19,0; H 2,5; N 9,5 y S 7,3.

2ª fracción (0,018 g, 15 % de rendimiento): Punto de fusión: 153 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 17,0; H 2,1; N 9,8 y S 7,7.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(MeGTSC)], $C_6H_9N_3O_4SPb$): C 16,9; H 2,1; N 9,6 y S 7,5.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:1); Tª ambiente

A una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,22 g (0,57 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma.

1ª fracción (0,073 g, 30 % de rendimiento): Punto de fusión: 187 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 18,9; H 2,3; N 9,4 y S 7,4.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(EtGTSC)], $C_7H_{11}N_3O_4SPb$): C 19,0; H 2,5; N 9,5 y S 7,3.

2ª fracción (0,066 g, 27 % de rendimiento): Punto de fusión: 153 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 17,4; H 2,1; N 9,8 y S 7,6.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(MeGTSC)], $C_6H_9N_3O_4SPb$): C 16,9; H 2,1; N 9,6 y S 7,5.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:2); Reflujo

A una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol se añade con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,10 g (0,28 mmol) de

$Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra y se seca. Punto de fusión: >250 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 11,9; H 1,0; N 3,7 y S 3,0. Se trata de una mezcla de productos que no han podido ser identificados.

.- $Pb(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:1); Reflujo

0,22 g (0,57 mmol) de $Pb(OAc)_2$ se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 159 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 15,0; H 1,6; N 7,5 y S 5,7. Se aisló una mezcla de productos que no se han identificado.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:2); Tª ambiente

Una disolución de 0,06 g (0,17 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma (0,188 g, 46 % de rendimiento). Punto de fusión: 177 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 46,3; H 3,7; N 10,8 y S 8,2.- teóricos (calculados para [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)], $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$): C 46,6; H 3,4; N 10,9 y S 8,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:1); Tª ambiente

A una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,13 g (0,35 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a agitando durante 7 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma (0,326 g, 40 % de rendimiento). Punto de fusión: 175 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 46,2; H 3,5; N 10,5 y S 8,4.- teóricos (calculados para [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)], $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$): C 46,6; H 3,4; N 10,9 y S 8,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,06 g (0,17 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y se añaden a una suspensión de 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma (0,09 g, 22 % de rendimiento). Punto de fusión: 173 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 46,3; H 3,7; N 10,8 y S 8,2.- teóricos (calculados para [Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)], $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$): C 46,6; H 3,4; N 10,9 y S 8,3.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:1); Reflujo

A una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,13 g (0,35 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 7 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma (0,121 g, 70 % de rendimiento). Punto de fusión: 177 ºC. Datos analíticos (%): -experimentales: C 36,7; H 2,7; N 8,4 y S 6,4.- teóricos (calculados para [Pb(PAPTSC)], $C_{15}H_{13}N_3OSPb$): C 36,7; H 2,6; N 8,5 y S 6,5.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:2); Tª ambiente

Sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol, se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,06 g (0,16 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,083 g, 63 % de rendimiento). Punto de fusión: 208 ºC (d). Datos analíticos (%): -experimentales: C 43,4; H 2,9; N 10,2 y S 7,7.- teóricos (calculados para [$Pb(HBAPTSC)_2$], $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 44,8; H 2,9; N 10,4 y S 7,8; (calculados para [$Pb(HBAPTSC)_2$]·H_2O, $C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$): C 43,8; H 3,1; N 10,2 y S 7,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,12 g (0,33 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente, y con ayuda de un embudo de presión compensada, sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que

forma (0,174 g, 64 % de rendimiento). Punto de fusión: 208 ºC (d). Datos analíticos (%): - experimentales: C 43,0; H 2,9; N 10,1 y S 7,7.- teóricos (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 44,8; H 2,9; N 10,4 y S 7,8; (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$, $C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$): C 43,8; H 3,1; N 10,2 y S 7,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (2:1); Tª ambiente

0,13 g (0,66 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,103 g, 38 % de rendimiento). Punto de fusión: 208 ºC (d). Datos analíticos (%): - experimentales: C 43,9; H 3,0; N 10,1 y S 7,6.- teóricos (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 44,8; H 2,9; N 10,4 y S 7,8; (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$, $C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$): C 43,8; H 3,1; N 10,2 y S 7,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:2); Reflujo

Sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol, se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,06 g (0,16 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,123 g, 90 % de rendimiento). Punto de fusión: 208 ºC (d). Datos analíticos (%): - experimentales: C 43,3; H 2,8; N 10,3 y S 7,7.- teóricos (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 44,8; H 2,9; N 10,4 y S 7,8; (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$, $C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$): C 43,8; H 3,1; N 10,2 y S 7,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,12 g (0,33 mmol) de $Pb(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y se añaden a una suspensión de 0,10 g (0,33 mol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo intenso que se forma (0,120 g, 44 % de rendimiento). Punto de fusión: 208 ºC (d). Datos analíticos (%): - experimentales: C 39,1; H 2,6; N 10,2 y S 7,7.- teóricos (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]$,

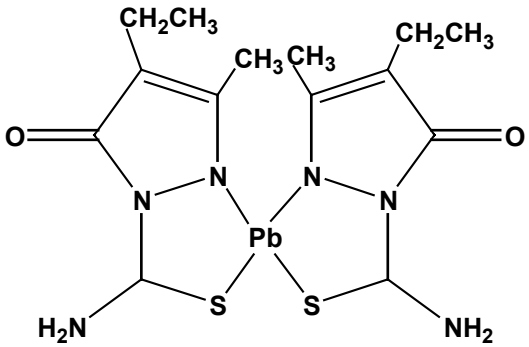
$C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 44,8; H 2,9; N 10,4 y S 7,8; (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot H_2O$, $C_{30}H_{26}N_6O_5S_2Pb$): C 43,8; H 3,1; N 10,2 y S 7,8.

.- $Pb(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (2:1); Reflujo

0,13 g (0,66 mmol) de $Pb(OAc)_2$ disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra y se seca el sólido amarillo-anaranjado que se forma. Punto de fusión: 198 ºC (d). Se aisló una mezcla que no ha podido ser identificada.

IV.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

$[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$



Datos cristalográficos de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{28,6}H_{44,4}N_{12}O_{5,6}Pb_2S_4$	**Z**	8
Masa Molecular	1188,58	**D(cal) Mg/m^3**	2,040
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	8,961
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	4582
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,24 x 0,11 x 0,04
Grupo Espacial	*C*2/c	**Intervalo de θ (º)**	2,59 – 27,41
a (Å)	27,9900(5)	**Intervalo h, k, l**	-36, 34; -5, 9; -48, 48
b (Å)	7,2980(2)	**No. Reflex. medidas**	16846
c (Å)	37,8920(8)	**No. Reflex. únicas**	8406
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,1056
β (º)	90,2560(10)	**R**	0,0580
γ (º)	90	**R_w**	0,1036
V (Å^3)	7740,2(3)	**GOF**	1,084

Distancias interatómicas (Å) de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb(1)-N(13)	2,555(8)	Pb(2)-S(31)^{iii}	3,274(3)
Pb(1)-N(16)	2,691(9)	Pb(2)-S(31)	3,274(3)
Pb(1)-S(12)	2,838(3)	Pb(2)-Pb(3)^{iv}	3,6096(8)
Pb(1)-S(11)	2,920(3)	Pb(2)-Pb(3)	3,6884(8)
Pb(1)-N(16)^{i}	3,003(8)	S(21)-C(21)	1,708(11)
Pb(1)-S(11)^{ii}	3,180(3)	O(21)-C(24)	1,250(14)
Pb(1)-S(12)^{i}	3,317(3)	N(21)-C(21)	1,309(14)
Pb(1)-Pb(1)^{i}	3,6234(8)	N(22)-C(21)	1,385(11)
S(11)-C(11)	1,718(11)	N(22)-N(23)	1,406(13)
S(12)-C(18)	1,736(11)	N(22)-C(24)	1,438(13)
O(11)-C(14)	1,239(14)	N(23)-C(22)	1,390(12)
O(12)-C(111)	1,264(11)	C(22)-C(23)	1,363(16)
N(11)-C(11)	1,346(15)	C(22)-C(25)	1,510(16)

N(12)-C(11)	1,366(13)	C(23)-C(24)	1,420(16)
N(12)-N(13)	1,379(13)	C(23)-C(26)	1,511(13)
N(12)-C(14)	1,441(13)	C(26)-C(27)	1,613(16)
N(13)-C(12)	1,359(12)	Pb(3)-N(33)^{iii}	2,637(9)
N(14)-C(18)	1,305(13)	Pb(3)-N(33)	2,637(9)
N(15)-C(18)	1,344(15)	Pb(3)-S(31)	2,922(3)
N(15)-N(16)	1,416(12)	Pb(3)-S(31)^{iii}	2,922(3)
N(15)-C(111)	1,444(12)	Pb(3)-N(23)^{v}	3,002(8)
N(16)-C(19)	1,336(15)	Pb(3)-N(23)^{vi}	3,002(8)
C(12)-C(13)	1,408(14)	Pb(3)-S(21)^{vi}	3,201(3)
C(12)-C(15)	1,466(15)	Pb(3)-S(21)^{v}	3,201(3)
C(13)-C(14)	1,401(16)	Pb(3)-Pb(2)^{vi}	3,6096(8)
C(13)-C(16)	1,539(12)	S(31)-C(31)	1,723(11)
C(16)-C(17)	1,507(14)	O(31)-C(34)	1,289(12)
C(19)-C(110)	1,414(13)	N(31)-C(31)	1,320(12)
C(19)-C(112)	1,497(17)	N(32)-C(31)	1,357(11)
C(110)-C(111)	1,363(15)	N(32)-N(33)	1,402(10)
C(110)-C(113)	1,502(14)	N(32)-C(34)	1,412(14)
C(113)-C(114)	1,549(13)	N(33)-C(32)	1,337(13)
Pb(2)-N(23)	2,599(9)	C(32)-C(33)	1,395(15)
Pb(2)-N(23)^{iii}	2,599(9)	C(32)-C(35)	1,501(13)
Pb(2)-S(21)^{iii}	2,905(3)	C(33)-C(34)	1,407(12)
Pb(2)-S(21)	2,905(3)	C(33)-C(36)	1,516(14)
Pb(2)-N(33)^{iii}	3,092(9)	C(36)-C(37)	1,514(14)
Pb(2)-N(33)	3,092(9)	O(1S)-C(2S)	1,64(2)

i: -x+1/2,-y+1/2,-z+2; **ii:**-x+1/2,-y-1/2,-z+2; **iii:**-x+1,y,-z+1/2; **iv:**x,y-1,z; **v:**-x+1,y+1,-z+1/2; **vi:**x,y+1,z

Ángulos de enlace (º) de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

	Ángulo		**Ángulo**
N(13)-Pb(1)-N(16)	90,6(3)	S(31)^{iii}-Pb(2)-Pb(3)^{vi}	130,82(5)
N(13)-Pb(1)-S(12)	82,6(2)	S(31)-Pb(2)-Pb(3)^{vi}	130,82(5)
N(16)-Pb(1)-S(12)	66,6(2)	N(23)-Pb(2)-Pb(3)	125,04(18)
N(13)-Pb(1)-S(11)	66,5(2)	N(23)^{iii}-Pb(2)-Pb(3)	125,04(18)
N(16)-Pb(1)-S(11)	142,6(2)	S(21)^{iii}-Pb(2)-Pb(3)	122,34(6)
S(12)-Pb(1)-S(11)	80,93(9)	S(21)-Pb(2)-Pb(3)	122,34(6)
N(13)-Pb(1)-N(16)^{i}	148,9(3)	N(33)^{iii}-Pb(2)-Pb(3)	44,70(16)
N(16)-Pb(1)-N(16)^{i}	101,2(2)	N(33)-Pb(2)-Pb(3)	44,70(16)
S(12)-Pb(1)-N(16)^{i}	76,04(19)	S(31)^{iii}-Pb(2)-Pb(3)	49,18(5)
S(11)-Pb(1)-N(16)^{i}	87,78(19)	S(31)-Pb(2)-Pb(3)	49,18(5)
N(13)-Pb(1)-S(11)^{ii}	78,2(2)	Pb(3)^{vi}-Pb(2)-Pb(3)	180,0
N(16)-Pb(1)-S(11)^{ii}	99,1(2)	C(21)-S(21)-Pb(2)	97,2(4)
S(12)-Pb(1)-S(11)^{ii}	155,99(7)	C(21)-N(22)-N(23)	120,1(9)
S(11)-Pb(1)-S(11)^{ii}	104,11(8)	C(21)-N(22)-C(24)	126,1(10)
N(16)^{i}-Pb(1)-S(11)^{ii}	127,08(19)	N(23)-N(22)-C(24)	113,7(8)
N(13)-Pb(1)-S(12)^{i}	153,3(2)	C(22)-N(23)-N(22)	101,3(9)
N(16)-Pb(1)-S(12)^{i}	72,8(2)	C(22)-N(23)-Pb(2)	126,6(7)
S(12)-Pb(1)-S(12)^{i}	108,34(7)	N(22)-N(23)-Pb(2)	112,3(6)

S(11)-Pb(1)-S(12)^{i}	138,10(7)	N(21)-C(21)-N(22)	115,9(9)
N(16)^{i}-Pb(1)-S(12)^{i}	57,2(2)	N(21)-C(21)-S(21)	122,2(7)
S(11)^{ii}-Pb(1)-S(12)^{i}	83,84(7)	N(22)-C(21)-S(21)	122,0(9)
N(13)-Pb(1)-Pb(1)^{i}	135,78(19)	C(23)-C(22)-N(23)	114,2(11)
N(16)-Pb(1)-Pb(1)^{i}	54,40(16)	C(23)-C(22)-C(25)	128,8(10)
S(12)-Pb(1)-Pb(1)^{i}	60,33(6)	N(23)-C(22)-C(25)	116,9(11)
S(11)-Pb(1)-Pb(1)^{i}	123,91(6)	C(22)-C(23)-C(24)	108,3(10)
N(16)^{i}-Pb(1)-Pb(1)^{i}	46,77(16)	C(22)-C(23)-C(26)	129,0(12)
S(11)^{ii}-Pb(1)-Pb(1)^{i}	128,11(6)	C(24)-C(23)-C(26)	122,7(12)
S(12)^{i}-Pb(1)-Pb(1)^{i}	48,02(5)	O(21)-C(24)-C(23)	134,8(11)
C(11)-S(11)-Pb(1)	96,5(4)	O(21)-C(24)-N(22)	122,8(10)
C(18)-S(12)-Pb(1)	100,5(4)	C(23)-C(24)-N(22)	102,5(10)
C(11)-N(12)-N(13)	121,9(9)	C(23)-C(26)-C(27)	111,6(9)
C(11)-N(12)-C(14)	125,9(11)	N(33)^{iii}-Pb(3)-N(33)	111,1(4)
N(13)-N(12)-C(14)	112,1(10)	N(33)^{iii}-Pb(3)-S(31)	79,26(17)
C(12)-N(13)-N(12)	105,7(8)	N(33)-Pb(3)-S(31)	65,62(17)
C(12)-N(13)-Pb(1)	124,8(7)	N(33)^{iii}-Pb(3)-S(31)^{iii}	65,62(17)
N(12)-N(13)-Pb(1)	113,7(6)	N(33)-Pb(3)-S(31)^{iii}	79,26(17)
C(18)-N(15)-N(16)	122,6(9)	S(31)-Pb(3)-S(31)^{iii}	116,00(11)
C(18)-N(15)-C(111)	127,6(9)	N(33)^{iii}-Pb(3)-N(23)^{v}	141,0(2)
N(16)-N(15)-C(111)	109,8(9)	N(33)-Pb(3)-N(23)^{v}	91,2(3)
C(19)-N(16)-N(15)	104,5(8)	S(31)-Pb(3)-N(23)^{v}	139,74(19)
C(19)-N(16)-Pb(1)	130,4(8)	S(31)^{iii}-Pb(3)-N(23)^{v}	89,10(16)
N(15)-N(16)-Pb(1)	113,1(6)	N(33)^{iii}-Pb(3)-N(23)^{vi}	91,2(3)
N(11)-C(11)-N(12)	116,3(10)	N(33)-Pb(3)-N(23)^{vi}	141,0(2)
N(11)-C(11)-S(11)	122,0(9)	S(31)-Pb(3)-N(23)^{vi}	89,10(16)
N(12)-C(11)-S(11)	121,7(10)	S(31)^{iii}-Pb(3)-N(23)^{vi}	139,74(19)
N(13)-C(12)-C(13)	110,1(11)	N(23)^{v}-Pb(3)-N(23)^{vi}	90,3(3)
N(13)-C(12)-C(15)	121,4(9)	N(33)^{iii}-Pb(3)-S(21)^{vi}	80,03(18)
C(13)-C(12)-C(15)	128,5(9)	N(33)-Pb(3)-S(21)^{vi}	154,04(17)
C(14)-C(13)-C(12)	109,3(9)	S(31)-Pb(3)-S(21)^{vi}	140,33(8)
C(14)-C(13)-C(16)	122,4(11)	S(31)^{iii}-Pb(3)-S(21)^{vi}	84,88(8)
C(12)-C(13)-C(16)	128,2(11)	N(23)^{v}-Pb(3)-S(21)^{vi}	68,01(19)
O(11)-C(14)-C(13)	133,5(11)	N(23)^{vi}-Pb(3)-S(21)^{vi}	57,92(16)
O(11)-C(14)-N(12)	123,8(12)	N(33)^{iii}-Pb(3)-S(21)^{v}	154,04(17)
C(13)-C(14)-N(12)	102,6(10)	N(33)-Pb(3)-S(21)^{v}	80,03(18)
C(17)-C(16)-C(13)	113,9(9)	S(31)-Pb(3)-S(21)^{v}	84,88(8)
N(14)-C(18)-N(15)	119,2(9)	S(31)^{iii}-Pb(3)-S(21)^{v}	140,33(8)
N(14)-C(18)-S(12)	118,9(9)	N(23)^{v}-Pb(3)-S(21)^{v}	57,92(16)
N(15)-C(18)-S(12)	121,9(8)	N(23)^{vi}-Pb(3)-S(21)^{v}	68,0(2)
N(16)-C(19)-C(110)	112,6(12)	S(21)^{vi}-Pb(3)-S(21)^{v}	100,11(11)
N(16)-C(19)-C(112)	120,2(10)	N(33)^{iii}-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	124,43(18)
C(110)-C(19)-C(112)	127,1(12)	N(33)-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	124,43(18)
C(111)-C(110)-C(19)	107,5(10)	S(31)-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	122,00(6)
C(111)-C(110)-C(113)	125,7(9)	S(31)^{iii}-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	122,00(6)
C(19)-C(110)-C(113)	126,7(11)	N(23)^{v}-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	45,15(17)
O(12)-C(111)-C(110)	134,2(9)	N(23)^{vi}-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	45,15(17)
O(12)-C(111)-N(15)	120,2(10)	S(21)^{vi}-Pb(3)-Pb(2)^{vi}	50,06(5)

C(110)-C(111)-N(15)	105,5(9)	$S(21)^{v}$-Pb(3)-$Pb(2)^{vi}$	50,06(5)
C(110)-C(113)-C(114)	110,6(9)	$N(33)^{iii}$-Pb(3)-Pb(2)	55,57(18)
N(23)-Pb(2)-$N(23)^{iii}$	109,9(4)	N(33)-Pb(3)-Pb(2)	55,57(18)
N(23)-Pb(2)-$S(21)^{iii}$	78,0(2)	S(31)-Pb(3)-Pb(2)	58,00(6)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-$S(21)^{iii}$	66,0(2)	$S(31)^{iii}$-Pb(3)-Pb(2)	58,00(6)
N(23)-Pb(2)-S(21)	66,0(2)	$N(23)^{v}$-Pb(3)-Pb(2)	134,85(17)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-S(21)	78,0(2)	$N(23)^{vi}$-Pb(3)-Pb(2)	134,85(17)
$S(21)^{iii}$-Pb(2)-S(21)	115,31(12)	$S(21)^{vi}$-Pb(3)-Pb(2)	129,94(5)
N(23)-Pb(2)-$N(33)^{iii}$	92,0(2)	$S(21)^{v}$-Pb(3)-Pb(2)	129,94(5)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-$N(33)^{iii}$	141,3(2)	$Pb(2)^{vi}$-Pb(3)-Pb(2)	180,0
$S(21)^{iii}$-Pb(2)-$N(33)^{iii}$	152,14(14)	C(31)-S(31)-Pb(3)	100,5(3)
S(21)-Pb(2)-$N(33)^{iii}$	82,90(17)	C(31)-S(31)-Pb(2)	90,0(3)
N(23)-Pb(2)-N(33)	141,3(2)	Pb(3)-S(31)-Pb(2)	72,82(6)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-N(33)	92,0(2)	C(31)-N(32)-N(33)	121,2(9)
$S(21)^{iii}$-Pb(2)-N(33)	82,90(17)	C(31)-N(32)-C(34)	126,8(8)
S(21)-Pb(2)-N(33)	152,14(15)	N(33)-N(32)-C(34)	111,4(8)
$N(33)^{iii}$-Pb(2)-N(33)	89,4(3)	C(32)-N(33)-N(32)	103,5(8)
N(23)-Pb(2)-$S(31)^{iii}$	141,0(2)	C(32)-N(33)-Pb(3)	130,3(7)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-$S(31)^{iii}$	88,51(19)	N(32)-N(33)-Pb(3)	117,0(6)
$S(21)^{iii}$-Pb(2)-$S(31)^{iii}$	140,54(8)	C(32)-N(33)-Pb(2)	119,3(6)
S(21)-Pb(2)-$S(31)^{iii}$	85,83(7)	N(32)-N(33)-Pb(2)	102,9(5)
$N(33)^{iii}$-Pb(2)-$S(31)^{iii}$	56,58(15)	Pb(3)-N(33)-Pb(2)	79,7(2)
N(33)-Pb(2)-$S(31)^{iii}$	67,76(15)	N(31)-C(31)-N(32)	118,0(10)
N(23)-Pb(2)-S(31)	88,51(19)	N(31)-C(31)-S(31)	119,5(7)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-S(31)	141,0(2)	N(32)-C(31)-S(31)	122,4(7)
$S(21)^{iii}$-Pb(2)-S(31)	85,83(7)	N(33)-C(32)-C(33)	114,3(8)
S(21)-Pb(2)-S(31)	140,54(8)	N(33)-C(32)-C(35)	119,9(11)
$N(33)^{iii}$-Pb(2)-S(31)	67,76(15)	C(33)-C(32)-C(35)	125,8(10)
N(33)-Pb(2)-S(31)	56,58(15)	C(32)-C(33)-C(34)	105,5(9)
$S(31)^{iii}$-Pb(2)-S(31)	98,36(9)	C(32)-C(33)-C(36)	130,2(9)
N(23)-Pb(2)-$Pb(3)^{iv}$	54,96(18)	C(34)-C(33)-C(36)	124,3(10)
$N(23)^{iii}$-Pb(2)-$Pb(3)^{iv}$	54,96(18)	O(31)-C(34)-C(33)	131,0(11)
$S(21)^{iii}$-Pb(2)-$Pb(3)^{iv}$	57,66(6)	O(31)-C(34)-N(32)	123,7(9)
S(21)-Pb(2)-$Pb(3)^{iv}$	57,66(6)	C(33)-C(34)-N(32)	105,3(9)
$N(33)^{iii}$-Pb(2)-$Pb(3)^{iv}$	135,30(16)	C(37)-C(36)-C(33)	113,3(9)
N(33)-Pb(2)-$Pb(3)^{iv}$	135,30(16)		

i: -x+1/2,-y+1/2,-z+2; **ii:**-x+1/2,-y-1/2,-z+2; **iii:**-x+1,y,-z+1/2; **iv:**x,y-1,z; **v:**-x+1,y+1,-z+1/2; **vi:**x,y+1,z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb(1)	2416(1)	46(1)	9962(1)	22(1)
S(11)	2012(1)	-2238(4)	10519(1)	25(1)
S(12)	1636(1)	2304(4)	10157(1)	25(1)
O(11)	533(3)	-2431(11)	9962(2)	41(3)
O(12)	1114(2)	3761(10)	9030(2)	33(2)

N(11)	1062(4)	-2725(13)	10535(3)	43(3)
N(12)	1376(3)	-2239(11)	9982(3)	23(2)
N(13)	1749(3)	-2070(12)	9747(2)	23(2)
N(14)	953(3)	3224(13)	9713(2)	37(3)
N(15)	1686(3)	2924(12)	9456(2)	25(2)
N(16)	2181(3)	2538(10)	9468(2)	24(2)
C(11)	1452(4)	-2444(13)	10336(3)	22(3)
C(12)	1544(4)	-1994(14)	9422(3)	23(3)
C(13)	1045(4)	-2175(14)	9450(3)	24(3)
C(14)	918(4)	-2255(14)	9807(3)	27(3)
C(15)	1833(3)	-1802(15)	9102(3)	26(3)
C(16)	670(4)	-2183(16)	9151(3)	38(3)
C(17)	454(5)	-330(15)	9077(4)	80(6)
C(18)	1408(4)	2867(14)	9744(3)	24(3)
C(19)	2324(5)	2701(14)	9133(3)	32(3)
C(110)	1947(4)	3191(14)	8902(3)	21(2)
C(111)	1543(4)	3350(13)	9099(3)	24(3)
C(112)	2835(4)	2365(14)	9038(3)	38(4)
C(113)	1981(4)	3486(14)	8511(3)	30(3)
C(114)	1897(4)	1664(14)	8310(3)	41(3)
Pb(2)	5000	-868(1)	2500	22(1)
S(21)	4829(1)	-2997(4)	3135(1)	28(1)
O(21)	3185(3)	-2861(10)	2987(2)	29(2)
N(21)	3949(3)	-3208(12)	3385(2)	30(2)
N(22)	3982(3)	-2898(12)	2786(2)	22(2)
N(23)	4241(3)	-2913(12)	2468(2)	24(2)
C(21)	4220(4)	-3041(13)	3106(3)	22(3)
C(22)	3874(4)	-2791(14)	2221(3)	25(3)
C(23)	3428(4)	-2691(13)	2364(3)	23(3)
C(24)	3473(4)	-2823(15)	2736(3)	28(3)
C(25)	4017(4)	-2727(14)	1837(3)	31(3)
C(26)	2952(4)	-2478(14)	2179(3)	41(4)
C(27)	2652(4)	-780(17)	2336(3)	51(4)
Pb(3)	5000	4187(1)	2500	22(1)
S(31)	4462(1)	2065(4)	1979(1)	26(1)
O(31)	5695(2)	1233(10)	1171(2)	34(2)
N(31)	4767(3)	1401(11)	1334(2)	28(2)
N(32)	5369(3)	1880(12)	1737(2)	23(2)
N(33)	5533(3)	2144(11)	2084(2)	19(2)
C(31)	4895(3)	1725(13)	1664(3)	20(2)
C(32)	6008(4)	2048(14)	2053(3)	23(3)
C(33)	6166(3)	1661(15)	1713(3)	23(2)
C(34)	5751(4)	1566(16)	1503(3)	31(3)
C(35)	6319(4)	2317(14)	2373(3)	36(4)
C(36)	6669(4)	1399(14)	1574(3)	31(3)
C(37)	6916(4)	3183(16)	1484(3)	38(3)
O(1W)	5792(3)	-2375(11)	908(2)	61(3)
O(1S)	362(4)	1500(20)	232(4)	54(4)

C(2S)	290(6)	3730(20)	266(5)	31(5)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb(1)	24(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
S(11)	29(2)	27(2)	20(2)	3(1)	-7(1)	-1(1)
S(12)	28(2)	27(2)	20(2)	-2(1)	-5(1)	4(1)
O(11)	24(5)	74(7)	25(5)	2(4)	-4(4)	0(4)
O(12)	27(4)	47(5)	24(4)	5(4)	-7(3)	-1(4)
N(11)	43(7)	70(8)	17(6)	-1(5)	-11(5)	-14(5)
N(12)	22(5)	21(5)	27(6)	3(4)	-6(5)	2(4)
N(13)	23(5)	21(5)	24(6)	0(4)	-4(4)	-7(4)
N(14)	24(5)	62(7)	24(6)	3(6)	-6(4)	4(5)
N(15)	19(5)	31(5)	25(6)	7(5)	0(4)	-3(4)
N(16)	29(6)	24(6)	17(6)	-9(4)	-9(4)	-3(4)
C(11)	36(8)	21(7)	7(6)	6(4)	0(5)	2(4)
C(12)	29(6)	10(5)	31(7)	5(5)	-12(5)	2(5)
C(13)	23(6)	25(6)	25(7)	4(5)	-11(5)	-9(5)
C(14)	17(7)	32(7)	30(8)	1(5)	-5(6)	-7(5)
C(15)	30(6)	26(7)	22(6)	0(6)	2(5)	-3(6)
C(16)	21(7)	62(9)	29(8)	0(6)	-10(6)	-6(6)
C(17)	105(12)	30(8)	104(13)	21(8)	-87(11)	-11(8)
C(18)	32(7)	12(5)	28(7)	4(5)	-10(6)	-17(5)
C(19)	57(9)	19(6)	22(7)	5(5)	-17(6)	-14(5)
C(110)	32(6)	12(6)	18(6)	4(5)	0(5)	2(5)
C(111)	46(7)	9(5)	17(6)	0(5)	-13(5)	-14(5)
C(112)	47(9)	27(7)	40(9)	-7(6)	-14(7)	20(5)
C(113)	45(7)	25(7)	19(6)	-6(5)	-7(5)	-1(5)
C(114)	68(8)	27(7)	27(7)	0(6)	-18(6)	4(7)
Pb(2)	27(1)	20(1)	20(1)	0	-7(1)	0
S(21)	29(2)	31(2)	24(2)	1(1)	-11(1)	-3(1)
O(21)	24(5)	41(5)	22(5)	0(4)	-4(4)	-1(4)
N(21)	33(5)	37(6)	20(5)	9(5)	-1(4)	-10(5)
N(22)	16(5)	25(5)	26(6)	8(5)	-5(4)	-3(4)
N(23)	30(5)	24(5)	17(5)	-10(4)	-2(4)	11(4)
C(21)	41(7)	3(5)	21(6)	-1(5)	-15(5)	1(5)
C(22)	34(7)	19(6)	20(7)	6(5)	-4(5)	0(5)
C(23)	25(7)	26(7)	18(7)	-2(5)	-7(5)	-2(4)
C(24)	29(7)	14(6)	42(8)	3(6)	-9(6)	-1(5)
C(25)	46(8)	25(7)	23(7)	-5(5)	-19(6)	-2(5)
C(26)	35(8)	44(8)	45(9)	16(6)	-18(7)	5(5)
C(27)	34(7)	57(9)	61(9)	7(8)	-28(7)	-8(7)
Pb(3)	24(1)	20(1)	21(1)	0	-6(1)	0
S(31)	24(2)	26(2)	26(2)	-2(1)	-9(1)	-2(1)
O(31)	38(4)	42(5)	22(4)	-5(4)	0(4)	4(4)
N(31)	26(5)	40(6)	17(5)	5(4)	-4(4)	-5(4)
N(32)	33(5)	21(5)	16(5)	5(4)	-6(4)	-4(5)
N(33)	21(5)	22(5)	12(5)	2(4)	-11(4)	0(4)

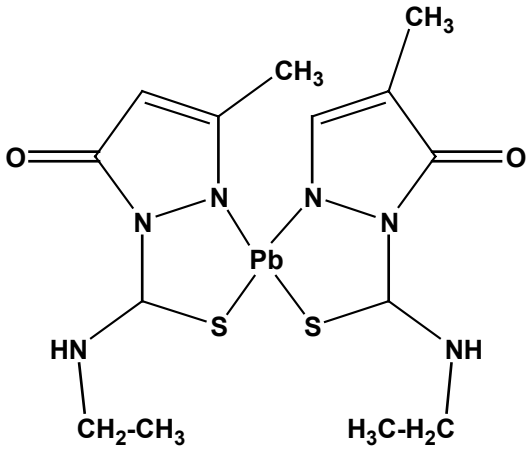
C(31)	16(5)	16(6)	28(6)	5(5)	-8(4)	0(5)
C(32)	29(6)	11(5)	28(7)	-1(5)	-14(5)	-2(5)
C(33)	24(6)	23(6)	22(6)	-3(5)	0(5)	-2(5)
C(34)	29(6)	37(8)	26(7)	6(6)	-8(5)	-2(6)
C(35)	41(8)	26(7)	42(9)	-3(6)	-18(7)	3(5)
C(36)	32(6)	32(7)	30(7)	0(6)	-2(5)	4(5)
C(37)	31(7)	59(9)	24(7)	6(7)	1(5)	-13(7)
O(1W)	86(8)	53(6)	44(7)	6(5)	-21(6)	6(5)
O(1S)	33(8)	80(13)	47(10)	16(9)	0(7)	-14(8)
C(2S)	27(10)	37(12)	30(11)	3(9)	-9(8)	2(9)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pb(HEE)_2]_2 \cdot 0{,}6MeOH \cdot H_2O$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
O(1W)-H(1W)···O(31)	0,85	1,98	2,829(11)	179,2
O(1S)-H(1S)···O(11)^{vii}	0,84	2,11	2,695(15)	125,9
O(1W)-H(2W)···O(1S)^{viii}	0,84	2,25	2,943(16)	140,0
N(11)-H(11A)···O(11)	0,88	1,93	2,629(11)	135,3
N(11)-H(11B)···O(31)^{ix}	0,88	2,01	2,734(13)	138,4
N(14)-H(14A)···O(12)	0,88	1,98	2,657(12)	133,0
N(14)-H(14B)···O(1S)^{x}	0,88	2,10	2,867(17)	145,1
N(21)-H(21A)···O(21)	0,88	1,91	2,621(10)	136,6
N(21)-H(21B)···O(1W)^{iii}	0,88	2,03	2,838(11)	152,3
N(31)-H(31A)···O(31)	0,88	1,98	2,675(11)	134,4
N(31)-H(31B)···O(12)^{xi}	0,88	1,99	2,824(9)	157,5

i: -x+1/2,-y+1/2,-z+2; **ii:**-x+1/2,-y-1/2,-z+2; **iii:**-x+1,y,-z+1/2; **iv:**x,y-1,z; **v:**-x+1,y+1,-z+1/2; **vi:**x,y+1,z; **vii:** -x,-y,-z+1; **viii:** x+1/2,y-1/2,z; **ix:** x-1/2,y-1/2,z+1; **x:** x,y,z+1; **xi:** -x+1/2,-y+1/2,-z+1

[Pb(HMAE)$_2$]



Datos cristalográficos de [Pb(HMAE)$_2$]

Fórmula Empírica	$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pb$	**Z**	8
Masa Molecular	575,67	**D(cal) Mg/m^3**	2,046
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	9,274
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	2208
Sistema Cristalino	Tetragonal	**Dimensiones (mm)**	0,08 x 0,08 x 0,06
Grupo Espacial	$I4_1/a$	**Intervalo de θ (º)**	3,04 - 27,47
a (Å)	14,5213(3)	**Intervalo h, k, l**	-18, 17; -18,18; -22, 22
b (Å)	14,5213(3)	**No, Reflex, medidas**	10697
c (Å)	17,7219(5)	**No, Reflex, únicas**	2135
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0399
β (º)	90	**R**	0,0259
γ (º)	90	**R_w**	0,0579
V (Å^3)	3736,99(15)	**GOF**	1,083

Distancias interatómicas (Å) de [Pb(HMAE)$_2$]

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-N(3)^{i}	2,532(3)	N(1)-C(5)	1,461(5)
Pb-N(3)	2,532(3)	N(2)-N(3)	1,387(5)
Pb-O^{ii}	2,727(3)	N(2)-C(1)	1,388(5)
Pb-O^{iii}	2,727(3)	N(2)-C(4)	1,436(5)
Pb-S^{i}	2,8142(11)	N(3)-C(2)	1,340(5)
Pb-S	2,8142(11)	C(7)-C(2)	1,487(6)
S-C(1)	1,691(4)	C(2)-C(3)	1,388(6)
O-C(4)	1,261(5)	C(3)-C(4)	1,387(6)
O-Pb^{iv}	2,727(3)	C(5)-C(6)	1,507(7)
N(1)-C(1)	1,320(5)		

^{i}-x+1,-y+1/2,z; ^{ii}y+1/4,-x+1/4,z+1/4; ^{iii}-y+3/4,x+1/4,z+1/4; ^{iv}-y+1/4,x-1/4,z-1/4

Ángulos de enlace (º) de $[Pb(HMAE)_2]$

	Ángulo		Ángulo
N(3)^{i}-Pb-N(3)	140,14(16)	N(3)-N(2)-C(1)	121,1(3)
N(3)^{i}-Pb-O^{ii}	101,32(10)	N(3)-N(2)-C(4)	111,1(3)
N(3)-Pb-O^{ii}	96,28(10)	C(1)-N(2)-C(4)	127,5(4)
N(3)^{i}-Pb-O^{iii}	96,28(10)	C(2)-N(3)-N(2)	104,7(3)
N(3)-Pb-O^{iii}	101,32(10)	C(2)-N(3)-Pb	131,7(3)
O^{ii}-Pb-O^{iii}	126,73(13)	N(2)-N(3)-Pb	123,6(2)
N(3)^{i}-Pb-S^{i}	68,21(8)	N(3)-C(2)-C(3)	112,5(4)
N(3)-Pb-S^{i}	81,96(8)	N(3)-C(2)-C(7)	120,0(4)
O^{ii}-Pb-S^{i}	157,26(7)	C(3)-C(2)-C(7)	127,5(4)
O^{iii}-Pb-S^{i}	75,52(7)	C(4)-C(3)-C(2)	107,8(4)
N(3)^{i}-Pb-S	81,96(8)	O-C(4)-C(3)	134,9(4)
N(3)-Pb-S	68,21(8)	O-C(4)-N(2)	121,1(4)
O^{ii}-Pb-S	75,52(7)	C(3)-C(4)-N(2)	103,9(3)
O^{iii}-Pb-S	157,26(7)	N(1)-C(1)-N(2)	114,7(3)
S^{i}-Pb-S	82,87(5)	N(1)-C(1)-S	123,5(3)
C(1)-S-Pb	104,54(14)	N(2)-C(1)-S	121,8(3)
C(4)-O-Pb^{iv}	137,3(3)	N(1)-C(5)-C(6)	111,3(4)
C(1)-N(1)-C(5)	125,0(4)		

^{i}-x+1,-y+1/2,z; ^{ii}y+1/4,-x+1/4,z+1/4; ^{iii}-y+3/4,x+1/4,z+1/4; ^{iv}-y+1/4,x-1/4,z-1/4

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pb(HMAE)_2]$

	x	y	z	U(eq)
Pb	5000	2500	1860(1)	18(1)
S	4600(1)	1281(1)	670(1)	31(1)
O	1651(2)	2197(2)	50(2)	32(1)
N(1)	3146(2)	1259(2)	-241(2)	25(1)
N(2)	3031(2)	2267(2)	740(2)	21(1)
N(3)	3374(2)	2712(2)	1373(2)	22(1)
C(7)	2783(3)	3800(3)	2312(2)	28(1)
C(2)	2665(3)	3210(3)	1633(2)	22(1)
C(3)	1875(3)	3100(3)	1200(2)	24(1)
C(4)	2086(3)	2510(3)	610(2)	24(1)
C(1)	3548(3)	1609(3)	362(2)	22(1)
C(5)	3541(3)	544(3)	-723(2)	32(1)
C(6)	3919(4)	945(4)	-1443(3)	45(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pb(HMAE)_2]$

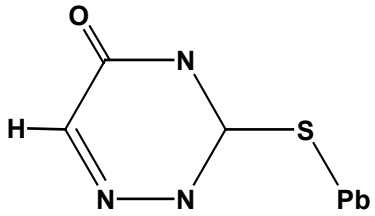
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	16(1)	16(1)	23(1)	0	0	0(1)
S	27(1)	29(1)	36(1)	-11(1)	-8(1)	11(1)

O	23(2)	42(2)	31(2)	-5(1)	-6(1)	4(1)
N(1)	25(2)	26(2)	23(2)	-5(1)	-2(1)	2(1)
N(2)	19(2)	24(2)	19(2)	-2(1)	-1(1)	2(1)
N(3)	19(2)	18(2)	28(2)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(7)	26(2)	30(2)	29(2)	-7(2)	1(2)	5(2)
C(2)	23(2)	18(2)	25(2)	5(2)	4(2)	-1(2)
C(3)	17(2)	26(2)	28(2)	2(2)	1(2)	4(2)
C(4)	17(2)	30(2)	24(2)	5(2)	-1(2)	-2(2)
C(1)	25(2)	17(2)	24(2)	-1(2)	4(2)	0(2)
C(5)	36(2)	32(2)	29(2)	-11(2)	-1(2)	3(2)
C(6)	42(3)	46(3)	46(3)	-15(2)	14(2)	0(2)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pb(HMAE)_2]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1)···O	0,88	1,88	2,615(4)	139,8

$[Pb(Tz)]_n$



Datos cristalográficos de $[Pb(Tz)]_n$

Fórmula Empírica	C_3HN_3OPbS	**Z**	4
Masa Molecular	334,32	**D(cal) Mg/m^3**	4,170
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	31,971
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	584
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,10 x 0,04 x 0,03
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	3,38 – 26,03
a (Å)	7,3370(6)	**Intervalo h, k, l**	-9, 9; -10, 10; -10, 10
b (Å)	8,2929(5)	**No, Reflex, medidas**	3661
c (Å)	8,7631(7)	**No, Reflex, únicas**	1038
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0728
β (º)	92.997(4)	**R**	0,0346
γ(º)	90	**R_w**	0,0750
V (Å^3)	532,46(7)	**GOF**	1,034

Distancias interatómicas (Å) de $[Pb(Tz)]_n$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-N(2)^{i}	2,555(8)	O-C(3)	1,266(13)
Pb-N(1)^{ii}	2,654(8)	O-Pb^{vii}	2,672(7)
Pb-O^{iii}	2,672(7)	C(1)-N(2)	1,354(13)
Pb-O^{iv}	2,878(8)	C(1)-N(1)	1,356(12)
Pb-S	2,939(3)	C(2)-N(3)	1,291(13)
Pb-S^{i}	2,982(3)	C(2)-C(3)	1,452(14)
Pb-N(3)^{v}	3,042(8)	C(3)-N(1)	1,337(15)
Pb-S^{ii}	3,200(3)	N(1)-Pb^{ii}	2,654(8)
S-C(1)	1,743(12)	N(2)-N(3)	1,366(12)
S-Pb^{vi}	2,982(3)	N(2)-Pb^{vi}	2,555(8)

Ángulos de enlace (º) de $[Pb(Tz)]_n$

	Ángulo		Ángulo
N(2)^{i}-Pb-N(1)^{ii}	90,1(3)	O^{iii}-Pb-S^{ii}	129,08(17)
N(2)^{i}-Pb-O^{iii}	79,6(2)	O^{iv}-Pb-S^{ii}	74,73(16)
N(1)^{ii}-Pb-O^{iii}	164,8(3)	S-Pb-S^{ii}	76,19(8)
N(2)^{i}-Pb-O^{iv}	146,8(2)	S^{i}-Pb-S^{ii}	139,80(4)
N(1)^{ii}-Pb-O^{iv}	123,0(2)	N(3)^{v}-Pb-S^{ii}	76,68(18)
O^{iii}-Pb-O^{iv}	68,2(3)	C(1)-S-Pb	103,3(4)
N(2)^{i}-Pb-S	74,61(19)	C(1)-S-Pb^{vi}	81,7(3)
N(1)^{ii}-Pb-S	83,18(18)	Pb-S-Pb^{vi}	108,48(9)
O^{iii}-Pb-S	83,30(18)	C(3)-O-Pb^{vii}	117,0(7)
O^{iv}-Pb-S	107,98(16)	N(2)-C(1)-N(1)	126,5(10)
N(2)^{i}-Pb-S^{i}	55,69(19)	N(2)-C(1)-S	114,5(8)
N(1)^{ii}-Pb-S^{i}	95,49(18)	N(1)-C(1)-S	118,9(8)
O^{iii}-Pb-S^{i}	87,98(17)	N(3)-C(2)-C(3)	123,2(10)
O^{iv}-Pb-S^{i}	113,71(16)	O-C(3)-N(1)	121,3(10)
S-Pb-S^{i}	130,29(4)	O-C(3)-C(2)	121,5(11)
N(2)^{i}-Pb-N(3)^{v}	114,9(3)	N(1)-C(3)-C(2)	117,2(10)
N(1)^{ii}-Pb-N(3)^{v}	66,6(3)	C(3)-N(1)-C(1)	116,6(9)
O^{iii}-Pb-N(3)^{v}	127,9(2)	C(3)-N(1)-Pb^{ii}	130,7(7)
O^{iv}-Pb-N(3)^{v}	81,1(2)	C(1)-N(1)-Pb^{ii}	106,5(7)
S-Pb-N(3)^{v}	147,73(19)	C(1)-N(2)-N(3)	116,5(9)
S^{i}-Pb-N(3)^{v}	66,72(18)	C(1)-N(2)-Pb^{vi}	107,3(7)
N(2)^{i}-Pb-S^{ii}	135,43(19)	N(3)-N(2)-Pb^{vi}	134,1(6)
N(1)^{ii}-Pb-S^{ii}	53,41(18)	C(2)-N(3)-N(2)	119,6(9)

^{i}-x+1/2,y+1/2,-z-1/2; ^{ii}-x+1,-y+1,-z; ^{iii}x-1/2,-y+1/2,z-1/2; ^{iv}-x+1/2,y+1/2,-z+1/2; ^{v}x,y+1,z; ^{vi}-x+1/2,y-1/2,-z-1/2; ^{vii}x+1/2,-y+1/2,z+1/2

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pb(Tz)]_n$

	x	y	z	U(eq)
Pb	2326(1)	6329(1)	-1130(1)	27(1)
S	4632(4)	3497(3)	-1618(3)	27(1)
O	4608(10)	788(9)	3402(9)	32(2)
C(1)	3838(16)	2084(13)	-338(12)	28(3)
C(2)	2605(14)	-185(12)	1396(13)	27(3)
C(3)	3950(15)	939(13)	2046(13)	28(2)
N(1)	4517(11)	2107(10)	1131(9)	21(2)
N(2)	2652(11)	993(10)	-972(10)	19(2)
N(3)	2084(13)	-200(10)	-33(11)	27(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pb(Tz)]_n$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	28(1)	30(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	-2(1)
S	30(1)	26(1)	24(2)	2(1)	-2(1)	-1(1)
O	30(4)	45(4)	22(4)	-1(4)	3(4)	6(4)
C(1)	41(7)	28(6)	16(6)	-9(5)	-4(5)	5(5)
C(2)	30(6)	21(5)	29(7)	-1(4)	12(5)	6(4)
C(3)	29(6)	34(6)	22(6)	-4(5)	-3(5)	11(5)
N(1)	18(4)	28(5)	17(5)	1(4)	4(4)	-1(3)
N(2)	20(4)	16(4)	22(5)	0(3)	3(4)	4(3)
N(3)	36(5)	22(5)	25(6)	3(4)	4(4)	3(4)

IV.2.4.- ESPECTROMETRÍA DE MASAS ESI.

Espectros de masas ESI de ligandos tiosemicarbazona.

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[Pb(HA)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	43
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	35
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	45
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(HA)+CH_3+NH_2}]	332	45
	[M-{(HA)+(C(S)NH_2)}]	304	100
[Pb(OAc)(HA)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	45
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	43
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	43
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(OAc)+NH_2+CH_3}]	332	50
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	304	100

[Pb(HB)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(HB)]	425	23
	[M-{(HB)+Ph+NH$_3$}]	331	27
		179	100
	[HB-{(C(S)NH$_2$)+H}]	157	63
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	645	5
	[M+H-(HB)]	426	86
	[M-{(HB)+Ph+NH$_3$}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(HB)]	426	100
	[M-{(HB)+Ph+NH$_3$}]	331	43
	[M-{(HB)+(C(S)NH$_2$)+Ph+H}]	287	35
	Fragmentador de 100 V		
	[M+-(HB)]	426	25
	[M+H-{(HB)+(C(S)NH$_2$)}]	367	100
[Pb(OAc)(HB)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(OAc)+Ph+NH$_3$}]	331	17
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	426	33
	[M-{(OAc)+Ph+NH$_3$}]	331	70
		221	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{OAc+NH$_2$}]	426	100
	[M+H-{(C(S)NH$_2$)+(OAc)}]	367	17
	[M-{(OAc)+Ph+NH$_3$}]	331	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	425	10
	[M+H-{(C(S)NH$_2$)+(OAc)}]	367	100
[Pb(HX)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(HX)+H}]	392	25
	[H$_2$X+Na-(CH$_3$O)]	179	100
	[H$_2$X+H-(CH$_3$O)]	157	54
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(C(S)NH$_2$)+(CH$_3$OCH$_2$)+2H}]	472	23
	[M+H-(HX)]	394	100
	[M-{(HX)+(CH$_3$OCH$_2$)+NH$_2$+H}]	331	18
	[H$_2$X+Na-(CH$_3$O)]	179	25
	[H$_2$X+H-(CH$_3$O)]	157	15
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(HX)]	394	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(HX)]	394	15
	[M-{(HX)+(C(S)NH$_2$)+(CH$_3$O)}]	303	100

[Pb(OAc)(HX)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	394	10
	[M-{(OAc)+(CH_3OCH_2)+NH_2+H}]	331	8
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	394	100
	[M-{(OAc)+(CH_3OCH_2)+NH_2+H}]	331	54
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	394	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	335	30
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)+(CH_3O)}]	303	43
[Pb(HP)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M]	548	5
	[M-{(HP)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	14
		179	100
	[H_2P+H-(CH_3)]	157	33
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HP)]	378	78
	[M-{(HP)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	548	75
	[M-(CH_3+H)]	532	76
	[M-(NCNC(S)NH_2)]	448	63
	[M-(HP)]	378	100
	[M-{(HP)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	77
	[M-{(HP)+(C(S)NH_2)+(CH_3CH_2)+H}]	287	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-{(HP)+(C(S)NH_2)}]	319	100
[Pb(OAc)(HP)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(CH_3CH_2)]	409	25
	[M-{(OAc)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	[H_2P+Na-(CH_3)]	179	54
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	378	40
	[M-{(OAc)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	378	98
	[M-{(OAc)+(CH_3CH_2)+NH_2+H}]	331	100
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	287	45
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(C(S)NH_2)]	376	7
	[M+H-{(OAc)+(C(S)NH_2}]	319	100

[Pb(OAc)(HE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[H_2E+Na-(CH_3)]	179	100
	[H_2E+H-(CH_3)]	157	37
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(OAc)+2(CH_3)+NH_2}]	331	100
	[Pb+N]	221	83
	[H_2E+H-(CH_3)]	157	15
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(C(S)NH_2)]	378	100
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)+2(CH_3)}]	287	18
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(C(S)NH_2)]	378	12
	[M+H-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	319	100
[Pb(HEE)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[H_2EE+Na-(CH_2CH_3)]	179	100
	[H_2EE+H-(CH_2CH_3)]	157	27
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HEE)]	392	75
	[M+H-{(HEE)+(C(S)NH_2)}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HEE)]	392	75
	[M+H-{(HEE)+(C(S)NH_2)}]	331	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HEE)]	392	7
	[M+2H-{(HEE)+(C(S)NH_2)}]	333	100
[Pb(OAc)(HEE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	392	20
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	331	25
	[H_2EE+Na-(CH_2CH_3)]	179	100
	[H_2EE+H-(CH_2CH_3)]	157	35
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	392	35
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	392	100
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)+H}]	331	65
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)+(CH_3)+(CH_2CH_3)}]	287	35
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	333	100

[Pb(OAc)(HMAE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	392	47
		221	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	392	100
	[M-{(OAc)+($NHCH_2CH_3$)+H+CH_3}]	331	40
		221	65
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	392	100
	[M-{(OAc)+($NHCH_2CH_3$)+H+CH_3}]	331	45
	[M-{(OAc)+(C(S)$NHCH_2CH_3$)}]	305	30
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	392	10
	[M-{(OAc)+(C(S)$NHCH_2CH_3$)}]	305	100
	[H_2MAE+Na]	208	15
[Pb(HMAE)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{(C(S)$NHCH_2CH_3$)+2(CH_3)+H}]	456	30
	[M-{(HMAE)+(CH_2CH_3NH)+(CH_3)+H}]	331	38
	[H_2MAE+Na-(CH_2CH_3)]	179	100
	[H_2MAE+H-(CH_2CH_3)]	157	65
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{(HMAE)+(CH_2CH_3NH)+(CH_3)+H}]	331	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-{(HMAE)+(CH_3)}]	378	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(HMAE)+($NHCH_2CH_3$)+(CH_3)+CH}]	319	100
[Pb(ISTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	767	10
	[M-(ISTSC)]	487	5
	[M+H-{(HISTSC)+(C(S)NH_2)}]	429	14
	[HISTSC+Na]	303	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	767	13
	[M-(ISTSC)]	487	15
	[M+H-{(HISTSC)+(C(S)NH_2)}]	429	13
	[HISTSC+Na]	303	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	767	25
	[M-(ISTSC)]	487	35
	[M+H-{(HISTSC)+(C(S)NH_2)}]	429	22
	[HISTSC+Na]	303	100

	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	789	30
	[M+H]	767	5
	[M-(ISTSC)]	487	100
	[M-{(HISTSC)+(OCH_3Ph)+(CH_3)}]	364	20
	[HISTSC+Na]	303	85
[Pb(OAc)(ISTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	487	25
	[HISTSC+Na]	303	45
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	487	85
	[HISTSC+Na]	303	100
	[HISTSC-($C(S)NH_2$)]	220	43
	[ISTSC-(NH-Ph-OCH_3)]	158	23
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	487	100
	[HISTSC+Na]	303	75
	[HISTSC-(NH-Ph-OCH_3)]	158	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	487	100
	[HISTSC+Na]	303	58
[Pb(PSTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	767	100
	[M-(PSTSC)]	487	67
	[HPSTSC+Na]	303	47
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	767	100
	[M-{2($C(S)NH_2$)+($NPhOCH_3$)}]	525	53
	[M-(PSTSC)]	487	65
	[M+H-{(HPSTSC)+($C(S)NH_2$)}]	429	18
	[HPSTSC+Na]	303	17
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	767	100
	[M+H-{2($C(S)NH_2$)+($NPhOCH_3$)}]	525	73
	[M-(PSTSC)]	487	85
	[M+H-{(HPSTSC)+($C(S)NH_2$)}]	429	15
	[M-{(PSTSC)+(OCH_3Ph)+(CH_3)}]	364	20
	[HPSTSC+Na]	303	17
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	767	8
	[M+H-{2($C(S)NH_2$)+($NPhOCH_3$)}]	525	38
	[M-(PSTSC)]	487	100
	[M-{(PSTSC)+(OCH_3Ph)+(CH_3)}]	364	23

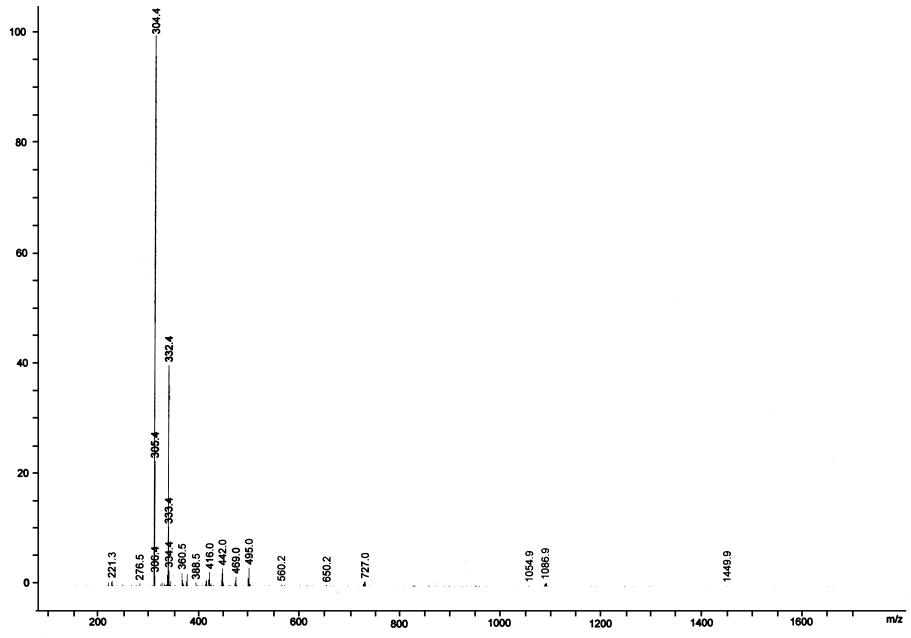
[Pb(OAc)(MeGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
		382	100
	[M-(OAc)]	368	58
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)+H}]	307	35
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	368	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	368	100
	[M-{(OAc)+(C(S)NH_2)}]	308	30
[Pb(BuGTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	613	10
	[M-(BuGTSC)]	409	33
		221	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H-(BuGTSC)]	410	54
		331	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(BuGTSC)]	410	37
	[M+H-{(BuGTSC)+(C_4H_9)}]	354	100

Espectros de masas ESI de ligandos tiosemicarbazida

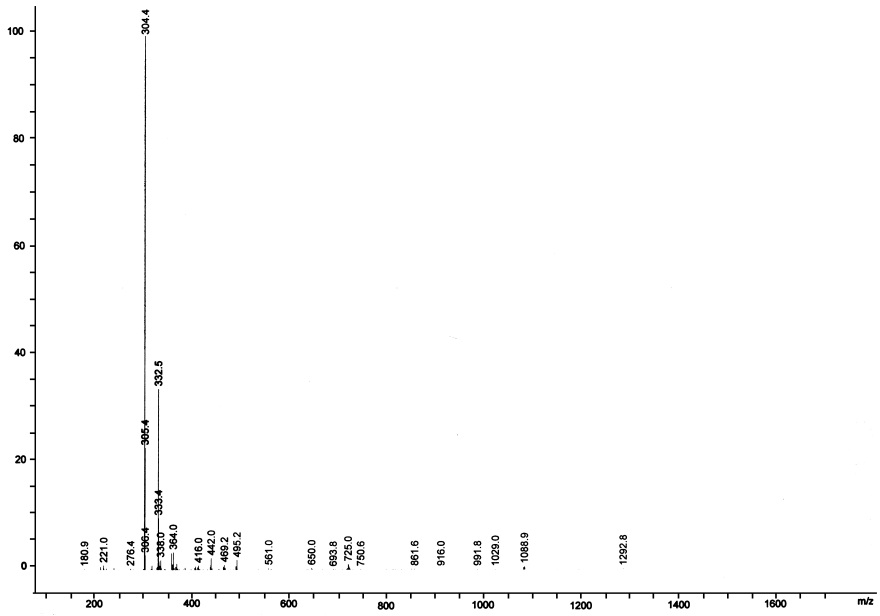
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[Pb(PAPTSC)(H$_2$PAPTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	777	39
	[M+H-(PAPTSC)]	492	15
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	777	100
	[M+H-(PAPTSC)]	492	32
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	777	77
	[M+H-(PAPTSC)]	492	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H-(PAPTSC)]	492	100
[Pb(HBAPTSC)$_2$]	*Fragmentador de 40 V*		
	[M-(HBAPTSC)]	506	18
		101	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HBAPTSC)]	506	100
	[M-{(HBAPTSC)+(NC(O)Ph)}]	416	13
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HBAPTSC)]	506	100
	[M-{(HBAPTSC)+(NC(O)Ph)}]	416	43

[Pb(HA)$_2$]

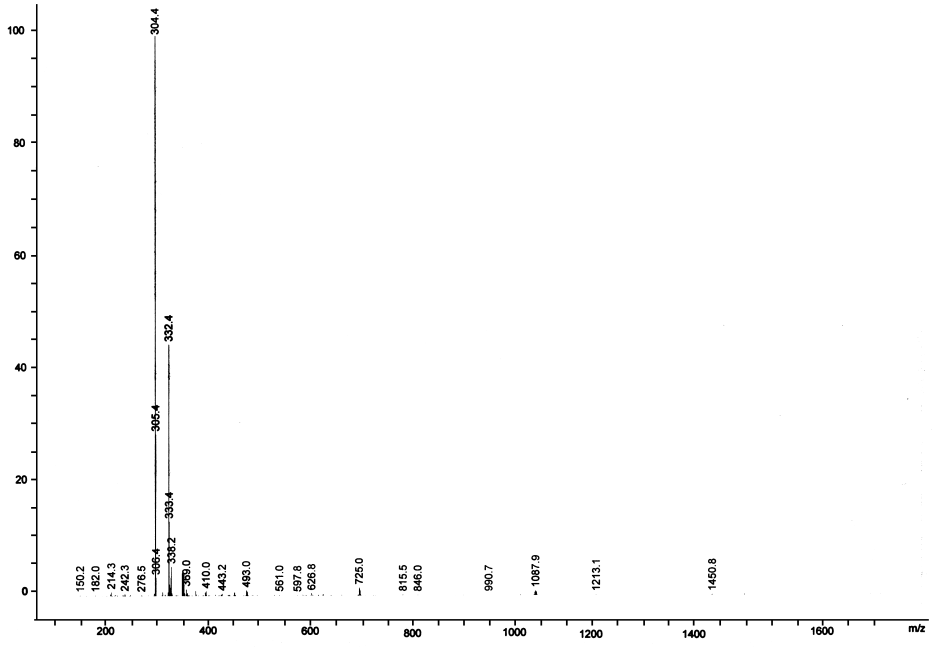
a) Fragmentador de 20V



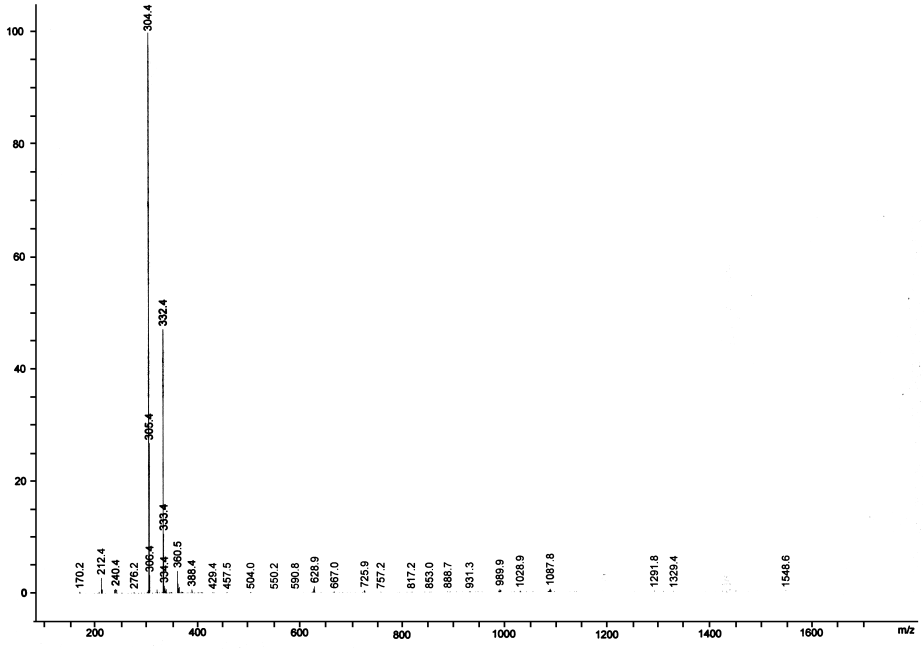
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

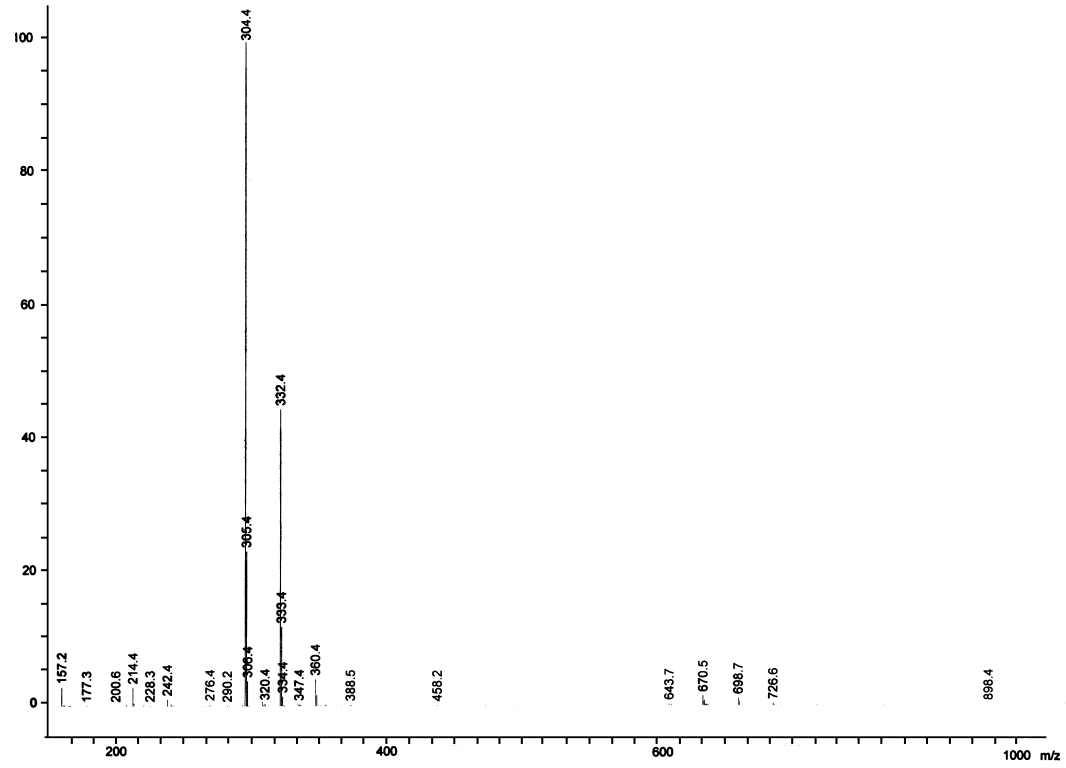


d) Fragmentador de 100V

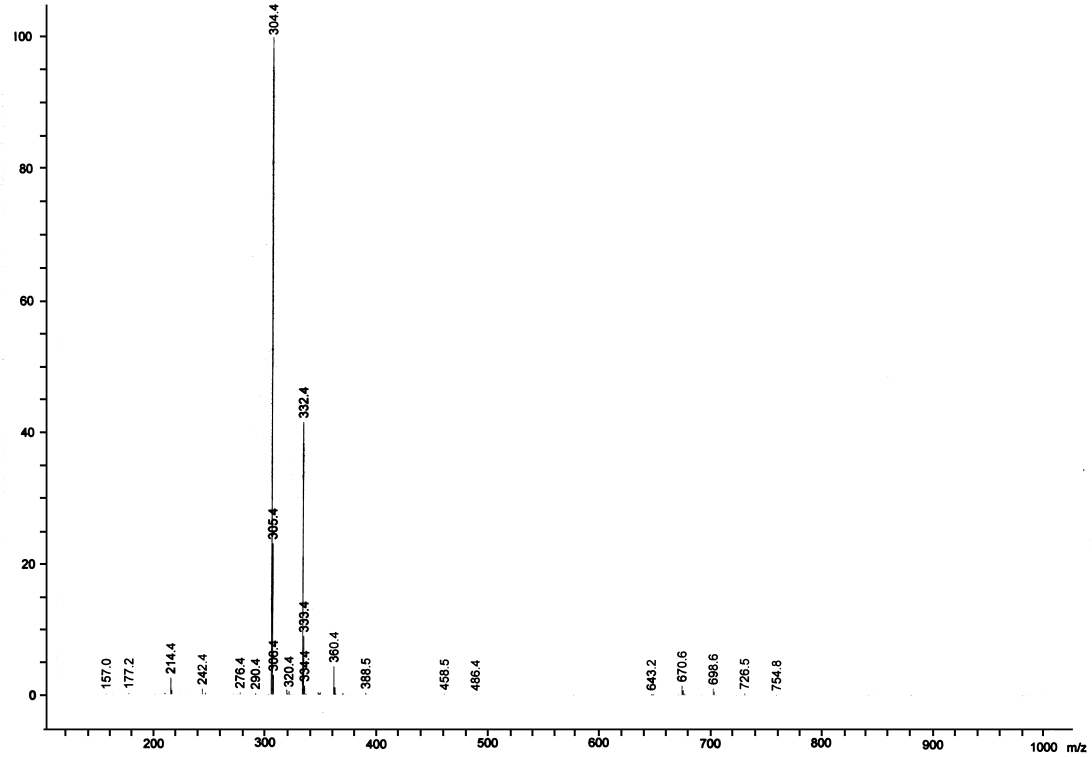


[Pb(OAc)(HA)]

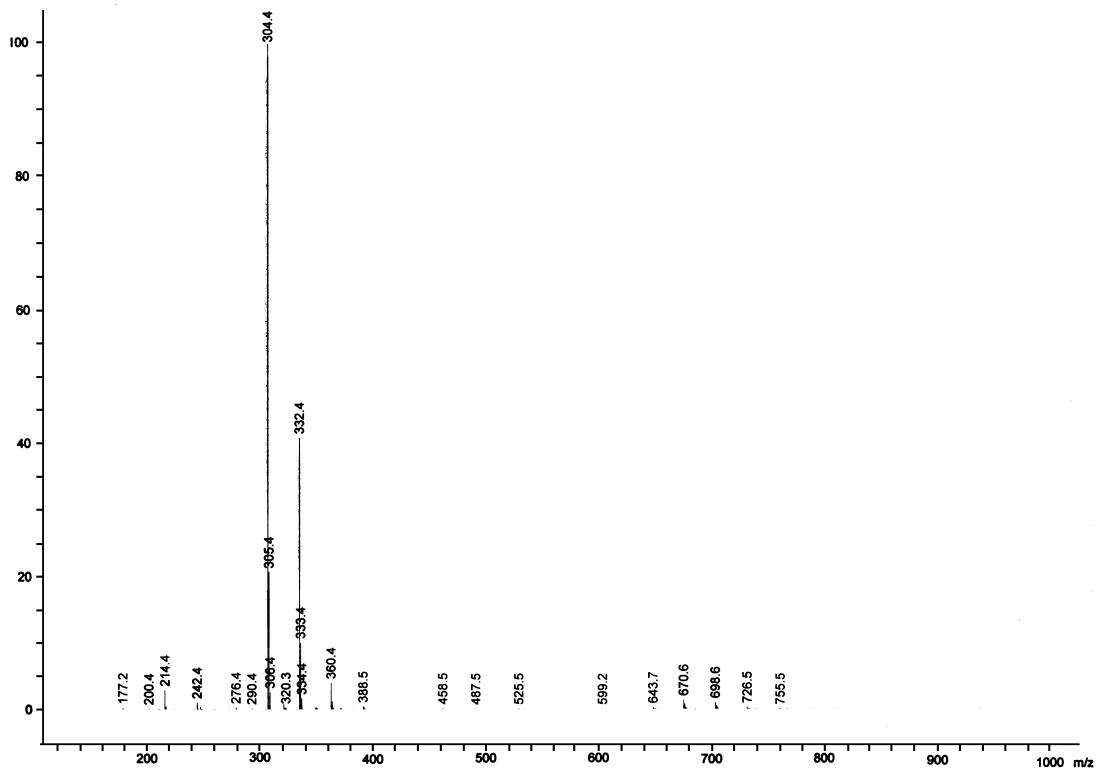
a) Fragmentador de 20V



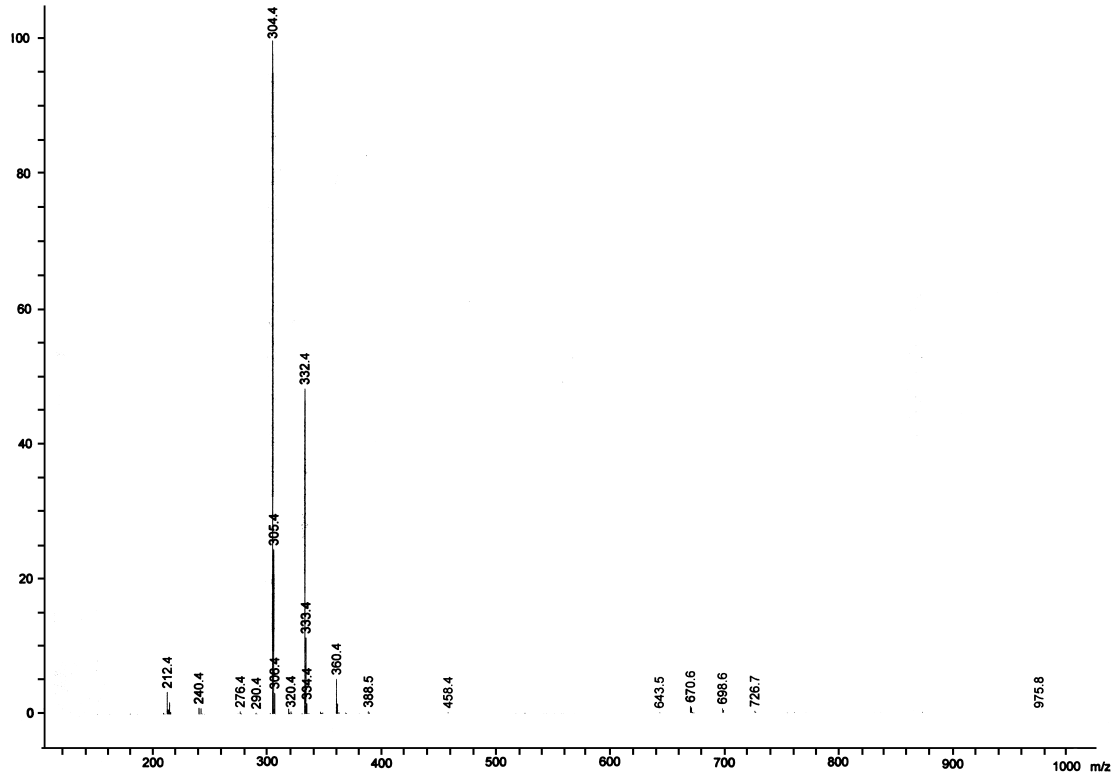
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

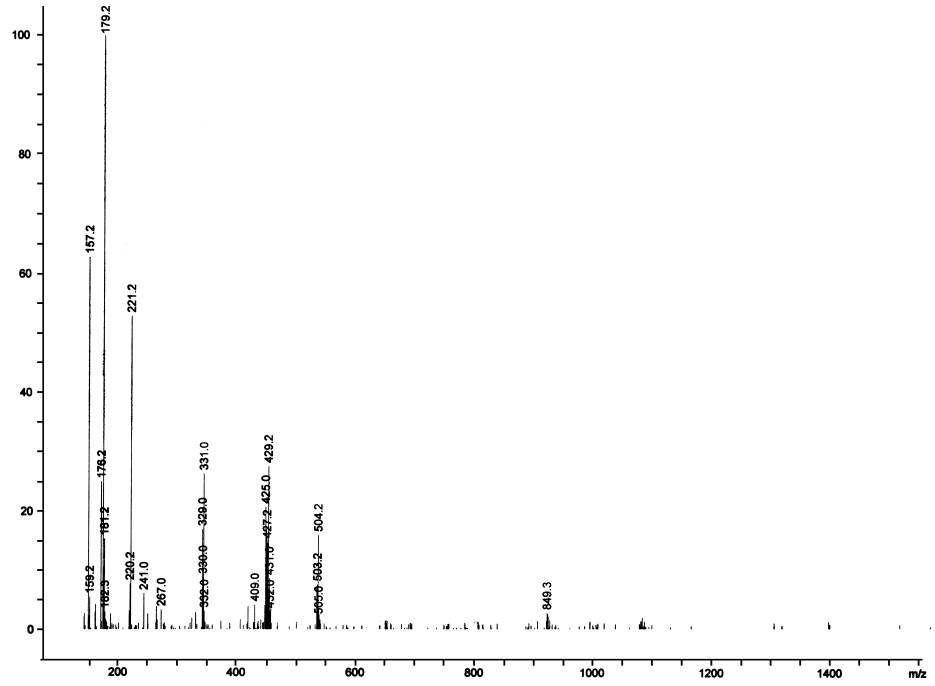


d) Fragmentador de 100V

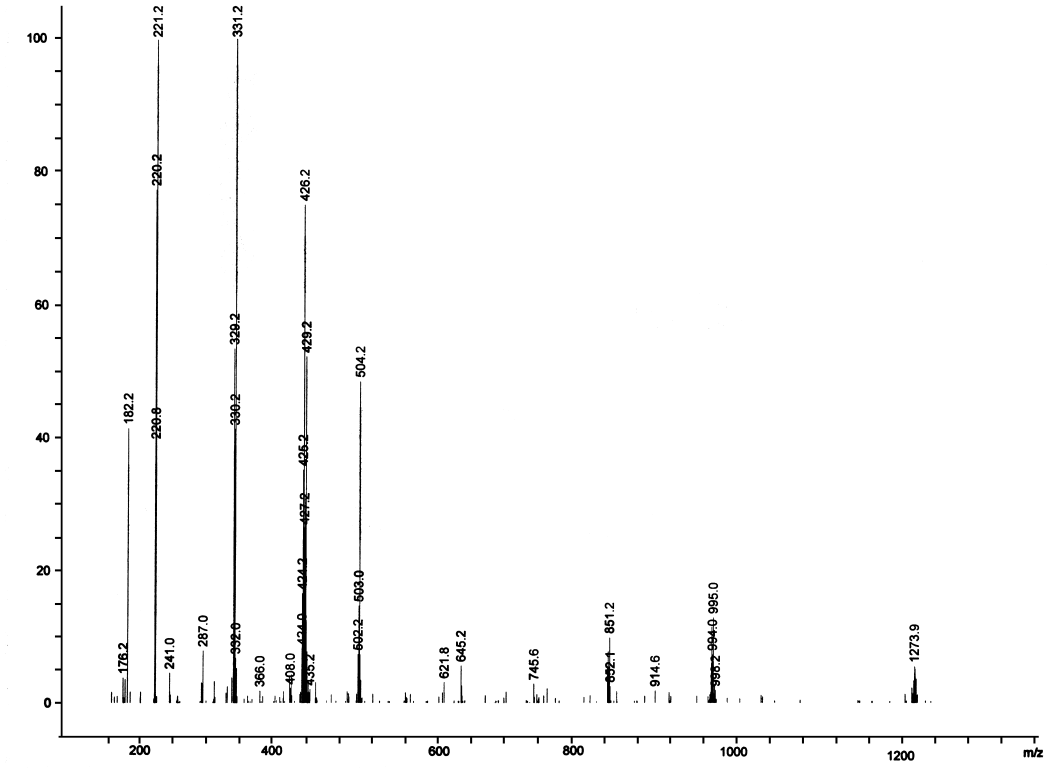


[Pb(HB)$_2$]

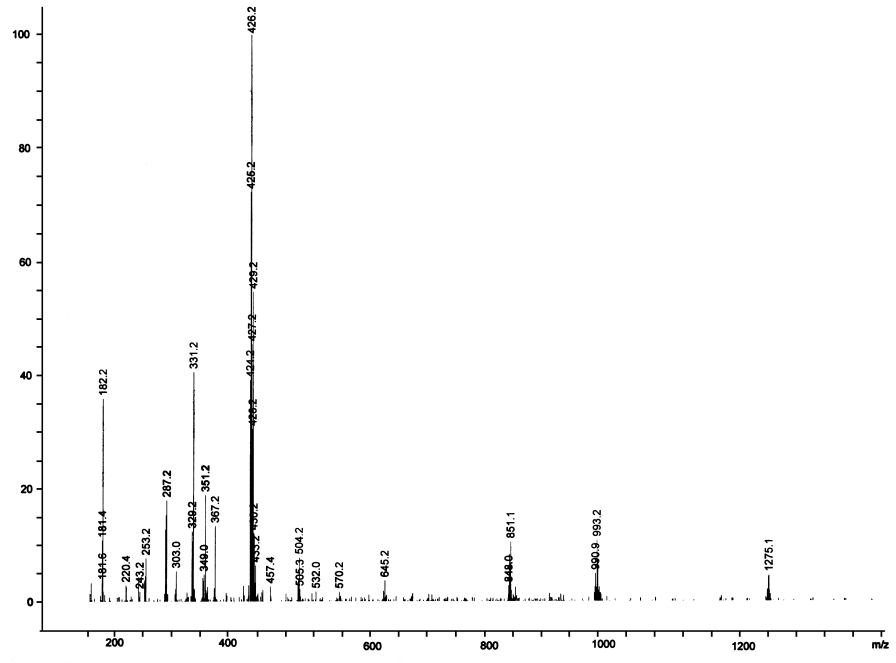
a) Fragmentador de 20V



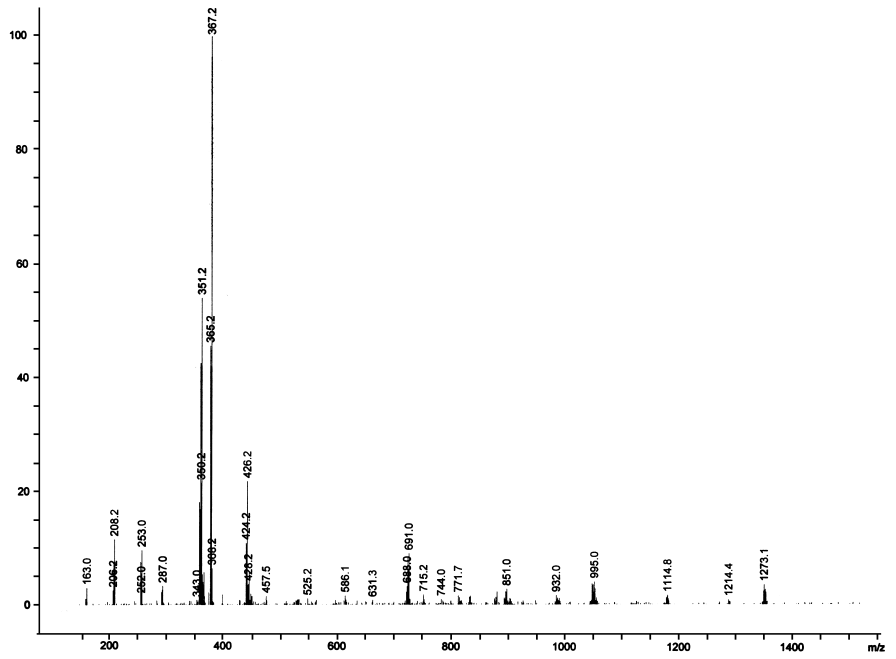
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

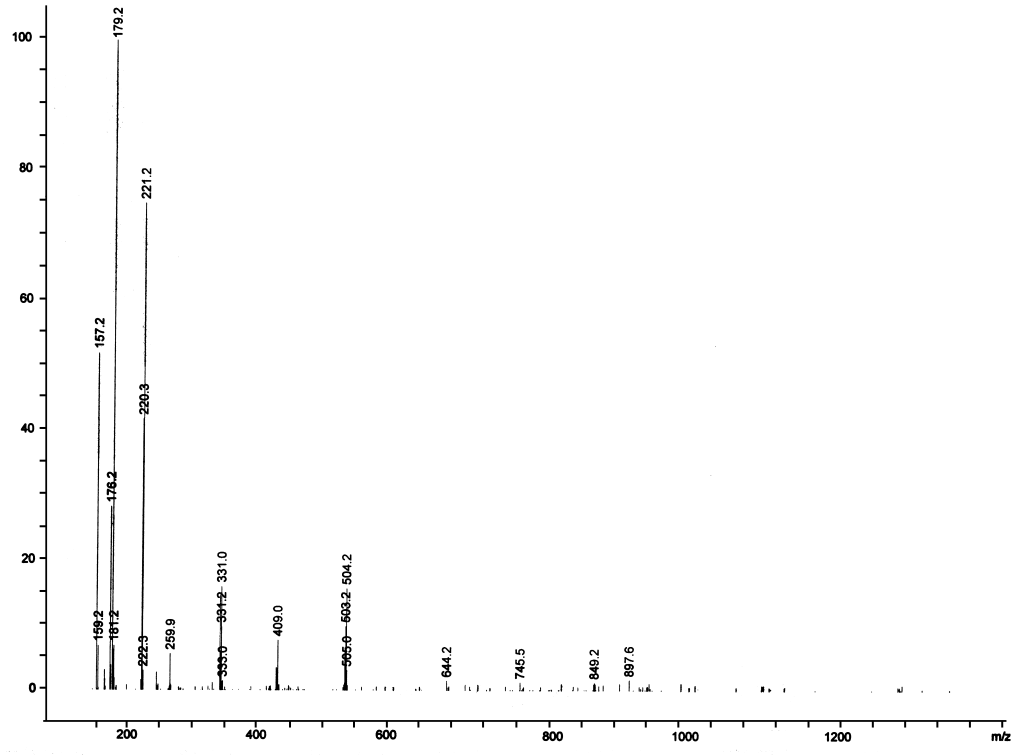


d) Fragmentador de 100V

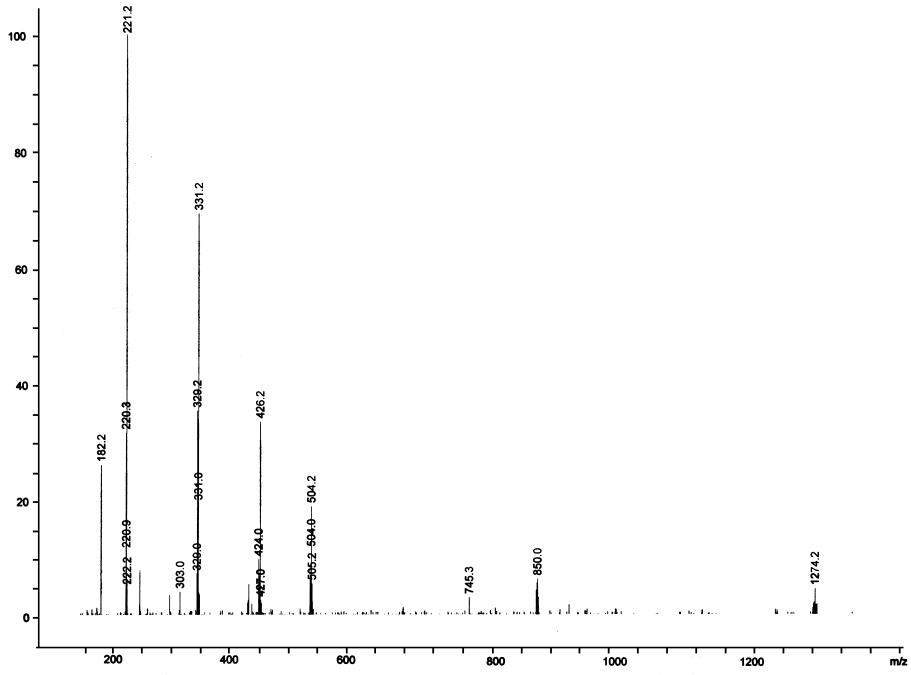


[Pb(OAc)(HB)]

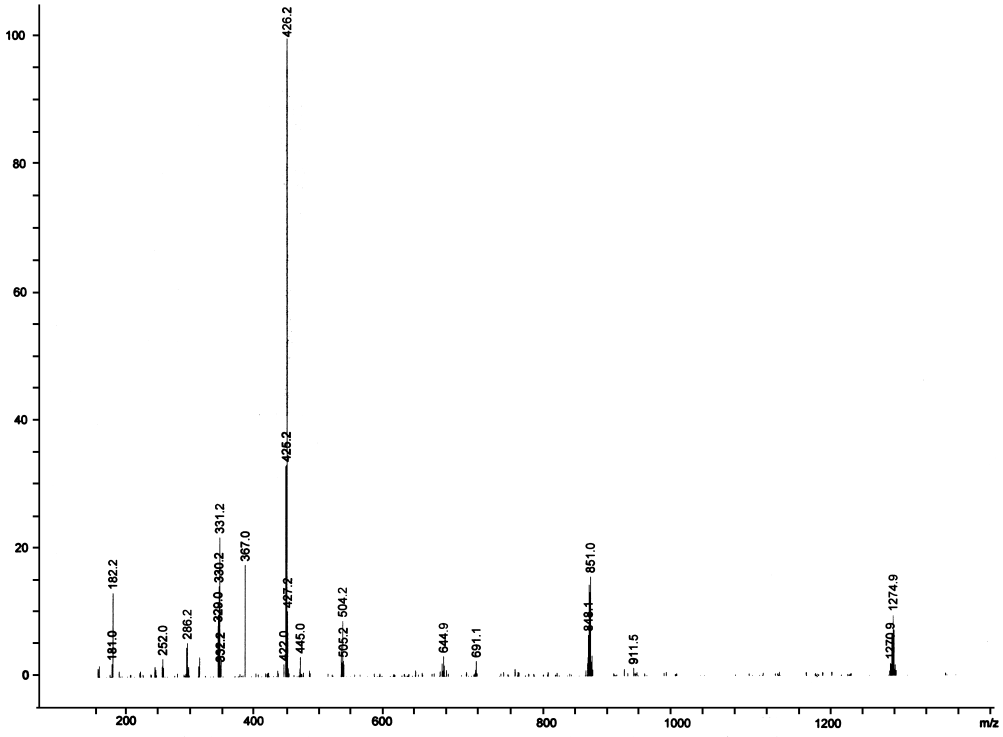
a) Fragmentador de 20V



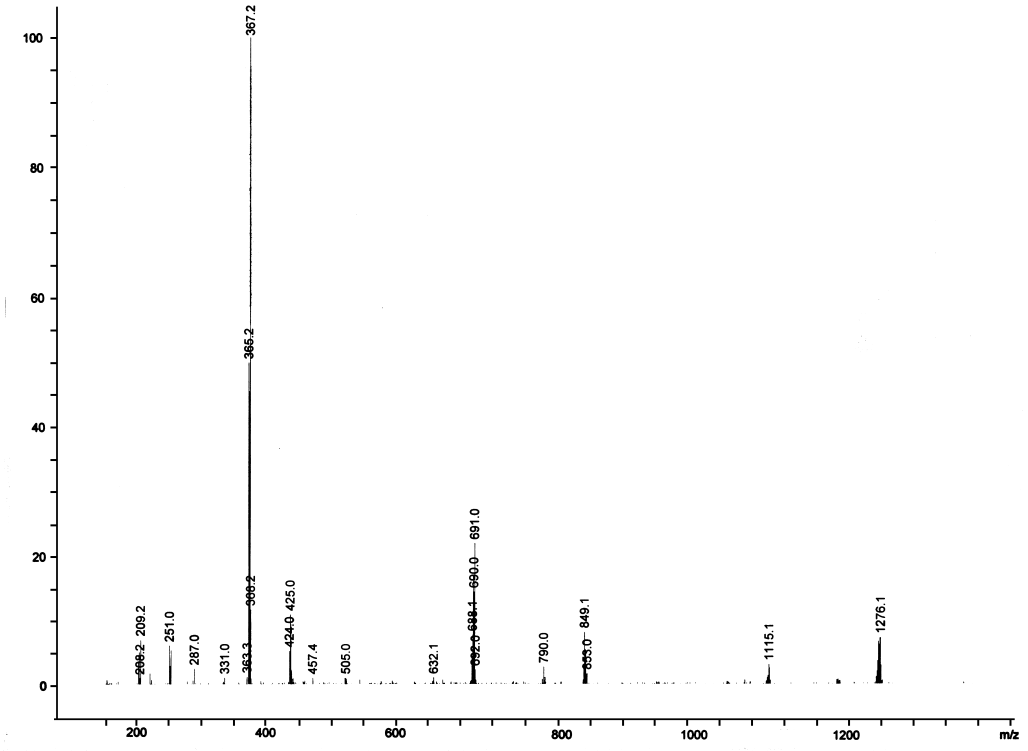
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

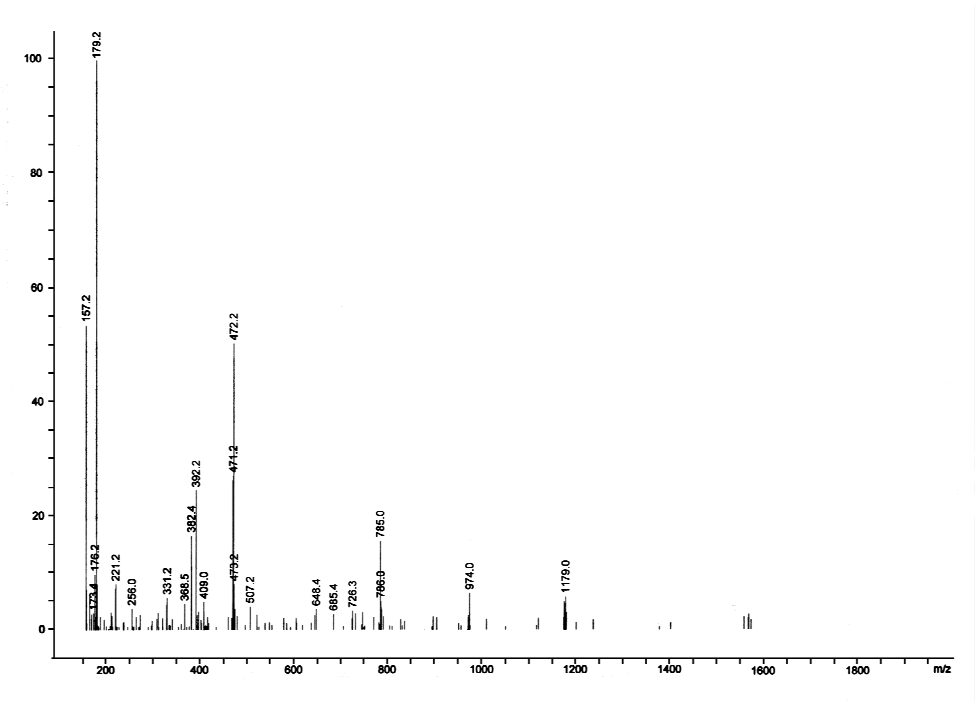


d) Fragmentador de 100V

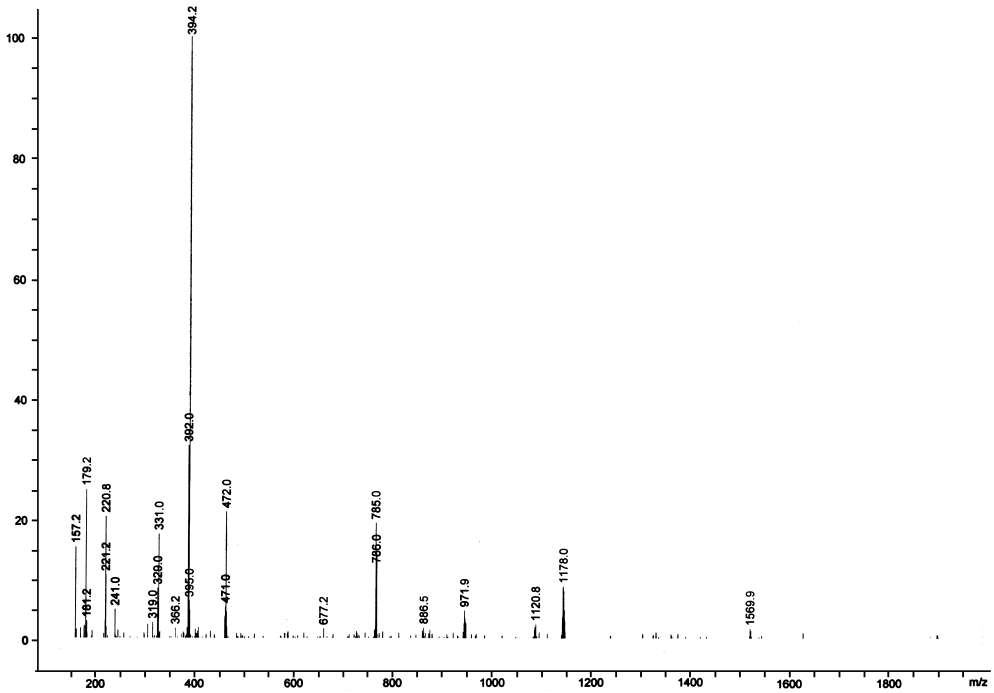


$[Pb(HX)_2]$

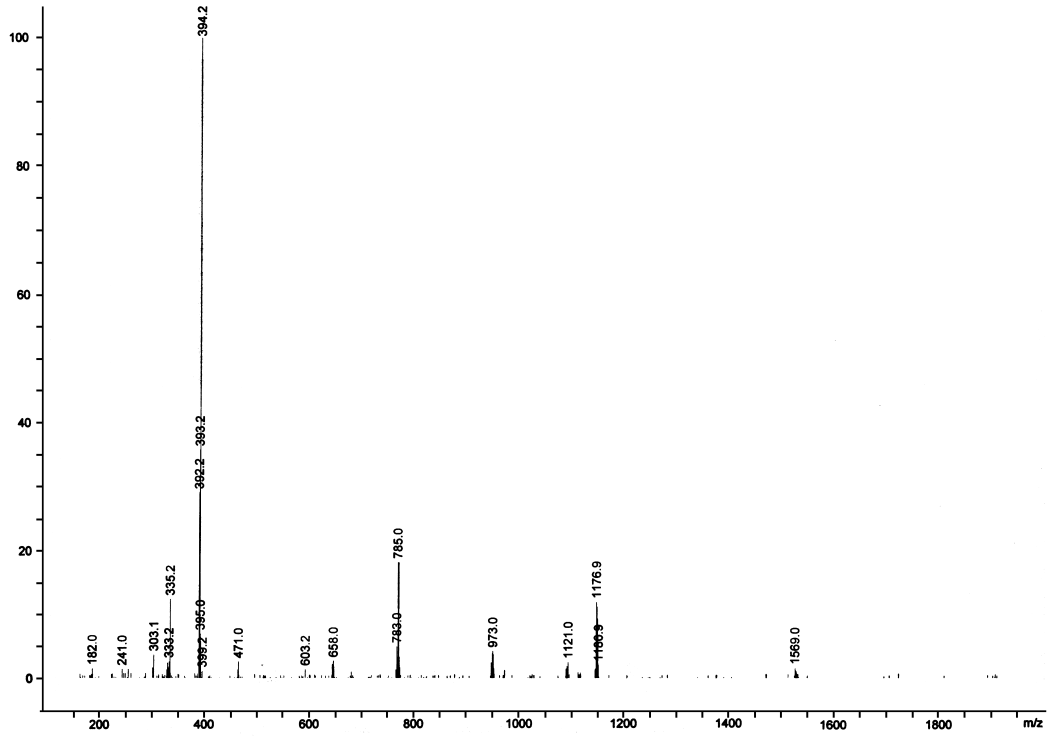
a) Fragmentador de 20V



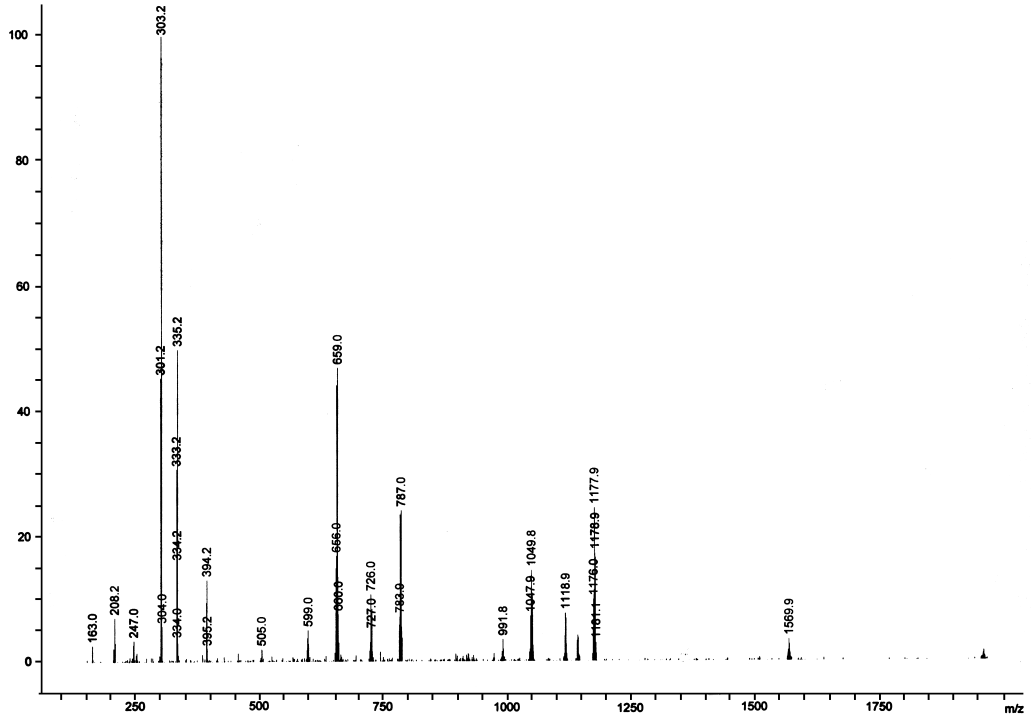
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

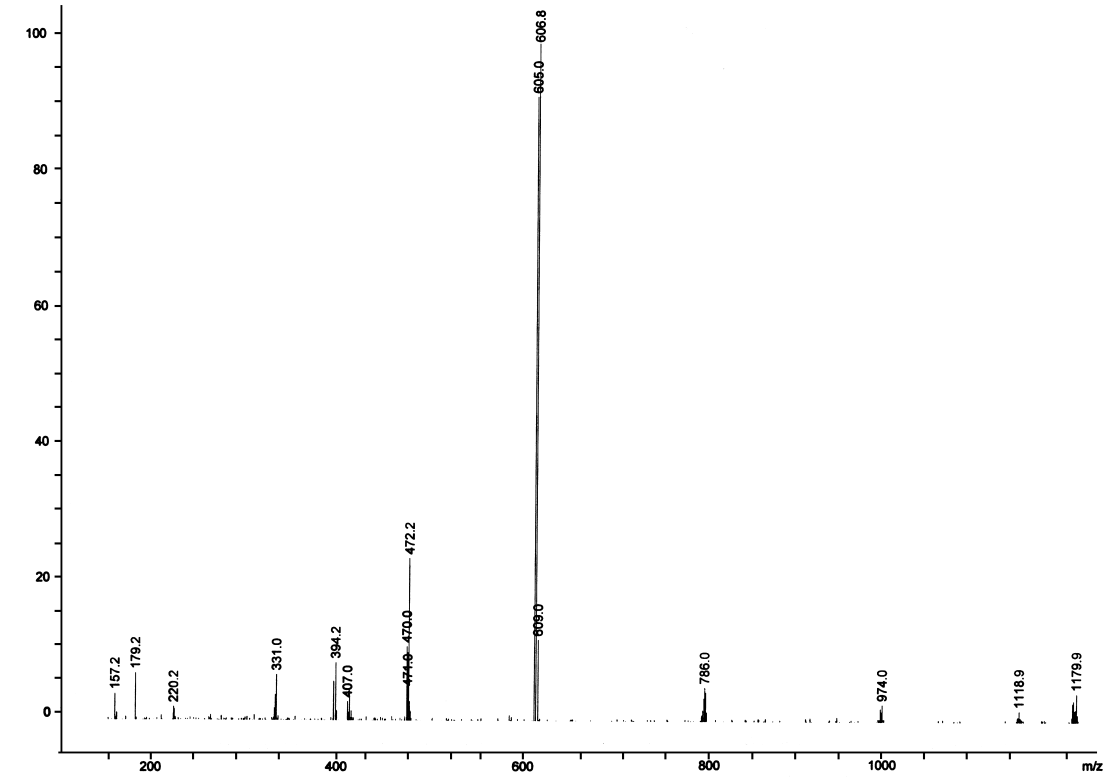


d) Fragmentador de 100V

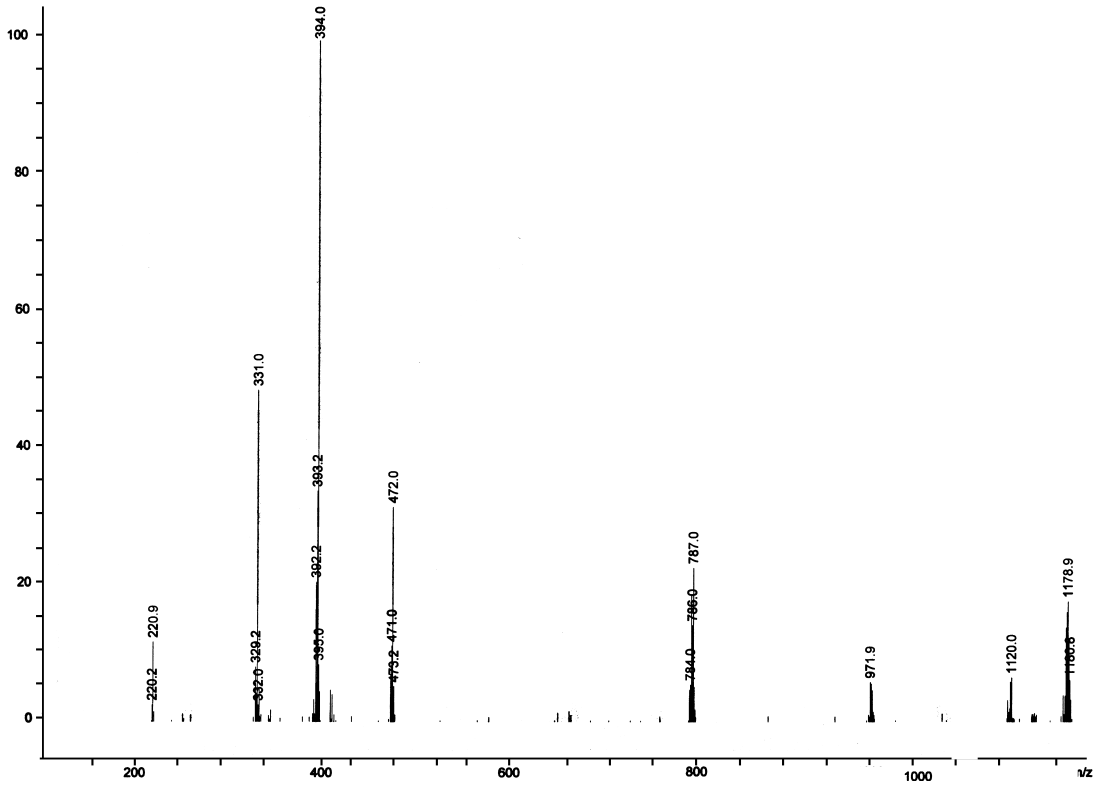


[Pb(OAc)(HX)]

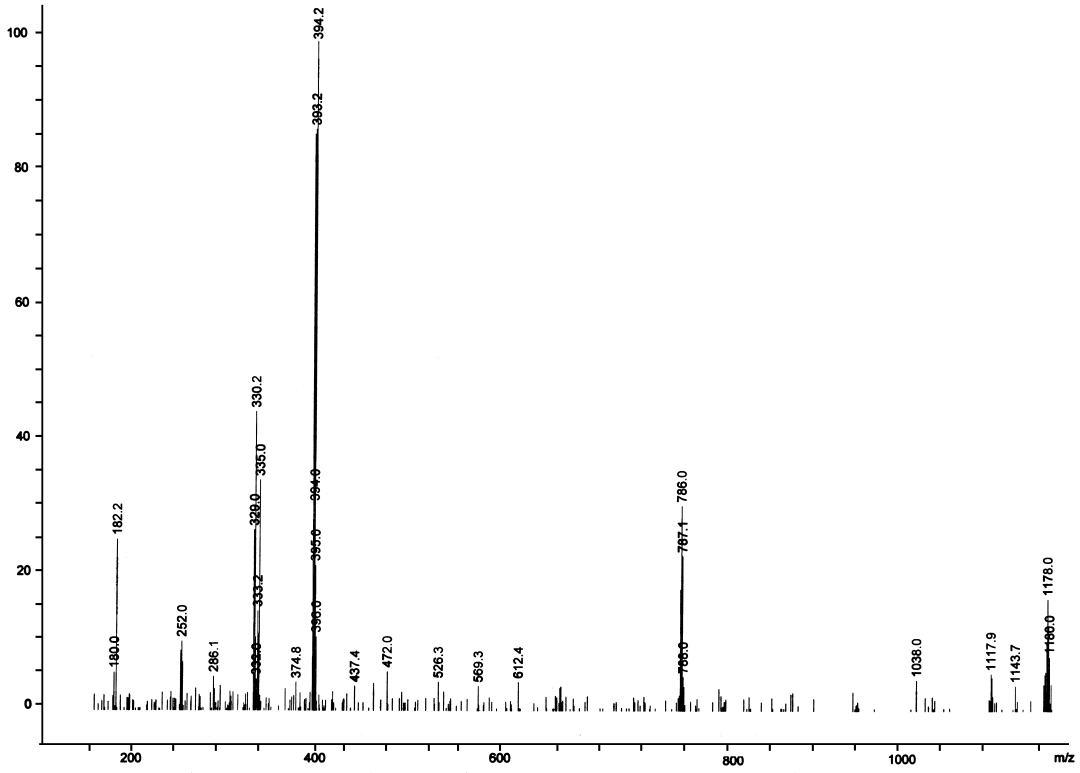
a) Fragmentador de 20V



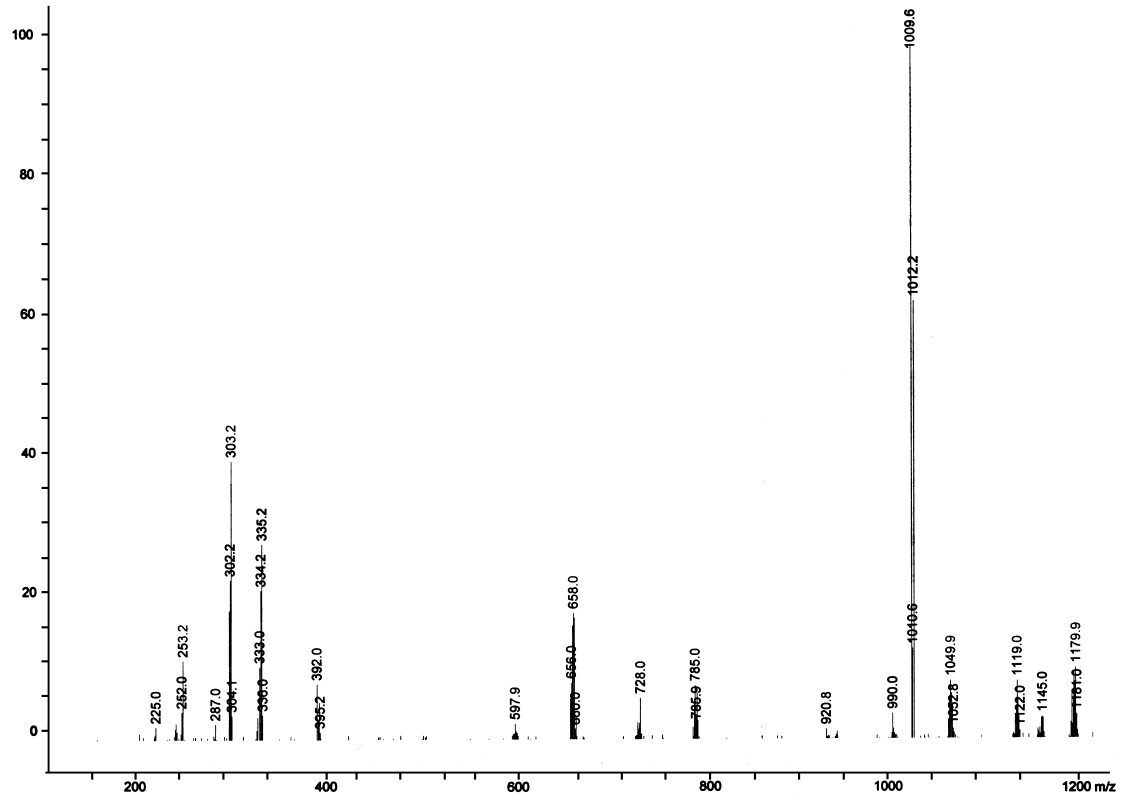
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

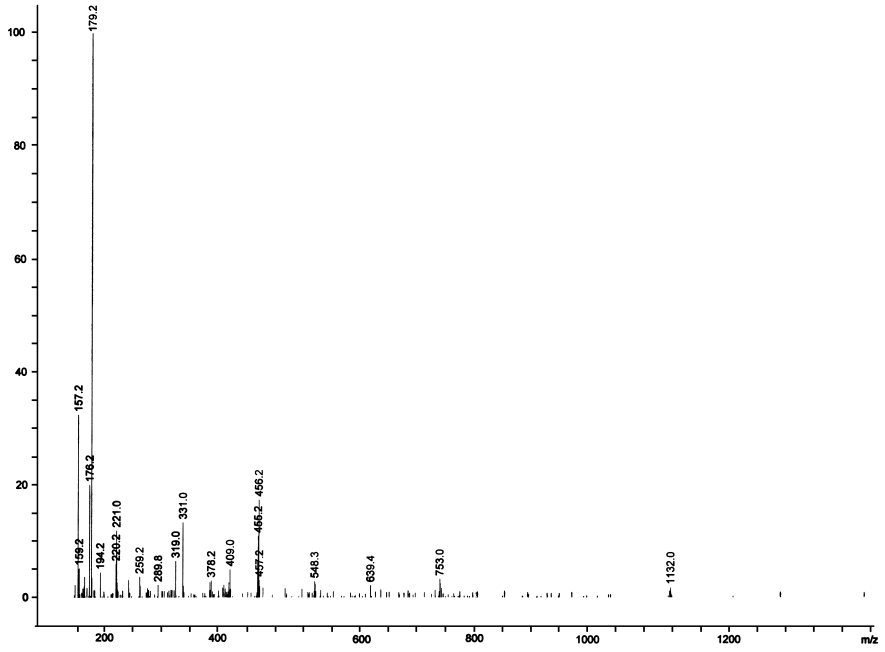


d) Fragmentador de 100V

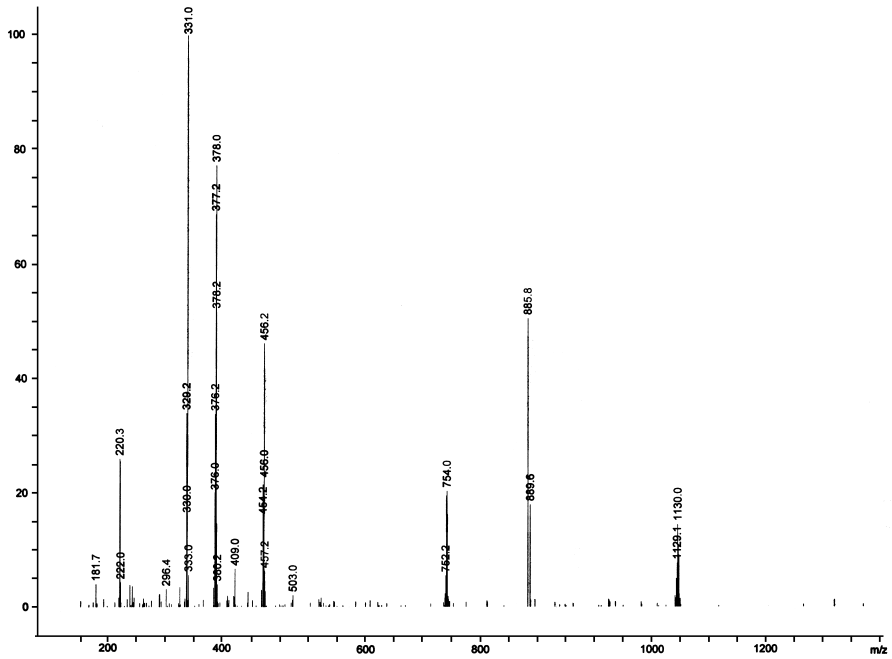


$[Pb(HP)_2]$

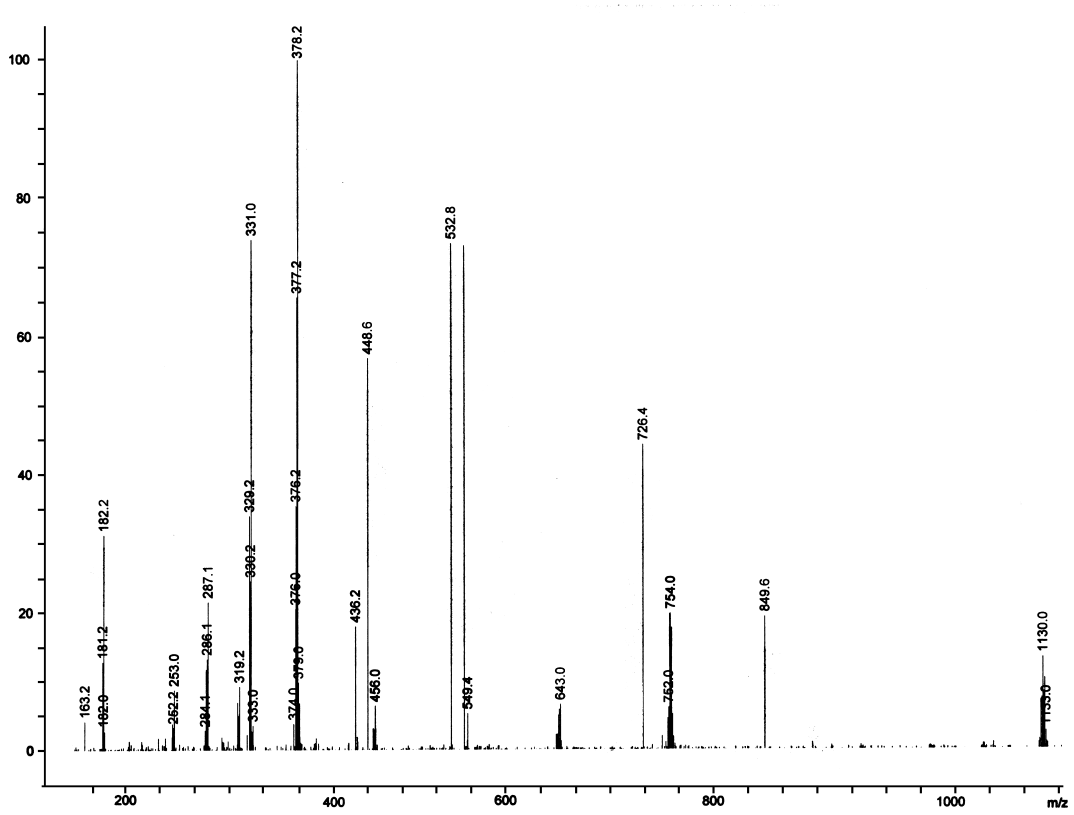
a) Fragmentador de 20V



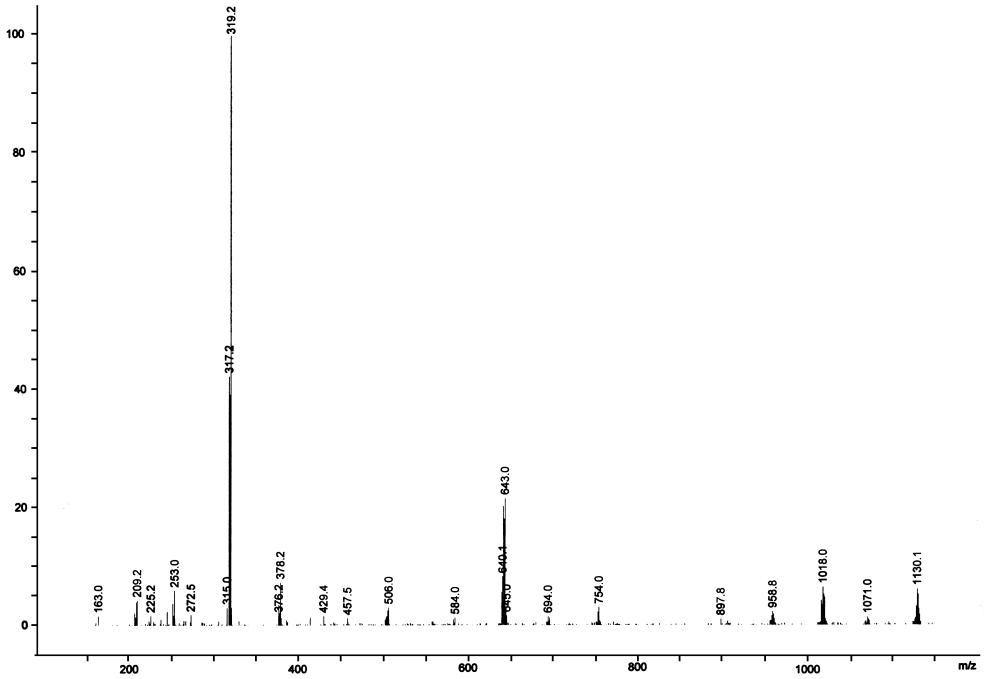
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

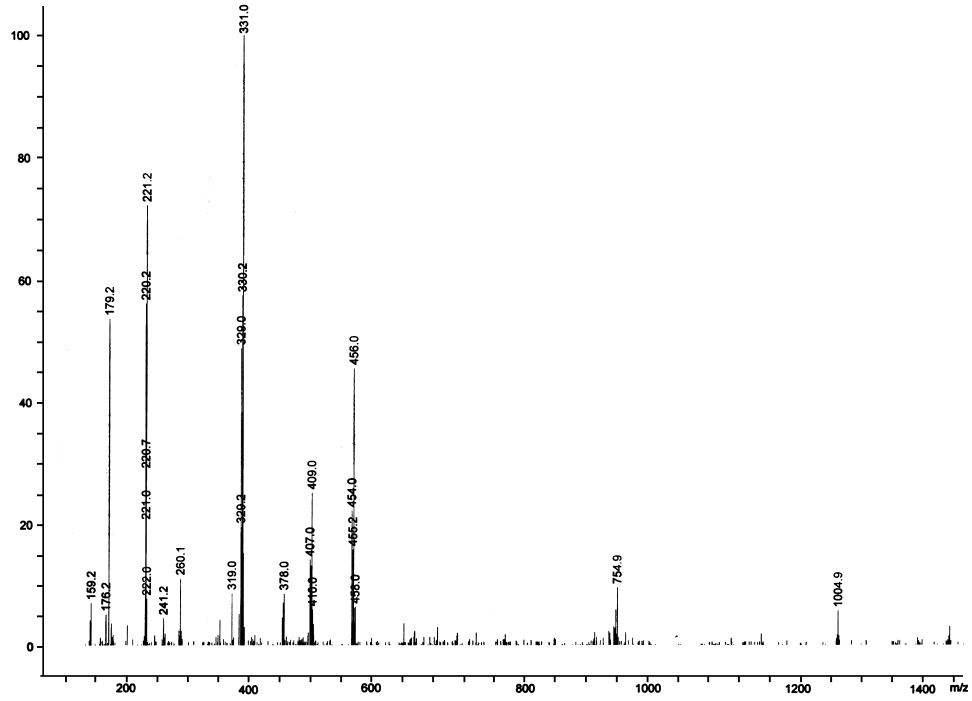


d) Fragmentador de 100V

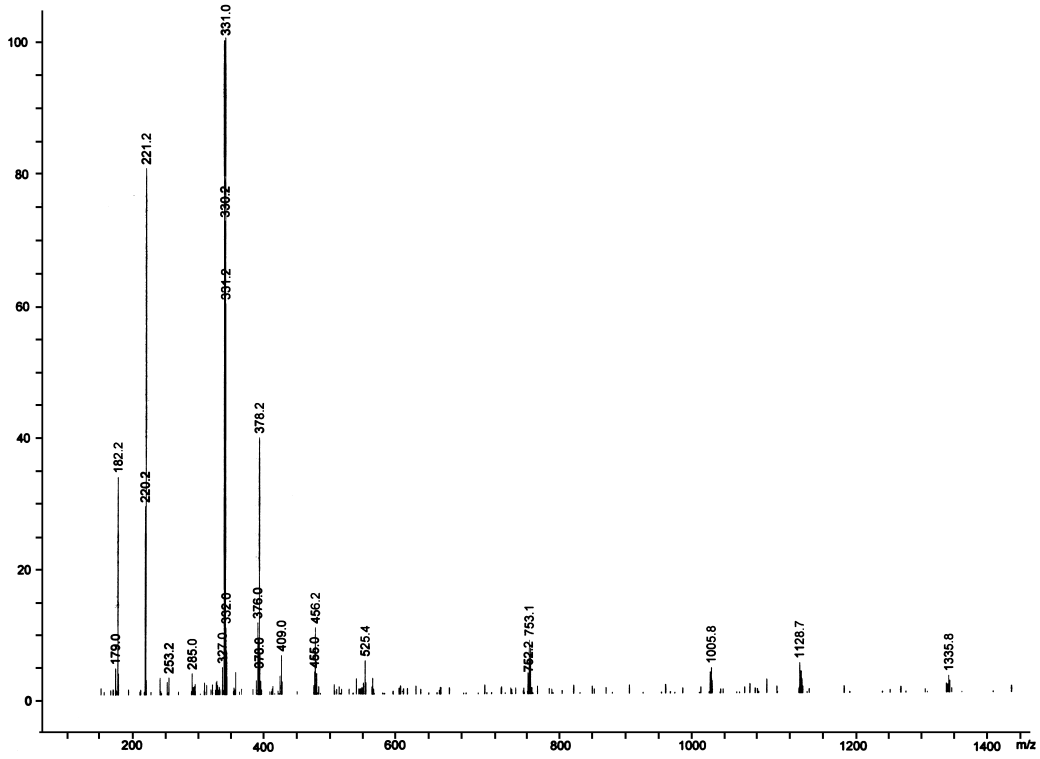


[Pb(OAc)(HP)]

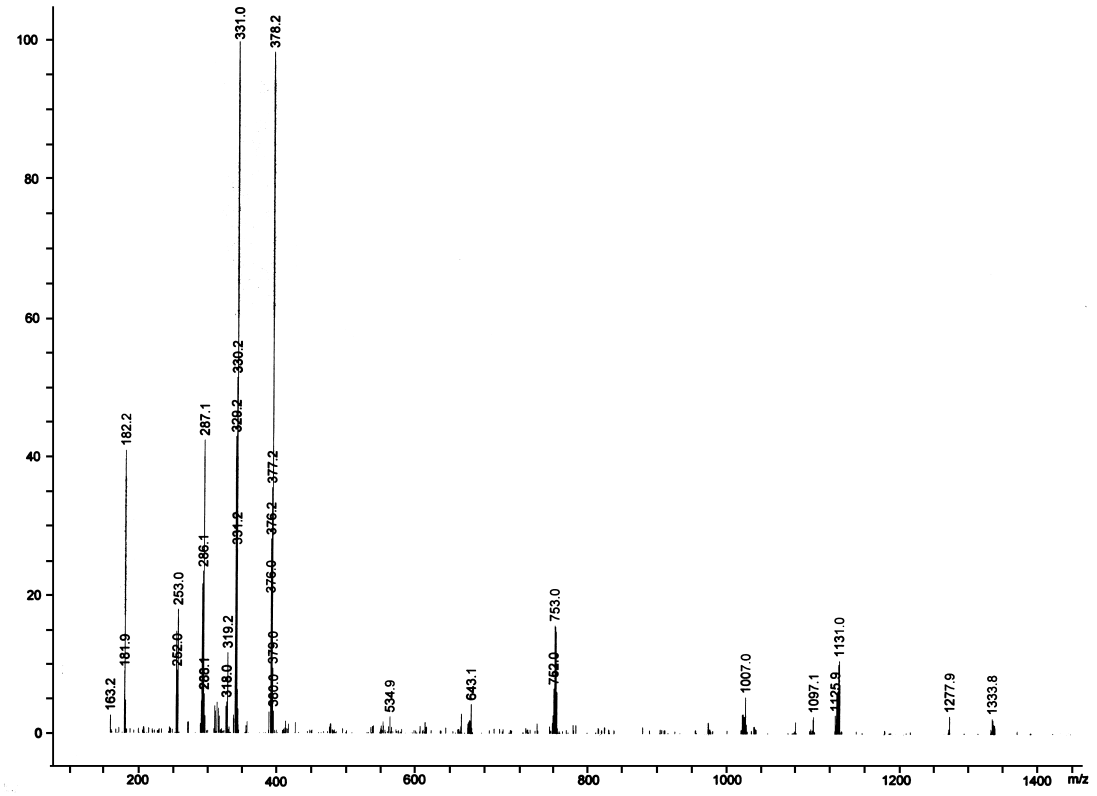
a) Fragmentador de 20V



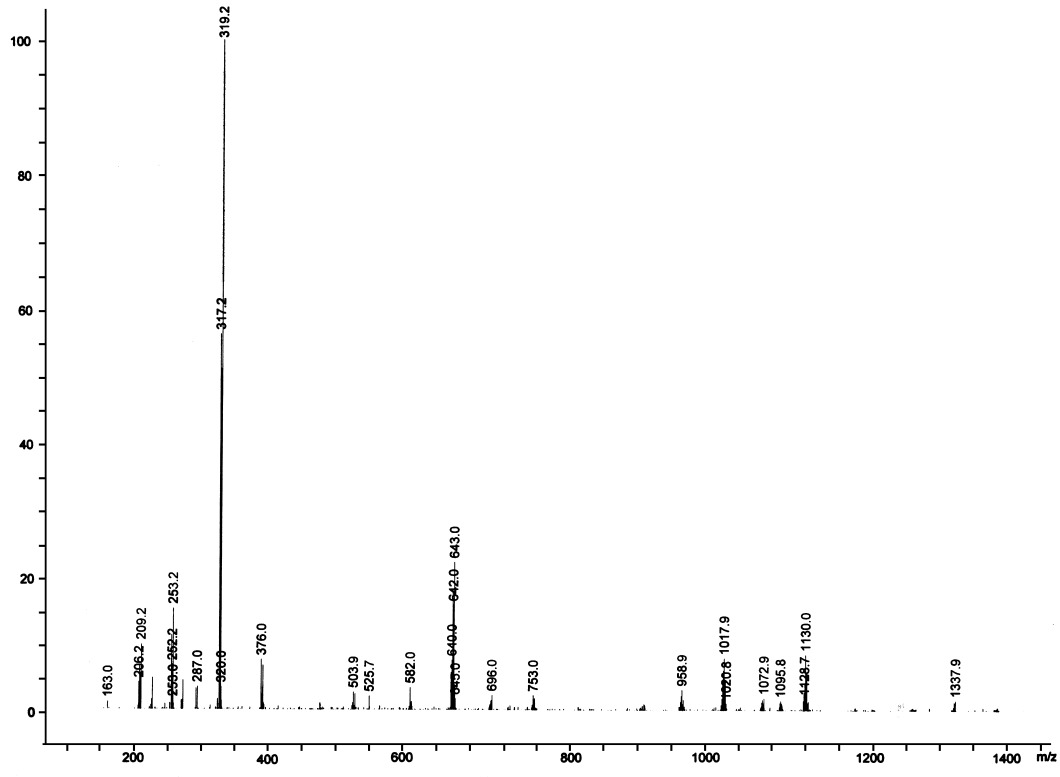
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

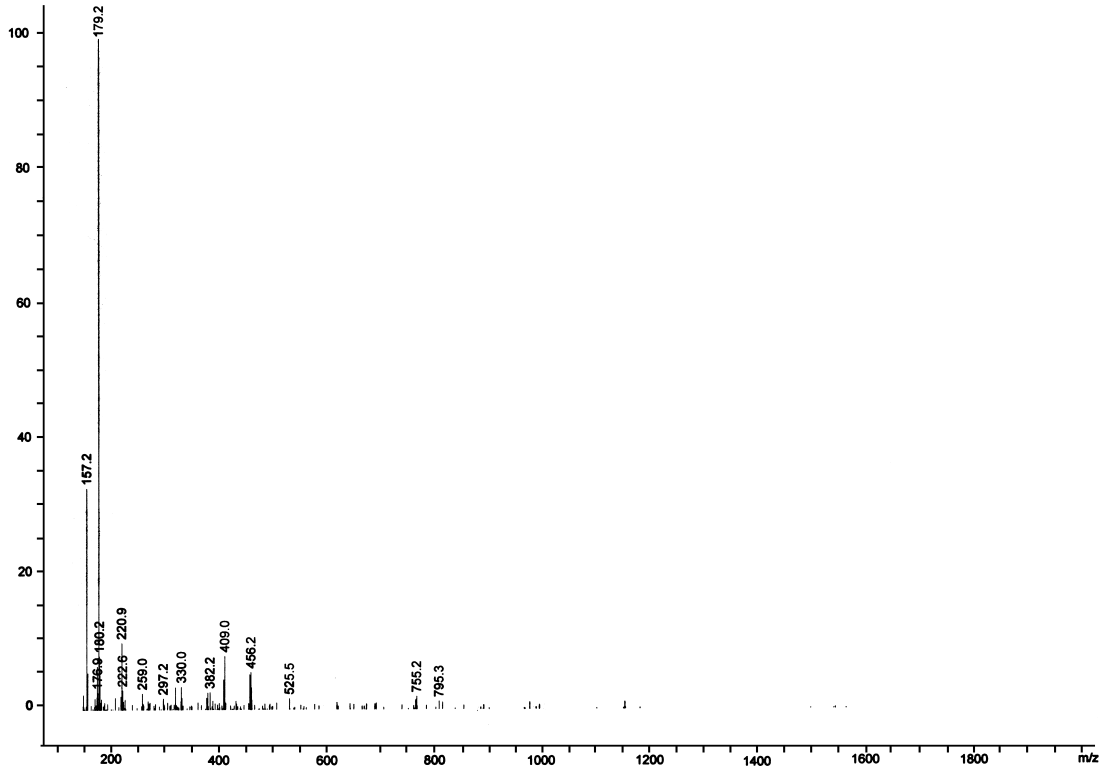


d) Fragmentador de 100V

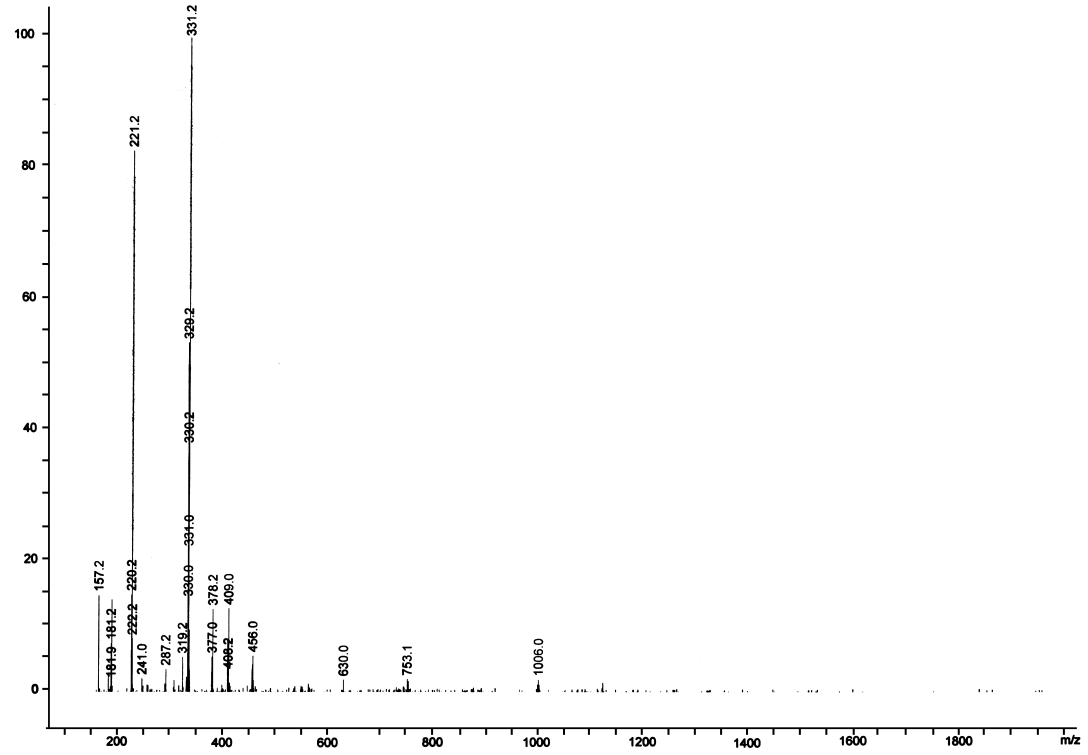


[Pb(OAc)(HE)]

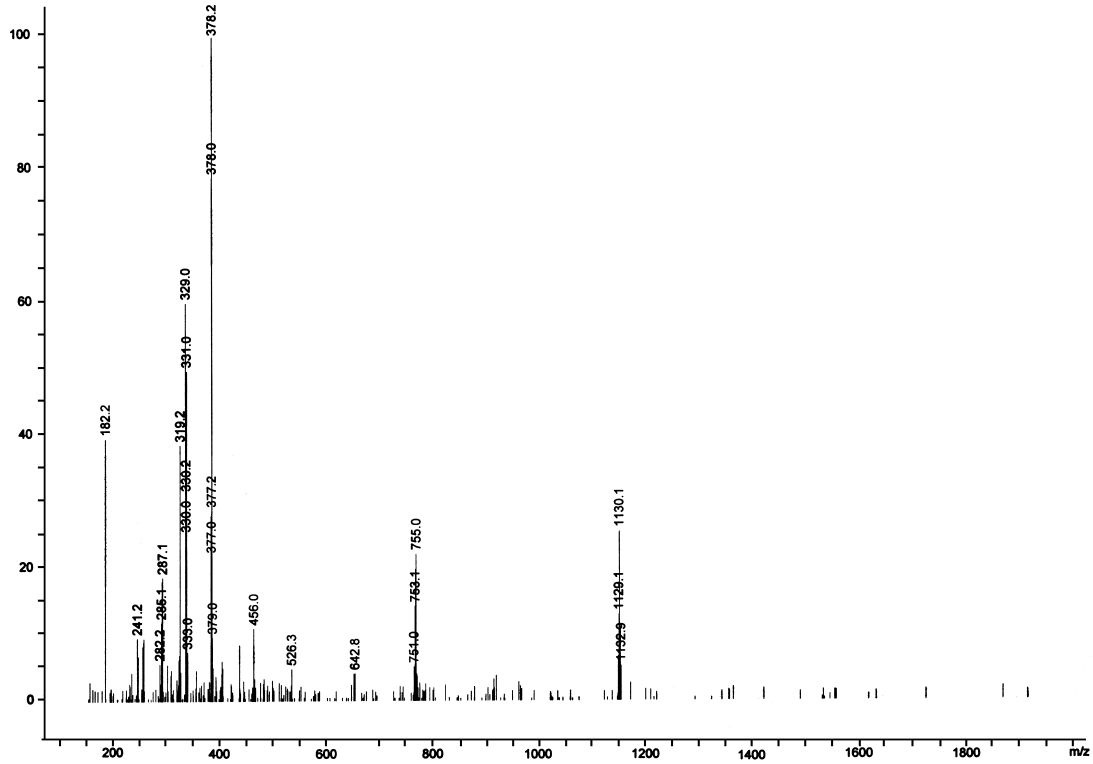
a) Fragmentador de 20V



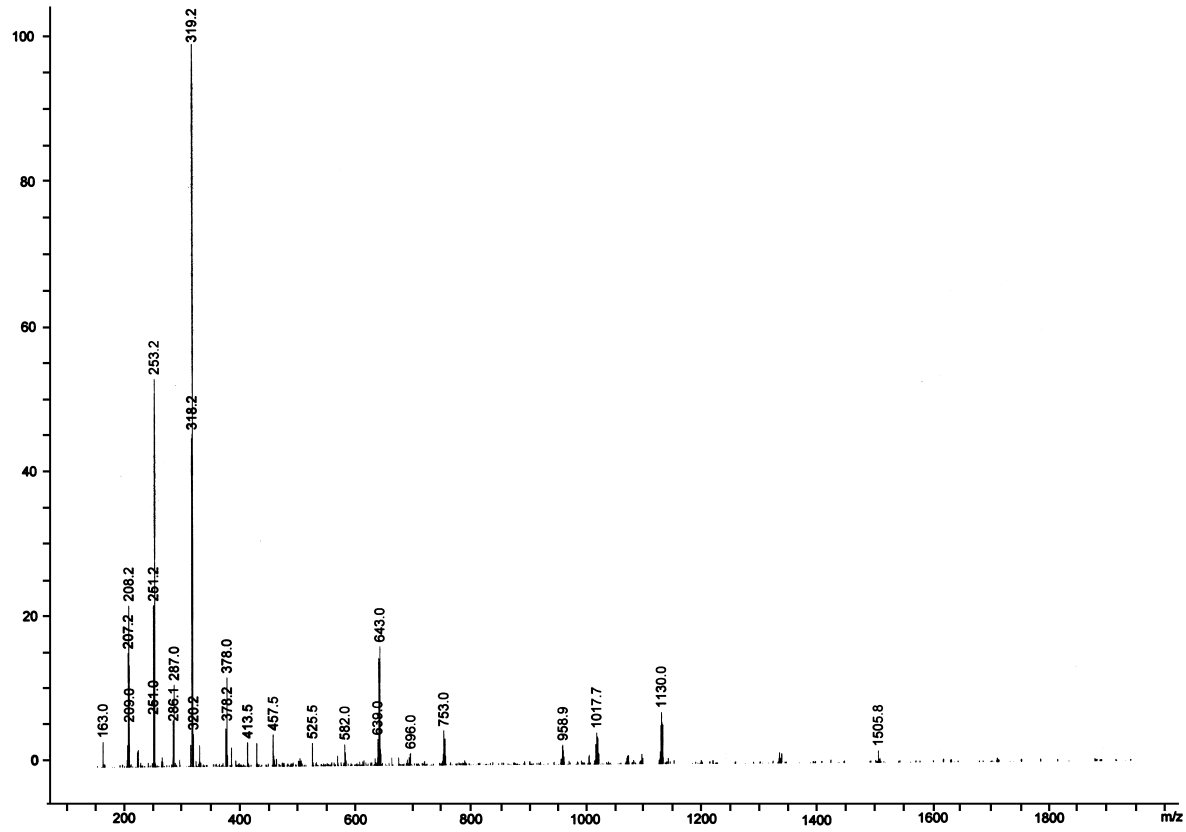
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

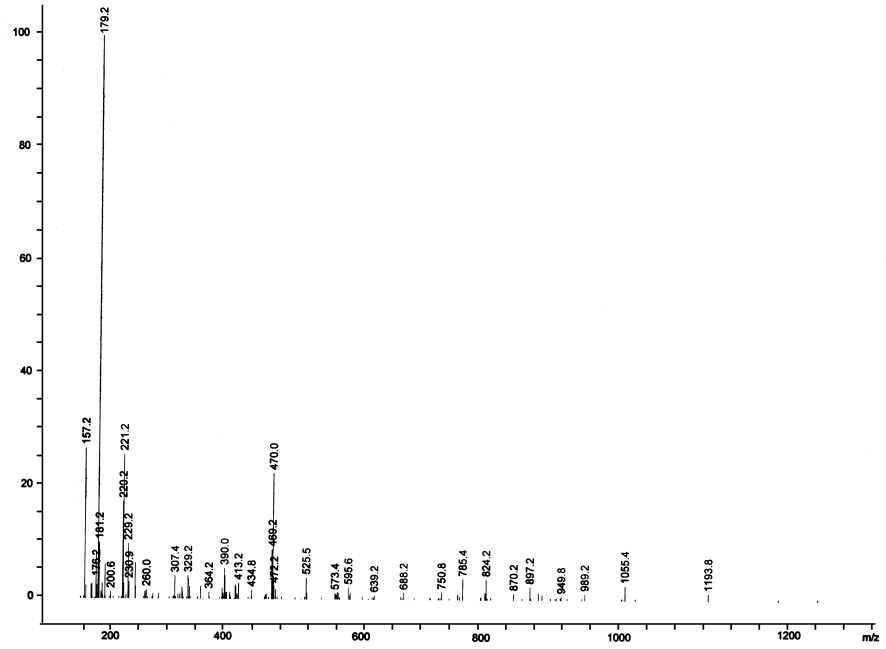


d) Fragmentador de 100V

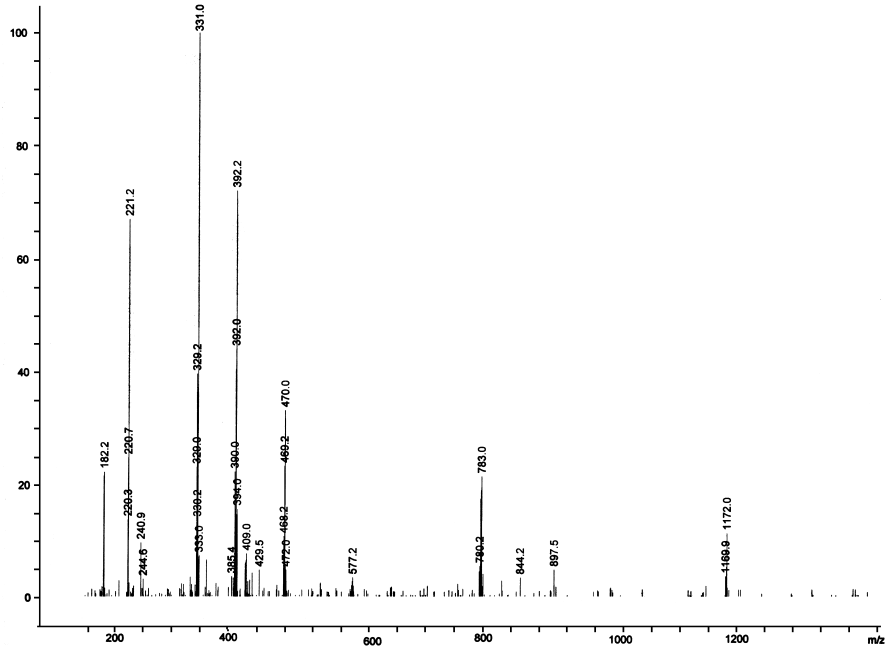


[Pb(HEE)$_2$]

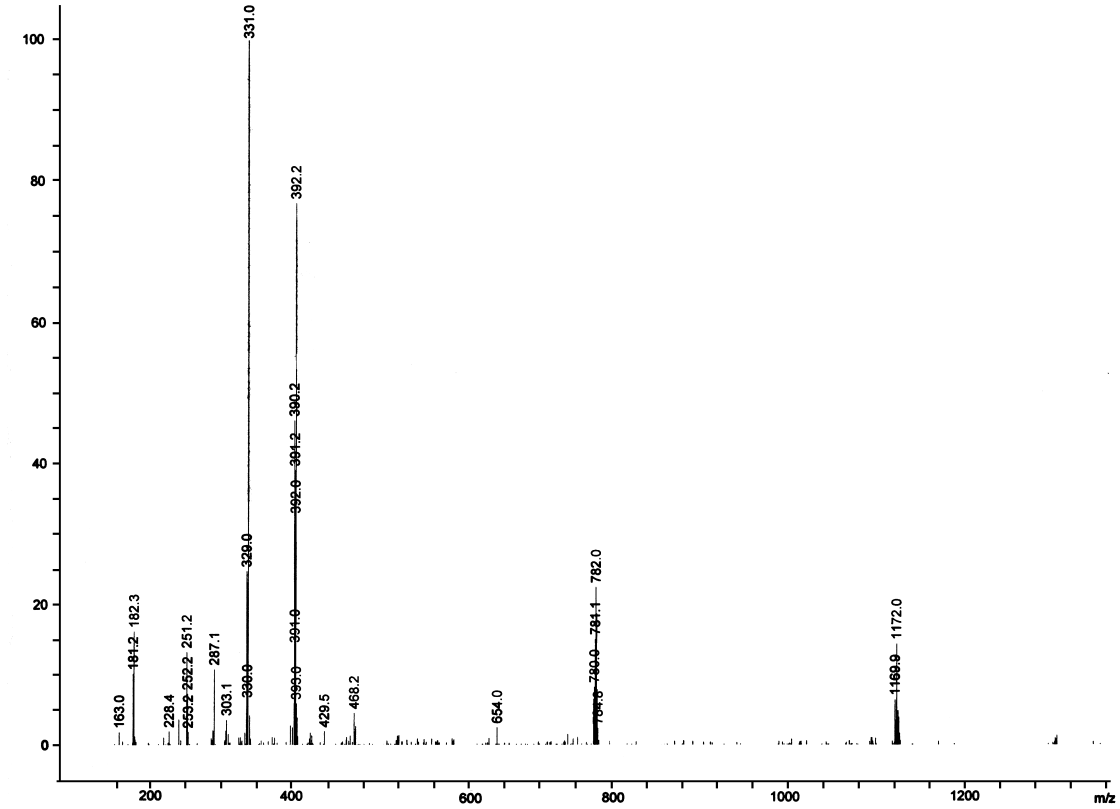
a) Fragmentador de 20V



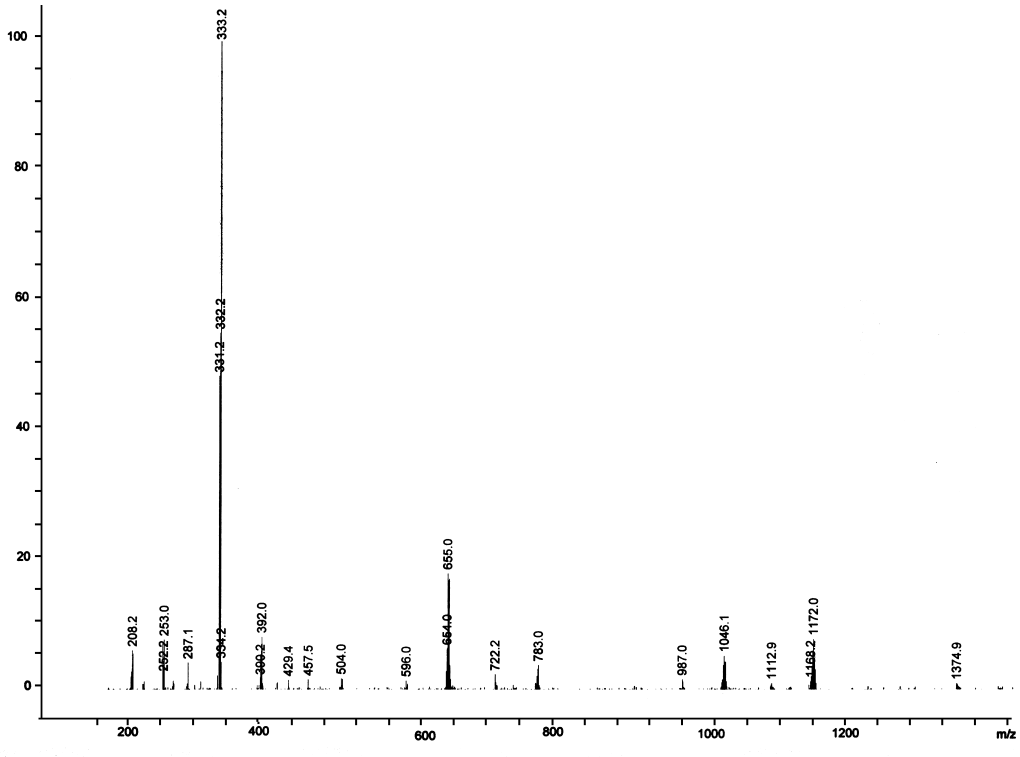
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

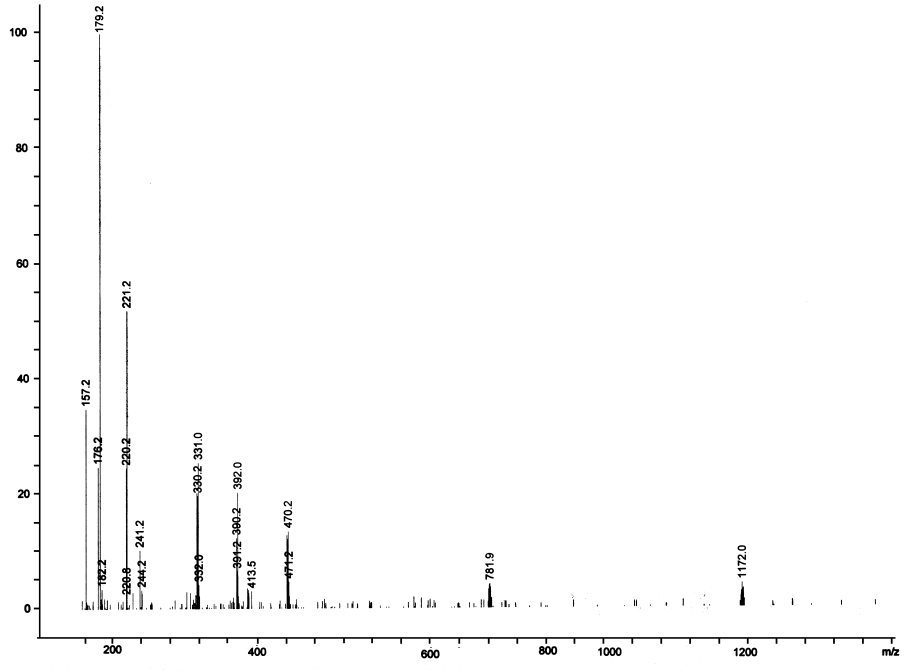


d) Fragmentador de 100V

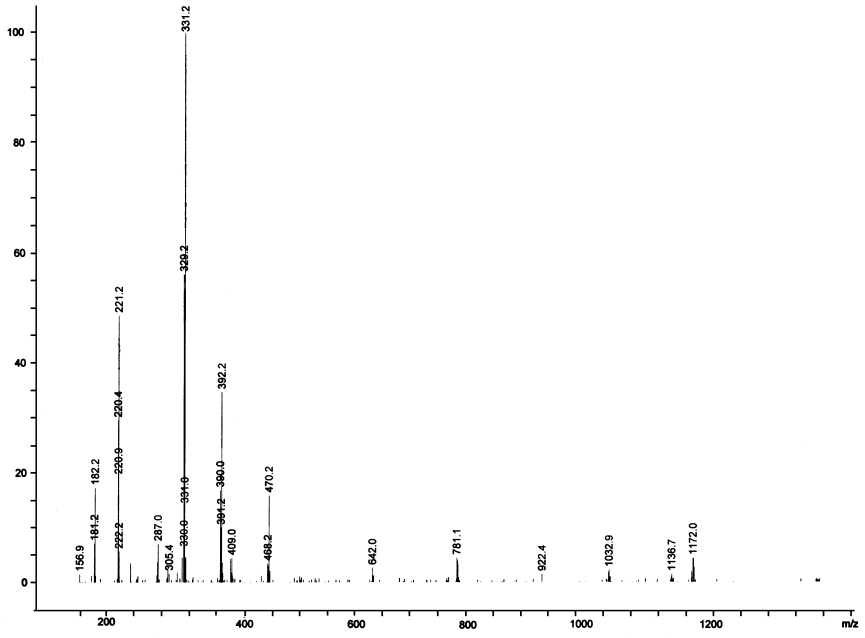


[Pb(OAc)(HEE)]

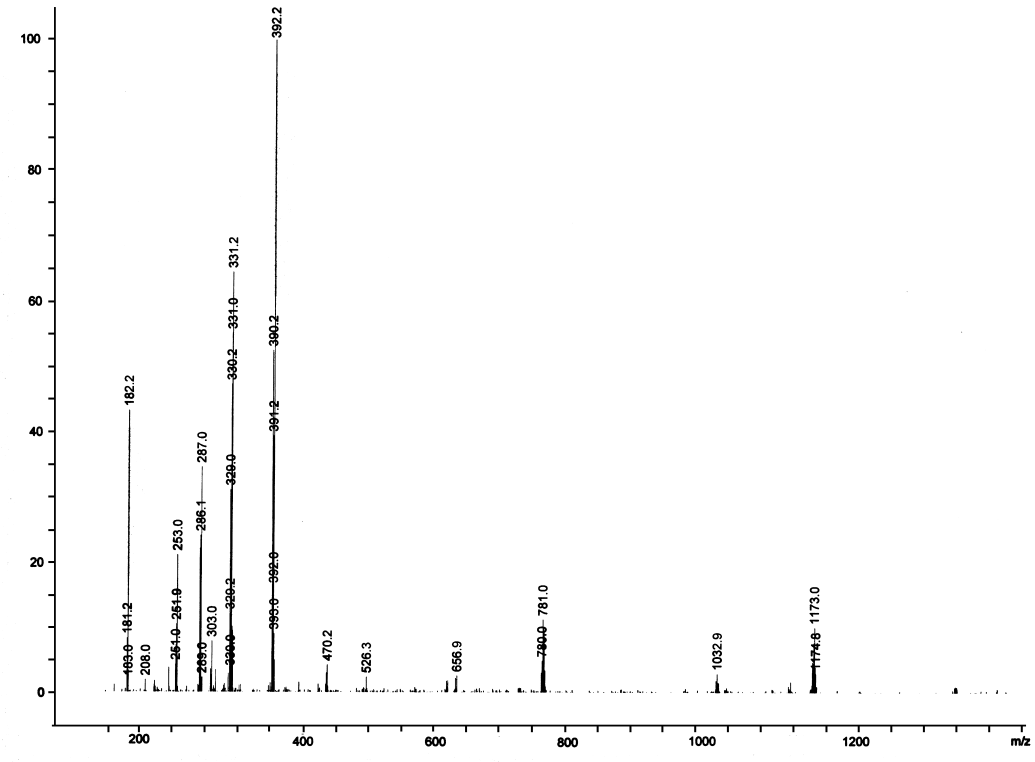
a) Fragmentador de 20V



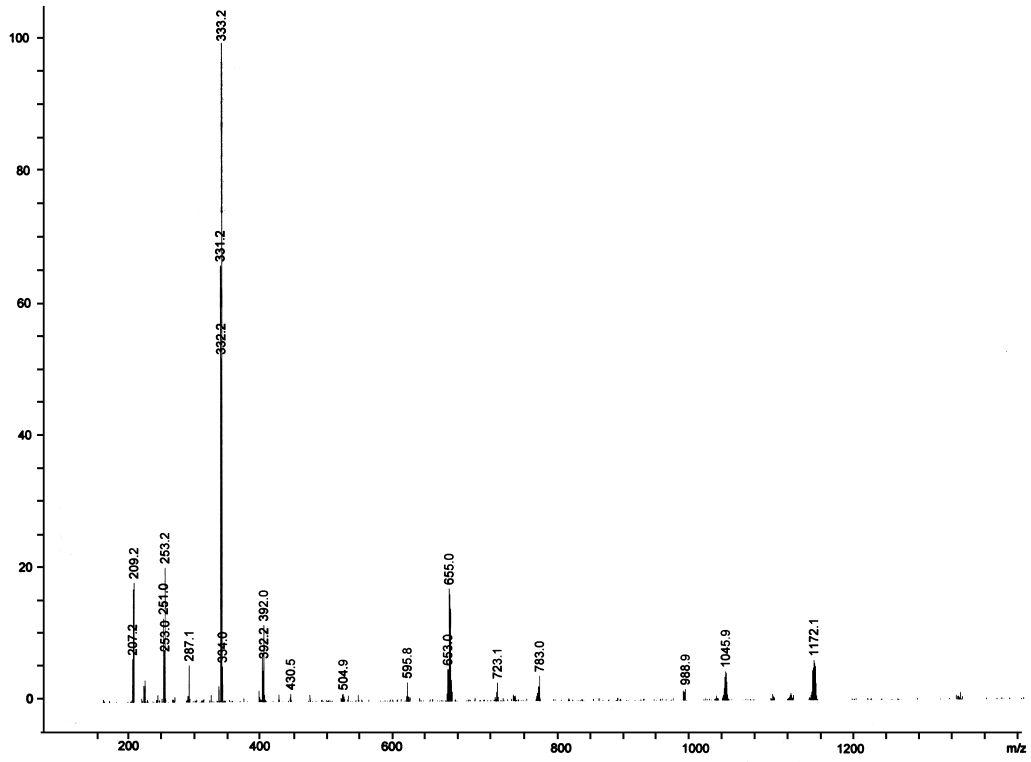
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

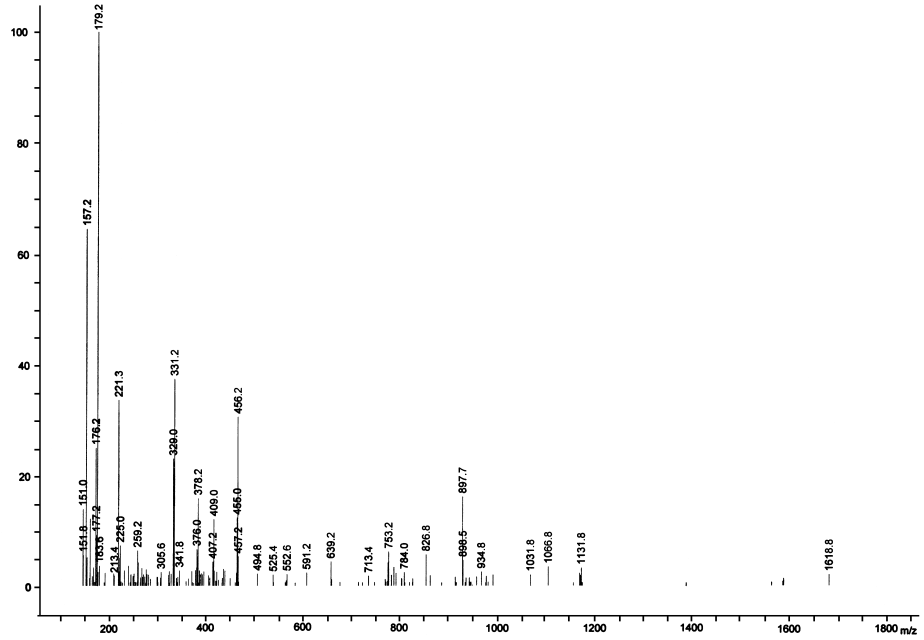


d) Fragmentador de 100V

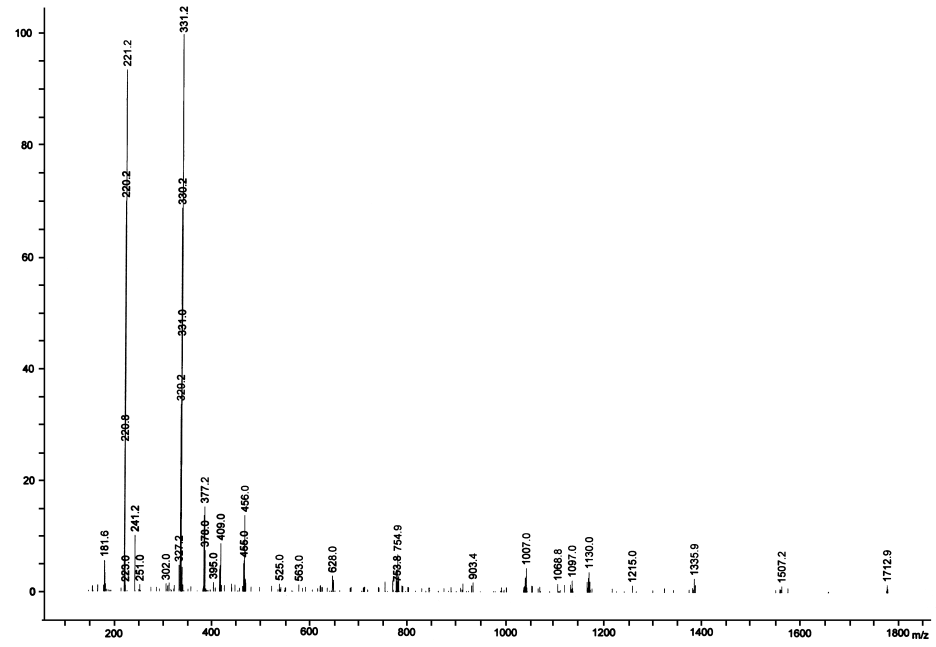


[Pb(HMAE)$_2$]

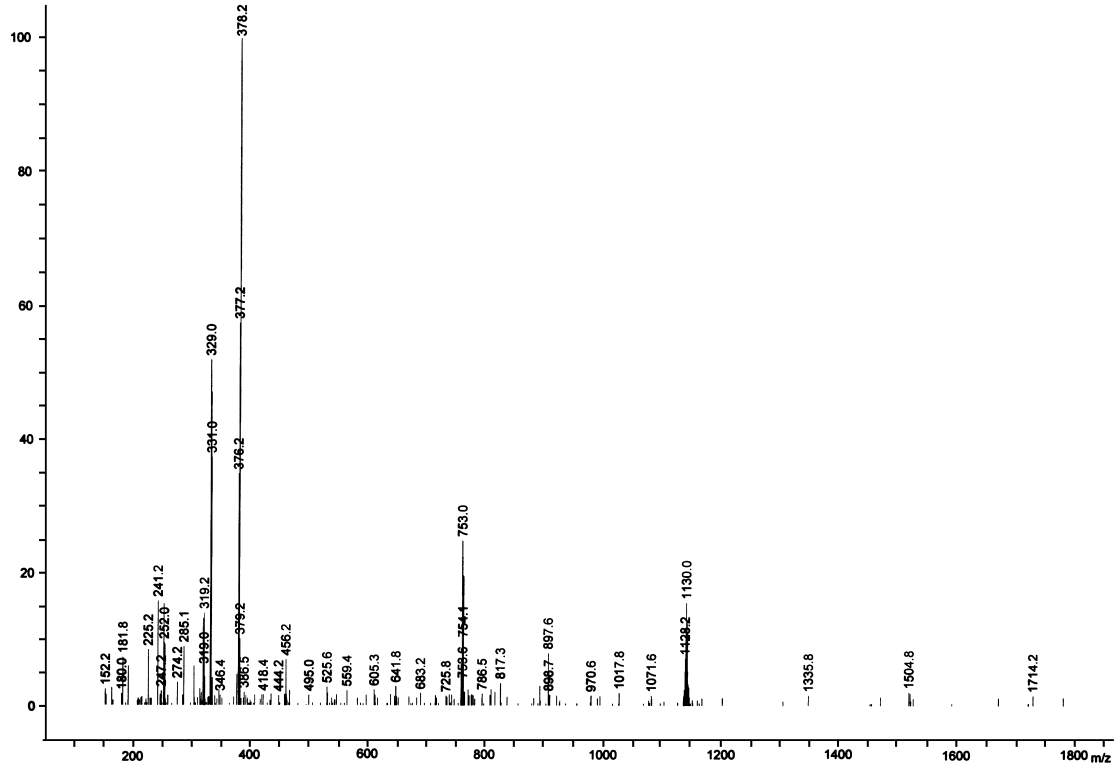
a) Fragmentador de 20V



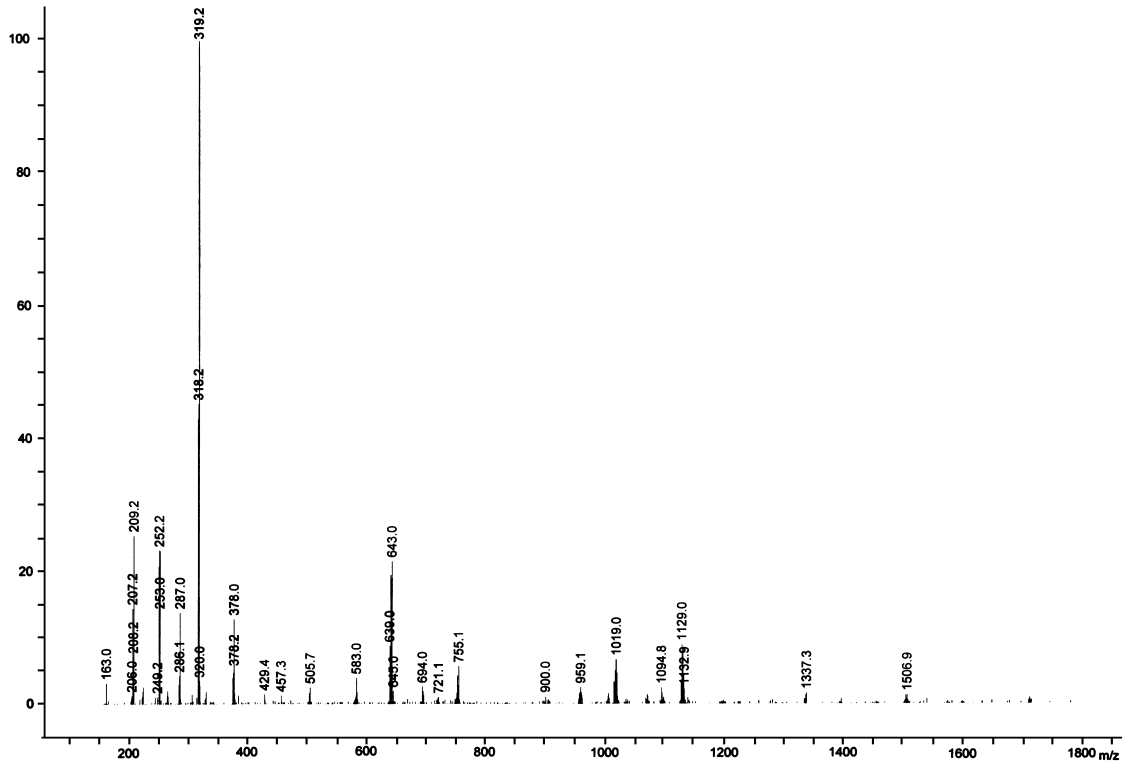
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

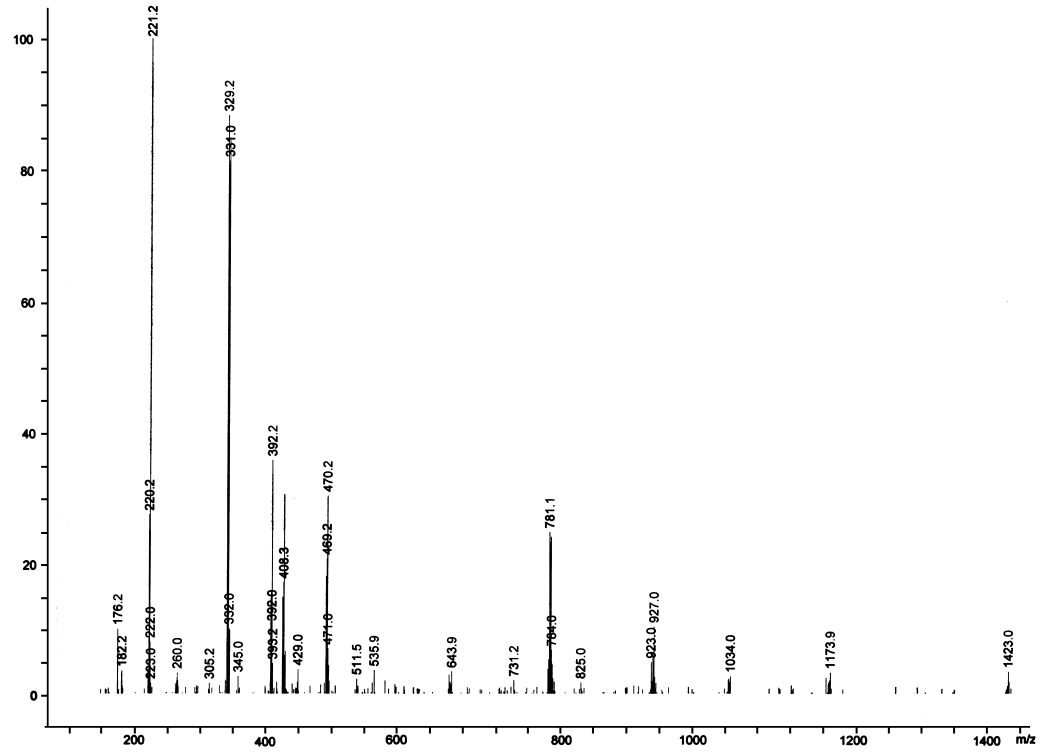


d) Fragmentador de 100V

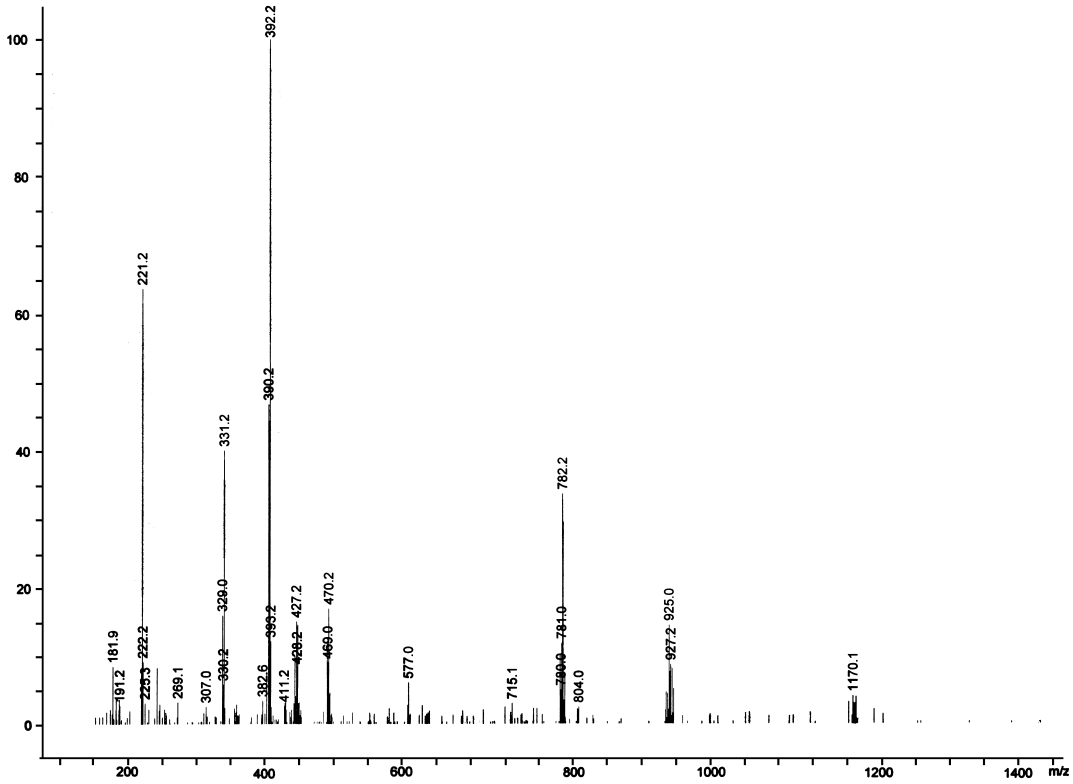


[Pb(OAc)(HMAE)]

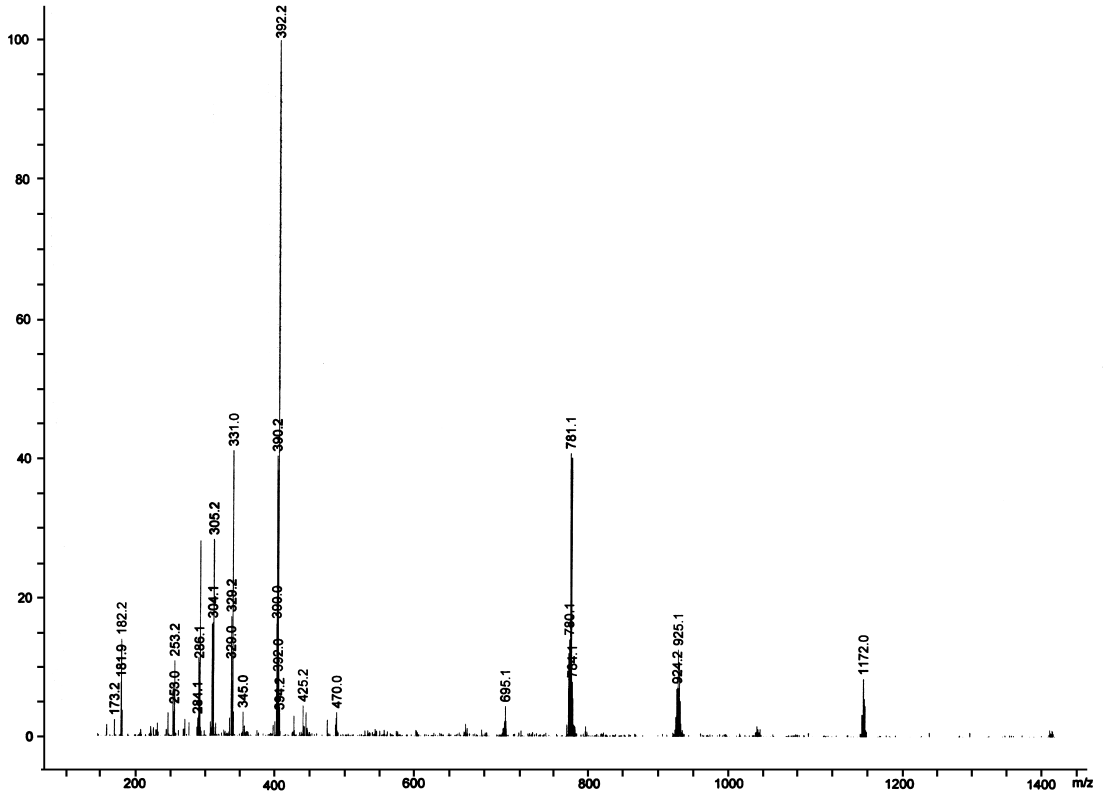
a) Fragmentador de 20V



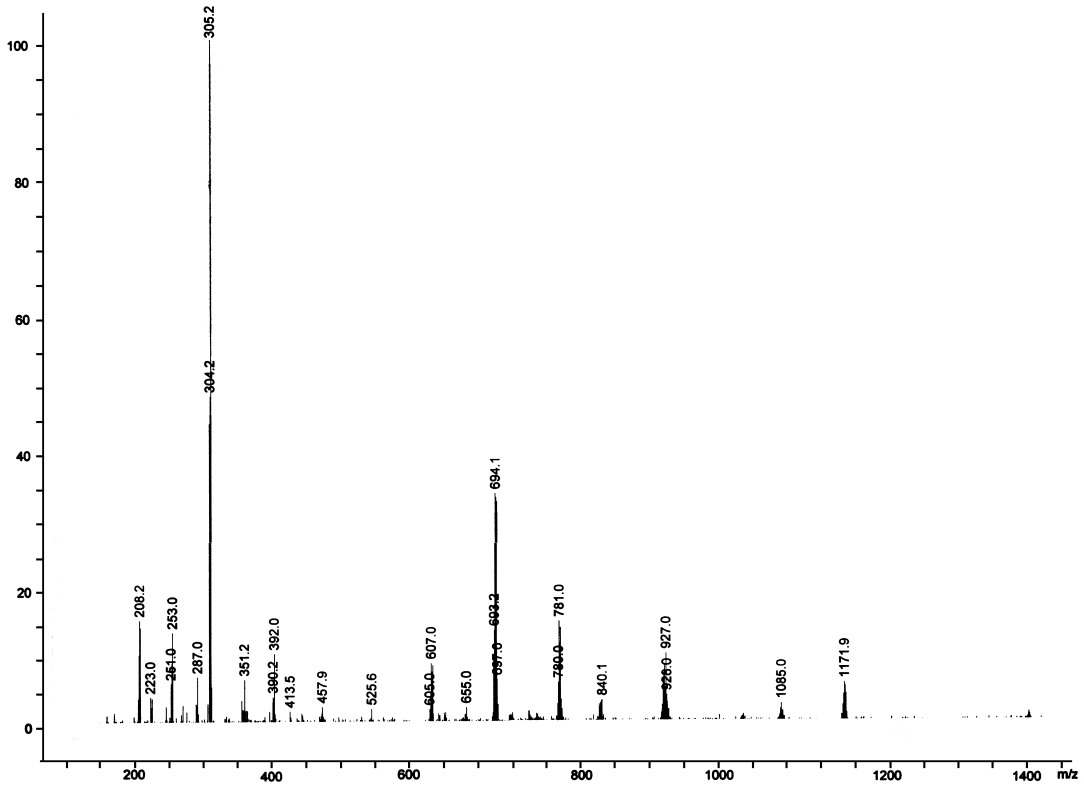
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

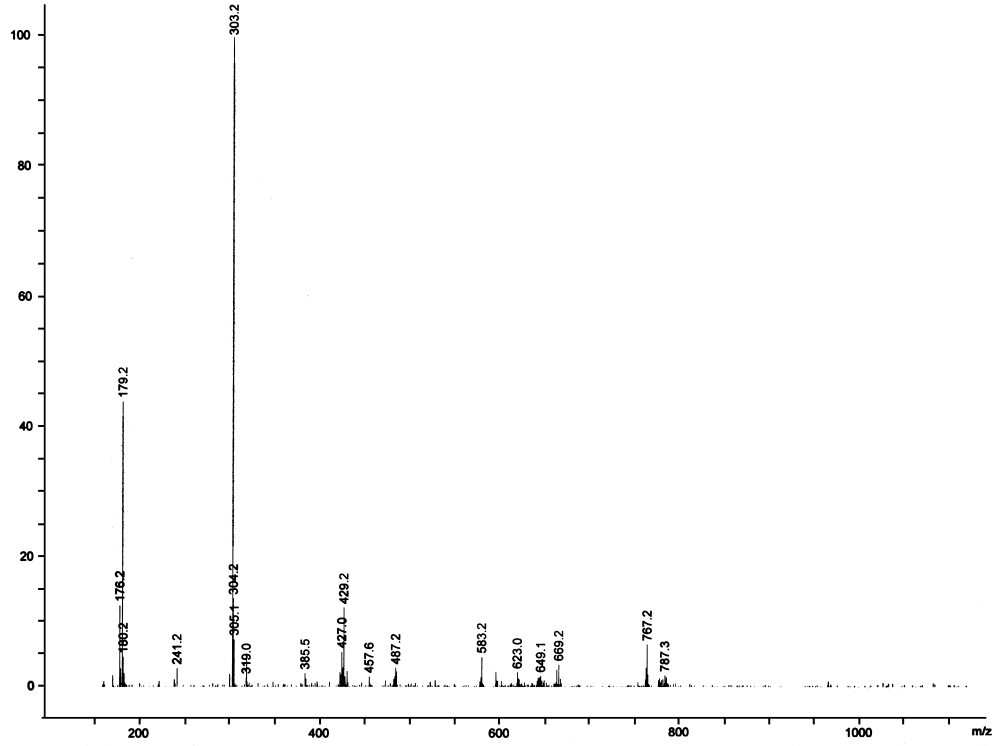


d) Fragmentador de 100V

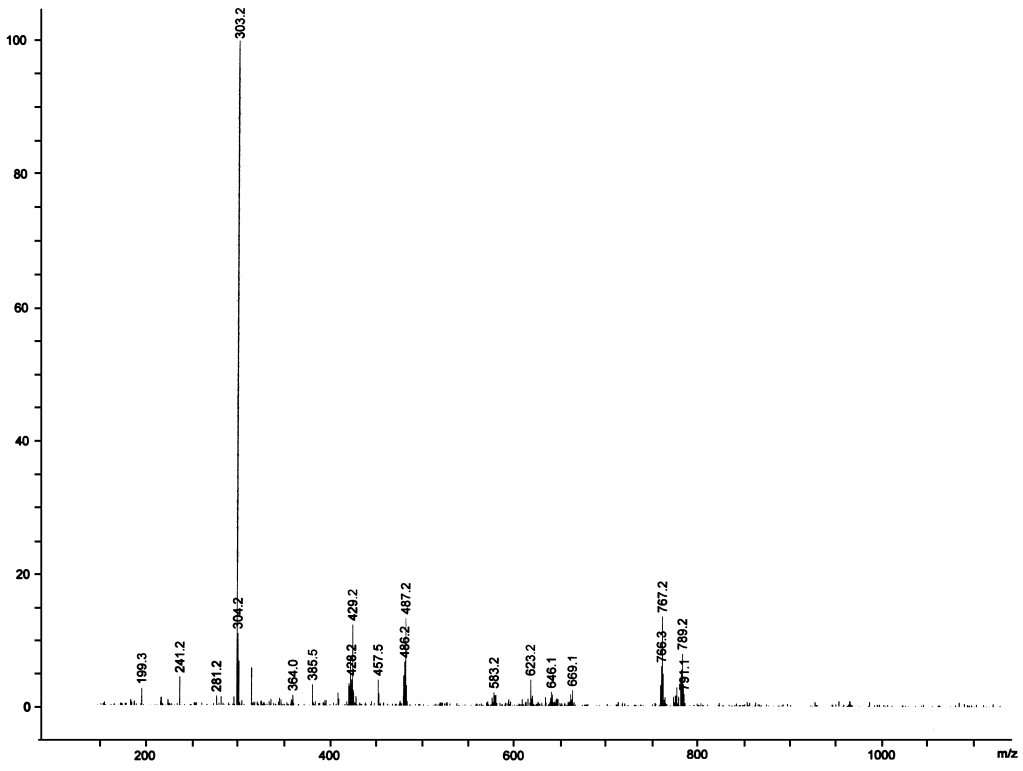


[Pb(ISTSC)$_2$]

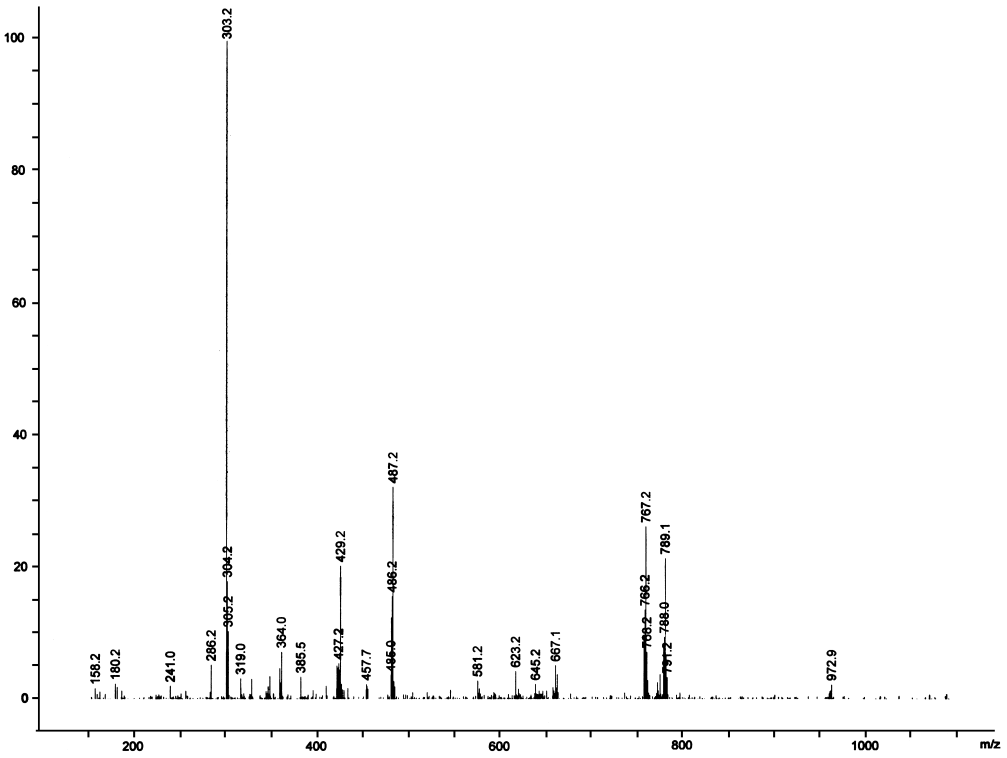
a) Fragmentador de 20V



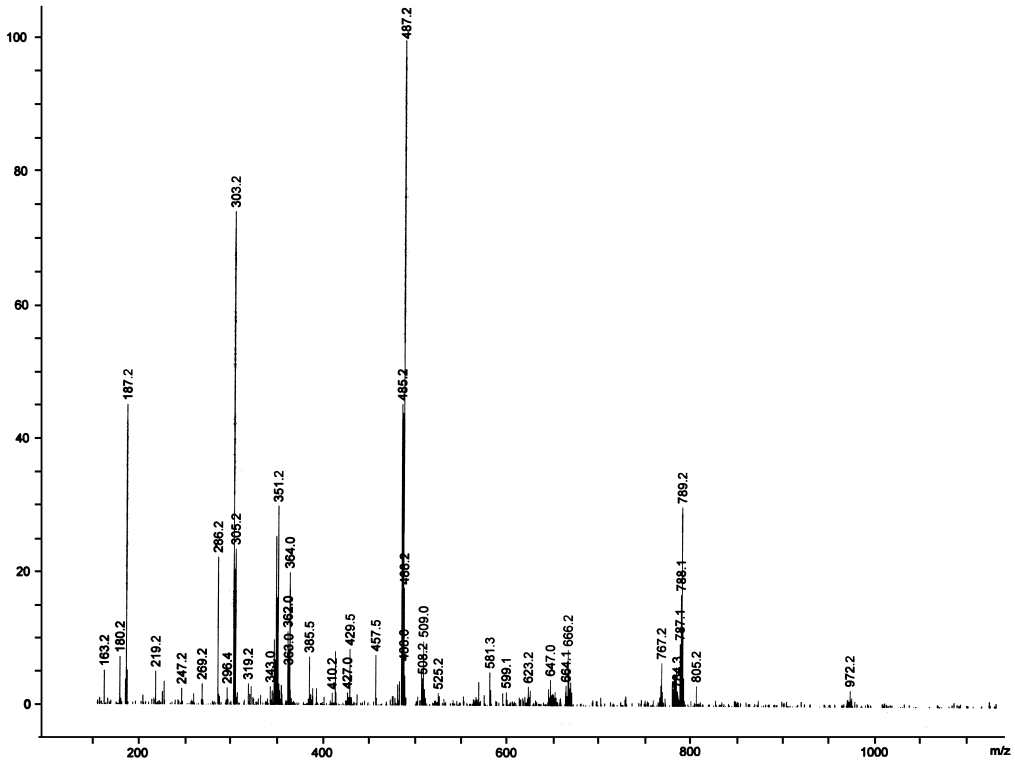
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

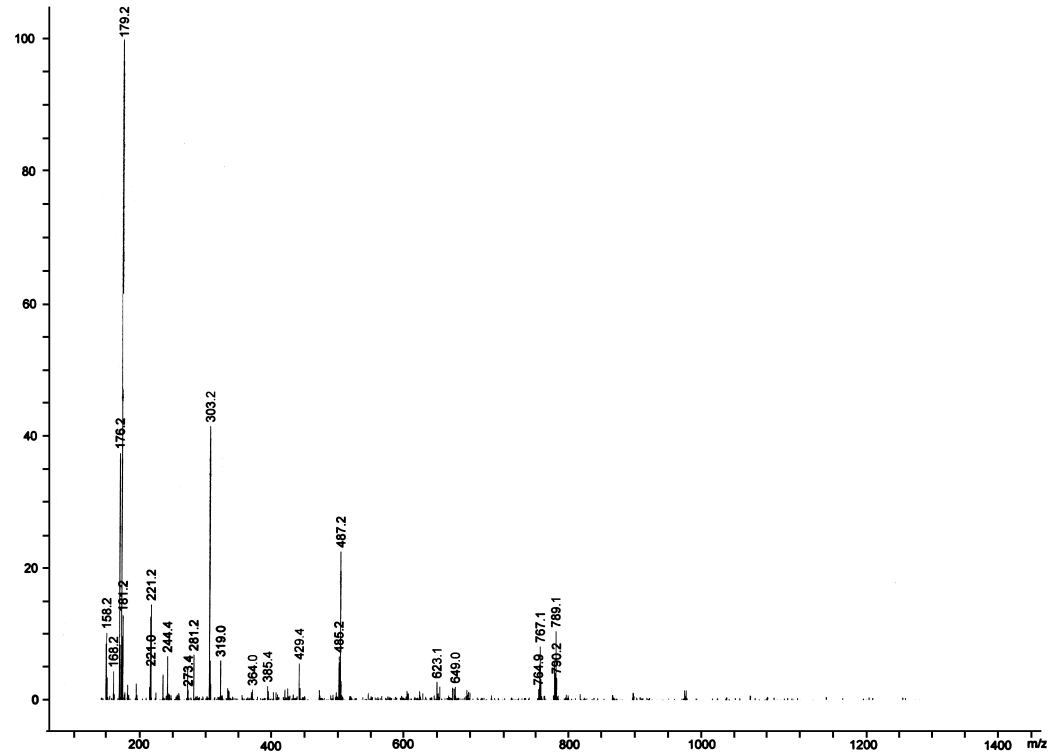


d) Fragmentador de 100V

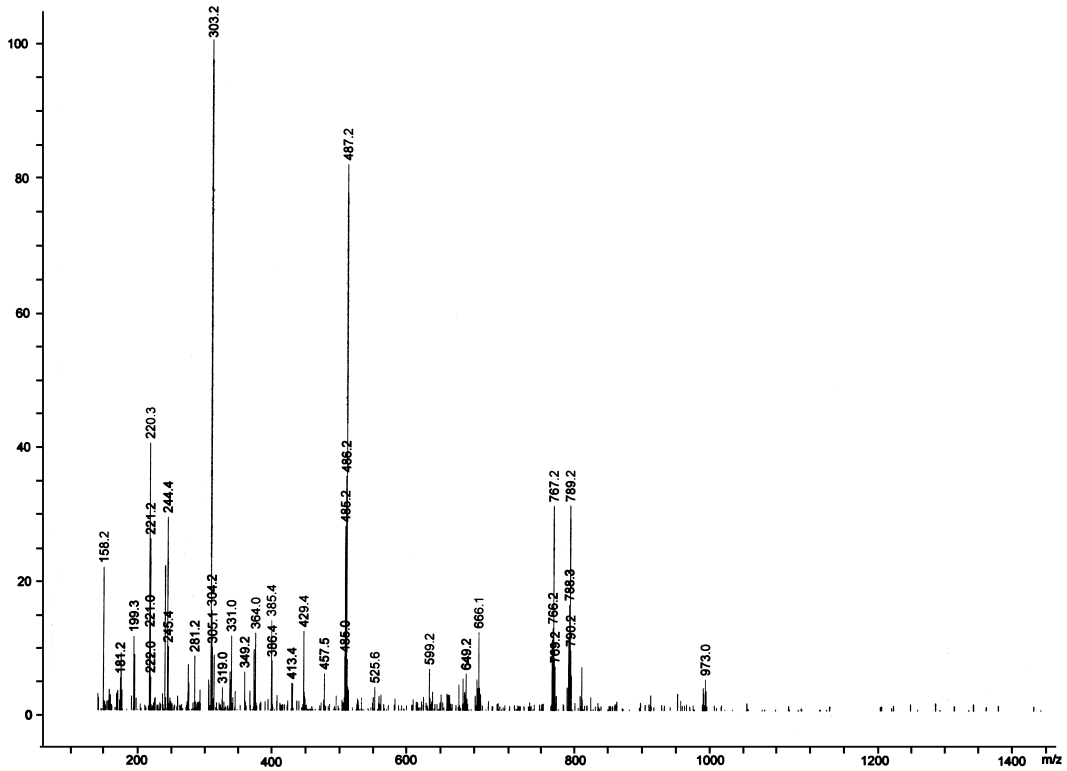


[Pb(OAc)(ISTSC)]

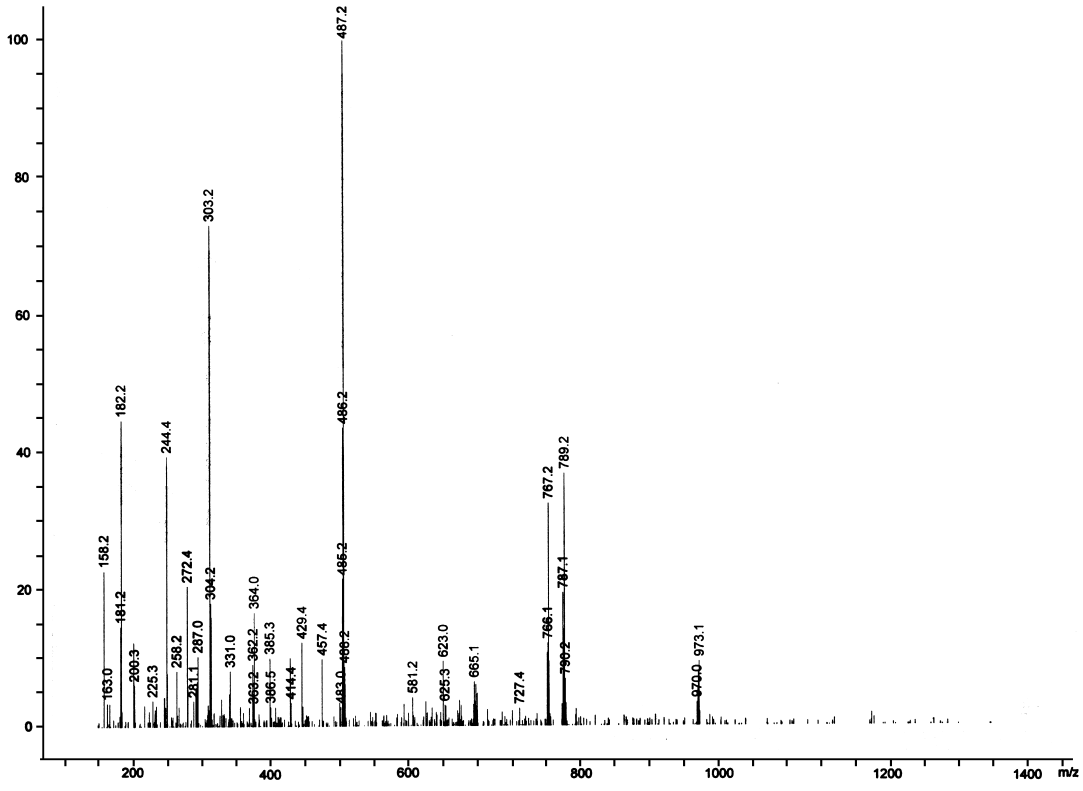
a) Fragmentador de 20V



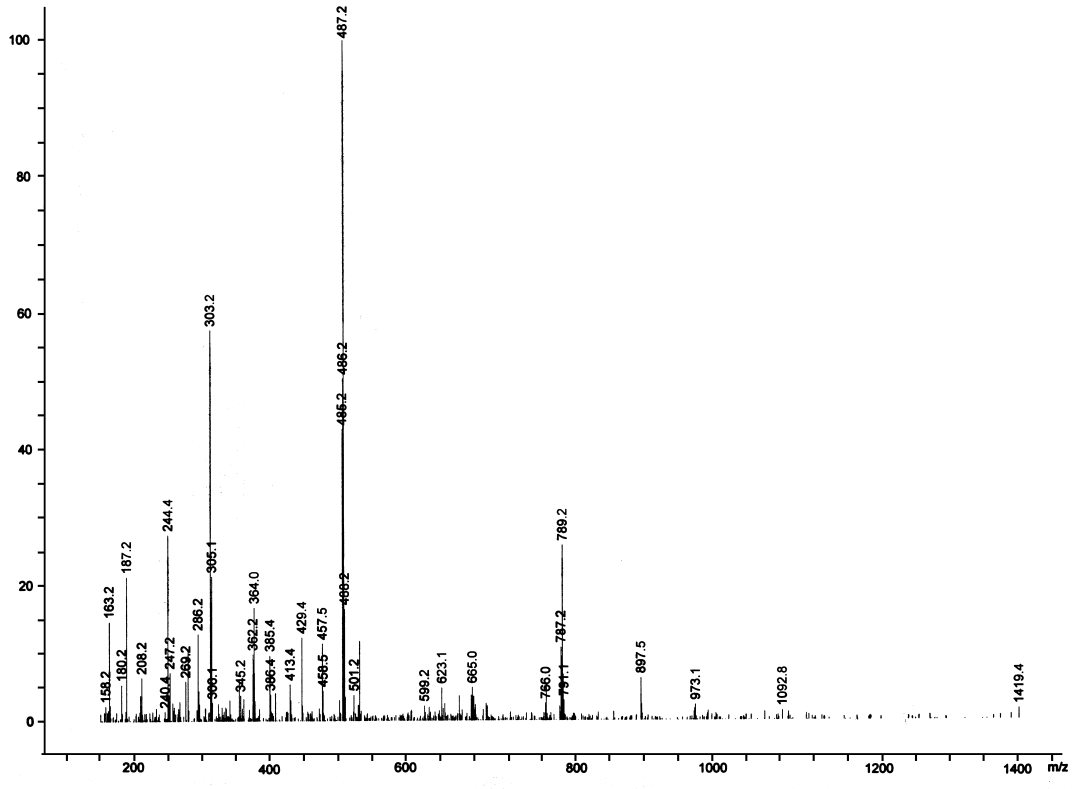
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

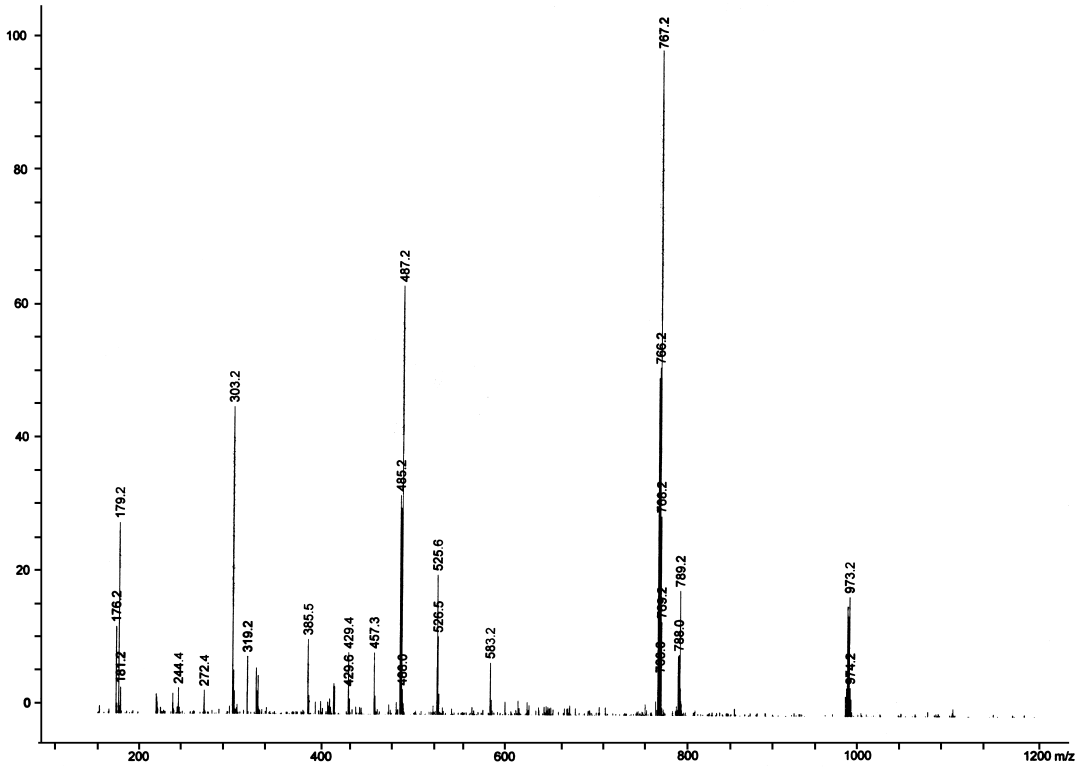


d) Fragmentador de 100V

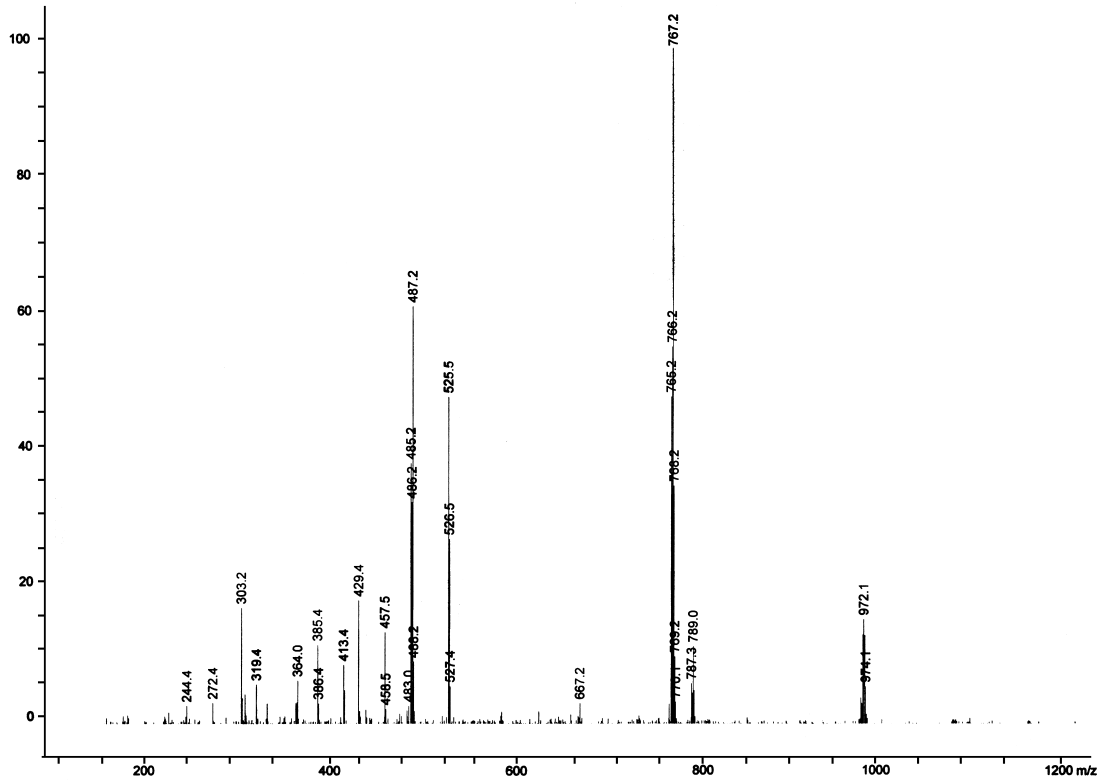


[Pb(PSTSC)$_2$]

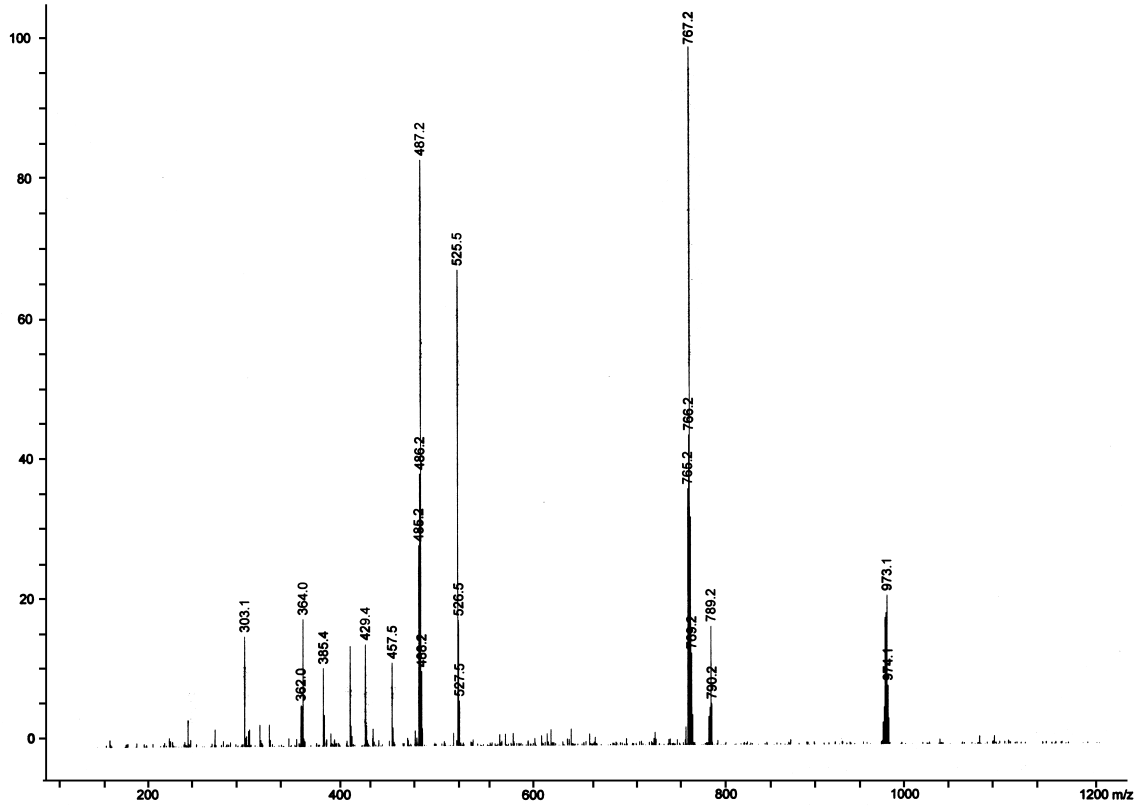
a) Fragmentador de 20V



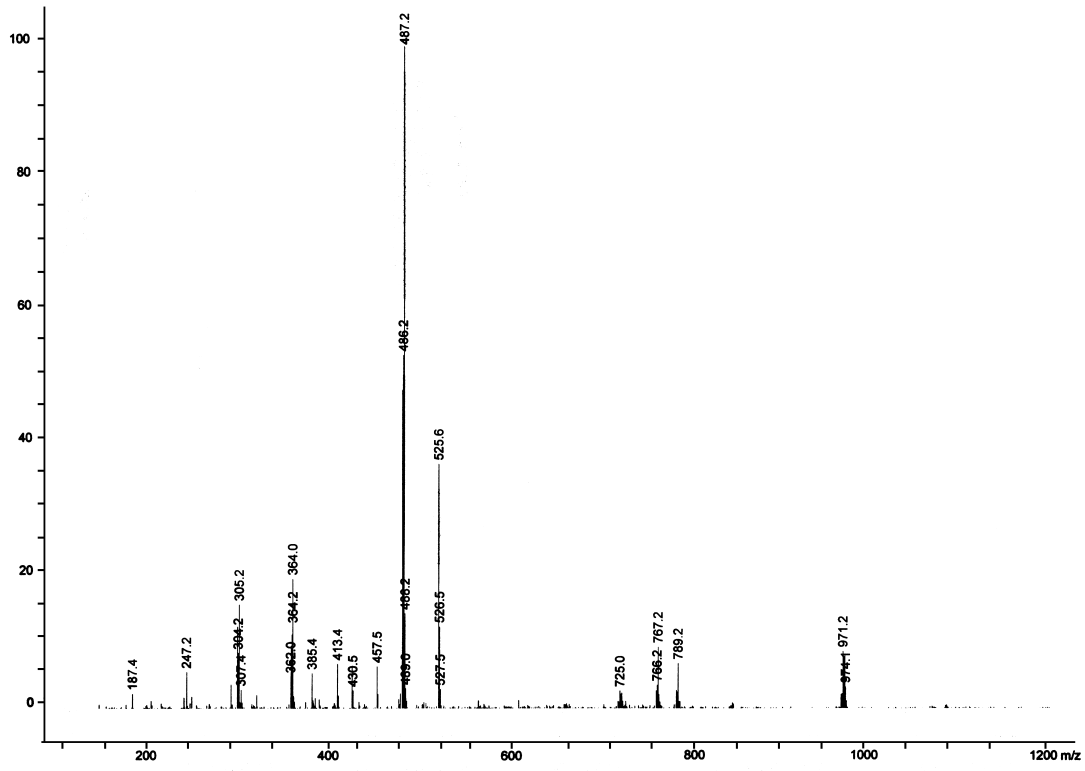
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

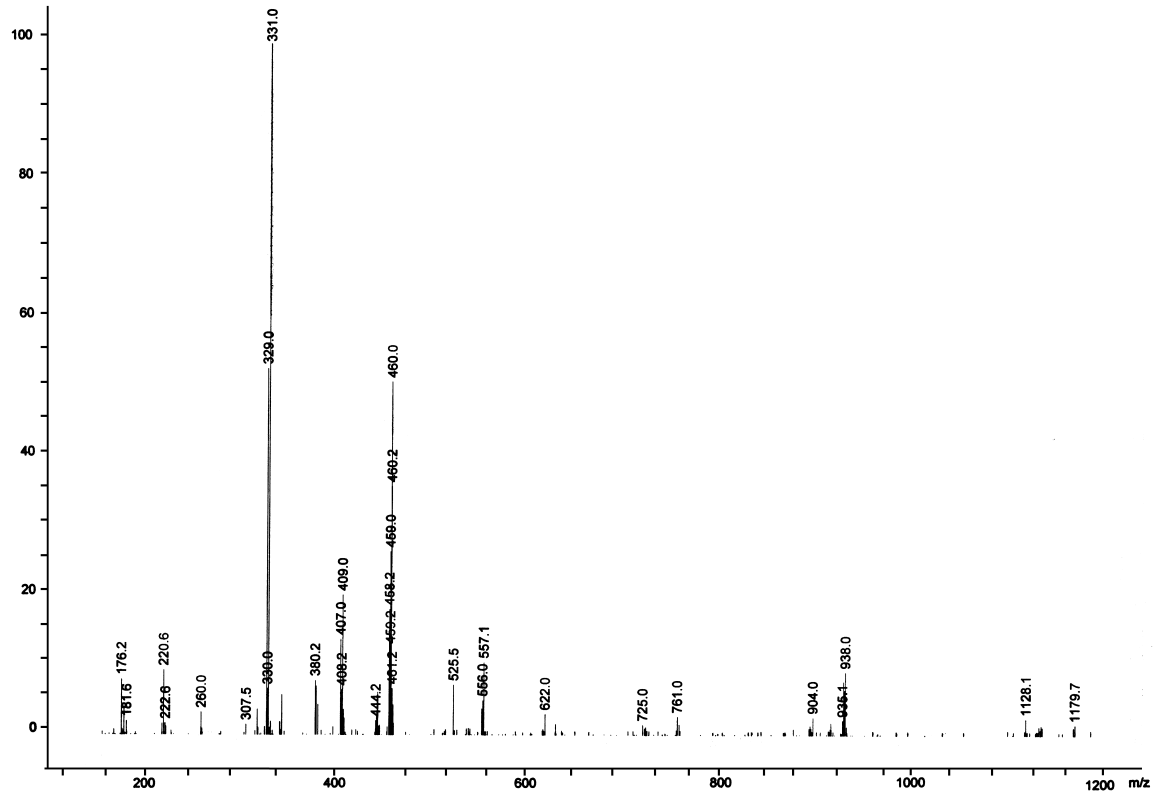


d) Fragmentador de 100V

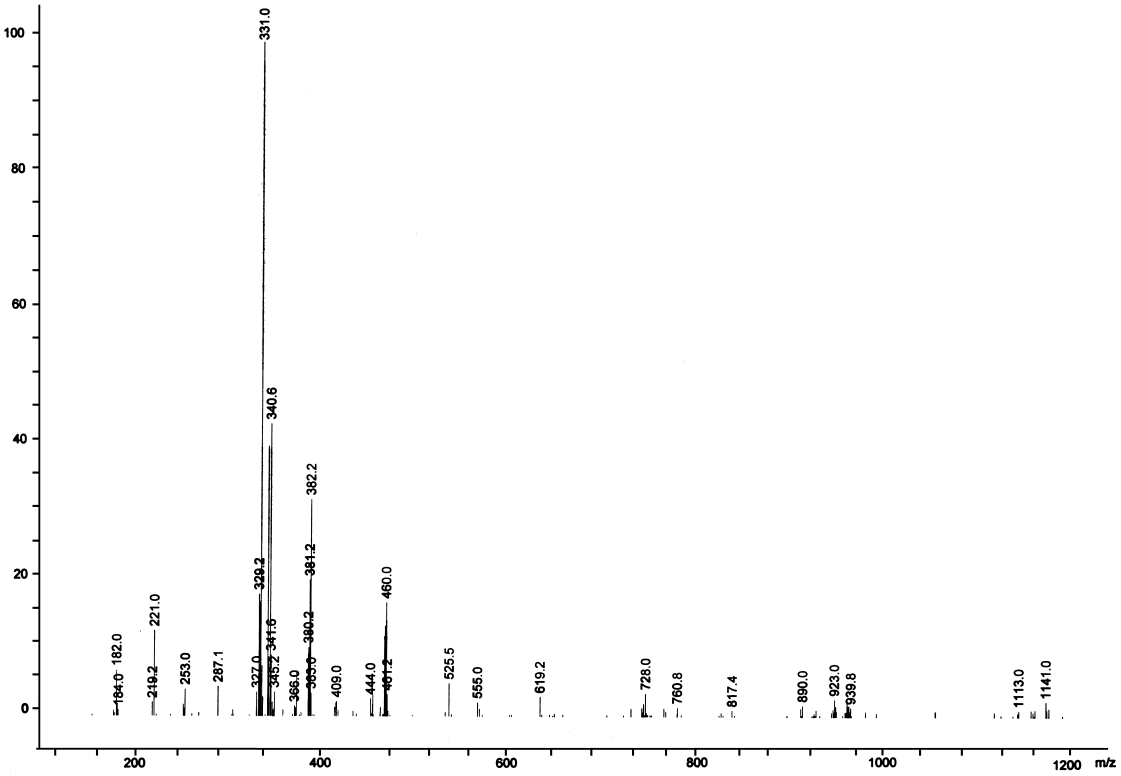


[Pb(OAc)(MeGTSC)]

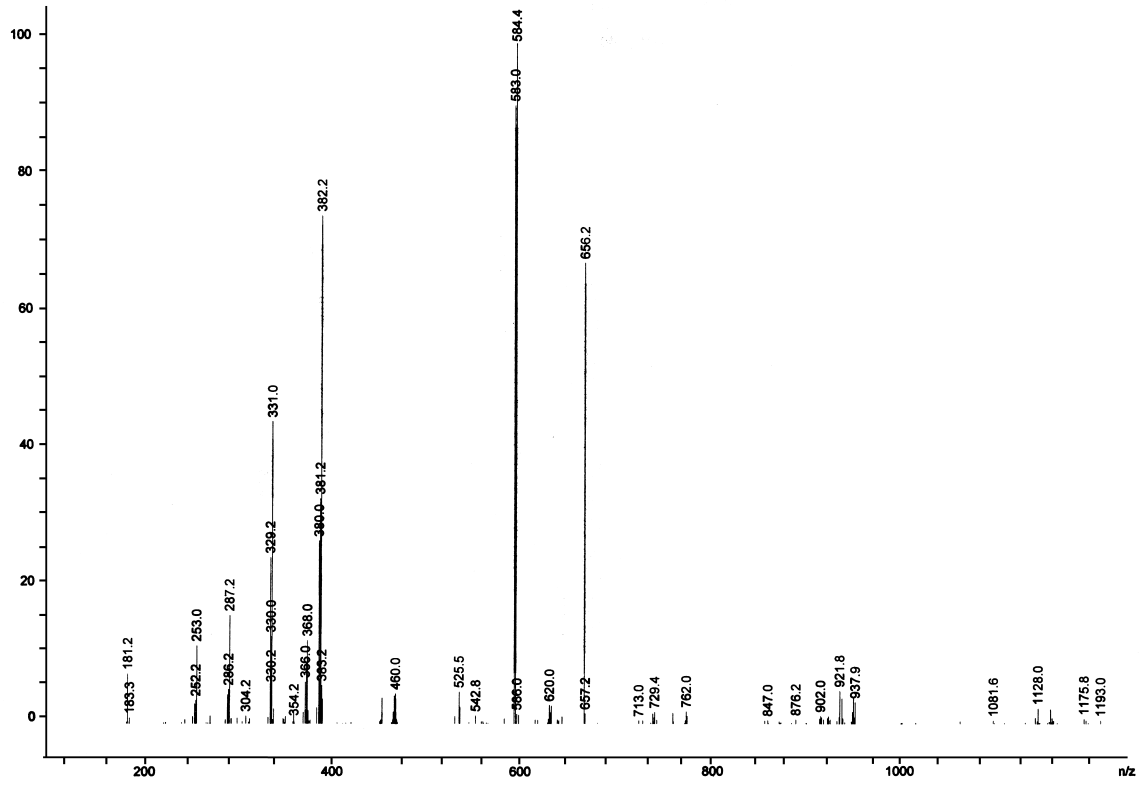
a) Fragmentador de 20V



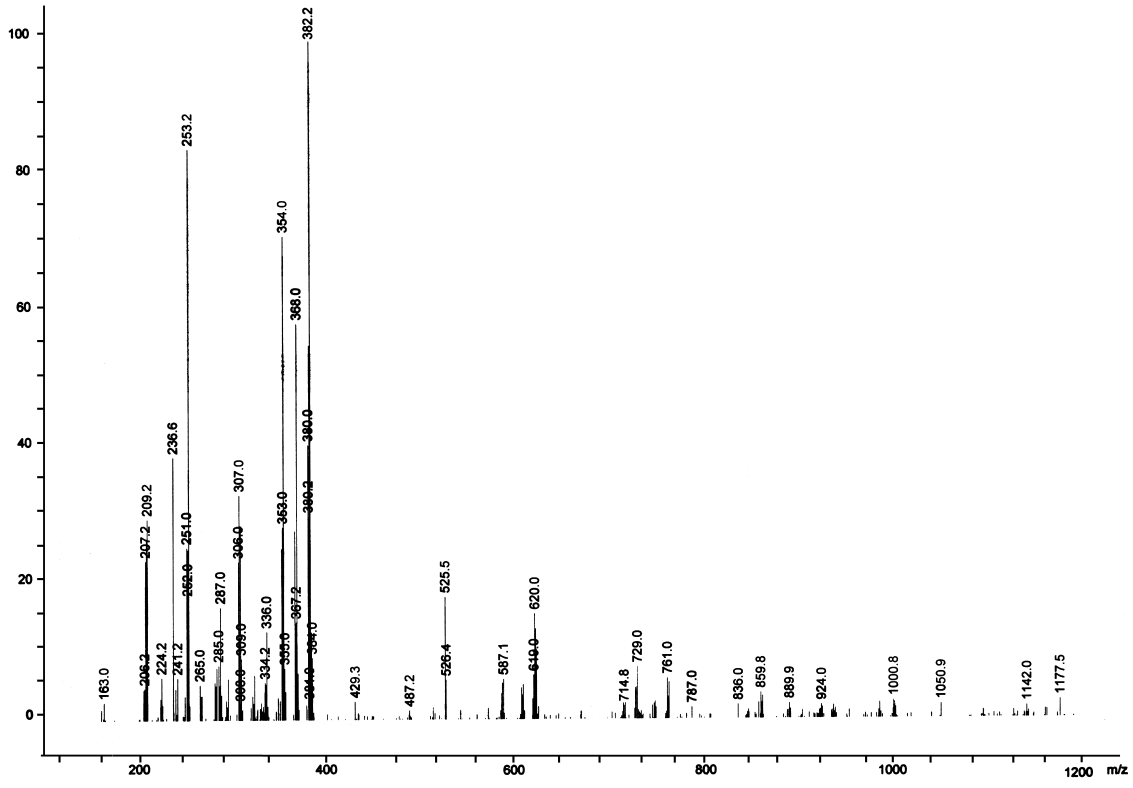
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

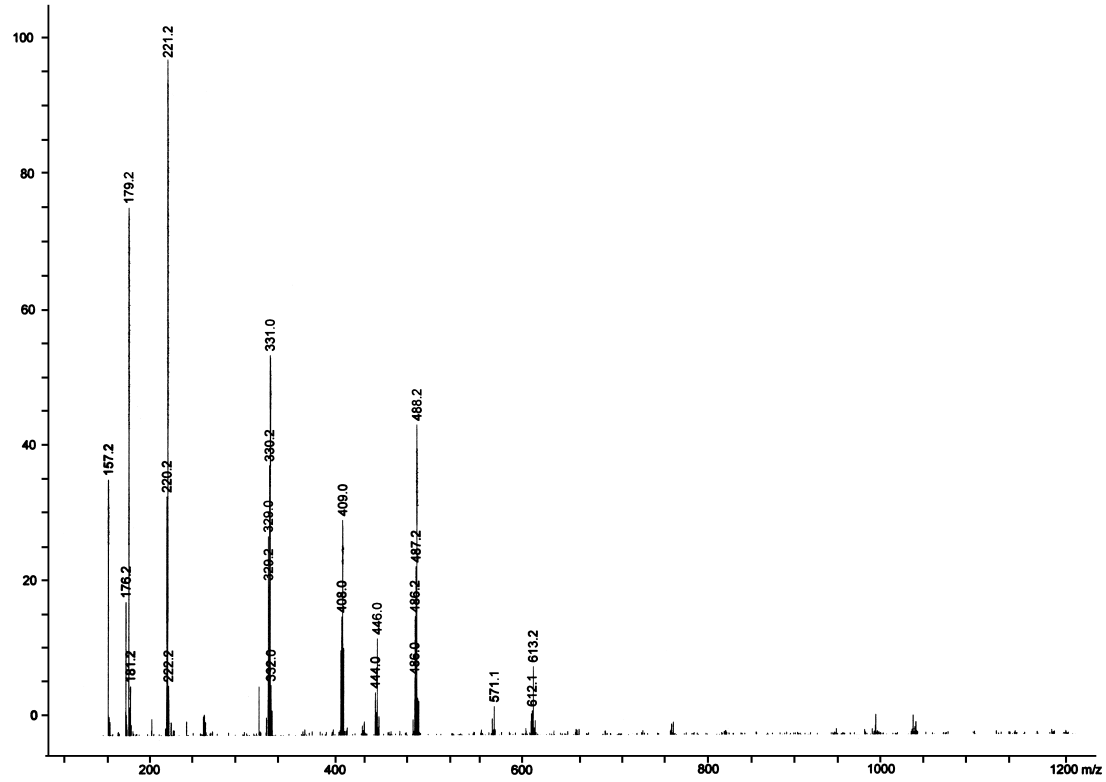


d) Fragmentador de 100V

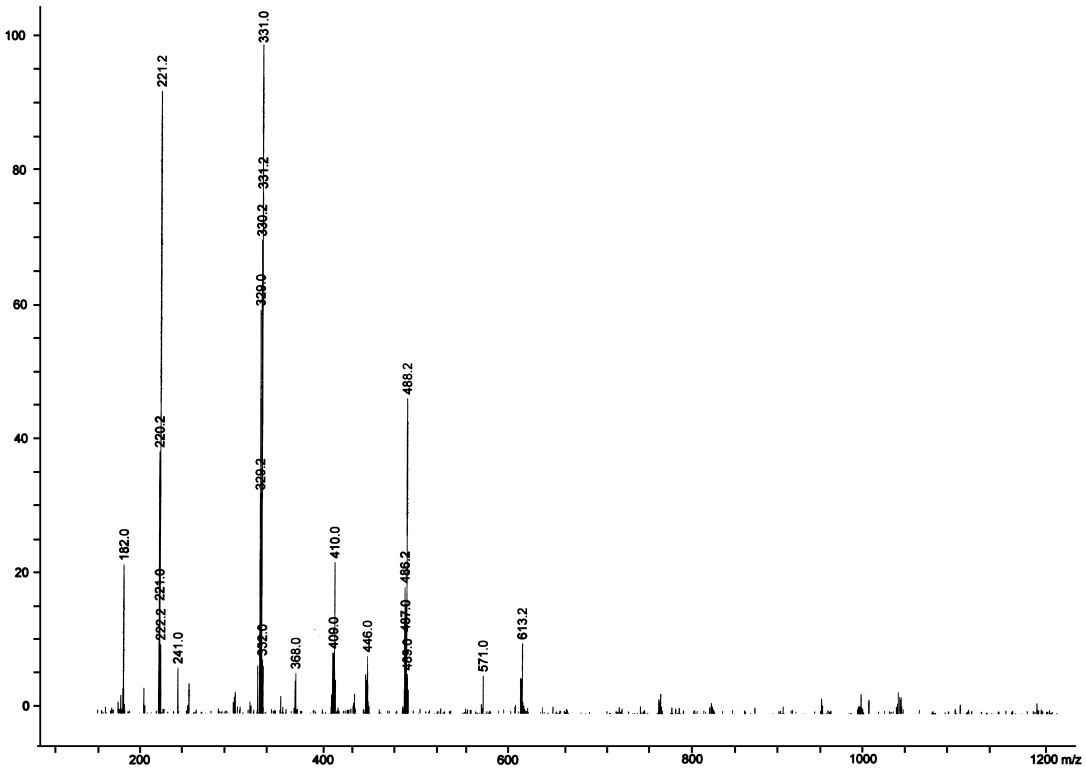


[Pb(BuGTSC)$_2$]

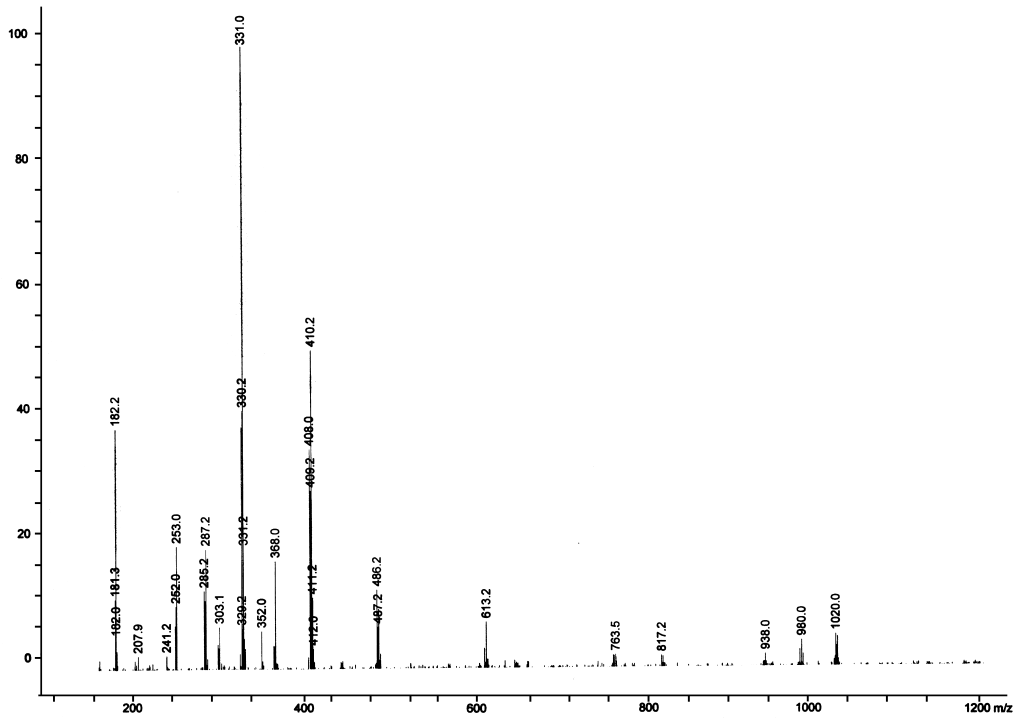
a) Fragmentador de 20V



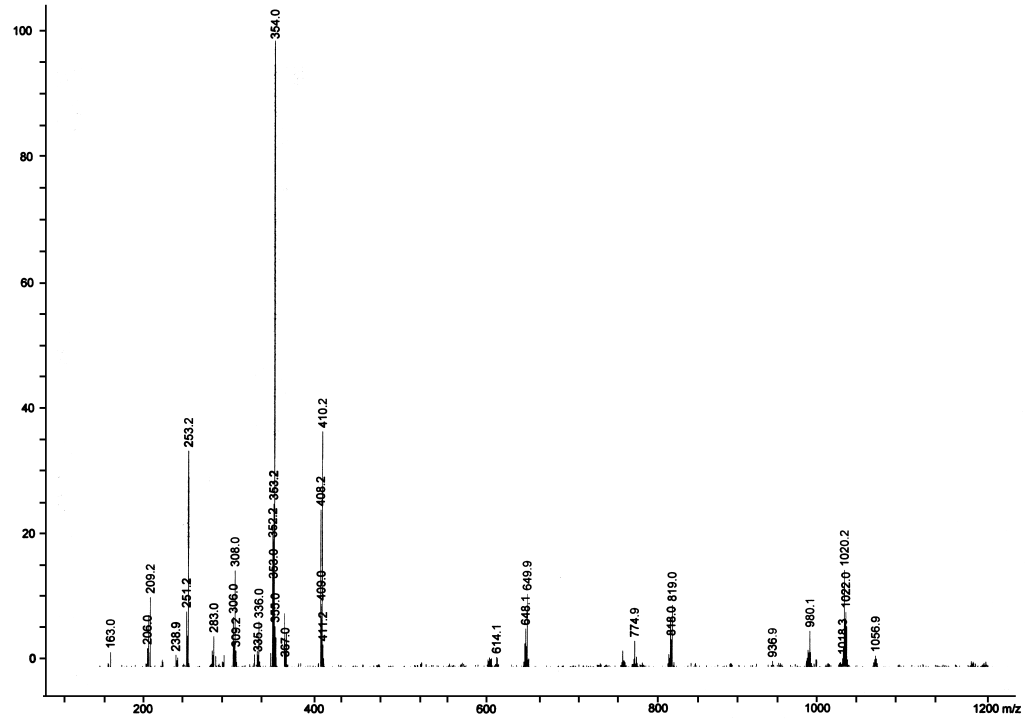
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

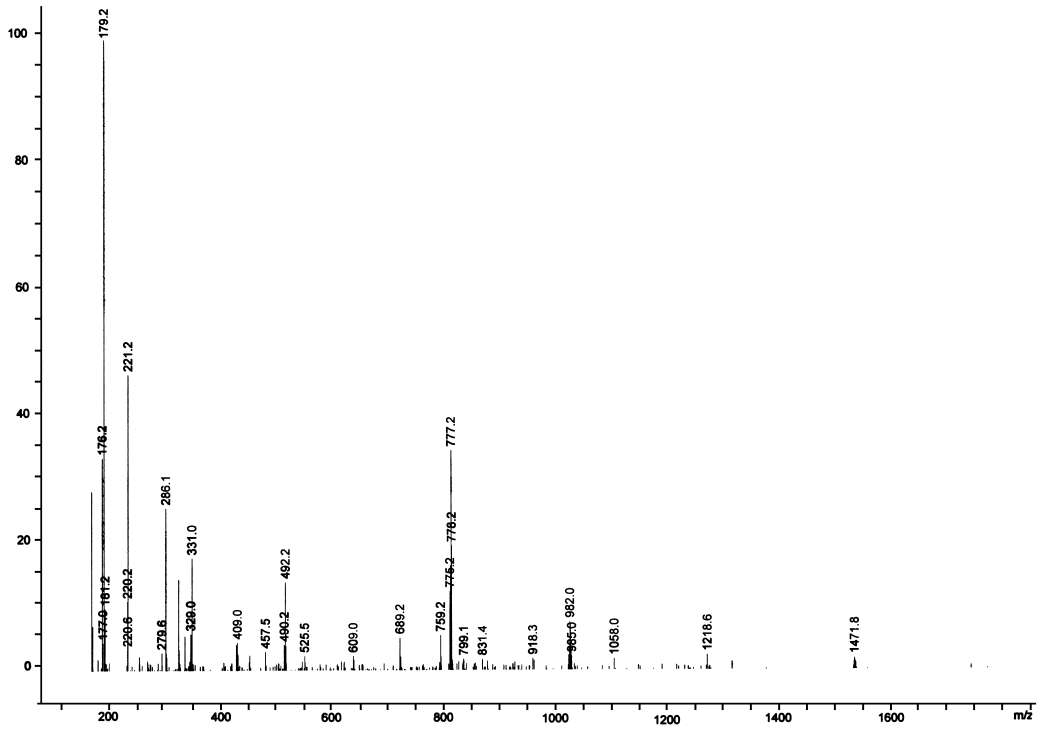


d) Fragmentador de 100V

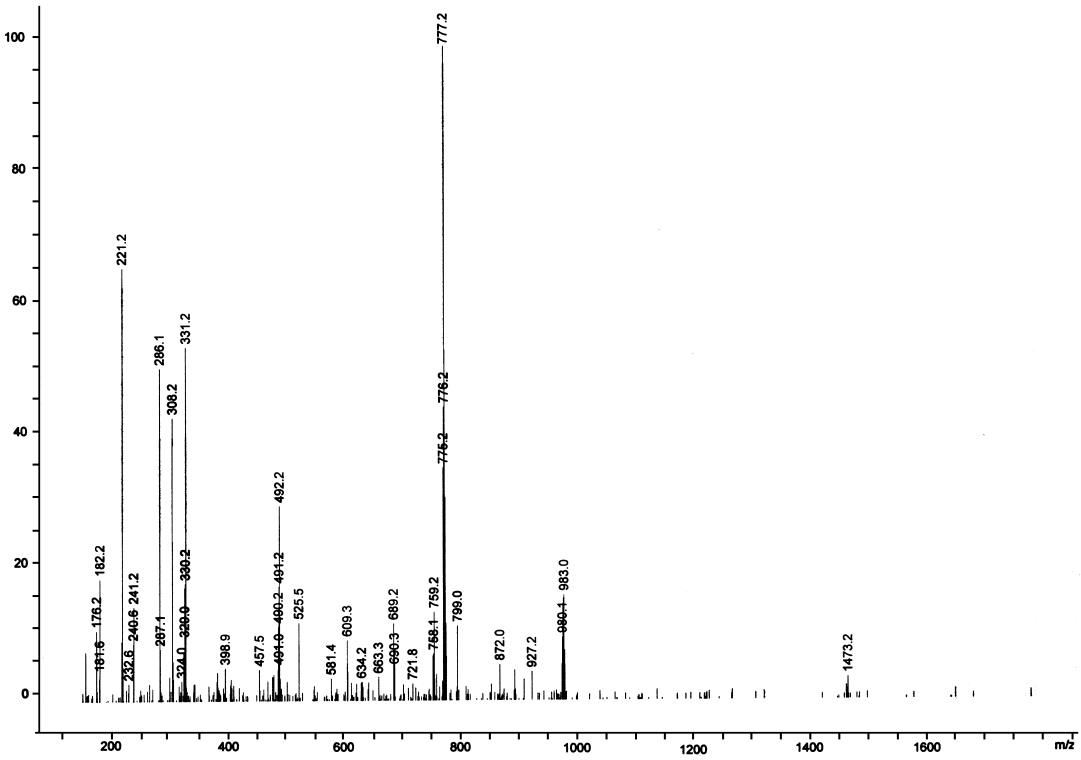


[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)]

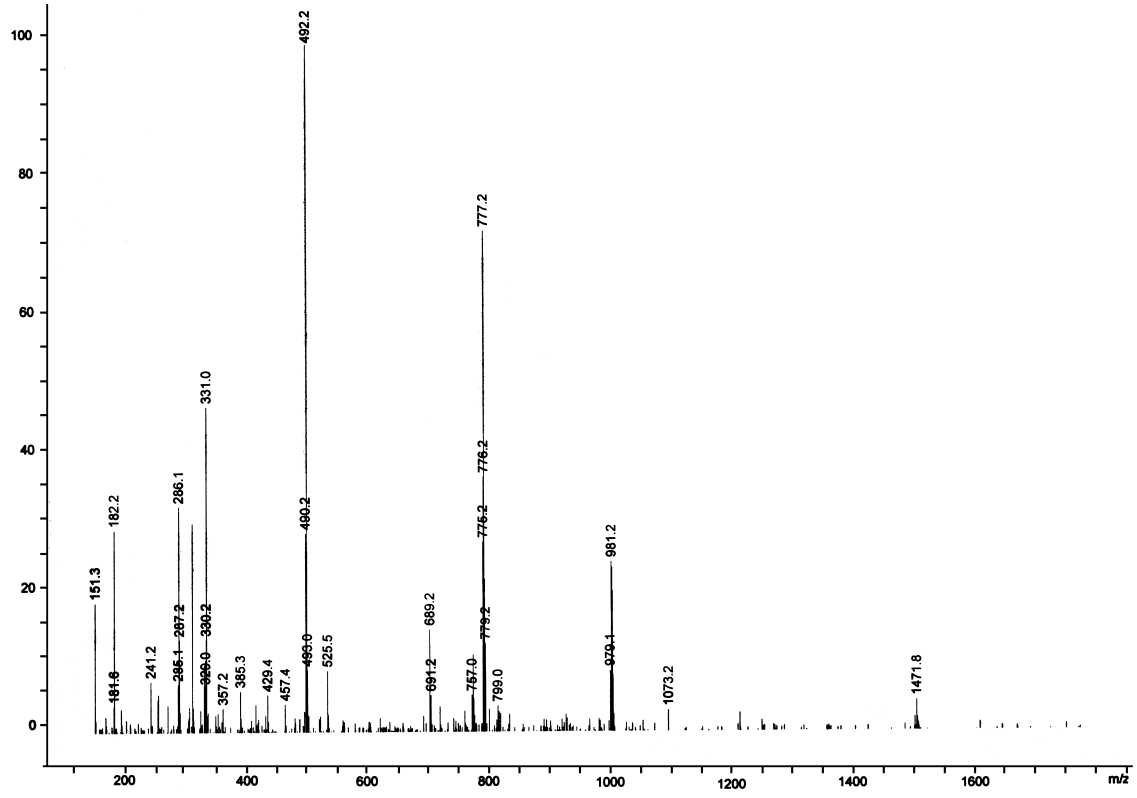
a) Fragmentador de 20V



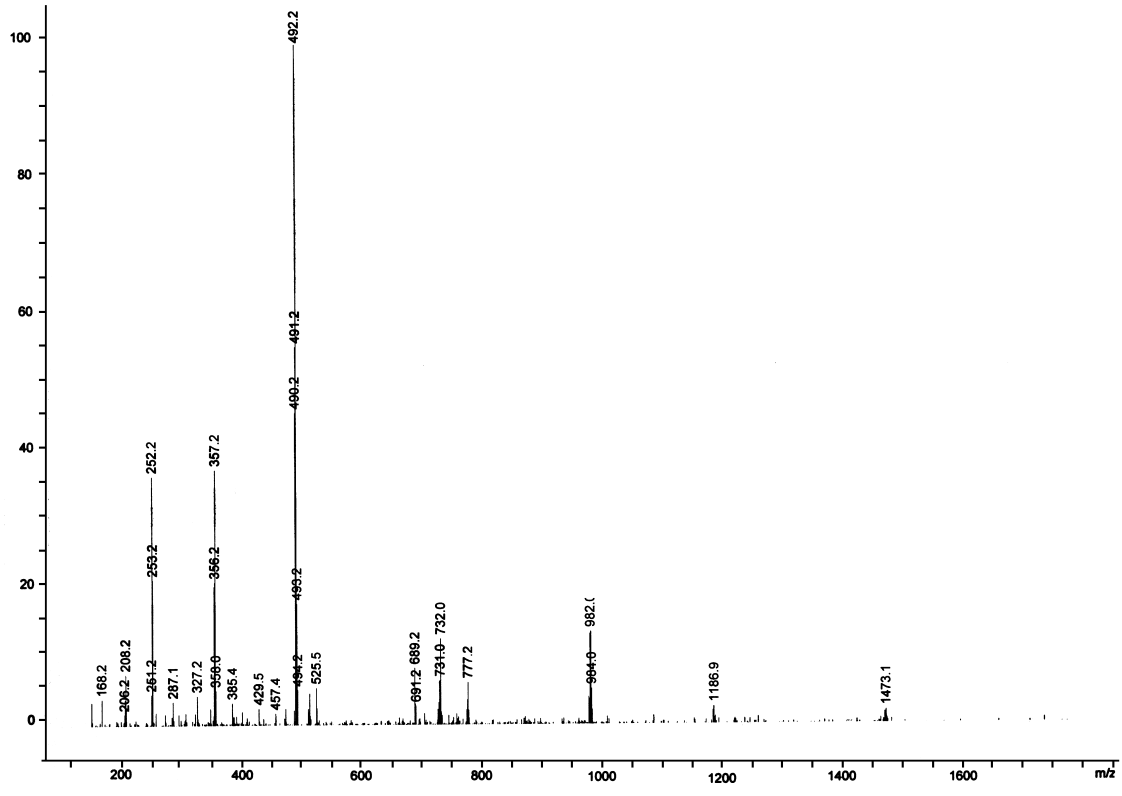
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

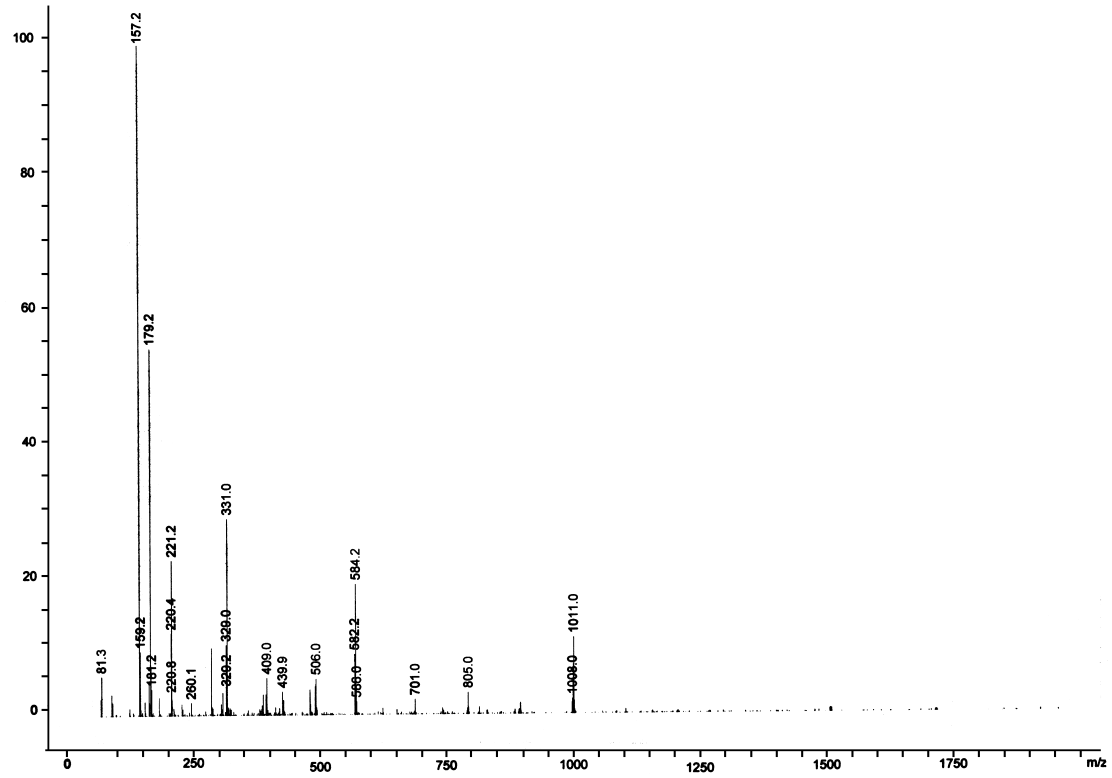


d) Fragmentador de 100V

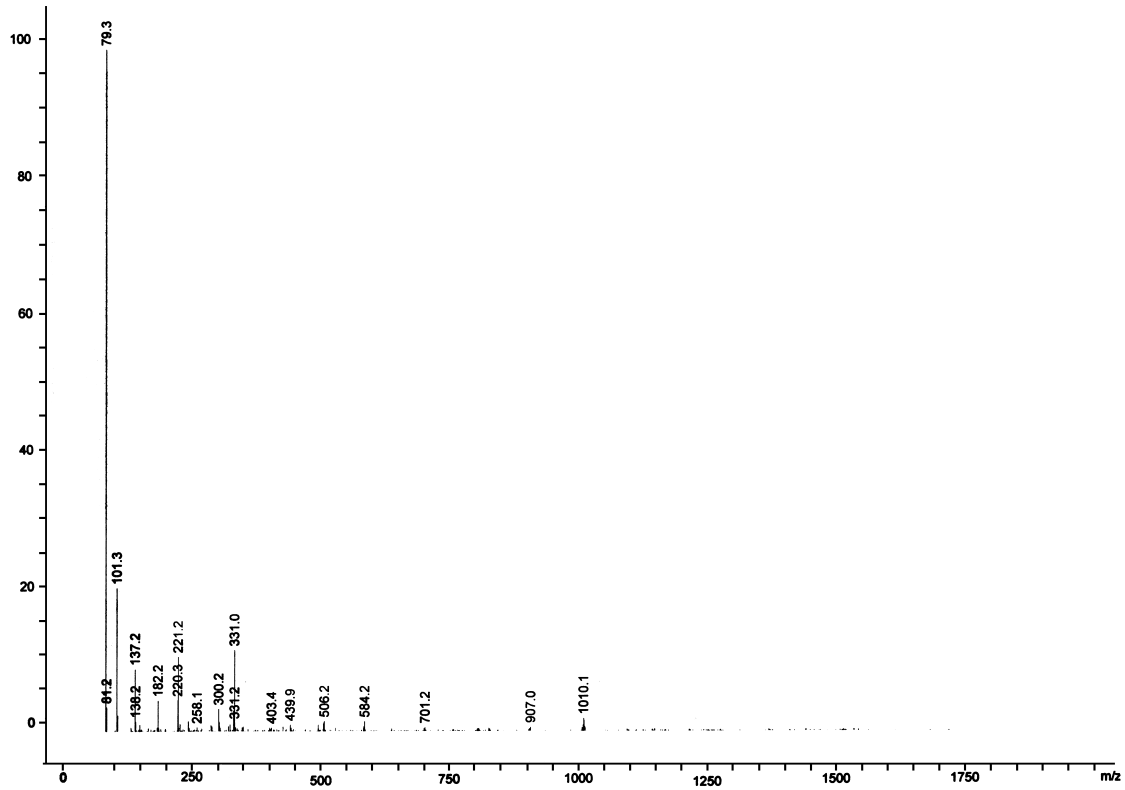


[Pb(HBAPTSC)$_2$]

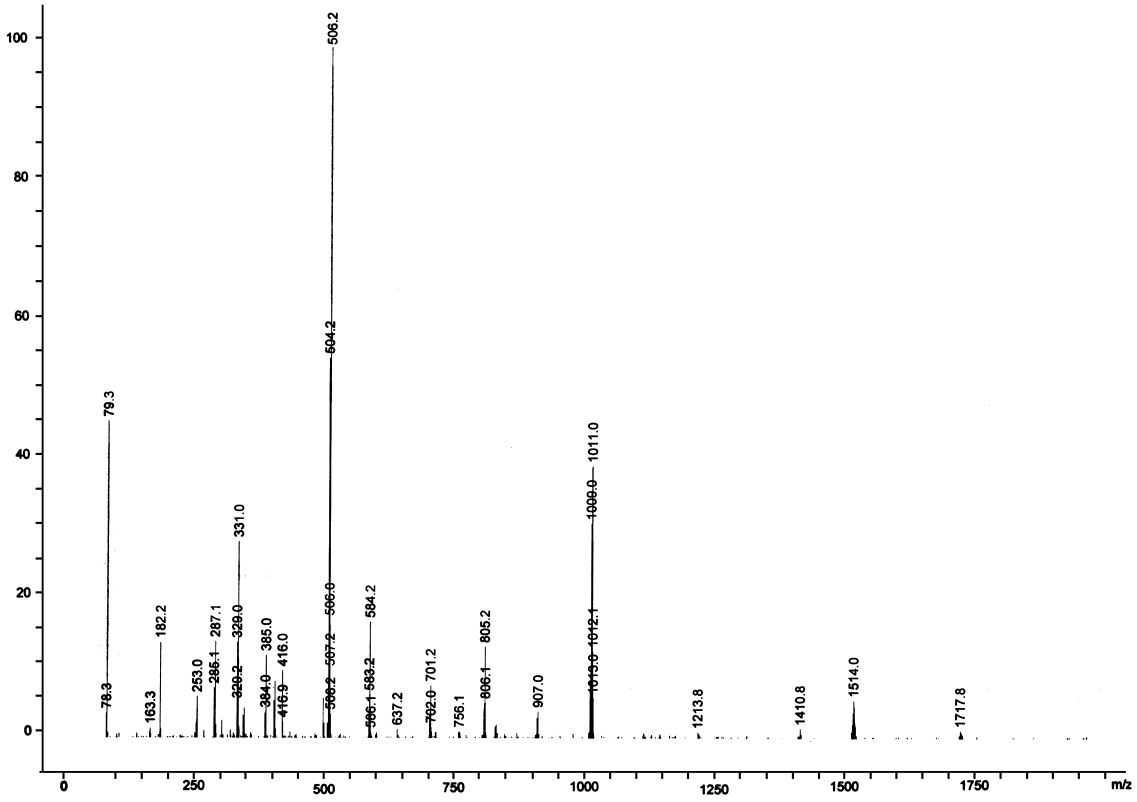
a) Fragmentador de 20V



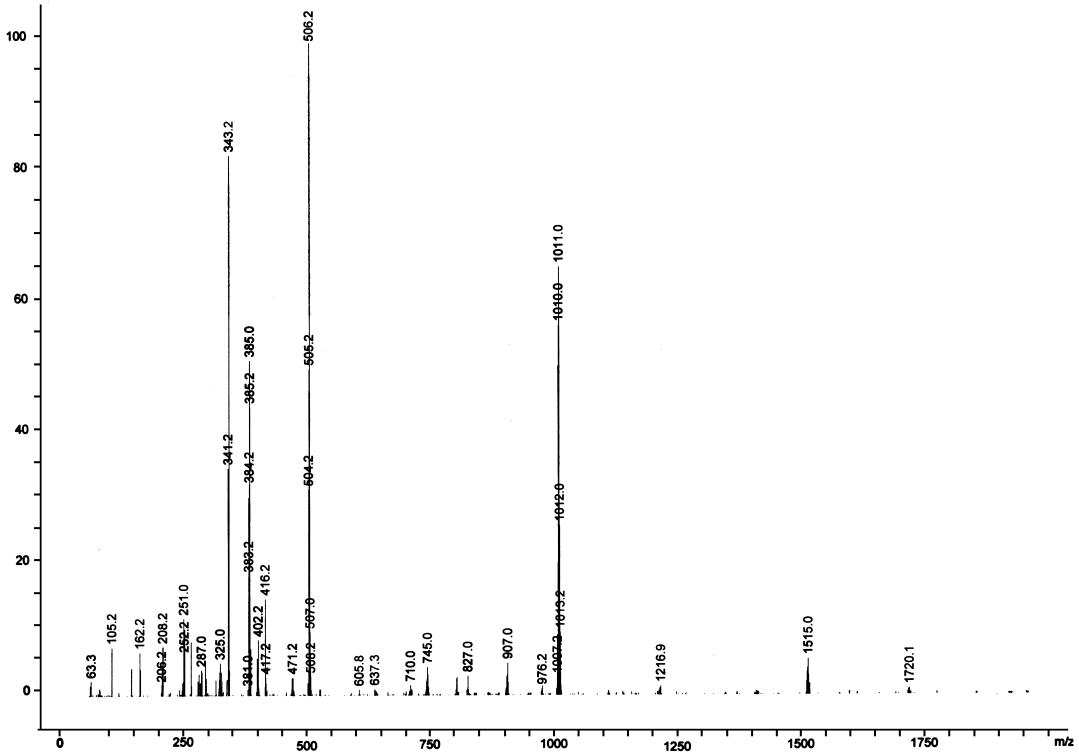
b) Fragmentador de 40V



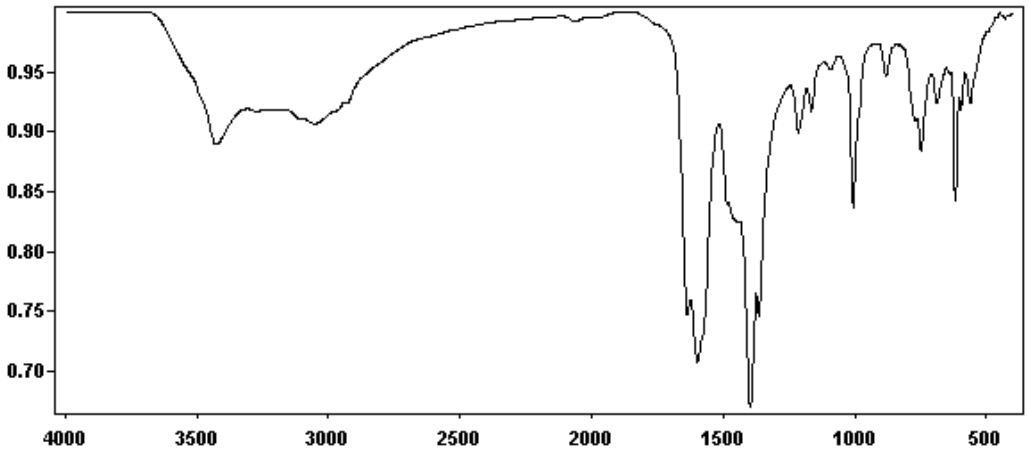
c) Fragmentador de 60V



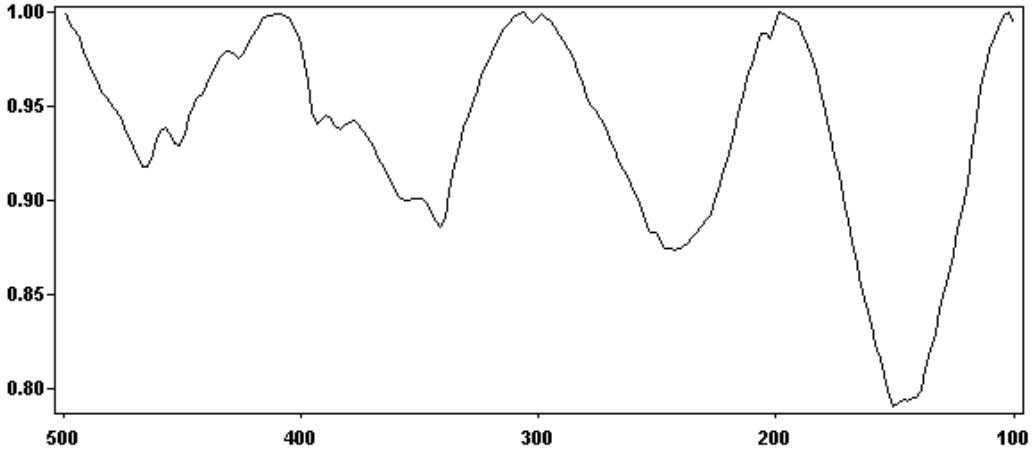
d) Fragmentador de 100V



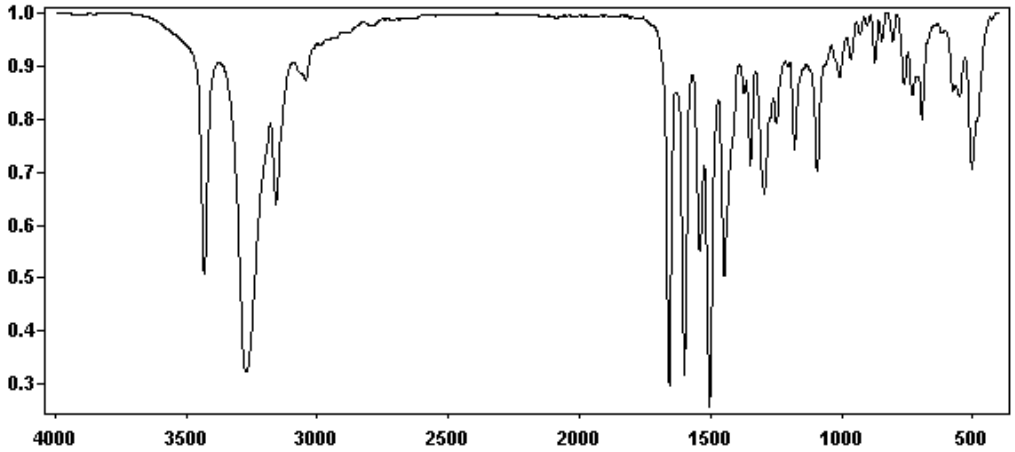
IV.2.5.- ESPECTROSCOPIA IR



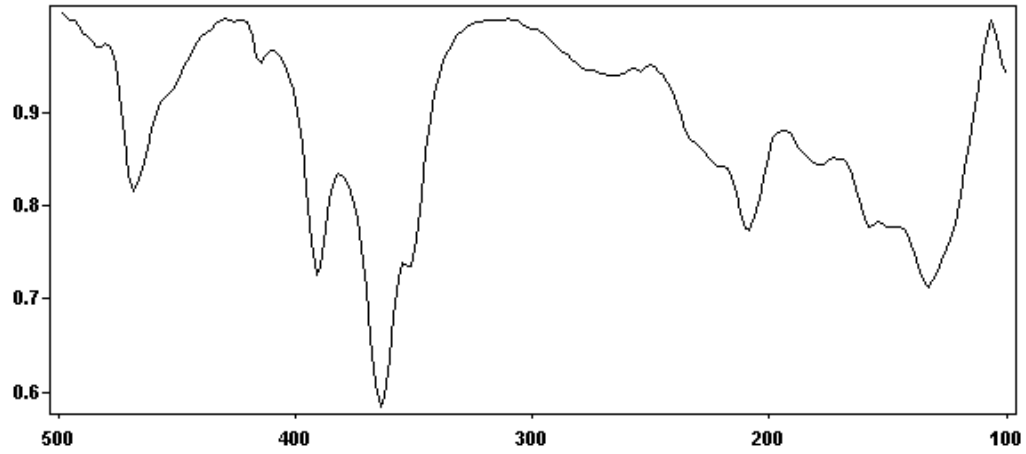
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HA)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



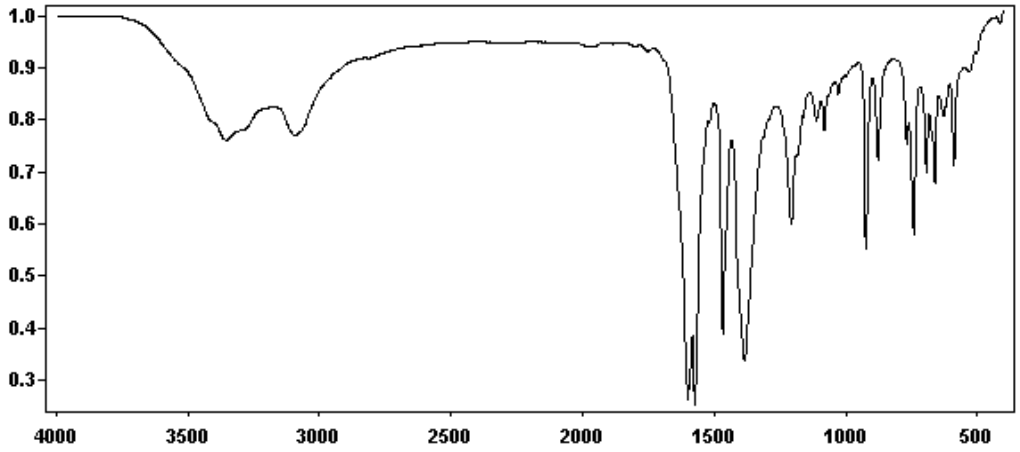
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HA)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



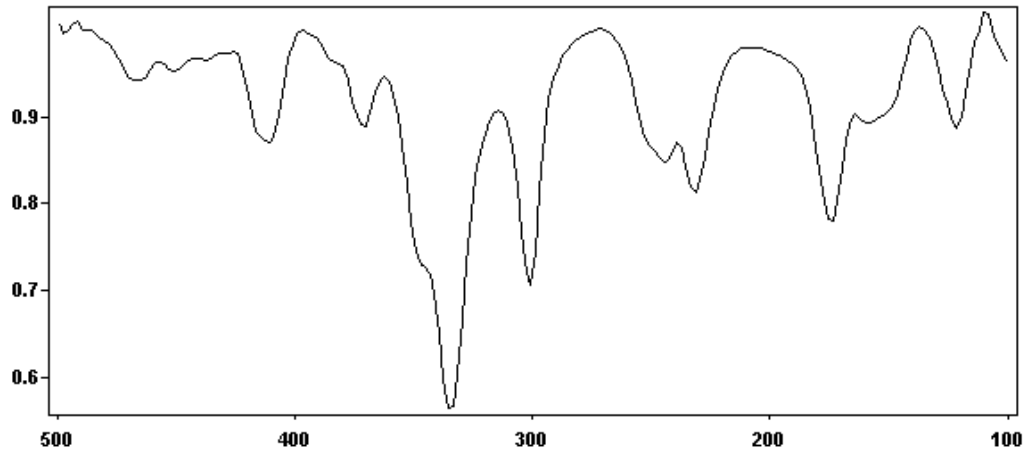
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HA)]** (4000-500 cm^{-1})



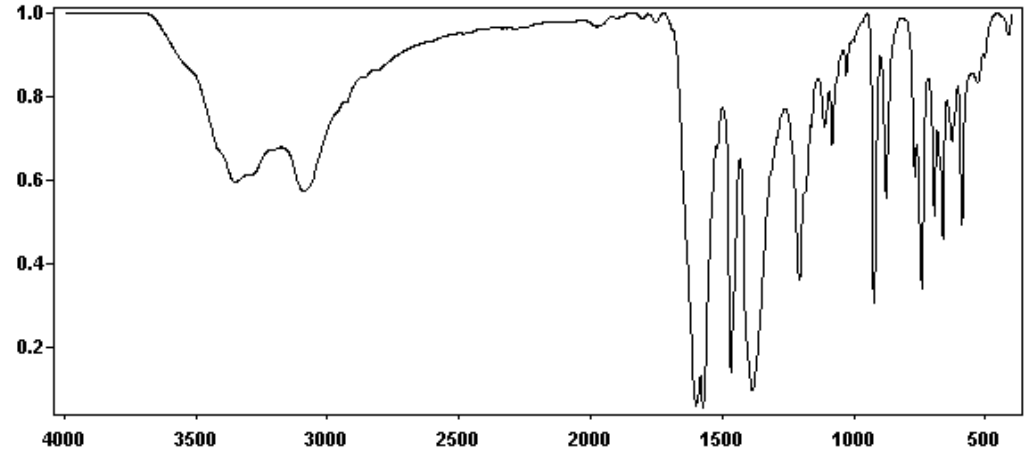
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HA)]** (500-100 cm^{-1})



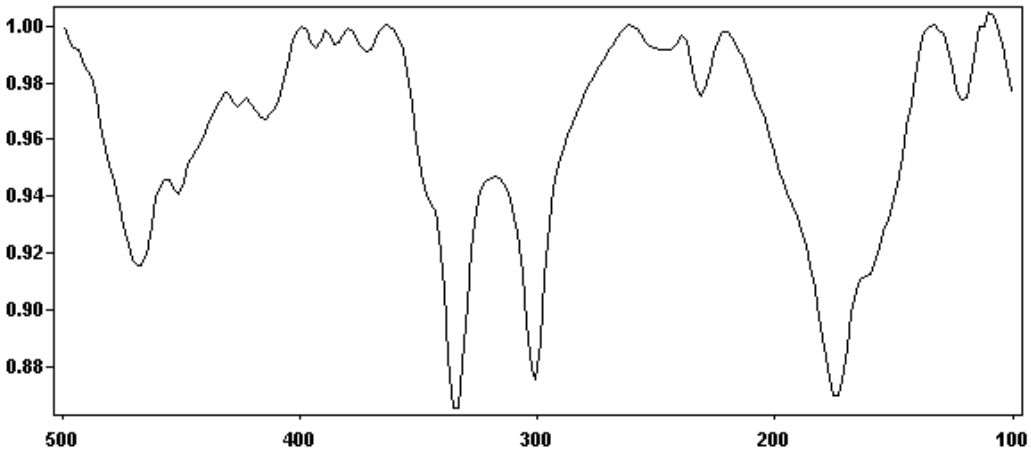
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HB)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



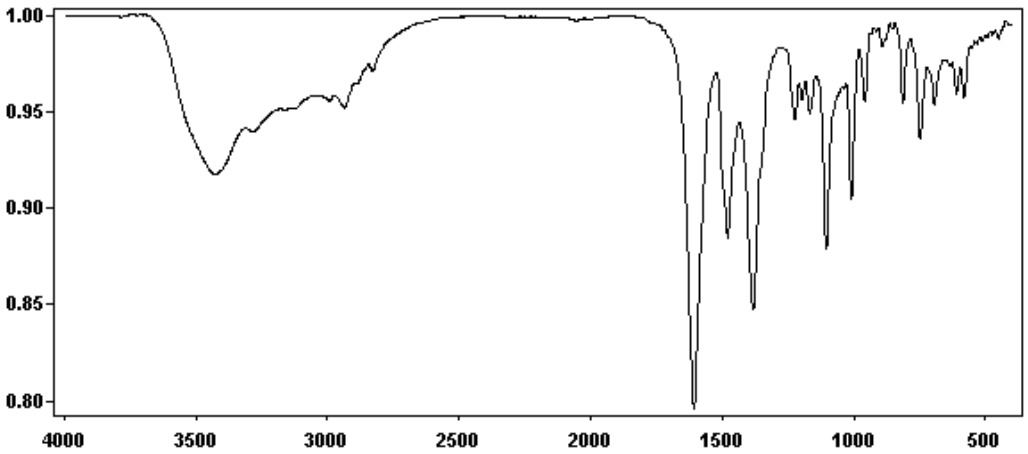
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HB)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



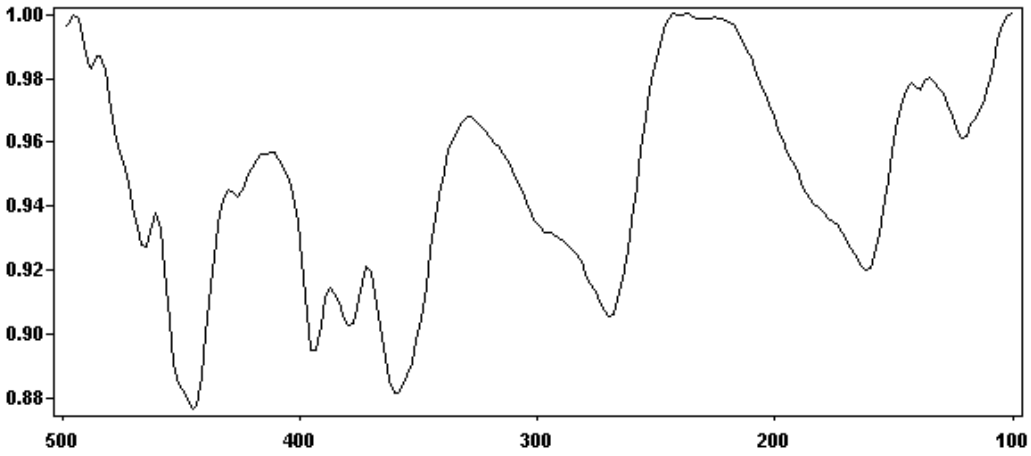
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HB)]** (4000-500 cm^{-1})



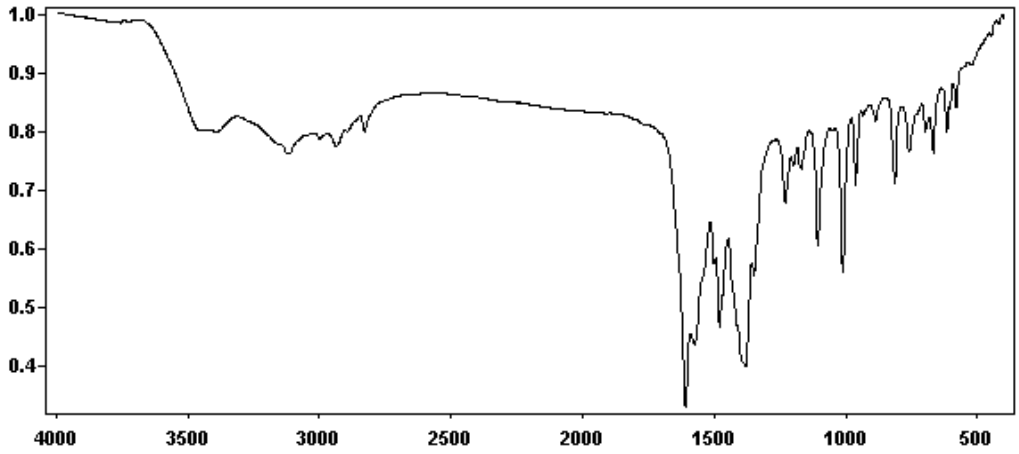
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HB)]** (500-100 cm^{-1})



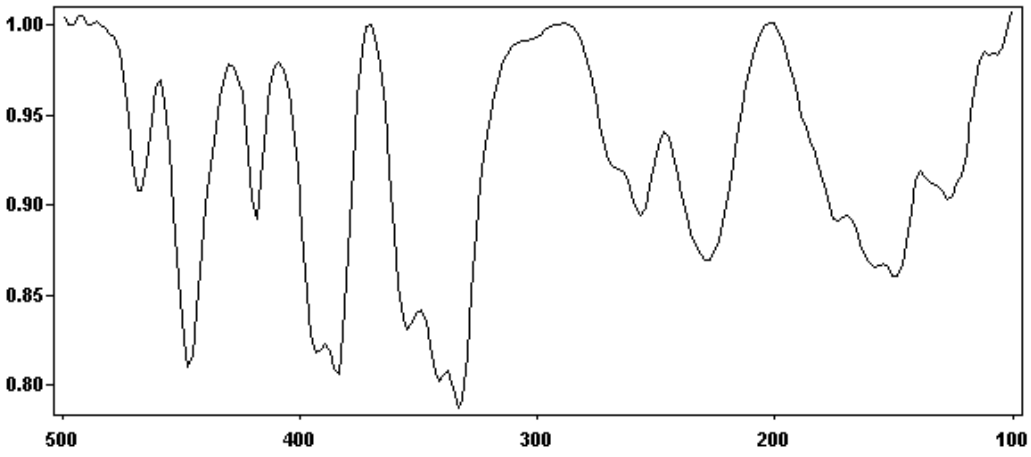
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HX)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



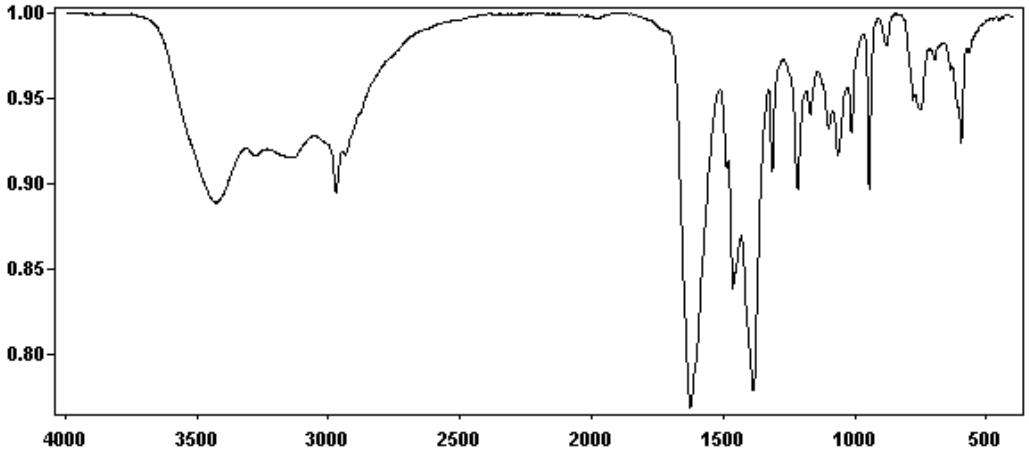
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HX)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



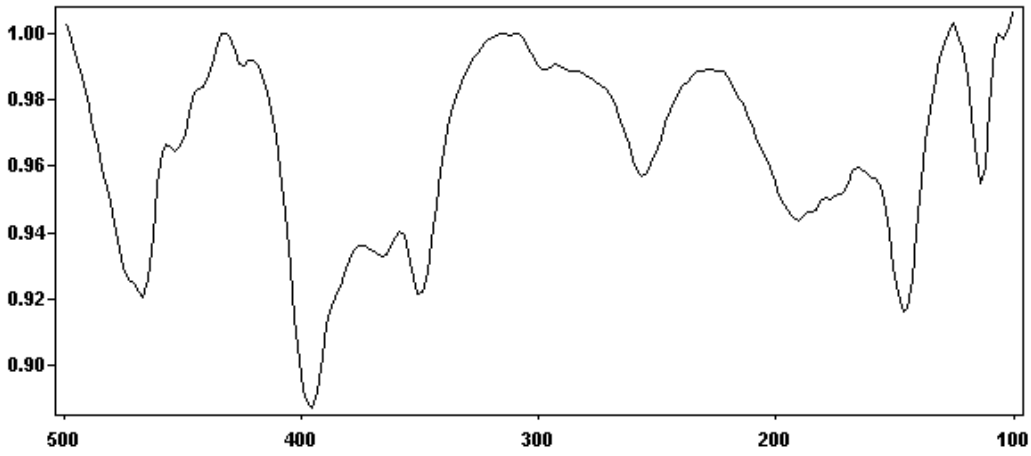
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HX)]** (4000-500 cm^{-1})



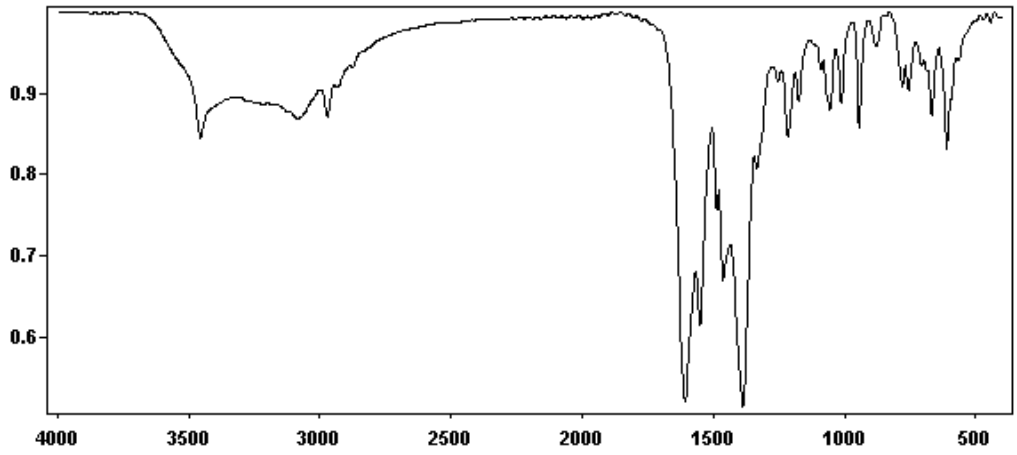
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HX)]** (500-100 cm^{-1})



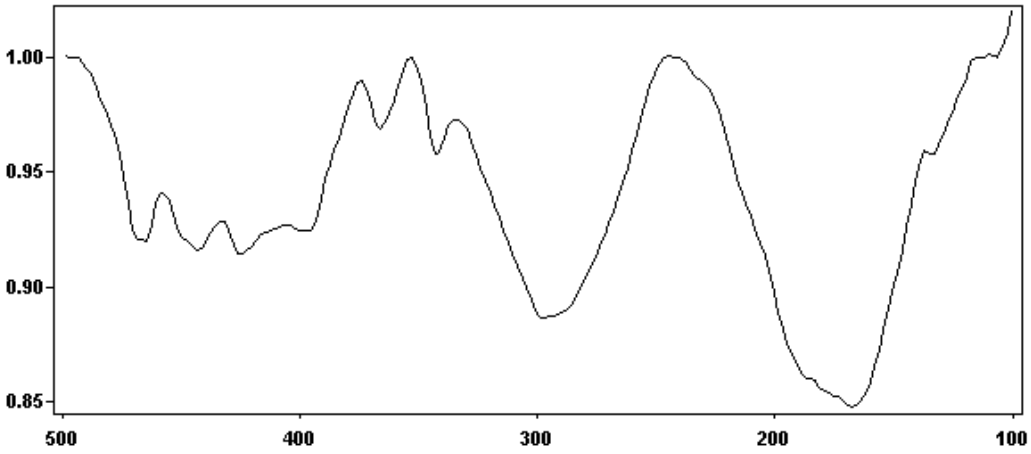
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HP)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



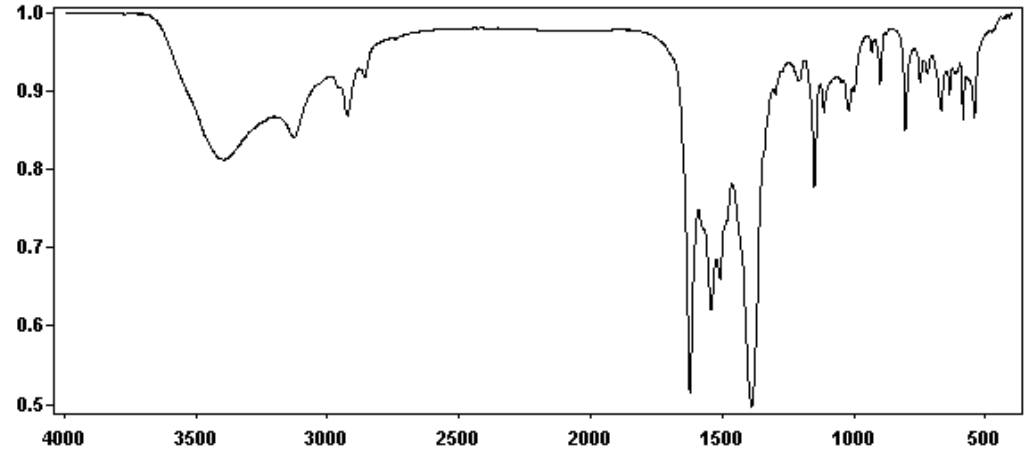
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HP)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



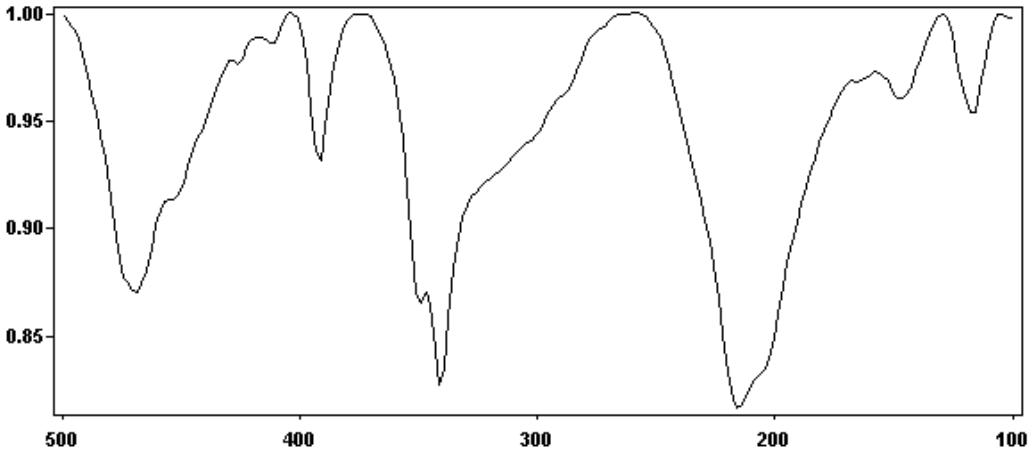
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HP)]** (4000-500 cm^{-1})



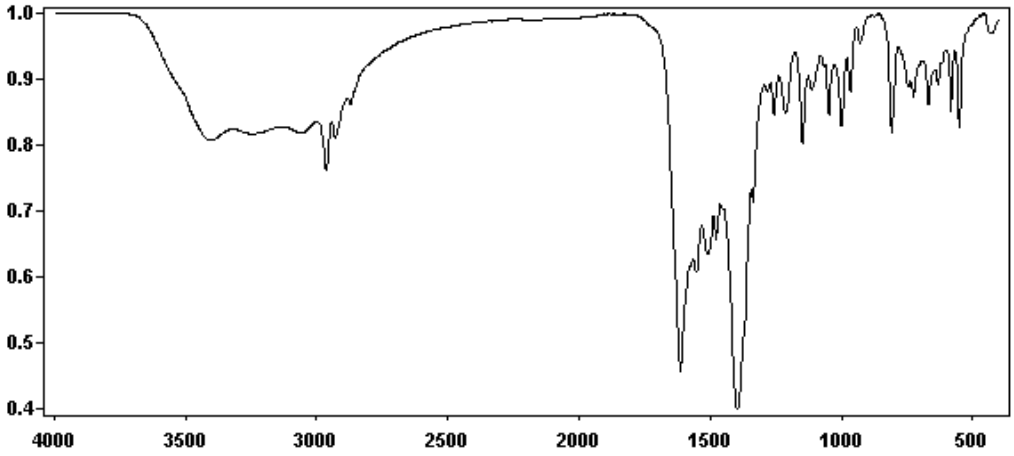
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HP)]** (500-100 cm^{-1})



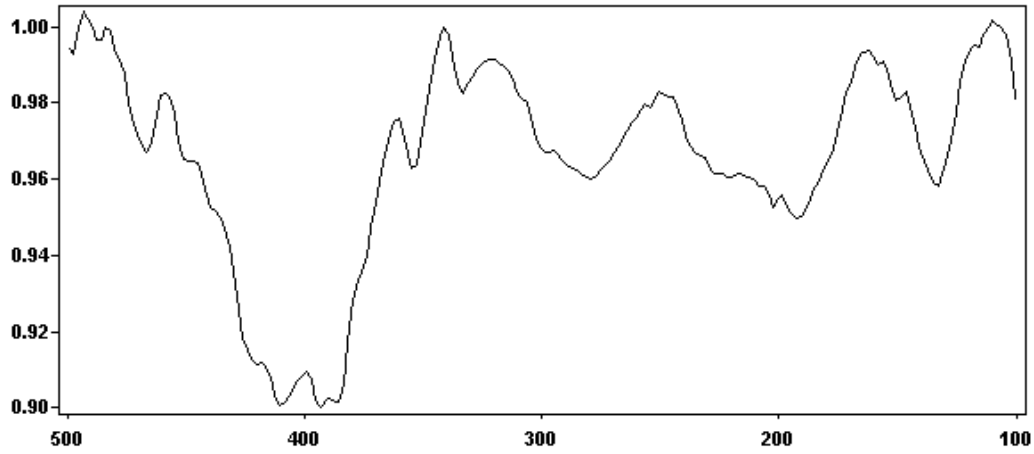
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HE)]** (4000-500 cm^{-1})



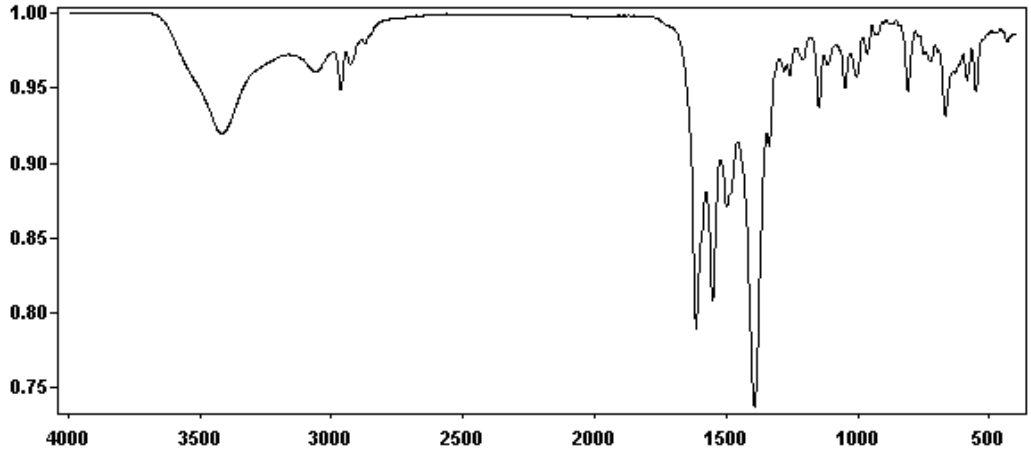
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HE)]** (500-100 cm^{-1})



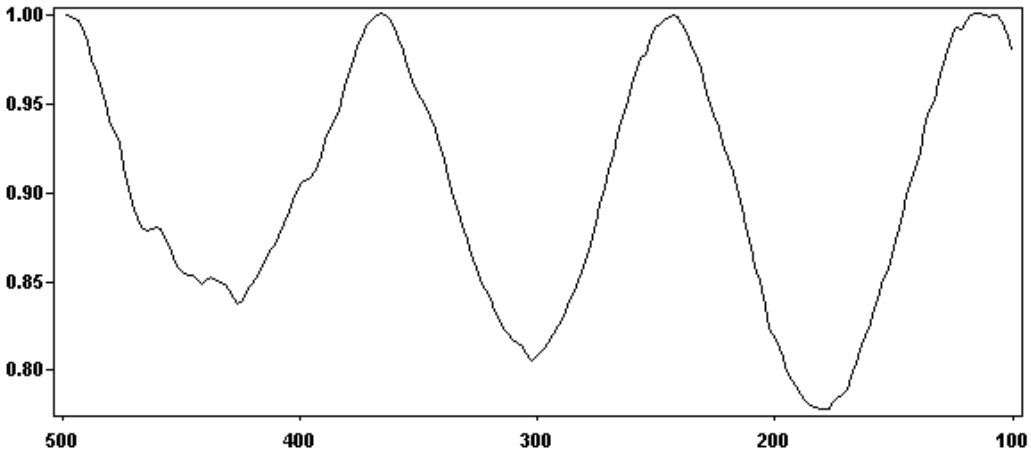
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HEE)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



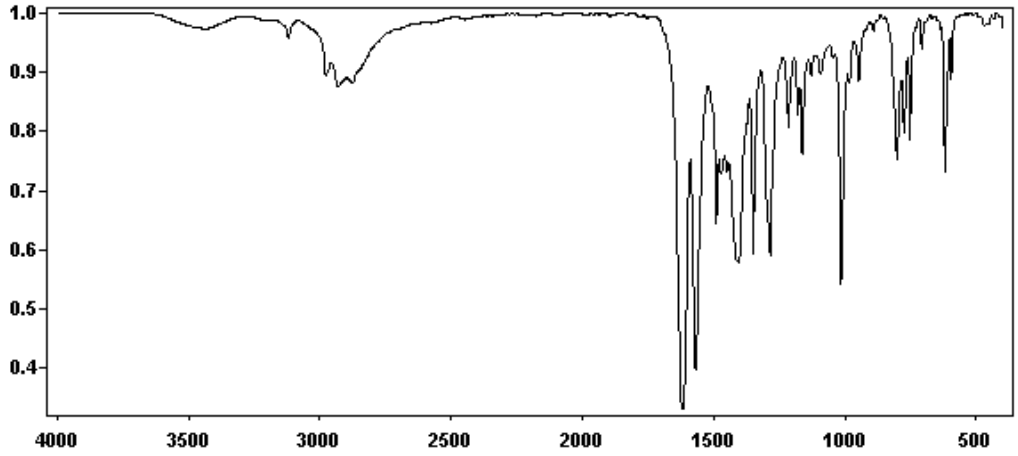
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HEE)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



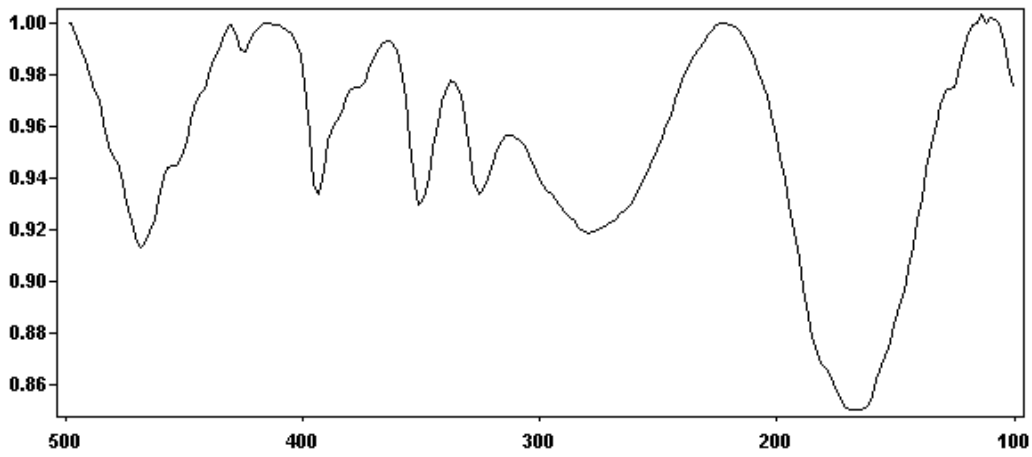
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HEE)]** (4000-500 cm^{-1})



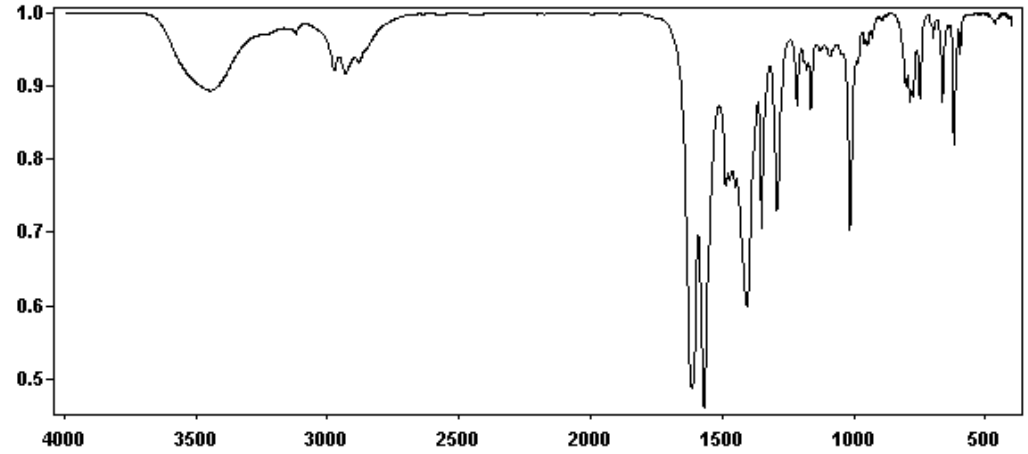
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HEE)]** (500-100 cm^{-1})



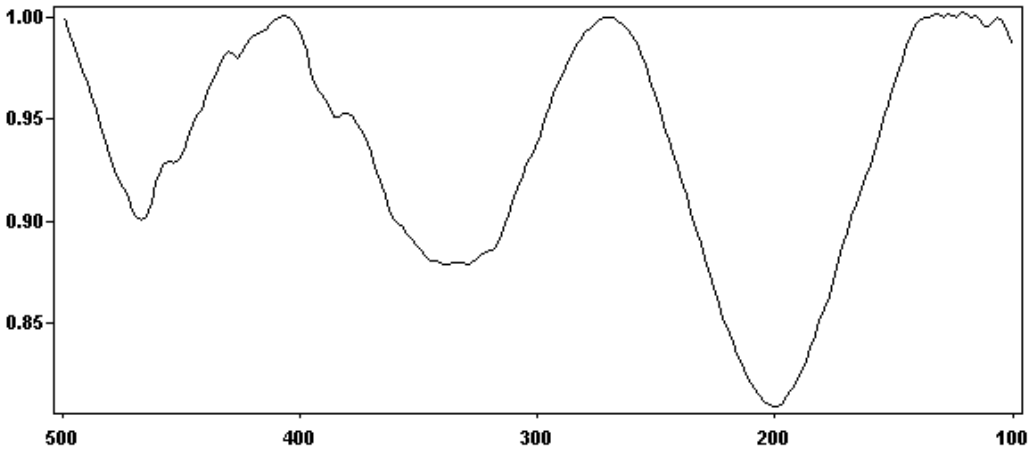
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HMAE)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



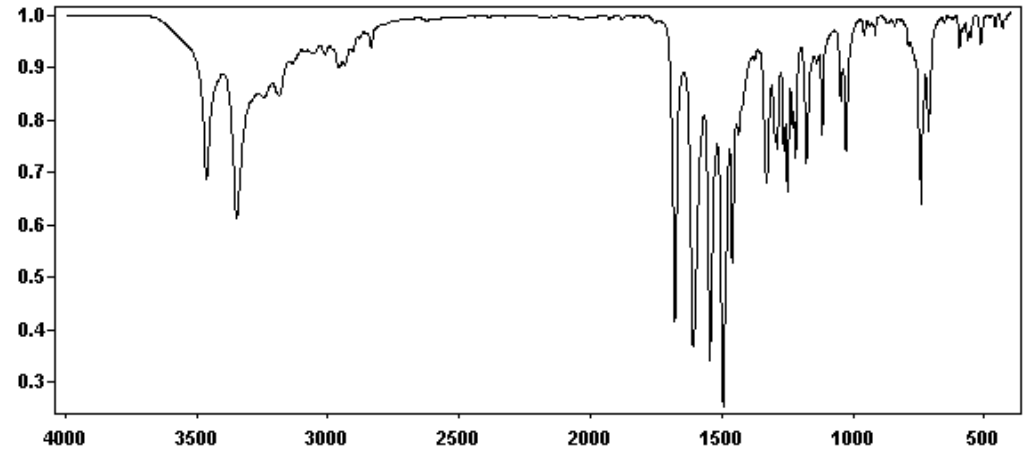
Espectro IR (KBr) de **[Pb(HMAE)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



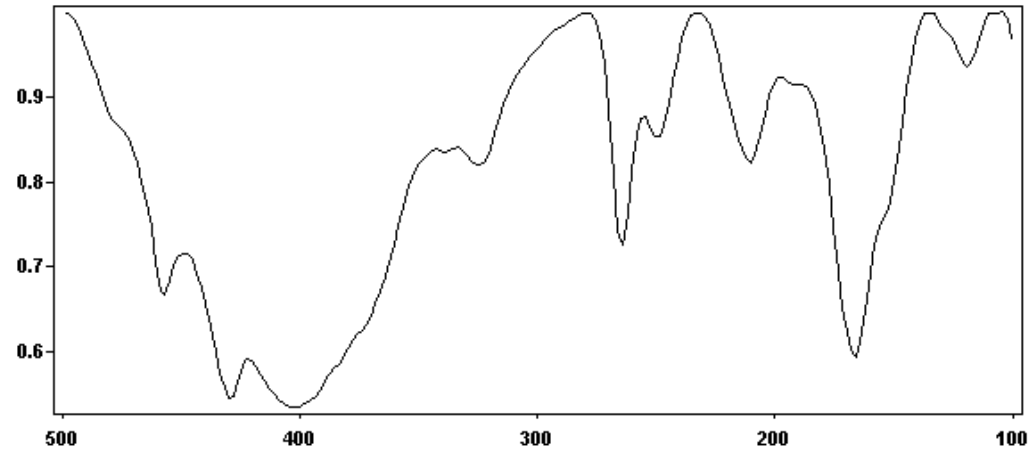
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HMAE)]** (4000-500 cm^{-1})



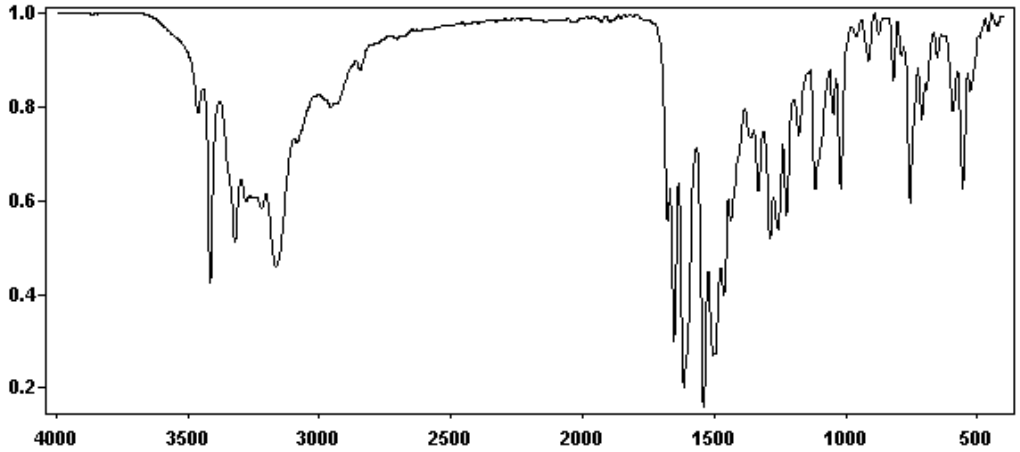
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(HMAE)]** (500-100 cm^{-1})



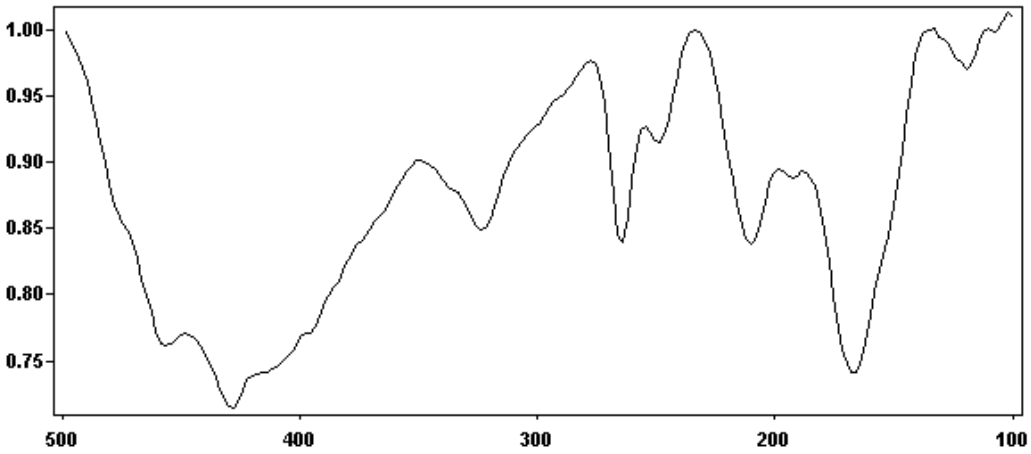
Espectro IR (KBr) de **[Pb(ISTSC)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



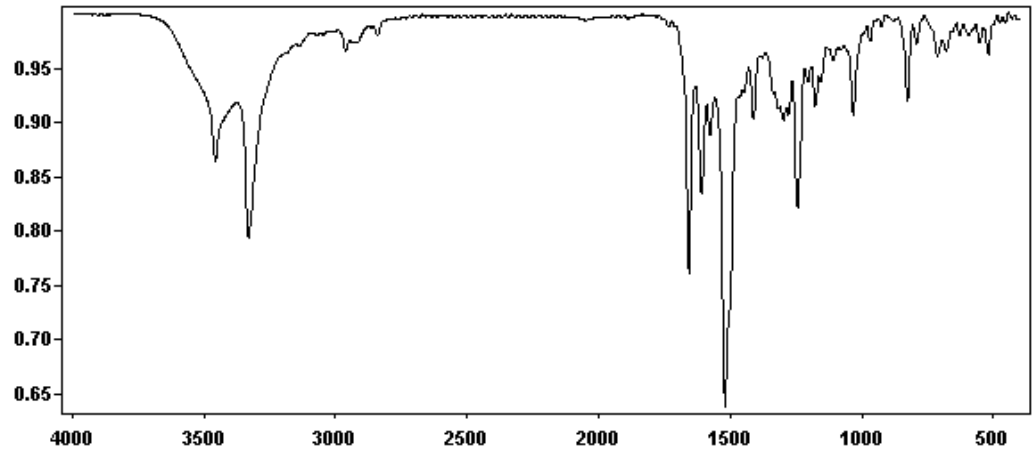
Espectro IR (KBr) de **[Pb(ISTSC)$_2$]** (500-100 cm^{-1})



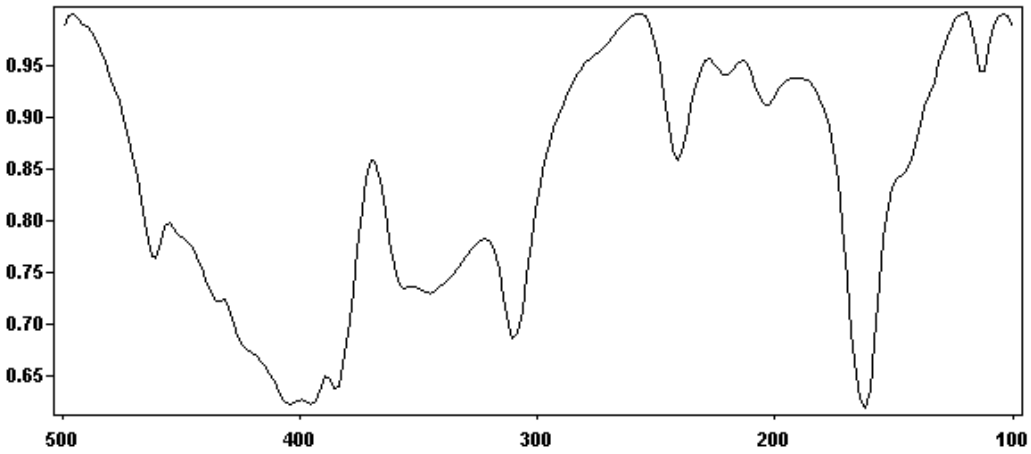
Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(ISTSC)]** (4000-500 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **[Pb(OAc)(ISTSC)]** (500-100 cm^{-1})



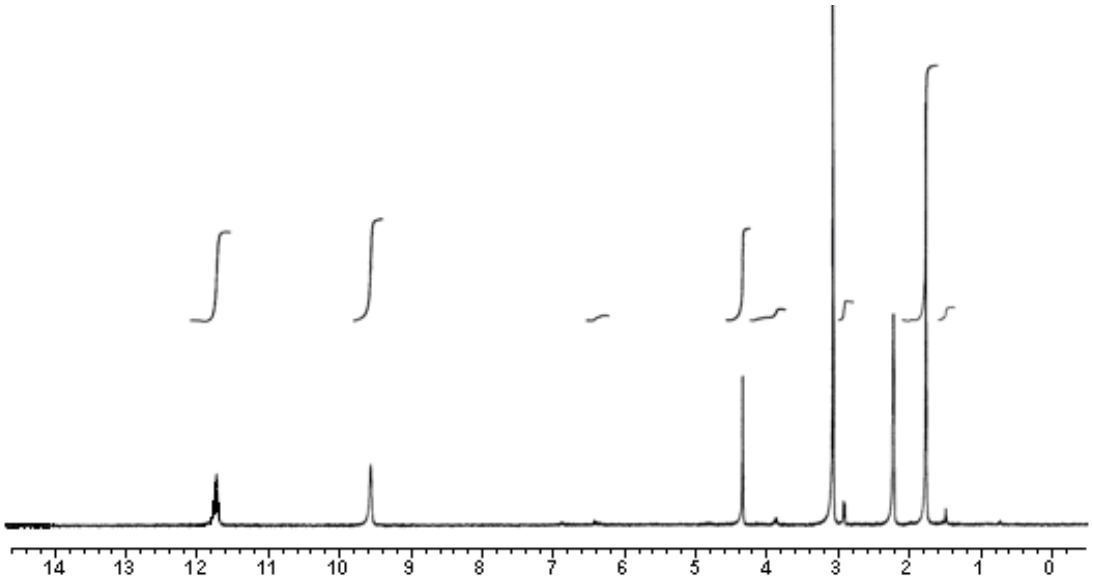
Espectro IR (KBr) de **[Pb(PSTSC)$_2$]** (4000-500 cm^{-1})



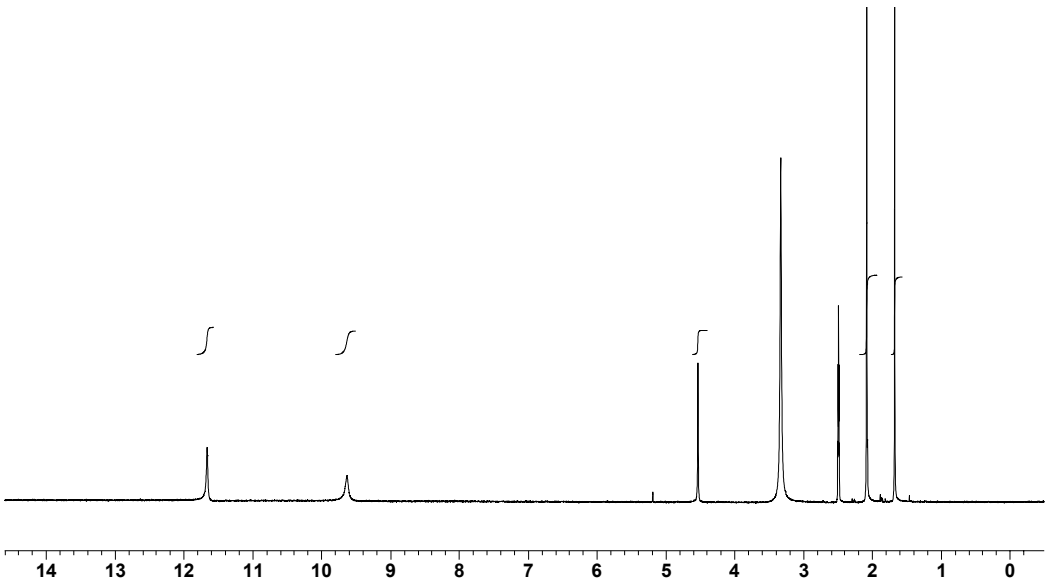
Espectro IR (KBr) de **[Pb(PSTSC)$_2$]** (500-100 cm^{-1})

IV.2.6.- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

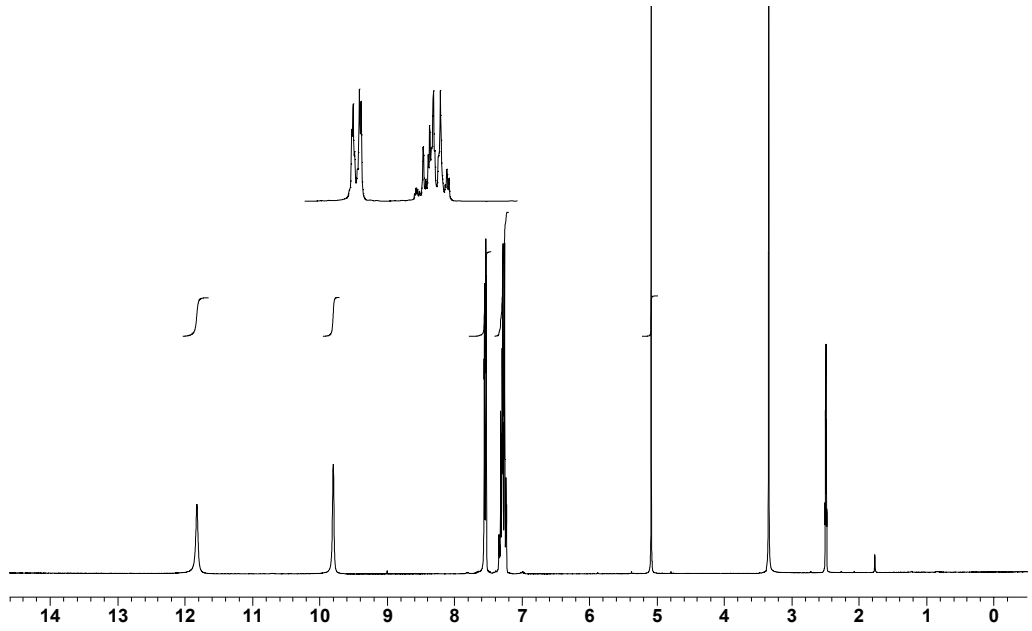
IV..2.6.1.- RMN DE ^{1}H



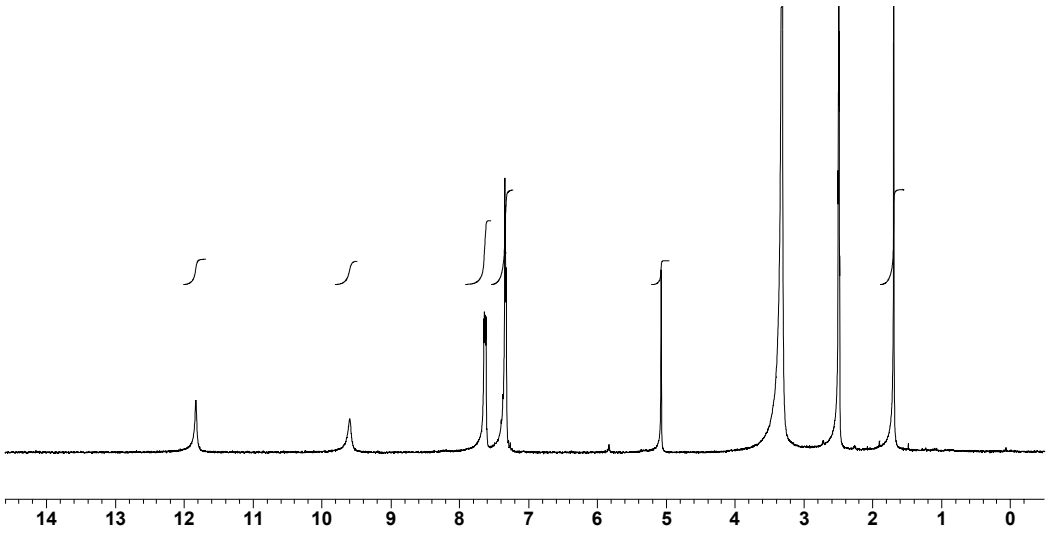
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HA)$_2$]**



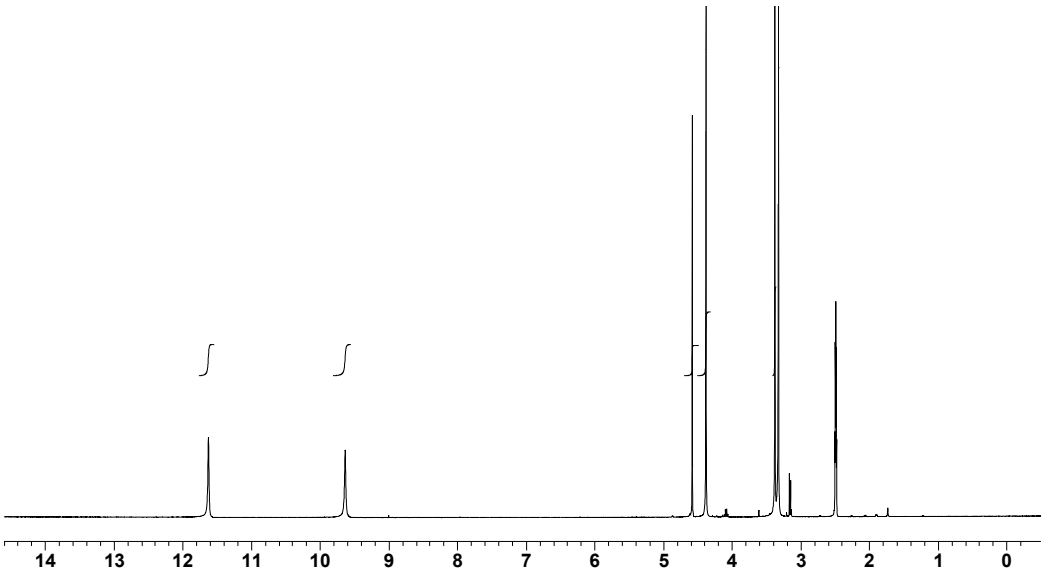
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HA)]**



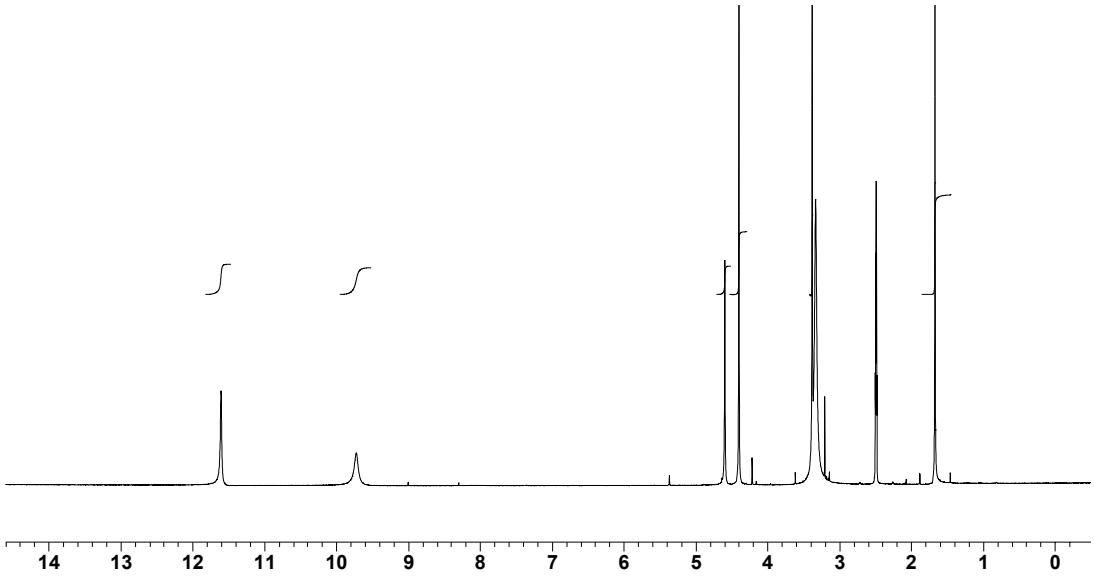
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HB)$_2$]**



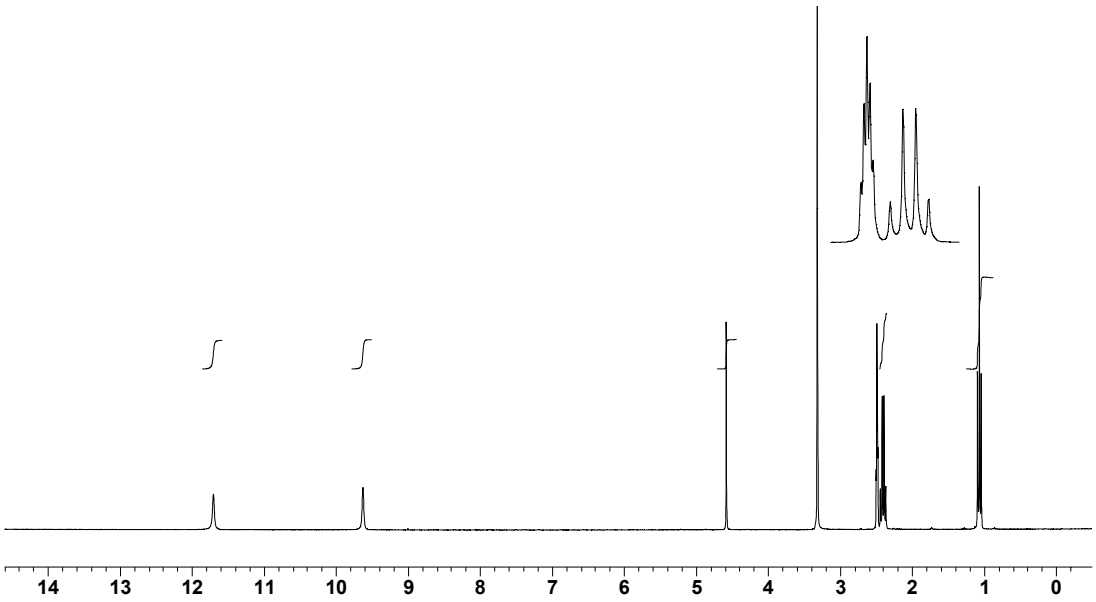
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HB)]**



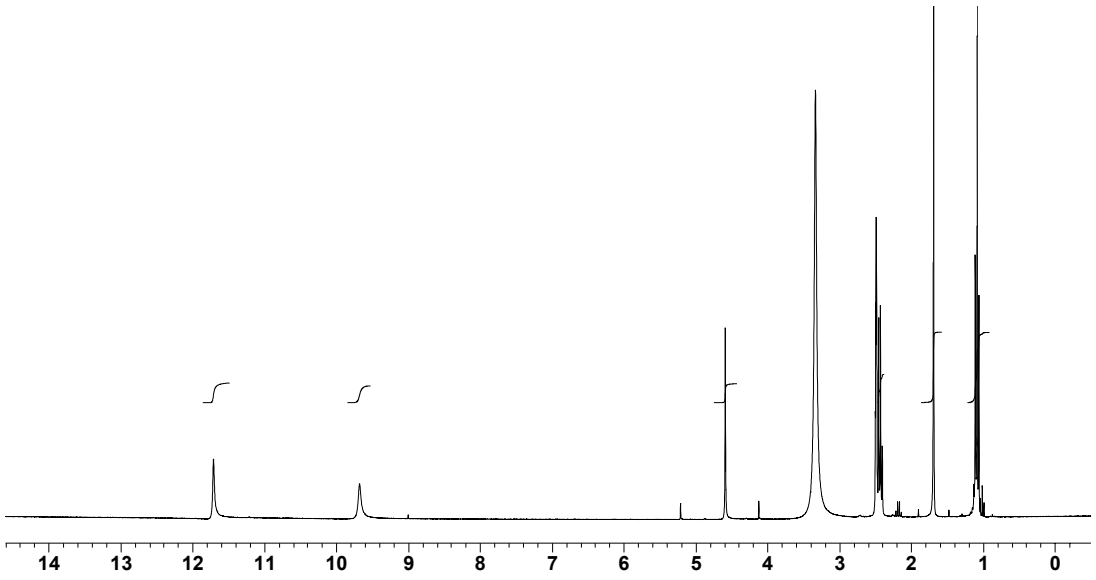
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HX)$_2$]**



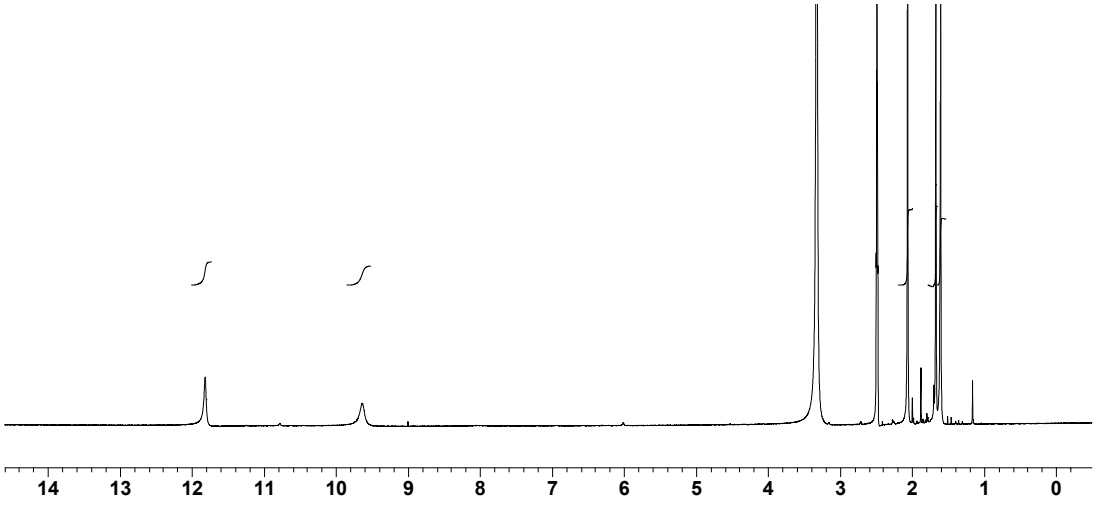
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HX)]**



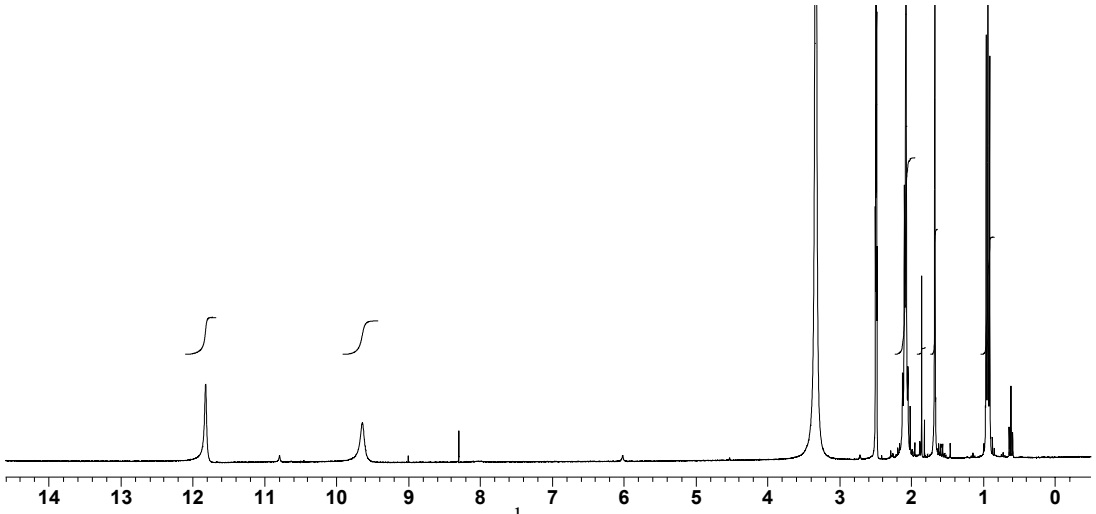
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HP)$_2$]**



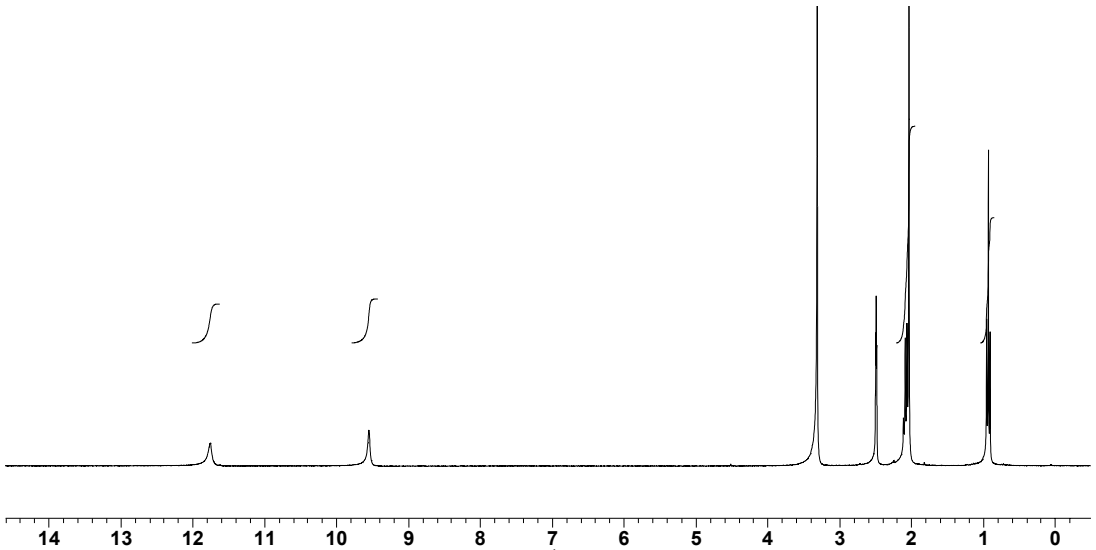
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HP)]**



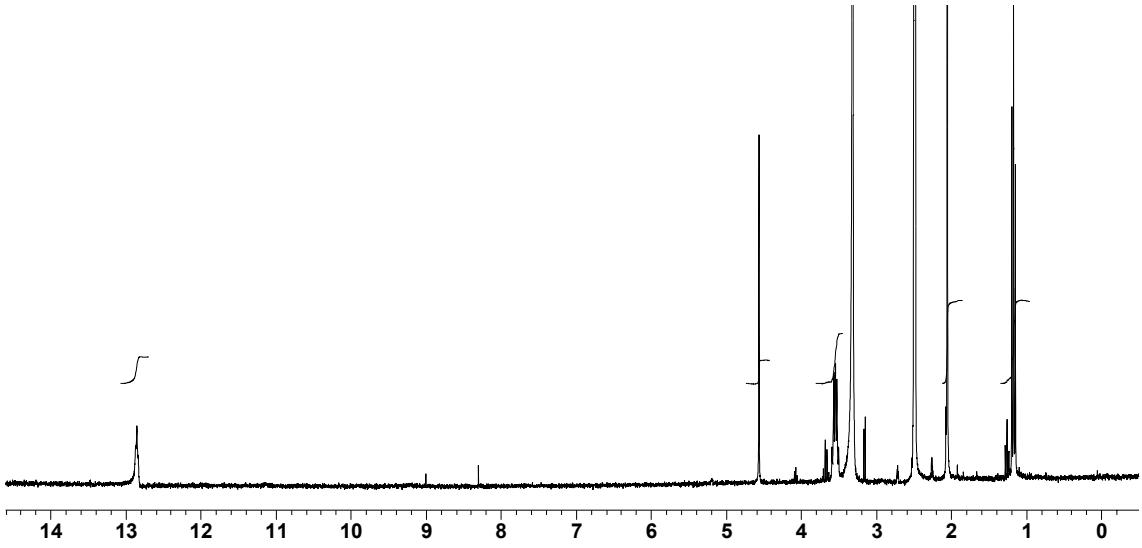
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HE)]**



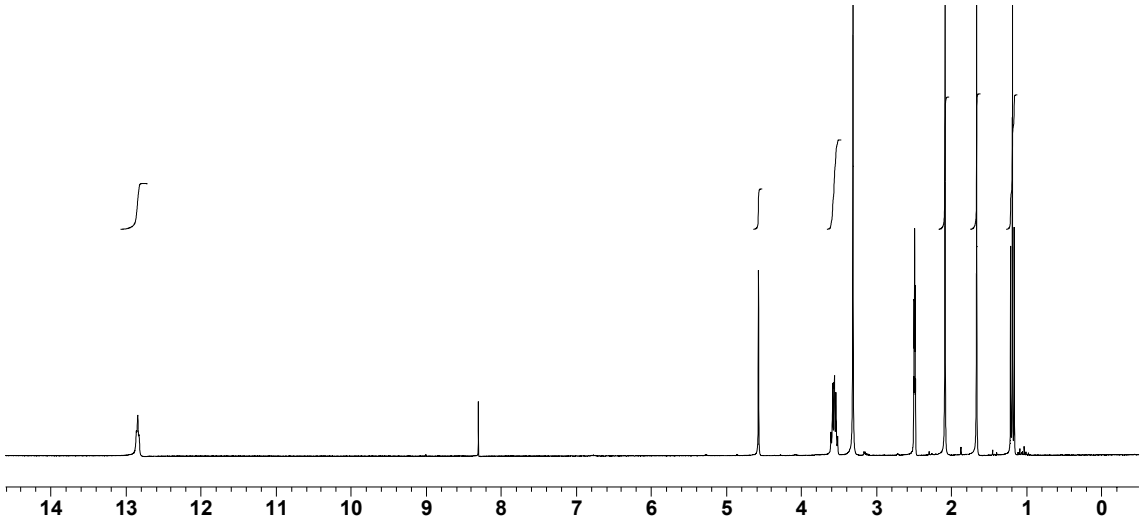
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HEE)]**



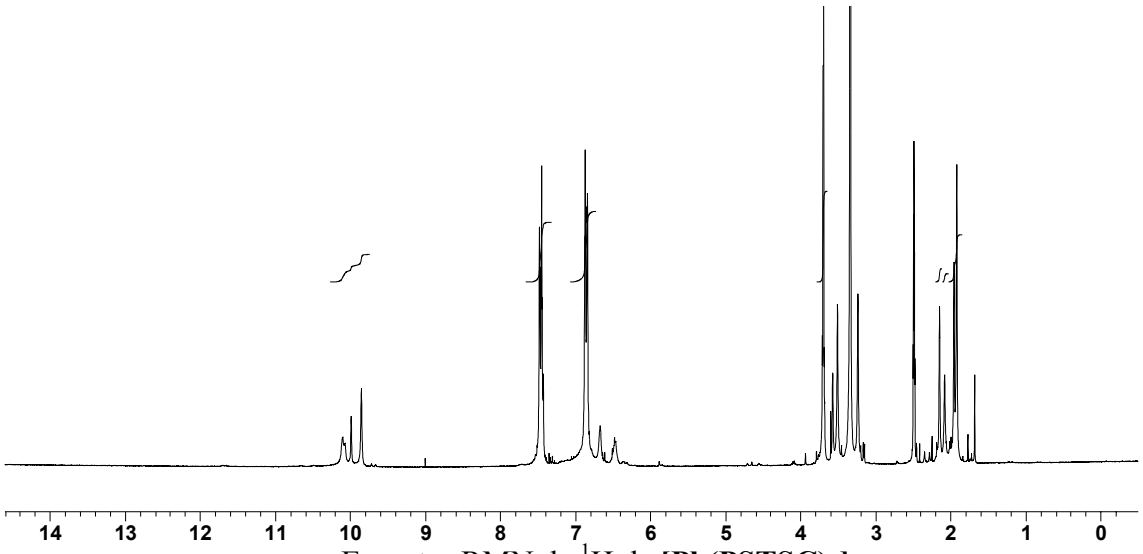
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HEE)$_2$]**



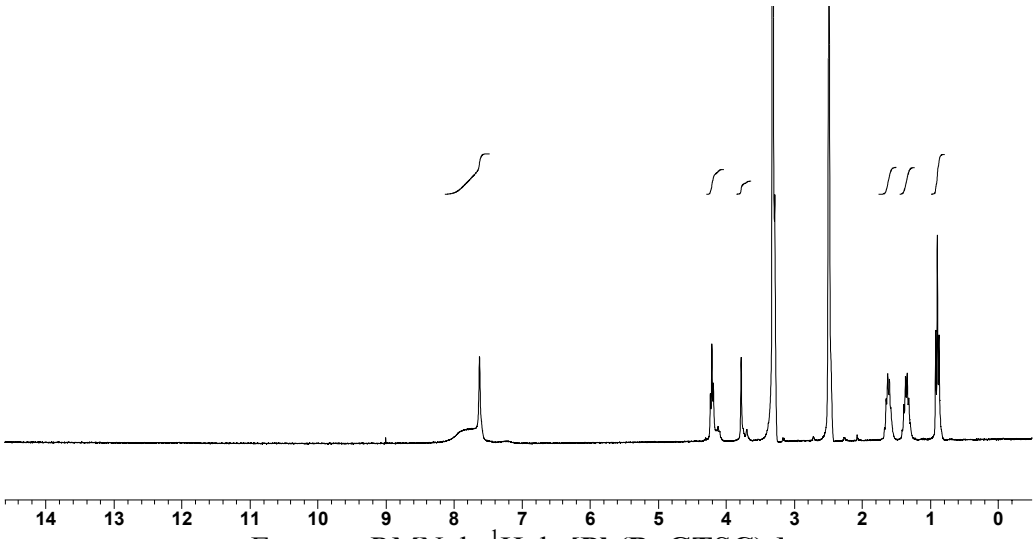
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HMAE)$_2$]**



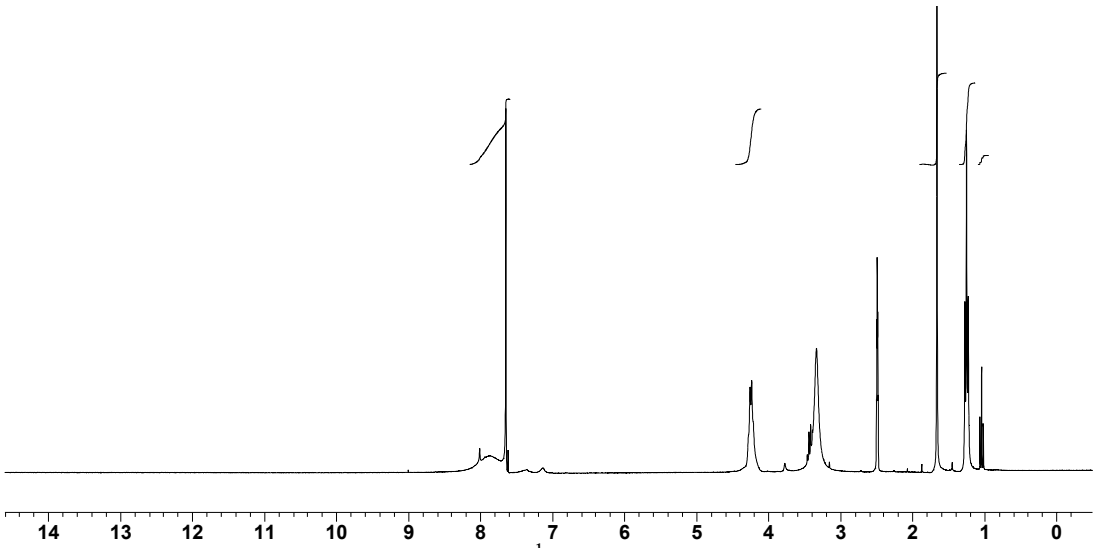
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(HMAE)]**



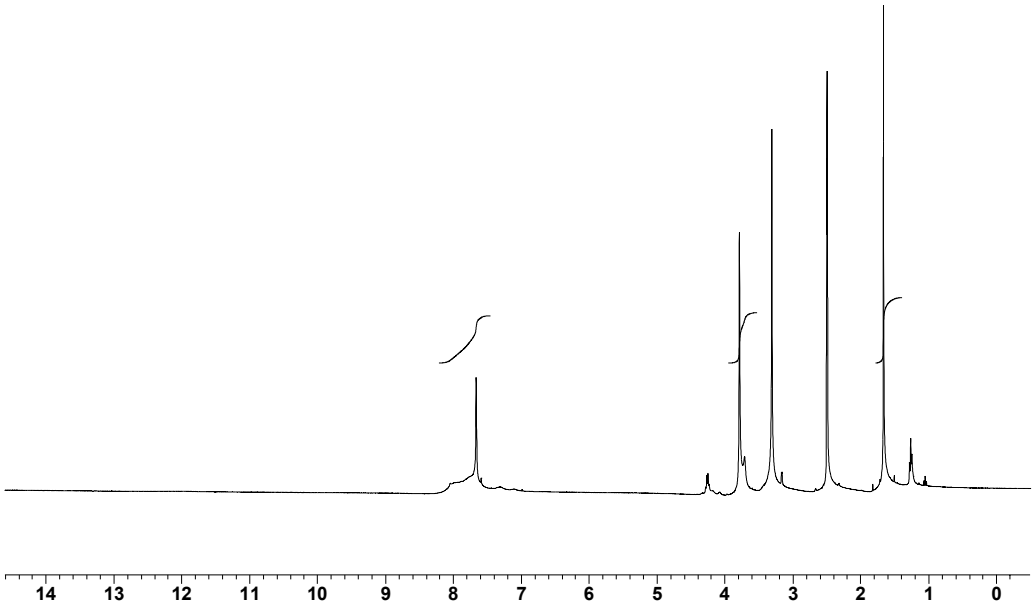
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(PSTSC)$_2$]**



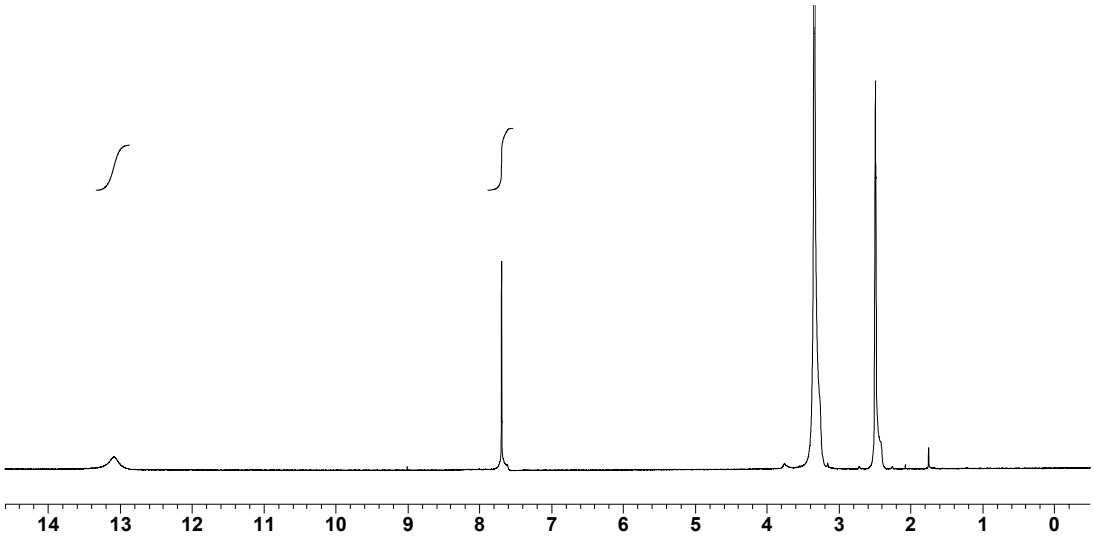
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(BuGTSC)$_2$]**



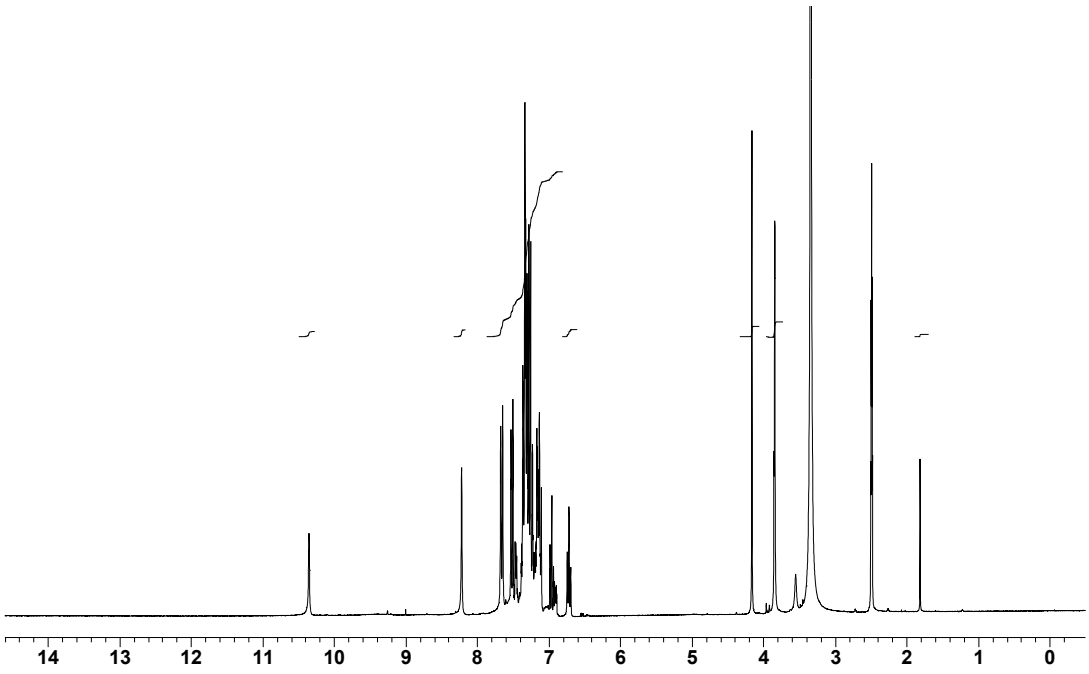
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(EtGTSC)]**



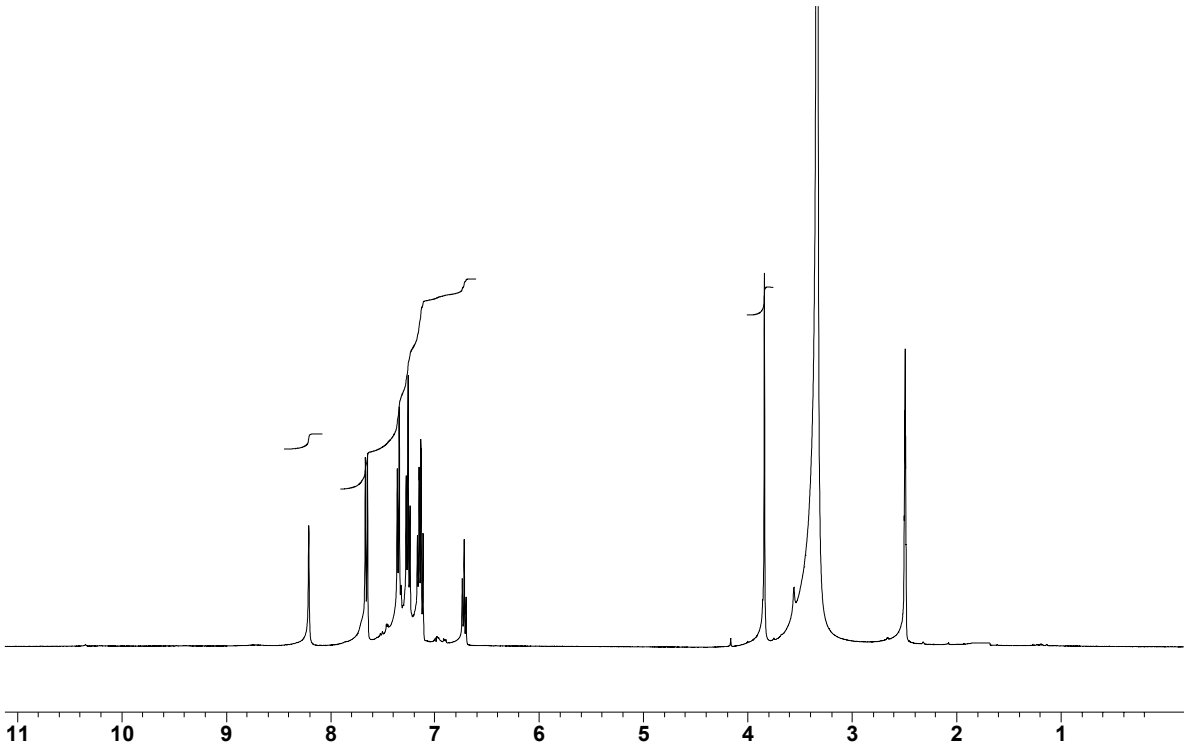
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(OAc)(MeGTSC)]**



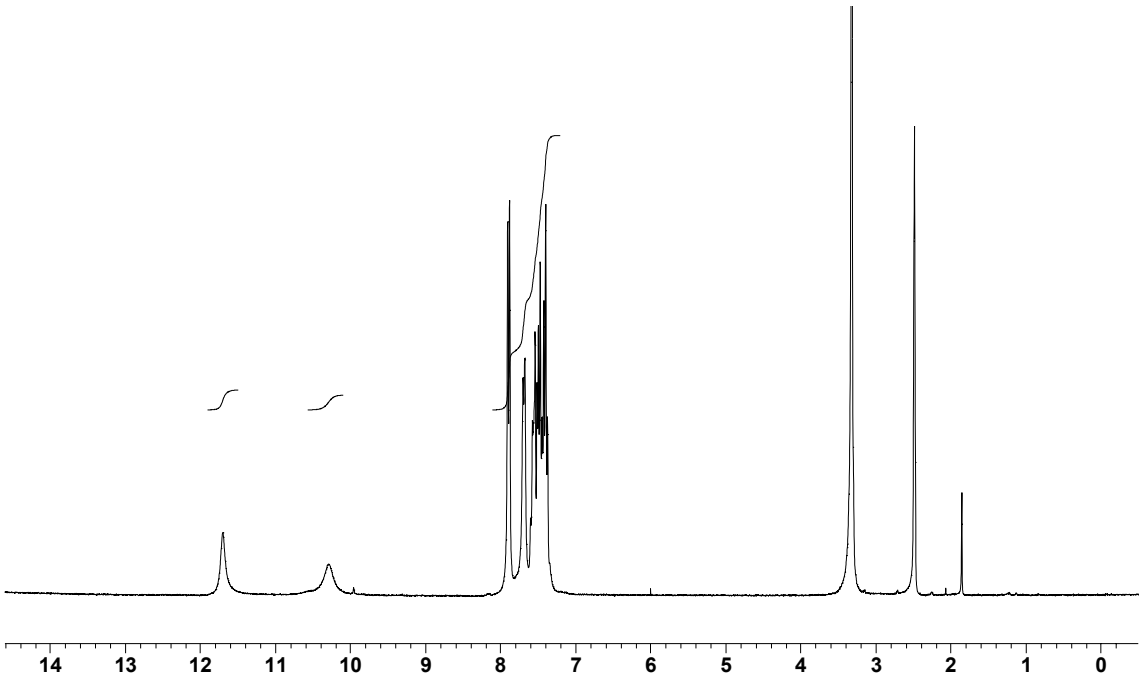
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HTz)$_2$]**



Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)]**

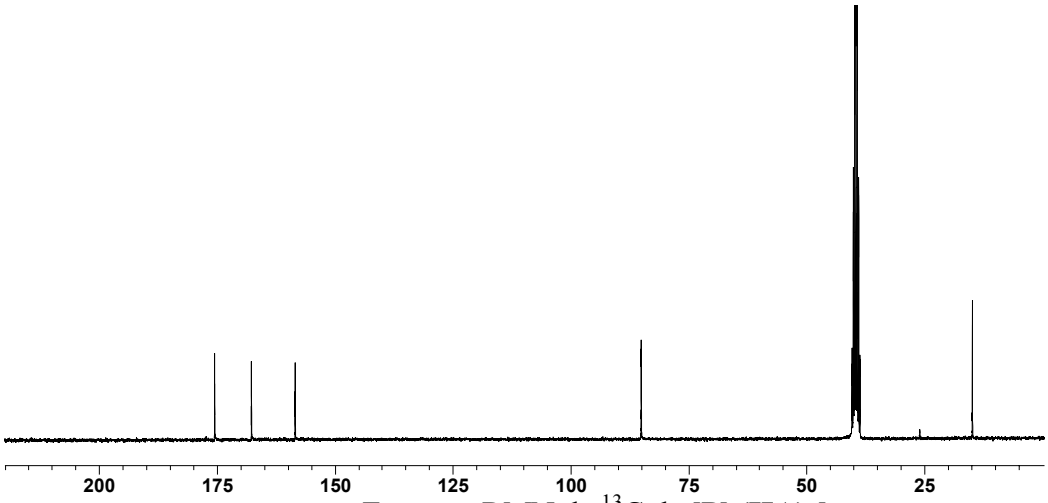


Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(PAPTSC)]**

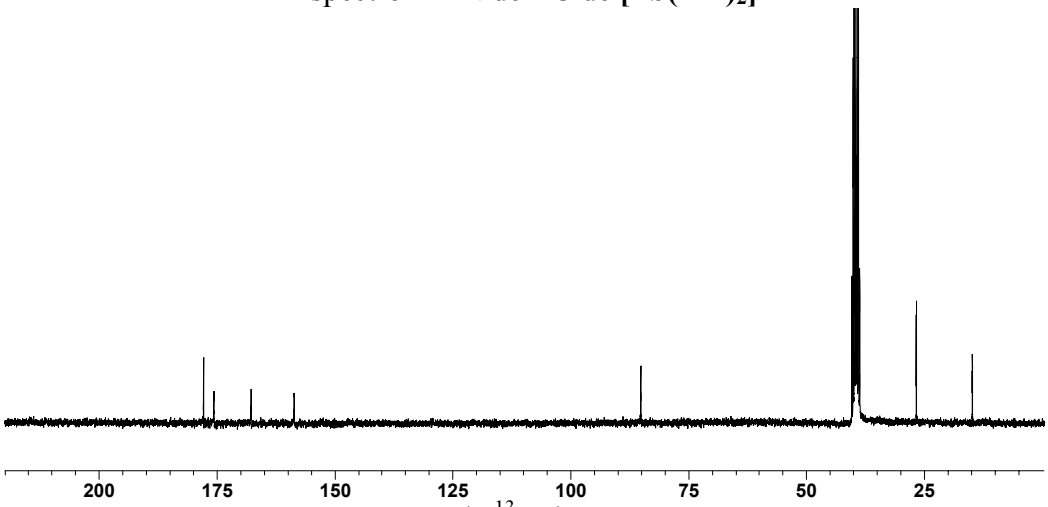


Espectro RMN de ^{1}H de **[Pb(HBAPTSC)$_2$]**

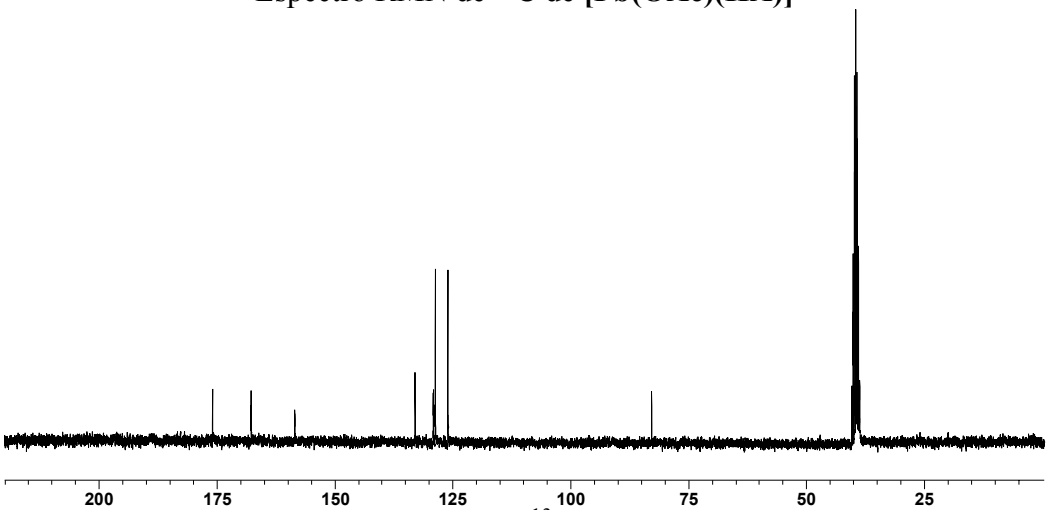
IV.2.6.2.- RMN de ^{13}C



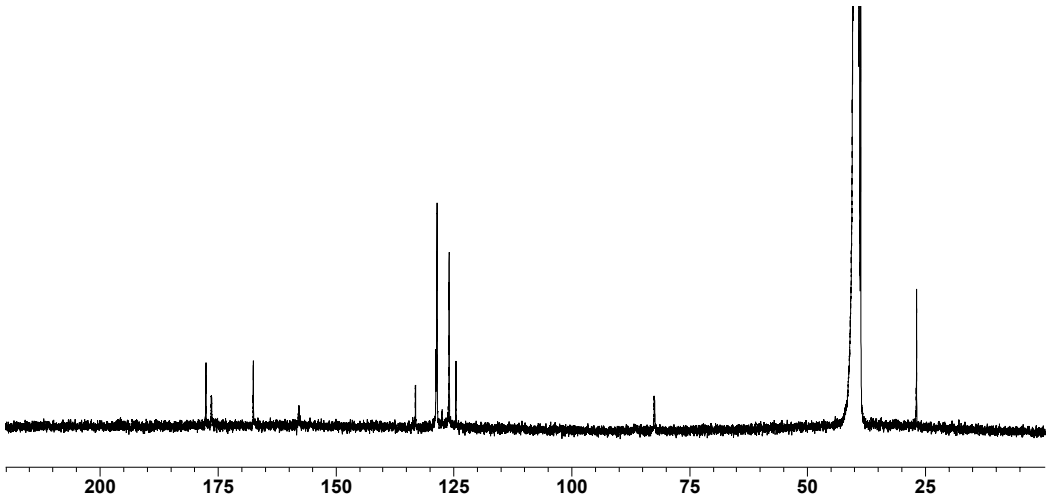
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HA)$_2$]**



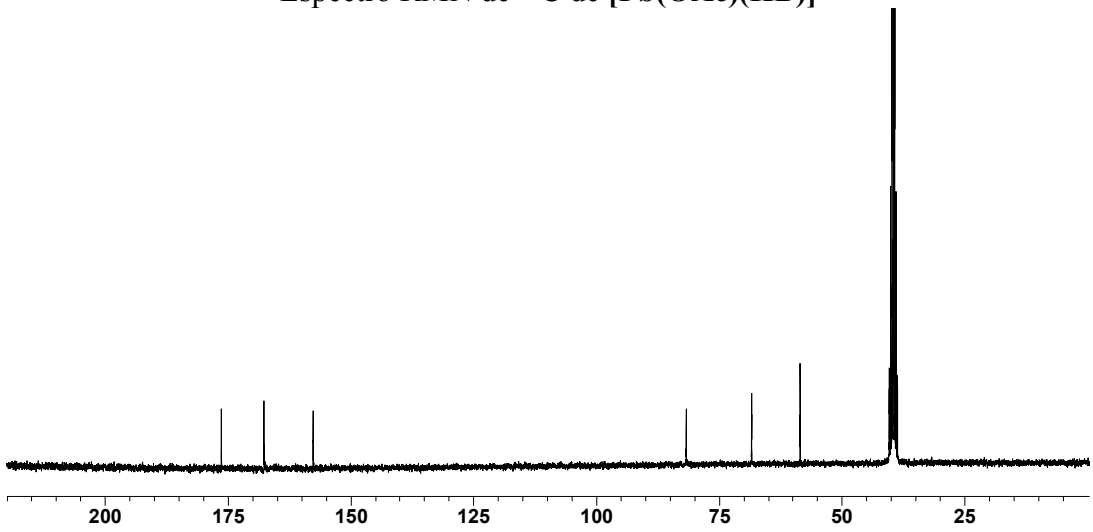
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HA)]**



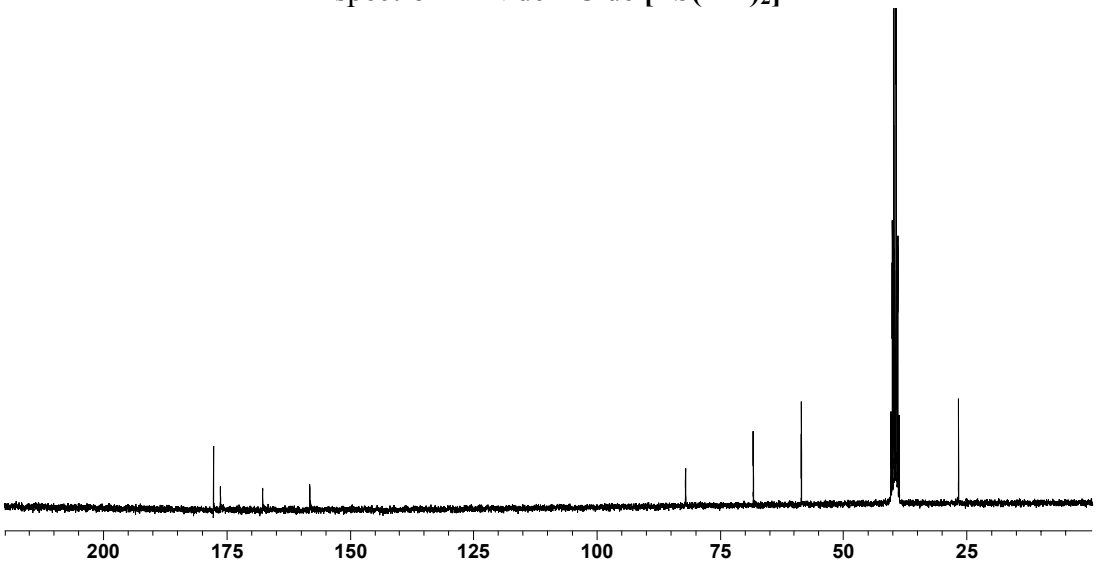
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HB)$_2$]**



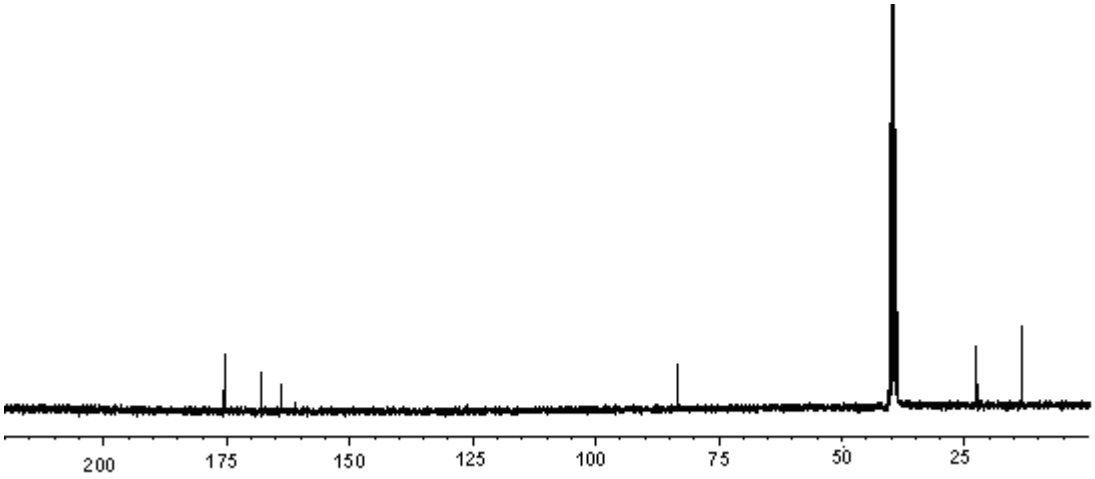
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HB)]**



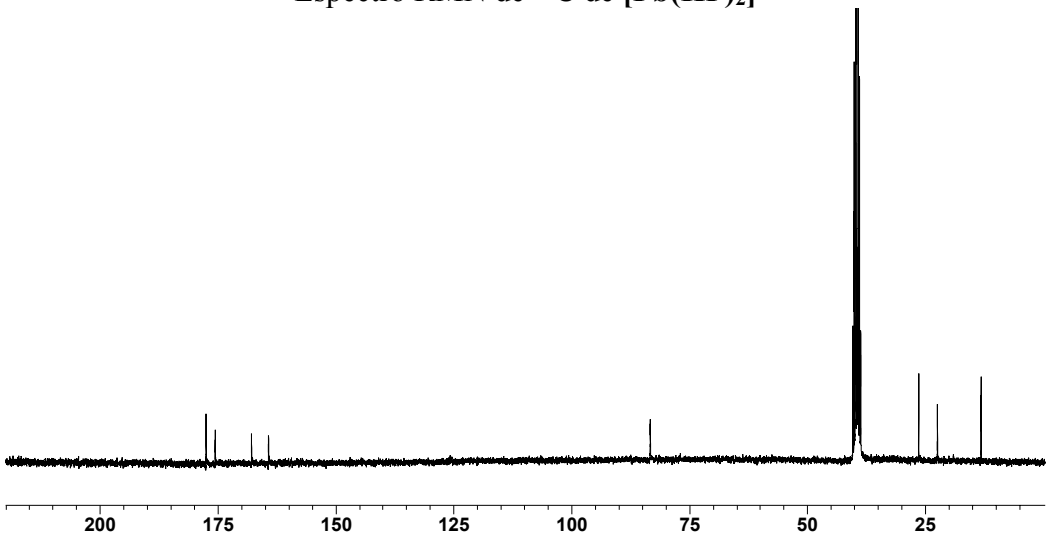
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HX)$_2$]**



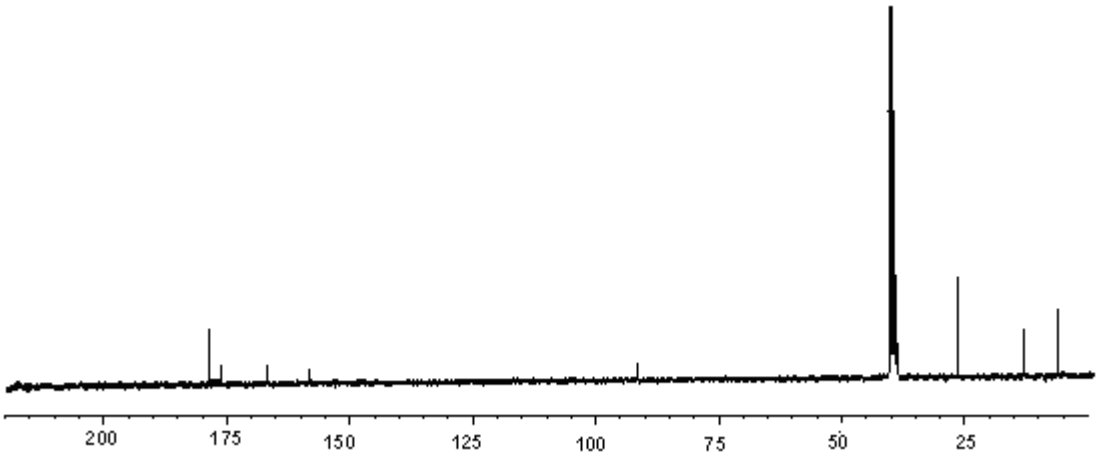
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HX)]**



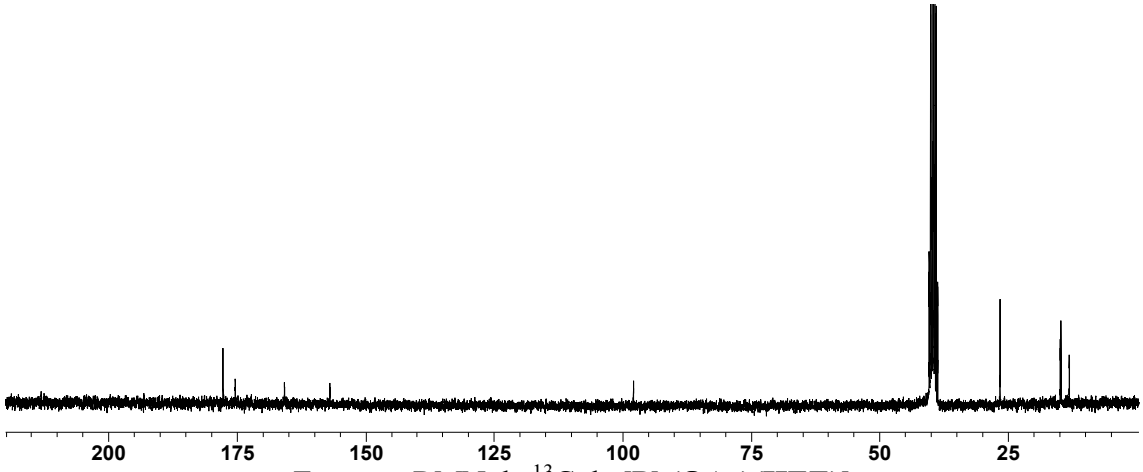
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HP)$_2$]**



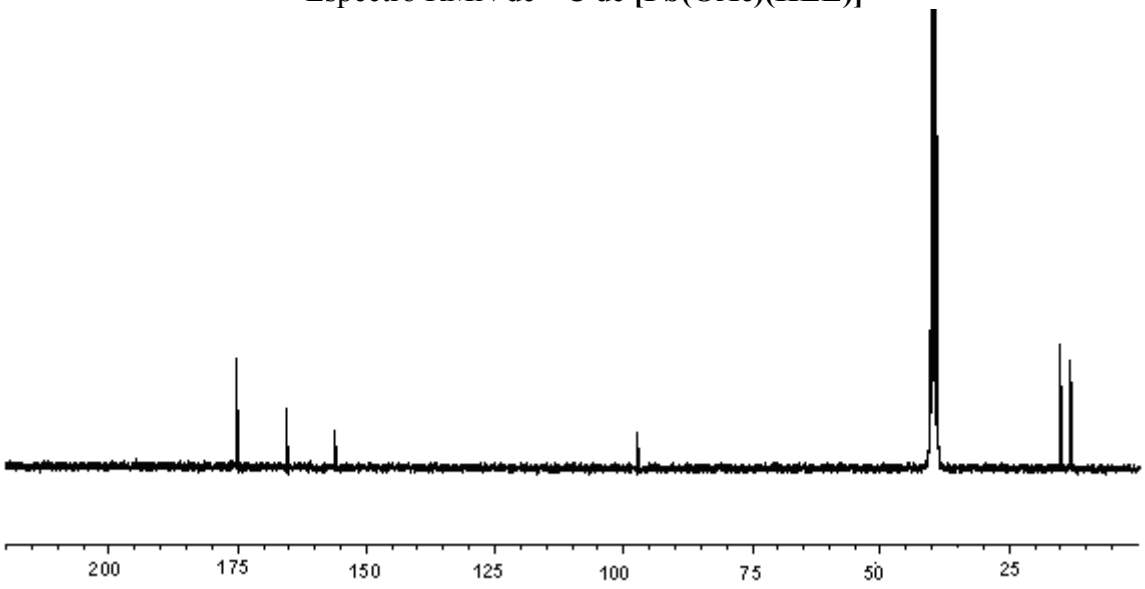
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HP)]**



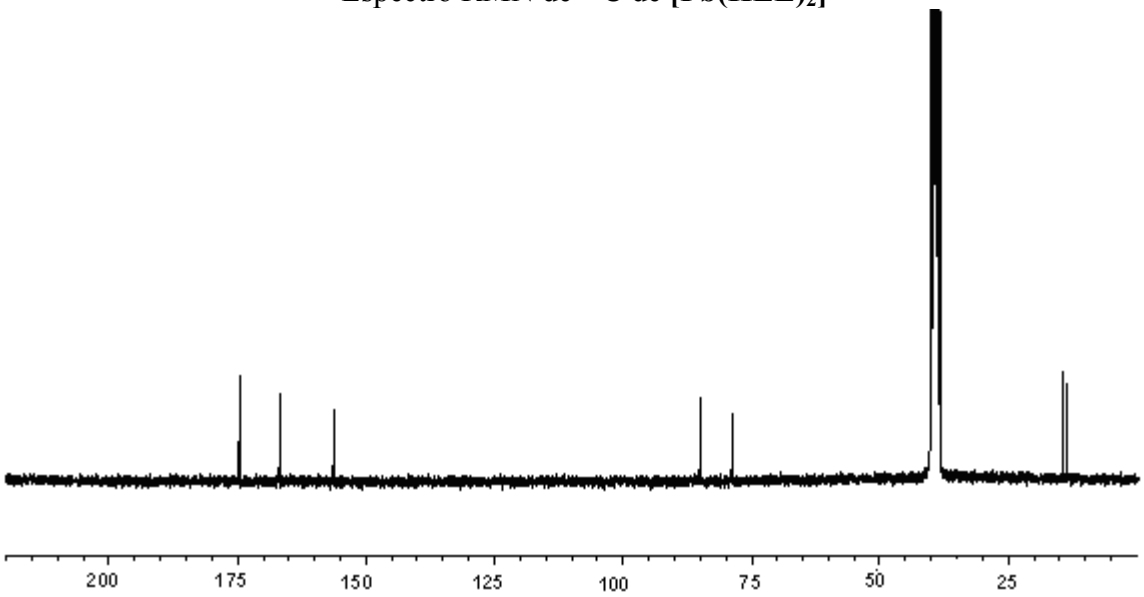
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HE)]**



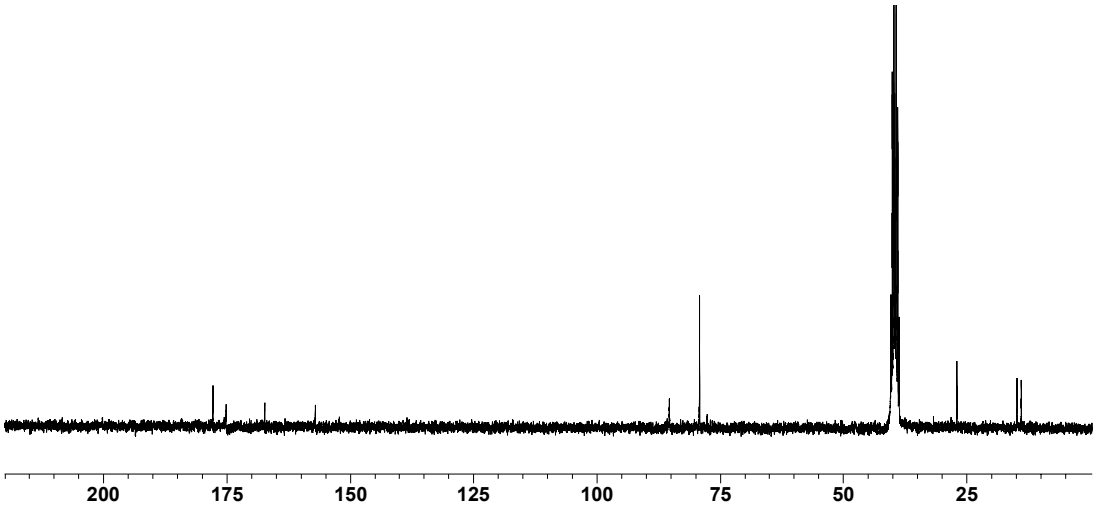
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HEE)]**



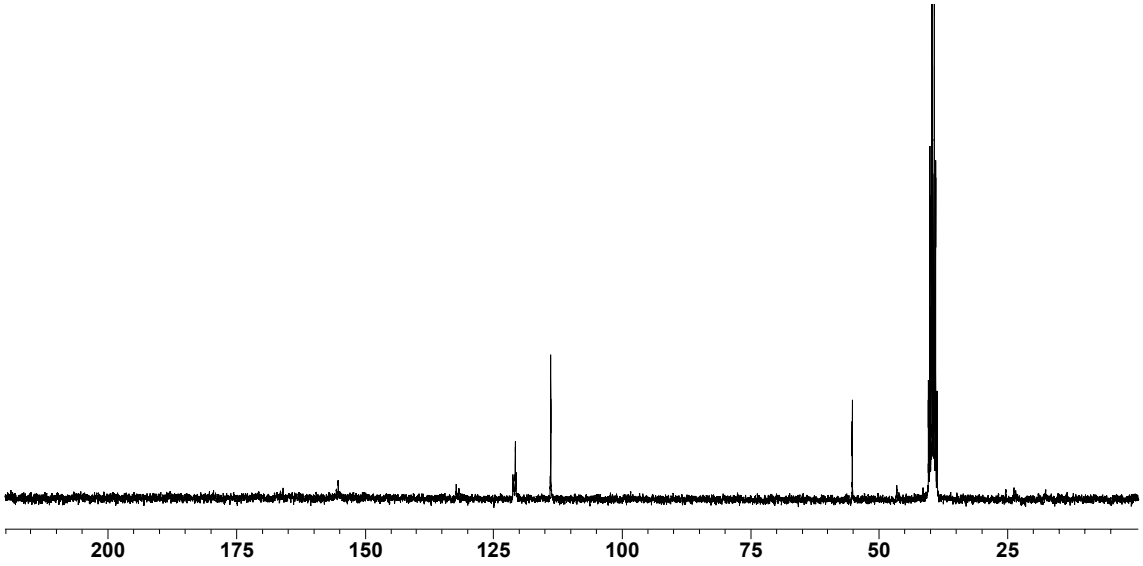
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HEE)$_2$]**



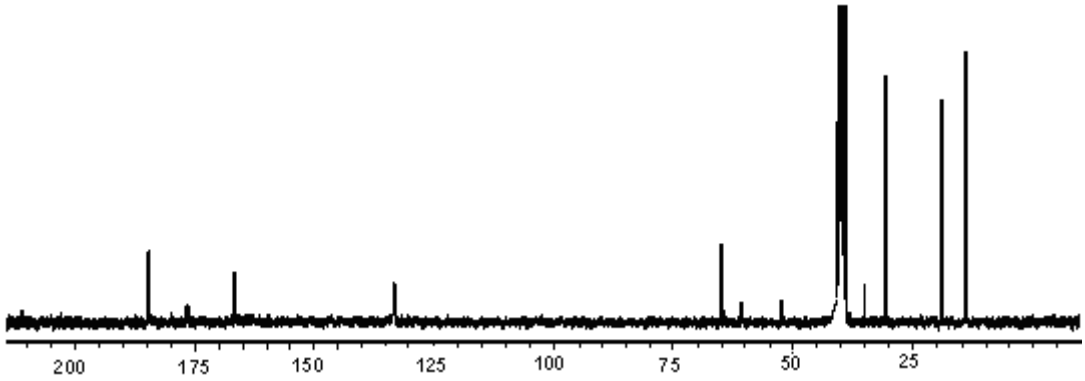
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HMAE)$_2$]**



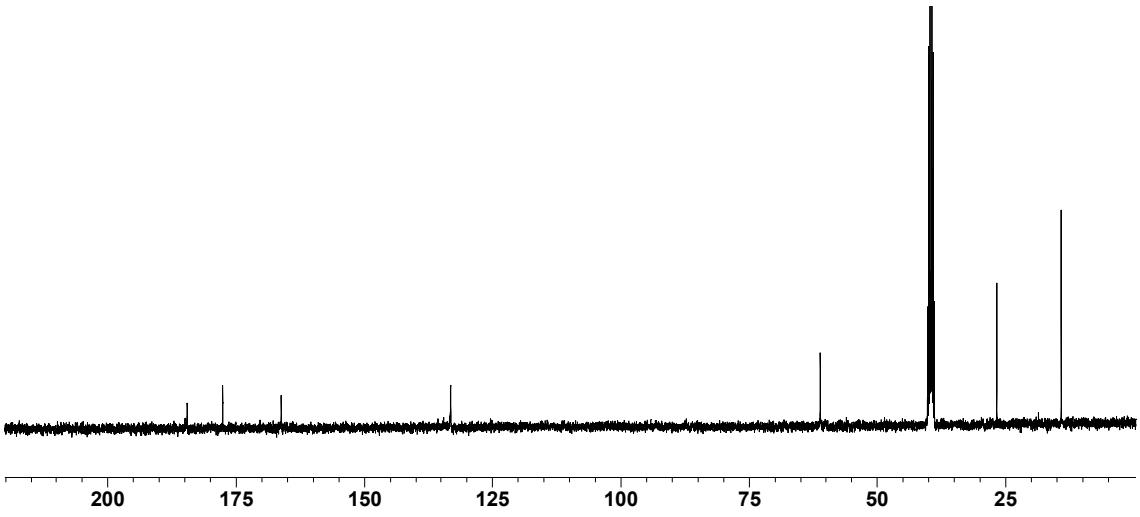
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(HMAE)]**



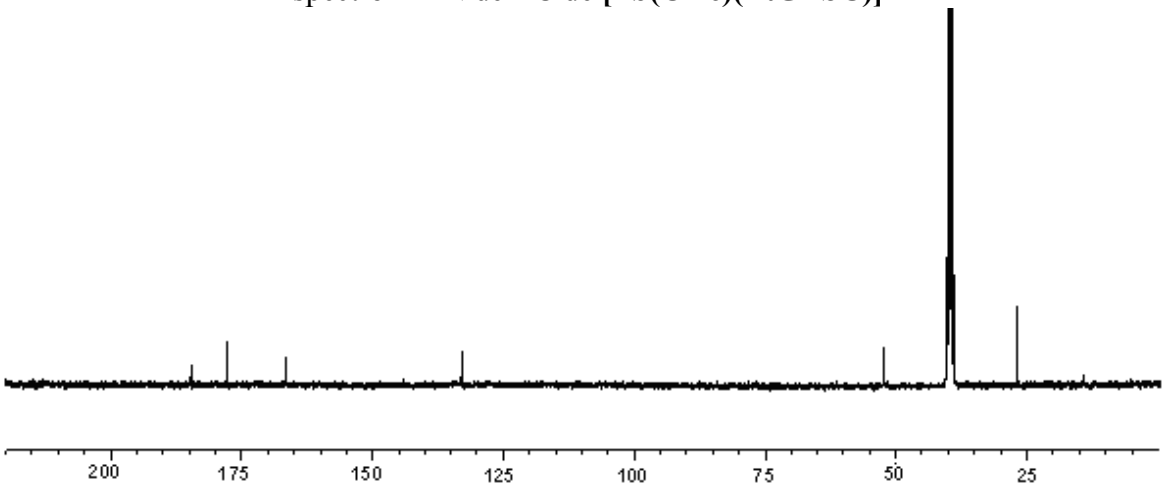
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(PSTSC)$_2$]**



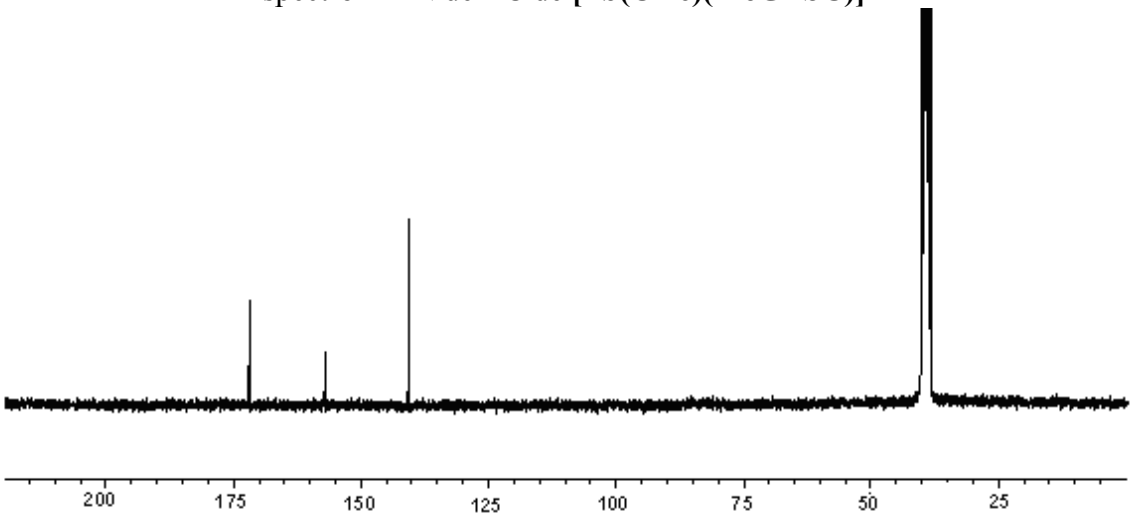
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(BuGTSC)$_2$]**



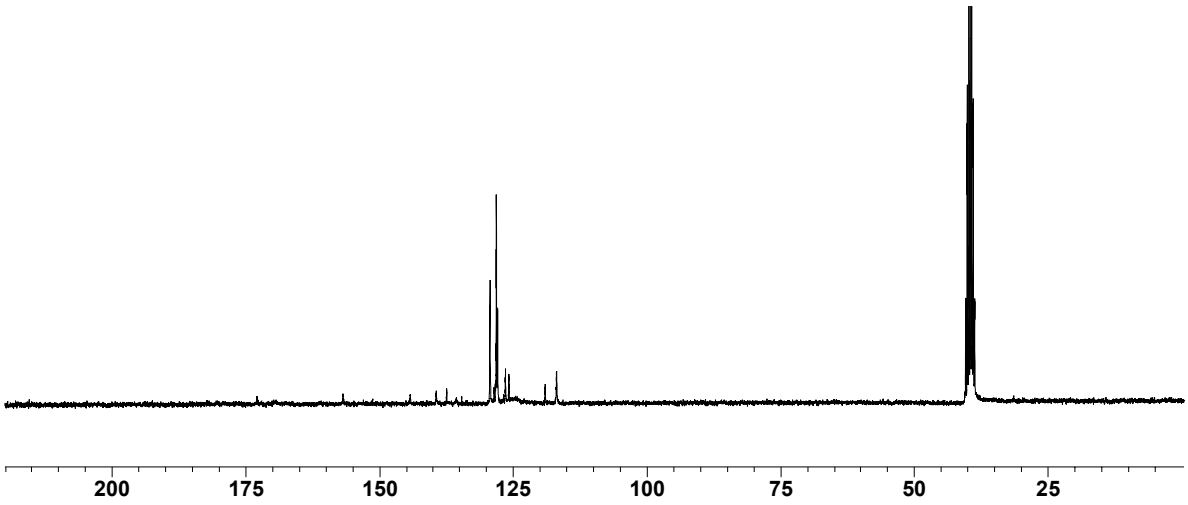
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(EtGTSC)]**



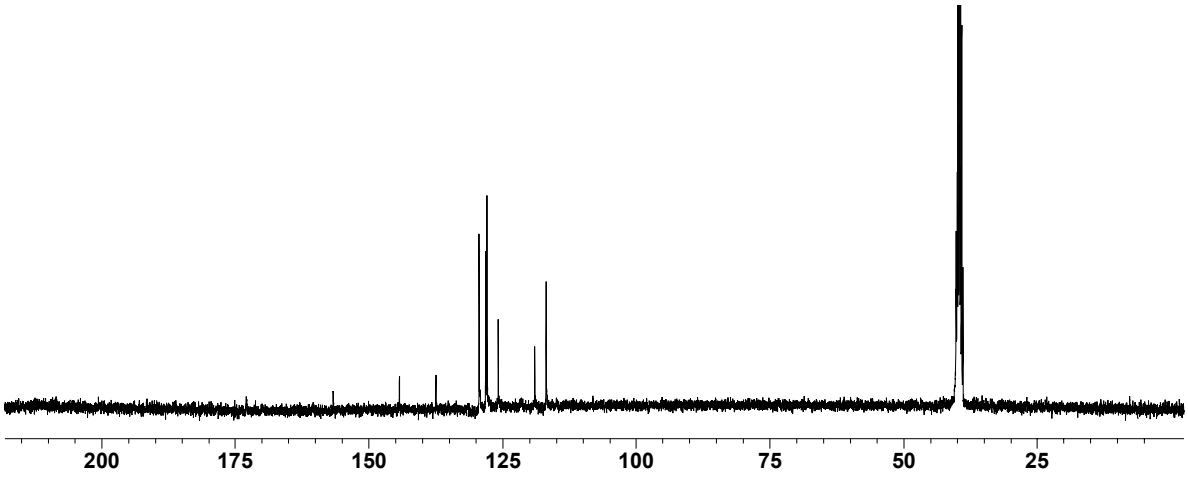
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(OAc)(MeGTSC)]**



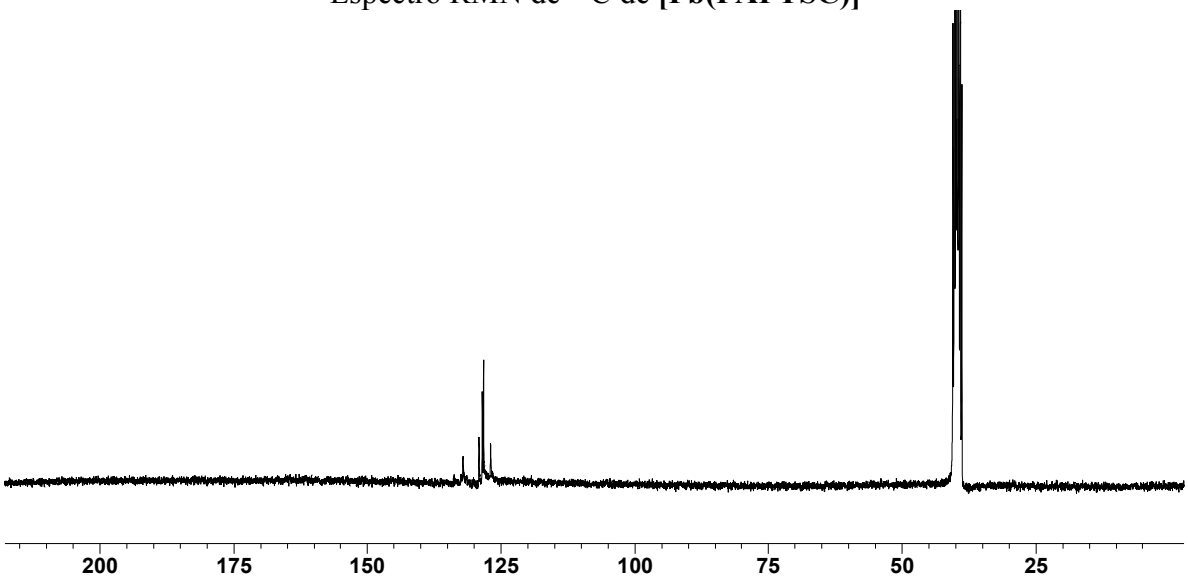
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HTz)$_2$]**



Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(PAPTSC)(H_2PAPTSC)]**



Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(PAPTSC)]**



Espectro RMN de ^{13}C de **[Pb(HBAPTSC)$_2$]**

APÉNDICE V.A.- $PbPh_2Cl_2$

V.1.-SÍNTESIS

V.A.1- REACTIVIDAD FRENTE A LAS SALES ORGANOMETÁLICAS DE Sn(IV)

V.A.2- REACTIVIDAD FRENTE A $PbPh_2Cl_2$

V.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.A.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

V.A.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS ELECTROSPRAY (ESI)

V.A.2.5.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

V.A.2.6.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

V.A.2.6.1.- RMN DE ^{1}H

V.A.2.6.2.- RMN DE ^{13}C

V.A.2.6.3.- RMN DE ^{207}Pb

V.A.- REACTIVIDAD FRENTE A LAS SALES ORGANOMETÁLICAS DE Sn(IV)

V.1.-SÍNTESIS

REACCIONES CON $SnPh_2Cl_2$ (Tª AMBIENTE)

.- $SnPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,30 g (1,60 mmol) de HMATSC en 15 ml de metanol y 0,27 g (0,80 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ en 15 ml de metanol. Con ayuda de un embudo de presión compensada se añade lentamente la disolución del ligando sobre el metal y la mezcla se mantiene agitando 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,5; H 4,4; N 25,8 y S 19,7.- teóricos (calculados para [H_2A], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,30 g (1,60 mmol) de HMATSC en 15 mL de metanol se añade lentamente a 0,55 g (1,60 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ disueltos en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 179 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,1; H 4,8; N 20,0 y S 13,7. Producto no identificado.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:2); Reflujo

A una disolución de 0,30 g (1,60 mmol) de HMATSC en 15 mL de metanol se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada 0,27 g (0,80 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ disueltos en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado.

1ª y 2ª fracción: Punto de fusión: 185 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,3; H 4,8; N 25,4 y S 20,3.- teóricos (calculados para [H_2A], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

3ª fracción: Punto de fusión: 162 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 44,0; H 3,6; N 6,8 y S 12,6.- teóricos (calculados para [$SnPh_2Cl(HA)$], $C_{17}H_{16}N_3OSClSn$): C 44,0; H 3,5; N 9,0 y S 7,0.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,30 g (1,60 mmol) de HMATSC en 15 mL de metanol y se añaden lentamente, y con ayuda de un embudo de presión compensada, 0,55 g (1,60 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ disueltos en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 165 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 45,4 y H 3,2.-teóricos (calculados para [$SnPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Sn$): C 41,9 y H 2,9.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:2); Tª ambiente

0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC se disuelven en 15 mL de metanol y se añaden a una disolución de 0,20 g (0,60 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 178 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 41,0 y H 2,9.- teóricos (calculados para [$SnPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Sn$): C 41,9 y H 2,9.
2ª fracción.- Punto de fusión: 145 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 52,7; H 5,6; N 22,3 y S 12,8.-teóricos (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:1); Tª ambiente

A una disolución de 0,40 g (1,20 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ en 15 mL de metanol se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a 0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC disueltos en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 162 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 52,8; H 5,7; N 22,3 y S 11,7.-teóricos (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:2); Reflujo

0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC se disuelve en 15 mL de metanol y se añaden lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,20 g (0,60 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 47,0 y H 3,2.- teóricos (calculados para [$SnPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Sn$): C 41,9 y H 2,9.

2ª fracción.- Punto de fusión: 143 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 53,1; H 5,7; N 22,5 y S 12,7.- teórico (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:1); Reflujo

A una disolución de 0,30 g (1,20 mmol) de HANTSC en 15 mL de metanol se añade con ayuda de un embudo de presión una disolución de 0,40 g (1,20 mmol) de $SnPh_2Cl_2$ en 15 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 178 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,3; H 3,2; N 0,2 y S 11,0. Producto no identificado.

REACCIONES CON $SnMe_2Cl_2$ (Tª de Reflujo)

.- $SnMe_2Cl_2$ + HMATSC (1:2)

Se disuelven 0,50 g (2,64 mmol) de HMATSC en 10 mL de H_2O y 0,30 g (1,32 mmol) de $SnMe_2Cl_2$ en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente la disolución del ligando sobre el metal con ayuda de un embudo de presión compensada y la mezcla se mantiene a reflujo 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 198 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 15,7; H 3,8; N 13,0 y S 8,2. Producto no identificado

.- $SnMe_2Cl_2$ + HMATSC (1:1)

Una disolución de 0,50 g (2,64 mmol) de HMATSC en 10 mL de H_2O se añade con ayuda de un embudo de presión compensada a 0,60 g (2,64 mmol) de $SnMe_2Cl_2$ disueltos en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra

a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 182 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 12,5; H 3,7; N 15,0 y S 12,2. Producto no identificado.

.- $SnMe_2Cl_2$ + HANTSC (1:2)

0,50 g (2,00 mmol) de HANTSC se disuelven en 10 mL de H_2O y se añaden a una disolución de 0,22 g (1,00 mmol) de $SnMe_2Cl_2$ en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 21,9; H 5,0; N 30,1 y S 19,4. Producto no identificado.

.- $SnPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:1)

A 0,40 g (2,00 mmol) de $SnMe_2Cl_2$ disueltos en 5 mL de H_2O se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de 0,50 g (2,00 mmol) de HANTSC en 10 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rosa formado. Punto de fusión: 173 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 27,1; H 4,3; N 13,6 y S 2,0. Producto no identificado.

REACCIONES CON $SnMe_2Ac_2$ (Tª de Reflujo)

.- $SnMe_2Ac_2$ + HMATSC (1:1)

Se disuelven 0,25 g (0,94 mmol) de $SnMe_2Ac_2$ en 5 mL de metanol y 0,18 g (0,94 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol. Lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada se añade la disolución del ligando sobre el metal y la mezcla se mantiene a reflujo 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 240 ºC. $SnMe_2Ac_2$.

.- $SnMe_2Ac_2$ + HANTSC (1:1)

0,22 g (0,75 mmol) de $SnMe_2Ac_2$ se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden a una disolución de 0,18 g (0,75 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: 139 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 53,0; H

6,3; N 22,5 y S 13,5.-teóricos (calculados para ,[HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

REACCIONES CON $SnMe_2O$ (Tª de Reflujo)

.- $SnMe_2O$ + HMATSC (1:2)

Se prepara una suspensión de 0,25 g (1,52 mmol) de $SnMe_2O$ y 0,57 (3,03 mmol) de HMATSC en 50 mL de benceno. La mezcla se mantiene a reflujo durante 2 días. Transcurrido este tiempo se obtiene un aceite amarillo que se rompe con metanol precipitando un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 205 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,6; H 4,8; N 27,1 y S 18,9.- teóricos (calculados para [H_2A], $C_5H_7N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,7 y S 20,4.

En una 2ª fracción se rompió el aceite amarillo con una mezcla de propanol:etanol y lo que se obtiene es una mezcla del ligando y el $SnMe_2O$.

.- $SnMe_2O$ + HANTSC (1:2)

Una suspensión de 0,75 (3,00 mmol) de HANTSC y 0,25 g (1,50 mmol) de $SnMe_2O$ en 50 mL de benceno se mantiene a reflujo durante 2 días; transcurrido este tiempo se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes.

De la recristalización con metanol se obtienen unos cristales transparentes que se filtra a vacíon y se secan. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 36,0; H 4,6; N 16,5 y S 12,4. Producto no identificado.

.- $SnMe_2O$ + HMATSC + PPh_2S_2H (1:1:1)

Se disuelven 0,07 g (0,40 mmol) de $SnMe_2O$ y 0,10 g (0,40 mmol) de PPh_2S_2H en 25 mLl de etanol y se mantienen a reflujo durante 20 minutos. A continuación se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada sobre la disolución anterior, una disolución de 0,08 g (0,40 mmol) de HMATSC en 7 mL de etanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 2 días hasta que aparece un precipitado rosa (agujas y sólido) que se filtra a vacío y se seca a vacío.

1ª fracción: Agujas. Punto de fusión: 185 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 48,5; H 4,3 y N 19,5.- teóricos (calculados para $[SnMe_2(PPh_2S_2)_2]$, $C_{26}H_{26}S_4P_2Sn$): C 48,2; H 4,0 y S 19,8.

REACCIONES CON $SnPh_2O$ (Tª de Reflujo)

.- $SnPh_2O$ + HMATSC (1:2)

Una disolución de 0,20 g (1,04 mmol) de HMATSC en 15 mL de etanol se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,15 g (0,52 mmol) de $SnPh_2O$ en 20 mL de etanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 10 h y transcurrido este tiempo se formó un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 187 ºC. El RMN de ^1H indicó que se trata de $SnPh_2O$.

2ª fracción se trata de una mezcla del ligando y $SnPh_2O$.

.- $SnPh_2O$ + HANTSC (1:2)

Se disuelven 0,26 g (1,04 mmol) de HANTSC en 30 mL de etanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,15 g (0,52 mmol) de $SnPh_2O$ en 20 mL de etanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 10 h y transcurrido este tiempo se formó un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca.

1ª y 2ª fracción. Punto de fusión: 190 ºC. Se trata del ligando HANTSC.

3ª fracción: $SnPh_2O$

.- $SnPh_2O$ + HMATSC (1:2)

Una suspensión de 0,20 g (1,04 mmol) de HMATSC y 0,15 g (0,52 mmol) de $SnPh_2O$ en 50 mL de benceno se mantiene a reflujo durante 10 h; transcurrido este tiempo precipita un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 164 ºC. El RMN de ^1H indicó que se trata de H_2L el ligando ciclado.

En una segunda fracción se obtuvo un aceite amarillo que se rompió con metanol:etanol y se trata de una mezcla.

.- $SnPh_2O$ + HANTSC (1:2)

Se prepara una suspensión de 0,15 g (1,04 mmol) de $SnPh_2O$ y 0,26 (1,04 mmol) de HANTSC en 50 mL de benceno. La mezcla se mantiene a reflujo durante 10 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca un sólido amarillo.

1ª y 2ª fracción. Punto de fusión: 164 ºC. Se trata del ligando HANTSC.

3ª fracción: $SnPh_2O$

REACCIONES CON $SnPh_3OH$ (Tª de Reflujo)

.- $SnPh_3OH$ + HMATSC (1:1)

Se disuelven 0,20 g (0,58 mmol) de $SnPh_3OH$ en 30 mL de etanol y 0,10 g (0,58 mmol) de HMATSC en 8 mL de etanol. Con ayuda de un embudo de presión compensada se añade lentamente la disolución del ligando sobre el metal. La mezcla se mantiene a reflujo durante 10 h y transcurrido este tiempo las aguas madres se guardan durante cuatro días a baja temperatura. Se forma un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 187 ºC. El RMN de ^1H indicó que se trata de $SnPh_3OH$.

2ª fracción: Punto de fusión: 203 ºC. Se trata de una mezcla del ligando y $SnPh_3OH$.

.- $SnPh_3OH$ + HANTSC (1:1)

0,14 g (0,80 mmol) de HANTSC se disuelven en 15 mL de etanol y se añaden lentamente a una disolución de 0,20 g (0,80 mmol) de $SnPh_3OH$. La mezcla se mantiene a reflujo durante 10 h y transcurrido este tiempo se guardan las aguas madres durante 2 h a baja temperatura y se forma un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca.

1ª y 2ª fracción. Punto de fusión: 180 ºC. $SnPh_3OH$.

3ª fracción: Punto de fusión: 178 ºC HANTSC.

.- $SnPh_3OH$ + HMATSC (1:1)

Una suspensión de 0,20 g (1,04 mmol) de HMATSC y 0,38 (1,04 mmol) de $SnPh_3OH$ en 50 mL de benceno se mantiene a reflujo durante 24 h; transcurrido este tiempo se obtiene un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 184 ºC. El RMN de ^1H indicó que se trata de $SnPh_3OH$.

2 y 3ª fracción: Punto de fusión: > 250 ºC. Se trata de una mezcla del ligando y el metal.

.- $SnPh_3OH$ + HANTSC (1:1)

Se prepara una suspensión de 0,30 g (0,80 mmol) de $SnPh_3OH$ y 0,20 (0,80 mmol) de HANTSC en 50 mL de benceno. La mezcla se mantiene a reflujo durante 24 h. Transcurrido este tiempo se obtiene un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca.
1ª y 2ª fracción. Punto de fusión: 164 ºC. Se trata del ligando HANTSC.
3ª fracción: $SnPh_3OH$ y ligando.

V.A.- REACTIVIDAD FRENTE A $PbPh_2Cl_2$

V.A.1.-SÍNTESIS

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,11 g (0,26 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca a vacío (0,097 g, 60 % de rendimiento). Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 34,7; H 3,6; N 6,9 y S 5,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)], $C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$): C 34,8; H 3,4; N 6,7 y S 5,2.

La recristalización de este sólido en una mezcla etanol/acetona 1:1, dio lugar a cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,23 g (0,53 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca a vacío (0,070 g, 71 % de rendimiento). Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 34,7; H 3,4; N 6,7 y S 5,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)], $C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$): C 34,8; H 3,4; N 6,7 y S 5,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMATSC (2:1); Tª ambiente

0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,22 g (1,06 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío (0,20 g, 30 % de rendimiento). Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 34,5; H 3,5; N 6,8 y S 5,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)], $C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$): C 34,8; H 3,4; N 6,7 y S 5,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,11 g (0,26 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío (0,17 g, 58 % de rendimiento). Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 34,7; H 3,6; N 6,9 y S 5,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)], $C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$): C 34,8; H 3,4; N 6,7 y S 5,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMATSC (1:1);Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 ml de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,23 g (0,53 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 ml de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío (0,047 g, 48% de rendimiento). Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 34,5; H 3,3; N 6,6 y S 5,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)], $C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$): C 34,8; H 3,4; N 6,7 y S 5,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMATSC (2:1); Reflujo

0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,22 g (1,06 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h,

transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío (0,23 g, 34 % de rendimiento). Punto de fusión: 246 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 34,2; H 3,3; N 6,8 y S 5,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)], $C_{18}H_{22}N_3O_2SCl_2Pb$): C 34,8; H 3,4; N 6,7 y S 5,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEBTSC (1:2); Tª ambiente

A una suspensión de 0,08 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca .

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,1 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

2ª fracción: Cristales de color amarillo pálido (0,08 g, 46 % de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,8; H 4,0; N 8,9 y S 6,6.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$], $C_{36}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 44,9; H 4,1; N 8,7 y S 6,5.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEBTSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,16 g (0,37 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,1 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

2ª fracción: Se obtuvieron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (0,12 g, 34 % de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,7; H 4,1; N 8,8 y S 6,5.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$], $C_{36}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 44,9; H 4,1; N 8,7 y S 6,5

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEBTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,08 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6

horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca (0,06 g, 34 % de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 43,2; H 4,0; N 7,5 y S 5,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2$], $C_{36}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 44,9; H 4,1; N 8,7 y S 6,5.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEBTSC (1:1); Reflujo

A una suspensión de 0,16 g (0,37 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución, con ayuda de un embudo de presión compensada, de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite transparente que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HXOTSC (1:2); Tª ambiente

Sobre una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite naranja que no se pudo romper con ningún disolvente ni con mezclas.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HXOTSC (1:1); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con la ayuda de un embudo de presión compensada, sobre una suspensión de 0,20 g (0,46 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se

seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

2ª fracción: sólido naranja (0,098 g, 26 % de rendimiento). Punto de fusión: 205 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,7; H 3,8; N 10,0 y S 7,9.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HXOTSC)_2$], $C_{24}H_{28}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 39,1; H 4,3; N 10,5 y S 8,0.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HXOTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

2ª fracción: Punto de fusión: 208 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4; H 2,9; N 2,9 y S 2,0. Se obtienen una mezcla de productos que no pudo ser identificada correctamente.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HXOTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con la ayuda de un embudo de presión compensada, sobre una suspensión de 0,20 g (0,46 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPRTSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden, con la ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,24 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de

fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
2ª fracción: Punto de fusión: 258 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,3; H 4,4; N 15,0 y S 11,2. Producto no identificado.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPRTSC (1:1); Tª ambiente

A una suspensión de 0,20 g (0,49 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
2ª fracción: Punto de fusión: 258 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,8; H 5,1; N 17,3 y S 13,0. El producto aislado no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPRTSC (1:2); Reflujo

A una suspensión de 0,10 g (0,24 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se le añade una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,8; H 4,4; N 16,7 y S 12,4. El producto asilado resulto ser una mezcla que no ha podido ser identificada.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPRTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,20 g (0,49 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite que se intentó romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEMTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca.
1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
2ª fracción (0,06 g, 30 % de rendimiento): Punto de fusión: 149 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,6; H 4,7; N 9,6 y S 7,7.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$], $C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 38,7; H 4,6; N 9,7 y S 7,4. Se obtuvieron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEMTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, sobre una suspensión de 0,20 g (0,46 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca.
1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
Se obtuvieron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.
2ª fracción (0,098 g, 33 % de rendimiento): Punto de fusión: 150 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,8; H 4,2; N 9,5 y S 7,7.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$], $C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 38,7; H 4,6; N 9,7 y S 7,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEMTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca (0,10 g, 50 % de rendimiento).

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,2 y H 2,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
2ª fracción: Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,7; H 4,7; N 9,7 y S 7,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$], $C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 38,7; H 4,6; N 9,7 y S 7,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEMTSC (1:1); Reflujo

Sobre una suspensión de 0,20 g (0,46 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se forma un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca (0,11 g, 38 % de rendimiento).
1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,0; H 4,3; N 8,2 y S 6,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$], $C_{28}H_{40}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 38,7; H 4,6; N 9,7 y S 7,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEETSC (1:2); Tª ambiente

A una suspensión de 0,09 g (0,21 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,2 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
2ª fracción: Sólido blanco (0,07 g, 37 % de rendimiento). Punto de fusión: 143 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 40,7; H 4,8; N 9,7 y S 7,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2$], $C_{30}H_{44}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 40,2; H 5,0; N 9,4 y S 7,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEETSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,18 g (0,43 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma.

Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 32,9 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que no se pudo romper con ningún disolvente ni mezcla de disolventes.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEETSC (1:2); Reflujo

A una suspensión de 0,09 g (0,21 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y el sólido blanco que aparece se filtra a vacío y se seca (0,08 g, 42 % de rendimiento).

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,1 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

2ª fracción: Punto de fusión: 142 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 40,2; H 5,0; N 9,4 y S 7,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2$], $C_{30}H_{44}N_6O_4S_2Cl_2Pb$): C 40,2; H 5,0; N 9,4 y S 7,2.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEETSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,18 g (0,43 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,5 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMAETSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de

fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite que se no se pudo romper con ningún disolvente ni mezclas.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMAETSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,19 g (0,46 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. Se mantiene la mezcla agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,5 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite que no se pudo romper con ningún disolvente ni mezclas.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMAETSC (1:2); Reflujo

A una suspensión de 0,10 g (0,23 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y se mantiene la mezcla a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6 y H 2,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intentó romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HMAETSC (1:1); Reflujo

Sobre una suspensión de 0,19 g (0,46 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC disueltos en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intentó romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,08 g (0,20 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca a vacío. Punto de fusión: 168 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 48,7; H 5,1; N 17,7 y S 10,0. Producto no identificado.

2ª fracción: Punto de fusión: 170 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 52,3; H 5,6; N 22,0 y S 12,6.- teóricos (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:1); Tª ambiente

A una suspensión de 0,17 g (0,40 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca a vacío.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 35,6; H 2,4; N 2,8 y S 1,5. Producto no identificado.

2ª fracción: Punto de fusión: 165 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 52,5; H 5,6; N 22,1 y S 13,9.- teóricos (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,08 g (0,20 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca a vacío.

1ª fracción: Punto de fusión: 168 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,2; H 4,2; N 14,7 y S 8,6. El sólido aislado resulto ser un producto que no se ha podido identificar.

2ª fracción: Punto de fusión: 170 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 52,6; H 5,8; N 22,3 y S 12,4.- teóricos (calculados para [HANTSC], $C_{11}H_{14}N_4OS$): C 52,8; H 5,6; N 22,1 y S 12,8.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HANTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mLl de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,17 g (0,40 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h, transcurrido este tiempo aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca a vacío.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Producto no identificado.

2ª fracción: Punto de fusión: 245 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 34,3; H 2,6; N 3,0 y S 2,0. Se aisla una mezcla de productos que no han podido ser identificados.

.- $PbPh_2Cl_2$+ HISTSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,08 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,096 g, 53 % de rendimiento). Punto de fusión: 183 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,1; H 4,6; N 12,1 y S 6,7.- teóricos (calculados para $[PbPh_2Cl_2(HISTC)_2]$, $C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$): C 43,5; H 4,2; N 11,3 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HISTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,15 g (0,36 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma (0,172 g, 67 % de rendimiento). Punto de fusión: 193 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,9; H 3,7; N 7,1 y S 3,0.- teóricos (calculados para $[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$, $C_{24}H_{26}N_4O_2SCl_2Pb$): C 40,4; H 3,6; N 7,9 y S 4,5.

.- $PbPh_2Cl_2$+ HISTSC (1:2); Reflujo

A una suspensión de 0,08 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite que se rompió con una mezcla de DMSO y MeOH y resulto ser una mezcla.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HISTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,15 g (0,36 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma (0,085 g, 47 % de rendimiento). Punto de fusión: 259 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 43,4; H 4,4; N 12,0 y S 6,7.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2$], $C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$): C 43,5; H 4,2; N 11,3 y S 7,0.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPSTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,07 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: 150 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 51,2; H 5,8; N 19,8 y S 11,1.- teóricos (calculados para [HPSTSC], $C_{12}H_{16}N_4O_2S$): C 51,4; H 5,7; N 20,0 y S 11,4.
En la segunda fracción precipitó $PbPh_2Cl_2$

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPSTSC (1:1); Tª ambiente

A una suspensión de 0,15 g (0,36 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma.

En la primera fracción se aisla un sólido blanco que no ha podido ser identificado.
2ª fracción: Agujas cristalinas (0,09 g, 25 % de rendimiento). Punto de fusión: 153 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 42,7; H 4,2; N 11,1 y S 6,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$], $C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$): C 43,5; H 4,2; N 11,3 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPSTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,07 g (0,18 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido beige que se forma (0,082 g, 46 % de rendimiento). Punto de fusión: 153 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 43,5; H 4,2; N 11,3 y S 5,8.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$], $C_{36}H_{42}N_8O_4S_2Cl_2Pb$): C 43,5; H 4,2; N 11,3 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HPSTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,15 g (0,36 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,4 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HOAcTSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,08 g (0,19 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,7 y H 2,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.
En una segunda fracción se obtiene un producto aceitoso que no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HOAcTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,16 g (0,38 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma.

1ª fracción: Punto de fusión: > 250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

2ª fracción: Sólido blanco (0,15 g, 41 % de rendimiento). Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 43,9; H 4,3; N 11,4 y S 6,3 .- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2$], $C_{36}H_{42}N_8O_2S_2Cl_2Pb$): C 44,9; H 4,4; N 11,6 y S 6,6.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HOAcTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,08 g (0,19 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se guardan en la nevera durante 2 días. Se vuelve a concentrar y se obtiene un aceite naranja que se estropea al cabo de unas horas.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HOAcTSC (1:1); Reflujo

Una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,16 g (0,38 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite naranja que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas, finalmente no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HBuGTSC (1:2); Tª ambiente

Una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,10 g (0,25 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. Se mantiene la mezcla agitando durante 6 h;

transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,5 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HBuGTSC (1:1); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,21 g (0,49 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,5 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HBuGTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,10 g (0,25 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se guardan a baja temperatura. Se obtiene un aceite que no se pudo romper y al final se estropeo.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HBuGTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,21 g (0,49 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,5 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se guardan a baja temperatura. Se obtiene un aceite que no se pudo romper y al final se estropeo.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEtGTSC (1:2); Tª ambiente

Se prepara una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC y 0,10 g (0,28 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,1 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEtGTSC (1:1); Tª ambiente

Una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC y 0,22 g (0,57 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 10 mL de metanol se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,0 y H 2,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que se intento romper con diferentes disolventes y mezclas y no se pudo romper.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEtGTSC (1:2); Reflujo

Se prepara una suspensión de 0,12 g (0,28 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol y se le añade una disolución de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se guardan a baja temperatura. Se obtiene un aceite que no se pudo romper y al final se estropeo.

.- $PbPh_2Cl_2$ + HEtGTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,25 g (0,57 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6

horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 33,3 y H 2,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2$], $C_{12}H_{10}Cl_2Pb$): C 33,3 y H 2,3.

Se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se guardan a baja temperatura. Se obtiene un aceite que no se pudo romper y al final se estropeo.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC (1:2); Tª ambiente

Se prepara una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,07 g, 0,17 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,07 g, 36 % de rendimiento). Punto de fusión: 155 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,4; H 4,0; N 8,5 y S 6,5.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$], $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$): C 50,3; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.

La recristalización del sólido obtenido en etanol/ acetona (1:1) permitió aislar monocristales de [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$].4MeOH adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC (1:1); Tª ambiente

Una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,14 g, 0,35 mmol) en 10 mL de metanol se mantiene agitando durante 6 h. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,10 g, 25 % de rendimiento). Punto de fusión: 155 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,0; H 4,0; N 8,5 y S 6,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$], $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$): C 50,3; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC (2:1); Tª ambiente

Se prepara una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,28 g, 0,70 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h, transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,132 g, 38 % de rendimiento). Punto de fusión: 157 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,2; H 4,1; N 8,2 y S 6,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$], $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$): C 50,3; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC (1:2); Reflujo

Se prepara una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,07 g, 0,17 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas, transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,134 g, 70 % de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,2; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$], $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$): C 50,3; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC (1:1); Reflujo

Una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,14 g, 0,35 mmol) en 10 mL de metanol se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,18 g, 45 % de rendimiento). Punto de fusión: 158 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,0; H 4,0; N 8,4 y S 6,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$], $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$): C 50,3; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2PAPTSC (2:1); Reflujo

Se prepara una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) y $PbPh_2Cl_2$ (0,28 g, 0,70 mmol) en 10 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h, transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,15 g, 43 % de rendimiento). Punto de fusión: 156 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,1; H 4,0; N 8,5 y S 6,5.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$], $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2Cl_2Pb$): C 50,3; H 4,0; N 8,4 y S 6,4.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2BAPTSC (1:2); Tª ambiente

Sobre una suspensión de 0,07 g (0,17 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo, la disolución se deja concentrar al aire hasta que aparece un precipitado, que se filtra a vacío y seca (0,07 g, 38 % de rendimiento). Punto de fusión: 213

ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 42,4; H 2,6; N 3,6 y S 2,8.- teóricos (calculados para [$Pb_2Ph_4Cl_2$(BAPTSC)], $C_{39}H_{31}N_3O_2SCl_2Pb_2$): C 42,9; H 2,8; N 3,8 y S 2,9.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2BAPTSC (1:1); Tª ambiente

A una suspensión de 0,14 g (0,33 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se le añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada una disolución de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC (en 5 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se aisla (0,12 g, 33 % de rendimiento). Punto de fusión: 212 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,4; H 2,4; N 3,5 y S 2,4.- teóricos (calculados para [$Pb_2Ph_4Cl_2$(BAPTSC)], $C_{39}H_{31}N_3O_2SCl_2Pb_2$): C 42,9; H 2,8; N 3,8 y S 2,9.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2BAPTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL y se añaden a una suspensión de 0,07 g (0,17 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol, con la ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma. Punto de fusión: 187 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 63,4; H 3,8; N 14,5 y S 11,3. Se aisla un producto que no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2Cl_2$ + H_2BAPTSC (1:1); Reflujo

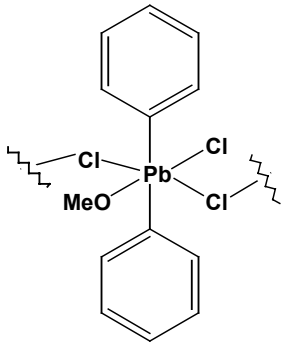
Sobre una suspensión de 0,14 g (0,33 mmol) de $PbPh_2Cl_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente, con la ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución metanólica (5 mL) de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo, se filtra a vacío y se seca el sólido blanco que se forma (0,13 g, 35 % de rendimiento). Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,8; H 2,9; N 3,7 y S 2,6.- teóricos (calculados para [$Pb_2Ph_4Cl_2$(BAPTSC)], $C_{39}H_{31}N_3O_2SCl_2Pb_2$): C 42,9; H 2,8; N 3,8 y S 2,9.

V.A.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.A.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructuras cristalinas de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$, $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$, $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$ y $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$.

$[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$

Fórmula Empírica	$C_{13}H_{13}Cl_2OPb$	**D(cal) Mg/m^3**	2,212
Masa Molecular	463,32	**μ (mm^{-1})**	12,491
T(K)	120(2)	**F(000)**	860
λ (Å)	0,71073	**Dimensiones (mm)**	0,10 x 0,05 x 0,02
Sistema Cristalino	Orthorhombic	**Intervalo de θ (º)**	3,02 -25,00
Grupo Espacial	*Pbnm*	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -11, 11; -17, 18
a (Å)	9,0943(2)	**No. Reflex. medidas**	2288
b (Å)	10,0478(3)	**No. Reflex. únicas**	1267
c (Å)	15,2259(4)	**$R_{(int)}$**	0,0317
$\alpha=\beta=\gamma$(º)	90	**R**	0,0369
V (Å^3)	1391,31(6)	**R_w**	0,0886
Z	4	**GOF**	1,356
Coeficiente de escisión	0,0032(3)		

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(11)	2,187(9)	C(51)-C(32)	1,40(3)
Pb-C(11)^{i}	2,187(9)	C(51)-C(61)	1,41(3)
Pb-O	2,547(10)	C(51)-C(52)	1,47(3)
Pb-Cl(2)	2,605(3)	C(51)-C(22)	2,01(3)
Pb-Cl(1)^{ii}	2,687(3)	C(61)-C(11)	1,27(2)
Pb-Cl(1)	2,843(3)	C(61)-C(62)	1,51(3)
Cl(1)-Pb^{iii}	2,687(3)	C(61)-C(22)	1,52(3)
O-C(1)	1,372(19)	C(61)-C(32)	2,04(3)
C(21)-C(31)	1,39(3)	C(11)-C(62)	1,39(2)

C(21)-C(11)	1,46(2)	C(11)-C(22)	1,40(2)
C(21)-C(22)	1,91(3)	C(41)-C(32)	1,32(2)
C(21)-C(62)	1,97(3)	C(41)-C(52)	1,39(2)
C(31)-C(41)	1,62(3)	C(62)-C(52)	1,43(3)
C(31)-C(32)	1,91(3)	C(22)-C(32)	1,40(3)
C(51)-C(41)	1,18(3)		

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(11)-Pb-C(11)^{i}	169,3(5)	C(61)-C(11)-C(62)	69,0(12)
C(11)-Pb-O	85,0(3)	C(61)-C(11)-C(22)	69,2(12)
C(11)^{i}-Pb-O	85,0(3)	C(62)-C(11)-C(22)	119,9(13)
C(11)-Pb-Cl(2)	95,1(3)	C(61)-C(11)-C(21)	125,4(14)
C(11)^{i}-Pb-Cl(2)	95,1(3)	C(62)-C(11)-C(21)	87,2(12)
O-Pb-Cl(2)	178,7(3)	C(22)-C(11)-C(21)	83,6(12)
C(11)-Pb-Cl(1)^{ii}	91,5(3)	C(61)-C(11)-Pb	122,1(11)
C(11)^{i}-Pb-Cl(1)^{ii}	91,5(3)	C(62)-C(11)-Pb	119,0(9)
O-Pb-Cl(1)^{ii}	87,8(3)	C(22)-C(11)-Pb	119,3(11)
Cl(2)-Pb-Cl(1)^{ii}	90,88(10)	C(21)-C(11)-Pb	112,5(9)
C(11)-Pb-Cl(1)	87,9(3)	C(51)-C(41)-C(32)	67,8(16)
C(11)^{i}-Pb-Cl(1)	87,9(3)	C(51)-C(41)-C(52)	69,1(15)
O-Pb-Cl(1)	86,2(3)	C(32)-C(41)-C(52)	121,4(15)
Cl(2)-Pb-Cl(1)	95,10(10)	C(51)-C(41)-C(31)	116,8(18)
Cl(1)^{ii}-Pb-Cl(1)	174,01(6)	C(32)-C(41)-C(31)	80,5(13)
Pb^{iii}-Cl(1)-Pb	131,10(12)	C(52)-C(41)-C(31)	85,4(13)
C(1)-O-Pb	126,8(10)	C(11)-C(62)-C(52)	118,5(17)
C(31)-C(21)-C(11)	114(2)	C(11)-C(62)-C(61)	51,5(10)
C(31)-C(21)-C(22)	86,2(17)	C(52)-C(62)-C(61)	89,0(16)
C(11)-C(21)-C(22)	46,8(9)	C(11)-C(62)-C(21)	47,7(9)
C(31)-C(21)-C(62)	89,1(17)	C(52)-C(62)-C(21)	93,8(15)
C(11)-C(21)-C(62)	45,0(9)	C(61)-C(62)-C(21)	87,3(13)
C(22)-C(21)-C(62)	77,2(11)	C(11)-C(22)-C(32)	118,0(18)
C(21)-C(31)-C(41)	118(2)	C(11)-C(22)-C(61)	51,3(11)
C(21)-C(31)-C(32)	93,9(18)	C(32)-C(22)-C(61)	88,5(16)
C(41)-C(31)-C(32)	43,1(9)	C(11)-C(22)-C(21)	49,6(10)
C(41)-C(51)-C(32)	60,9(17)	C(32)-C(22)-C(21)	93,9(15)
C(41)-C(51)-C(61)	127(3)	C(61)-C(22)-C(21)	89,4(14)
C(32)-C(51)-C(61)	92,9(19)	C(11)-C(22)-C(51)	83,1(12)
C(41)-C(51)-C(52)	62,1(16)	C(32)-C(22)-C(51)	44,2(12)
C(32)-C(51)-C(52)	111(2)	C(61)-C(22)-C(51)	44,4(11)
C(61)-C(51)-C(52)	91,8(18)	C(21)-C(22)-C(51)	91,2(13)
C(41)-C(51)-C(22)	92,1(18)	C(41)-C(52)-C(62)	117,5(17)
C(32)-C(51)-C(22)	44,1(12)	C(41)-C(52)-C(51)	48,9(13)
C(61)-C(51)-C(22)	48,8(12)	C(62)-C(52)-C(51)	89,9(17)
C(52)-C(51)-C(22)	105,7(17)	C(41)-C(32)-C(22)	120,9(17)
C(11)-C(61)-C(51)	119(2)	C(41)-C(32)-C(51)	51,3(13)
C(11)-C(61)-C(62)	59,5(12)	C(22)-C(32)-C(51)	91,7(17)

C(51)-C(61)-C(62)	89,1(17)	C(41)-C(32)-C(31)	56,4(11)
C(11)-C(61)-C(22)	59,5(12)	C(22)-C(32)-C(31)	85,7(15)
C(51)-C(61)-C(22)	86,8(18)	C(51)-C(32)-C(31)	91,1(17)
C(62)-C(61)-C(22)	105,9(17)	C(41)-C(32)-C(61)	84,4(11)
C(11)-C(61)-C(32)	90,0(13)	C(22)-C(32)-C(61)	48,1(11)
C(51)-C(61)-C(32)	43,4(14)	C(51)-C(32)-C(61)	43,7(12)
C(62)-C(61)-C(32)	101,4(14)	C(31)-C(32)-C(61)	89,1(12)
C(22)-C(61)-C(32)	43,4(11)		

[i]x,y,-z+3/2; [ii]-x+3/2,y+1/2,z; [iii]-x+3/2,y-1/2,z

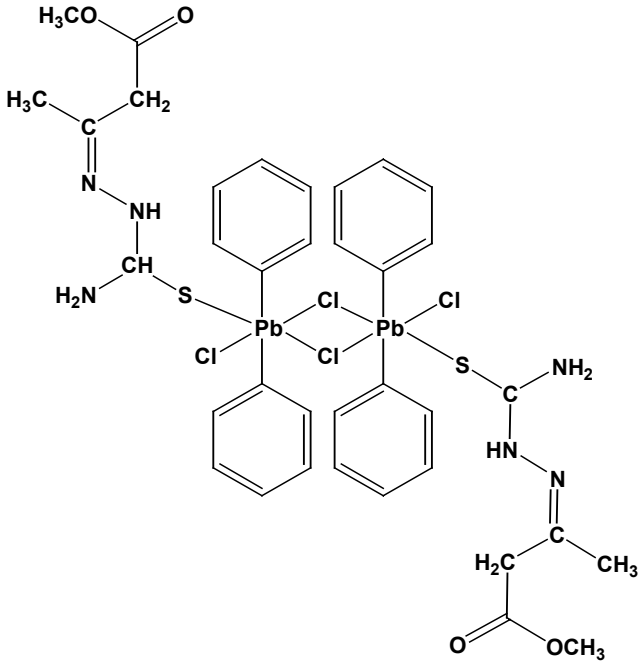
Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$

	x	y	z	U(eq)
Pb	7320(1)	6256(1)	7500	13(1)
Cl(1)	8761(4)	3745(3)	7500	24(1)
Cl(2)	4671(3)	5271(3)	7500	16(1)
O	9885(11)	7272(12)	7500	49(4)
C(1)	11197(16)	6598(18)	7500	35(4)
C(21)	8350(20)	7430(20)	5753(12)	19(4)
C(31)	8560(30)	7450(30)	4846(14)	37(2)
C(51)	7250(30)	5400(30)	4678(15)	37(2)
C(61)	7040(20)	5340(20)	5594(12)	18(2)
C(11)	7542(10)	6273(11)	6070(6)	18(2)
C(41)	7841(13)	6259(13)	4280(8)	37(2)
C(62)	6360(20)	6710(20)	5561(12)	18(2)
C(22)	8690(20)	5560(20)	5678(15)	23(5)
C(52)	6510(20)	6690(20)	4623(13)	22(4)
C(32)	8780(20)	5560(20)	4759(13)	19(4)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2Cl_2(MeOH)]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	15(1)	12(1)	11(1)	0	0	-1(1)
Cl(1)	20(2)	12(2)	40(2)	0	0	0(1)
Cl(2)	16(1)	17(2)	15(2)	0	0	-1(1)
O	14(5)	21(6)	111(12)	0	0	-3(4)
C(1)	15(7)	40(10)	51(11)	0	0	-3(7)
C(21)	25(10)	21(11)	10(9)	-2(8)	-1(8)	6(8)
C(31)	52(6)	41(6)	18(5)	-8(4)	2(4)	25(5)
C(51)	52(6)	41(6)	18(5)	-8(4)	2(4)	25(5)
C(61)	23(4)	25(4)	7(4)	0(3)	0(3)	6(3)
C(11)	23(4)	25(4)	7(4)	0(3)	0(3)	6(3)
C(41)	52(6)	41(6)	18(5)	-8(4)	2(4)	25(5)
C(62)	23(4)	25(4)	7(4)	0(3)	0(3)	6(3)
C(22)	18(9)	21(12)	31(12)	-2(9)	-1(9)	-5(8)
C(52)	26(10)	27(11)	14(10)	4(9)	-5(9)	-3(8)
C(32)	17(9)	23(11)	18(11)	-13(9)	4(8)	8(8)

$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

Fórmula Empírica	$C_{36}H_{42}Cl_4N_6O_4Pb_2S_2$	**Z**	1
Masa Molecular	1243,06	**D(cal) Mg/m^3**	1,960
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	8,383
λ (Å)	0,71070	**F(000)**	596
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,25 x 0,17 x 0,10
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	1,68 - 30,09
a (Å)	9,34400(10)	**Intervalo h, k, l**	-13, 13; -14, 14; -18, 18
b (Å)	10,01500(10)	**No. Reflex. medidas**	21472
c (Å)	13,0640(2)	**No. Reflex. únicas**	6149
α (º)	91,1680(10)	**$R_{(int)}$**	0,0844
β (º)	109,5300(10)	**R**	0,0354
γ (º)	112,0470(10)	**R_w**	0,0932
V (Å^3)	1052,95(2)	**GOF**	1,117

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(13)	2,162(4)	C(2)-C(3)	1,494(7)
Pb-C(7)	2,163(5)	C(2)-C(4)	1,505(6)
Pb-Cl(1)	2,6193(13)	C(4)-C(5)	1,519(7)
Pb-Cl(2)	2,8131(11)	C(7)-C(8)	1,373(9)
Pb-S(1)	2,8301(11)	C(7)-C(12)	1,385(9)

Pb-Cl(2)^{i}	2,8860(12)	C(8)-C(9)	1,401(9)
Cl(2)-Pb^{i}	2,8860(12)	C(9)-C(10)	1,359(13)
S(1)-C(1)	1,715(4)	C(10)-C(11)	1,398(13)
N(1)-C(1)	1,322(6)	C(11)-C(12)	1,397(9)
N(2)-C(1)	1,347(6)	C(13)-C(14)	1,382(7)
N(2)-N(3)	1,392(5)	C(13)-C(18)	1,399(7)
N(3)-C(2)	1,293(6)	C(14)-C(15)	1,396(7)
O(1)-C(5)	1,208(5)	C(15)-C(16)	1,387(9)
O(2)-C(5)	1,324(6)	C(16)-C(17)	1,384(9)
O(2)-C(6)	1,447(6)	C(17)-C(18)	1,397(7)

^{i}-x,-y,-z

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

	Ángulo		**Ángulo**
C(13)-Pb-C(7)	176,25(16)	N(3)-C(2)-C(3)	126,8(4)
C(13)-Pb-Cl(1)	93,98(13)	N(3)-C(2)-C(4)	114,5(4)
C(7)-Pb-Cl(1)	89,65(15)	C(3)-C(2)-C(4)	118,7(4)
C(13)-Pb-Cl(2)	86,88(12)	C(2)-C(4)-C(5)	115,0(4)
C(7)-Pb-Cl(2)	91,95(13)	O(1)-C(5)-O(2)	124,1(5)
Cl(1)-Pb-Cl(2)	93,43(4)	O(1)-C(5)-C(4)	123,4(4)
C(13)-Pb-S(1)	84,33(12)	O(2)-C(5)-C(4)	112,5(4)
C(7)-Pb-S(1)	96,62(13)	C(8)-C(7)-C(12)	120,5(5)
Cl(1)-Pb-S(1)	90,35(4)	C(8)-C(7)-Pb	121,1(4)
Cl(2)-Pb-S(1)	170,65(3)	C(12)-C(7)-Pb	118,2(4)
C(13)-Pb-Cl(2)^{i}	88,74(13)	C(7)-C(8)-C(9)	119,4(7)
C(7)-Pb-Cl(2)^{i}	87,64(15)	C(10)-C(9)-C(8)	120,8(8)
Cl(1)-Pb-Cl(2)^{i}	177,26(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120,1(6)
Cl(2)-Pb-Cl(2)^{i}	87,05(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119,3(7)
S(1)-Pb-Cl(2)^{i}	89,58(3)	C(7)-C(12)-C(11)	119,8(7)
Pb-Cl(2)-Pb^{i}	92,95(3)	C(14)-C(13)-C(18)	121,3(4)
C(1)-S(1)-Pb	111,52(15)	C(14)-C(13)-Pb	120,7(4)
C(1)-N(2)-N(3)	116,5(4)	C(18)-C(13)-Pb	117,9(3)
C(2)-N(3)-N(2)	116,2(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119,5(5)
C(5)-O(2)-C(6)	116,0(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119,9(5)
N(1)-C(1)-N(2)	118,7(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120,3(5)
N(1)-C(1)-S(1)	119,9(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120,6(5)
N(2)-C(1)-S(1)	121,4(3)	C(17)-C(18)-C(13)	118,4(5)

^{i}-x,-y,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	-1470(1)	-121(1)	-1613(1)	23(1)
Cl(1)	-4539(2)	-1643(1)	-2950(1)	32(1)
Cl(2)	1865(2)	1666(1)	-118(1)	25(1)
S(1)	-710(2)	1225(1)	-3358(1)	28(1)

N(1)	-1624(5)	3020(4)	-4602(3)	27(1)
N(2)	-3513(5)	1648(4)	-3873(3)	26(1)
N(3)	-4411(6)	2473(5)	-4317(3)	27(1)
O(1)	-8050(4)	4446(4)	-4227(3)	31(1)
O(2)	-6115(5)	3992(5)	-2909(3)	40(1)
C(1)	-2032(6)	2030(5)	-3979(4)	23(1)
C(2)	-5844(6)	2085(5)	-4230(4)	26(1)
C(3)	-6624(7)	855(6)	-3698(4)	32(1)
C(4)	-6793(7)	2979(6)	-4747(4)	33(1)
C(5)	-7073(6)	3881(5)	-3945(4)	28(1)
C(6)	-6337(9)	4802(8)	-2087(5)	49(2)
C(7)	-2236(7)	1464(6)	-1070(4)	29(1)
C(8)	-1404(11)	2931(7)	-1042(6)	47(2)
C(9)	-1979(13)	3917(9)	-727(6)	61(2)
C(10)	-3330(11)	3440(9)	-434(5)	57(2)
C(11)	-4217(11)	1944(11)	-499(6)	60(2)
C(12)	-3662(9)	954(8)	-826(6)	47(2)
C(13)	-554(6)	-1642(5)	-2062(4)	23(1)
C(14)	1009(7)	-1149(6)	-2116(4)	31(1)
C(15)	1517(8)	-2142(7)	-2495(5)	38(1)
C(16)	450(8)	-3609(7)	-2817(5)	35(1)
C(17)	-1107(8)	-4097(6)	-2750(5)	36(1)
C(18)	-1630(7)	-3122(6)	-2364(4)	30(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	23(1)	25(1)	28(1)	8(1)	12(1)	16(1)
Cl(1)	24(1)	36(1)	39(1)	5(1)	10(1)	16(1)
Cl(2)	25(1)	26(1)	31(1)	10(1)	16(1)	13(1)
S(1)	29(1)	36(1)	36(1)	19(1)	19(1)	23(1)
N(1)	30(2)	32(2)	34(2)	16(2)	16(2)	23(2)
N(2)	24(2)	30(2)	33(2)	12(1)	13(2)	19(2)
N(3)	30(2)	33(2)	30(2)	10(2)	13(2)	23(2)
O(1)	31(2)	35(2)	43(2)	16(1)	18(2)	24(2)
O(2)	45(2)	54(2)	35(2)	7(2)	12(2)	38(2)
C(1)	25(2)	26(2)	27(2)	6(2)	11(2)	17(2)
C(2)	23(2)	34(2)	27(2)	8(2)	10(2)	19(2)
C(3)	27(2)	34(2)	43(3)	11(2)	16(2)	19(2)
C(4)	34(3)	48(3)	34(2)	17(2)	17(2)	30(2)
C(5)	25(2)	31(2)	36(2)	15(2)	16(2)	16(2)
C(6)	65(4)	63(4)	39(3)	5(3)	15(3)	50(4)
C(7)	34(3)	31(2)	31(2)	11(2)	14(2)	23(2)
C(8)	71(5)	35(3)	56(4)	13(3)	38(3)	31(3)
C(9)	102(6)	52(4)	58(4)	12(3)	36(4)	54(4)
C(10)	92(6)	82(5)	40(3)	15(3)	26(3)	77(5)
C(11)	63(5)	95(6)	56(4)	13(4)	30(4)	60(5)
C(12)	43(4)	54(4)	56(4)	6(3)	25(3)	27(3)

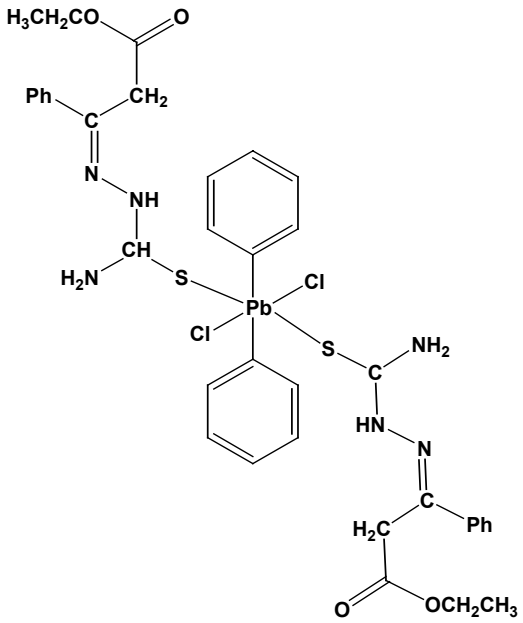
C(13)	26(2)	24(2)	28(2)	9(2)	14(2)	17(2)
C(14)	30(3)	29(2)	42(3)	9(2)	18(2)	16(2)
C(15)	33(3)	44(3)	52(3)	7(2)	23(2)	25(2)
C(16)	39(3)	38(3)	41(3)	7(2)	17(2)	29(2)
C(17)	42(3)	28(2)	44(3)	6(2)	19(2)	19(2)
C(18)	27(2)	30(2)	39(2)	9(2)	16(2)	15(2)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]_2$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···N(3)	0,86	2,26	2,608(6)	104,2
N(1)-H(1A)···O(1)^{ii}	0,86	2,40	3,049(5)	132,8
N(1)-H(1B)···O(1)^{iii}	0,86	2,15	2,955(5)	156,2
N(2)-H(2A)···Cl(1)	0,86	2,62	3,434(4)	159,2

^{ii}-x-1,-y+1,-z-1; ^{iii}x+1,y,z

$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$

Fórmula Empírica	$C_{36}H_{39}Cl_2N_6O_4PbS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	961,94	**D(cal) Mg/m^3**	1,633
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	4,602
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1908
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,26 x 0,14 x 0,10
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	2,28 – 25,05
a (Å)	24,4159(4)	**Intervalo h, k, l**	29, 28; -11, 11; -21, 21
b (Å)	9,50160(10)	**No. Reflex. medidas**	22822
c (Å)	17,9110(2)	**No. Reflex. únicas**	6881
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0607
β (º)	109,6992(5)	**R**	0,0547

γ(º)	90	**R_w**	0,1200
V (Å^3)	3911,99(9)	**GOF**	1,074

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb(1)-C(121)^{i}	2,186(10)	Pb(2)-C(221)^{ii}	2,204(8)
Pb(1)-C(121)	2,186(10)	Pb(2)-C(221)	2,204(8)
Pb(1)-Cl(1)^{i}	2,695(3)	Pb(2)-Cl(2)	2,710(2)
Pb(1)-Cl(1)	2,696(3)	Pb(2)-Cl(2)^{ii}	2,710(2)
Pb(1)-S(1)^{i}	2,878(2)	Pb(2)-S(2)	2,854(2)
Pb(1)-S(1)	2,878(2)	Pb(2)-S(2)^{ii}	2,854(2)
S(1)-C(11)	1,713(10)	S(2)-C(21)	1,711(8)
O(11)-C(14)	1,326(10)	O(21)-C(24)	1,325(10)
O(11)-C(111)	1,469(11)	O(21)-C(211)	1,475(10)
O(12)-C(14)	1,200(11)	O(22)-C(24)	1,212(10)
N(11)-C(11)	1,324(12)	N(21)-C(21)	1,326(10)
N(12)-C(11)	1,343(12)	N(22)-C(21)	1,344(10)
N(12)-N(13)	1,374(10)	N(22)-N(23)	1,391(9)
N(13)-C(12)	1,294(11)	N(23)-C(22)	1,292(10)
C(12)-C(13)	1,491(12)	C(22)-C(23)	1,501(11)
C(12)-C(15)	1,494(11)	C(22)-C(25)	1,517(11)
C(13)-C(14)	1,521(13)	C(23)-C(24)	1,507(12)
C(15)-C(110)	1,389(12)	C(25)-C(26)	1,380(12)
C(15)-C(16)	1,391(12)	C(25)-C(210)	1,386(12)
C(16)-C(17)	1,381(13)	C(26)-C(27)	1,381(12)
C(17)-C(18)	1,374(13)	C(27)-C(28)	1,385(13)
C(18)-C(19)	1,382(13)	C(28)-C(29)	1,391(13)
C(19)-C(110)	1,387(12)	C(29)-C(210)	1,393(12)
C(111)-C(112)	1,520(14)	C(211)-C(212)	1,515(13)
C(121)-C(122)	1,366(15)	C(221)-C(226)	1,389(12)
C(121)-C(126)	1,395(15)	C(221)-C(222)	1,394(12)
C(122)-C(123)	1,409(15)	C(222)-C(223)	1,388(13)
C(123)-C(124)	1,330(18)	C(223)-C(224)	1,407(13)
C(124)-C(125)	1,409(19)	C(224)-C(225)	1,405(13)
C(125)-C(126)	1,376(16)	C(225)-C(226)	1,405(13)

^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}-x+1,-y,-z

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$

	Ángulo		Ángulo
C(121)^{i}-Pb(1)-C(121)	179,999(2)	C(221)^{ii}-Pb(2)-C(221)	180,0
C(121)^{i}-Pb(1)-Cl(1)^{i}	90,0(3)	C(221)^{ii}-Pb(2)-Cl(2)	90,3(2)
C(121)-Pb(1)-Cl(1)^{i}	90,0(3)	C(221)-Pb(2)-Cl(2)	89,7(2)
C(121)^{i}-Pb(1)-Cl(1)	90,0(3)	C(221)^{ii}-Pb(2)-Cl(2)^{ii}	89,7(2)
C(121)-Pb(1)-Cl(1)	90,0(3)	C(221)-Pb(2)-Cl(2)^{ii}	90,3(2)
Cl(1)^{i}-Pb(1)-Cl(1)	180,0	Cl(2)-Pb(2)-Cl(2)^{ii}	180,000(1)
C(121)^{i}-Pb(1)-S(1)^{i}	90,2(3)	C(221)^{ii}-Pb(2)-S(2)	92,8(2)

C(121)-Pb(1)-S(1)^{i}	89,8(3)	C(221)-Pb(2)-S(2)	87,2(2)
Cl(1)^{i}-Pb(1)-S(1)^{i}	91,18(8)	Cl(2)-Pb(2)-S(2)	90,91(6)
Cl(1)-Pb(1)-S(1)^{i}	88,82(8)	Cl(2)^{ii}-Pb(2)-S(2)	89,09(6)
C(121)^{i}-Pb(1)-S(1)	89,8(3)	C(221)^{ii}-Pb(2)-S(2)^{ii}	87,2(2)
C(121)-Pb(1)-S(1)	90,2(3)	C(221)-Pb(2)-S(2)^{ii}	92,8(2)
Cl(1)^{i}-Pb(1)-S(1)	88,82(8)	Cl(2)-Pb(2)-S(2)^{ii}	89,09(6)
Cl(1)-Pb(1)-S(1)	91,18(8)	Cl(2)^{ii}-Pb(2)-S(2)^{ii}	90,91(6)
S(1)^{i}-Pb(1)-S(1)	180,0	S(2)-Pb(2)-S(2)^{ii}	180,0
C(11)-S(1)-Pb(1)	108,4(3)	C(21)-S(2)-Pb(2)	111,9(3)
C(14)-O(11)-C(111)	114,5(7)	C(24)-O(21)-C(211)	116,8(7)
C(11)-N(12)-N(13)	119,4(8)	C(21)-N(22)-N(23)	118,0(7)
C(12)-N(13)-N(12)	117,5(7)	C(22)-N(23)-N(22)	118,9(7)
N(11)-C(11)-N(12)	118,2(9)	N(21)-C(21)-N(22)	118,5(7)
N(11)-C(11)-S(1)	122,3(8)	N(21)-C(21)-S(2)	121,0(6)
N(12)-C(11)-S(1)	119,5(7)	N(22)-C(21)-S(2)	120,5(6)
N(13)-C(12)-C(13)	124,8(8)	N(23)-C(22)-C(23)	125,1(7)
N(13)-C(12)-C(15)	115,7(7)	N(23)-C(22)-C(25)	115,4(7)
C(13)-C(12)-C(15)	119,5(7)	C(23)-C(22)-C(25)	119,5(7)
C(12)-C(13)-C(14)	112,7(7)	C(22)-C(23)-C(24)	113,7(6)
O(12)-C(14)-O(11)	124,9(9)	O(22)-C(24)-O(21)	124,2(8)
O(12)-C(14)-C(13)	123,8(8)	O(22)-C(24)-C(23)	124,1(7)
O(11)-C(14)-C(13)	111,3(7)	O(21)-C(24)-C(23)	111,7(7)
C(110)-C(15)-C(16)	118,2(8)	C(26)-C(25)-C(210)	120,3(8)
C(110)-C(15)-C(12)	121,4(8)	C(26)-C(25)-C(22)	119,1(7)
C(16)-C(15)-C(12)	120,4(8)	C(210)-C(25)-C(22)	120,6(7)
C(17)-C(16)-C(15)	121,1(9)	C(25)-C(26)-C(27)	120,3(8)
C(18)-C(17)-C(16)	120,9(9)	C(26)-C(27)-C(28)	120,1(9)
C(17)-C(18)-C(19)	118,3(9)	C(27)-C(28)-C(29)	119,6(8)
C(18)-C(19)-C(110)	121,6(8)	C(28)-C(29)-C(210)	120,2(8)
C(15)-C(110)-C(19)	119,9(8)	C(25)-C(210)-C(29)	119,4(8)
O(11)-C(111)-C(112)	104,8(8)	O(21)-C(211)-C(212)	110,2(7)
C(122)-C(121)-C(126)	122,0(10)	C(226)-C(221)-C(222)	122,5(8)
C(122)-C(121)-Pb(1)	119,5(8)	C(226)-C(221)-Pb(2)	120,9(6)
C(126)-C(121)-Pb(1)	118,3(8)	C(222)-C(221)-Pb(2)	116,6(6)
C(121)-C(122)-C(123)	117,4(11)	C(223)-C(222)-C(221)	118,7(8)
C(124)-C(123)-C(122)	122,1(13)	C(222)-C(223)-C(224)	120,8(9)
C(123)-C(124)-C(125)	120,1(12)	C(225)-C(224)-C(223)	119,1(8)
C(126)-C(125)-C(124)	119,5(12)	C(224)-C(225)-C(226)	120,7(9)
C(125)-C(126)-C(121)	119,0(12)	C(221)-C(226)-C(225)	118,1(8)

^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}-x+1,-y,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	0	0	5000	25(1)
Cl(1)	-879(1)	-1517(3)	4010(2)	40(1)
S(1)	460(1)	568(3)	3747(2)	32(1)
O(11)	-2085(3)	-1731(6)	2292(4)	29(2)
O(12)	-1294(3)	-1150(6)	1993(4)	26(1)
N(11)	117(4)	2636(9)	2685(5)	39(2)
N(12)	-607(3)	1260(8)	2838(4)	26(2)
N(13)	-1004(3)	2040(8)	2259(4)	23(2)
C(11)	-38(4)	1560(10)	3039(6)	30(2)
C(12)	-1549(4)	1750(9)	2101(5)	18(2)
C(13)	-1778(4)	627(9)	2498(5)	21(2)
C(14)	-1684(4)	-844(9)	2229(5)	23(2)
C(15)	-1964(4)	2582(9)	1443(5)	18(2)
C(16)	-1767(4)	3715(10)	1112(5)	29(2)
C(17)	-2145(4)	4503(11)	510(6)	33(2)
C(18)	-2728(4)	4186(10)	217(5)	25(2)
C(19)	-2928(4)	3077(10)	553(5)	27(2)
C(110)	-2556(4)	2289(10)	1168(5)	24(2)
C(111)	-2002(5)	-3197(10)	2092(6)	38(3)
C(112)	-2536(6)	-3971(13)	2131(8)	56(3)
C(121)	-534(5)	1900(11)	4691(6)	34(2)
C(122)	-301(5)	3108(11)	4512(6)	42(3)
C(123)	-678(6)	4262(12)	4239(7)	51(3)
C(124)	-1239(6)	4197(14)	4157(7)	59(4)
C(125)	-1471(6)	2961(14)	4367(7)	55(3)
C(126)	-1120(5)	1802(14)	4619(6)	46(3)
Pb(2)	5000	0	0	13(1)
Cl(2)	6072(1)	657(2)	1017(1)	21(1)
S(2)	4624(1)	-769(2)	1290(1)	18(1)
O(21)	7012(3)	2019(6)	3122(4)	25(1)
O(22)	6202(3)	1133(6)	3264(3)	23(1)
N(21)	4986(3)	-2916(7)	2279(4)	18(2)
N(22)	5693(3)	-1339(7)	2261(4)	19(2)
N(23)	6078(3)	-2101(7)	2881(4)	15(2)
C(21)	5135(3)	-1756(8)	1983(4)	15(2)
C(22)	6607(3)	-1661(8)	3192(4)	13(2)
C(23)	6859(4)	-407(9)	2914(5)	18(2)
C(24)	6649(3)	982(9)	3120(5)	16(2)
C(25)	6983(4)	-2490(9)	3904(5)	19(2)
C(26)	6718(4)	-3296(9)	4327(5)	22(2)
C(27)	7049(4)	-4123(10)	4950(5)	29(2)
C(28)	7649(4)	-4129(10)	5163(5)	27(2)
C(29)	7918(4)	-3283(10)	4755(5)	24(2)

C(210)	7583(4)	-2475(9)	4114(5)	19(2)
C(211)	6836(4)	3450(9)	3267(5)	28(2)
C(212)	6404(5)	4047(10)	2513(6)	36(2)
C(221)	4703(4)	2150(9)	123(5)	22(2)
C(222)	4981(4)	2832(9)	840(5)	23(2)
C(223)	4808(4)	4188(10)	945(6)	30(2)
C(224)	4358(4)	4860(9)	343(5)	27(2)
C(225)	4084(4)	4141(10)	-371(5)	29(2)
C(226)	4248(4)	2760(10)	-481(5)	24(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [[$PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2$]

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb(1)	16(1)	20(1)	35(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
Cl(1)	36(1)	38(2)	36(1)	4(1)	-2(1)	-7(1)
S(1)	19(1)	36(1)	39(1)	4(1)	9(1)	2(1)
O(11)	31(4)	23(4)	36(4)	-1(3)	17(3)	-9(3)
O(12)	22(3)	27(4)	30(4)	-4(3)	11(3)	2(3)
N(11)	22(5)	35(5)	54(6)	7(4)	5(4)	-5(4)
N(12)	24(4)	19(4)	32(4)	4(3)	5(4)	-3(3)
N(13)	15(4)	23(4)	27(4)	4(3)	2(3)	-1(3)
C(11)	30(6)	26(5)	36(6)	1(4)	14(5)	-5(4)
C(12)	21(5)	16(4)	17(4)	-3(3)	6(4)	4(4)
C(13)	21(5)	21(5)	25(5)	1(4)	13(4)	4(4)
C(14)	24(5)	24(5)	19(4)	7(4)	3(4)	-3(4)
C(15)	21(5)	14(4)	20(4)	0(4)	9(4)	0(4)
C(16)	19(5)	36(6)	30(5)	8(4)	6(4)	-4(4)
C(17)	33(6)	36(6)	31(5)	8(5)	11(5)	1(5)
C(18)	31(5)	23(5)	18(4)	3(4)	2(4)	6(4)
C(19)	16(5)	34(6)	26(5)	-3(4)	2(4)	-3(4)
C(110)	21(5)	27(5)	23(5)	2(4)	6(4)	-6(4)
C(111)	52(7)	25(6)	38(6)	-4(5)	19(5)	-12(5)
C(112)	72(9)	41(7)	70(9)	-20(6)	43(7)	-26(6)
C(121)	40(6)	32(6)	31(5)	3(4)	14(5)	12(5)
C(122)	55(7)	31(6)	38(6)	-3(5)	15(5)	5(5)
C(123)	74(9)	32(7)	38(6)	6(5)	7(6)	20(6)
C(124)	67(9)	56(9)	51(8)	1(7)	14(7)	37(8)
C(125)	48(8)	67(9)	46(7)	3(6)	10(6)	25(7)
C(126)	37(6)	70(8)	38(6)	1(6)	21(5)	25(6)
Pb(2)	15(1)	15(1)	10(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Cl(2)	17(1)	26(1)	17(1)	1(1)	4(1)	-2(1)
S(2)	17(1)	21(1)	16(1)	4(1)	5(1)	0(1)
O(21)	24(3)	21(3)	30(4)	2(3)	11(3)	-4(3)
O(22)	18(3)	22(3)	29(3)	-1(3)	9(3)	1(3)
N(21)	13(4)	20(4)	16(4)	6(3)	2(3)	-5(3)
N(22)	17(4)	21(4)	19(4)	3(3)	7(3)	-4(3)
N(23)	19(4)	12(4)	14(3)	1(3)	6(3)	2(3)
C(21)	19(4)	18(5)	8(4)	-5(3)	4(3)	1(4)

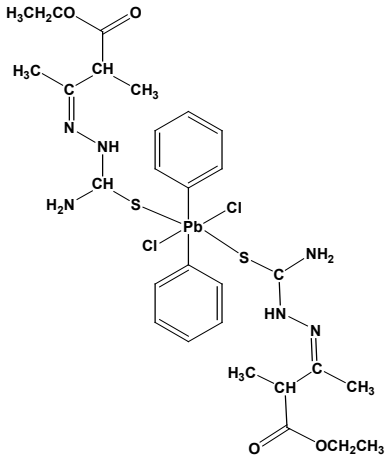
C(22)	11(4)	15(4)	12(4)	0(3)	5(3)	0(3)
C(23)	17(4)	24(5)	13(4)	3(3)	6(3)	3(4)
C(24)	14(4)	17(5)	12(4)	5(3)	-3(3)	-3(3)
C(25)	20(5)	17(4)	19(4)	-5(4)	7(4)	-2(4)
C(26)	19(5)	26(5)	22(5)	-1(4)	6(4)	-2(4)
C(27)	35(6)	29(5)	27(5)	7(4)	14(4)	0(4)
C(28)	25(5)	27(5)	24(5)	4(4)	0(4)	4(4)
C(29)	15(4)	31(5)	23(5)	-3(4)	1(4)	1(4)
C(210)	15(4)	20(5)	20(4)	-5(4)	4(4)	-3(4)
C(211)	38(6)	16(5)	30(5)	1(4)	13(5)	2(4)
C(212)	45(6)	23(5)	42(6)	2(5)	16(5)	4(5)
C(221)	30(5)	16(5)	20(5)	1(4)	8(4)	3(4)
C(222)	27(5)	23(5)	16(4)	-6(4)	6(4)	1(4)
C(223)	36(6)	25(5)	30(5)	-7(4)	12(4)	1(4)
C(224)	31(5)	24(5)	26(5)	-2(4)	11(4)	1(4)
C(225)	39(6)	29(6)	21(5)	-1(4)	11(4)	8(5)
C(226)	26(5)	26(5)	22(5)	3(4)	11(4)	8(4)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···N(13)	0,88	2,2919	2,6403	103,54
N(11)-H(11B)···O(11)[i]	0,88	2,1076	2,9705	166,56
N(12)-H(12)···Cl(1)	0,88	2,7022	3,5702	196,10
N(12)-H(12)···O(11)	0,88	2,5609	2,9405	106,95
N(21)-H(21A)···N(23)	0,88	2,2794	2,6321	103,81
N(21)-H(21B)···O(21)[ii]	0,88	1,9945	2,8743	178,65
N(22)-H(22)···Cl(2)	0,88	2,4725	3,2877	154,32

[i]-x, 0,5+y, 0,5-z; [ii]1-x, -0,5+y, 0,5-z

$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$

Fórmula Empírica	$C_{28}H_{38}Cl_2N_6O_4PbS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	864,86	**D(cal) Mg/m^3**	1,603
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	5,014
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1712
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,18 x 0,10 x 0,08
Grupo Espacial	*C*2/*c*	**Intervalo de θ (º)**	2,91 - 25,00
a (Å)	13,1465(3)	**Intervalo h, k, l**	15, 15; -15, 15; -24, 24
b (Å)	13,1768(3)	**No. Reflex. medidas**	6037
c (Å)	20,6959(4)	**No. Reflex. únicas**	3149
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0245
β (º)	92,018(2)	**R**	0,0254
γ (º)	90	**R_w**	0,0589
V (Å^3)	3582,90(13)	**GOF**	1,108

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(11)	2,175(4)	N(3)-C(2)	1,277(4)
Pb-C(11)^{i}	2,175(4)	C(2)-C(5)	1,497(5)
Pb-Cl^{i}	2,7144(9)	C(2)-C(3)	1,506(6)
Pb-Cl	2,7144(9)	C(3)-C(62)	1,316(14)
Pb-S	2,8484(9)	C(3)-C(61)	1,453(8)
Pb-S^{i}	2,8484(9)	C(3)-C(4)	1,505(5)
S-C(1)	1,707(4)	C(7)-C(8)	1,487(6)
O(1)-C(4)	1,213(5)	C(11)-C(16)	1,387(5)
O(2)-C(4)	1,338(5)	C(11)-C(12)	1,387(5)
O(2)-C(7)	1,460(4)	C(12)-C(13)	1,374(5)
N(1)-C(1)	1,323(4)	C(13)-C(14)	1,378(5)
N(2)-C(1)	1,347(4)	C(14)-C(15)	1,390(6)
N(2)-N(3)	1,391(4)	C(15)-C(16)	1,364(5)

^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}x-1/2,y-1/2,z

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$

	Ángulo		Ángulo
C(11)-Pb-C(11)^{i}	180,0	N(2)-N(3)-N(1)	61,19(17)
C(11)-Pb-Cl^{i}	89,45(9)	N(1)-C(1)-N(2)	117,7(3)
C(11)^{i}-Pb-Cl^{i}	90,55(9)	N(1)-C(1)-S	121,8(3)
C(11)-Pb-Cl	90,55(9)	N(2)-C(1)-S	120,5(3)
C(11)^{i}-Pb-Cl	89,45(9)	N(3)-C(2)-C(5)	125,5(4)
Cl^{i}-Pb-Cl	180,0	N(3)-C(2)-C(3)	114,2(4)
C(11)-Pb-S	92,54(8)	C(5)-C(2)-C(3)	120,3(4)
C(11)^{i}-Pb-S	87,46(8)	C(62)-C(3)-C(61)	58,9(8)
Cl^{i}-Pb-S	88,77(3)	C(62)-C(3)-C(4)	126,9(7)
Cl-Pb-S	91,23(3)	C(61)-C(3)-C(4)	110,8(4)
C(11)-Pb-S^{i}	87,46(8)	C(62)-C(3)-C(2)	115,9(7)
C(11)^{i}-Pb-S^{i}	92,54(8)	C(61)-C(3)-C(2)	118,0(5)
Cl^{i}-Pb-S^{i}	91,23(3)	C(4)-C(3)-C(2)	113,8(4)
Cl-Pb-S^{i}	88,77(3)	O(1)-C(4)-O(2)	124,2(4)
S-Pb-S^{i}	180,0	O(1)-C(4)-C(3)	123,3(4)
C(1)-S-Pb	101,25(12)	O(2)-C(4)-C(3)	112,5(4)
C(4)-O(2)-C(7)	115,5(3)	O(2)-C(7)-C(8)	107,2(3)
C(1)-N(1)-N(3)	63,6(2)	C(16)-C(11)-C(12)	120,6(4)
C(1)-N(1)-O(1)^{ii}	118,8(2)	C(16)-C(11)-Pb	119,3(3)
N(3)-N(1)-O(1)^{ii}	174,49(13)	C(12)-C(11)-Pb	120,1(3)
C(1)-N(2)-N(3)	117,2(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118,8(3)
C(1)-N(2)-Cl^{i}	111,9(2)	C(12)-C(13)-C(14)	121,1(3)
N(3)-N(2)-Cl^{i}	127,51(19)	C(13)-C(14)-C(15)	119,5(4)
C(2)-N(3)-N(2)	117,6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120,2(4)
C(2)-N(3)-N(1)	173,2(2)	C(15)-C(16)-C(11)	119,9(4)

^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}x-1/2,y-1/2,z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$

	x	y	z	U(eq)
Pb	0	0	5000	21(1)
Cl	-1956(1)	-340(1)	5318(1)	29(1)
S	-517(1)	-246(1)	3661(1)	25(1)
O(1)	2177(2)	5241(2)	2560(1)	39(1)
O(2)	2321(2)	3559(2)	2385(1)	36(1)
N(1)	-1097(2)	1418(2)	3026(1)	28(1)
N(2)	486(2)	1486(2)	3517(1)	24(1)
N(3)	506(2)	2499(2)	3331(1)	29(1)
C(1)	-378(3)	965(3)	3385(2)	24(1)
C(2)	1340(3)	2984(3)	3422(2)	33(1)
C(3)	1284(4)	4087(4)	3233(2)	59(1)
C(4)	1981(3)	4370(4)	2700(2)	36(1)
C(5)	2311(3)	2547(4)	3699(2)	58(1)
C(61)	1329(7)	4841(5)	3746(4)	57(2)

C(62)	463(11)	4576(11)	3403(8)	52(4)
C(7)	3042(3)	3773(4)	1882(2)	49(1)
C(8)	3426(3)	2779(4)	1650(2)	51(1)
C(11)	-281(3)	1626(3)	4964(1)	22(1)
C(12)	-1201(2)	1994(3)	4712(2)	24(1)
C(13)	-1361(3)	3024(3)	4704(2)	30(1)
C(14)	-630(3)	3686(3)	4945(2)	34(1)
C(15)	290(3)	3307(3)	5192(2)	35(1)
C(16)	467(3)	2287(3)	5196(2)	25(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$]

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	22(1)	16(1)	24(1)	1(1)	4(1)	1(1)
Cl	24(1)	25(1)	38(1)	3(1)	6(1)	0(1)
S	31(1)	18(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
O(1)	43(2)	29(2)	46(2)	8(1)	-4(1)	-12(1)
O(2)	40(2)	33(2)	36(1)	4(1)	12(1)	-10(1)
N(1)	27(2)	22(2)	34(2)	7(1)	-2(1)	-4(1)
N(2)	25(2)	20(2)	27(2)	3(1)	1(1)	-2(1)
N(3)	35(2)	21(2)	33(2)	0(1)	13(1)	-4(2)
C(1)	28(2)	19(2)	23(2)	-2(2)	6(2)	-2(2)
C(2)	41(2)	32(3)	27(2)	-5(2)	10(2)	-12(2)
C(3)	76(3)	25(3)	79(3)	-7(2)	49(3)	-14(2)
C(4)	31(2)	31(3)	46(2)	-2(2)	-3(2)	-9(2)
C(5)	47(3)	78(4)	47(2)	27(2)	-15(2)	-33(3)
C(61)	84(6)	47(5)	42(4)	-4(3)	17(4)	-26(4)
C(62)	55(9)	23(8)	78(10)	20(8)	10(8)	4(7)
C(7)	60(3)	48(3)	40(2)	-1(2)	18(2)	-23(2)
C(8)	57(3)	49(3)	49(2)	-5(2)	23(2)	-10(2)
C(11)	27(2)	18(2)	22(2)	4(1)	5(2)	4(2)
C(12)	26(2)	18(2)	29(2)	4(2)	6(2)	3(2)
C(13)	27(2)	27(3)	36(2)	6(2)	6(2)	6(2)
C(14)	40(2)	17(2)	45(2)	2(2)	8(2)	2(2)
C(15)	36(2)	27(3)	41(2)	-2(2)	1(2)	-5(2)
C(16)	27(2)	17(2)	31(2)	1(2)	-1(2)	0(2)

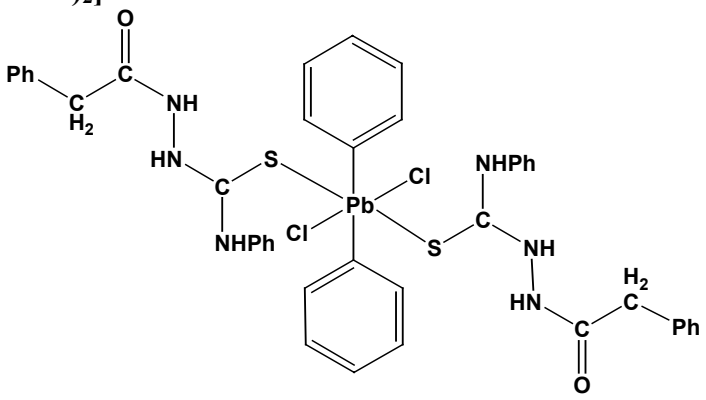
Enlaces de hidrógeno (Å, º)de [$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$]

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,24	2,603(4)	104,3
N(1)-H(1B)···O(1)^{ii}	0,88	2,02	2,885(4)	168,0
N(2)-H(2)···Cl^{i}	0,88	2,58	3,391(3)	153,9

^{i}-x,-y,-z+1; ^{ii}x-1/2,y-1/2,z

Estructura cristalina de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]\cdot 4MeOH$

$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

Fórmula Empírica	$C_{46}H_{56}Cl_2N_6O_6PbS_2$	**Z**	2
Masa Molecular	1131,18	**D(cal) Mg/m^3**	1,557
T(K)	100(2)	**μ (mm^{-1})**	3,745
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1140
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,18 x 0,12 x 0,02
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	2,25 - 27,52
a (Å)	8,11300(10)	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -12, 12; -40, 40
b (Å)	9,44600(10)	**No. Reflex. medidas**	15252
c (Å)	31,5070(4)	**No. Reflex. únicas**	5528
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0707
β (º)	91,6770(10)	**R**	0,0377
γ (º)	90	**R_w**	0,0816
V (Å^3)	2413,52(5)	**GOF**	1,079

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(31)	2,186(4)	C(4)-C(9)	1,397(6)
Pb-C(31)^i	2,186(4)	C(5)-C(6)	1,394(6)
Pb-Cl^i	2,7449(10)	C(6)-C(7)	1,379(7)
Pb-Cl	2,7449(10)	C(7)-C(8)	1,376(7)
Pb-S^i	2,8237(11)	C(8)-C(9)	1,378(7)
Pb-S	2,8237(11)	C(10)-C(15)	1,372(7)
S-C(1)	1,716(5)	C(10)-C(11)	1,373(7)
O(1)-C(2)	1,219(5)	C(11)-C(12)	1,409(9)
O(1S)-C(1S)	1,378(6)	C(12)-C(13)	1,389(12)
O(2S)-C(2S)	1,425(6)	C(13)-C(14)	1,324(13)
N(1)-C(1)	1,332(6)	C(14)-C(15)	1,365(10)
N(1)-C(4)	1,429(6)	C(31)-C(36)	1,376(6)
N(2)-C(1)	1,328(5)	C(31)-C(32)	1,396(5)

N(2)-N(3)	1,389(5)	C(32)-C(33)	1,400(6)
N(3)-C(2)	1,360(6)	C(33)-C(34)	1,379(7)
C(2)-C(3)	1,512(6)	C(34)-C(35)	1,387(6)
C(3)-C(10)	1,509(6)	C(35)-C(36)	1,397(6)
C(4)-C(5)	1,374(6)		

[i] -x,-y,-z

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(31)-Pb-C(31)[i]	180,0(2)	C(2)-C(3)-C(10)	111,8(4)
C(31)-Pb-Cl[i]	90,53(11)	C(5)-C(4)-C(9)	120,4(4)
C(31)[i]-Pb-Cl[i]	89,47(11)	C(5)-C(4)-N(1)	119,7(4)
C(31)-Pb-Cl	89,47(11)	C(9)-C(4)-N(1)	119,8(4)
C(31)[i]-Pb-Cl	90,53(11)	C(4)-C(5)-C(6)	119,4(4)
Cl[i]-Pb-Cl	180,00(5)	C(7)-C(6)-C(5)	120,0(4)
C(31)-Pb-S[i]	90,71(11)	C(8)-C(7)-C(6)	120,4(5)
C(31)[i]-Pb-S[i]	89,29(11)	C(7)-C(8)-C(9)	120,2(5)
Cl[i]-Pb-S[i]	95,13(3)	C(8)-C(9)-C(4)	119,5(4)
Cl-Pb-S[i]	84,87(3)	C(15)-C(10)-C(11)	119,7(5)
C(31)-Pb-S	89,29(11)	C(15)-C(10)-C(3)	119,1(5)
C(31)[i]-Pb-S	90,71(11)	C(11)-C(10)-C(3)	121,2(5)
Cl[i]-Pb-S	84,87(3)	C(10)-C(11)-C(12)	118,7(6)
Cl-Pb-S	95,13(3)	C(13)-C(12)-C(11)	119,3(7)
S[i]-Pb-S	180,00(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120,6(7)
C(1)-S-Pb	105,08(15)	C(13)-C(14)-C(15)	120,9(8)
C(1)-N(1)-C(4)	125,3(4)	C(14)-C(15)-C(10)	120,9(7)
C(1)-N(2)-N(3)	120,1(4)	C(36)-C(31)-C(32)	121,4(4)
C(2)-N(3)-N(2)	120,9(4)	C(36)-C(31)-Pb	119,7(3)
N(1)-C(1)-N(2)	117,5(4)	C(32)-C(31)-Pb	118,8(3)
N(1)-C(1)-S	121,0(3)	C(33)-C(32)-C(31)	118,5(4)
N(2)-C(1)-S	121,5(3)	C(34)-C(33)-C(32)	120,3(4)
O(1)-C(2)-N(3)	122,6(4)	C(33)-C(34)-C(35)	120,5(4)
O(1)-C(2)-C(3)	123,5(5)	C(34)-C(35)-C(36)	119,9(4)
N(3)-C(2)-C(3)	113,9(4)	C(31)-C(36)-C(35)	119,3(4)

[i] -x,-y,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

	x	y	z	U(eq)
Pb	0	0	0	17(1)
Cl	-2129(1)	-1631(1)	453(1)	22(1)
S	2142(1)	600(1)	699(1)	22(1)
O(1)	4473(4)	792(4)	1714(1)	29(1)
O(1S)	5177(4)	-3365(4)	1662(1)	35(1)
O(2S)	5015(5)	205(4)	2586(1)	37(1)
N(1)	1378(4)	-2014(4)	938(1)	21(1)

N(2)	3979(4)	-1297(4)	1122(1)	21(1)
N(3)	5248(4)	-312(4)	1114(1)	22(1)
C(1)	2530(5)	-1009(5)	935(1)	18(1)
C(2)	5401(5)	709(5)	1417(2)	25(1)
C(3)	6825(6)	1711(6)	1354(2)	36(1)
C(4)	1623(5)	-3427(5)	1089(1)	19(1)
C(5)	922(5)	-3845(5)	1461(2)	25(1)
C(6)	1118(6)	-5238(5)	1599(2)	31(1)
C(7)	2042(6)	-6174(5)	1368(2)	29(1)
C(8)	2749(6)	-5750(5)	998(2)	27(1)
C(9)	2548(5)	-4381(6)	855(1)	24(1)
C(10)	8106(5)	1599(6)	1709(2)	27(1)
C(11)	7966(7)	2363(6)	2077(2)	40(1)
C(12)	9197(11)	2216(8)	2399(2)	70(3)
C(13)	10518(9)	1313(11)	2334(3)	84(3)
C(14)	10615(8)	586(11)	1976(3)	83(3)
C(15)	9426(7)	710(7)	1663(2)	48(2)
C(31)	-1446(5)	1876(5)	153(1)	16(1)
C(32)	-3162(5)	1805(5)	113(1)	20(1)
C(33)	-4082(5)	3005(5)	215(1)	22(1)
C(34)	-3298(5)	4225(5)	353(1)	24(1)
C(35)	-1591(6)	4280(5)	388(2)	25(1)
C(36)	-656(5)	3094(5)	285(1)	21(1)
C(1S)	6621(8)	-3896(9)	1507(2)	67(2)
C(2S)	6136(7)	-928(6)	2518(2)	41(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	17(1)	14(1)	21(1)	0(1)	2(1)	1(1)
Cl	19(1)	19(1)	28(1)	3(1)	3(1)	0(1)
S	28(1)	13(1)	25(1)	0(1)	-5(1)	-1(1)
O(1)	29(2)	27(2)	32(2)	-3(2)	3(1)	-4(2)
O(1S)	35(2)	37(2)	32(2)	9(2)	2(2)	9(2)
O(2S)	47(2)	35(3)	28(2)	0(2)	5(2)	4(2)
N(1)	21(2)	18(2)	25(2)	4(2)	-5(2)	0(2)
N(2)	19(2)	16(2)	27(2)	3(2)	-2(1)	-1(2)
N(3)	21(2)	18(2)	26(2)	3(2)	1(2)	-4(2)
C(1)	22(2)	13(2)	17(2)	1(2)	0(2)	2(2)
C(2)	25(2)	24(3)	27(2)	5(2)	-8(2)	-5(2)
C(3)	43(3)	31(3)	32(3)	8(2)	-7(2)	-21(3)
C(4)	20(2)	13(2)	24(2)	2(2)	-4(2)	-2(2)
C(5)	24(2)	21(3)	29(3)	2(2)	8(2)	2(2)
C(6)	34(2)	26(3)	32(3)	10(2)	11(2)	-3(2)
C(7)	31(2)	18(3)	37(3)	6(2)	0(2)	-1(2)
C(8)	31(2)	20(3)	30(3)	-2(2)	-2(2)	5(2)
C(9)	24(2)	24(3)	25(2)	2(2)	4(2)	1(2)
C(10)	23(2)	32(3)	27(2)	3(2)	4(2)	-10(2)

C(11)	59(4)	29(3)	33(3)	2(2)	4(3)	-19(3)
C(12)	120(7)	58(5)	31(3)	9(3)	-15(4)	-57(5)
C(13)	47(4)	107(8)	97(7)	66(6)	-38(4)	-53(5)
C(14)	23(3)	110(8)	114(7)	67(6)	10(4)	1(4)
C(15)	38(3)	53(4)	54(4)	11(3)	22(3)	3(3)
C(31)	14(2)	14(2)	21(2)	2(2)	4(2)	2(2)
C(32)	18(2)	21(3)	22(2)	1(2)	3(2)	2(2)
C(33)	20(2)	22(3)	24(2)	4(2)	3(2)	8(2)
C(34)	26(2)	18(3)	29(2)	1(2)	3(2)	7(2)
C(35)	29(2)	16(3)	31(3)	-1(2)	1(2)	0(2)
C(36)	22(2)	13(2)	29(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
C(1S)	54(4)	84(6)	65(4)	33(4)	22(3)	28(4)
C(2S)	54(3)	29(3)	40(3)	-3(2)	0(3)	1(3)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1)···Cl	0,88	2,35	3,210(4)	166,0
N(2)-H(2)···O(1S)	0,88	1,93	2,749(5)	154,5
N(3)-H(3)···Cl^{ii}	0,88	2,46	3,268(4)	152,4
O(1S)-H(1S)···O(2S)^{iii}	0,84	1,93	2,736(5)	160,6
O(2S)-H(2S)···O(1)	0,84	2,04	2,825(5)	154,7

^{ii}-x+1,y-1/2,-z+1/2; ^{iii}x+1,y,z

V.A.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS ELECTROSPRAY (ESI)

Espectros de masas ESI de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ y los ligandos tiosemicarbazona.

COMPUESTO	ESPECIE	m/z	%
[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	100
	[$PbPh_2$(MATSC)]	550	90
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	68
	[$PbPh_2$(HMATSC)]	550	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	18
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	68
	[$PbPh_2$(MATSC)]	550	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	20
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2Cl$(HMATSC)]	586	57
	[$PbPh_2$(MATSC)]	550	100
	[$PbPh_2$(HA)]	518	27
	[$PbPh_2$(HA)]+H-C(S)NH_2	459	33
	[$PbPh_2Cl$]	397	97
	(H_2A= pirazolona)		
[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl$(H_2B)(HEBTSC-Me)]	866	45
	[Pb(HB)(H_2B)-2Ph-NH_2]	475	100
	(H_2B = pirazolona)		
	Fragmentador de 40 V		
	[Pb(HB)(H_2B)-2Ph-NH_2]	475	100
	(H_2B = pirazolona)		
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl$]	397	100
	Fragmentador de 100 V		
		285	100
[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	100
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	76
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	100
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	80

	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	100
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	87
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2Cl$(HEMTSC)]	614	95
	[$PbPh_2$(EMTSC)]	578	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	53
[$PbPh_2Cl_2$(HEETSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	73
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	80
	HEETSC+H	232	17
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	93
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HEETSC)-Cl]	628	100
	[$PbPh_2$(EETSC)]	592	95
	[$PbPh_2Cl$]	397	35
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	H_2A	157	100
	(H_2A= pirazolona)		
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2$(ISTSC)]	641	10
	[HISTSC + Na]	303	100
	[H_2A + H]	158	25
	(H_2A= pirazolona)		
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2$(ISTSC)]	641	8
	[HISTSC + Na]	303	100
	[H_2A + H]	158	14
	(H_2A= pirazolona)		
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2$(ISTSC)]	641	23
	[HISTSC + Na]	303	100
[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{2Cl+CONHPhOCH$_3$+CH$_3$+H}]	475	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{2Cl+CONHPhOCH$_3$+CH$_3$+H}]	475	100
	Fragmentador de 60 V	475	57
	[M-{2Cl+CONHPhOCH$_3$+CH$_3$+H}]	397	100
	[$PbPh_2Cl$]		

	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2Cl$]	397	56
	[PbPh]	285	100
[$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl(HPSTSC)$]	677	31
	[$PbPh_2(PSTSC)$]	641	100
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2Cl(HPSTSC)$]	677	23
	[$PbPh_2(PSTSC)$]	641	100
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl(HPSTSC)$]	677	20
	[$PbPh_2(PSTSC)$]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2(PSTSC)$]	641	100
	[$PbPh_2(HA)$]	518	15
	(H_2A = pirazolona)		
[$PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2Cl(HOAcTSC)$]	661	18
	[$PbPh_2(OAcTSC)$]	625	100
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2Cl(HOAcTSC)$]	661	30
	[$PbPh_2(OAcTSC)$]	625	100
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2Cl(HOAcTSC)$]	661	28
	[$PbPh_2(OAcTSC)$]	625	100
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2Cl(HOAcTSC)$]	661	9
	[$PbPh_2(OAcTSC)$]	625	100

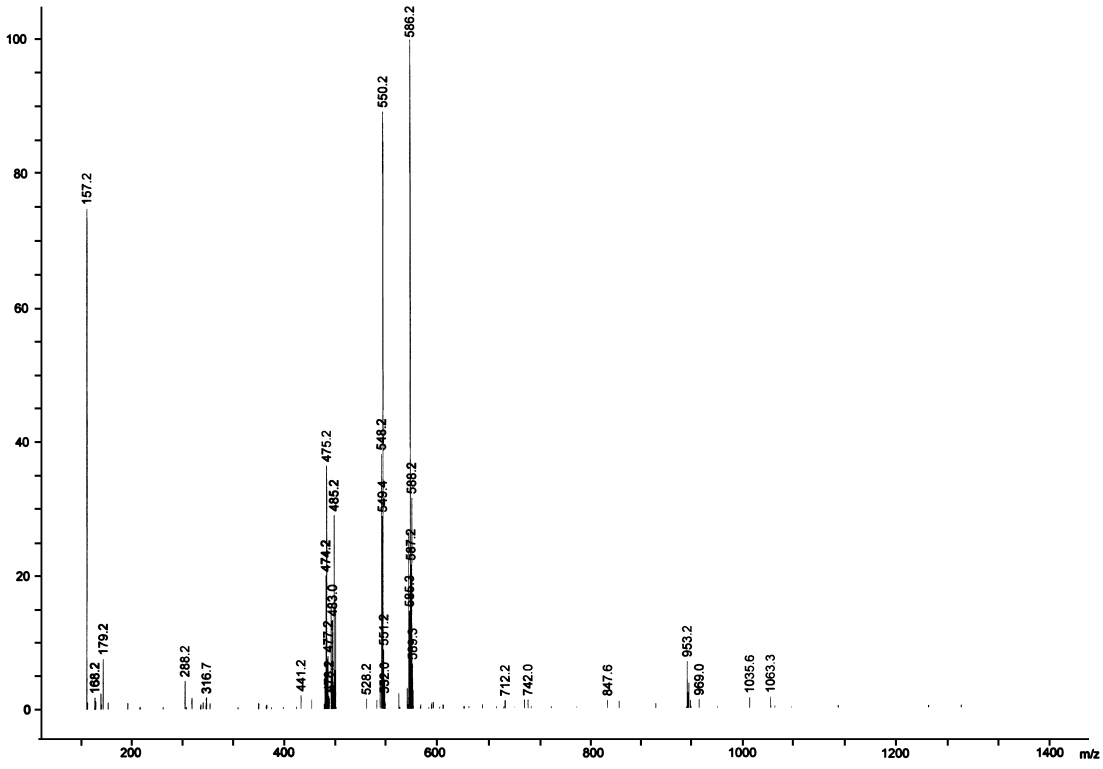
Espectros de masas ESI de los complejos de $PbPh_2Cl_2$ y los ligandos tiosemicarbazida

COMPUESTO	ESPECIE	m/z	%
[$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[$PbPh_2(HPAPTSC)$]	646	100
	Fragmentador de 40 V		
	[$PbPh_2(HPAPTSC)$]	646	100
	Fragmentador de 60 V		
	[$PbPh_2(HPAPTSC)$]}	646	100
	[$PbPh_2Cl$]	397	50
	Fragmentador de 100 V		
	[$PbPh_2(HPAPTSC)$]	646	100
	$H_2PAPTSC$	285	65

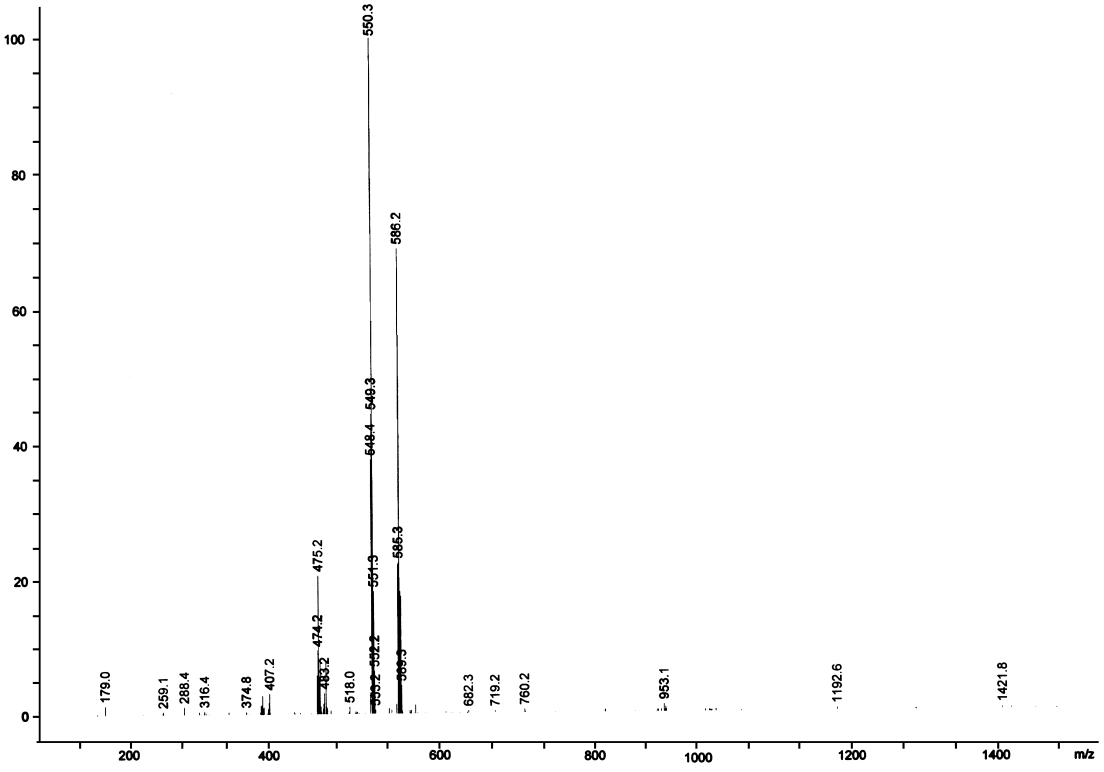
$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[PbPh_3Cl]+H$	475	67
	HBAPTSC-{PhC(O)NH}	179	48
	[PhC(O)NHN]+Na	157	100
	Fragmentador de 40 V		
	$[PbPh_3Cl]+H$	475	100
	$[PbPh_2Cl]$	397	18
	[PhC(O)NHN]+Na	157	10
	Fragmentador de 60 V		
	$[PbPh_3Cl]+H$	475	47
	$[PbPh_2Cl]$	397	100
	Fragmentador de 100 V		
	$[PbPh_2Cl]$	397	65
	[PbPh]	285	100
	[PbCl]	243	38

$[PbPh_2Cl_2(HMATSC)]$

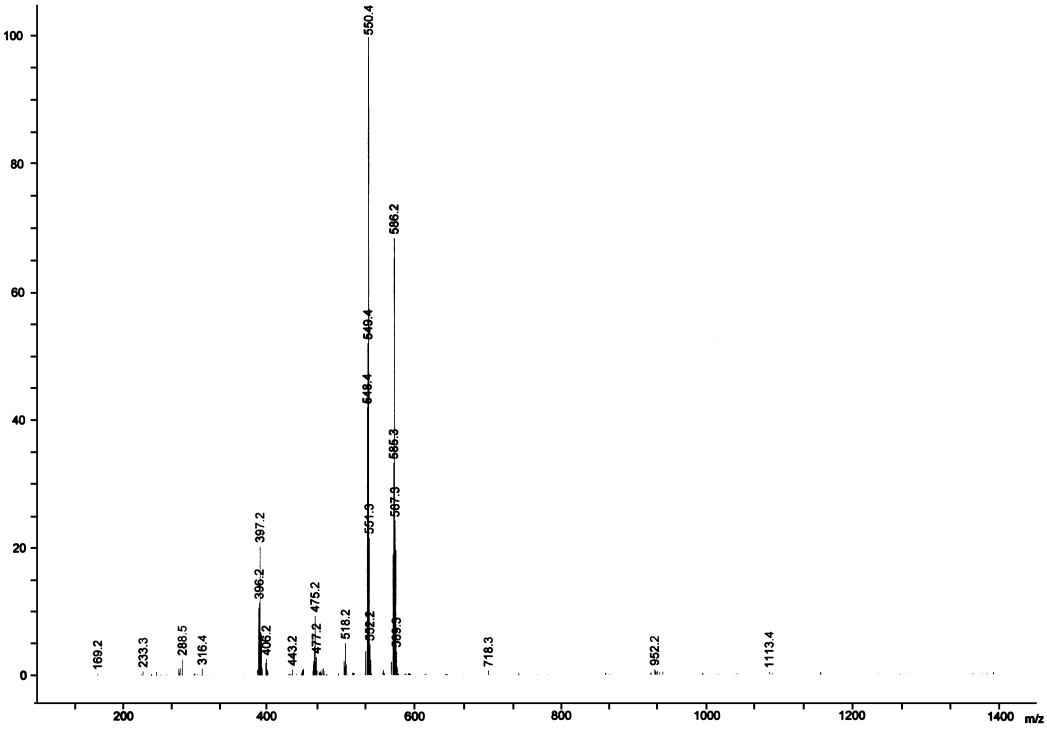
a) Fragmentador de 20V



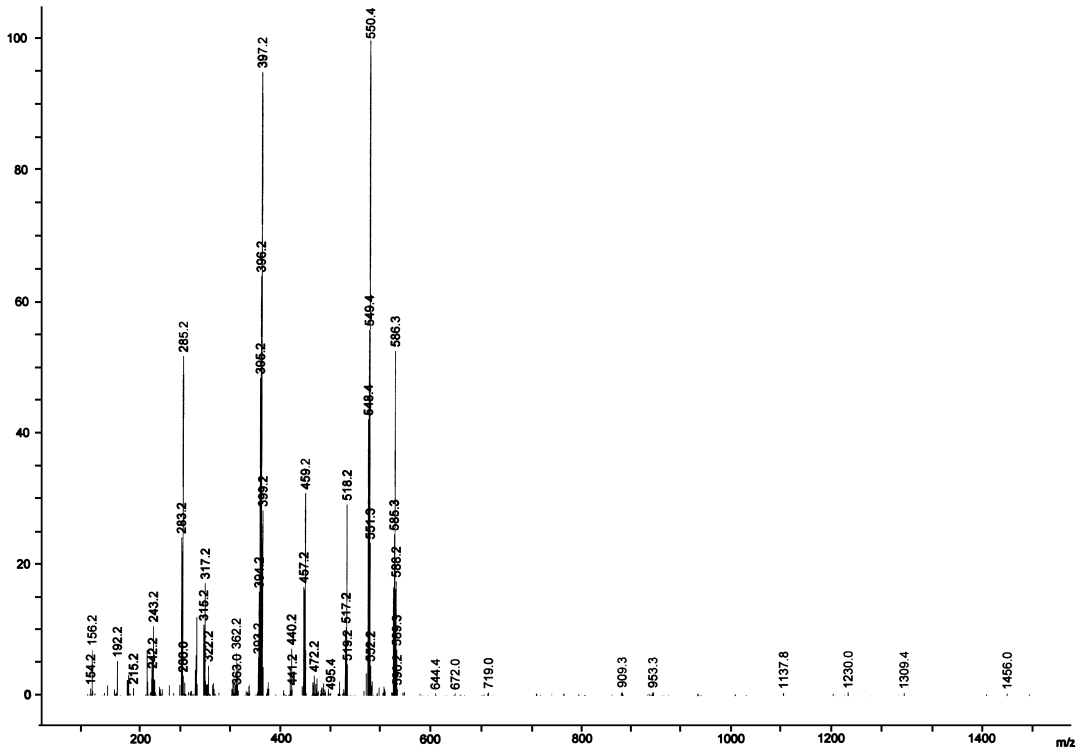
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

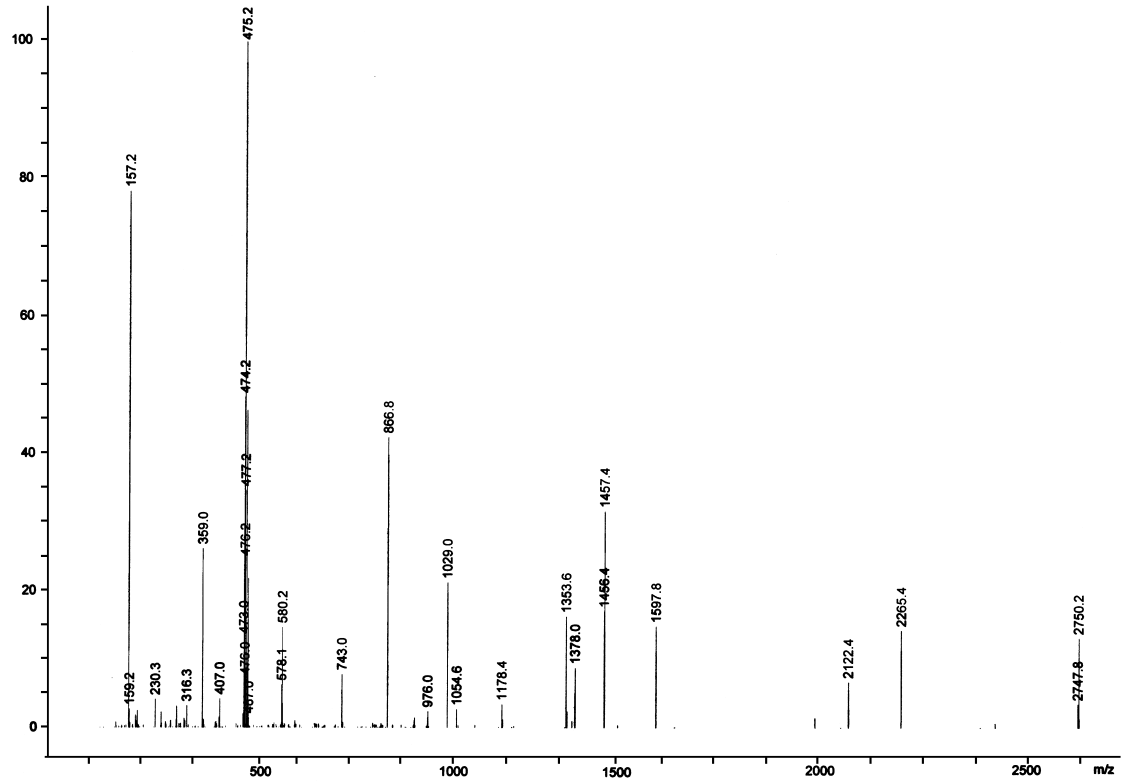


d) Fragmentador de 100V

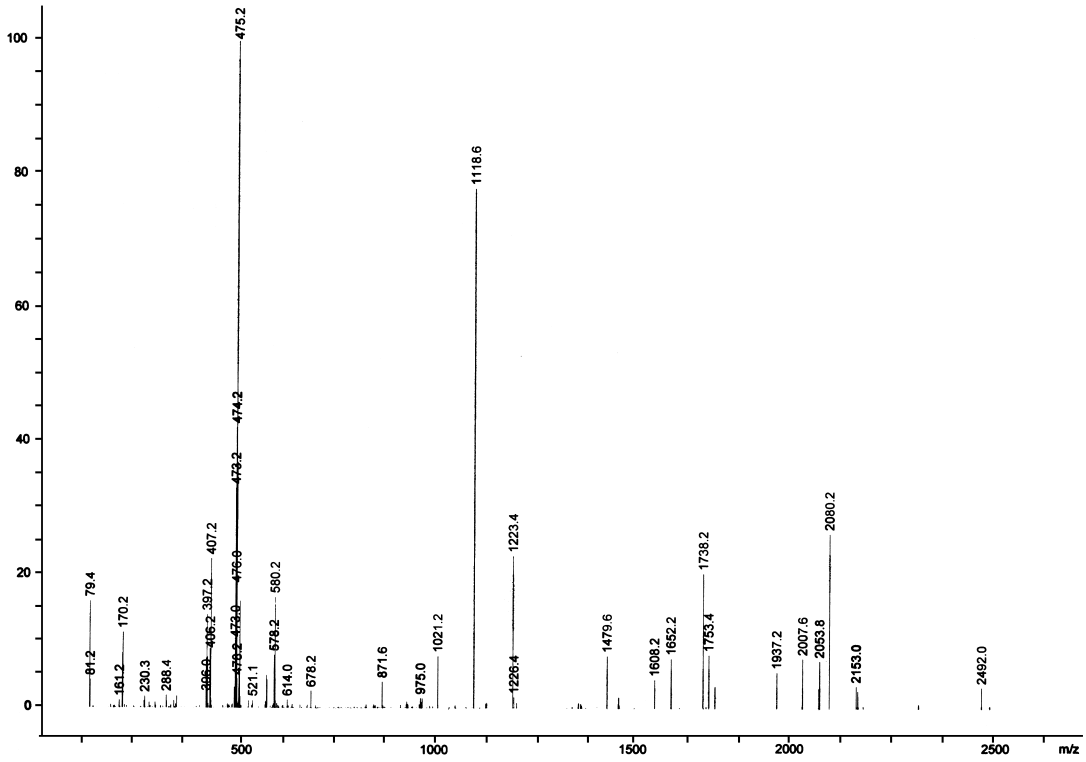


$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$

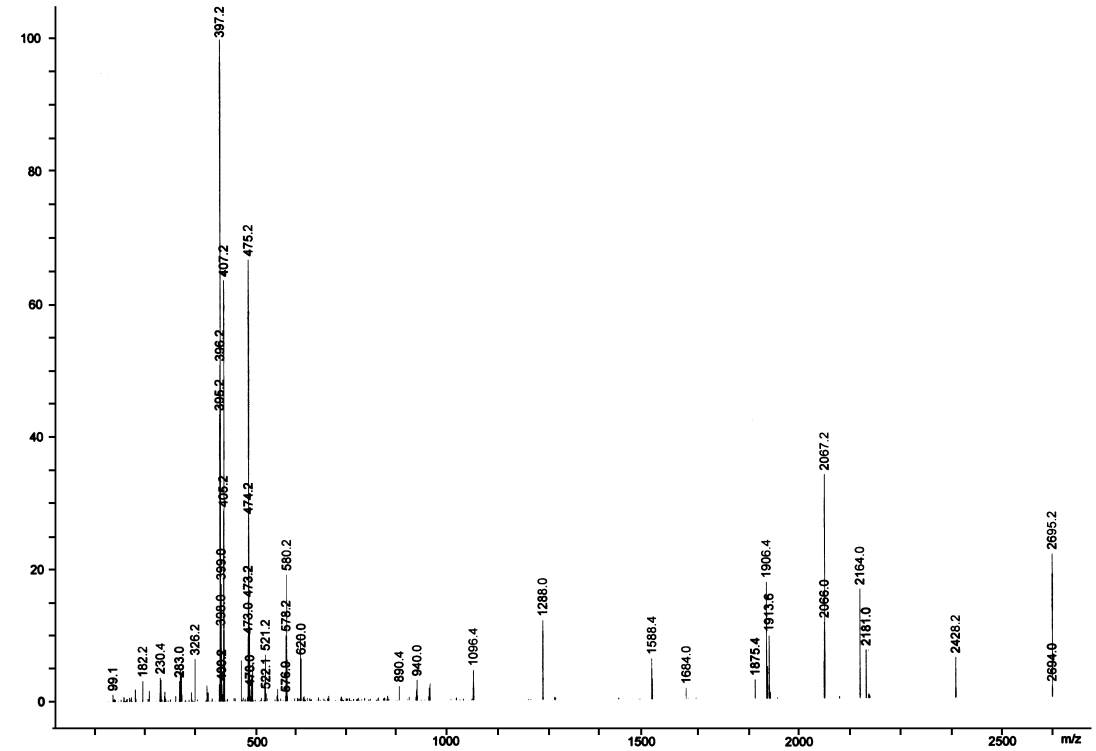
a) Fragmentador de 20V



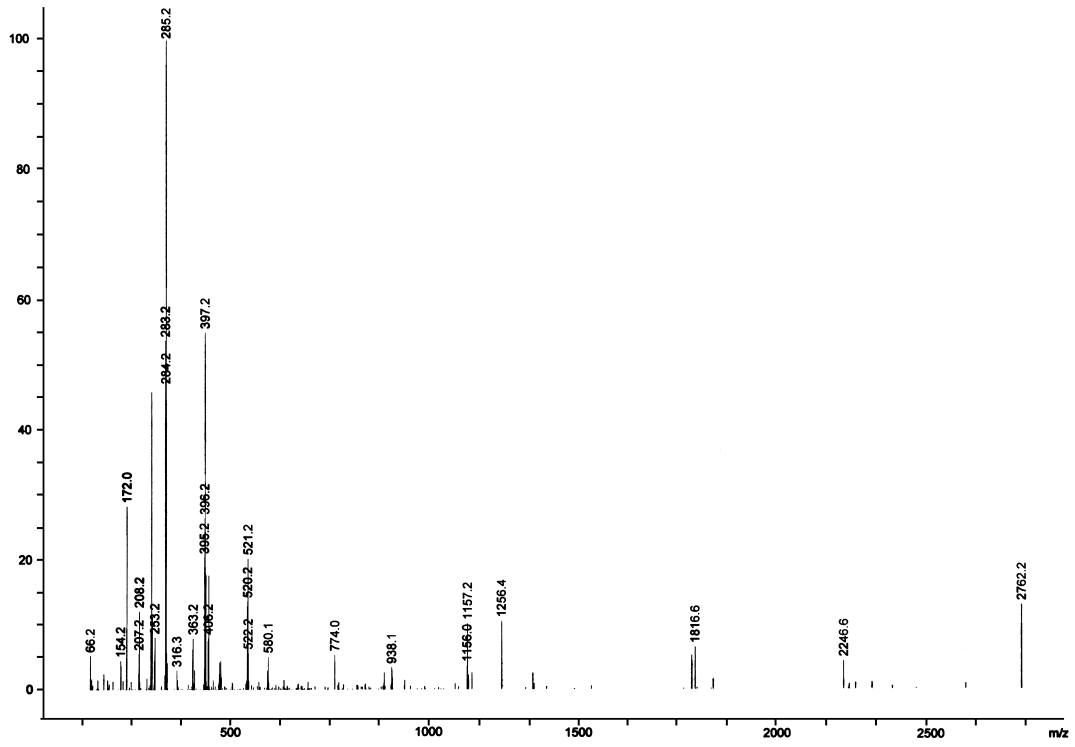
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

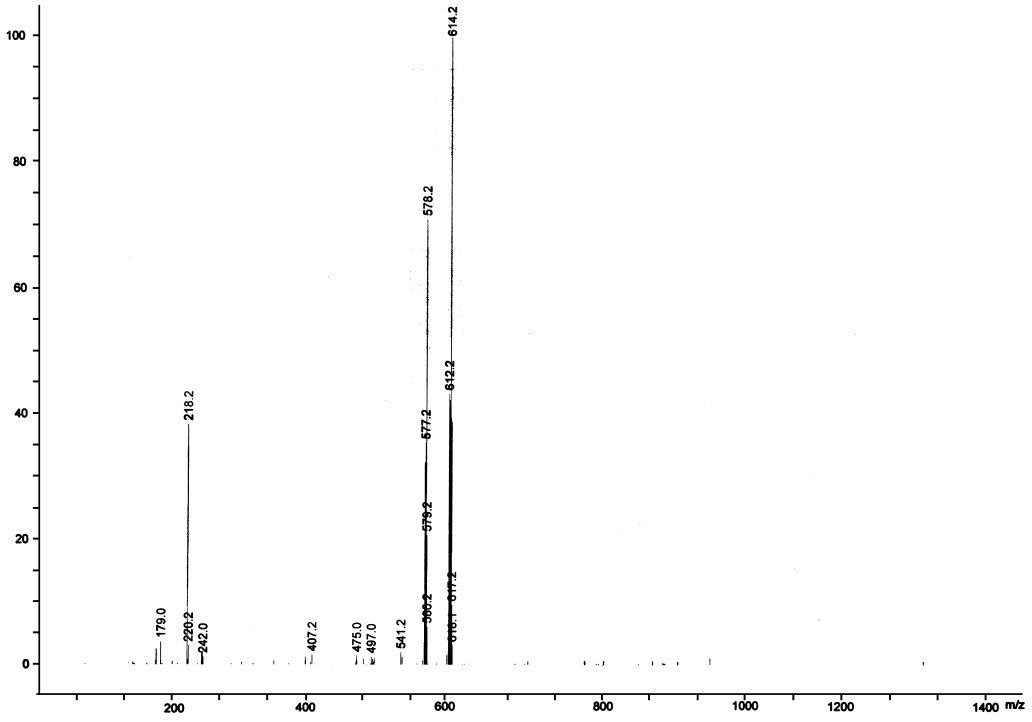


d) Fragmentador de 100V

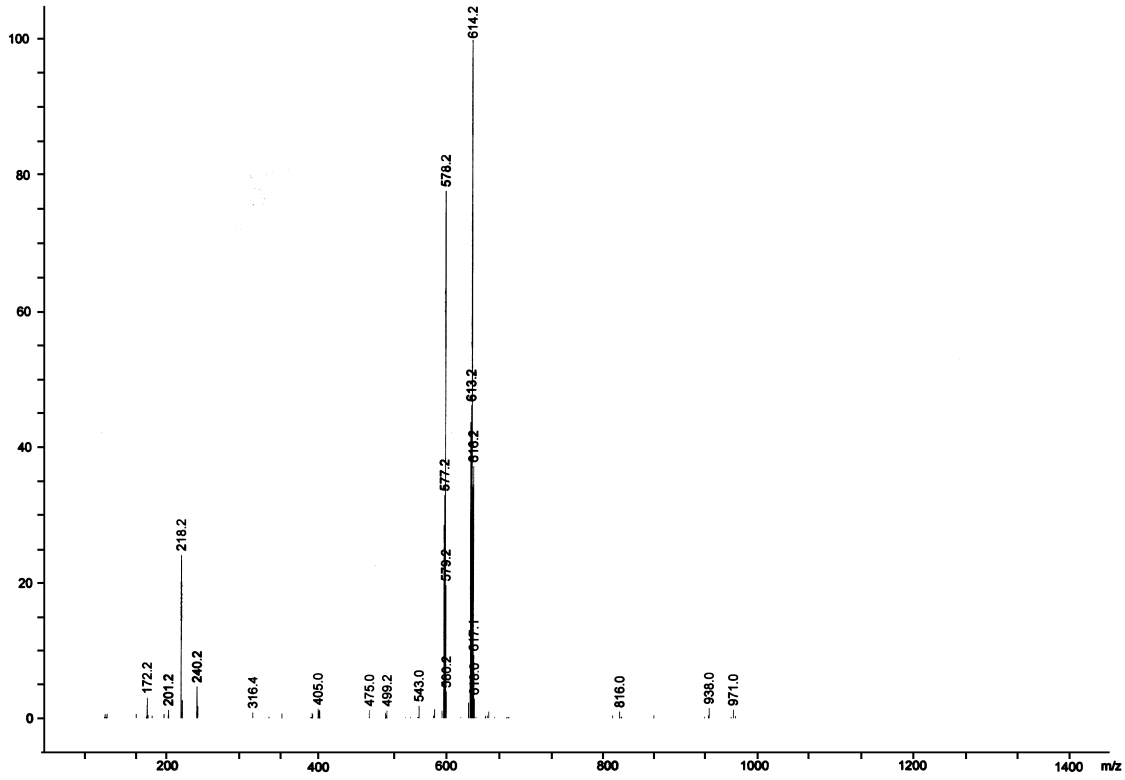


$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$

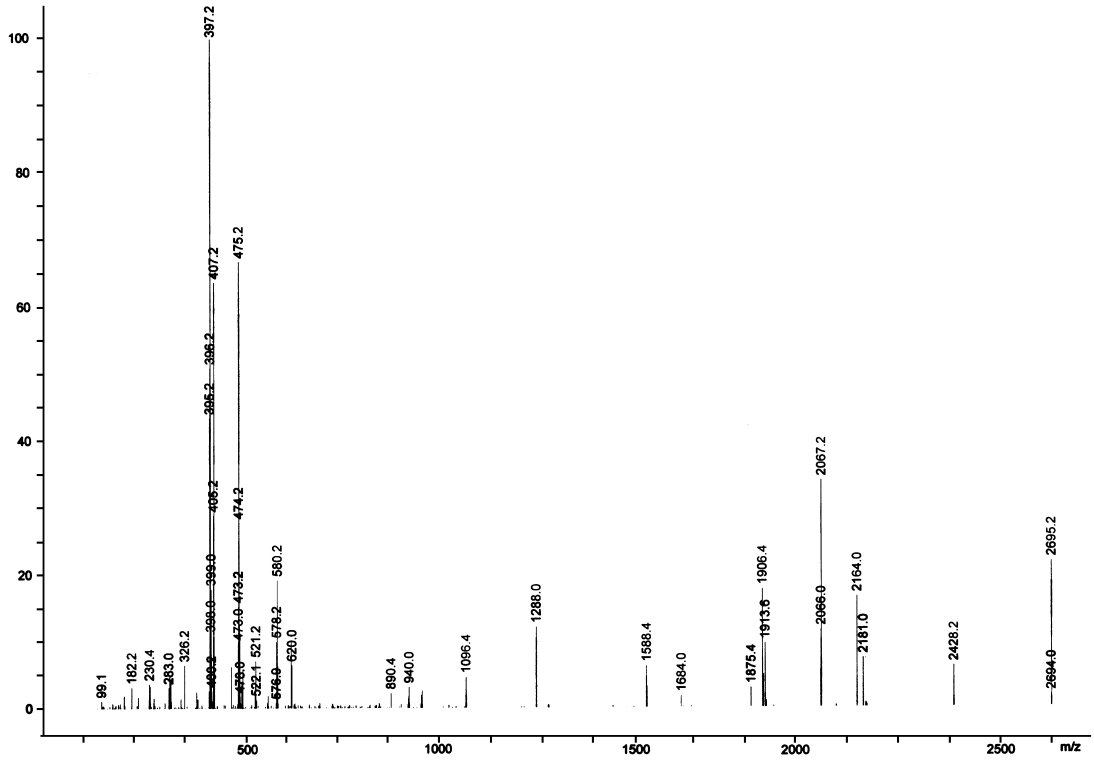
a) Fragmentador de 20V



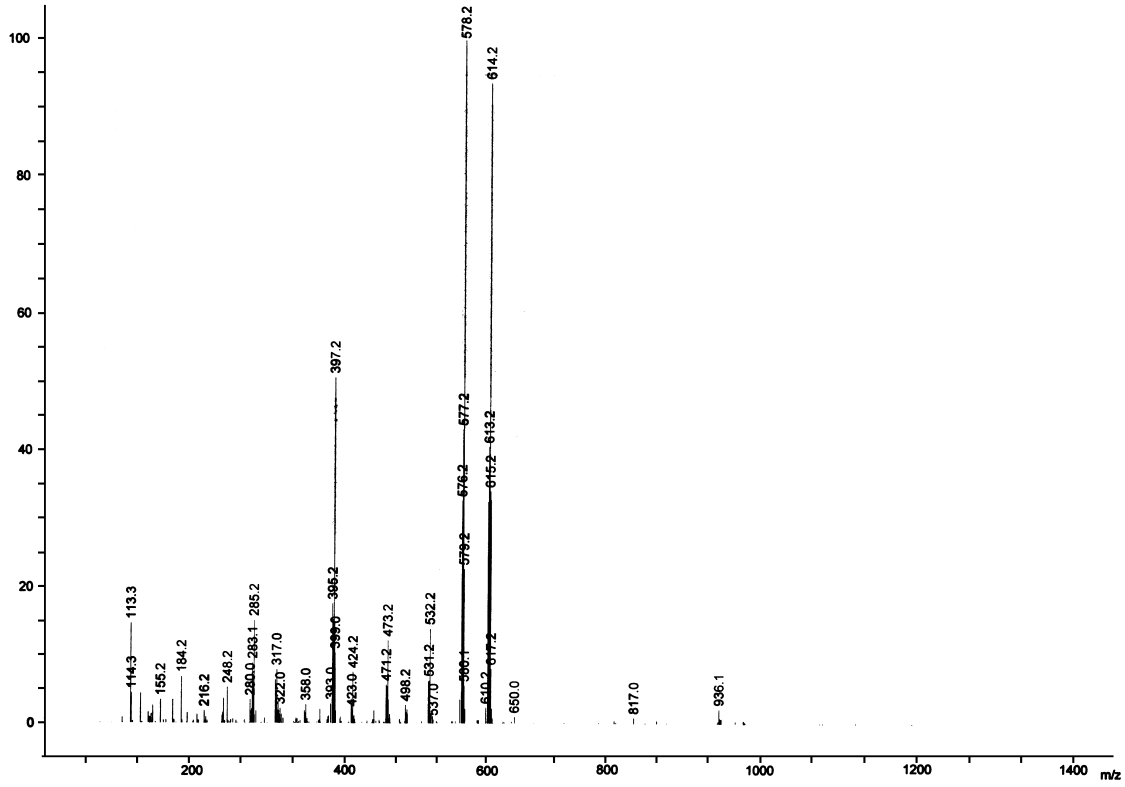
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

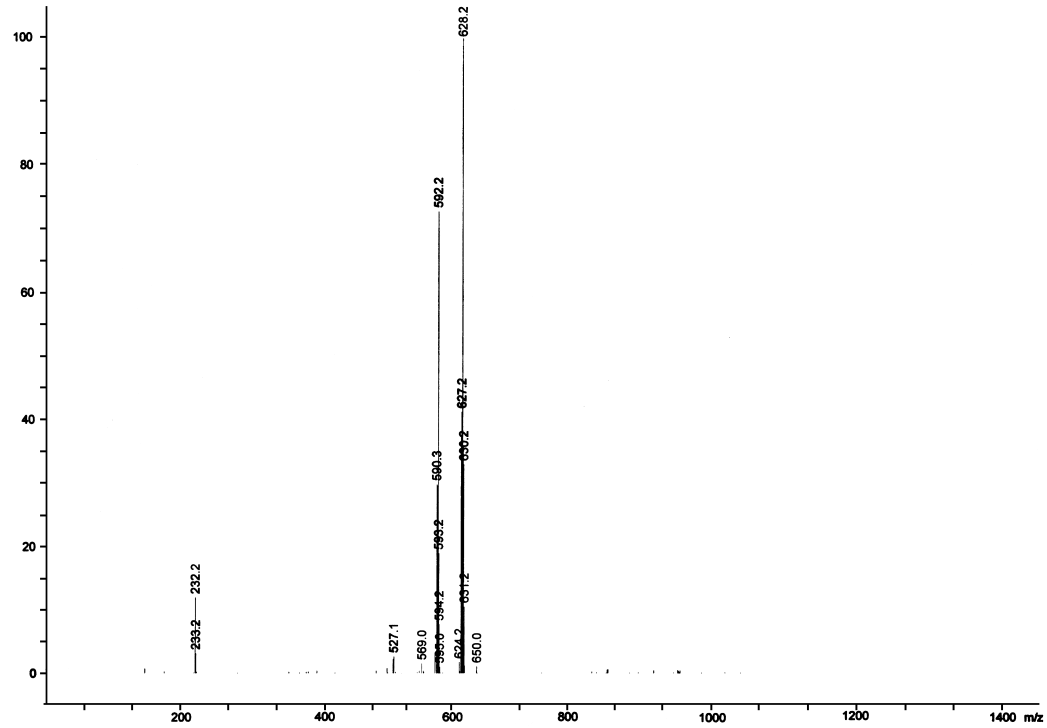


d) Fragmentador de 100V

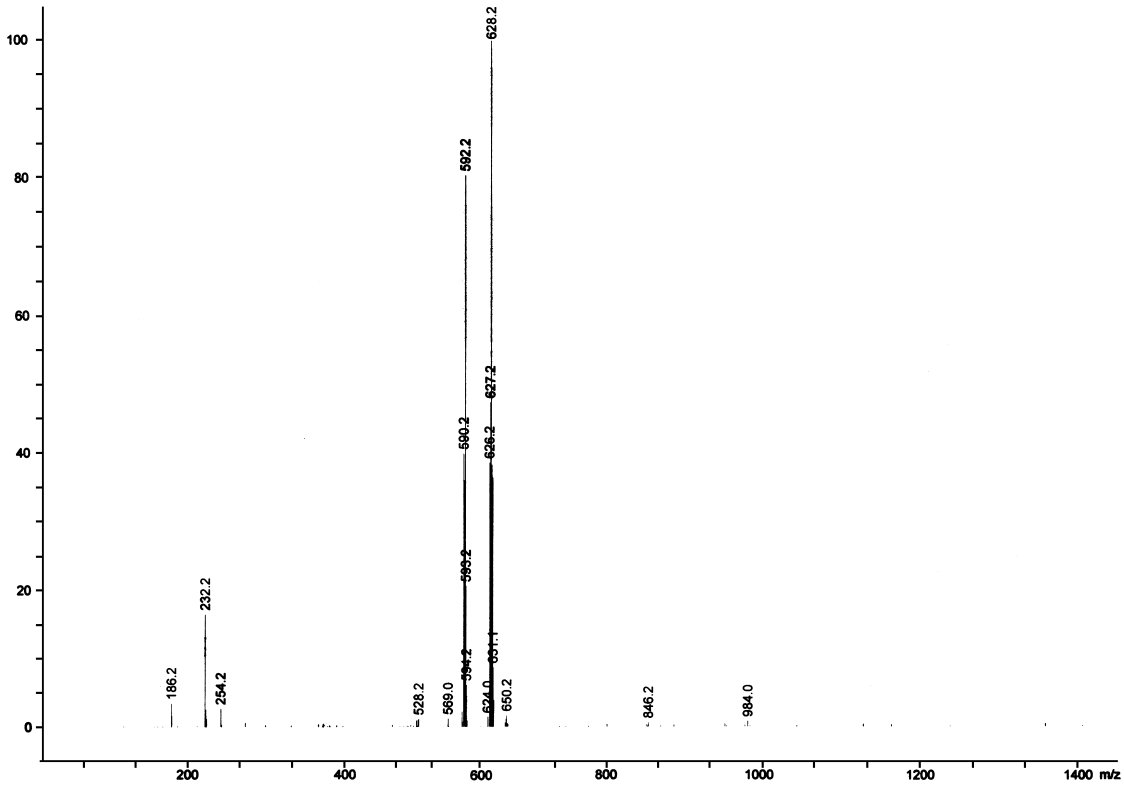


$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$

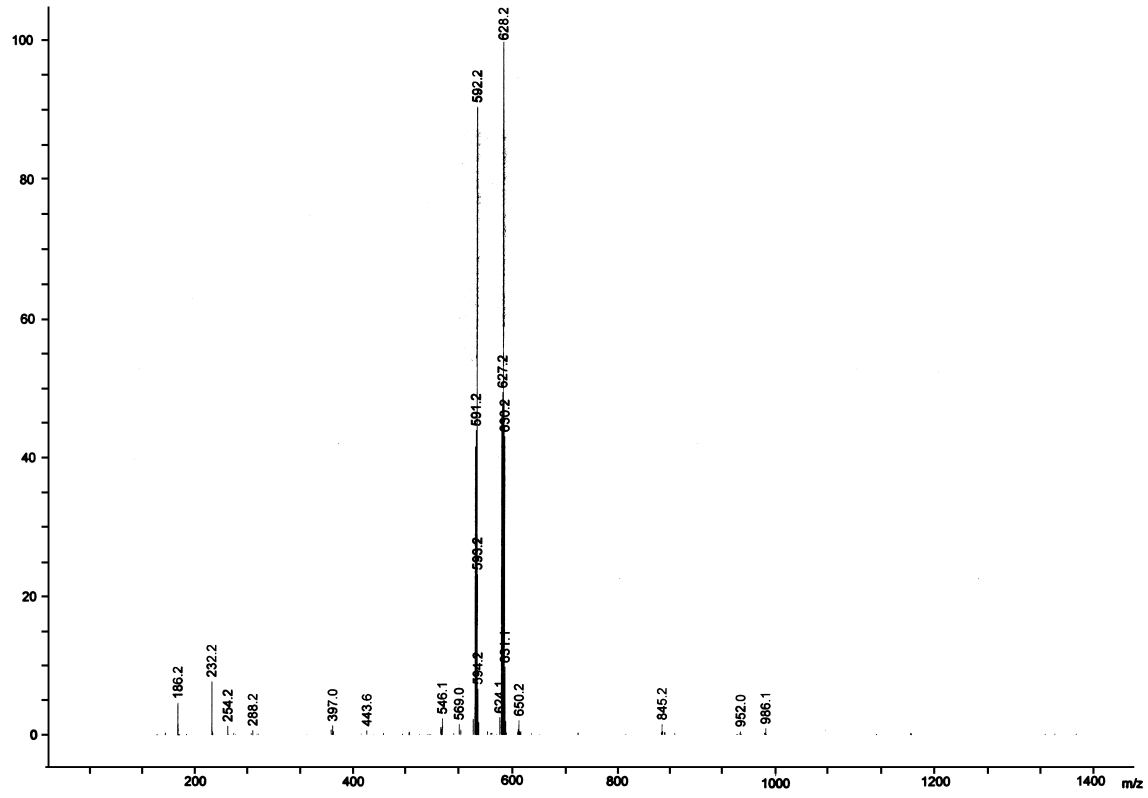
a) Fragmentador de 20V



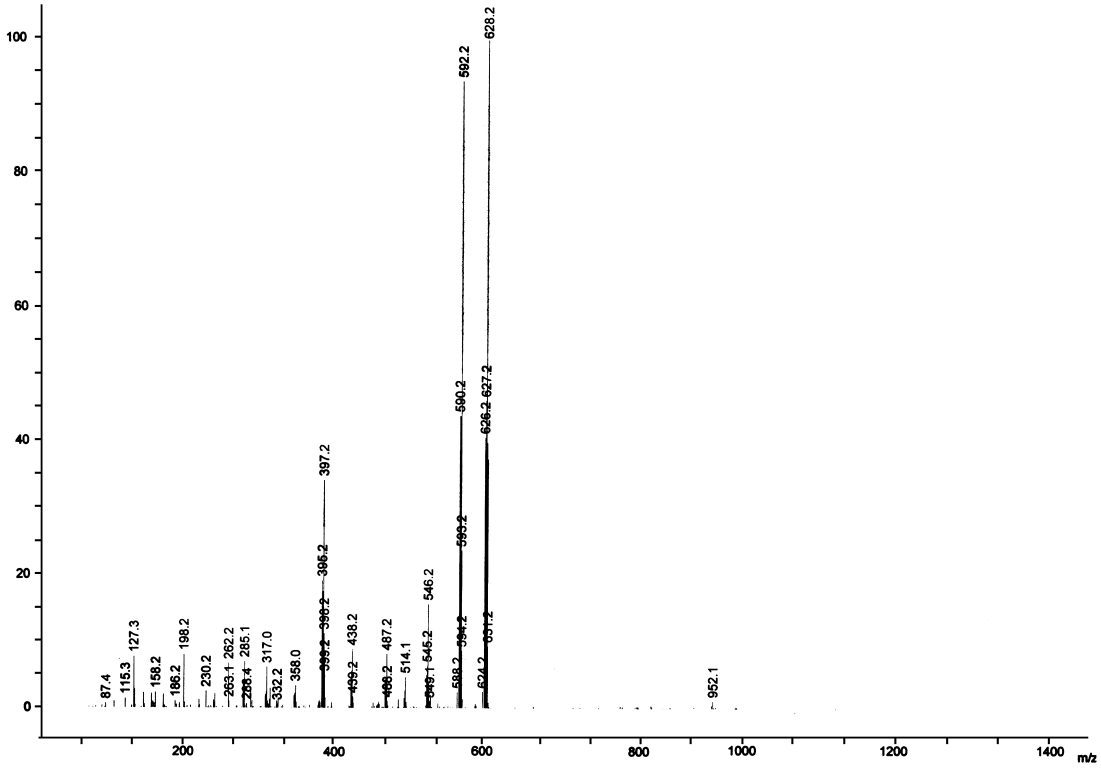
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

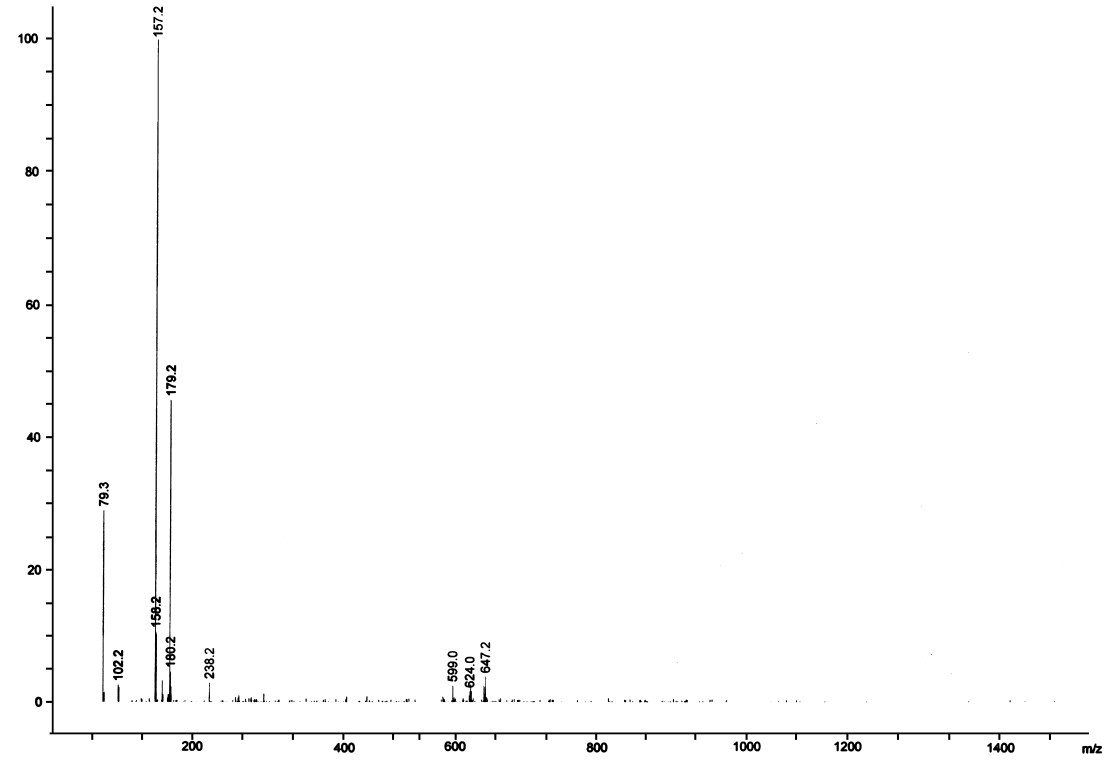


d) Fragmentador de 100V

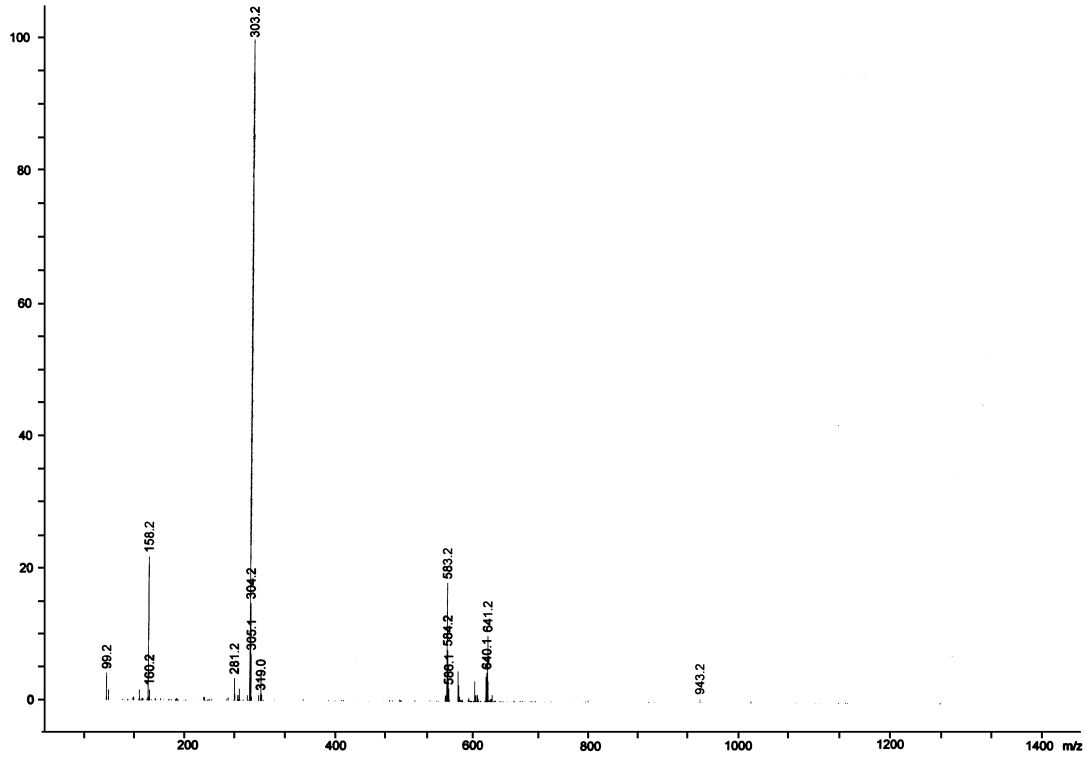


$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$

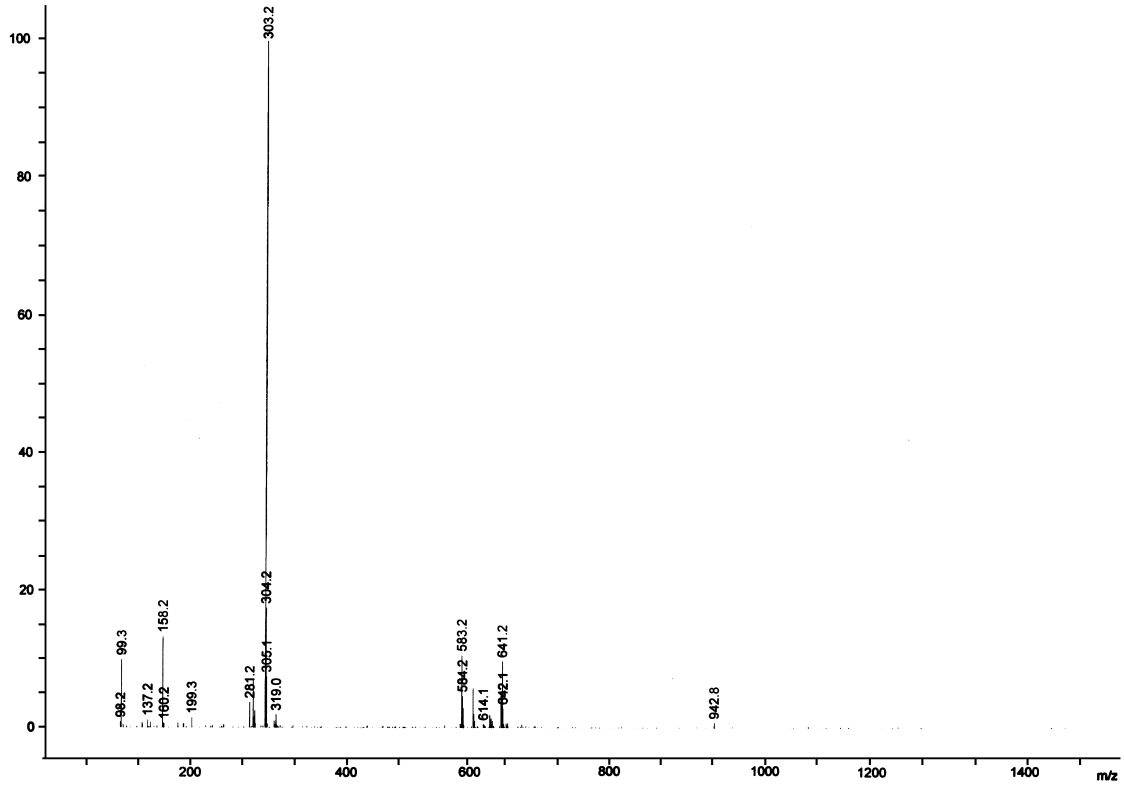
a) Fragmentador de 20V



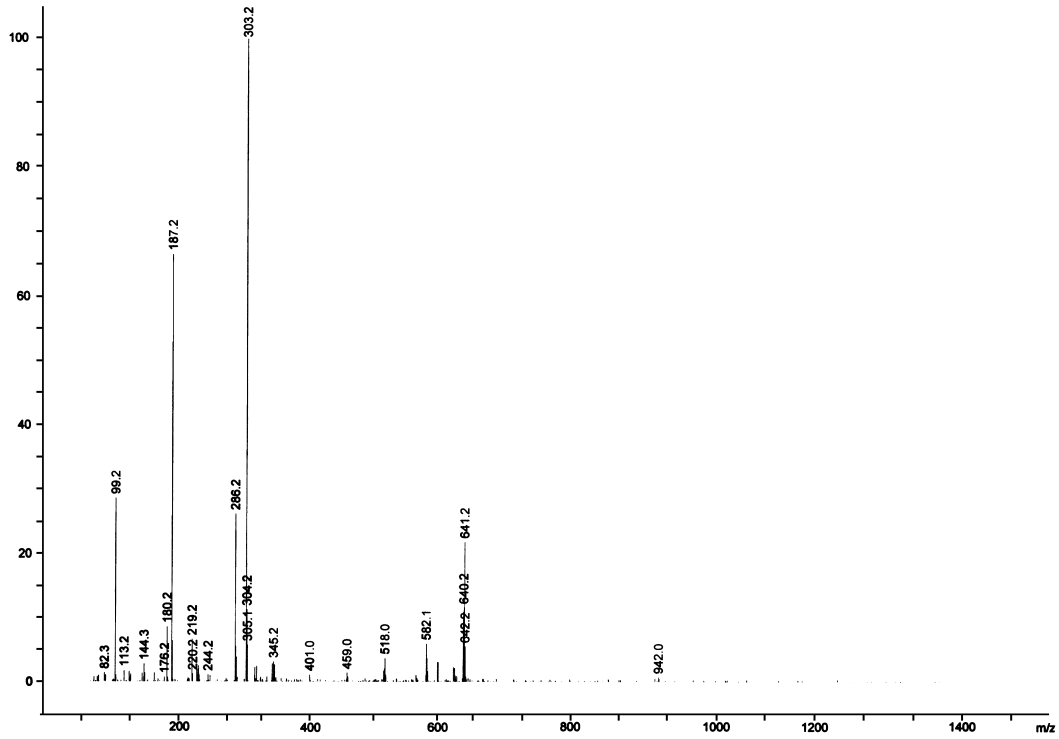
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

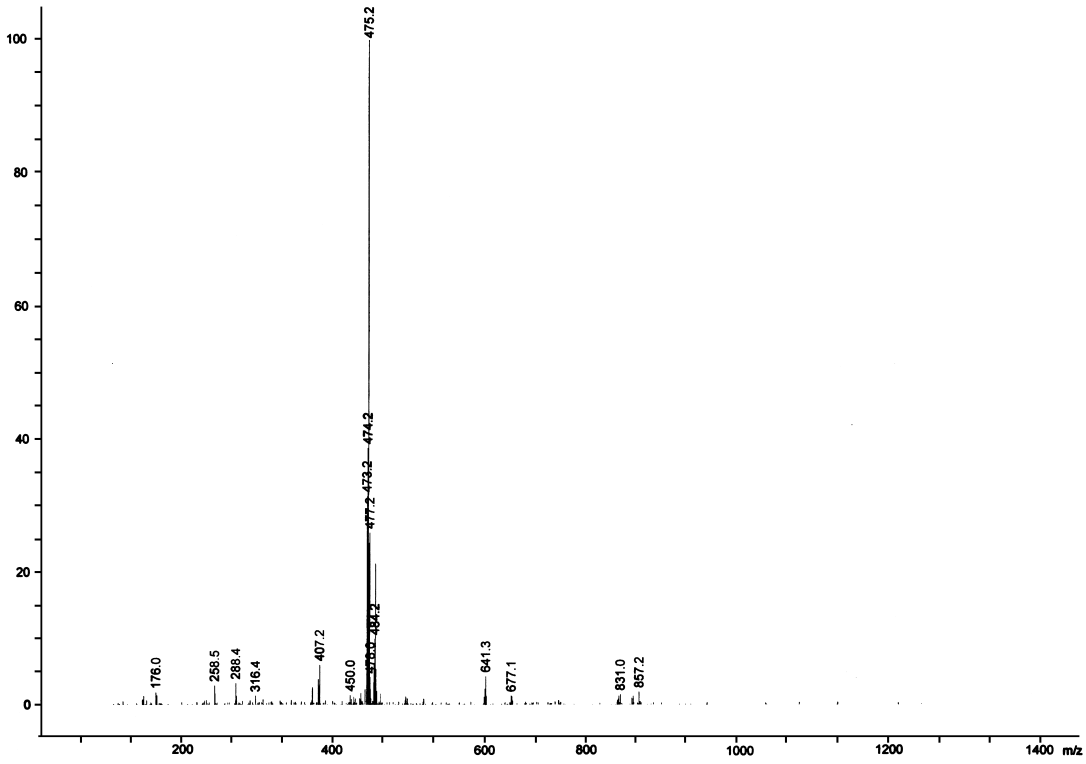


d) Fragmentador de 100V

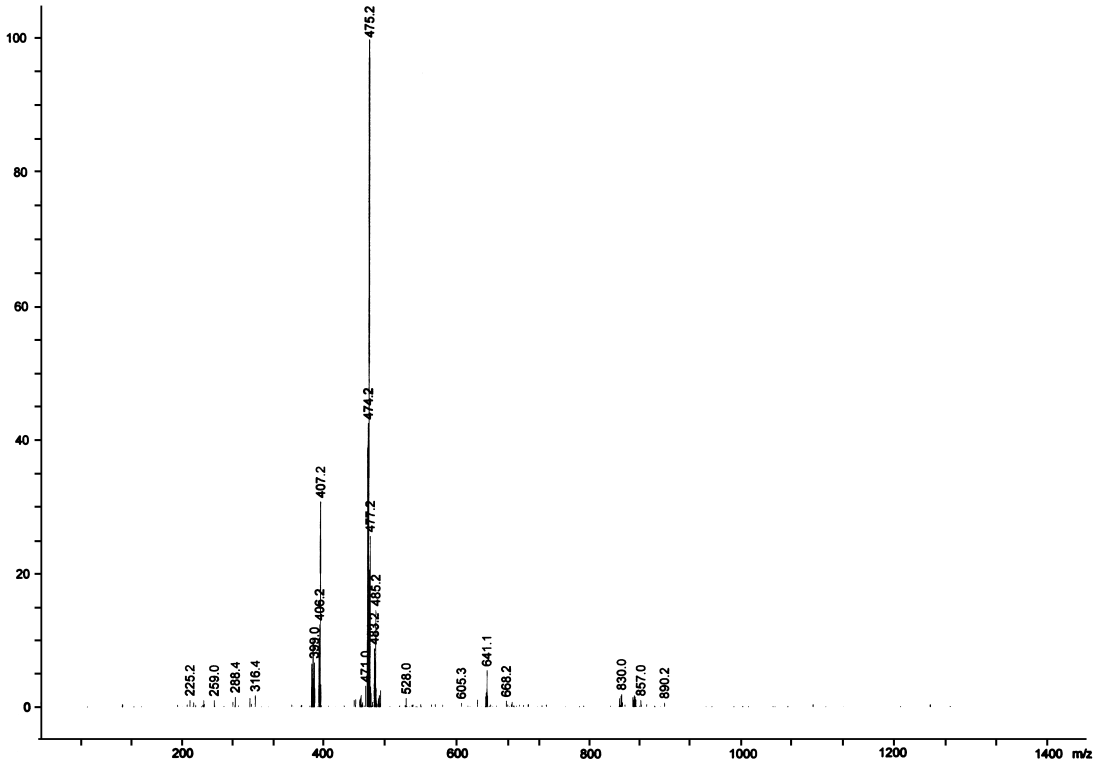


$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$

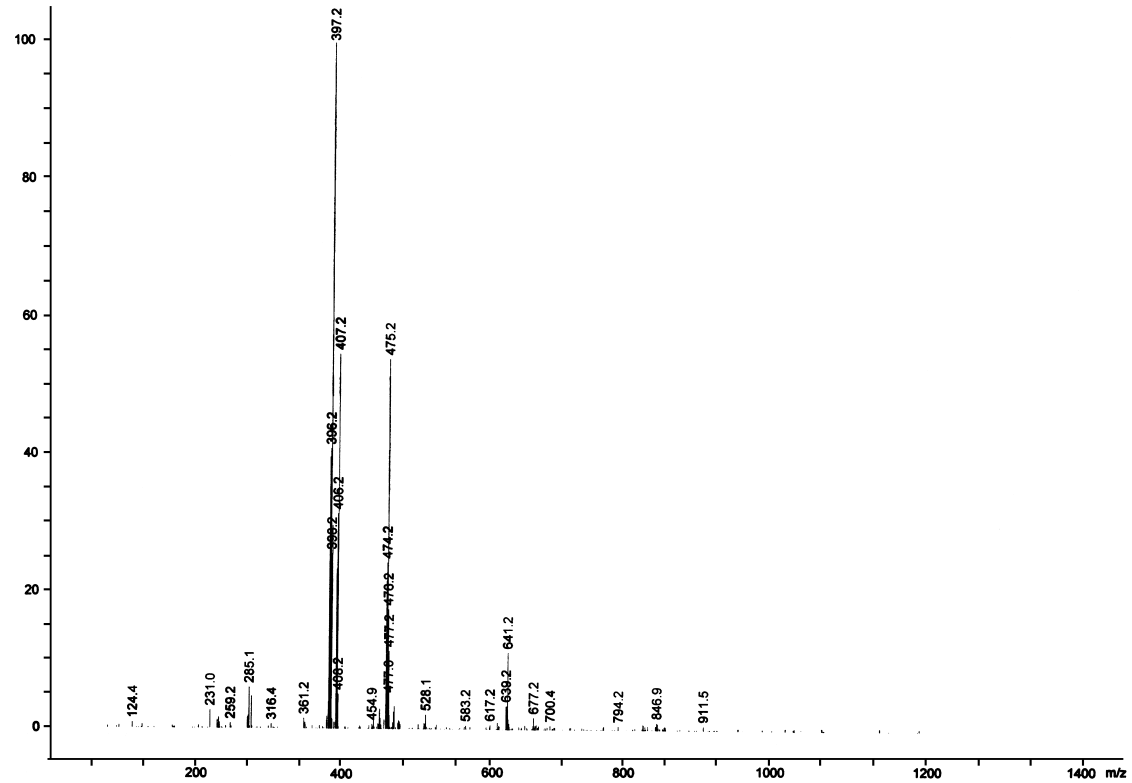
a) Fragmentador de 20V



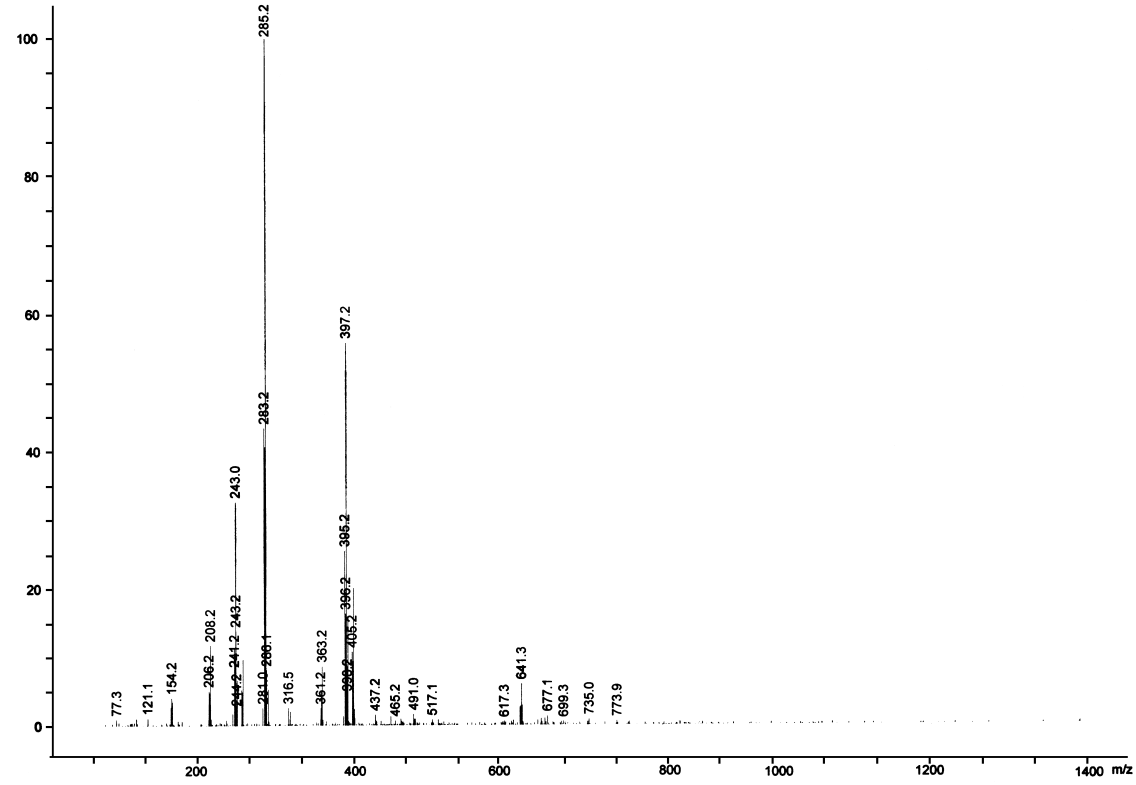
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

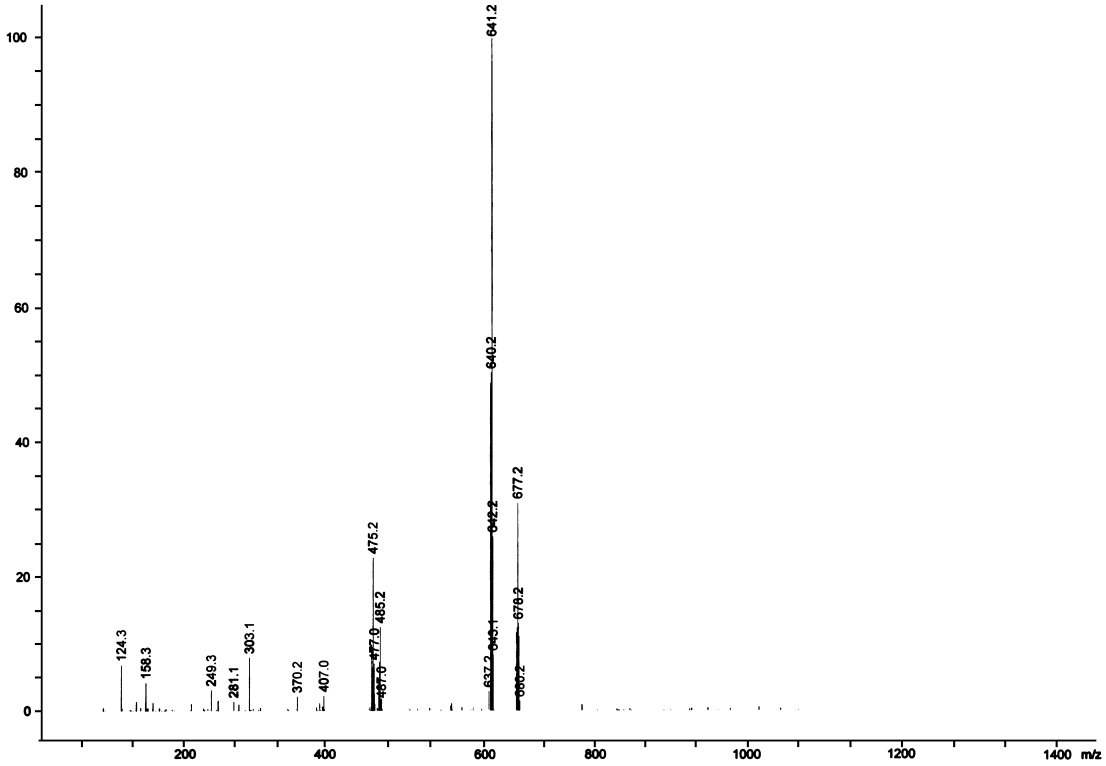


d) Fragmentador de 100V

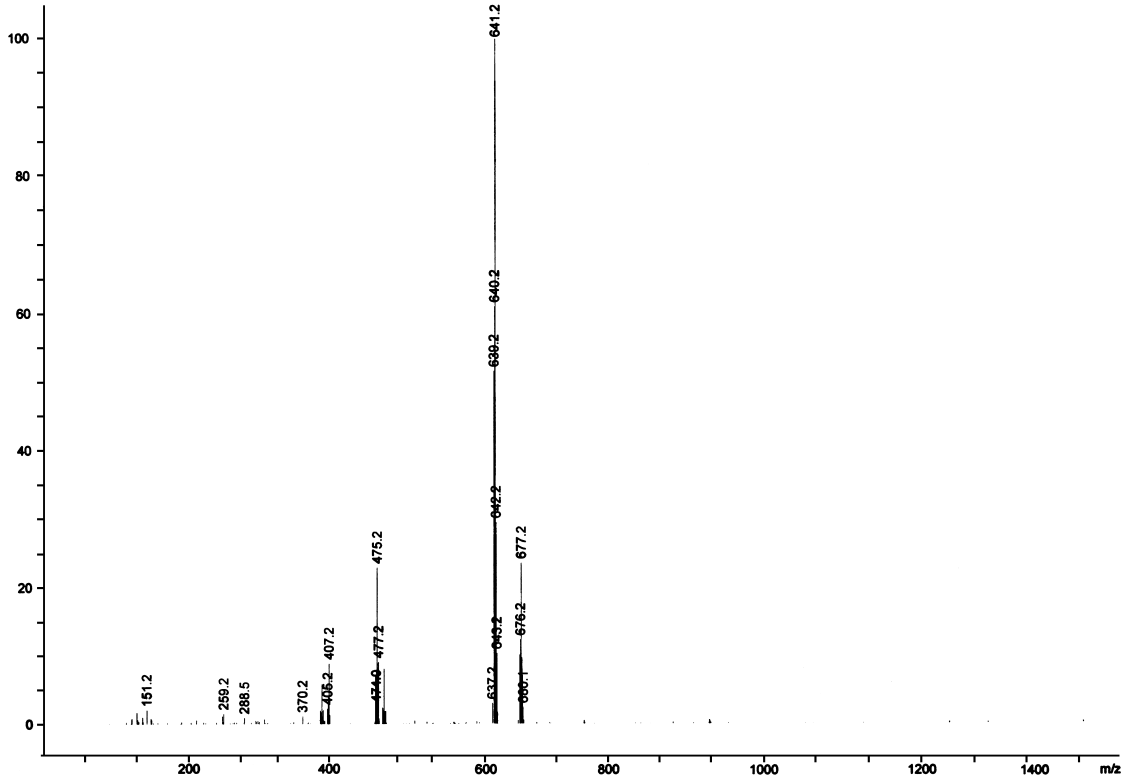


$[PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2]$

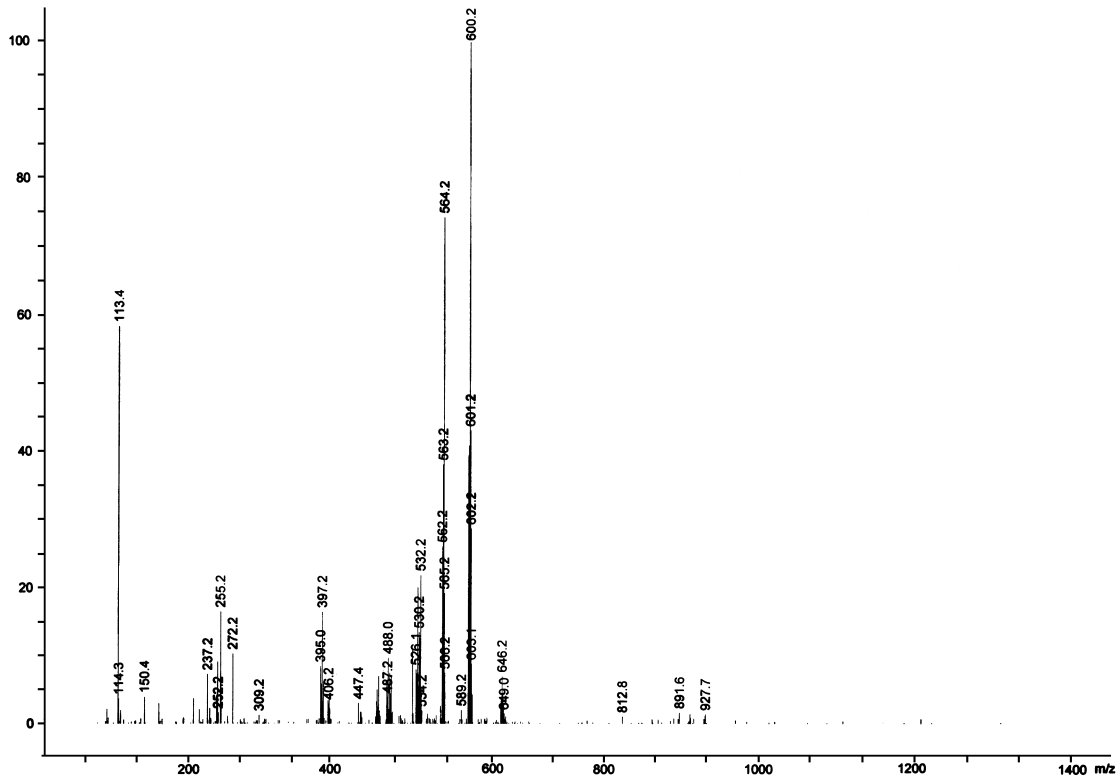
a) Fragmentador de 20V



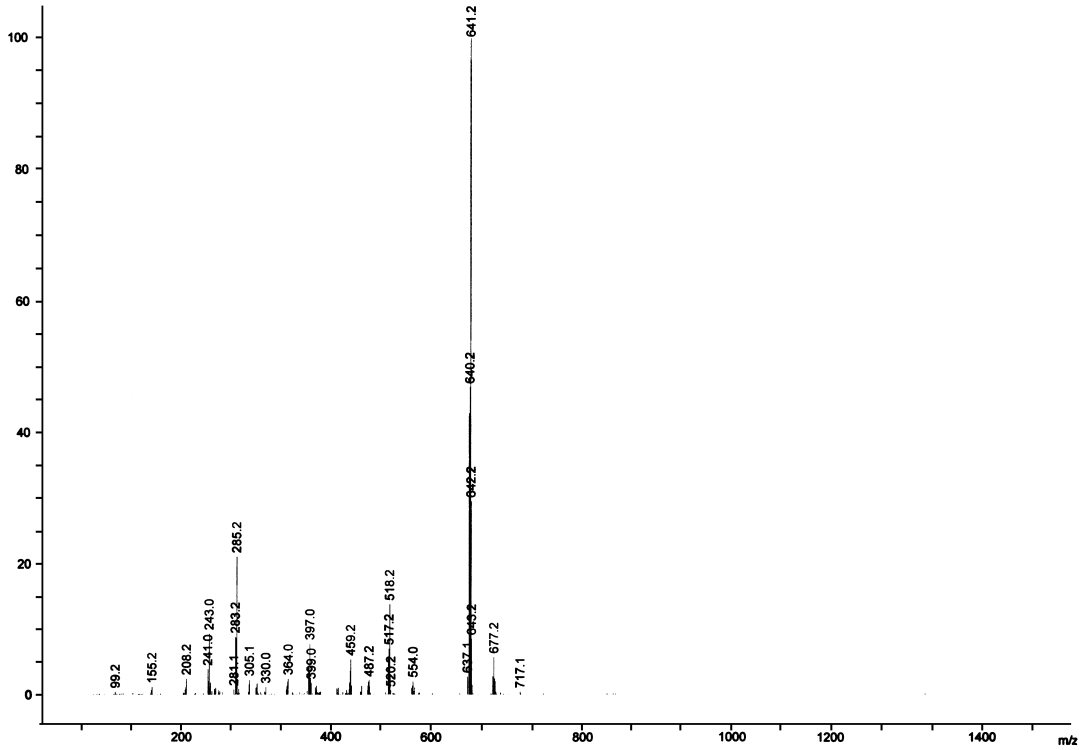
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

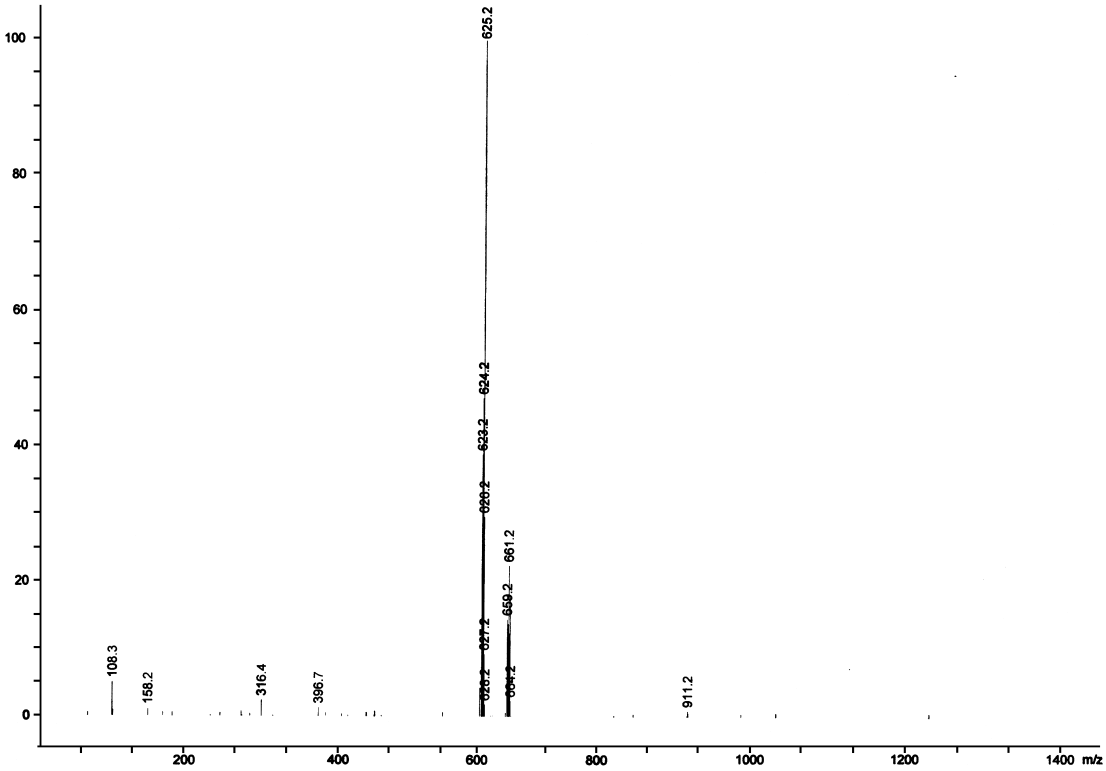


d) Fragmentador de 100V

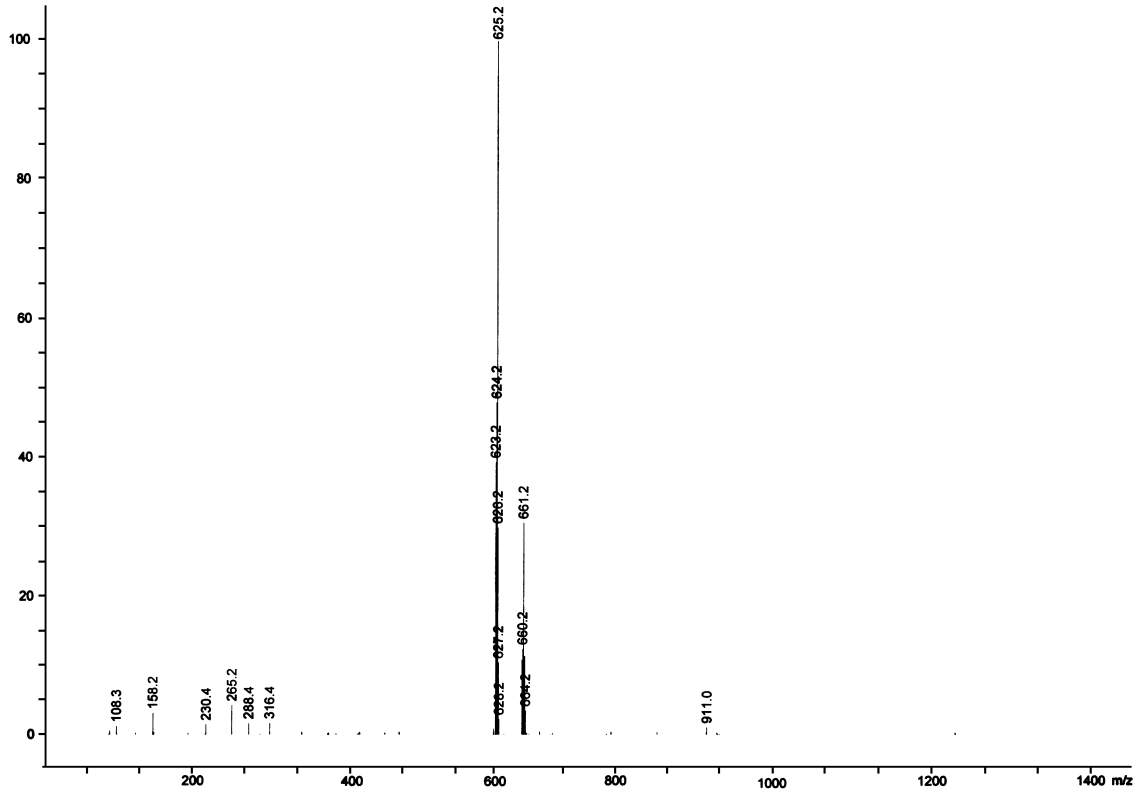


$[PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2]$

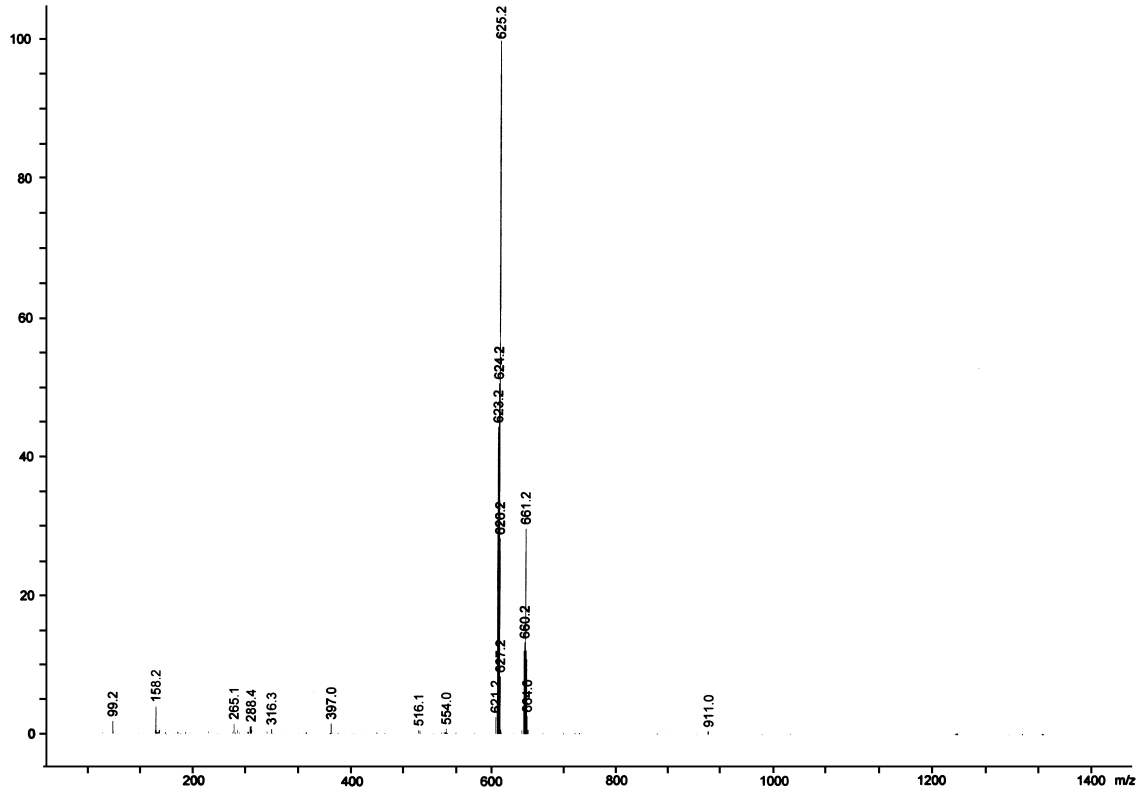
a) Fragmentador de 20V



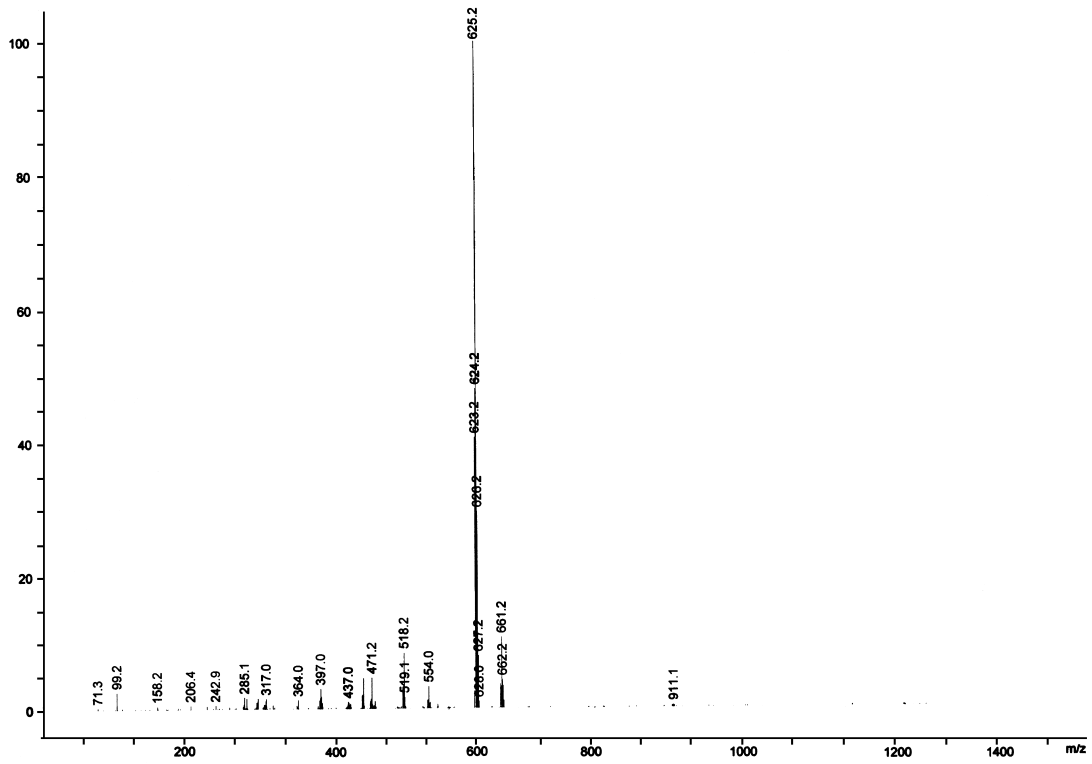
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

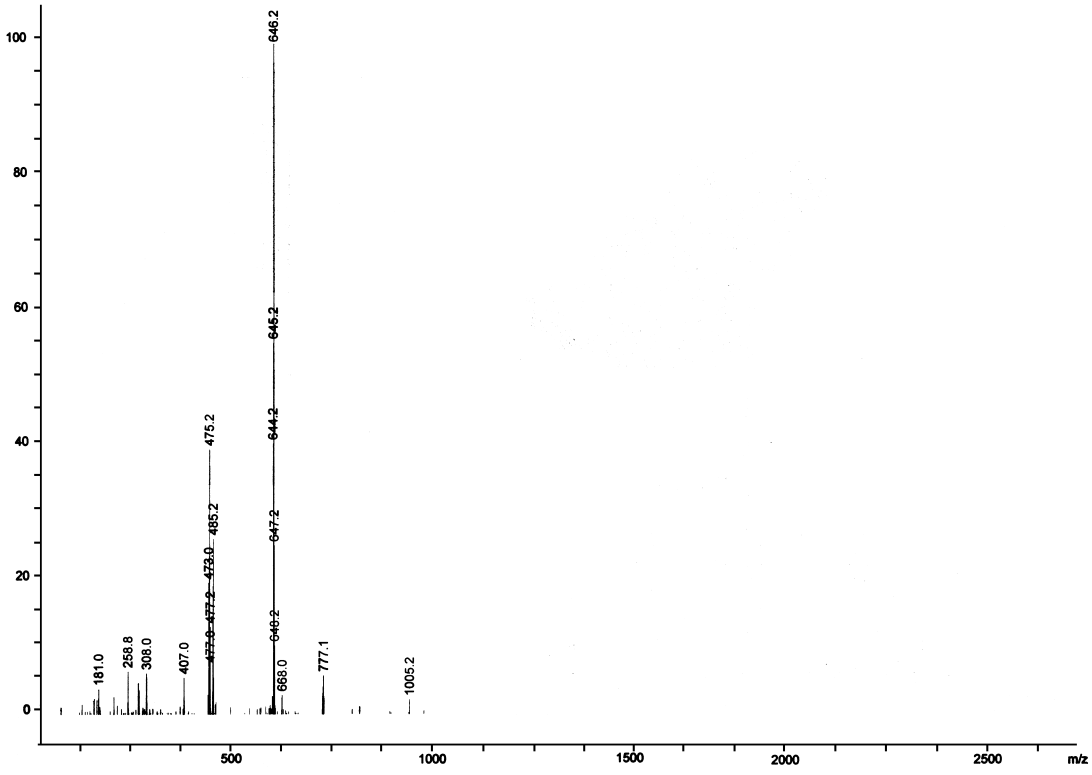


d) Fragmentador de 100V

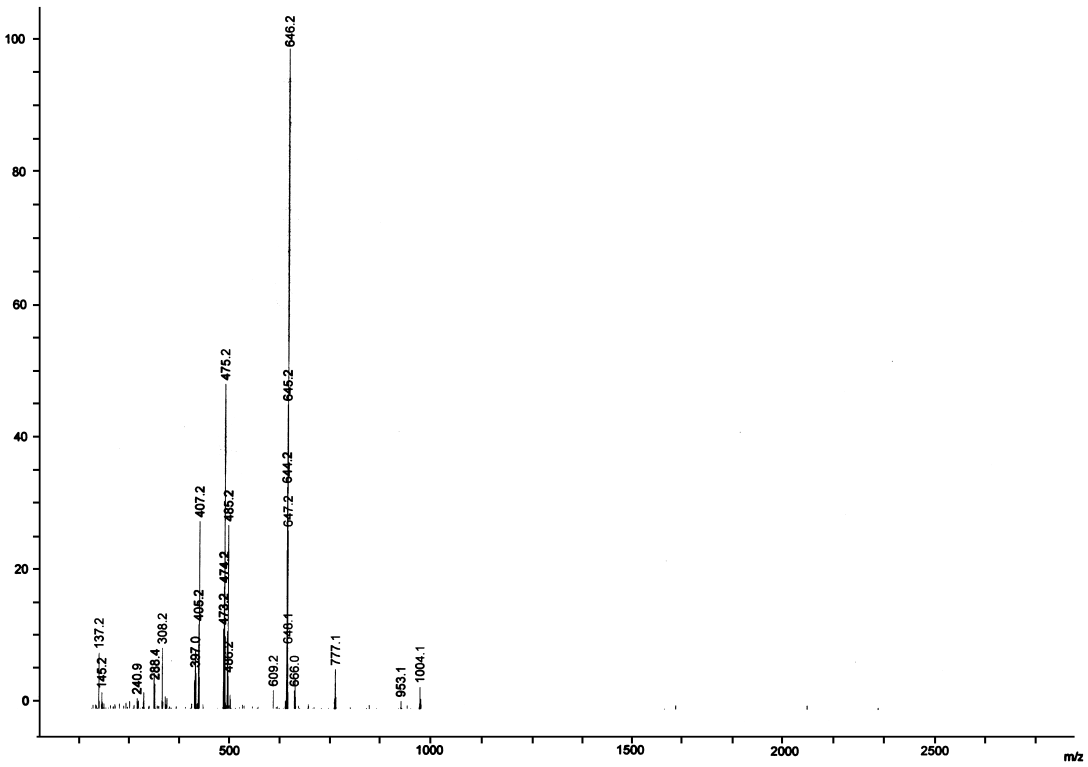


$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2]$

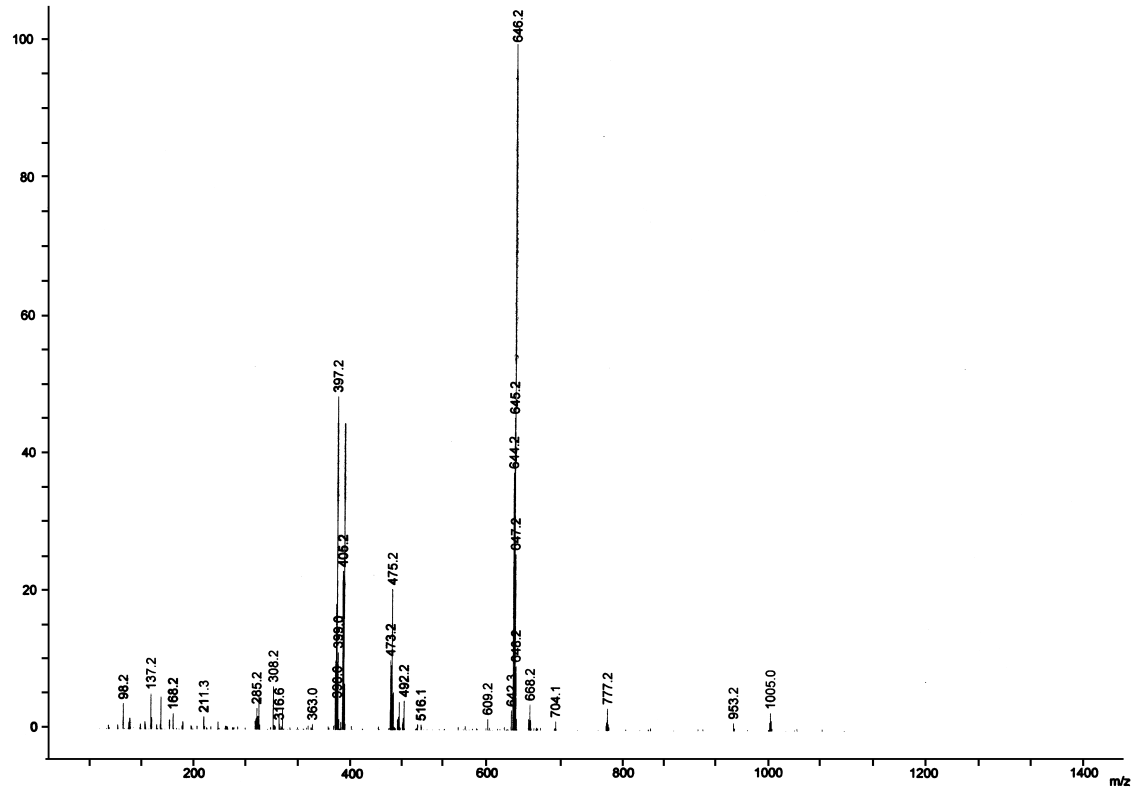
a) Fragmentador de 20V



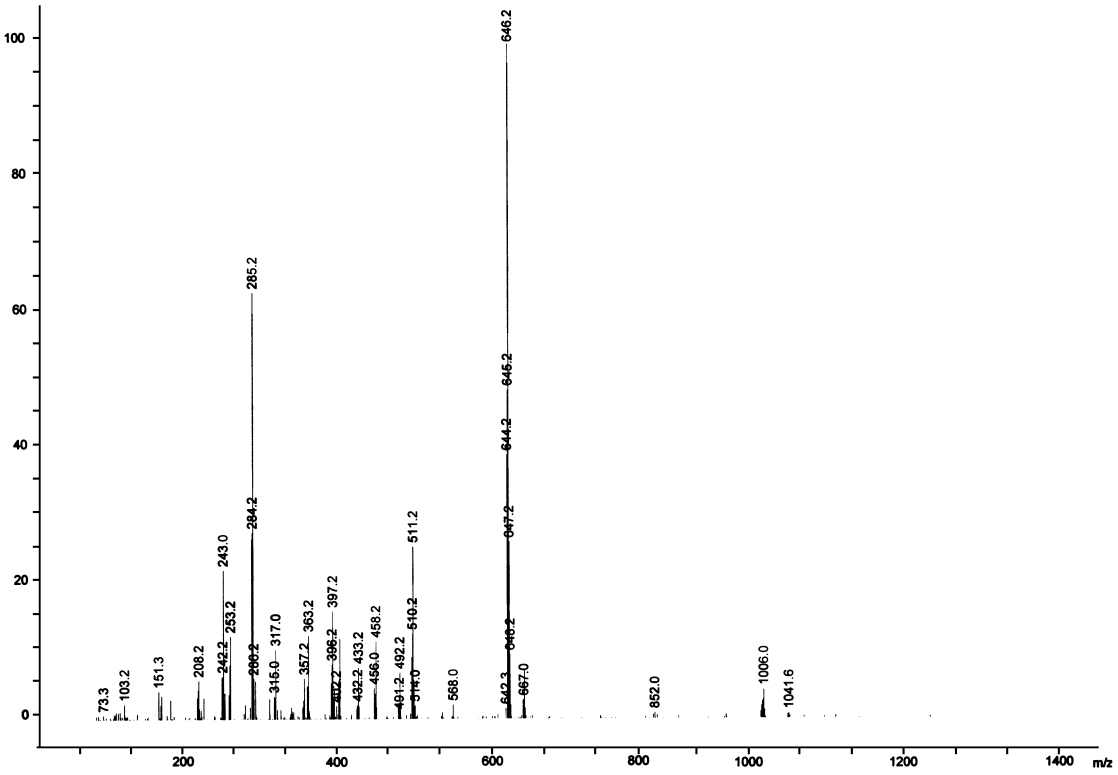
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

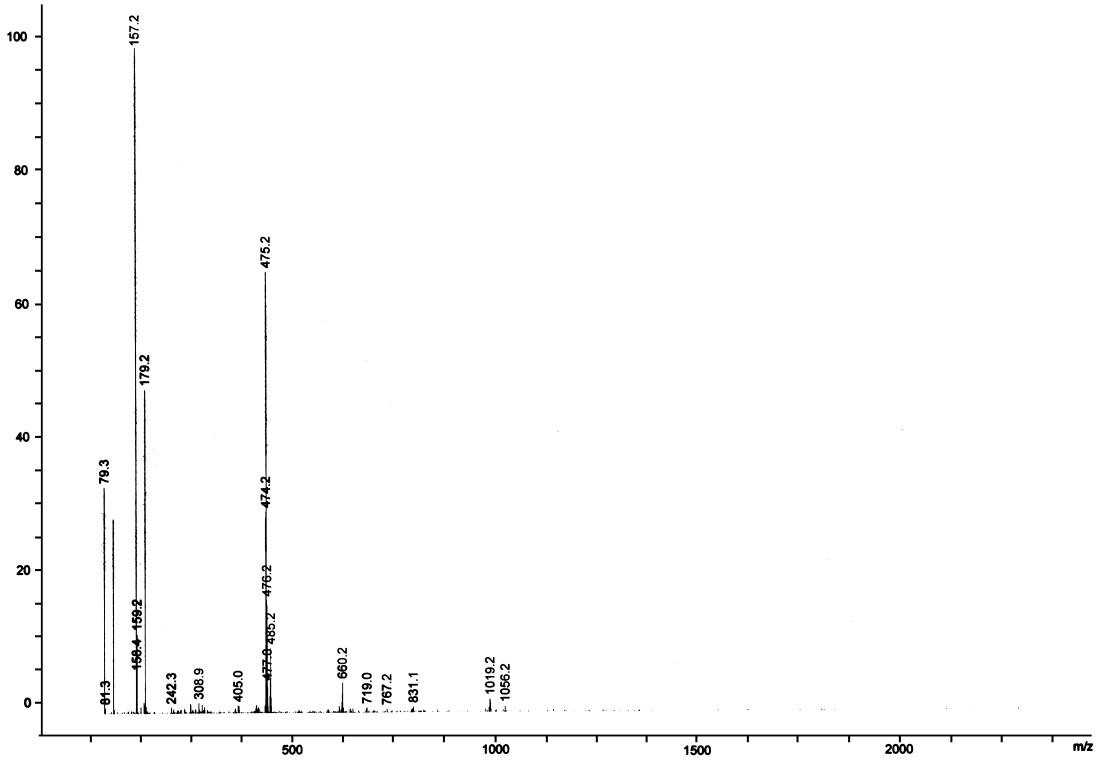


d) Fragmentador de 100V

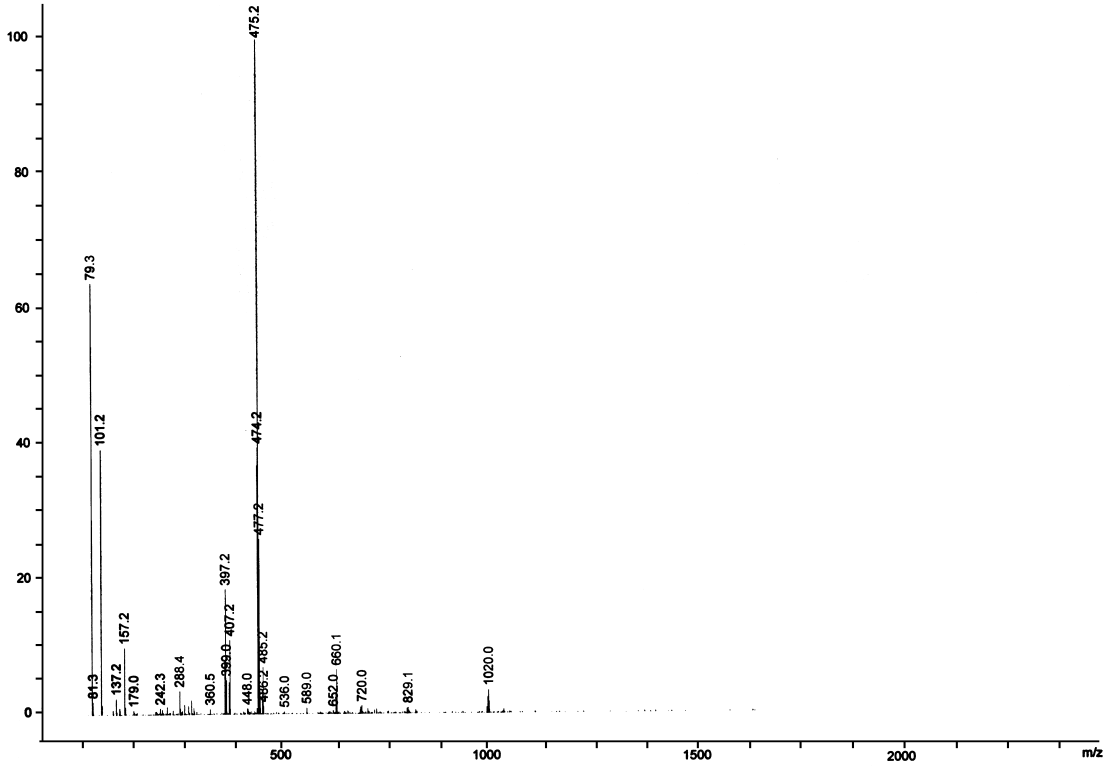


$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$

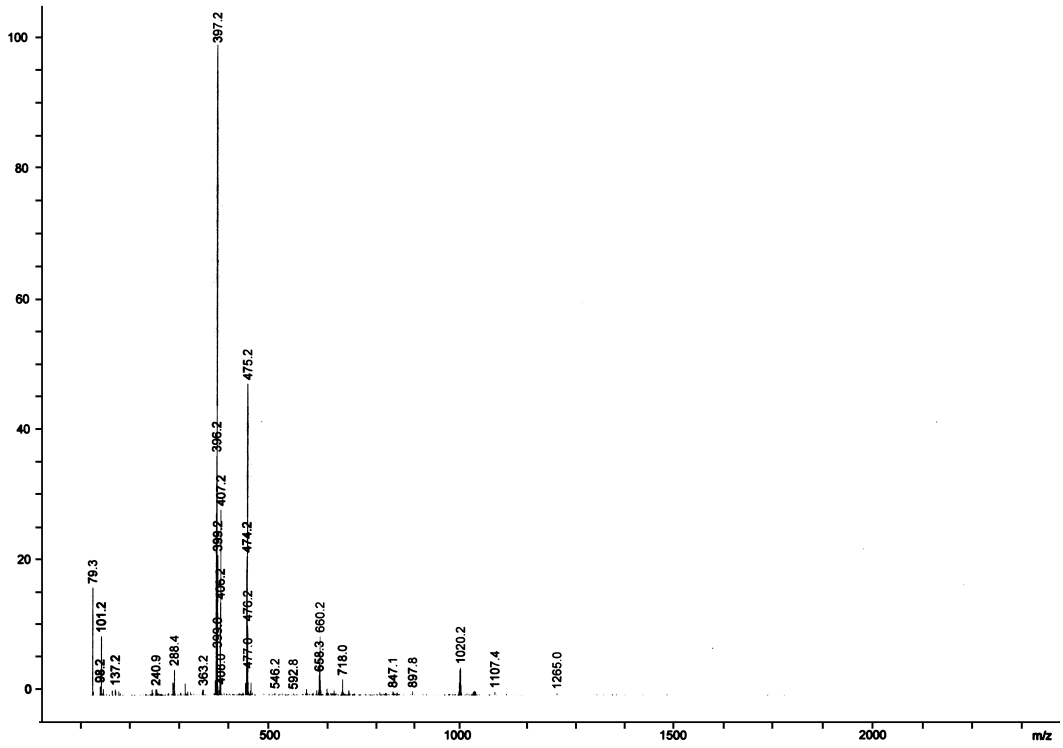
a) Fragmentador de 20V



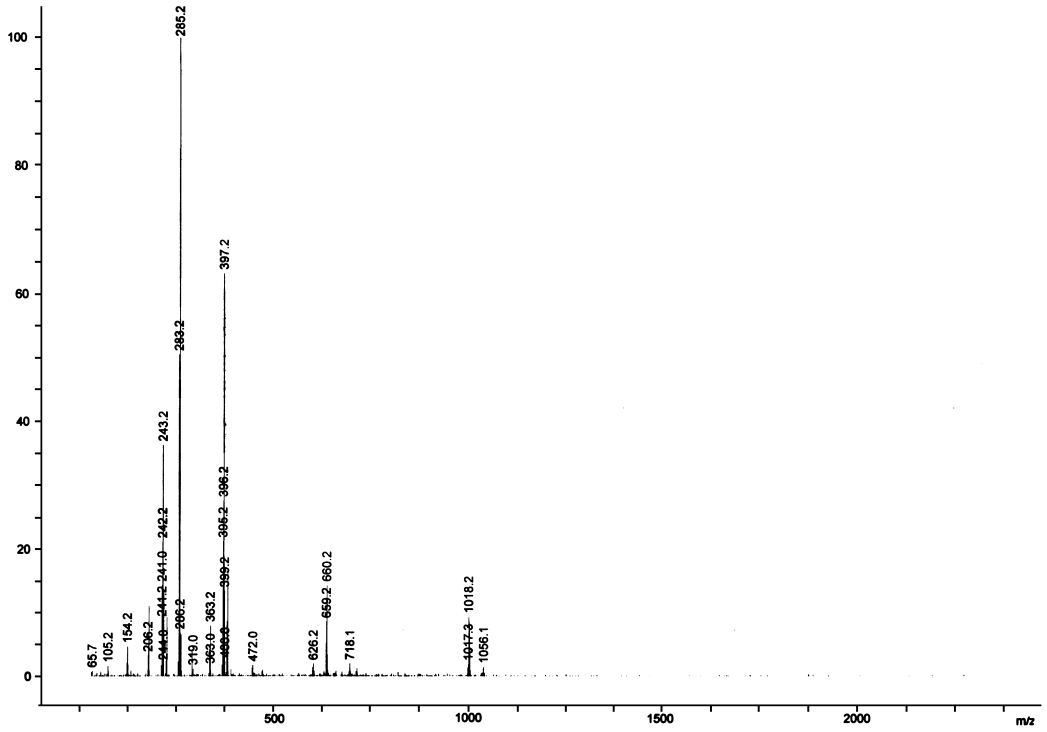
b) Fragmentador de 40V



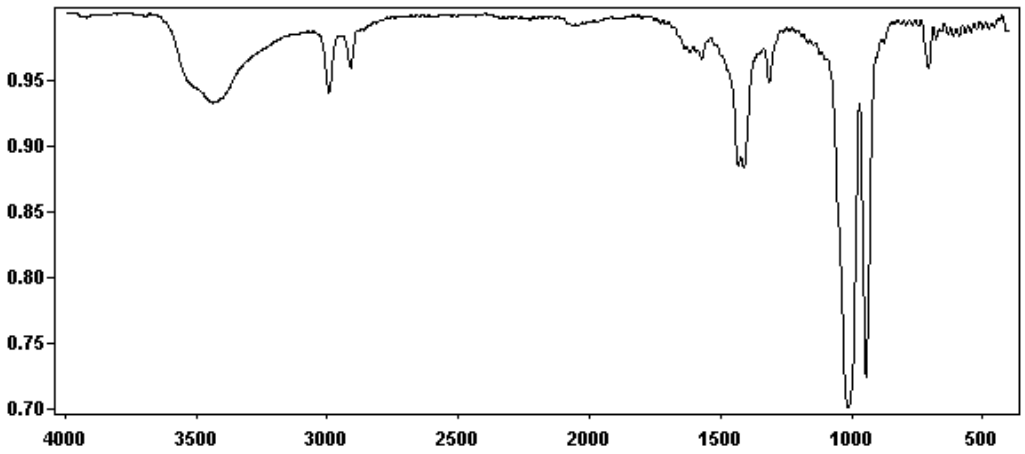
c) Fragmentador de 60V



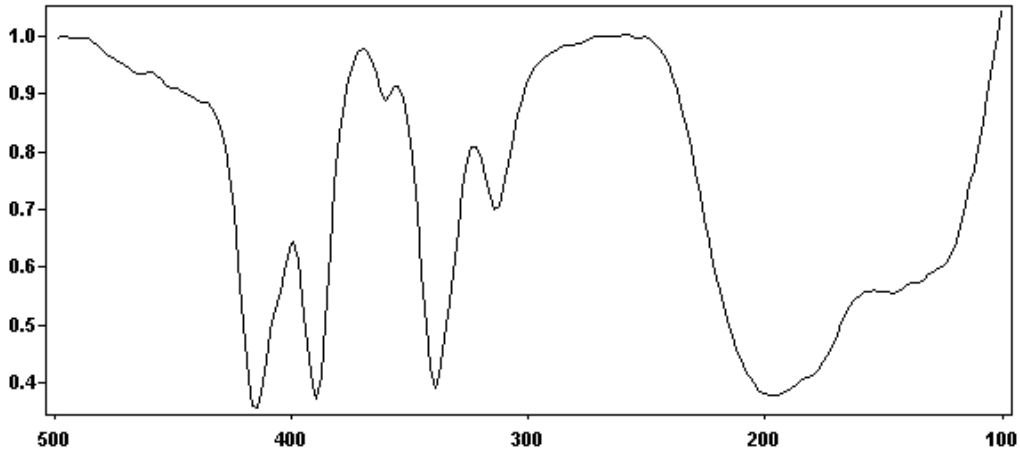
d) Fragmentador de 100V



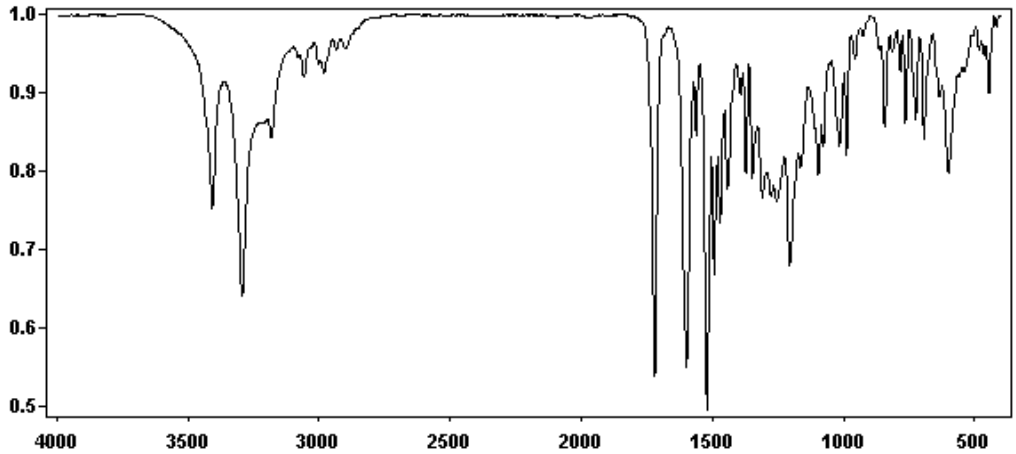
V.A.2.5.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR



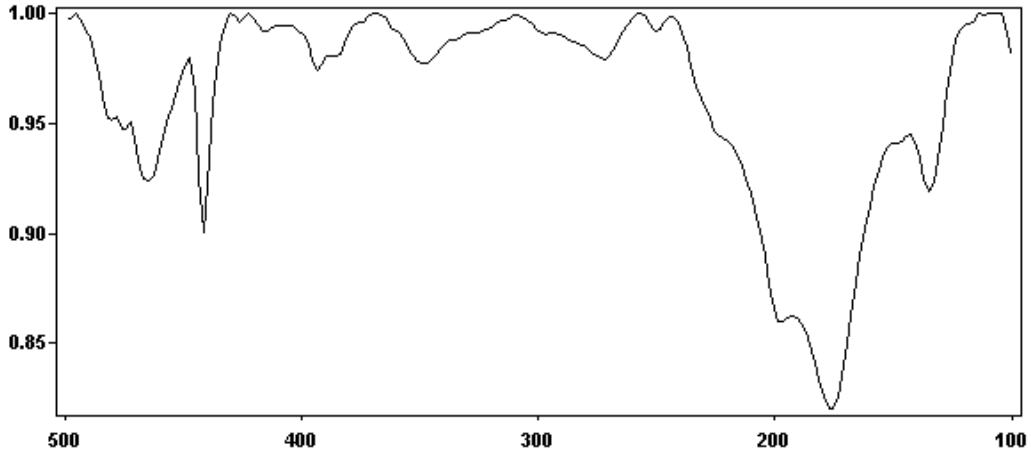
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]** (4000-500 cm^{-1})



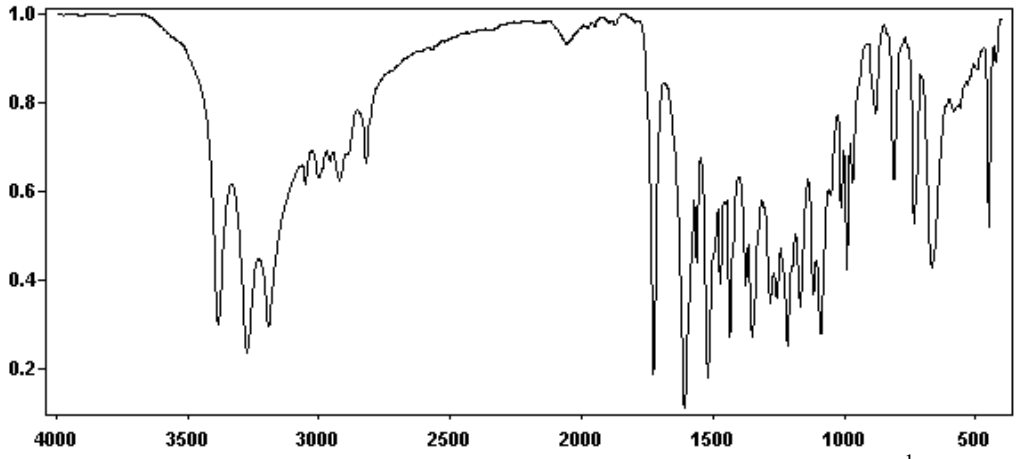
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]** (500-100 cm^{-1})



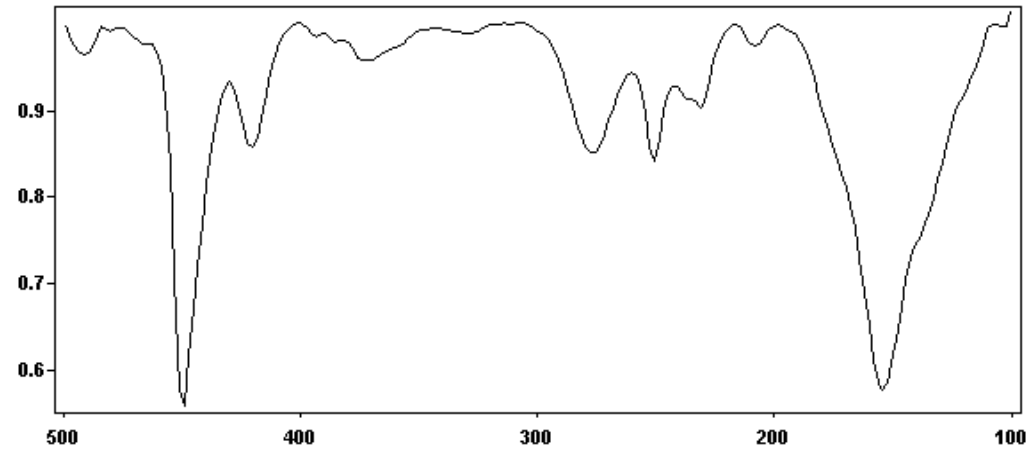
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2$]** (4000-500 cm^{-1})



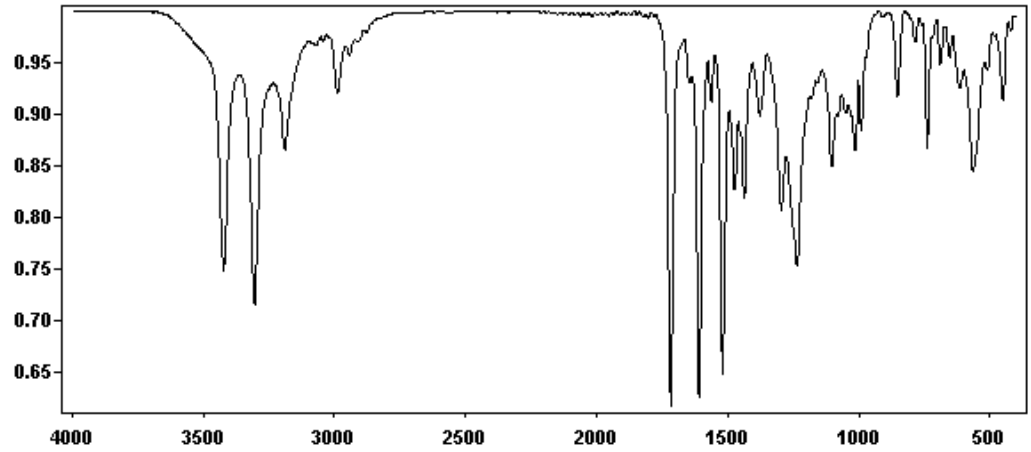
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2]$** (500-100 cm^{-1})



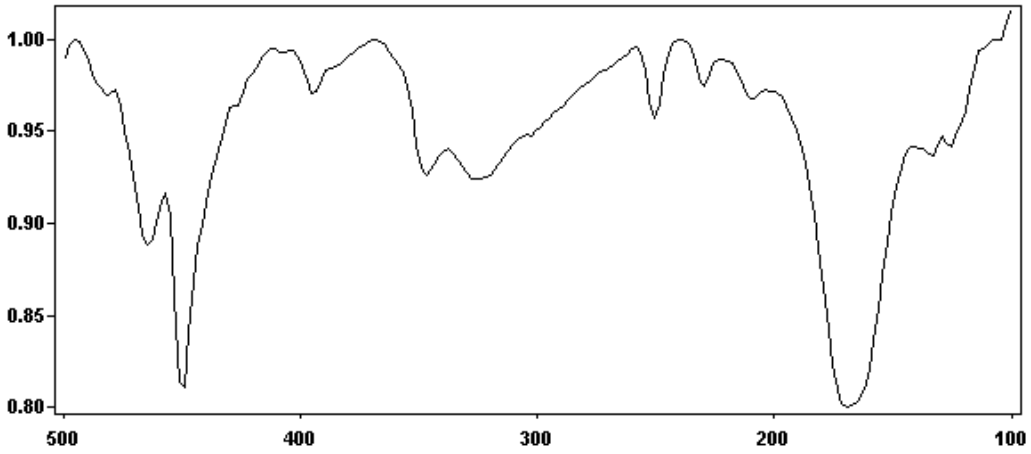
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HXOTSC)_2]$** (4000-500 cm^{-1})



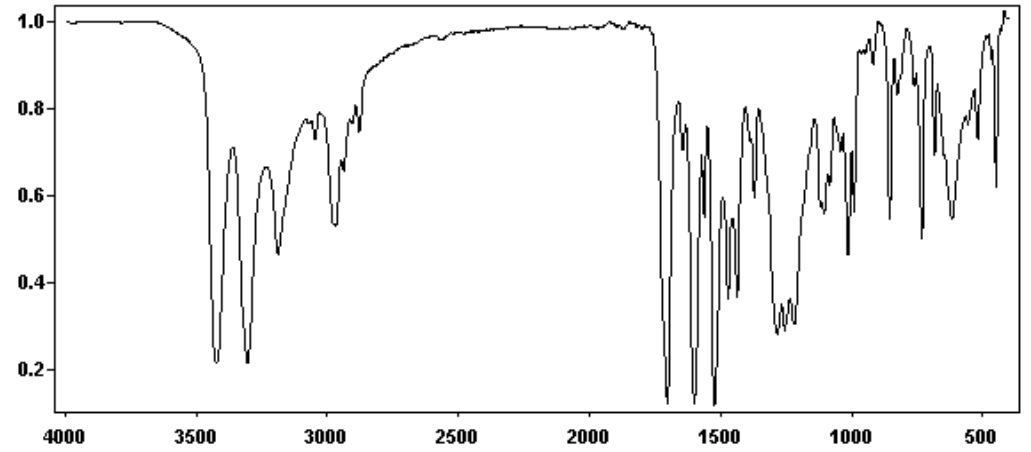
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HXOTSC)_2]$** (500-100 cm^{-1})



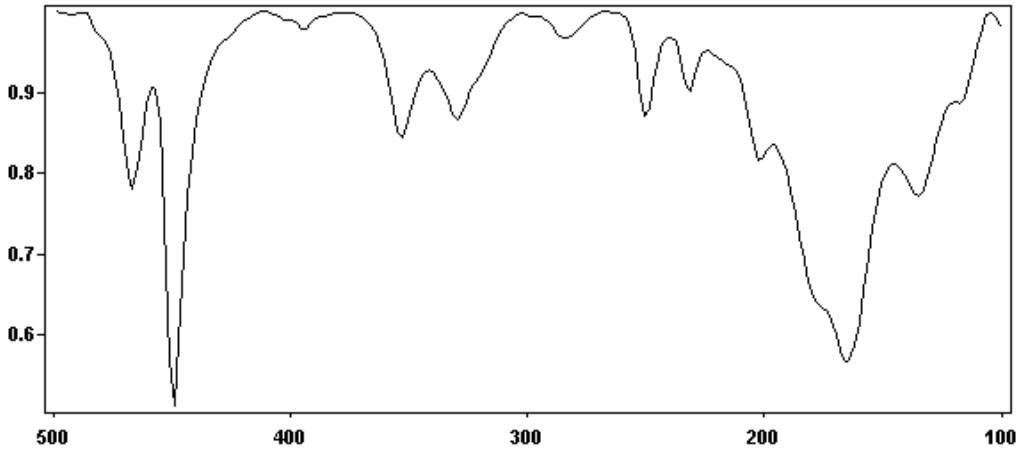
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$]** (4000-500 cm^{-1})



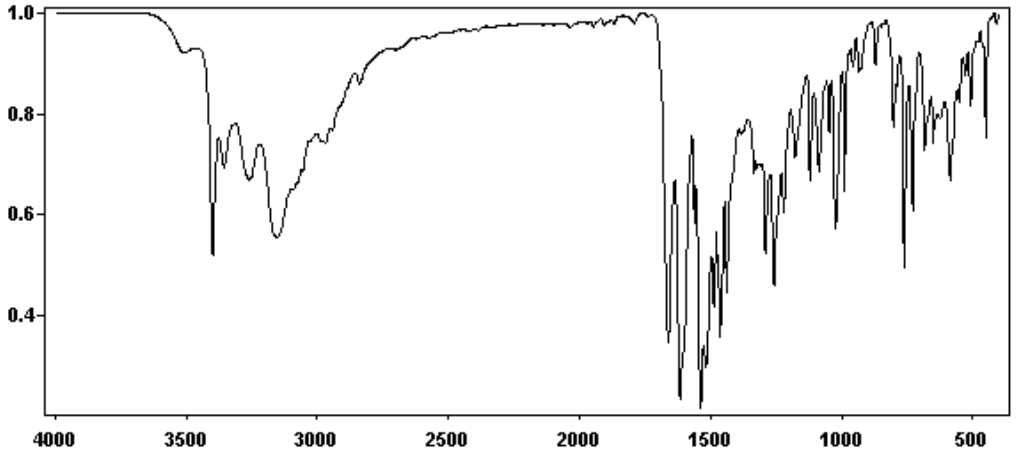
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2$]** (500-100 cm^{-1})



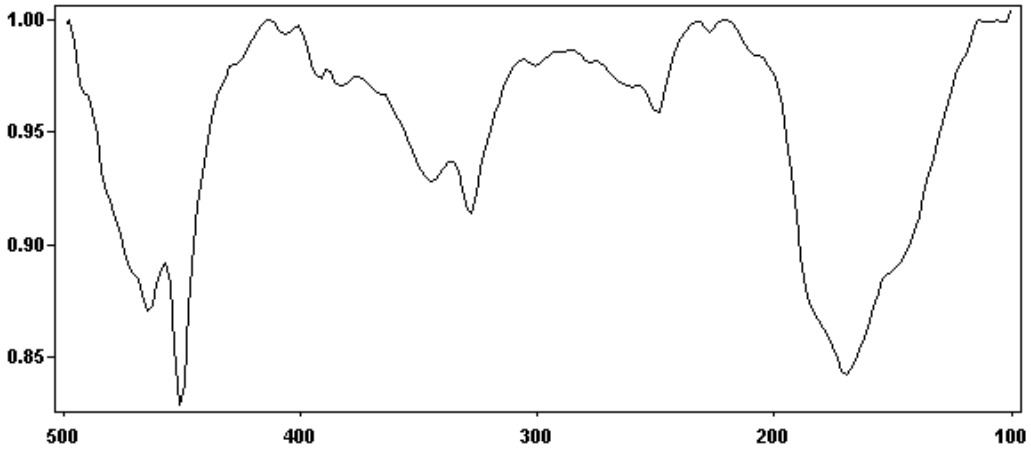
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2$]** (4000-500 cm^{-1})



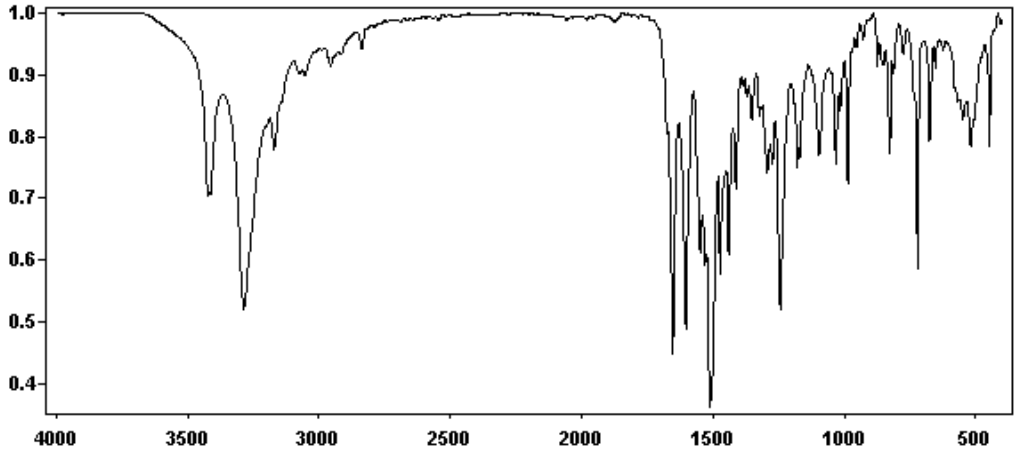
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$** (500-100 cm^{-1})



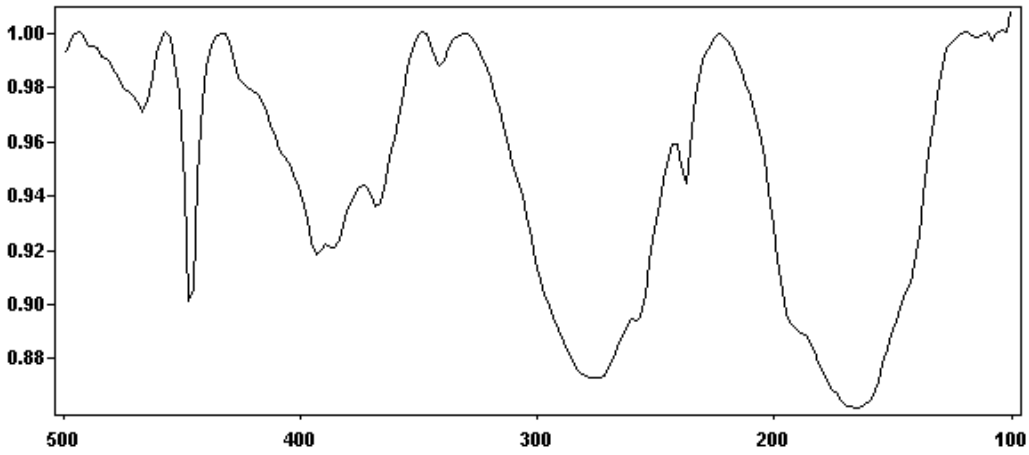
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$** (4000-500 cm^{-1})



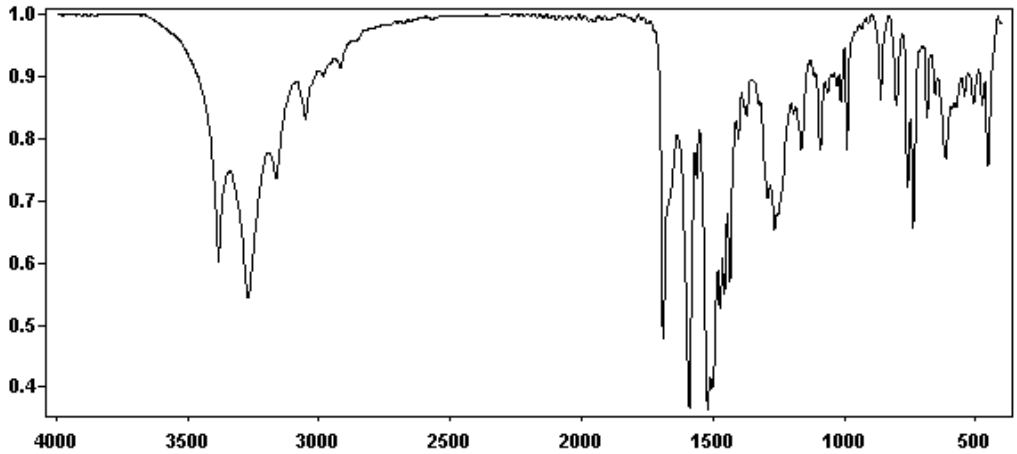
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$** (500-100 cm^{-1})



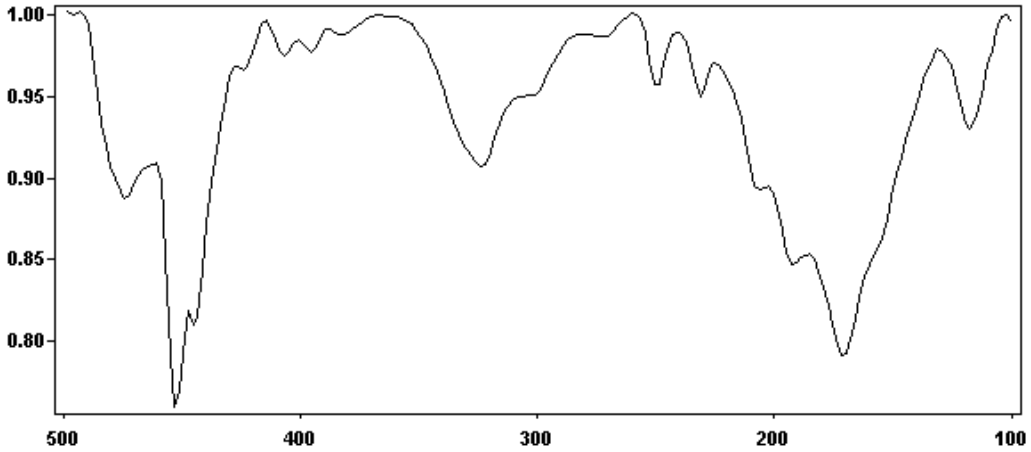
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$]** (4000-500 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$]** (500-100 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2$]** (4000-500 cm^{-1})

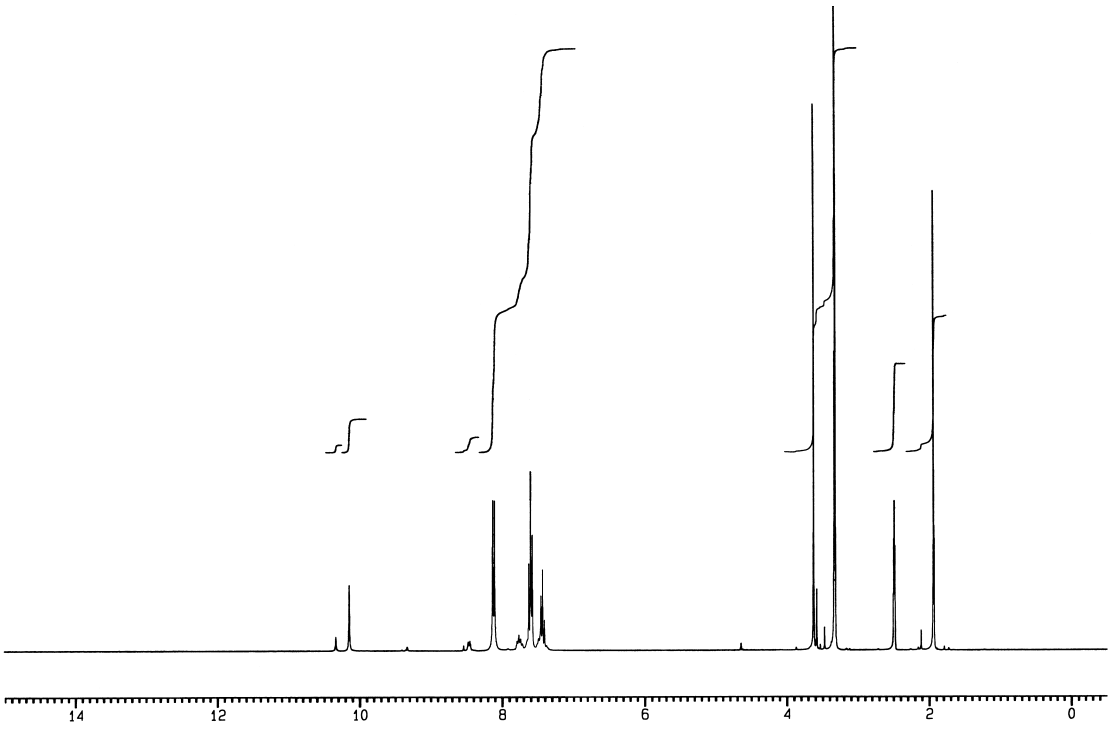


Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2]$** (500-100 cm^{-1})

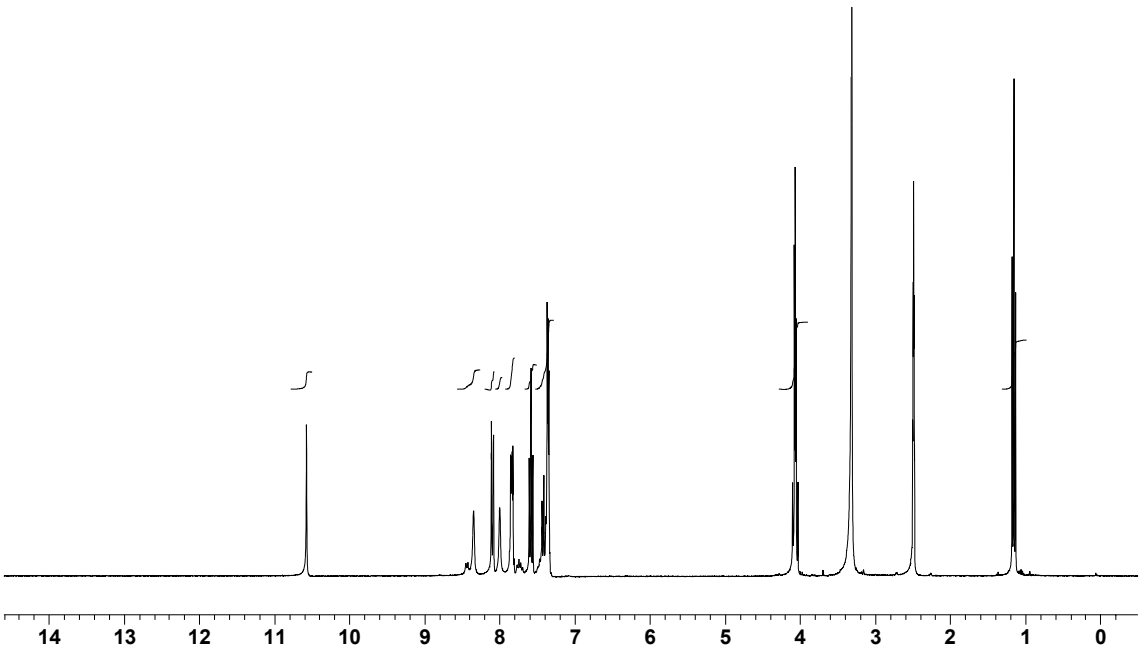
V.A.2.6.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

V.A.2.6.1.- RMN DE ^{1}H

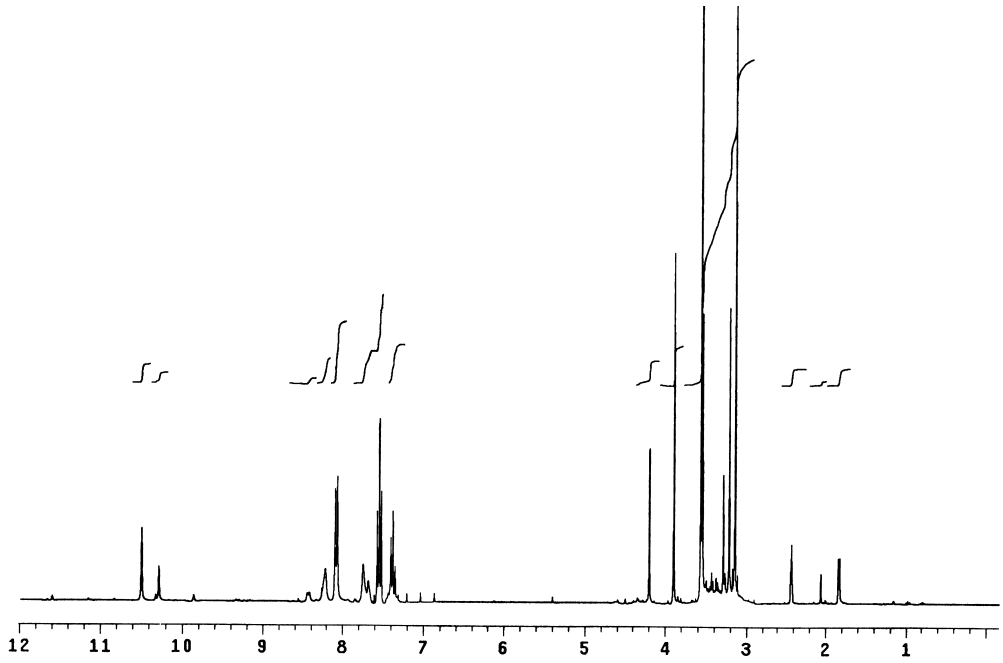
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]**



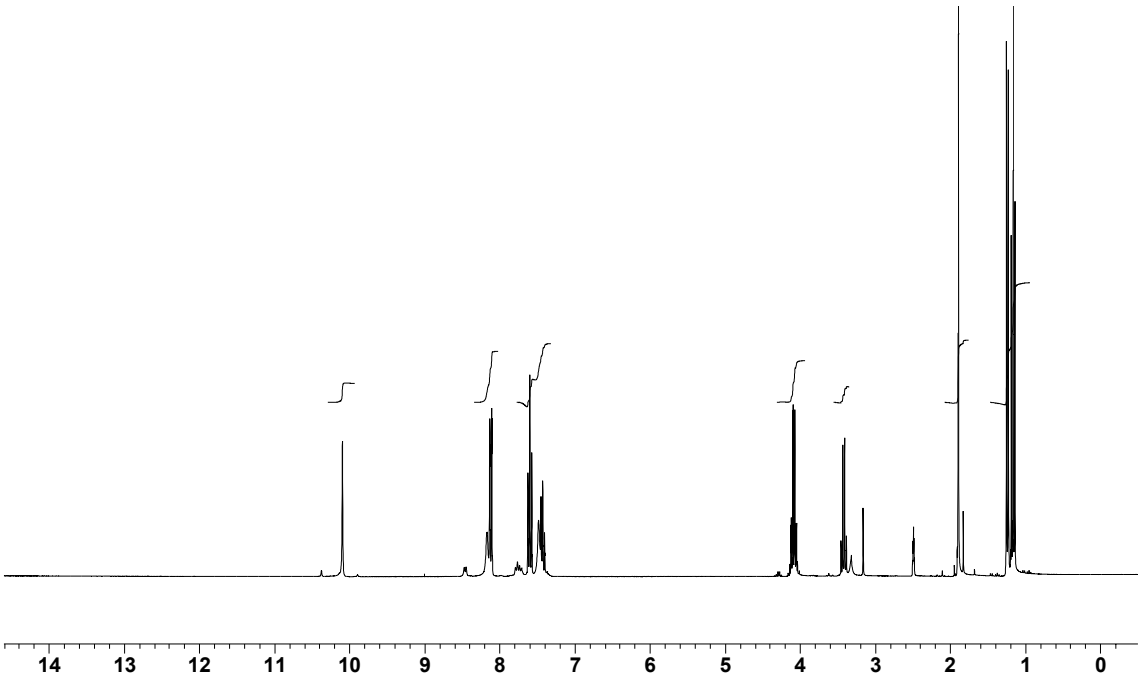
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2Cl_2(HEBTSC)_2$]**



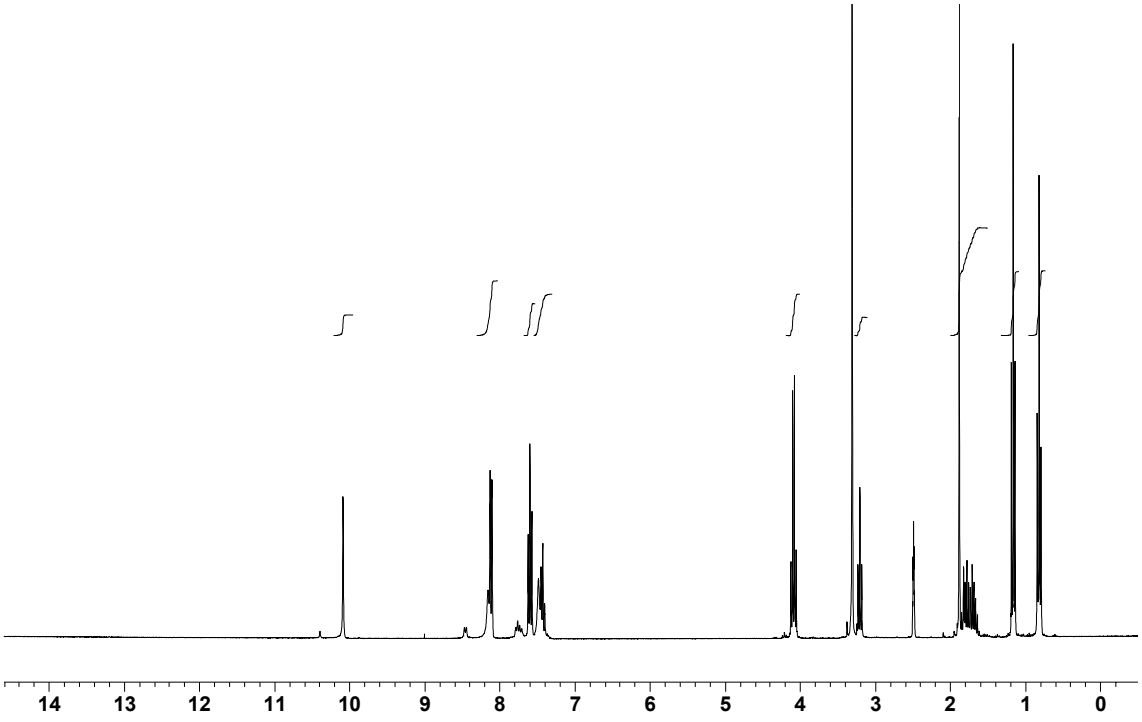
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2Cl_2(HXOTSC)_2]$**



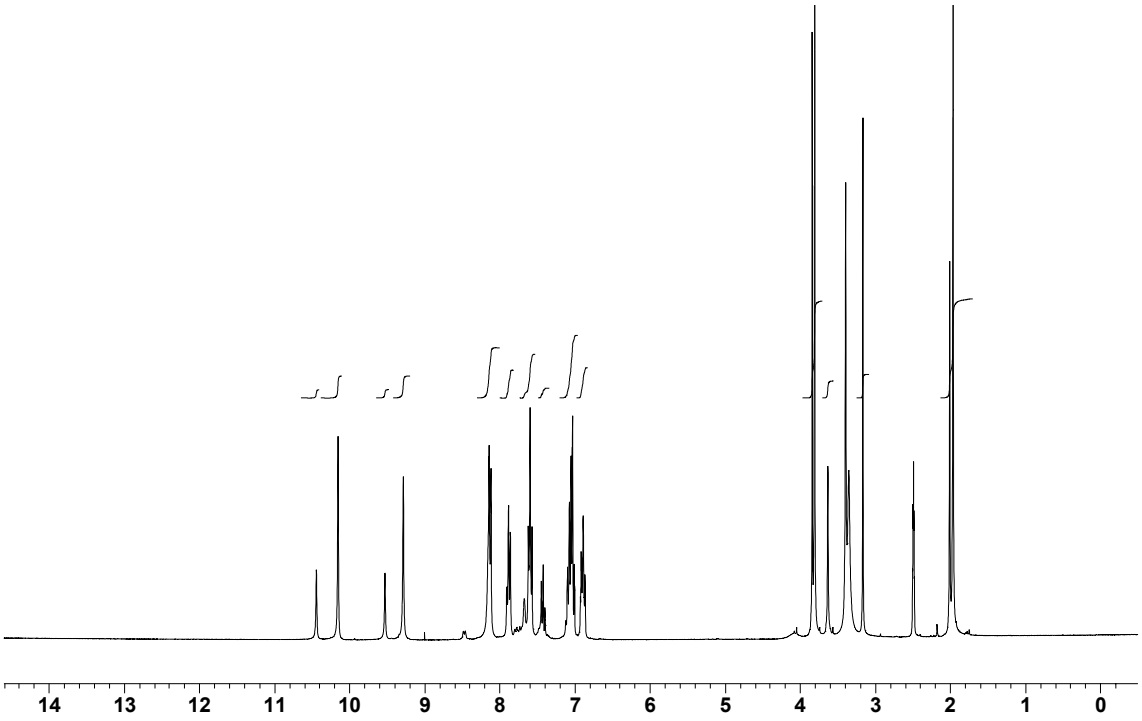
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$**



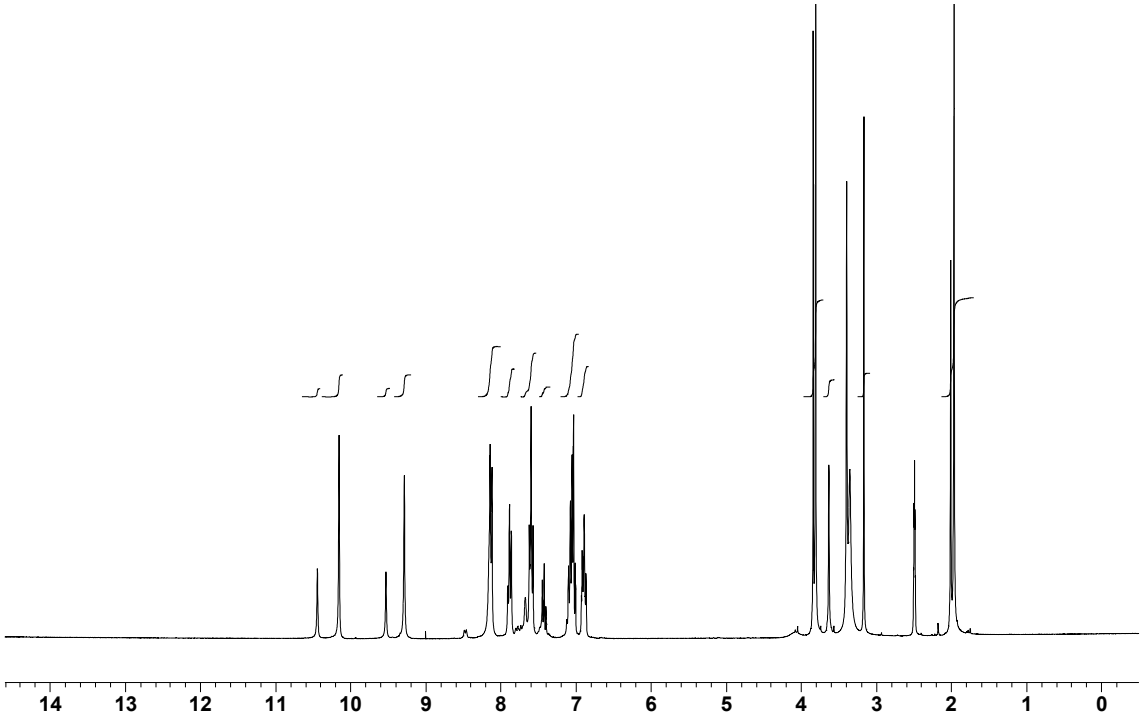
Espectro RMN de ^{1}H de **$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$**



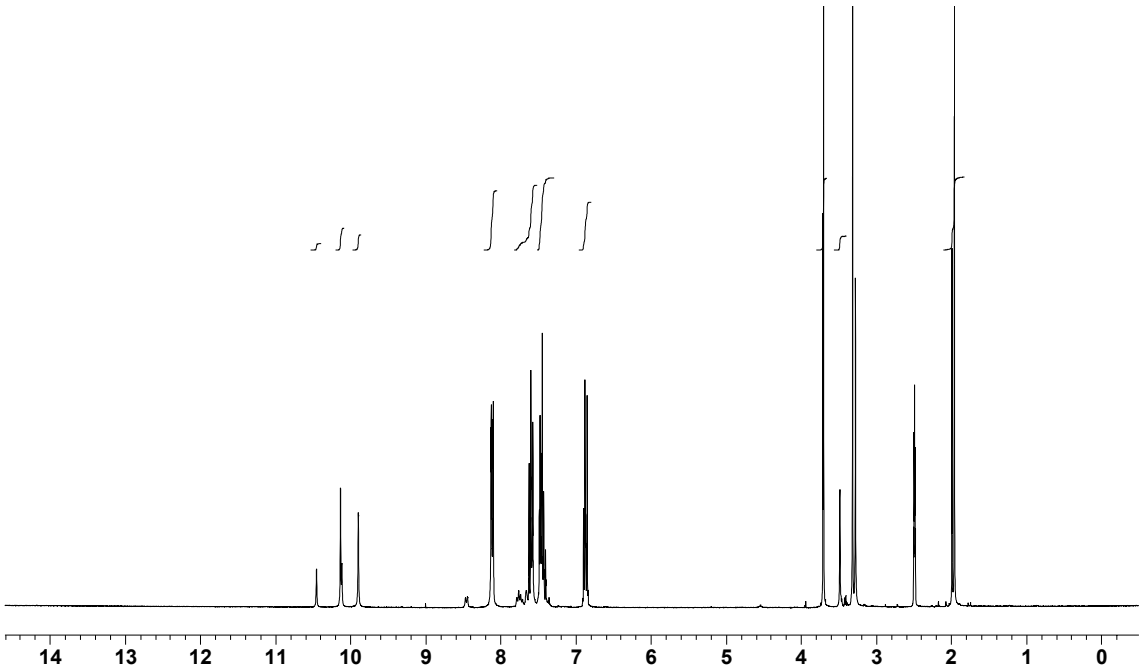
Espectro RMN de ^{1}H de **$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$**



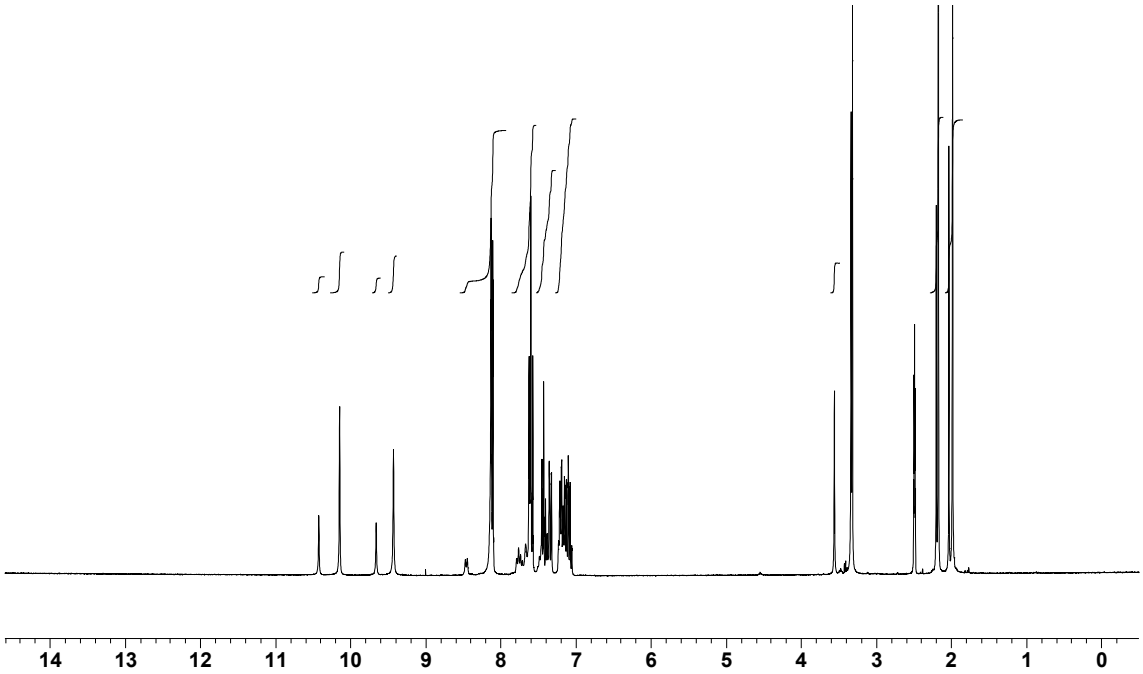
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$**



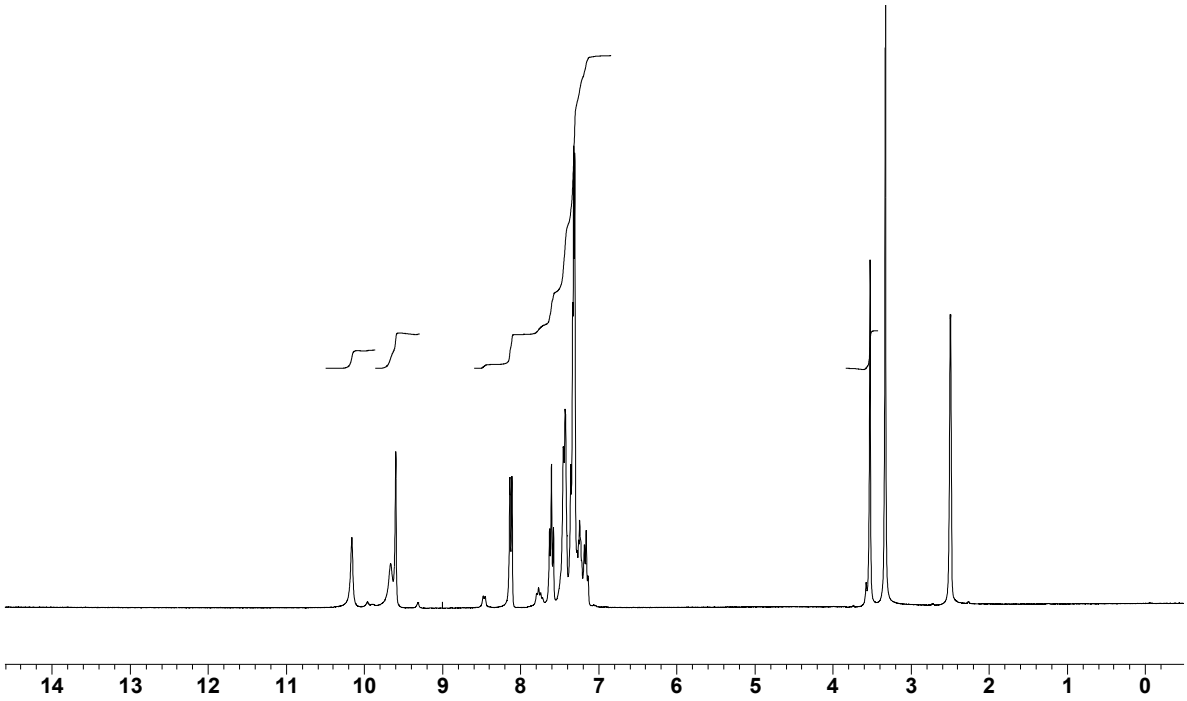
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2]$**



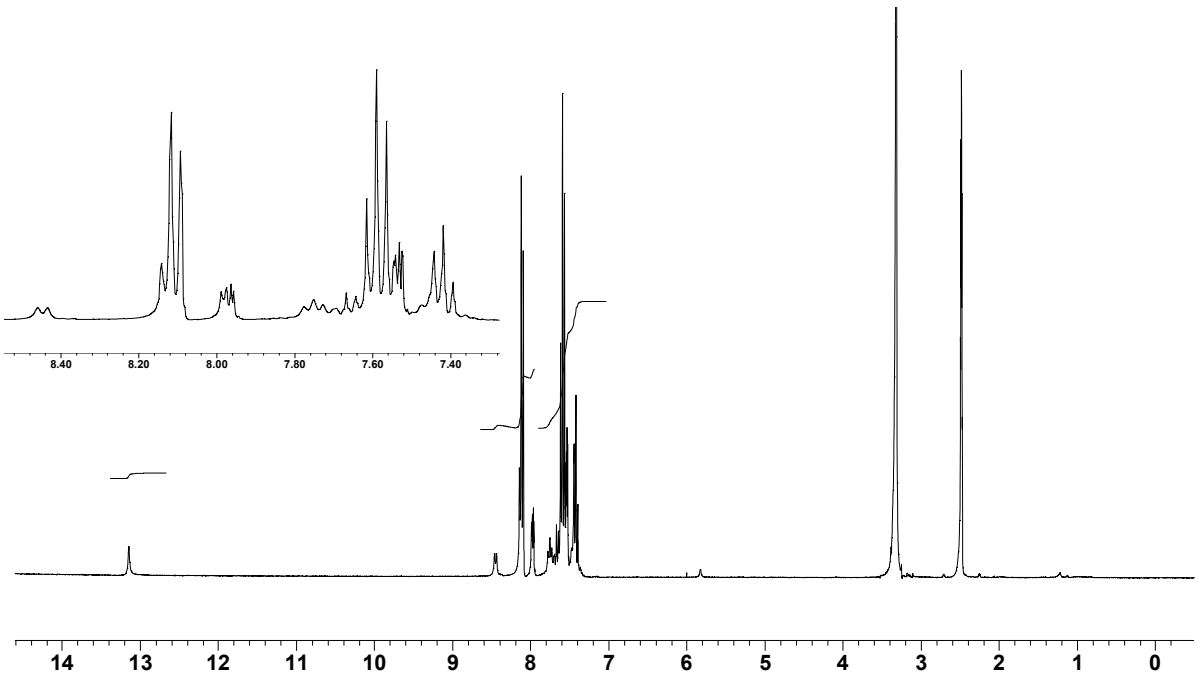
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2$]**



Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$]**

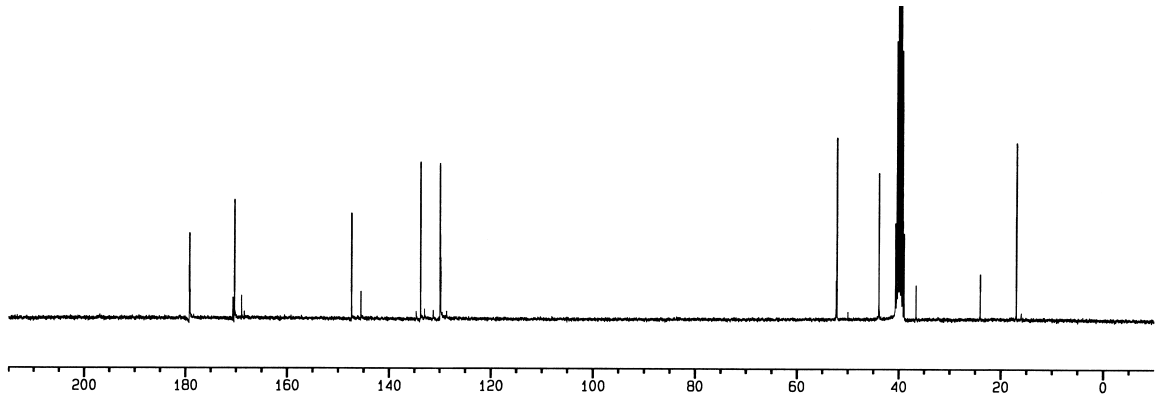


Espectro RMN de ^1H de **$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$**

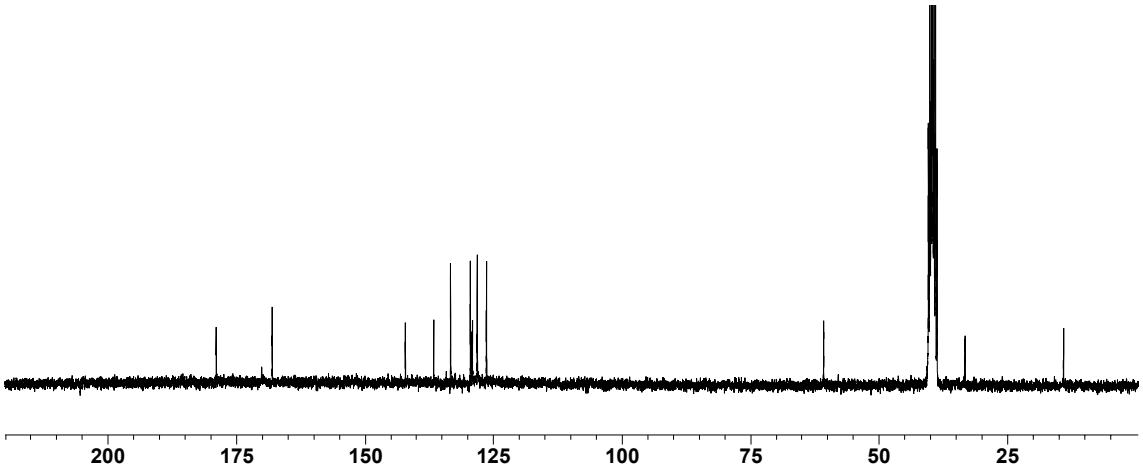


V.A.2.6.2.- RMN DE ^{13}C

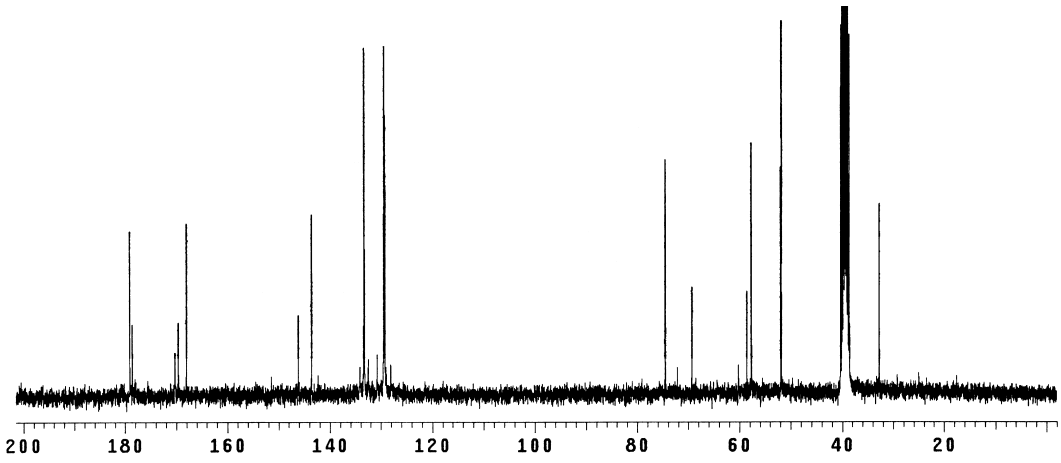
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]**



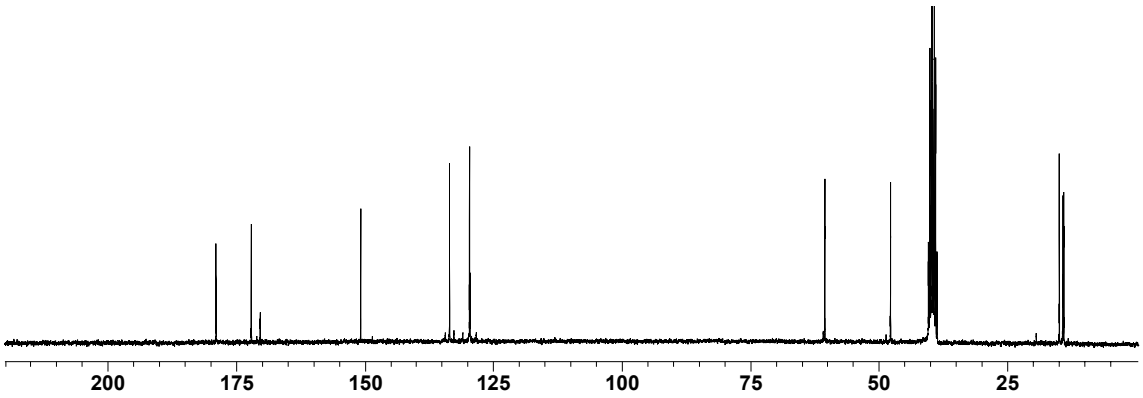
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]**



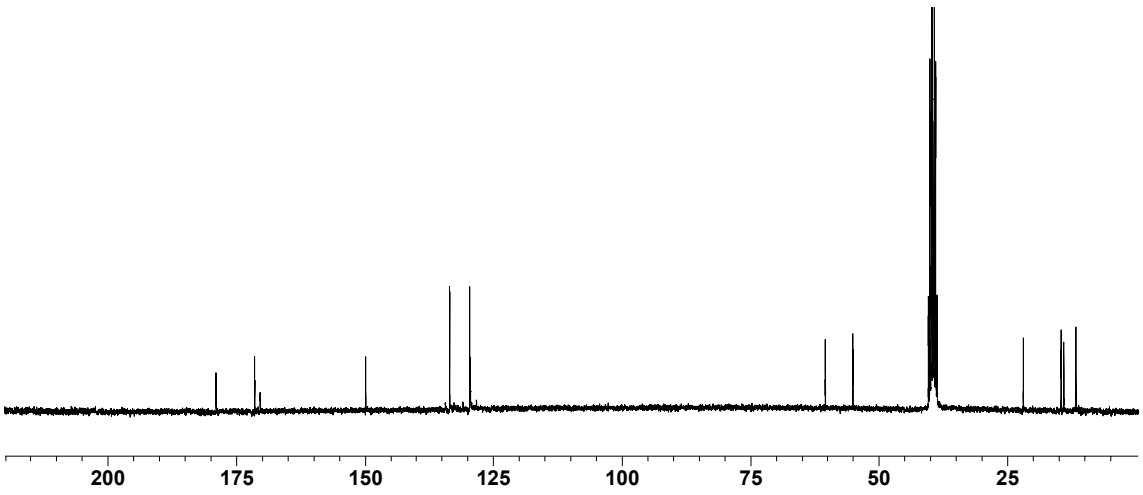
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2Cl_2$(HXOTSC)$_2$]**



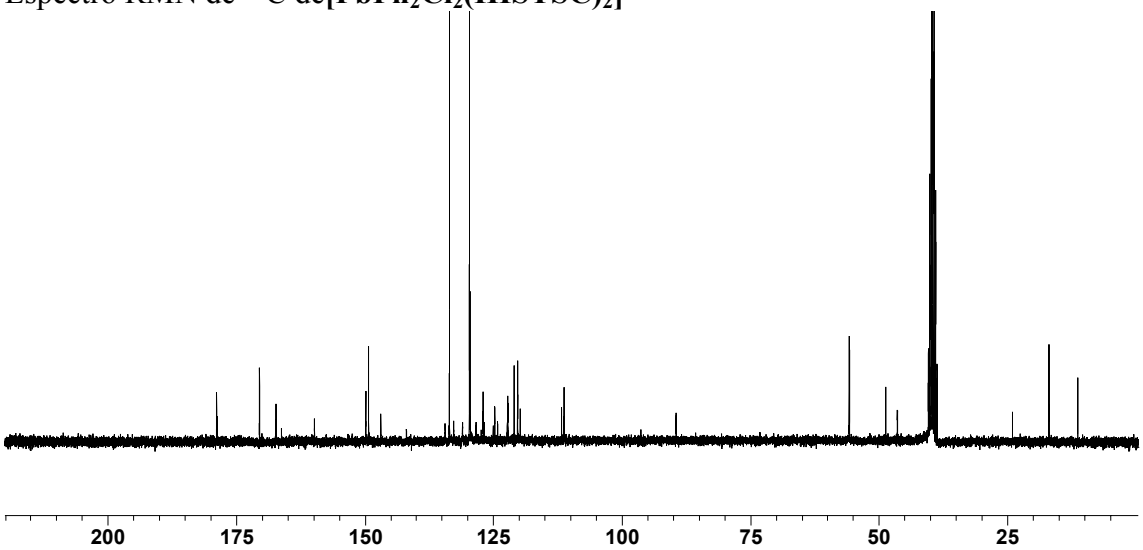
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2Cl_2(HEMTSC)_2]$**



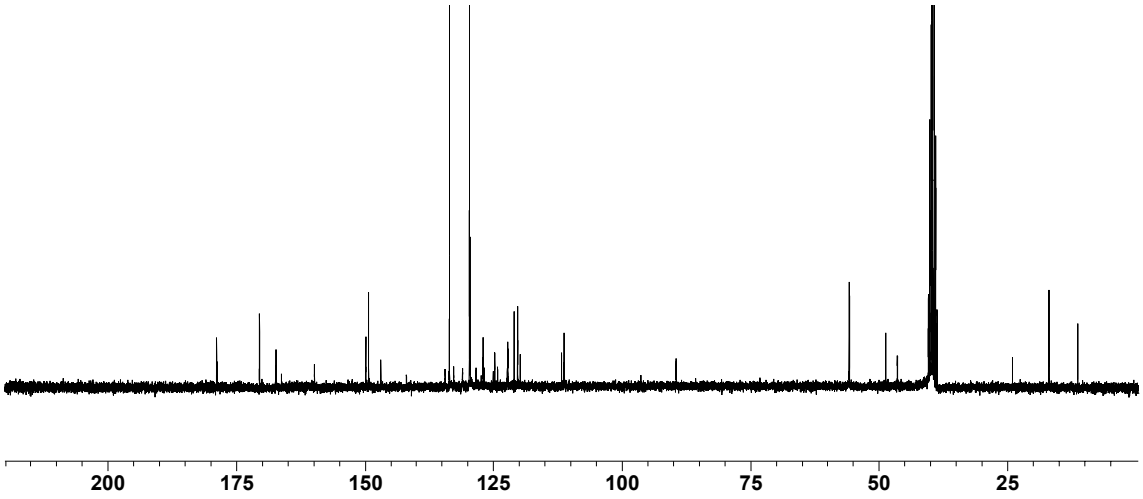
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$**



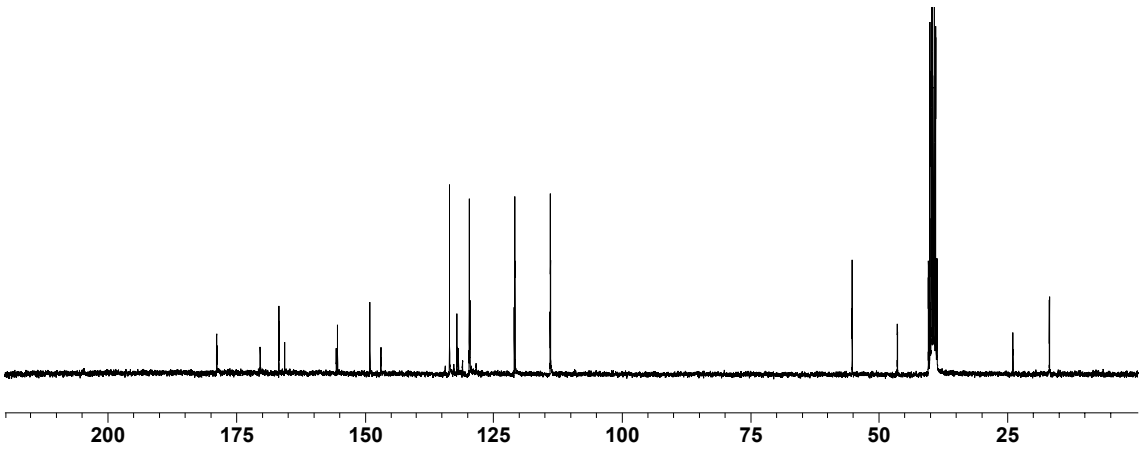
Espectro RMN de ^{13}C de**$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$**



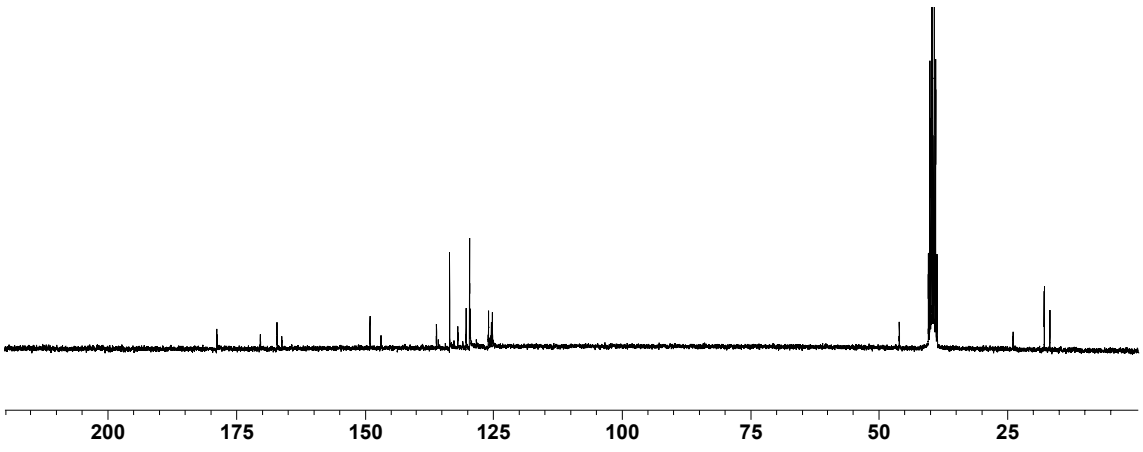
Espectro RMN de ^{13}C de**[$PbPh_2Cl_2$(HISTSC)]**



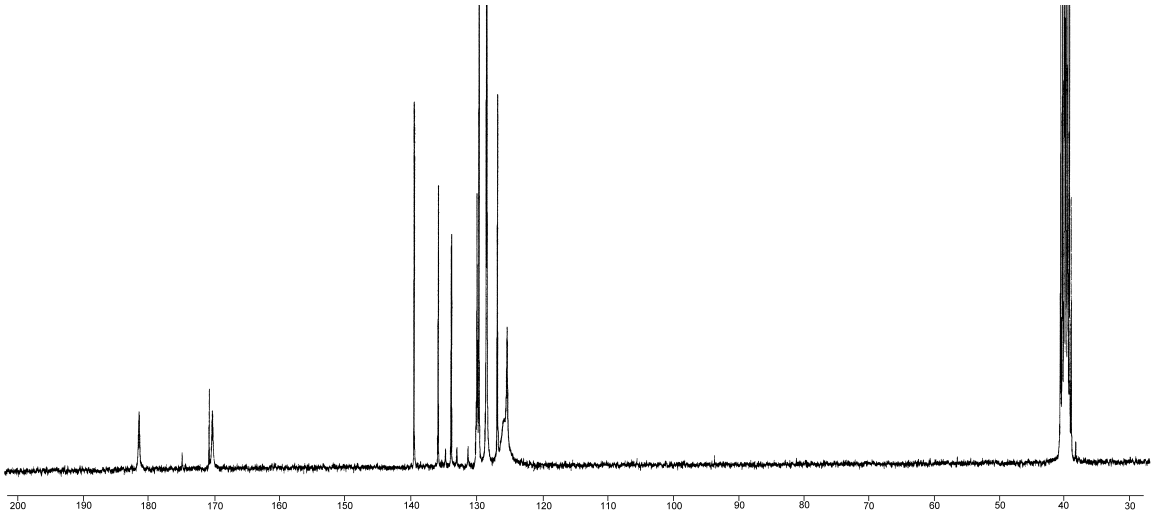
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2Cl_2$(HPSTSC)$_2$]**



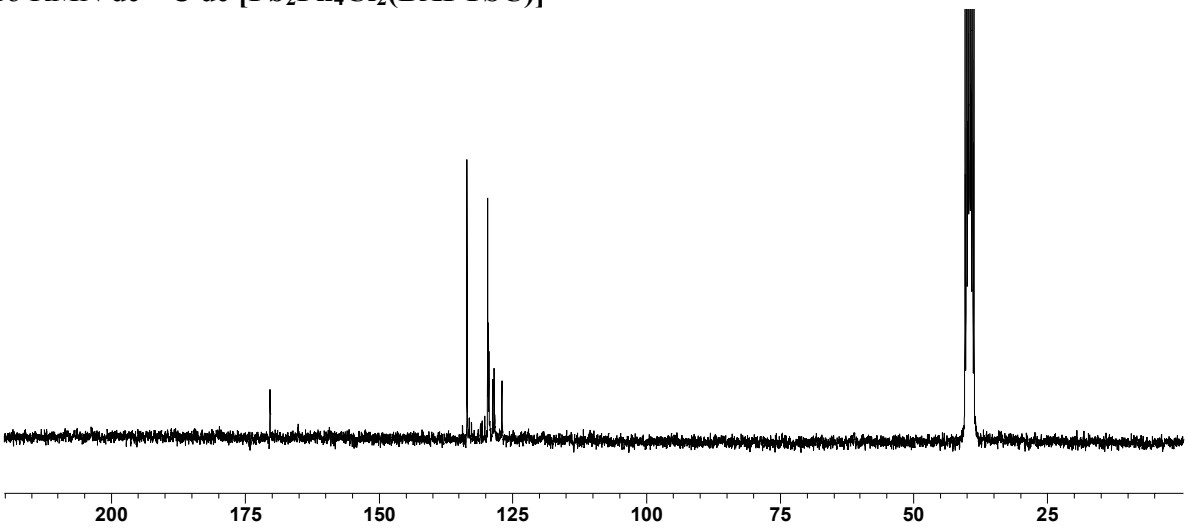
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2Cl_2$(HOAcTSC)$_2$]**



Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)]$**

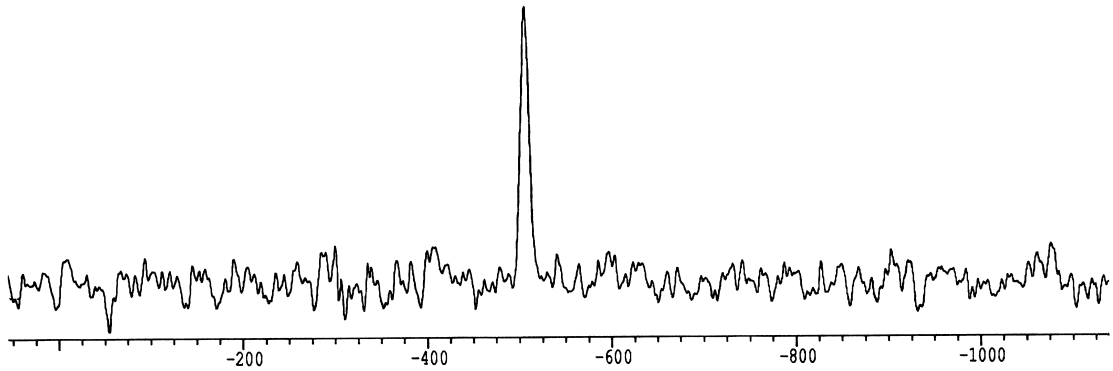


Espectro RMN de ^{13}C de **$[Pb_2Ph_4Cl_2(BAPTSC)]$**

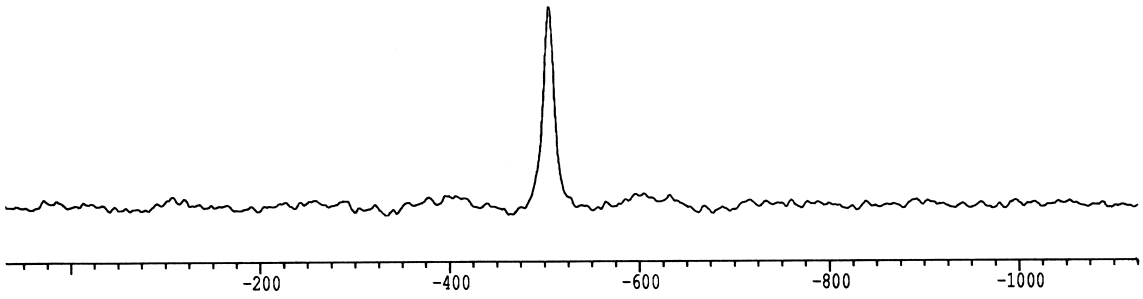


V.A.2.6.3.- RMN DE ^{207}Pb

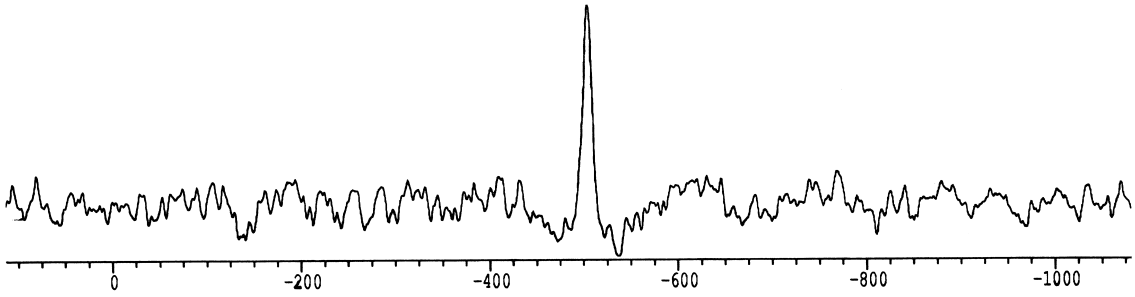
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2Cl_2$(HMATSC)]**



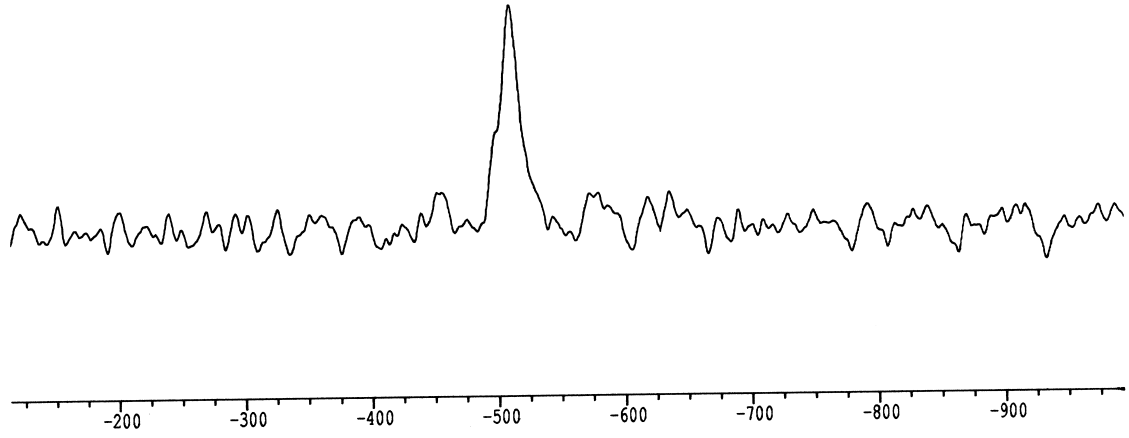
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2Cl_2$(HEBTSC)$_2$]**



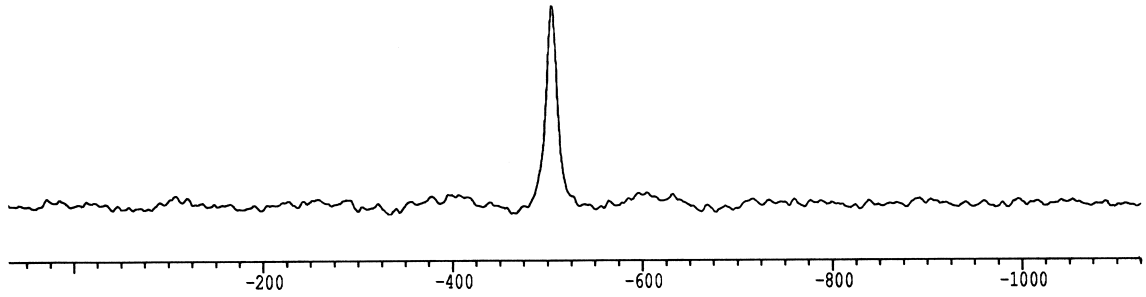
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2Cl_2$(HEMTSC)$_2$]**



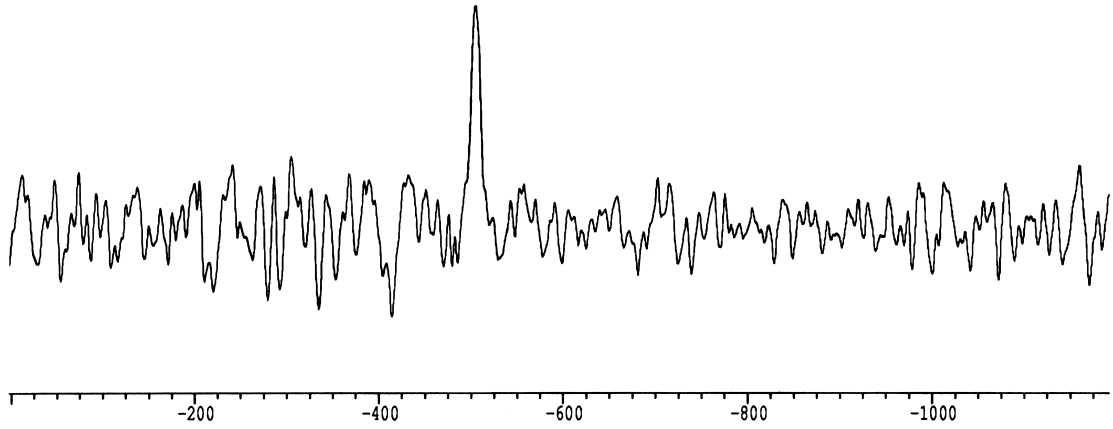
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2Cl_2(HEETSC)_2]$**



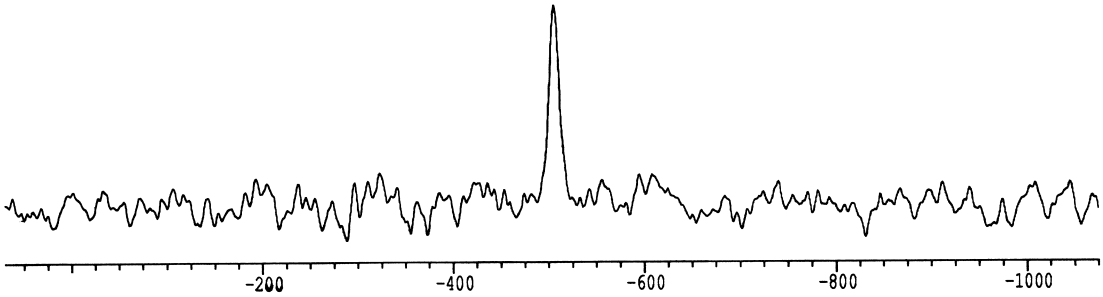
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)_2]$**



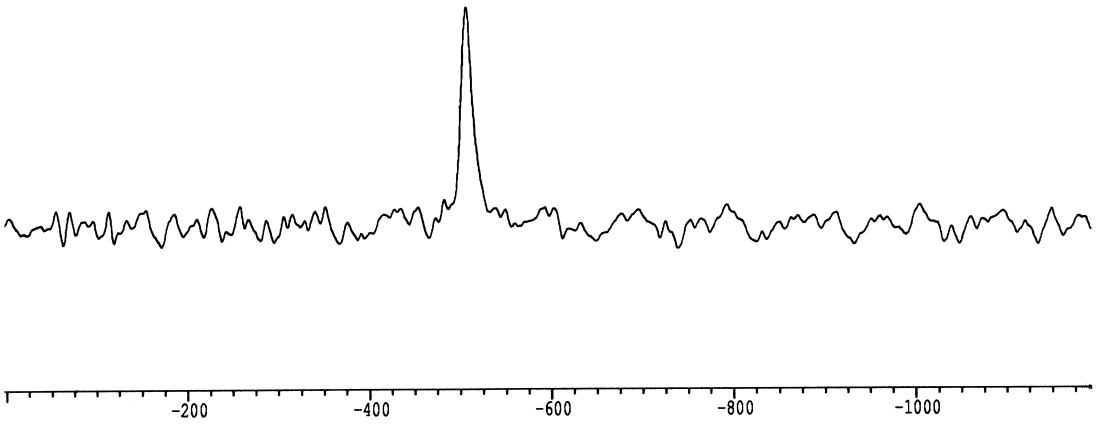
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2Cl_2(HISTSC)]$**



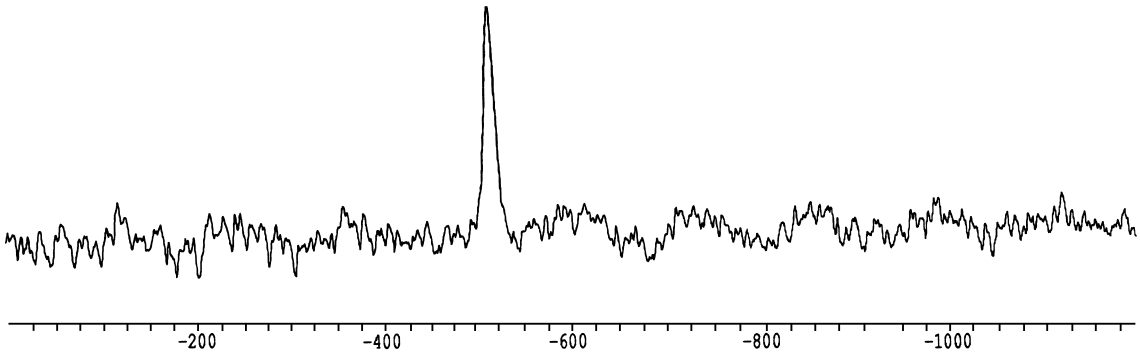
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2Cl_2(HPSTSC)_2$]**



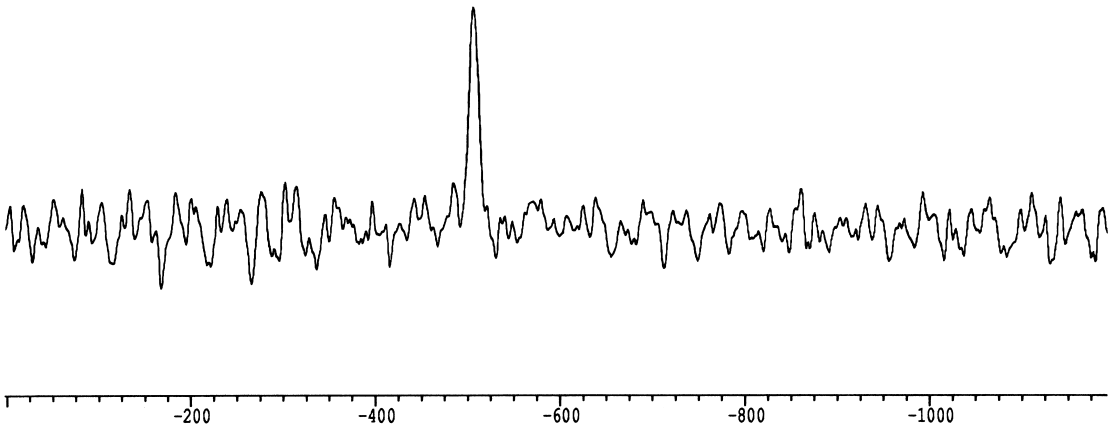
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2Cl_2(HOAcTSC)_2$]**



Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2Cl_2(H_2PAPTSC)_2$]**



Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[Pb_2Ph_4Cl_2$(BAPTSC)]**



APÉNDICE V.B.- $PbPh_2(OAc)_2$

V.B.- REACTIVIDAD FRENTE A $PbPh_2(OAc)_2$

V.B.1.-SÍNTESIS

V.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.B.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

V.B.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS ELECTROSPRAY (ESI)

V.B.2.5.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR

V.B.2.6.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

V.B.2.6.1.- RMN DE ^{1}H

V.B.2.6.2.- RMN DE ^{13}C

V.B.2.6.3.- RMN DE ^{207}Pb

V.B.- REACTIVIDAD FRENTE A $PbPh_2(OAc)_2$

V.B.1.-SÍNTESIS

REACCIONES A Tª AMBIENTE

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMATSC (1:2); Tª ambiente

A una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,26 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,6; H 4,5; N 26,0 y S 20,1.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_{11}N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,8 y S 20,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMATSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,53 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,4; H 4,8; N 26,3 y S 20,3.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_{11}N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,8 y S 20,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMATSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,26 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,3; H 4,7; N 26,5 y S 20,3.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_{11}N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,8 y S 20,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMATSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,53 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,0; H 4,8; N 26,5 y S 20,5.- teóricos (calculados para [H_2L], $C_5H_{11}N_3OS$): C 38,2; H 4,5; N 26,8 y S 20,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEBTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido beige formado. Punto de fusión: 143 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 54,2; H 4,0; N 18,6 y S 14,0. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEBTSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,37 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado (0,052 g, 23 % de rendimiento). Punto de fusión: 191 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 42,8; H 3,1; N 6,8 y S 5,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl(HB)$], $C_{22}H_{18}N_3OSClPb$): C 42,9; H 3,0; N 6,8 y S 5,2. Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Las aguas madres se concentran y se obtiene un sólido aceitoso que no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEBTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido beige formado. Punto de fusión: 163 ºC (d). Datos analíticos (%):

experimentales: C 47,4; H 3,3; N 10,7 y S 8,8.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(HB)_2$], $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pb$): C 46,4; H 3,6; N 10,8 y S 8,2.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEBTSC (1:1); Reflujo

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,37 mmol, 20 mL de metanol) y se añade a una disolución de 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado. Punto de fusión: 135 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 44,6; H 3,4; N 6,2 y S 4,8.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(HB)$], $C_{24}H_{21}N_3O_3SPb$): C 45,1; H 3,3; N 6,4 y S 5,0.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HXOTSC (1:2); Tª ambiente

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca (0,067 g, 48 % de rendimiento). Punto de fusión: 135 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,4; H 3,6; N 7,0 y S 5,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl(XOTSC)$], $C_{19}H_{22}N_3O_4SClPb$): C 37,1; H 3,6; N 6,8 y S 5,2.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HXOTSC (1:1); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,46 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado blanco que se filtra a vacío y se seca (0,038 g, 27 % de rendimiento). Punto de fusión: 135 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,6; H 3,7; N 6,7 y S 5,6.- teóricos (calculados para [$PbPh_2Cl(XOTSC)$], $C_{19}H_{22}N_3O_4SClPb$): C 37,1; H 3,6; N 6,8 y S 5,2.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HXOTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado beige que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 184 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 24,2; H 2,7;N 13,4 y S 10,4.- teóricos (calculados para $[Pb(HX)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pb$): C 24,8; H 2,9; N 14,5 y S 11,0.

2ª fracción: Punto de fusión: 121 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,5; H 3,7; N 11,6 y S 9,0.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(HX)_2]$, $C_{24}H_{26}N_6O_4S_2Pb$): C 39,3; H 3,5; N 11,4 y S 8,7.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HXOTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,46 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado beige que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 144 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 27,1; H 3,0; N 11,7 y S 9,2. El producto aislado no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPRTSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,24 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un aceite amarillo que no se pudo romper con ningún disolvente ni mezclas de disolventes y finalmente se estropeó.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPRTSC (1:1); Tª ambiente

A una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,49 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío, hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 193 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 36,6; H 3,3; N 6,6 y S 5,0. El sólido asilado resultó ser una mezcla que no ha podido ser identificada.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPRTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,24 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 145 ºC. Se aisló un producto que no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPRTSC (1:1); Reflujo

A una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,49 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 181 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,0; H 3,0; N 5,8 y S 6,5. Se aisló un producto que no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEMTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado.

1ª fracción (0,005 g, 3 % de rendimiento): Punto de fusión: 154 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 26,1; H 2,6; N 15,2 y S 11,5.- teóricos (calculados para [$Pb(HE)_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pb$): C 26,3; H 2,9; N 15,3 y S 11,7.

2ª fracción (0,032 g, 20 % de rendimiento): Punto de fusión: 175 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 40,6; H 3,8; N 11,0 y S 8,5.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(HE)_2$], $C_{24}H_{26}N_6O_2S_2Pb$): C 41,1; H 3,7; N 12,0 y S 9,1; (calculados para [$PbPh_2(HE)_2$]·H_2O, $C_{24}H_{28}N_6O_3S_2Pb$): C 40,0; H 3,8; N 11,6 y S 8,9.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEMTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,46 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC disueltos en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 153 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,0; H 4,8; N 9,7 y S 7,3. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEMTSC (1:2); Reflujo

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol) se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado.

1ª fracción: Punto de fusión: 186 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 20,3; H 2,4; N 10,8 y S 8,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HE)], $C_8H_{11}N_3O_3SPb$): C 22,0; H 2,5; N 9,6 y S 7,3.

En una segunda fracción se aisla un sólido aceitoso que no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEMTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,46 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 186 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 20,3; H 2,4; N 10,8 y S 8,2.- teóricos (calculados para [Pb(OAc)(HE)], $C_8H_{11}N_3O_3SPb$): C 22,0; H 2,5; N 9,6 y S 7,3.

De la segunda fracción se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Punto de fusión: 138 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 40,4; H 3,9; N 6,5 y S 5,4.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$, $C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$): C 40,5; H 4,0; N 6,7 y S 5,1.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEETSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,21 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se obtiene un sólido amarillo (poco soluble) que se filtra a vacío y se seca (0,065 g, 42 % de rendimiento). Punto de fusión: 184 ºC(d). Datos analíticos (%): experimentales: C 42,4; H 4,2; N 11,3 y S 8,7.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(HEE)_2]$, $C_{26}H_{30}N_6O_2S_2Pb$): C 42,8; H 4,1; N 11,5 y S 8,7.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEETSC (1:1); Tª ambiente

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,43 mmol, 20 mL de metanol) y se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,058 g, 20 % de rendimiento). Punto de fusión: 132 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,0; H 3,6; N 6,3 y S 5,1.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(HEE)]$, $C_{23}H_{27}N_3O_5SPb$): C 41,7; H 3,8; N 6,9 y S 5,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEETSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,21 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y se

obtiene un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,054 g, 35 % de rendimiento). Punto de fusión: 151 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,0; H 4,2; N 10,4 y S 8,1.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(HEE)_2$], $C_{26}H_{30}N_6O_2S_2Pb$): C 42,8; H 4,1; N 11,5 y S 8,7; (calculados para [$PbPh_2(HEE)_2$]·$2H_2O$, $C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Pb$): C 40,7; H 4,5; N 10,9 y S 8,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEETSC (1:1); Reflujo

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,43 mmol, 20 mL de metanol) y se añade lentamente a 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un precipitado amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,046 g, 30 % de rendimiento). Punto de fusión: 151 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,3; H 4,4; N 10,6 y S 8,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(HEE)_2$], $C_{26}H_{30}N_6O_2S_2Pb$): C 42,8; H 4,1; N 11,5 y S 8,7; (calculados para [$PbPh_2(HEE)_2$]·$2H_2O$, $C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Pb$): C 40,7; H 4,5; N 10,9 y S 8,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMAETSC (1:2); Tª ambiente

0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol), con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,062 g, 44 % de rendimiento). Punto de fusión: 146 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 40,7; H 3,7; N 7,5 y S 5,8.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(HMAE)$], $C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$): C 41,6; H 3,8; N 7,0 y S 5,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMAETSC (1:1); Tª ambiente

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,46 mmol, 20 mL de metanol) y se añade a 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un aceite amarillo que se rompe con éter etílico y precipita un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,045 g, 32 % de rendimiento).

Punto de fusión: 146 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,6; H 3,7; N 7,0 y S 5,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)$(HMAE)], $C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$): C 41,6; H 3,8; N 7,0 y S 5,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMAETSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,23 mmol, 20 mL de metanol) con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca (0,032 g, 23 % de rendimiento). Punto de fusión: 146 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 41,3; H 3,7; N 7,2 y S 5,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)$(HMAE)], $C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$): C 41,6; H 3,8; N 7,0 y S 5,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HMAETSC (1:1); Reflujo

A una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,46 mmol, 20 mL de metanol) con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca (0,036 g, 26 % de rendimiento). Punto de fusión: 146 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,7; H 3,6; N 7,2 y S 5,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)$(HMAE)], $C_{21}H_{23}N_3O_3SPb$): C 41,6; H 3,8; N 7,0 y S 5,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HANTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,20 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,048 g, 36 % de rendimiento). Punto de fusión: 126 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 43,7; H 3,8; N 8,1 y S 4,5.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)$(ANTSC)]·MeOH, $C_{26}H_{30}N_4O_4SPb$): C 44,5; H 4,3; N 8,0 y S 4,6.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HANTSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,40 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,053 g, 40 % de rendimiento). Punto de fusión: 126 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,0; H 4,6; N 7,6 y S 4,0.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$, $C_{27}H_{34}N_4O_5SPb$): C 44,1; H 4,6; N 7,6 y S 4,3.

El sólido obtenido se recristalizó en una mezcla de Metanol:Etanol en relación molar (1:1) y se obtuvieron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HANTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,20 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,050 g, 38 % de rendimiento). Punto de fusión: 126 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 43,7; H 4,1; N 7,9 y S 4,5.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$, $C_{27}H_{34}N_4O_5SPb$): C 44,1; H 4,6; N 7,6 y S 4,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HANTSC (1:1); Reflujo

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,40 mmol, 20 mL de metanol) se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución de 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,037 g, 28 % de rendimiento). Punto de fusión: 126 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 42,3; H 4,2; N 8,3 y S 5,0.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot MeOH$, $C_{26}H_{30}N_4O_4SPb$): C 44,5; H 4,3; N 8,0 y S 4,6.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HISTSC (1:2); Tª ambiente

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC disueltos en 5 mL de metanol y la mezcla se

mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,054 g, 32 % de rendimiento). Punto de fusión: 181 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 46,8; H 4,4; N 12,1 y S 7,1.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(ISTSC)_2]$, $C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$): C 47,0; H 4,3; N 12,2 y S 7,0.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HISTSC (1:1); Tª ambiente

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,36 mmol, 20 mL de metanol) y se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada a una disolución 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,047 g, 28 % de rendimiento).

1ª fracción: Punto de fusión: 183 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 47,0; H 4,4; N 12,0 y S 6,3.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(ISTSC)_2]$, $C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$): C 47,0; H 4,3; N 12,2 y S 7,0.

2ª fracción: Punto de fusión: 162 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 44,5; H 4,3; N 7,8 y S 4,4.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$, $C_{26}H_{28}N_4O_4SPb$): C 44,6; H 4,0; N 8,0 y S 4,6.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HISTSC (1:2); Reflujo

A una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol) y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,038 g, 23 % de rendimiento). Punto de fusión: 184 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 46,7; H 4,3; N 12,3 y S 7,1.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(ISTSC)_2]$, $C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$): C 47,0; H 4,3; N 12,2 y S 7,0.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HISTSC (1:1); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,36 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido blanco formado (0,050 g, 30 % de rendimiento).

1ª fracción: Punto de fusión: 162 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 44,1; H 4,2; N 7,8 y S 4,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(ISTSC)$], $C_{26}H_{28}N_4O_4SPb$): C 44,6; H 4,0; N 8,0 y S 4,6.

2ª fracción: Punto de fusión: 183 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 46,3; H 4,3; N 12,0 y S 7,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(ISTSC)_2$], $C_{36}H_{40}N_8O_4S_2Pb$): C 47,0; H 4,3; N 12,2 y S 7,0.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPSTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado (0,045 g, 36 % de rendimiento). Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,0; H 4,4; N 7,7 y S 4,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$, $C_{26}H_{30}N_4O_5SPb$): C 43,5; H 4,2; N 7,8 y S 4,5.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPSTSC (1:1); Tª ambiente

0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,36 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado (0,031 g, 25 % de rendimiento). Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,1; H 4,4; N 7,6 y S 4,2.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(PSTSC)\cdot H_2O$], $C_{26}H_{30}N_4O_5SPb$): C 43,5; H 4,2; N 7,8 y S 4,5.

De las aguas madres se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPSTSC (1:2); Reflujo

0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,18 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido cristalino amarillo formado (0,025 g, 20 % de rendimiento). Punto de fusión: 143 ºC. Datos analíticos (%):

experimentales: C 43,4; H 4,2; N 8,2 y S 4,6.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$, $C_{26}H_{30}N_4O_5SPb$): C 43,5; H 4,2; N 7,8 y S 4,5.

En una segunda fracción se obtienen unos cristales amarillos adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HPSTSC (1:1); Reflujo

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,36 mmol, 20 mL de metanol) y se añade lentamente a 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo formado (0,028 g, 23 % de rendimiento). Punto de fusión: 147 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 42,8; H 3,9; N 7,6 y S 4,2.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot 2H_2O$, $C_{26}H_{32}N_4O_6SPb$): C 42,4; H 4,3; N 7,6 y S 4,3.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:2); Tª ambiente

A una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,19 mmol, 20 mL de metanol) y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece unos cristales amarillos que se filtran a vacío y se secan (0,043 g, 32 % de rendimiento). Estos cristales son adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Punto de fusión: 132 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,8; H 4,6; N 7,5 y S 4,2.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$, $C_{26{,}75}H_{31}N_4O_{3{,}75}SPb$): C 44,8; H 4,4; N 7,8 y S 4,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:1); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,38 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparecen unos cristales amarillos que se filtra a vacíon y se secan (0,047 g, 35 % de rendimiento). Estos cristales son adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Punto de fusión: 132 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,9; H 4,6; N 7,8 y S

4,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(OAcTSC)$]·0,75MeOH, $C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}SPb$): C 44,8; H 4,4; N 7,8 y S 4,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:2); Reflujo

A una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,19 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparecen unos cristales amarillos que se filtran a vacío y se secan (0,038 g, 28 % de rendimiento). Estos cristales son adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Punto de fusión: 132 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 45,5; H 4,5; N 7,6 y S 4,3.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(OAcTSC)$]·0,75MeOH, $C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}SPb$): C 44,8; H 4,4; N 7,8 y S 4,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HOAcTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,38 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece unos cristales amarillos que se filtran a vacío y se secan (0,045 g, 33 % de rendimiento). Punto de fusión: 132 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 45,2; H 4,5; N 7,8 y S 4,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(OAcTSC)$]·0,75MeOH, $C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}SPb$): C 44,8; H 4,4; N 7,8 y S 4,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HBuGTSC (1:2); Tª ambiente

A una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,25 mmol, 20 mL de metanol). La suspensión se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo las aguas madres se guardan a baja temperatura durante 12 horas hasta que aparece un sólido amarillo cristalino que se filtra a vacío y se seca (0,074 g, 48 % de rendimiento). Punto de fusión: 181 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 40,2; H 4,0; N 6,7 y S 5,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(BuGTSC)$], $C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$): C 40,5; H 4,0; N 6,7 y S 5,1.

De las aguas se aislaron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Cuando se repite la síntesis en las mismas condiciones, se obtiene un sólido cristalino amarillo (0,08 g, 42 % de rendimiento). Punto de fusión: 171 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 39,6; H 4,4; N 10,5 y S 8,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(BuGTSC)_2$], $C_{26}H_{34}N_6O_4S_2Pb$): C 40,7; H 4,4; N 10,9 y S 8,3.

En una segunda fracción se obtienen unos cristales amarillos adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Los cristales resultaron ser [$PbPh_2Cl(BuGTSC)$].

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HBuGTSC (1:1); T[a] ambiente

0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,49 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo cristalino que se forma (0,051 g, 33 % de rendimiento). Punto de fusión: 180 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 40,5; H 4,1; N 6,7 y S 5,0.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(BuGTSC)$], $C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$): C 40,5; H 4,0; N 6,7 y S 5,1.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HBuGTSC (1:2); Reflujo

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,25 mmol, 20 mL de metanol) y se añade a una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo cristalino que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,0; H 3,2; N 6,9 y S 5,8. El sólido aislado resultó ser una mezcla que no ha podido ser identificada.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HBuGTSC (1:1); Reflujo

0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se le añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,49 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,4; H 3,1; N 7,1 y S 5,7. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:2); Tª ambiente

Se disuelven 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,28 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca (0,095 g, 46 % de rendimiento). Punto de fusión: 207 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 36,1; H 3,8; N 11,4 y S 8,7.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$, $C_{22}H_{28}N_6O_5S_2Pb$): C36,3; H 3,8; N 11,5 y S 8,8.

En una segunda fracción se obtienen unos cristales amarillos de composición $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:1); Tª ambiente

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,57 mmol, 20 mL de metanol) y se añade a una disolución de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se guardan las aguas madres a baja temperatura durante 12 h y aparecen unos cristales amarillos, adecuados para su estudio por difracción de rayos X ,que se filtran a vacío y se secan (0,094 g, 28 % de rendimiento). Punto de fusión: 185 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 38,5; H 3,5; N 7,0 y S 5,1.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$, $C_{19}H_{21}N_3O_4SPb$): C 38,4; H 3,5; N 7,1 y S 5,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:2); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,28 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: > 250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,1; H 3,3; N 7,2 y S 5,4.- teóricos (calculados para $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$, $C_{18}H_{19}N_3O_4SPb$): C 37,2; H 3,3; N 7,2 y S 5,5.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:1); Reflujo

Se prepara una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,57 mmol, 20 mL de metanol) y se añade a una disolución de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C14,7; H 0,9; N 5,0 y S 4,0. Producto no identificado.

En una segunda fracción se obtiene una mezcla formada por láminas amarillos y por unos cristales amarillos, que resultaron adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

Láminas amarillos: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,1; H 3,3; N 7,2 y S 5,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)$(MeGTSC)], $C_{18}H_{19}N_3O_4SPb$): C 37,2; H 3,3; N 7,2 y S 5,5.

Cristales amarillos: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 34,5; H 2,7; N 7,6 y S 5,8.- teóricos (calculados para [$PbPh_2$(GTSC)]. H_2O, $C_{15}H_{15}N_3O_3SPb$): C 34,3; H 2,9; N 8,0 y S 6,1.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:1) (Disolvente etanol); Reflujo

Se disuelven 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de etanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,57 mmol, 20 mL de etanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,5; H 3,6; N 7,1 y S 5,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)$(EtGTSC)], $C_{19}H_{21}N_3O_4SPb$): C 38,4; H 3,9; N 7,1 y S 5,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:2); Tª ambiente

A una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol se les añade una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,17 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto

de fusión: 162 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 37,9; H 3,1; N 3,7 y S 2,5. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:1); Tª ambiente

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,35 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido blanco que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 145 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 49,6; H 3,9; N 5,9 y S 4,7.- teóricos (calculados para [$PbPh_2$(PAPTSC)], $C_{27}H_{24}N_3OSPb$): C 50,3; H 3,6; N 6,5 y S 4,9.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:2); Reflujo

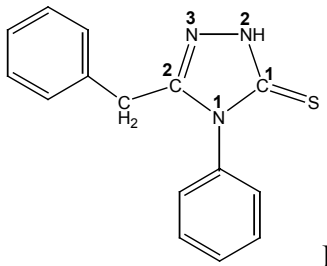
A una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol se les añade una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,17 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 188 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 52,8; H 4,3; N 8,8 y S 6,5. El sólido obtenido resultó ser una mezcla de productos que no ha podido ser identificada.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:1); Reflujo

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,35 mmol, 20 mL de metanol) se añade lentamente a una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío y finalmente se obtiene un producto verde aceitoso que se disuelve en acetona. De esta disolución se aislan unos cristales verdes adecuados para su estudio por difracción de rayos X Punto de fusión: 147 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,9; H 3,9; N 5,8 y S 4,5.- teóricos (calculados para [$PbPh_2$(PAPTSC)], $C_{27}H_{24}N_3OSPb$): C 50,3; H 3,6; N 6,5 y S 4,9.

Parte de estos cristales, que también incluía a los cristales anteriores, se disuelven en una mezcla de metanol:acetona (1:1) y esta disolución se acidifica ligeramente con unas gotas de ácido (HCl) y se mantiene agitando durante dos horas. Transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres al aire hasta que precipita un sólido cristalino incoloro de

composición [$PbPh_2(OAc)(PA)$] adecuado para su estudio por difracción de rayos X. Punto de fusión: 148 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,9; H 4,0; N 5,7 y S 4,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2(OAc)(PA)$], $C_{29}H_{25}N_3O_2SPb$): C 50,7; H 3,7; N 6,1 y S 4,7.



HPA = 1,2,4-triazol-5-tiona

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (2:1); Reflujo

A una suspensión de H_2PAPTSC (0,10 g, 0,35 mmol) en 5 mL de metanol se les añade una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,70 mmol, 20 mL de metanol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres en la línea de vacío hasta que aparece un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 145 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 50,6; H 3,9; N 5,9 y S 4,4.- teóricos (calculados para [$PbPh_2$(PAPTSC)], $C_{27}H_{24}N_3OSPb$): C 50,3; H 3,6; N 6,5 y S 4,9.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:2); Tª ambiente

Sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,08 g, 0,17 mmol) en 20 mL de metanol preparada *in situ*. La mezcla se mantiene agitando durante 6h y las aguas madres se concentran lentamente al aire. Se obtiene un sólido amarillo que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 227 (d) ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 45,2; H 3,3; N 5,2 y S 3,9.- teóricos (calculados para $[Pb_3Ph_6(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot CH_3OH$, $C_{71}H_{64}N_6O_{10}S_2Pb_3$): C 45,7; H 3,6; N 4,5 y S 3,4.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:1); Tª ambiente

Se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,16 g, 20 mL de MeOH), preparada *in situ*, sobre una suspensión de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol (0,10 g, 0,33 mmol). La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo, se filtra

a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 226 (d) ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 45,5; H 3,1; N 4,7 y S 3,7.- teóricos (calculados para $[Pb_3Ph_6(OAc)_2(BAPTSC)_2]$, $C_{70}H_{58}N_6O_8S_2Pb_3$): C 46,8; H 3,2; N 4,7 y S 3,6. De una segunda fracción se aislaron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (2:1); T^a ambiente

Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,32 g, 20 mL de MeOH), preparada *in situ*, se añade lentamente sobre una suspensión de H_2BAPTSC (0,10 g, 0,33 mmol) en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene agitando durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 218 (d) ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 46,0; H 3,2; N 4,1 y S 2,9.- teóricos (calculados para $[Pb_2Ph_4(OAc)_2(BAPTSC)]$, $C_{43}H_{37}N_3O_6SPb_2$): C 45,4; H 3,3; N 3,7 y S 2,8. De una segunda fracción se aislaron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:2); Reflujo

Sobre una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,08 g, 0,17 mmol) en 20 mL de metanol preparada *in situ*. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6h y las aguas madres se concentran lentamente al aire. Se obtiene un sólido verde que se filtra vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,1; H 1,7; N 4,4 y S 8,1. El sólido aislado resultó ser un producto que no se ha podido identificar.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:1); Reflujo

Se añade lentamente una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,16 g, 20 mL de MeOH), preparada *in situ*, sobre una suspensión de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol (0,10 g, 0,33 mmol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo, se filtra a vacío y se seca el sólido cristalino verde que se forma. Punto de fusión: 207 (d) ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,1; H 2,8; N 9,9 y S 8,3.- teóricos (calculados para $[Pb(HBAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pb$): C 44,8; H 3,0; N 10,4 y S 8,0.

De una segunda fracción, se aislaron unos cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- $PbPh_2(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (2:1); Reflujo

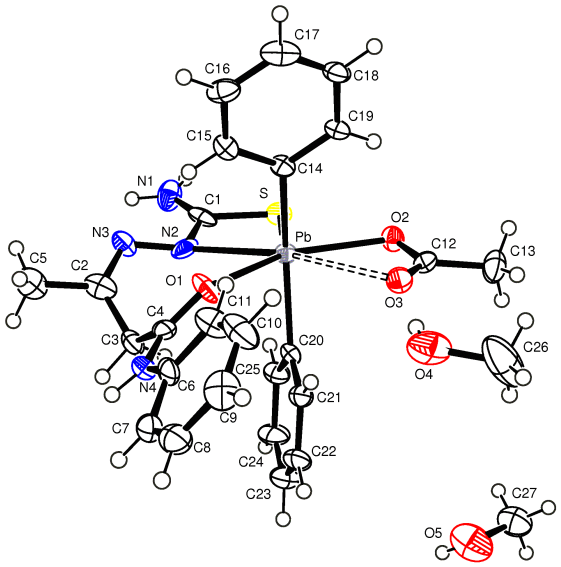
Una disolución de $PbPh_2(OAc)_2$ (0,32 g, 20 mL de MeOH), preparada *in situ*, se añade lentamente sobre una suspensión de H_2BAPTSC (0,10 g, 0,33 mmol) en 5 mL de metanol y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 218 (d) ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 40,7; H 3,0; N 4,0 y S 3,3. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

V.B.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.B.2.3.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estructura cristalina de los complejos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ con tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoamidas: $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$, $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$ y $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$

$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$

Fórmula Empírica	$C_{27}H_{34}N_4O_5PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	733,83	**D(cal) Mg/m^3**	1,704
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,015
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1448
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	**Dimensiones (mm)**	0,27 x 0,11 x 0,13
Grupo Espacial	*Pna*2(1)	**Intervalo de θ (º)**	2,33 – 28,28
a (Å)	19,539(4)	**Intervalo h, k, l**	0, 26; 0, 12; -9, 19
b (Å)	9,7859(18)	**No. Reflex. medidas**	16806
c (Å)	14,957(3)	**No. Reflex. únicas**	4985
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0392
β (º)	90	**R**	0,0258
γ (º)	90	**R_w**	0,0492
V (Å^3)	2859,9(9)	**GOF**	1,054
Parámetro de Flack	0,017(6)	**Coeficiente de escisión**	0,00051(7)

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(14)	2,185(5)	C(3)-C(4)	1,530(8)
Pb-C(20)	2,186(6)	C(6)-C(7)	1,382(9)
Pb-O(2)	2,419(4)	C(6)-C(11)	1,396(9)
Pb-N(2)	2,423(4)	C(7)-C(8)	1,379(9)
Pb-S	2,6134(16)	C(8)-C(9)	1,368(10)
Pb-O(1)	2,617(4)	C(9)-C(10)	1,380(11)
S-C(1)	1,736(7)	C(10)-C(11)	1,389(10)
N(1)-C(1)	1,312(8)	C(12)-C(13)	1,496(9)
N(2)-N(3)	1,327(7)	C(14)-C(19)	1,374(8)
N(2)-C(1)	1,452(13)	C(14)-C(15)	1,374(8)
N(3)-C(2)	1,294(7)	C(15)-C(16)	1,373(8)
N(4)-C(4)	1,339(8)	C(16)-C(17)	1,388(9)
N(4)-C(6)	1,418(8)	C(17)-C(18)	1,364(9)
O(1)-C(4)	1,218(7)	C(18)-C(19)	1,402(8)
O(2)-C(12)	1,278(7)	C(20)-C(25)	1,377(7)
O(3)-C(12)	1,246(7)	C(20)-C(21)	1,378(8)
O(4)-C(26)	1,505(10)	C(21)-C(22)	1,388(8)
O(5)-C(27)	1,430(9)	C(22)-C(23)	1,380(9)
C(2)-C(5)	1,486(10)	C(23)-C(24)	1,368(9)
C(2)-C(3)	1,500(9)	C(24)-C(25)	1,389(8)

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$

	Ángulo		Ángulo
C(14)-Pb-C(20)	154,3(2)	O(1)-C(4)-N(4)	123,2(6)
C(14)-Pb-O(2)	92,87(18)	O(1)-C(4)-C(3)	121,0(6)
C(20)-Pb-O(2)	92,73(18)	N(4)-C(4)-C(3)	115,8(5)
C(14)-Pb-N(2)	99,20(18)	C(7)-C(6)-C(11)	118,7(7)
C(20)-Pb-N(2)	92,0(2)	C(7)-C(6)-N(4)	117,8(6)
O(2)-Pb-N(2)	141,1(3)	C(11)-C(6)-N(4)	123,5(6)
C(14)-Pb-S	103,56(15)	C(8)-C(7)-C(6)	121,3(6)
C(20)-Pb-S	102,19(15)	C(9)-C(8)-C(7)	120,1(7)
O(2)-Pb-S	77,79(10)	C(8)-C(9)-C(10)	119,5(7)
N(2)-Pb-S	63,5(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121,1(7)
C(14)-Pb-O(1)	78,97(17)	C(10)-C(11)-C(6)	119,2(7)
C(20)-Pb-O(1)	81,93(18)	O(3)-C(12)-O(2)	120,4(6)
O(2)-Pb-O(1)	144,52(14)	O(3)-C(12)-C(13)	122,7(6)
N(2)-Pb-O(1)	74,3(3)	O(2)-C(12)-C(13)	116,8(6)
S-Pb-O(1)	137,66(10)	C(19)-C(14)-C(15)	121,4(5)
C(1)-S-Pb	84,4(2)	C(19)-C(14)-Pb	119,2(4)
N(3)-N(2)-C(1)	107,8(6)	C(15)-C(14)-Pb	119,4(4)
N(3)-N(2)-Pb	149,0(6)	C(16)-C(15)-C(14)	119,8(5)
C(1)-N(2)-Pb	98,1(5)	C(15)-C(16)-C(17)	119,7(6)
C(2)-N(3)-N(2)	111,8(7)	C(18)-C(17)-C(16)	120,4(6)
C(4)-N(4)-C(6)	128,4(5)	C(17)-C(18)-C(19)	120,2(6)
C(4)-O(1)-Pb	127,9(4)	C(14)-C(19)-C(18)	118,5(6)

C(12)-O(2)-Pb	104,7(4)	C(25)-C(20)-C(21)	122,1(6)
N(1)-C(1)-N(2)	129,2(6)	C(25)-C(20)-Pb	117,1(4)
N(1)-C(1)-S	118,2(5)	C(21)-C(20)-Pb	120,4(4)
N(2)-C(1)-S	112,5(5)	C(20)-C(21)-C(22)	118,3(6)
N(3)-C(2)-C(5)	115,2(7)	C(23)-C(22)-C(21)	120,5(6)
N(3)-C(2)-C(3)	128,2(7)	C(24)-C(23)-C(22)	120,0(6)
C(5)-C(2)-C(3)	116,5(6)	C(23)-C(24)-C(25)	120,7(6)
C(2)-C(3)-C(4)	114,3(5)	C(20)-C(25)-C(24)	118,4(6)

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	2761(1)	3318(1)	2481(1)	20(1)
S	1941(1)	2938(2)	3839(1)	27(1)
N(1)	1475(3)	422(5)	3844(4)	39(1)
N(2)	2114(2)	1205(4)	2492(8)	39(1)
N(3)	2056(2)	-88(5)	2237(3)	29(1)
N(4)	3045(3)	1329(5)	-355(3)	29(1)
O(1)	3180(2)	1943(4)	1084(3)	36(1)
O(2)	2877(2)	5441(4)	3295(3)	26(1)
O(3)	3502(2)	5732(4)	2095(3)	30(1)
O(4)	4178(3)	6591(6)	641(3)	58(2)
O(5)	431(3)	9839(8)	870(4)	75(2)
C(1)	1827(3)	1322(7)	3383(4)	29(2)
C(2)	2087(3)	-214(8)	1377(4)	34(2)
C(3)	2113(3)	895(6)	686(4)	29(2)
C(4)	2833(3)	1437(6)	494(4)	30(2)
C(5)	2053(4)	-1640(7)	1038(5)	46(2)
C(6)	3661(3)	1821(6)	-740(4)	33(2)
C(7)	3703(3)	1862(6)	-1663(4)	32(2)
C(8)	4269(3)	2395(6)	-2089(5)	39(2)
C(9)	4807(3)	2882(7)	-1600(6)	45(2)
C(10)	4780(4)	2833(8)	-678(5)	50(2)
C(11)	4213(3)	2303(7)	-239(5)	43(2)
C(12)	3238(3)	6204(6)	2786(4)	26(2)
C(13)	3326(3)	7660(6)	3070(5)	41(2)
C(14)	3743(3)	2543(6)	2960(4)	22(1)
C(15)	3961(3)	1270(6)	2696(4)	28(2)
C(16)	4594(3)	808(7)	2953(4)	35(2)
C(17)	5009(3)	1628(7)	3483(4)	37(2)
C(18)	4782(3)	2872(6)	3770(5)	32(2)
C(19)	4134(3)	3347(7)	3514(4)	30(1)
C(20)	2078(3)	4231(6)	1490(4)	23(1)
C(21)	2334(3)	4711(6)	690(4)	28(1)
C(22)	1873(3)	5149(7)	45(4)	36(2)
C(23)	1178(3)	5116(7)	208(4)	39(2)
C(24)	937(3)	4617(7)	1003(4)	38(2)

C(25)	1386(3)	4163(6)	1658(4)	29(1)
C(26)	4267(6)	8101(11)	792(6)	95(4)
C(27)	285(4)	10751(8)	1594(6)	55(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$

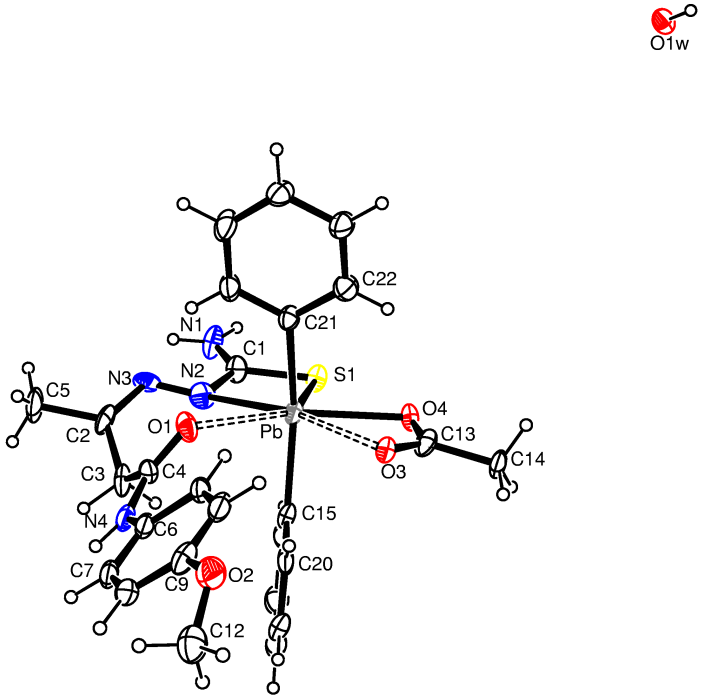
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	17(1)	23(1)	20(1)	1(1)	0(1)	0(1)
S	22(1)	33(1)	25(1)	3(1)	3(1)	0(1)
N(1)	29(3)	30(3)	58(4)	-2(3)	4(3)	-3(2)
N(2)	28(2)	25(2)	62(3)	18(6)	-24(5)	-4(2)
N(3)	31(3)	35(3)	21(3)	-3(2)	-1(2)	-11(2)
N(4)	30(3)	28(3)	29(3)	-2(2)	-11(2)	-3(2)
O(1)	31(2)	47(3)	29(2)	-21(2)	-8(2)	2(2)
O(2)	30(2)	26(2)	22(2)	-4(2)	4(2)	0(2)
O(3)	35(3)	31(3)	23(2)	3(2)	3(2)	-4(2)
O(4)	53(3)	85(4)	36(3)	18(3)	7(2)	-11(3)
O(5)	61(4)	102(5)	62(4)	-17(4)	2(3)	12(4)
C(1)	16(3)	48(4)	23(3)	-4(3)	-9(2)	3(3)
C(2)	20(3)	56(5)	28(3)	-6(3)	2(2)	10(3)
C(3)	24(3)	31(4)	33(4)	-12(3)	-10(3)	4(3)
C(4)	41(4)	24(3)	26(3)	-4(3)	-13(3)	14(3)
C(5)	51(4)	52(5)	35(4)	7(4)	1(3)	-22(4)
C(6)	40(4)	23(3)	36(4)	-15(3)	-12(3)	11(3)
C(7)	35(3)	27(4)	34(3)	-4(3)	-6(3)	3(3)
C(8)	40(4)	41(4)	36(4)	-5(3)	-5(3)	12(3)
C(9)	25(3)	49(5)	59(5)	-5(4)	7(3)	4(3)
C(10)	40(4)	65(5)	46(5)	-17(4)	-14(4)	-2(4)
C(11)	34(4)	60(5)	35(4)	-5(4)	-6(3)	-1(4)
C(12)	27(3)	21(3)	29(4)	3(2)	-4(2)	5(3)
C(13)	36(4)	24(3)	61(5)	-5(3)	-2(4)	1(3)
C(14)	11(3)	30(3)	25(3)	-2(3)	0(2)	3(2)
C(15)	26(3)	32(3)	26(5)	-3(3)	-3(2)	-3(2)
C(16)	40(4)	43(4)	22(3)	2(3)	2(3)	18(3)
C(17)	17(3)	64(5)	29(3)	17(4)	6(2)	1(3)
C(18)	28(3)	36(4)	33(4)	7(3)	-14(3)	-5(3)
C(19)	29(3)	30(3)	30(3)	2(3)	-14(2)	-1(3)
C(20)	23(3)	24(3)	21(3)	-3(3)	-6(2)	-4(2)
C(21)	31(3)	28(3)	25(3)	4(3)	-5(3)	-6(3)
C(22)	50(4)	40(4)	20(3)	5(3)	-10(3)	-8(3)
C(23)	43(4)	42(4)	33(4)	1(3)	-16(3)	6(3)
C(24)	28(3)	50(4)	35(4)	0(3)	-11(3)	16(3)
C(25)	25(3)	36(4)	26(3)	-2(3)	-3(2)	5(3)
C(26)	111(9)	128(9)	45(5)	-8(6)	7(5)	-79(8)
C(27)	54(5)	67(6)	43(5)	-5(4)	-2(4)	6(4)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]\cdot 2MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1B)···O(4)[i]	0,86	2,34	3,188(8)	166,7
N(4)-H(4)···O(2)[ii]	0,86	2,01	2,843(6)	163,9
O(4)-H(4A)···O(3)	0,82	1,86	2,679(6)	172,1
O(5)-H(5)···O(4)[iii]	0,82	2,03	2,841(9)	170,8

[i]-x+1/2,y-1/2,z+1/2; [ii]-x+1/2,y-1/2,z-1/2; [iii]x-1/2,-y+3/2,z

$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{26}H_{30}N_4O_5PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	717,79	**D(cal) Mg/m^3**	1,690
T(K)	140(2)	**μ (mm^{-1})**	6,096
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1408
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,06 x 0,04 x 0,02
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	1,74 – 25,00
a (Å)	10,0550(2)	**Intervalo h, k, l**	-11, 11; -22, 22; -17, 17
b (Å)	18,7710(6)	**No. Reflex. medidas**	16655
c (Å)	15,0200(4)	**No. Reflex. únicas**	4964
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0659
β (º)	95,7340(10)	**R**	0,0808
γ (º)	90	**R_w**	0,1941
V (Å^3)	2820,73(13)	**GOF**	1,204
Coeficiente de escisión	0,0021(3)		

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(21)	2,164(17)	C(3)-C(4)	1,52(3)
Pb-C(15)	2,172(18)	C(6)-C(7)	1,37(3)
Pb-O(4)	2,403(10)	C(6)-C(11)	1,42(2)
Pb-N(2)	2,473(16)	C(7)-C(8)	1,39(3)
Pb-S(1)	2,620(5)	C(8)-C(9)	1,38(3)
Pb-O(1)	2,647(12)	C(9)-C(10)	1,38(3)
S(1)-C(1)	1,736(18)	C(10)-C(11)	1,40(3)
O(1)-C(4)	1,23(2)	C(13)-C(14)	1,53(2)
O(2)-C(9)	1,37(2)	C(15)-C(20)	1,36(3)
O(2)-C(12)	1,42(3)	C(15)-C(16)	1,38(3)
O(3)-C(13)	1,24(2)	C(16)-C(17)	1,39(3)
O(4)-C(13)	1,27(2)	C(17)-C(18)	1,36(3)
N(1)-C(1)	1,32(2)	C(18)-C(19)	1,37(3)
N(2)-N(3)	1,22(2)	C(19)-C(20)	1,40(3)
N(2)-C(1)	1,39(2)	C(21)-C(26)	1,36(2)
N(3)-C(2)	1,35(2)	C(21)-C(22)	1,38(2)
N(4)-C(4)	1,37(2)	C(22)-C(23)	1,39(3)
N(4)-C(6)	1,40(2)	C(23)-C(24)	1,39(3)
C(2)-C(3)	1,51(3)	C(24)-C(25)	1,35(3)
C(2)-C(5)	1,51(2)	C(25)-C(26)	1,37(3)

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$

	Ángulo		Ángulo
C(21)-Pb-C(15)	157,5(7)	C(2)-C(3)-C(4)	115,4(17)
C(21)-Pb-O(4)	95,6(5)	O(1)-C(4)-N(4)	122,8(18)
C(15)-Pb-O(4)	91,3(5)	O(1)-C(4)-C(3)	122,8(17)
C(21)-Pb-N(2)	96,5(6)	N(4)-C(4)-C(3)	114,5(16)
C(15)-Pb-N(2)	91,5(6)	C(7)-C(6)-N(4)	117,5(16)
O(4)-Pb-N(2)	140,8(5)	C(7)-C(6)-C(11)	118,1(18)
C(21)-Pb-S(1)	101,2(5)	N(4)-C(6)-C(11)	124,4(18)
C(15)-Pb-S(1)	101,2(5)	C(6)-C(7)-C(8)	122,8(17)
O(4)-Pb-S(1)	78,6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	119,7(18)
N(2)-Pb-S(1)	62,5(4)	O(2)-C(9)-C(8)	125(2)
C(21)-Pb-O(1)	78,5(5)	O(2)-C(9)-C(10)	116,2(18)
C(15)-Pb-O(1)	83,7(5)	C(8)-C(9)-C(10)	118,3(18)
O(4)-Pb-O(1)	145,7(4)	C(9)-C(10)-C(11)	123,0(18)
N(2)-Pb-O(1)	73,4(5)	C(10)-C(11)-C(6)	118,1(19)
S(1)-Pb-O(1)	135,7(3)	O(3)-C(13)-O(4)	122,9(16)
C(1)-S(1)-Pb	83,5(6)	O(3)-C(13)-C(14)	120,2(18)
C(4)-O(1)-Pb	119,7(11)	O(4)-C(13)-C(14)	116,9(17)
C(9)-O(2)-C(12)	115,9(17)	C(20)-C(15)-C(16)	120,4(18)
C(13)-O(4)-Pb	102,1(10)	C(20)-C(15)-Pb	123,7(14)
C(1)-N(1)-O(1W)^{i}	119,4(12)	C(16)-C(15)-Pb	115,9(14)
N(3)-N(2)-C(1)	111,3(15)	C(15)-C(16)-C(17)	119(2)
N(3)-N(2)-Pb	145,3(13)	C(18)-C(17)-C(16)	120(2)

C(1)-N(2)-Pb	96,7(11)	C(17)-C(18)-C(19)	121(2)
N(2)-N(3)-C(2)	116,5(14)	C(18)-C(19)-C(20)	118(2)
C(4)-N(4)-C(6)	127,3(16)	C(15)-C(20)-C(19)	120,9(19)
C(4)-N(4)-O(4)[i]	119,9(12)	C(26)-C(21)-C(22)	119,5(17)
C(6)-N(4)-O(4)[i]	112,8(12)	C(26)-C(21)-Pb	120,0(13)
N(1)-C(1)-N(2)	125,3(17)	C(22)-C(21)-Pb	120,6(13)
N(1)-C(1)-S(1)	119,5(13)	C(21)-C(22)-C(23)	119,6(18)
N(2)-C(1)-S(1)	115,2(13)	C(22)-C(23)-C(24)	120,2(19)
N(3)-C(2)-C(3)	124,7(15)	C(25)-C(24)-C(23)	118,6(18)
N(3)-C(2)-C(5)	120,4(17)	C(24)-C(25)-C(26)	121,8(18)
C(3)-C(2)-C(5)	114,8(18)	C(21)-C(26)-C(25)	120,2(18)

[i]x-1/2,-y+1/2,z-1/2

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$

	x	y	z	U(eq)
Pb	-1957(1)	2153(1)	1221(1)	34(1)
S(1)	-2127(4)	3031(3)	2561(3)	44(1)
O(1)	-3594(13)	1710(7)	-157(9)	49(3)
O(2)	-1194(14)	-276(8)	-3150(10)	59(4)
O(3)	244(11)	1346(6)	830(8)	37(3)
O(4)	234(11)	2044(6)	2009(8)	38(3)
N(1)	-4632(15)	3464(9)	2542(12)	57(5)
N(2)	-4029(17)	2862(8)	1229(11)	48(4)
N(3)	-5218(16)	2889(8)	980(9)	41(4)
N(4)	-3821(13)	1974(8)	-1647(11)	43(4)
C(1)	-3766(18)	3129(10)	2092(12)	40(4)
C(2)	-5556(16)	2856(10)	90(15)	48(5)
C(3)	-4571(17)	2847(10)	-606(14)	49(5)
C(4)	-3948(17)	2125(10)	-765(12)	40(4)
C(5)	-7009(18)	2859(14)	-283(16)	68(7)
C(6)	-3212(16)	1374(10)	-1991(13)	42(4)
C(7)	-3309(16)	1298(10)	-2904(13)	44(5)
C(8)	-2671(17)	757(11)	-3325(13)	44(4)
C(9)	-1908(17)	266(10)	-2819(15)	48(5)
C(10)	-1820(18)	325(11)	-1900(16)	54(6)
C(11)	-2458(16)	864(10)	-1462(13)	42(4)
C(12)	-880(20)	-191(12)	-4048(16)	63(6)
C(13)	833(17)	1656(9)	1480(15)	44(5)
C(14)	2343(15)	1568(11)	1693(14)	48(5)
C(15)	-1207(15)	2857(10)	238(12)	36(4)
C(16)	-1243(17)	3577(10)	428(14)	47(5)
C(17)	-800(20)	4060(12)	-184(17)	59(6)
C(18)	-320(20)	3821(13)	-946(18)	63(7)
C(19)	-289(17)	3109(13)	-1141(16)	57(6)
C(20)	-734(17)	2626(10)	-526(14)	46(5)
C(21)	-2739(16)	1183(9)	1748(12)	36(4)

C(22)	-1905(19)	717(10)	2246(14)	49(5)
C(23)	-2422(19)	92(12)	2563(16)	59(6)
C(24)	-3772(19)	-64(10)	2383(14)	49(5)
C(25)	-4560(20)	405(11)	1899(16)	58(6)
C(26)	-4062(19)	1024(10)	1576(14)	52(5)
O(1W)	1242(16)	934(9)	9266(11)	46(4)
O(2W)	-5950(50)	640(30)	-230(30)	44(12)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$

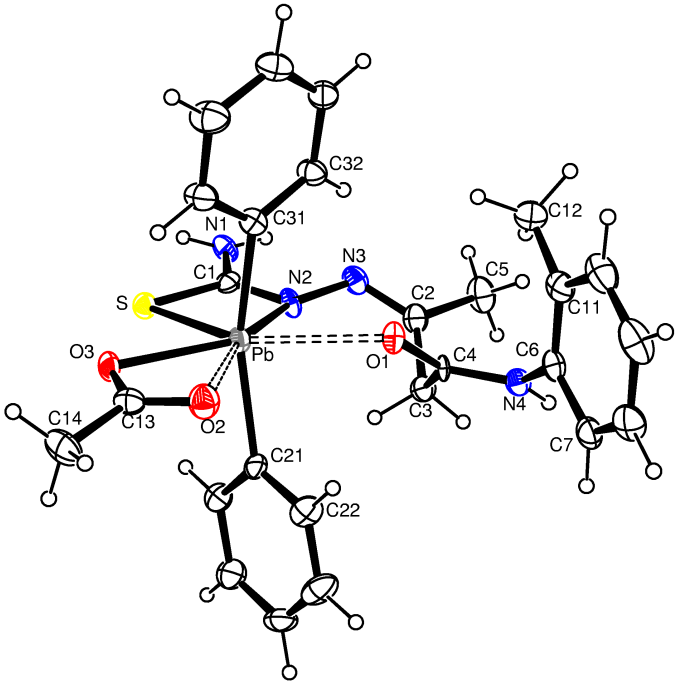
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	23(1)	32(1)	48(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
S(1)	31(2)	44(3)	55(3)	-7(2)	-2(2)	2(2)
O(1)	50(8)	42(7)	49(8)	2(6)	-22(6)	-7(6)
O(2)	50(8)	58(9)	70(10)	12(8)	2(7)	6(7)
O(3)	27(6)	41(7)	43(7)	-2(6)	-2(5)	0(5)
O(4)	30(6)	40(7)	41(7)	-1(6)	-12(5)	5(5)
N(1)	30(8)	63(11)	75(12)	-20(10)	-7(8)	7(8)
N(2)	51(10)	36(8)	57(10)	1(8)	8(8)	11(8)
N(3)	53(10)	49(9)	23(7)	1(7)	21(7)	7(8)
N(4)	20(7)	39(9)	69(11)	14(8)	-6(7)	-2(6)
C(1)	39(10)	37(9)	42(10)	-14(8)	-5(8)	1(8)
C(2)	16(8)	45(11)	82(15)	-2(10)	2(8)	8(8)
C(3)	29(9)	45(11)	67(13)	-4(10)	-20(9)	7(8)
C(4)	33(9)	49(11)	35(9)	7(9)	-10(7)	-7(8)
C(5)	24(9)	104(19)	72(15)	-3(14)	-14(9)	14(11)
C(6)	22(8)	46(11)	58(12)	15(9)	-5(8)	-3(8)
C(7)	23(8)	44(11)	62(13)	14(9)	-10(8)	-2(8)
C(8)	35(9)	57(12)	40(10)	1(9)	-2(8)	-10(9)
C(9)	27(9)	41(11)	76(15)	-7(10)	6(9)	2(8)
C(10)	27(9)	50(12)	85(17)	22(11)	-4(10)	-4(9)
C(11)	27(8)	44(11)	54(11)	17(9)	-5(8)	2(8)
C(12)	52(13)	54(13)	81(17)	3(12)	-6(12)	4(10)
C(13)	28(9)	29(9)	75(14)	1(9)	-1(9)	-7(7)
C(14)	16(8)	59(12)	66(13)	8(10)	-3(8)	4(8)
C(15)	18(7)	42(10)	47(10)	-7(9)	0(7)	2(7)
C(16)	34(9)	43(11)	60(12)	16(10)	-15(9)	-5(8)
C(17)	48(12)	49(12)	79(16)	9(12)	-8(11)	-4(10)
C(18)	36(11)	62(15)	87(18)	33(13)	-13(11)	-10(10)
C(19)	23(9)	79(16)	69(14)	13(12)	5(9)	2(9)
C(20)	27(9)	40(10)	66(13)	13(9)	-20(9)	-2(8)
C(21)	29(8)	33(9)	47(10)	-2(8)	1(7)	3(7)
C(22)	42(10)	42(11)	64(13)	9(10)	3(9)	3(9)
C(23)	35(10)	55(13)	87(16)	24(12)	7(10)	5(9)
C(24)	42(11)	37(10)	70(14)	8(10)	12(10)	2(8)
C(25)	36(10)	47(12)	87(16)	3(11)	-13(10)	-10(9)
C(26)	36(10)	45(11)	70(14)	15(10)	-14(9)	-1(9)
O(1W)	48(10)	55(11)	37(9)	3(8)	12(8)	21(8)
O(2W)	60(30)	50(30)	20(20)	0(20)	-10(20)	-20(30)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1B)···O(1W)[i]	0,88	2,00	2,88(2)	173,6
N(4)-H(4)···O(4)[i]	0,88	1,95	2,827(19)	174,1
O(1W)-H(12W)···O(3)[ii]	0,80	2,13	2,755(19)	136,1

[i]x-1/2,-y+1/2,z-1/2; [ii]x,y,z+1

$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$

Fórmula Empírica	$C_{26,75}H_{31}N_4O_{3,75}PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	707,81	**D(cal) Mg/m^3**	1,616
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	5,908
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1390
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	**Dimensiones (mm)**	0,18 x 0,17 x 0,12
Grupo Espacial	*Pnma*	**Intervalo de θ (º)**	2,29 – 24,99
a (Å)	19,4506(4)	**Intervalo h, k, l**	-23, 22; -11, 11; -17, 17
b (Å)	10,0005(2)	**No. Reflex. medidas**	23250
c (Å)	14,9527(2)	**No. Reflex. únicas**	5021
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0748
β (º)	90	**R**	0,0438
γ (º)	90	**R_w**	0,1142
V (Å^3)	2908,54(9)	**GOF**	1,077
Parámetro de Flack	0,021(11)		

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(21)	2,188(9)	C(6)-C(7)	1,402(15)
Pb-C(31)	2,188(10)	C(7)-C(8)	1,367(16)
Pb-N(2)	2,445(7)	C(8)-C(9)	1,381(19)
Pb-O(3)	2,456(6)	C(9)-C(10)	1,39(2)
Pb-O(1)	2,634(6)	C(10)-C(11)	1,401(16)
Pb-S	2,638(2)	C(11)-C(12)	1,520(17)
S-C(1)	1,737(9)	C(13)-C(14)	1,484(14)
O(1)-C(4)	1,253(11)	C(21)-C(26)	1,373(14)
O(2)-C(13)	1,252(12)	C(21)-C(22)	1,389(15)
O(3)-C(13)	1,269(12)	C(22)-C(23)	1,367(17)
N(1)-C(1)	1,307(13)	C(23)-C(24)	1,41(2)
N(2)-C(1)	1,323(14)	C(24)-C(25)	1,380(18)
N(2)-N(3)	1,423(11)	C(25)-C(26)	1,390(15)
N(3)-C(2)	1,297(13)	C(31)-C(36)	1,368(15)
N(4)-C(4)	1,341(12)	C(31)-C(32)	1,383(14)
N(4)-C(6)	1,444(13)	C(32)-C(33)	1,395(15)
C(2)-C(5)	1,481(15)	C(33)-C(34)	1,392(16)
C(2)-C(3)	1,531(15)	C(34)-C(35)	1,409(17)
C(3)-C(4)	1,496(14)	C(35)-C(36)	1,395(16)
C(6)-C(11)	1,369(14)	C(1S)-O(1S)	1,52(3)

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$

	Ángulo		Ángulo
C(21)-Pb-C(31)	157,7(4)	O(1)-C(4)-C(3)	122,2(8)
C(21)-Pb-N(2)	95,4(3)	N(4)-C(4)-C(3)	116,0(8)
C(31)-Pb-N(2)	95,9(3)	C(11)-C(6)-C(7)	121,8(9)
C(21)-Pb-O(3)	90,1(3)	C(11)-C(6)-N(4)	121,4(9)
C(31)-Pb-O(3)	93,1(3)	C(7)-C(6)-N(4)	116,6(9)
N(2)-Pb-O(3)	140,9(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120,0(10)
C(21)-Pb-O(1)	85,0(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119,6(11)
C(31)-Pb-O(1)	78,9(3)	C(8)-C(9)-C(10)	119,8(11)
N(2)-Pb-O(1)	77,4(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121,5(12)
O(3)-Pb-O(1)	141,7(2)	C(6)-C(11)-C(10)	117,1(11)
C(21)-Pb-S	101,8(3)	C(6)-C(11)-C(12)	122,2(10)
C(31)-Pb-S	100,5(3)	C(10)-C(11)-C(12)	120,6(10)
N(2)-Pb-S	60,8(2)	O(2)-C(13)-O(3)	120,7(9)
O(3)-Pb-S	80,14(18)	O(2)-C(13)-C(14)	120,4(10)
O(1)-Pb-S	138,06(16)	O(3)-C(13)-C(14)	118,8(9)
C(1)-S-Pb	83,2(3)	C(26)-C(21)-C(22)	122,3(10)
C(4)-O(1)-Pb	126,3(6)	C(26)-C(21)-Pb	117,6(7)
C(13)-O(3)-Pb	101,9(6)	C(22)-C(21)-Pb	120,0(8)
C(1)-N(2)-N(3)	112,7(8)	C(23)-C(22)-C(21)	119,4(11)
C(1)-N(2)-Pb	100,4(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119,5(12)
N(3)-N(2)-Pb	144,2(6)	C(25)-C(24)-C(23)	119,9(11)
C(2)-N(3)-N(2)	115,5(9)	C(24)-C(25)-C(26)	120,8(12)

C(4)-N(4)-C(6)	125,2(8)	C(21)-C(26)-C(25)	118,0(10)
N(1)-C(1)-N(2)	125,6(9)	C(36)-C(31)-C(32)	121,8(9)
N(1)-C(1)-S	120,2(7)	C(36)-C(31)-Pb	119,3(7)
N(2)-C(1)-S	114,2(7)	C(32)-C(31)-Pb	118,9(7)
N(3)-C(2)-C(5)	116,1(10)	C(31)-C(32)-C(33)	118,9(10)
N(3)-C(2)-C(3)	126,0(10)	C(34)-C(33)-C(32)	120,1(10)
C(5)-C(2)-C(3)	117,9(9)	C(33)-C(34)-C(35)	120,2(10)
C(4)-C(3)-C(2)	111,6(9)	C(36)-C(35)-C(34)	118,6(11)
O(1)-C(4)-N(4)	121,8(8)	C(31)-C(36)-C(35)	120,3(10)

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	-2743(1)	908(1)	-2958(1)	30(1)
S	-1980(1)	1324(2)	-4390(2)	33(1)
O(1)	-3125(4)	2227(7)	-1516(4)	38(2)
O(2)	-3483(4)	-1349(8)	-2476(5)	46(2)
O(3)	-2938(4)	-1206(7)	-3754(4)	34(1)
N(1)	-1559(5)	3842(8)	-4361(6)	40(2)
N(2)	-2084(4)	2983(7)	-3076(7)	34(2)
N(3)	-2001(5)	4290(8)	-2715(5)	39(2)
N(4)	-2948(4)	3151(8)	-151(5)	35(2)
C(1)	-1858(4)	2887(9)	-3908(6)	31(2)
C(2)	-1985(6)	4359(11)	-1849(7)	40(2)
C(3)	-2011(5)	3172(10)	-1203(6)	35(2)
C(4)	-2735(4)	2805(9)	-972(6)	28(2)
C(5)	-1911(7)	5715(11)	-1463(9)	51(3)
C(6)	-3626(5)	2902(9)	207(6)	36(2)
C(7)	-3660(6)	2135(10)	990(7)	41(2)
C(8)	-4282(6)	1879(10)	1379(8)	49(3)
C(9)	-4873(7)	2415(11)	1011(10)	60(3)
C(10)	-4829(6)	3218(13)	256(9)	56(3)
C(11)	-4198(5)	3477(10)	-162(7)	39(2)
C(12)	-4157(7)	4427(13)	-953(8)	56(3)
C(13)	-3257(5)	-1888(10)	-3173(6)	39(3)
C(14)	-3330(7)	-3351(10)	-3310(9)	56(3)
C(21)	-2016(5)	-94(9)	-2064(6)	33(2)
C(22)	-2221(6)	-474(12)	-1212(8)	43(3)
C(23)	-1751(8)	-1027(11)	-642(8)	56(3)
C(24)	-1070(7)	-1221(12)	-933(9)	50(3)
C(25)	-882(7)	-853(11)	-1788(8)	49(3)
C(26)	-1356(5)	-278(10)	-2367(7)	38(2)
C(31)	-3721(5)	1762(10)	-3400(7)	35(2)
C(32)	-3842(5)	3110(10)	-3264(6)	38(2)
C(33)	-4472(6)	3647(11)	-3527(7)	42(2)
C(34)	-4967(6)	2832(11)	-3921(8)	47(3)
C(35)	-4823(6)	1475(13)	-4092(9)	57(3)

C(36)	-4190(6)	959(9)	-3819(8)	44(3)
C(1S)	-4598(12)	-50(30)	-1163(14)	100(9)
O(1S)	-4263(6)	-1396(15)	-973(6)	63(3)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]·0,75MeOH$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	34(1)	27(1)	29(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
S	39(1)	29(1)	31(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
O(1)	44(4)	39(4)	32(3)	-11(3)	3(3)	-1(3)
O(2)	52(5)	44(4)	43(4)	-1(4)	7(4)	-3(4)
O(3)	43(4)	26(3)	33(4)	-10(3)	-1(3)	-2(3)
N(1)	52(5)	19(4)	50(5)	-4(4)	0(4)	1(4)
N(2)	41(4)	19(3)	42(6)	-10(4)	4(4)	-4(3)
N(3)	43(4)	27(4)	46(7)	-3(3)	4(3)	-1(3)
N(4)	40(4)	27(4)	36(4)	-4(3)	-3(4)	0(4)
C(1)	27(4)	34(5)	31(4)	-1(4)	-10(4)	0(4)
C(2)	40(6)	44(6)	37(6)	-4(5)	8(4)	2(5)
C(3)	40(5)	29(5)	35(5)	-2(4)	-5(4)	-2(4)
C(4)	42(5)	22(5)	21(4)	-16(4)	-3(3)	4(4)
C(5)	58(8)	36(6)	59(7)	-8(5)	12(6)	-14(5)
C(6)	41(5)	29(5)	37(5)	-12(4)	3(4)	-2(4)
C(7)	48(6)	33(5)	41(5)	-9(4)	3(4)	3(5)
C(8)	66(8)	27(5)	55(7)	3(5)	12(6)	-5(5)
C(9)	55(7)	42(7)	82(9)	-13(6)	24(6)	-6(6)
C(10)	41(6)	56(7)	71(8)	-20(6)	4(6)	3(5)
C(11)	41(6)	29(6)	48(6)	-10(4)	-6(5)	-4(5)
C(12)	50(7)	65(8)	52(7)	-5(6)	-10(5)	18(6)
C(13)	43(5)	32(5)	41(7)	7(4)	-2(4)	2(4)
C(14)	60(8)	26(5)	81(9)	-2(5)	-2(6)	-4(5)
C(21)	46(5)	28(5)	27(4)	-4(4)	-10(4)	-1(4)
C(22)	52(7)	37(6)	41(6)	10(5)	1(4)	-15(5)
C(23)	81(10)	43(7)	43(6)	15(5)	-17(6)	-23(6)
C(24)	65(9)	30(6)	54(7)	8(5)	-24(6)	1(6)
C(25)	52(7)	45(7)	50(7)	-6(5)	-14(5)	-3(5)
C(26)	33(5)	41(6)	42(5)	-5(4)	-8(4)	-7(4)
C(31)	34(5)	32(5)	39(5)	2(4)	2(4)	1(4)
C(32)	38(5)	29(5)	46(6)	1(4)	-5(4)	0(4)
C(33)	56(6)	34(5)	38(5)	6(4)	0(5)	4(5)
C(34)	35(5)	49(6)	57(6)	11(5)	1(5)	5(5)
C(35)	48(7)	49(7)	74(9)	5(6)	-15(6)	-5(6)
C(36)	41(6)	29(5)	61(7)	-1(5)	-17(5)	-3(4)
C(1S)	70(13)	180(30)	54(11)	0(15)	0(9)	42(16)
O(1S)	52(7)	115(10)	22(5)	0(6)	4(4)	11(7)

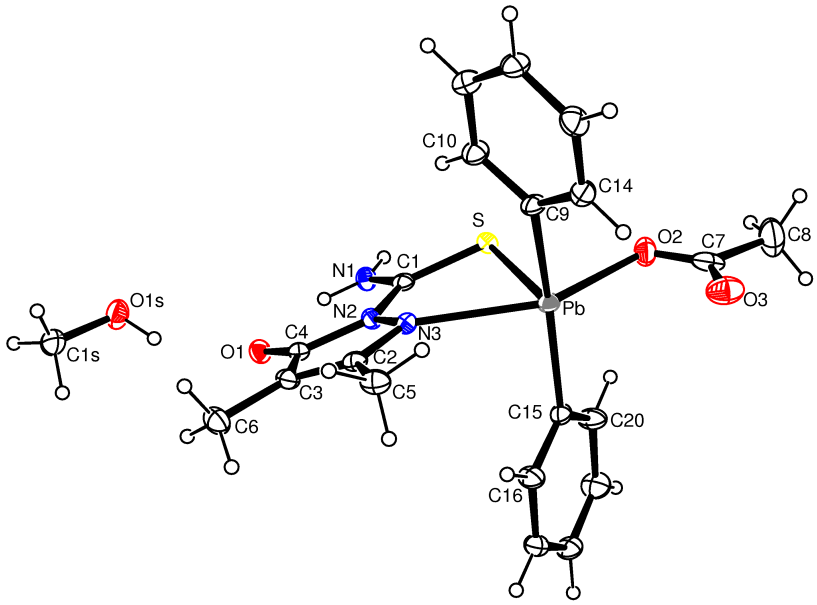
Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0{,}75MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···N(3)	0,88	2,34	2,645(13)	100,7
N(1)-H(1B)···O(1S)^{i}	0,88	2,07	2,903(14)	156,8
O(1S)-H(1S)···O(2)	0,84	1,92	2,712(13)	157,8
N(4)-H(4)···O(3)^{ii}	0,88	1,95	2,782(11)	156,1

^{i}-x-1/2,y+1/2,z-1/2; ^{ii}-x-1/2,y+1/2,z+1/2

Estructuras cristalinas de complejos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de β-cetoésteres: $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$ y $[PbPh_2Cl(HB)]$.

$[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$

Fórmula Empírica	$C_{21}H_{25}N_3O_4SPb$	**Z**	2
Masa Molecular	622,69	**D(cal) Mg/m^3**	1,885
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	7,817
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	604
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,30 x 0,11 x 0,05
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	3,20 – 27,53
a (Å)	7,68970(10)	**Intervalo h, k, l**	-9, 9, -15, 15; 0, 16
b (Å)	11,7006(2)	**No. Reflex. medidas**	10112
c (Å)	12,7776(3)	**No. Reflex. únicas**	5020
α (º)	96,8530(10)	**$R_{(int)}$**	0,0683
β (º)	105,8530(10)	**R**	0,0299
γ (º)	90,4740(10)	**R_w**	0,0677
V (Å^3)	1097,02(3)	**GOF**	1,072

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(15)	2,166(4)	C(2)-C(5)	1,481(6)
Pb-C(9)	2,178(4)	C(3)-C(4)	1,400(6)
Pb-O(2)	2,343(3)	C(3)-C(6)	1,499(6)
Pb-N(3)	2,516(3)	C(7)-C(8)	1,542(8)
Pb-S	2,7031(10)	C(9)-C(10)	1,374(6)
Pb-O(3)^{i}	2,721(4)	C(9)-C(14)	1,374(6)
S-C(1)	1,710(4)	C(10)-C(11)	1,393(6)
O(1)-C(4)	1,261(5)	C(11)-C(12)	1,356(7)
(2)-C(7)	1,224(6)	C(12)-C(13)	1,391(7)
O(3)-C(7)	1,217(6)	C(13)-C(14)	1,403(7)
O(3)-Pb^{1}	2,721(4)	C(15)-C(20)	1,382(6)
N(1)-C(1)	1,312(6)	C(15)-C(16)	1,383(6)
N(2)-C(1)	1,364(5)	C(16)-C(17)	1,384(6)
N(2)-N(3)	1,392(5)	C(17)-C(18)	1,389(6)
N(2)-C(4)	1,434(5)	C(18)-C(19)	1,385(7)
N(3)-C(2)	1,347(5)	C(19)-C(20)	1,395(6)
C(2)-C(3)	1,400(6)	C(1S)-O(1S)	1,396(5)

^{1}-x,-y+1,-z

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$

	Ángulo		Ángulo
C(15)-Pb-C(9)	162,67(16)	N(3)-C(2)-C(5)	119,3(4)
C(15)-Pb-O(2)	94,75(13)	C(3)-C(2)-C(5)	127,7(4)
C(9)-Pb-O(2)	97,52(14)	C(4)-C(3)-C(2)	106,8(3)
C(15)-Pb-N(3)	88,56(13)	C(4)-C(3)-C(6)	125,6(4)
C(9)-Pb-N(3)	88,95(13)	C(2)-C(3)-C(6)	127,5(4)
O(2)-Pb-N(3)	143,04(11)	O(1)-C(4)-C(3)	133,7(4)
C(15)-Pb-S	96,59(11)	O(1)-C(4)-N(2)	121,9(4)
C(9)-Pb-S	98,70(11)	C(3)-C(4)-N(2)	104,5(3)
O(2)-Pb-S	72,72(8)	O(3)-C(7)-O(2)	127,5(5)
N(3)-Pb-S	70,33(8)	O(3)-C(7)-C(8)	117,8(5)
C(15)-Pb-O(3)^{i}	80,42(13)	O(2)-C(7)-C(8)	114,7(4)
C(9)-Pb-O(3)^{i}	84,39(14)	C(10)-C(9)-C(14)	121,3(4)
O(2)-Pb-O(3)^{i}	106,48(12)	C(10)-C(9)-Pb	117,9(3)
N(3)-Pb-O(3)^{i}	110,36(12)	C(14)-C(9)-Pb	120,9(3)
S-Pb-O(3)^{i}	176,87(8)	C(9)-C(10)-C(11)	119,3(4)
C(1)-S-Pb	102,73(14)	C(12)-C(11)-C(10)	120,6(4)
C(7)-O(2)-Pb	111,7(3)	C(11)-C(12)-C(13)	120,1(4)
C(7)-O(3)-Pb^{i}	164,8(4)	C(12)-C(13)-C(14)	119,8(5)
C(1)-N(2)-N(3)	121,4(3)	C(9)-C(14)-C(13)	118,8(4)
C(1)-N(2)-C(4)	127,1(3)	C(20)-C(15)-C(16)	120,8(4)
N(3)-N(2)-C(4)	111,3(3)	C(20)-C(15)-Pb	118,4(3)
C(2)-N(3)-N(2)	104,4(3)	C(16)-C(15)-Pb	120,6(3)

C(2)-N(3)-Pb	134,2(3)	C(15)-C(16)-C(17)	119,4(4)
N(2)-N(3)-Pb	118,0(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120,5(4)
N(1)-C(1)-N(2)	116,7(3)	C(19)-C(18)-C(17)	119,7(4)
N(1)-C(1)-S	121,2(3)	C(18)-C(19)-C(20)	120,0(4)
N(2)-C(1)-S	122,1(3)	C(15)-C(20)-C(19)	119,5(4)
N(3)-C(2)-C(3)	113,0(4)		

[1]-x,-y+1,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(HE)]\cdot MeOH$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	28(1)	3781(1)	1479(1)	25(1)
S	-1872(1)	2290(1)	2252(1)	25(1)
O(1)	2859(4)	704(2)	4645(2)	30(1)
O(2)	-2907(4)	3580(3)	288(3)	40(1)
O(3)	-1951(5)	4813(3)	-613(4)	53(1)
N(1)	-559(5)	688(3)	3506(3)	27(1)
N(2)	1537(4)	2064(3)	3478(3)	23(1)
N(3)	2037(4)	3094(3)	3174(3)	23(1)
C(1)	-209(5)	1635(3)	3132(3)	24(1)
C(2)	3801(5)	3273(4)	3721(3)	25(1)
C(3)	4462(5)	2416(4)	4386(3)	27(1)
C(4)	3023(5)	1620(4)	4246(3)	25(1)
C(5)	4813(6)	4284(4)	3551(4)	34(1)
C(6)	6340(6)	2344(4)	5115(4)	39(1)
C(7)	-3070(6)	4149(4)	-474(5)	41(1)
C(8)	-4909(8)	3969(6)	-1353(5)	66(2)
C(9)	-336(6)	5355(4)	2478(3)	28(1)
C(10)	-732(6)	5252(4)	3449(4)	34(1)
C(11)	-1119(6)	6233(4)	4063(4)	36(1)
C(12)	-1060(6)	7285(4)	3725(4)	38(1)
C(13)	-578(7)	7397(4)	2768(4)	42(1)
C(14)	-219(6)	6413(4)	2131(4)	35(1)
C(15)	1135(5)	2497(3)	502(3)	26(1)
C(16)	2981(6)	2467(4)	643(4)	33(1)
C(17)	3662(6)	1595(4)	57(4)	34(1)
C(18)	2507(6)	753(4)	-664(4)	34(1)
C(19)	663(7)	774(4)	-779(4)	43(1)
C(20)	-30(6)	1654(4)	-195(4)	38(1)
C(1S)	5689(6)	491(5)	7518(4)	47(1)
O(1S)	3962(4)	342(3)	6785(3)	42(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(OAc)(HE)]·MeOH$

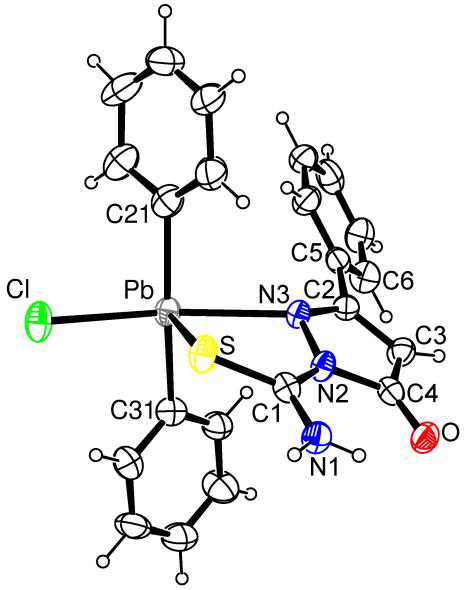
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	30(1)	22(1)	24(1)	1(1)	11(1)	5(1)
S	23(1)	24(1)	28(1)	4(1)	6(1)	2(1)
O(1)	32(2)	27(2)	30(2)	7(1)	7(1)	5(1)
O(2)	37(2)	49(2)	30(2)	12(2)	3(1)	4(1)
O(3)	58(2)	39(2)	68(3)	0(2)	33(2)	-1(2)
N(1)	28(2)	26(2)	28(2)	7(1)	5(1)	-1(1)
N(2)	23(2)	23(2)	23(2)	3(1)	5(1)	2(1)
N(3)	24(2)	24(2)	21(2)	4(1)	7(1)	1(1)
C(1)	27(2)	22(2)	23(2)	-5(2)	10(2)	3(2)
C(2)	26(2)	25(2)	26(2)	-4(2)	11(2)	0(2)
C(3)	22(2)	30(2)	28(2)	-3(2)	6(2)	4(2)
C(4)	26(2)	28(2)	23(2)	1(2)	9(2)	8(2)
C(5)	29(2)	33(2)	41(3)	-2(2)	13(2)	-4(2)
C(6)	29(2)	42(3)	42(3)	3(2)	2(2)	3(2)
C(7)	38(2)	30(2)	66(3)	9(2)	33(2)	11(2)
C(8)	48(3)	90(5)	56(4)	35(4)	1(3)	1(3)
C(9)	39(2)	22(2)	26(2)	0(2)	14(2)	7(2)
C(10)	42(2)	27(2)	31(2)	-1(2)	13(2)	2(2)
C(11)	38(2)	37(3)	34(2)	-2(2)	14(2)	1(2)
C(12)	42(2)	37(3)	32(2)	-6(2)	12(2)	6(2)
C(13)	51(3)	30(2)	44(3)	7(2)	11(2)	9(2)
C(14)	42(2)	35(2)	30(2)	6(2)	11(2)	7(2)
C(15)	32(2)	23(2)	22(2)	1(2)	8(2)	5(2)
C(16)	31(2)	32(2)	32(2)	-7(2)	7(2)	4(2)
C(17)	31(2)	39(3)	32(2)	1(2)	9(2)	9(2)
C(18)	44(2)	27(2)	33(2)	-2(2)	16(2)	6(2)
C(19)	43(3)	40(3)	40(3)	-11(2)	8(2)	-3(2)
C(20)	30(2)	41(3)	38(3)	-12(2)	11(2)	1(2)
C(1S)	33(2)	74(4)	32(3)	0(2)	6(2)	3(2)
O(1S)	35(2)	62(2)	30(2)	14(2)	6(1)	-7(2)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(OAc)(HE)]·MeOH$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O(1)	0,88	1,93	2,633(4)	135,6
N(1)-H(1B)···O(1S)[ii]	0,88	1,92	2,783(5)	166,9
O(1S)-H(1S)···O(1)	0,84	1,95	2,718(4)	151,1

[ii] -x,-y,-z+1

[$PbPh_2Cl(HB)$]



Datos cristalográficos de [$PbPh_2Cl(HB)$]

Fórmula Empírica	$C_{22}H_{18}ClN_3OPbS$	**Z**	4
Masa Molecular	615,09	**D(cal) Mg/m^3**	1,878
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	7,994
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1176
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,11 x 0,08 x 0,07
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	3.43 - 25.00.
a (Å)	9,6303(8)	**Intervalo h, k, l**	-11, 11; -15, 17; -18, 18
b (Å)	14,3190(10)	**No. Reflex. medidas**	9774
c (Å)	15,9170(10)	**No. Reflex. únicas**	3816
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0958
β (º)	97,727(4)	**R**	0,0512
γ (º)	90	**R_w**	0,1148
V (Å^3)	2175,0(3)	**GOF**	1,021

Distancias interatómicas (Å) de [$PbPh_2Cl(HB)$]

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(31)	2,171(12)	C(5)-C(10)	1,387(16)
Pb-C(21)	2,173(13)	C(5)-C(6)	1,411(15)
Pb-N(3)	2,562(8)	C(6)-C(7)	1,357(17)
Pb-O^{i}	2,581(7)	C(7)-C(8)	1,39(2)
Pb-Cl	2,625(3)	C(8)-C(9)	1,388(19)
Pb-S	2,686(3)	C(9)-C(10)	1,404(17)
S-C(1)	1,704(11)	C(21)-C(22)	1,393(18)
O-C(4)	1,244(13)	C(21)-C(26)	1,393(19)
O-Pb^{ii}	2,581(7)	C(22)-C(23)	1,433(19)
O-N(1)	2,650(11)	C(23)-C(24)	1,37(2)

N(1)-C(1)	1,292(13)	C(24)-C(25)	1,32(2)
N(1)-Cl^{iii}	3,355(9)	C(25)-C(26)	1,403(19)
N(2)-C(1)	1,380(12)	C(31)-C(36)	1,360(16)
N(2)-N(3)	1,397(11)	C(31)-C(32)	1,411(16)
N(2)-C(4)	1,455(14)	C(32)-C(33)	1,393(19)
N(3)-C(2)	1,357(12)	C(33)-C(34)	1,38(2)
C(2)-C(3)	1,418(15)	C(34)-C(35)	1,378(19)
C(2)-C(5)	1,459(15)	C(35)-C(36)	1,374(18)
C(3)-C(4)	1,412(15)		

[i]-x+3/2,y-1/2,-z+1/2; [ii]-x+3/2,y+1/2,-z+1/2; [iii]-x+2,-y+2,-z

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2Cl(HB)]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(31)-Pb-C(21)	164,6(4)	N(3)-C(2)-C(3)	111,0(9)
C(31)-Pb-N(3)	89,2(4)	N(3)-C(2)-C(5)	122,0(10)
C(21)-Pb-N(3)	90,1(4)	C(3)-C(2)-C(5)	127,1(9)
C(31)-Pb-O^{i}	81,2(3)	C(4)-C(3)-C(2)	108,9(10)
C(21)-Pb-O^{i}	84,1(4)	O-C(4)-C(3)	134,6(11)
N(3)-Pb-O^{i}	104,5(2)	O-C(4)-N(2)	122,7(9)
C(31)-Pb-Cl	96,3(3)	C(3)-C(4)-N(2)	102,7(9)
C(21)-Pb-Cl	90,9(3)	C(10)-C(5)-C(6)	119,7(11)
N(3)-Pb-Cl	154,36(18)	C(10)-C(5)-C(2)	121,0(10)
O^{i}-Pb-Cl	101,07(18)	C(6)-C(5)-C(2)	119,2(11)
C(31)-Pb-S	96,3(3)	C(7)-C(6)-C(5)	119,6(13)
C(21)-Pb-S	97,9(4)	C(6)-C(7)-C(8)	122,3(13)
N(3)-Pb-S	70,35(18)	C(9)-C(8)-C(7)	118,2(12)
O^{i}-Pb-S	174,40(19)	C(8)-C(9)-C(10)	120,9(12)
Cl-Pb-S	84,15(9)	C(5)-C(10)-C(9)	119,3(12)
C(1)-S-Pb	100,9(4)	C(22)-C(21)-C(26)	123,1(14)
C(4)-O-Pb^{ii}	123,2(7)	C(22)-C(21)-Pb	119,1(11)
C(4)-O-N(1)	84,7(6)	C(26)-C(21)-Pb	117,5(10)
Pb^{ii}-O-N(1)	145,8(4)	C(21)-C(22)-C(23)	116,8(15)
C(1)-N(1)-O	89,6(6)	C(24)-C(23)-C(22)	118,6(15)
C(1)-N(1)-Cl^{iii}	109,9(6)	C(25)-C(24)-C(23)	123,3(15)
O-N(1)-Cl^{iii}	159,8(4)	C(24)-C(25)-C(26)	121,4(16)
C(1)-N(2)-N(3)	121,9(8)	C(21)-C(26)-C(25)	116,7(15)
C(1)-N(2)-C(4)	126,1(9)	C(36)-C(31)-C(32)	120,3(12)
N(3)-N(2)-C(4)	111,9(8)	C(36)-C(31)-Pb	121,9(9)
C(2)-N(3)-N(2)	105,5(8)	C(32)-C(31)-Pb	117,4(9)
C(2)-N(3)-Pb	132,2(7)	C(33)-C(32)-C(31)	117,3(13)
N(2)-N(3)-Pb	112,0(5)	C(34)-C(33)-C(32)	121,8(13)
N(1)-C(1)-N(2)	116,9(9)	C(35)-C(34)-C(33)	119,2(13)
N(1)-C(1)-S	121,5(8)	C(36)-C(35)-C(34)	120,0(13)
N(2)-C(1)-S	121,5(8)	C(31)-C(36)-C(35)	121,3(12)

[i]-x+3/2,y-1/2,-z+1/2; [ii]-x+3/2,y+1/2,-z+1/2; [iii]-x+2,-y+2,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2Cl(HB)]$

	x	y	z	U(eq)
Pb	8998(1)	8803(1)	1883(1)	48(1)
S	9753(3)	10343(2)	1095(2)	58(1)
Cl	9935(4)	7918(2)	629(2)	66(1)
O	6888(8)	12426(5)	2287(5)	59(2)
N(1)	8376(10)	11924(6)	1077(5)	53(2)
N(2)	8196(9)	11029(5)	2239(5)	46(2)
N(3)	8551(9)	10251(6)	2753(5)	42(2)
C(1)	8731(11)	11164(8)	1487(6)	44(2)
C(2)	7880(11)	10370(8)	3443(7)	48(3)
C(3)	7109(12)	11216(8)	3386(7)	54(3)
C(4)	7301(11)	11675(8)	2625(7)	48(3)
C(5)	7990(12)	9690(8)	4131(6)	50(3)
C(6)	6847(14)	9569(9)	4590(7)	66(3)
C(7)	6957(16)	8962(8)	5249(9)	70(4)
C(8)	8175(18)	8452(10)	5500(8)	77(4)
C(9)	9301(14)	8573(9)	5052(8)	64(3)
C(10)	9217(13)	9192(9)	4363(8)	63(3)
C(21)	10966(13)	8565(10)	2696(8)	65(3)
C(22)	11394(15)	7652(10)	2888(8)	75(4)
C(23)	12718(17)	7535(14)	3407(10)	93(5)
C(24)	13508(16)	8313(14)	3639(9)	87(5)
C(25)	13104(15)	9168(13)	3417(11)	95(5)
C(26)	11804(14)	9341(11)	2931(9)	79(4)
C(31)	6811(13)	8820(8)	1329(7)	57(3)
C(32)	6517(15)	8773(9)	438(7)	68(3)
C(33)	5116(18)	8822(10)	82(9)	80(4)
C(34)	4055(15)	8954(10)	574(9)	78(4)
C(35)	4387(14)	9027(12)	1440(9)	84(4)
C(36)	5761(12)	8972(9)	1805(8)	63(3)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2Cl(HB)]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	48(1)	46(1)	52(1)	-2(1)	15(1)	-2(1)
S	66(2)	48(2)	65(2)	-2(1)	29(2)	-2(1)
Cl	85(2)	53(2)	69(2)	-7(2)	40(2)	-4(2)
O	73(6)	46(5)	58(4)	3(4)	10(4)	14(4)
N(1)	68(6)	45(5)	47(5)	9(4)	15(5)	4(4)
N(2)	54(5)	33(5)	54(5)	2(4)	16(4)	3(4)
N(3)	47(5)	36(5)	44(4)	1(4)	14(4)	3(4)
C(1)	44(6)	46(6)	44(5)	-3(5)	12(4)	-11(5)
C(2)	42(6)	50(7)	51(6)	-5(5)	2(5)	2(5)
C(3)	50(6)	59(7)	56(6)	0(6)	12(5)	7(6)
C(4)	47(6)	54(7)	43(6)	-7(5)	6(5)	-7(5)

C(5)	61(7)	46(6)	41(6)	-5(5)	3(5)	-3(5)
C(6)	71(9)	67(9)	64(7)	5(7)	21(7)	-3(7)
C(7)	85(10)	46(8)	83(9)	8(7)	25(8)	-5(7)
C(8)	125(13)	56(8)	49(7)	-1(6)	7(8)	-8(8)
C(9)	64(8)	55(8)	72(8)	-1(6)	1(7)	6(6)
C(10)	59(8)	54(7)	76(8)	-2(6)	5(7)	9(6)
C(21)	60(8)	70(9)	68(8)	5(7)	21(6)	4(6)
C(22)	70(9)	73(10)	89(9)	19(8)	33(8)	12(7)
C(23)	71(10)	111(14)	100(11)	31(10)	22(9)	44(10)
C(24)	61(9)	115(14)	78(10)	-6(9)	-10(8)	10(10)
C(25)	57(9)	97(12)	124(13)	-33(11)	-12(9)	24(8)
C(26)	58(8)	79(10)	99(10)	-25(8)	3(8)	4(7)
C(31)	55(7)	57(7)	60(7)	5(6)	6(6)	-4(6)
C(32)	78(9)	75(9)	52(7)	-7(7)	12(6)	-2(7)
C(33)	92(11)	76(10)	62(8)	8(7)	-26(8)	4(8)
C(34)	59(8)	88(11)	82(9)	4(8)	-9(8)	0(7)
C(35)	52(8)	119(13)	80(9)	-10(9)	9(7)	-12(8)
C(36)	52(7)	73(9)	62(7)	-4(6)	2(6)	0(6)

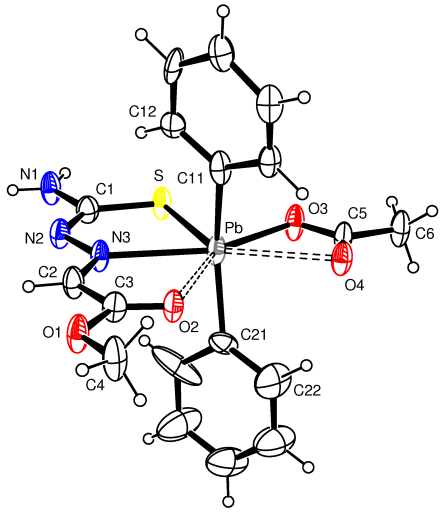
Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2Cl(HB)]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O	0,88	1,94	2,650(11)	136,4
N(1)-H(1B)···Cl[ii]	0,88	2,50	3,355(9)	165,4

[ii]-x+2,-y+2,-z

Estructuras cristalinas de los complejos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazonas derivadas de α-cetoésteres: tiosemciarbazonas $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$, $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$, $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$, $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$ y $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$

$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$

Fórmula Empírica	C18H19N3O4PbS	**Z**	8
Masa Molecular	580,61	**D(cal) Mg/m^3**	1,668
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	7,409
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	2224
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,08 x 0,04 x 0,04
Grupo Espacial	*C*2/*c*	**Intervalo de θ (º)**	1,03 – 25,01
a (Å)	22,4494(9)	**Intervalo h, k, l**	-26, 26; -12, 12; -23, 23
b (Å)	10,4641(5)	**No. Reflex. medidas**	14631
c (Å)	19,7493(8)	**No. Reflex. únicas**	4064
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0726
β (º)	94,433(3)	**R**	0,0697
γ (º)	90	**R_w**	0,1845
V (Å^3)	4625,5(3)	**GOF**	1,052
Coeficiente de excisión	0,0021(2)		

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(21)	2,083(13)	C(11)-C(12)	1,363(19)
Pb-C(11)	2,197(15)	C(11)-C(16)	1,401(17)
Pb-O(3)	2,330(8)	C(12)-C(13)	1,43(2)
Pb-N(3)	2,551(9)	C(13)-C(14)	1,36(2)

Pb-S	2,609(3)	C(14)-C(15)	1,43(2)
Pb-O(4)	2,746(9)	C(15)-C(16)	1,36(2)
Pb-O(1)	2,803(10)	C(21)-C(22)	1,3900
S-C(1)	1,727(14)	C(21)-C(26)	1,3900
O(1)-C(3)	1,213(15)	C(22)-C(23)	1,3900
O(2)-C(3)	1,357(15)	C(23)-C(24)	1,3900
O(2)-C(4)	1,454(16)	C(24)-C(25)	1,3900
O(3)-C(5)	1,290(15)	C(25)-C(26)	1,3900
O(4)-C(5)	1,237(16)	C(21B)-C(22B)	1,3900
N(1)-C(1)	1,346(17)	C(21B)-C(26B)	1,3900
N(2)-C(1)	1,345(18)	C(22B)-C(23B)	1,3900
N(2)-N(3)	1,364(14)	C(23B)-C(24B)	1,3900
N(3)-C(2)	1,305(16)	C(24B)-C(25B)	1,3900
C(2)-C(3)	1,431(18)	C(25B)-C(26B)	1,3900
C(5)-C(6)	1,510(18)		

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(21)-Pb-C(11)	153,4(6)	N(2)-C(1)-S	129,2(10)
C(21)-Pb-O(3)	93,6(6)	N(1)-C(1)-S	116,4(10)
C(11)-Pb-O(3)	98,2(4)	N(3)-C(2)-C(3)	118,0(12)
C(21)-Pb-N(3)	93,4(6)	O(1)-C(3)-O(2)	122,8(12)
C(11)-Pb-N(3)	89,0(4)	O(1)-C(3)-C(2)	127,0(12)
O(3)-Pb-N(3)	148,2(3)	O(2)-C(3)-C(2)	110,2(11)
C(21)-Pb-S	104,6(5)	O(4)-C(5)-O(3)	120,9(11)
C(11)-Pb-S	101,1(3)	O(4)-C(5)-C(6)	123,4(11)
O(3)-Pb-S	77,6(2)	O(3)-C(5)-C(6)	115,7(12)
N(3)-Pb-S	70,6(2)	C(12)-C(11)-C(16)	123,7(14)
C(21)-Pb-O(4)	84,0(5)	C(12)-C(11)-Pb	115,3(9)
C(11)-Pb-O(4)	85,3(4)	C(16)-C(11)-Pb	121,0(10)
O(3)-Pb-O(4)	50,5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	117,4(12)
N(3)-Pb-O(4)	161,2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	121,5(13)
S-Pb-O(4)	128,04(18)	C(13)-C(14)-C(15)	117,6(15)
C(21)-Pb-O(1)	79,6(6)	C(16)-C(15)-C(14)	122,9(13)
C(11)-Pb-O(1)	78,1(4)	C(15)-C(16)-C(11)	116,8(13)
O(3)-Pb-O(1)	149,4(3)	C(22)-C(21)-C(26)	120,0
N(3)-Pb-O(1)	62,4(3)	C(22)-C(21)-Pb	123,9(9)
S-Pb-O(1)	132,98(17)	C(26)-C(21)-Pb	116,1(9)
O(4)-Pb-O(1)	98,9(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120,0
C(1)-S-Pb	102,9(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120,0
C(3)-O(1)-Pb	111,1(8)	C(25)-C(24)-C(23)	120,0
C(3)-O(2)-C(4)	116,4(11)	C(26)-C(25)-C(24)	120,0
C(5)-O(3)-Pb	103,4(8)	C(25)-C(26)-C(21)	120,0
C(5)-O(4)-Pb	85,1(7)	C(22B)-C(21B)-C(26B)	120,0
$C(1)-N(1)-O(4)^{i}$	125,4(9)	C(21B)-C(22B)-C(23B)	120,0
C(1)-N(2)-N(3)	113,5(10)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	120,0
C(2)-N(3)-N(2)	114,8(10)	C(25B)-C(24B)-C(23B)	120,0

C(2)-N(3)-Pb	121,4(8)	C(24B)-C(25B)-C(26B)	120,0
N(2)-N(3)-Pb	123,8(7)	C(25B)-C(26B)-C(21B)	120,0
N(2)-C(1)-N(1)	114,4(12)		

[1]x,-y+1,z+1/2

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$

	x	y	z	U(eq)
Pb	3249(1)	5242(1)	1251(1)	49(1)
S	3212(2)	3606(3)	2244(2)	55(1)
O(1)	3272(4)	7919(9)	1205(4)	53(2)
O(2)	3292(6)	9650(8)	1888(5)	64(3)
O(3)	3249(5)	3289(8)	685(4)	62(3)
O(4)	3222(5)	4748(8)	-117(5)	55(3)
N(1)	3171(6)	3985(11)	3551(5)	60(3)
N(2)	3224(5)	5861(10)	2989(5)	52(3)
N(3)	3249(5)	6445(9)	2374(5)	46(3)
C(1)	3205(7)	4578(13)	2950(7)	52(3)
C(2)	3277(7)	7690(13)	2398(6)	54(3)
C(3)	3280(6)	8372(12)	1770(6)	49(3)
C(4)	3249(9)	10471(15)	1292(7)	74(5)
C(5)	3247(7)	3612(13)	55(6)	53(3)
C(6)	3287(8)	2523(14)	-442(7)	68(4)
C(11)	2297(7)	5706(12)	1050(6)	51(3)
C(12)	1962(6)	5593(12)	1594(7)	48(3)
C(13)	1337(8)	5846(14)	1485(6)	63(4)
C(14)	1085(8)	6206(16)	865(7)	67(4)
C(15)	1472(8)	6364(14)	329(7)	64(4)
C(16)	2068(7)	6114(12)	407(6)	51(3)
C(21)	4156(6)	5555(18)	1164(9)	55(6)
C(22)	4404(8)	5780(20)	552(7)	100(10)
C(23)	5018(8)	5930(30)	539(9)	116(12)
C(24)	5385(6)	5860(30)	1138(12)	117(13)
C(25)	5137(8)	5630(30)	1750(9)	135(13)
C(26)	4523(8)	5480(20)	1763(7)	147(16)
C(21B)	4285(14)	5670(50)	1260(20)	120(14)
C(22B)	4570(20)	6790(40)	1080(20)	120(14)
C(23B)	5180(20)	6810(50)	1040(20)	121(14)
C(24B)	5516(15)	5710(50)	1180(20)	117(14)
C(25B)	5236(18)	4590(50)	1368(19)	112(14)
C(26B)	4620(19)	4570(40)	1410(20)	113(14)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)]

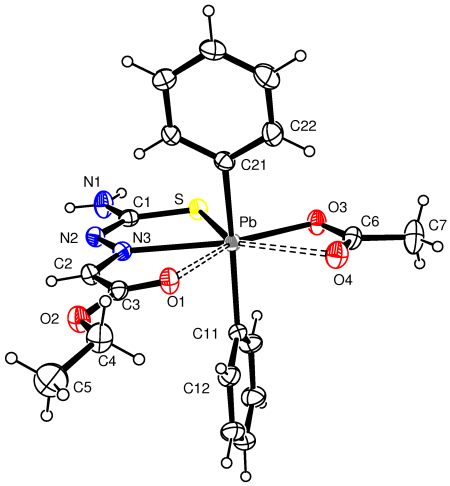
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	85(1)	33(1)	28(1)	0(1)	9(1)	2(1)
S	105(3)	29(2)	30(2)	1(1)	10(2)	1(2)
O(1)	93(7)	36(5)	31(5)	-3(4)	13(4)	-7(4)
O(2)	127(9)	34(5)	34(5)	0(4)	17(5)	-3(5)
O(3)	121(9)	31(5)	34(5)	-3(4)	12(5)	8(5)
O(4)	101(8)	34(5)	33(5)	4(4)	11(5)	4(4)
N(1)	110(10)	40(6)	29(5)	5(4)	3(5)	-3(6)
N(2)	84(8)	39(6)	33(6)	-1(5)	10(5)	-5(5)
N(3)	88(8)	22(5)	29(5)	-1(4)	10(5)	4(5)
C(1)	69(9)	45(8)	42(8)	2(6)	4(6)	-1(6)
C(2)	92(10)	41(7)	30(6)	2(5)	5(6)	-5(7)
C(3)	73(9)	34(7)	42(7)	4(6)	8(6)	3(6)
C(4)	153(18)	36(8)	34(8)	7(5)	5(9)	2(8)
C(5)	87(10)	42(8)	29(6)	-5(5)	10(6)	-1(7)
C(6)	129(14)	41(8)	36(7)	-7(6)	16(8)	0(8)
C(11)	93(10)	30(6)	30(6)	7(5)	-1(6)	4(6)
C(12)	62(9)	34(6)	49(8)	1(6)	6(6)	-9(6)
C(13)	113(13)	53(9)	26(7)	1(6)	29(7)	-10(8)
C(14)	94(12)	60(9)	44(8)	0(7)	-6(7)	3(8)
C(15)	98(12)	45(8)	49(8)	2(6)	1(8)	15(8)
C(16)	84(10)	35(7)	33(7)	6(5)	6(6)	1(6)
C(21)	58(13)	49(12)	57(14)	19(10)	-6(10)	-24(10)
C(22)	90(20)	130(20)	72(18)	52(18)	-4(14)	7(18)
C(23)	64(18)	170(30)	120(20)	40(20)	8(16)	0(20)
C(24)	90(20)	150(30)	100(20)	70(20)	-16(18)	-40(20)
C(25)	90(20)	190(30)	120(30)	80(30)	20(20)	0(20)
C(26)	120(20)	110(20)	200(30)	20(20)	-120(20)	-33(19)
C(21B)	120(20)	180(30)	58(17)	-30(20)	-19(16)	70(20)
C(22B)	120(20)	180(30)	60(17)	-30(20)	-10(16)	70(20)
C(23B)	120(20)	180(30)	63(17)	-30(20)	-18(16)	70(20)
C(24B)	120(20)	170(30)	57(17)	-40(20)	-12(16)	70(20)
C(25B)	110(20)	170(30)	52(17)	-40(20)	-11(16)	70(20)
C(26B)	110(20)	180(30)	51(17)	-50(20)	-10(16)	80(20)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de [$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)]

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O(4)[1]	0,88	2,07	2,941(14)	170,6

[1]x,-y+1,z+1/2

[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]



Datos cristalográficos de [$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]

Fórmula Empírica	$C_{19}H_{21}N_3O_4PbS$	**Z**	2
Masa Molecular	594,64	**D(cal) Mg/m^3**	1,840
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	7,987
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	572
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,26 x 0,15 x 0,13
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	1,37 - 26,51
a (Å)	8,5119(17)	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -11, 11; -18, 18
b (Å)	9,4092(19)	**No. Reflex. medidas**	12357
c (Å)	15,023(3)	**No. Reflex. únicas**	4426
α (º)	83,031(3)	**$R_{(int)}$**	0,0513
β (º)	87,134(3)	**R**	0,0248
γ (º)	63,961(3)	**R_w**	0,0562
V (Å^3)	1073,0(4)	**GOF**	1,146

Distancias interatómicas (Å) de [$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
Pb-C(11)	2,191(5)	N(3)-C(2)	1,303(6)
Pb-C(21)	2,193(5)	C(2)-C(3)	1,464(7)
Pb-O(3)	2,329(4)	C(4)-C(5)	1,479(10)
Pb-S	2,6036(14)	C(6)-C(7)	1,508(8)
Pb-N(3)	2,613(4)	C(11)-C(12)	1,376(7)
Pb-O(4)	2,637(4)	C(11)-C(16)	1,383(7)
Pb-C(6)	2,844(6)	C(12)-C(13)	1,387(8)
Pb-O(1)	2,861(4)	C(13)-C(14)	1,387(9)
S-C(1)	1,730(6)	C(14)-C(15)	1,383(9)
O(1)-C(3)	1,207(6)	C(15)-C(16)	1,380(8)
O(2)-C(3)	1,335(6)	C(21)-C(22)	1,363(8)

O(2)-C(4)	1,447(7)	C(21)-C(26)	1,373(8)
O(3)-C(6)	1,276(6)	C(22)-C(23)	1,398(9)
O(4)-C(6)	1,244(7)	C(23)-C(24)	1,352(9)
N(1)-C(1)	1,332(6)	C(24)-C(25)	1,374(9)
N(2)-N(3)	1,344(5)	C(25)-C(26)	1,378(8)
N(2)-C(1)	1,348(7)		

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(11)-Pb-C(21)	159,79(19)	$O(4)^{1}$-N(1)-$O(1)^{1}$	87,70(16)
C(11)-Pb-O(3)	94,02(17)	N(3)-N(2)-C(1)	113,7(4)
C(21)-Pb-O(3)	96,50(17)	C(2)-N(3)-N(2)	115,5(5)
C(11)-Pb-S	99,61(14)	C(2)-N(3)-Pb	121,8(3)
C(21)-Pb-S	99,13(14)	N(2)-N(3)-Pb	122,5(3)
O(3)-Pb-S	80,35(10)	N(1)-C(1)-N(2)	114,5(5)
C(11)-Pb-N(3)	88,70(16)	N(1)-C(1)-S	115,1(4)
C(21)-Pb-N(3)	90,47(17)	N(2)-C(1)-S	130,4(4)
O(3)-Pb-N(3)	150,78(13)	N(3)-C(2)-C(3)	117,7(5)
S-Pb-N(3)	70,52(10)	O(1)-C(3)-O(2)	123,4(5)
C(11)-Pb-O(4)	84,71(16)	O(1)-C(3)-C(2)	126,3(5)
C(21)-Pb-O(4)	88,23(17)	O(2)-C(3)-C(2)	110,3(5)
O(3)-Pb-O(4)	52,06(13)	O(2)-C(4)-C(5)	107,6(6)
S-Pb-O(4)	132,40(10)	O(4)-C(6)-O(3)	121,3(5)
N(3)-Pb-O(4)	156,91(13)	O(4)-C(6)-C(7)	120,4(5)
C(11)-Pb-C(6)	88,17(18)	O(3)-C(6)-C(7)	118,3(6)
C(21)-Pb-C(6)	93,69(18)	O(4)-C(6)-Pb	67,8(3)
O(3)-Pb-C(6)	26,22(14)	O(3)-C(6)-Pb	53,7(3)
S-Pb-C(6)	106,52(12)	C(7)-C(6)-Pb	170,9(4)
N(3)-Pb-C(6)	175,26(14)	C(12)-C(11)-C(16)	121,2(5)
O(4)-Pb-C(6)	25,89(14)	C(12)-C(11)-Pb	123,9(4)
C(11)-Pb-O(1)	83,37(16)	C(16)-C(11)-Pb	115,0(4)
C(21)-Pb-O(1)	78,58(16)	C(11)-C(12)-C(13)	119,1(5)
O(3)-Pb-O(1)	148,10(12)	C(12)-C(13)-C(14)	120,3(6)
S-Pb-O(1)	131,50(8)	C(15)-C(14)-C(13)	119,6(5)
N(3)-Pb-O(1)	61,12(12)	C(16)-C(15)-C(14)	120,4(6)
O(4)-Pb-O(1)	96,09(12)	C(15)-C(16)-C(11)	119,3(5)
C(6)-Pb-O(1)	121,98(14)	C(22)-C(21)-C(26)	120,3(5)
C(1)-S-Pb	102,82(17)	C(22)-C(21)-Pb	121,0(4)
C(3)-O(1)-Pb	111,8(3)	C(26)-C(21)-Pb	118,5(4)
C(3)-O(2)-C(4)	117,0(5)	C(21)-C(22)-C(23)	118,7(6)
C(6)-O(3)-Pb	100,0(3)	C(24)-C(23)-C(22)	121,2(6)
C(6)-O(4)-Pb	86,4(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119,5(6)
C(1)-N(1)-$O(4)^{i}$	128,4(4)	C(24)-C(25)-C(26)	119,9(6)
C(1)-N(1)-$O(1)^{i}$	143,9(4)	C(21)-C(26)-C(25)	120,2(6)

[1]x-1,y,z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para [$PbPh_2(OAc)(EtGTSC)$]

	x	y	z	U(eq)
Pb	6016(1)	5685(1)	7057(1)	30(1)
S	2900(2)	6078(2)	6655(1)	40(1)
O(1)	7999(5)	4446(5)	8686(3)	44(1)
O(2)	8200(5)	2856(5)	9953(3)	47(1)
O(3)	5810(5)	6857(5)	5584(2)	45(1)
O(4)	8381(5)	6328(5)	6127(3)	51(1)
N(1)	708(6)	5278(6)	7585(3)	51(1)
N(2)	3157(5)	4537(5)	8394(3)	35(1)
N(3)	4745(5)	4515(5)	8416(3)	32(1)
C(1)	2290(6)	5234(6)	7615(4)	35(1)
C(2)	5666(7)	3765(6)	9136(4)	37(1)
C(3)	7379(7)	3756(6)	9210(3)	34(1)
C(4)	9881(8)	2790(9)	10147(4)	57(2)
C(5)	10677(10)	1529(11)	10898(5)	85(3)
C(6)	7331(7)	6805(7)	5489(4)	41(1)
C(7)	7840(11)	7332(10)	4578(5)	77(2)
C(11)	7554(6)	3262(6)	6704(4)	34(1)
C(12)	9080(7)	2187(7)	7131(4)	44(1)
C(13)	9930(8)	668(7)	6867(4)	53(2)
C(14)	9251(8)	243(7)	6179(4)	51(2)
C(15)	7738(9)	1354(7)	5745(4)	54(2)
C(16)	6886(7)	2868(7)	6002(4)	44(1)
C(21)	5299(7)	7861(6)	7697(4)	36(1)
C(22)	5806(9)	8997(7)	7341(5)	55(2)
C(23)	5200(10)	10417(8)	7734(5)	68(2)
C(24)	4151(9)	10665(7)	8461(5)	59(2)
C(25)	3645(10)	9513(8)	8814(5)	69(2)
C(26)	4217(9)	8114(7)	8429(4)	51(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [$PbPh_2(OAc)(EtGTSC)$]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	28(1)	31(1)	31(1)	-3(1)	0(1)	-13(1)
S	29(1)	47(1)	41(1)	3(1)	-5(1)	-16(1)
O(1)	40(2)	57(2)	37(2)	6(2)	-2(2)	-26(2)
O(2)	39(2)	58(2)	40(2)	8(2)	-11(2)	-21(2)
O(3)	43(2)	60(2)	32(2)	5(2)	-5(2)	-26(2)
O(4)	40(2)	69(3)	50(3)	-4(2)	-2(2)	-29(2)
N(1)	42(3)	77(4)	46(3)	4(3)	-4(2)	-39(3)
N(2)	32(2)	37(2)	42(3)	-4(2)	1(2)	-22(2)
N(3)	32(2)	33(2)	35(2)	-5(2)	1(2)	-16(2)
C(1)	30(2)	32(3)	43(3)	-9(2)	0(2)	-13(2)
C(2)	39(3)	37(3)	34(3)	1(2)	-1(2)	-18(2)
C(3)	35(3)	35(3)	28(3)	-4(2)	-1(2)	-11(2)

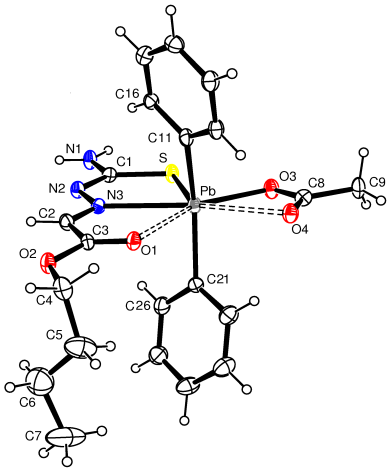
C(4)	37(3)	78(5)	52(4)	5(3)	-11(3)	-24(3)
C(5)	66(5)	101(6)	66(5)	5(5)	-23(4)	-16(4)
C(6)	46(3)	50(3)	34(3)	-9(3)	6(3)	-27(3)
C(7)	93(6)	108(6)	48(4)	-4(4)	17(4)	-63(5)
C(11)	31(3)	31(3)	35(3)	-2(2)	4(2)	-9(2)
C(12)	34(3)	48(3)	41(3)	-4(3)	-2(2)	-11(2)
C(13)	40(3)	45(3)	53(4)	0(3)	1(3)	-2(3)
C(14)	60(4)	35(3)	48(4)	-9(3)	11(3)	-12(3)
C(15)	61(4)	49(4)	48(4)	-16(3)	1(3)	-17(3)
C(16)	36(3)	43(3)	44(3)	-9(3)	-6(2)	-9(2)
C(21)	41(3)	32(3)	38(3)	-5(2)	-2(2)	-17(2)
C(22)	64(4)	54(4)	59(4)	-9(3)	17(3)	-38(3)
C(23)	94(5)	47(4)	79(5)	-10(4)	14(4)	-46(4)
C(24)	79(5)	35(3)	63(4)	-14(3)	10(4)	-25(3)
C(25)	99(6)	43(4)	58(4)	-18(3)	30(4)	-25(4)
C(26)	73(4)	35(3)	50(4)	-8(3)	22(3)	-28(3)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O(1)[i]	0,86	2,33	3,091(6)	147,4
N(1)-H(1B)···O(4)[i]	0,86	1,96	2,808(6)	166,4

[i]x-1,y,z

$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$

Fórmula Empírica	$C_{21}H_{25}N_3O_4PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	622,69	**D(cal) Mg/m^3**	1,792
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	7,431
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1208
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,14 x 0,12 x 0,04
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	3,25 – 25,00

a (Å)	14,0379(5)	**Intervalo h, k, l**	-16, 16; -11, 12; -18, 18
b (Å)	10,5272(4)	**No. Reflex. medidas**	13160
c (Å)	15,7062(6)	**No. Reflex. únicas**	4063
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0895
β (º)	96,084(2)	**R**	0,0453
γ (º)	90	**R_w**	0,1140
V ($Å^3$)	2307,99(15)	**GOF**	1,021

Distancias interatómicas (Å) de [$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(21)	2,171(6)	C(2)-C(3)	1,456(9)
Pb-C(11)	2,172(7)	C(4)-C(5)	1,554(13)
Pb-O(3)	2,316(5)	C(5)-C(6)	1,412(15)
Pb-N(3)	2,579(5)	C(6)-C(7)	1,594(15)
Pb-S	2,5987(17)	C(8)-C(9)	1,516(10)
Pb-O(4)	2,748(5)	C(21)-C(26)	1,386(9)
Pb-O(1)	2,808(5)	C(21)-C(22)	1,399(9)
S-C(1)	1,744(7)	C(22)-C(23)	1,394(10)
O(1)-C(3)	1,214(7)	C(23)-C(24)	1,389(12)
O(2)-C(3)	1,352(7)	C(24)-C(25)	1,364(11)
O(2)-C(4)	1,462(9)	C(25)-C(26)	1,374(10)
O(3)-C(8)	1,274(8)	C(11)-C(16)	1,397(9)
O(4)-C(8)	1,248(8)	C(11)-C(12)	1,399(9)
N(1)-C(1)	1,350(8)	C(12)-C(13)	1,389(9)
N(2)-C(1)	1,322(9)	C(13)-C(14)	1,385(10)
N(2)-N(3)	1,366(7)	C(14)-C(15)	1,390(10)
N(3)-C(2)	1,298(9)	C(15)-C(16)	1,378(9)

Ángulos de enlace (º) de [$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]

	Ángulo		Ángulo
C(21)-Pb-C(11)	149,9(3)	N(2)-N(3)-Pb	122,5(4)
C(21)-Pb-O(3)	98,1(2)	N(2)-C(1)-N(1)	115,2(6)
C(11)-Pb-O(3)	98,7(2)	N(2)-C(1)-S	129,2(5)
C(21)-Pb-N(3)	90,1(2)	N(1)-C(1)-S	115,5(5)
C(11)-Pb-N(3)	88,4(2)	N(3)-C(2)-C(3)	118,2(6)
O(3)-Pb-N(3)	148,75(17)	O(1)-C(3)-O(2)	123,8(6)
C(21)-Pb-S	105,64(19)	O(1)-C(3)-C(2)	125,9(6)
C(11)-Pb-S	102,2(2)	O(2)-C(3)-C(2)	110,2(6)
O(3)-Pb-S	78,09(12)	O(2)-C(4)-C(5)	110,1(7)
N(3)-Pb-S	70,67(13)	C(6)-C(5)-C(4)	116,3(11)
C(21)-Pb-O(4)	86,6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	109,8(11)
C(11)-Pb-O(4)	85,0(2)	O(4)-C(8)-O(3)	121,7(7)
O(3)-Pb-O(4)	50,69(16)	O(4)-C(8)-C(9)	120,8(6)
N(3)-Pb-O(4)	160,49(17)	O(3)-C(8)-C(9)	117,5(6)
S-Pb-O(4)	128,70(11)	C(26)-C(21)-C(22)	120,1(6)
C(21)-Pb-O(1)	75,5(2)	C(26)-C(21)-Pb	118,8(5)

C(11)-Pb-O(1)	77,2(2)	C(22)-C(21)-Pb	120,9(5)
O(3)-Pb-O(1)	149,08(14)	C(23)-C(22)-C(21)	118,6(7)
N(3)-Pb-O(1)	62,17(15)	C(24)-C(23)-C(22)	120,3(8)
S-Pb-O(1)	132,83(9)	C(25)-C(24)-C(23)	120,3(7)
O(4)-Pb-O(1)	98,43(13)	C(24)-C(25)-C(26)	120,5(7)
C(1)-S-Pb	103,0(2)	C(25)-C(26)-C(21)	120,2(7)
C(3)-O(1)-Pb	112,1(4)	C(16)-C(11)-C(12)	120,4(6)
C(3)-O(2)-C(4)	117,2(6)	C(16)-C(11)-Pb	118,3(5)
C(8)-O(3)-Pb	103,7(4)	C(12)-C(11)-Pb	121,3(5)
C(8)-O(4)-Pb	83,9(4)	C(13)-C(12)-C(11)	118,6(6)
C(1)-N(1)-O(4)[i]	128,9(4)	C(14)-C(13)-C(12)	121,0(6)
C(1)-N(2)-N(3)	114,5(5)	C(13)-C(14)-C(15)	119,9(6)
C(2)-N(3)-N(2)	116,1(6)	C(16)-C(15)-C(14)	120,1(6)
C(2)-N(3)-Pb	121,4(4)	C(15)-C(16)-C(11)	119,9(6)

[i]x+1/2,-y+1/2,z+1/2

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	7058(1)	2830(1)	5516(1)	28(1)
S	8042(1)	1214(2)	6503(1)	33(1)
O(1)	6994(3)	5496(5)	5481(2)	31(1)
O(2)	7756(4)	7226(4)	6079(3)	35(1)
O(3)	6520(3)	905(5)	4933(3)	36(1)
O(4)	5666(4)	2359(5)	4188(3)	35(1)
N(1)	9279(4)	1578(6)	7856(3)	33(1)
N(2)	8744(4)	3442(5)	7279(3)	29(1)
N(3)	8162(4)	4046(6)	6654(3)	29(1)
C(1)	8708(5)	2188(6)	7241(4)	26(2)
C(2)	8181(5)	5278(6)	6672(4)	30(1)
C(3)	7578(4)	5965(6)	6015(4)	27(1)
C(4)	7227(6)	8053(8)	5447(5)	41(2)
C(5)	7756(8)	8136(12)	4629(7)	75(3)
C(6)	8668(9)	8716(12)	4724(8)	84(3)
C(7)	9143(8)	8618(17)	3848(8)	109(5)
C(8)	5868(5)	1223(7)	4346(4)	32(2)
C(9)	5319(5)	164(7)	3858(5)	39(2)
C(21)	7977(4)	3360(8)	4545(4)	30(2)
C(22)	7588(6)	3696(7)	3719(5)	42(2)
C(23)	8200(6)	4165(9)	3150(5)	52(2)
C(24)	9173(6)	4296(9)	3405(5)	51(2)
C(25)	9543(6)	3932(8)	4206(5)	47(2)
C(26)	8955(5)	3462(8)	4777(5)	40(2)
C(11)	5867(5)	3255(7)	6245(4)	31(2)
C(12)	4972(5)	3613(7)	5839(4)	33(2)
C(13)	4231(5)	3840(7)	6339(5)	37(2)
C(14)	4373(5)	3733(7)	7222(5)	38(2)

C(15)	5273(5)	3411(7)	7621(5)	37(2)
C(16)	6014(5)	3163(7)	7137(4)	29(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]

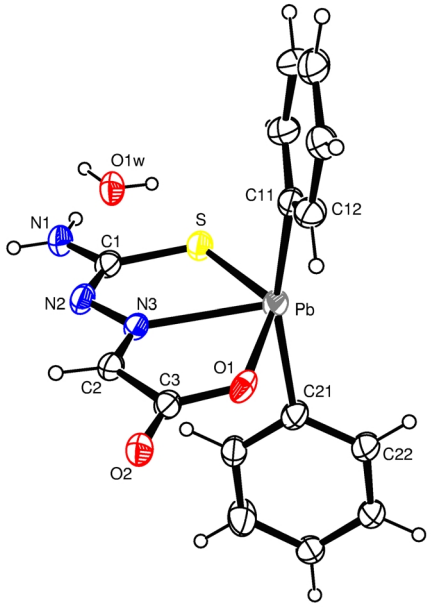
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	28(1)	27(1)	27(1)	0(1)	-4(1)	-1(1)
S	35(1)	26(1)	33(1)	0(1)	-10(1)	0(1)
O(1)	35(3)	27(3)	27(3)	-1(2)	-6(2)	0(2)
O(2)	41(3)	28(3)	34(3)	-1(2)	-10(2)	-1(2)
O(3)	34(2)	32(3)	38(3)	0(2)	-10(2)	2(2)
O(4)	35(3)	32(3)	34(3)	-2(2)	-5(2)	2(2)
N(1)	39(3)	24(3)	33(3)	0(2)	-13(2)	4(3)
N(2)	35(3)	22(3)	26(3)	4(2)	-7(2)	2(2)
N(3)	28(3)	36(3)	22(3)	2(2)	-4(2)	-4(2)
C(1)	28(4)	24(4)	25(4)	4(2)	-2(3)	4(3)
C(2)	34(3)	25(4)	30(3)	1(3)	-2(3)	-4(3)
C(3)	28(3)	26(3)	27(3)	-4(3)	0(3)	-5(3)
C(4)	43(4)	25(4)	51(5)	4(3)	-8(4)	5(3)
C(5)	71(7)	78(7)	77(7)	36(6)	14(6)	5(6)
C(6)	93(8)	70(8)	88(8)	5(6)	7(7)	-1(6)
C(7)	72(7)	174(15)	85(8)	64(10)	24(6)	-3(9)
C(8)	34(4)	31(4)	32(4)	0(3)	4(3)	4(3)
C(9)	46(4)	29(4)	38(4)	-5(3)	-12(3)	-5(3)
C(21)	29(4)	31(4)	29(4)	-2(3)	4(3)	-2(3)
C(22)	47(4)	41(4)	36(4)	2(3)	1(3)	7(4)
C(23)	53(5)	66(6)	37(4)	6(4)	3(4)	8(4)
C(24)	45(4)	66(6)	43(4)	8(4)	14(4)	11(4)
C(25)	39(4)	56(5)	44(5)	-3(4)	4(3)	-1(4)
C(26)	36(4)	47(5)	35(4)	-4(3)	-1(3)	-3(4)
C(11)	32(4)	27(4)	34(4)	-8(3)	1(3)	-2(3)
C(12)	31(3)	30(4)	36(4)	-2(3)	-8(3)	2(3)
C(13)	33(4)	37(4)	38(4)	0(3)	-5(3)	3(3)
C(14)	34(4)	35(4)	45(4)	-1(3)	9(3)	0(3)
C(15)	42(4)	34(4)	33(4)	-1(3)	0(3)	3(3)
C(16)	28(3)	32(4)	26(3)	4(3)	-4(3)	-2(3)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de [$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O(4)[1]	0,88	2,06	2,925(7)	166,3

[1]x+1/2,-y+1/2,z+1/2

$[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{15}H_{15}N_3O_3SPb$	**Z**	8
Masa Molecular	524,55	**D(cal) Mg/m^3**	2,136
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	10,489
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1984
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,22 x 0,07 x 0,05
Grupo Espacial	*C*2/*c*	**Intervalo de θ (º)**	2,20 – 27,47
a (Å)	24,5585(7)	**Intervalo h, k, l**	-31, 31; -12, 12; -23, 23
b (Å)	9,7790(4)	**No. Reflex. medidas**	13150
c (Å)	17,9794(6)	**No. Reflex. únicas**	3740
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0719
β (º)	130,931(2)	**R**	0,0469
γ (º)	90	**R_w**	0,1114
V (Å^3)	3262,2(2)	**GOF**	1,057

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

Enlace	**Distancia**	**Enlace**	**Distancia**
Pb-C(21)	2,178(10)	N(3)-C(2)	1,277(12)
Pb-C(11)	2,200(10)	C(2)-C(3)	1,474(13)
Pb-N(3)	2,504(8)	C(11)-C(16)	1,356(14)
Pb-O(2)	2,580(8)	C(11)-C(12)	1,384(14)
Pb-S	2,634(3)	C(12)-C(13)	1,399(14)
Pb-O(2)^{i}	2,645(7)	C(13)-C(14)	1,376(16)
Pb-O(1)^{i}	2,708(6)	C(14)-C(15)	1,377(19)
S-C(1)	1,770(10)	C(15)-C(16)	1,401(14)
O(1)-C(3)	1,228(12)	C(21)-C(26)	1,368(15)
O(1)-Pb^{ii}	2,708(6)	C(21)-C(22)	1,402(14)
O(2)-C(3)	1,318(11)	C(22)-C(23)	1,377(15)

O(2)-Pb[ii]	2,645(7)	C(23)-C(24)	1,383(15)
N(1)-C(1)	1,327(12)	C(24)-C(25)	1,392(16)
N(1)-O(1W)[iii]	2,854(12)	C(25)-C(26)	1,360(16)
N(2)-C(1)	1,307(13)	O(1W)-O(1)[iv]	2,792(10)
N(2)-N(3)	1,380(11)		

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

	Ángulo		**Ángulo**
C(21)-Pb-C(11)	157,7(4)	C(1)-N(2)-N(3)	116,6(8)
C(21)-Pb-N(3)	94,3(3)	C(2)-N(3)-N(2)	116,6(8)
C(11)-Pb-N(3)	97,4(3)	C(2)-N(3)-Pb	120,7(6)
C(21)-Pb-O(2)	81,2(3)	N(2)-N(3)-Pb	122,8(6)
C(11)-Pb-O(2)	86,9(3)	N(2)-C(1)-N(1)	117,8(9)
N(3)-Pb-O(2)	64,2(2)	N(2)-C(1)-S	127,6(8)
C(21)-Pb-S	99,9(3)	N(1)-C(1)-S	114,6(8)
C(11)-Pb-S	101,8(3)	N(3)-C(2)-C(3)	120,2(9)
N(3)-Pb-S	71,6(2)	O(1)-C(3)-O(2)	126,6(9)
O(2)-Pb-S	135,75(13)	O(1)-C(3)-C(2)	117,1(9)
C(21)-Pb-O(2)[i]	88,9(3)	O(2)-C(3)-C(2)	116,2(9)
C(11)-Pb-O(2)[i]	93,1(3)	C(16)-C(11)-C(12)	122,2(10)
N(3)-Pb-O(2)[i]	142,9(2)	C(16)-C(11)-Pb	118,9(8)
O(2)-Pb-O(2)[i]	152,21(9)	C(12)-C(11)-Pb	118,9(7)
S-Pb-O(2)[i]	71,44(16)	C(11)-C(12)-C(13)	118,9(10)
C(21)-Pb-O(1)[i]	84,7(3)	C(14)-C(13)-C(12)	119,7(11)
C(11)-Pb-O(1)[i]	79,6(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120,0(11)
N(3)-Pb-O(1)[i]	166,8(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120,8(11)
O(2)-Pb-O(1)[i]	102,7(2)	C(11)-C(16)-C(15)	118,3(11)
S-Pb-O(1)[i]	121,55(17)	C(26)-C(21)-C(22)	120,3(10)
O(2)[i]-Pb-O(1)[i]	50,3(2)	C(26)-C(21)-Pb	116,8(7)
C(1)-S-Pb	101,3(4)	C(22)-C(21)-Pb	122,9(8)
C(3)-O(1)-Pb[ii]	91,1(5)	C(23)-C(22)-C(21)	118,8(11)
C(3)-O(2)-Pb	118,5(6)	C(22)-C(23)-C(24)	121,0(10)
C(3)-O(2)-Pb[ii]	92,0(6)	C(23)-C(24)-C(25)	118,6(10)
Pb-O(2)-Pb[ii]	149,5(3)	C(26)-C(25)-C(24)	121,1(11)
C(1)-N(1)-O(1W)[iii]	118,5(7)	C(25)-C(26)-C(21)	120,1(10)

[i]-x+1/2,y+1/2,-z+1/2; [ii]-x+1/2,y-1/2,-z+1/2; [iii]-x+1/2,-y+3/2,-z+1; [iv]-x+1/2,-y+1/2,-z+1

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	2678(1)	3567(1)	2947(1)	41(1)
S	3012(1)	5551(3)	4175(2)	47(1)
O(1)	2795(3)	-905(8)	3872(4)	42(2)
O(2)	2632(3)	932(8)	2968(4)	43(2)
N(1)	3533(4)	5377(9)	5990(6)	51(2)
N(2)	3347(4)	3286(9)	5331(6)	45(2)

N(3)	3104(4)	2517(9)	4521(5)	42(2)
C(1)	3316(5)	4613(11)	5229(7)	45(2)
C(2)	3106(5)	1220(10)	4607(7)	42(2)
C(3)	2819(5)	326(11)	3761(7)	42(2)
C(11)	3687(5)	3330(10)	3220(7)	43(2)
C(12)	3808(5)	2122(12)	2948(7)	48(2)
C(13)	4446(6)	1976(13)	3112(8)	55(3)
C(14)	4934(6)	3035(14)	3526(8)	61(3)
C(15)	4795(5)	4229(15)	3781(8)	64(3)
C(16)	4158(5)	4389(13)	3620(7)	53(3)
C(21)	1540(5)	3319(10)	2192(7)	48(3)
C(22)	998(6)	3348(11)	1164(8)	56(3)
C(23)	290(6)	3228(11)	752(8)	51(3)
C(24)	113(6)	3046(14)	1334(8)	60(3)
C(25)	665(6)	3028(18)	2352(9)	79(4)
C(26)	1366(6)	3169(13)	2771(8)	61(3)
O(1W)	1698(4)	6741(8)	4285(5)	58(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

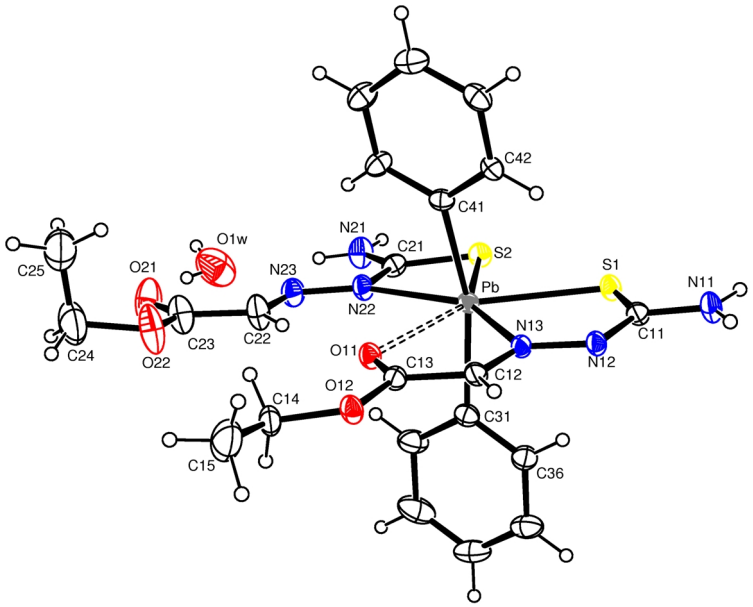
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	32(1)	56(1)	32(1)	1(1)	20(1)	0(1)
S	44(1)	58(2)	38(1)	0(1)	26(1)	1(1)
O(1)	45(4)	48(4)	33(3)	0(3)	25(3)	1(3)
O(2)	26(3)	74(5)	26(3)	-12(3)	17(3)	6(3)
N(1)	52(5)	66(6)	36(4)	0(4)	29(4)	-2(4)
N(2)	40(5)	60(6)	29(4)	-3(4)	19(4)	-1(4)
N(3)	31(4)	64(6)	28(4)	-1(4)	18(3)	-4(4)
C(1)	33(5)	63(7)	36(5)	1(5)	21(4)	1(4)
C(2)	39(5)	55(7)	32(5)	-7(4)	23(4)	-8(4)
C(3)	33(5)	63(7)	33(5)	-5(4)	24(4)	-3(4)
C(11)	35(5)	60(7)	31(5)	1(4)	21(4)	1(4)
C(12)	41(5)	59(7)	46(6)	-4(5)	29(5)	0(5)
C(13)	54(7)	75(8)	47(6)	-6(6)	37(6)	-5(6)
C(14)	51(7)	90(9)	45(6)	-4(6)	32(6)	0(6)
C(15)	36(6)	86(9)	55(7)	2(7)	24(5)	-12(6)
C(16)	38(5)	67(8)	48(6)	-3(5)	26(5)	-4(5)
C(21)	34(5)	62(7)	36(5)	5(4)	18(4)	3(4)
C(22)	37(6)	85(9)	40(6)	2(5)	23(5)	-4(5)
C(23)	38(6)	69(8)	39(5)	5(5)	22(5)	-2(5)
C(24)	33(5)	91(9)	44(6)	14(6)	19(5)	-5(5)
C(25)	43(7)	151(13)	50(7)	15(8)	34(6)	10(7)
C(26)	41(6)	103(10)	36(5)	6(6)	24(5)	-5(6)
O(1W)	63(5)	71(6)	41(4)	5(3)	35(4)	7(4)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1B)···O(1W)	0,88	1,98	2,854(12)	169,8
O(1W)-H(2W)···O(2)[iii]	0,85	2,02	2,792(10)	149,9

[iii]x,y+1,z

$[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

Fórmula Empírica	$C_{22}H_{28}N_6O_5PbS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	727,81	**D(cal) Mg/m^3**	1,735
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	6,245
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1424
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,16 x 0,04 x 0,04
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	2,59 – 25,00
a (Å)	8,1322(2)	**Intervalo h, k, l**	-9, 9; -20, 18; -23, 23
b (Å)	17,0576(7)	**No. Reflex. medidas**	14810
c (Å)	20,1516(8)	**No. Reflex. únicas**	4906
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0452
β (º)	94,419(2)	**R**	0,0435
γ(º)	90	**R_w**	0,0886
V (Å^3)	2787,04(17)	**GOF**	1,172

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(31)	2,198(7)	N(22)-C(21)	1,339(9)
Pb-C(41)	2,208(7)	N(22)-N(23)	1,370(8)
Pb-N(22)	2,537(6)	N(23)-C(22)	1,292(10)
Pb-N(13)	2,618(5)	C(12)-C(13)	1,472(9)
Pb-S(1)	2,6737(17)	C(14)-C(15)	1,460(13)
Pb-O(11)	2,691(5)	C(22)-C(23)	1,473(12)
Pb-S(2)	2,7317(17)	C(24)-C(25)	1,380(16)
S(1)-C(11)	1,735(7)	C(31)-C(32)	1,375(11)
S(2)-C(21)	1,718(8)	C(31)-C(36)	1,387(10)
O(11)-C(13)	1,221(8)	C(32)-C(33)	1,395(13)
O(12)-C(13)	1,337(8)	C(33)-C(34)	1,372(14)
O(12)-C(14)	1,474(8)	C(34)-C(35)	1,381(13)
O(21)-C(23)	1,206(11)	C(35)-C(36)	1,383(11)
O(22)-C(23)	1,333(12)	C(41)-C(46)	1,386(10)
O(22)-C(24)	1,460(12)	C(41)-C(42)	1,390(10)
N(11)-C(11)	1,335(8)	C(42)-C(43)	1,392(11)
N(12)-C(11)	1,342(9)	C(43)-C(44)	1,386(12)
N(12)-N(13)	1,363(7)	C(44)-C(45)	1,404(12)
N(13)-C(12)	1,292(9)	C(45)-C(46)	1,376(11)
N(21)-C(21)	1,336(9)		

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

	Ángulo		Ángulo
C(31)-Pb-C(41)	160,2(3)	C(22)-N(23)-N(22)	114,7(6)
C(31)-Pb-N(22)	88,0(2)	N(11)-C(11)-N(12)	114,6(6)
C(41)-Pb-N(22)	89,7(2)	N(11)-C(11)-S(1)	116,1(5)
C(31)-Pb-N(13)	85,8(2)	N(12)-C(11)-S(1)	129,3(5)
C(41)-Pb-N(13)	85,5(2)	N(13)-C(12)-C(13)	116,9(6)
N(22)-Pb-N(13)	147,19(18)	O(11)-C(13)-O(12)	123,6(6)
C(31)-Pb-S(1)	97,1(2)	O(11)-C(13)-C(12)	125,4(6)
C(41)-Pb-S(1)	96,36(19)	O(12)-C(13)-C(12)	110,9(6)
N(22)-Pb-S(1)	143,84(14)	C(15)-C(14)-O(12)	106,5(7)
N(13)-Pb-S(1)	68,96(12)	N(21)-C(21)-N(22)	122,8(7)
C(31)-Pb-O(11)	78,7(2)	N(21)-C(21)-S(2)	121,7(6)
C(41)-Pb-O(11)	81,5(2)	N(22)-C(21)-S(2)	115,6(5)
N(22)-Pb-O(11)	84,33(16)	N(23)-C(22)-C(23)	118,4(8)
N(13)-Pb-O(11)	62,86(15)	O(21)-C(23)-O(22)	124,9(9)
S(1)-Pb-O(11)	131,80(10)	O(21)-C(23)-C(22)	126,0(10)
C(31)-Pb-S(2)	96,67(19)	O(22)-C(23)-C(22)	109,0(8)
C(41)-Pb-S(2)	98,94(17)	C(25)-C(24)-O(22)	104,1(10)
N(22)-Pb-S(2)	58,84(14)	C(32)-C(31)-C(36)	120,2(7)
N(13)-Pb-S(2)	153,94(13)	C(32)-C(31)-Pb	121,2(6)
S(1)-Pb-S(2)	85,00(5)	C(36)-C(31)-Pb	118,6(6)
O(11)-Pb-S(2)	143,12(10)	C(31)-C(32)-C(33)	118,8(9)
C(11)-S(1)-Pb	103,4(2)	C(34)-C(33)-C(32)	121,2(9)

C(21)-S(2)-Pb	84,6(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119,8(8)
C(13)-O(11)-Pb	115,1(4)	C(34)-C(35)-C(36)	119,4(9)
C(13)-O(12)-C(14)	116,0(5)	C(35)-C(36)-C(31)	120,6(8)
C(23)-O(22)-C(24)	116,3(9)	C(46)-C(41)-C(42)	120,5(7)
C(11)-N(12)-N(13)	113,9(5)	C(46)-C(41)-Pb	120,4(5)
C(12)-N(13)-N(12)	116,0(5)	C(42)-C(41)-Pb	119,0(5)
C(12)-N(13)-Pb	119,7(4)	C(41)-C(42)-C(43)	119,5(7)
N(12)-N(13)-Pb	124,3(4)	C(44)-C(43)-C(42)	120,2(8)
C(21)-N(22)-N(23)	113,4(6)	C(43)-C(44)-C(45)	119,5(8)
C(21)-N(22)-Pb	101,0(4)	C(46)-C(45)-C(44)	120,2(8)
N(23)-N(22)-Pb	145,6(5)	C(45)-C(46)-C(41)	120,0(7)

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	5088(1)	4849(1)	3064(1)	27(1)
S(1)	5560(2)	5580(1)	4237(1)	32(1)
S(2)	2075(2)	5565(1)	2980(1)	35(1)
O(11)	7067(6)	3923(3)	2394(2)	32(1)
O(12)	9587(5)	3367(3)	2414(2)	36(1)
O(21)	2423(10)	3349(5)	311(3)	85(2)
O(22)	4865(10)	2817(5)	674(4)	88(3)
N(11)	8017(7)	5508(4)	5151(3)	38(2)
N(12)	8593(6)	4819(4)	4244(3)	30(1)
N(13)	8020(6)	4544(4)	3634(3)	28(1)
N(21)	418(8)	5196(4)	1825(3)	47(2)
N(22)	3044(7)	4645(4)	2063(3)	35(1)
N(23)	2737(8)	4265(4)	1467(3)	44(2)
C(11)	7499(8)	5261(4)	4542(3)	30(2)
C(12)	9022(8)	4104(4)	3334(3)	29(2)
C(13)	8433(8)	3805(4)	2672(4)	32(2)
C(14)	9177(10)	3073(5)	1733(4)	44(2)
C(15)	10412(13)	2480(7)	1610(6)	84(4)
C(21)	1797(8)	5103(4)	2223(4)	35(2)
C(22)	3893(11)	3795(6)	1313(4)	52(2)
C(23)	3621(13)	3322(7)	703(5)	65(3)
C(24)	4674(19)	2221(7)	154(6)	90(4)
C(25)	3806(14)	1629(8)	436(6)	83(4)
C(31)	6340(8)	5717(4)	2473(4)	34(2)
C(32)	5892(10)	5823(6)	1808(4)	51(2)
C(33)	6680(13)	6404(7)	1463(5)	68(3)
C(34)	7859(11)	6877(5)	1780(5)	56(2)
C(35)	8317(10)	6764(5)	2447(5)	51(2)
C(36)	7553(9)	6185(5)	2792(4)	39(2)
C(41)	4368(8)	3706(4)	3467(4)	30(2)
C(42)	4963(8)	3497(4)	4108(3)	30(2)
C(43)	4450(10)	2796(5)	4380(4)	41(2)

C(44)	3373(10)	2306(5)	4011(5)	48(2)
C(45)	2796(9)	2522(5)	3362(4)	46(2)
C(46)	3279(9)	3221(5)	3098(4)	38(2)
O(1W)	-343(10)	4453(6)	477(4)	103(3)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

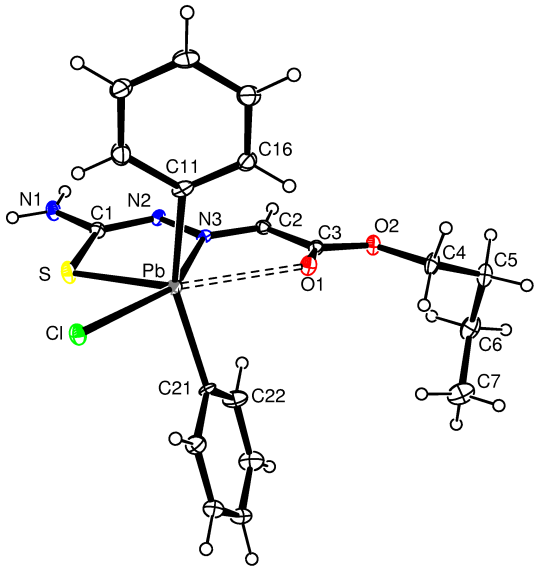
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	22(1)	34(1)	25(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
S(1)	26(1)	43(1)	27(1)	-7(1)	1(1)	4(1)
S(2)	27(1)	42(1)	35(1)	-3(1)	2(1)	4(1)
O(11)	28(3)	42(3)	26(2)	-4(2)	-2(2)	2(2)
O(12)	25(2)	48(3)	34(3)	-14(2)	5(2)	5(2)
O(21)	116(6)	78(5)	52(4)	-18(4)	-40(4)	21(5)
O(22)	108(6)	97(6)	58(5)	-39(4)	0(4)	35(5)
N(11)	20(3)	65(5)	30(3)	-17(3)	1(2)	7(3)
N(12)	22(3)	45(4)	24(3)	-9(3)	2(2)	-3(2)
N(13)	22(3)	37(3)	24(3)	-6(2)	1(2)	-4(2)
N(21)	39(4)	54(4)	46(4)	-8(3)	-9(3)	12(3)
N(22)	33(3)	44(4)	26(3)	-6(3)	-2(2)	1(3)
N(23)	47(4)	51(4)	33(3)	-4(3)	-6(3)	-2(3)
C(11)	21(3)	41(5)	27(3)	-2(3)	2(2)	-1(3)
C(12)	21(3)	41(4)	25(3)	-3(3)	2(3)	0(3)
C(13)	27(4)	36(4)	33(4)	-8(3)	5(3)	-2(3)
C(14)	42(4)	54(5)	36(4)	-20(4)	6(3)	-5(4)
C(15)	71(7)	84(9)	100(9)	-47(7)	19(6)	-10(6)
C(21)	27(4)	36(4)	40(4)	2(3)	-3(3)	-1(3)
C(22)	49(5)	68(6)	39(5)	-18(4)	-5(4)	13(4)
C(23)	80(7)	71(7)	43(5)	-14(5)	-3(5)	12(6)
C(24)	144(12)	65(8)	63(8)	-19(6)	21(8)	13(8)
C(25)	78(8)	89(9)	83(8)	-27(7)	6(6)	0(7)
C(31)	32(4)	34(4)	36(4)	2(3)	7(3)	4(3)
C(32)	45(5)	65(6)	41(5)	15(4)	3(4)	-9(4)
C(33)	70(7)	87(8)	49(6)	32(5)	13(5)	4(6)
C(34)	47(5)	44(5)	80(7)	20(5)	22(5)	0(4)
C(35)	44(5)	40(5)	71(6)	2(4)	25(4)	0(4)
C(36)	31(4)	44(5)	43(4)	-4(4)	6(3)	0(3)
C(41)	24(3)	33(4)	35(4)	3(3)	6(3)	2(3)
C(42)	34(4)	33(4)	24(3)	2(3)	4(3)	3(3)
C(43)	45(5)	44(5)	36(4)	2(4)	12(3)	10(4)
C(44)	44(5)	39(5)	63(6)	9(4)	13(4)	0(4)
C(45)	36(4)	42(5)	58(5)	0(4)	-5(4)	-6(3)
C(46)	32(4)	36(4)	45(4)	1(3)	-4(3)	-5(3)
O(1W)	88(6)	154(9)	67(5)	12(6)	-4(4)	4(6)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11A)···N(12)[1]	0,86	2,12	2,980(8)	174,5
O(1W)-H(2W)···O(21)	0,85	2,19	2,972(12)	154,6
N(21)-H(21A)···O(1W)	0,86	2,17	3,018(11)	171,1
N(21)-H(21A)···N(23)	0,86	2,30	2,609(10)	101,2

[1]-x+2,-y+1,-z+1

$[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2Cl(BuGTSC)]$

Fórmula Empírica	$C_{19}H_{22}ClN_3O_2PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	599,10	**D(cal) Mg/m^3**	1,874
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	8,187
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1152
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,19 x 0,17 x 0,09
Grupo Espacial	$P2_1/n$	**Intervalo de θ (º)**	3,21 – 25,00
a (Å)	9,6638(2)	**Intervalo h, k, l**	-11, 11; -18, 16; -16, 16
b (Å)	15,8556(4)	**No. Reflex. medidas**	11403
c (Å)	14,1897(4)	**No. Reflex. únicas**	3732
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0612
β (º)	102,388(2)	**R**	0,0277
γ (º)	90	**R_w**	0,0655
V (Å^3)	2123,60(9)	**GOF**	1,099
Corrección de la Absorción	Gausiana		

Distancias interatómicas (Å) de [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(21)	2,184(4)	C(4)-C(5)	1,517(6)
Pb-C(11)	2,188(5)	C(5)-C(6)	1,510(7)
Pb-S	2,5399(11)	C(6)-C(7)	1,522(7)
Pb-N(3)	2,554(4)	C(11)-C(12)	1,375(6)
Pb-Cl	2,6976(9)	C(11)-C(16)	1,385(6)
Pb-O(1)	2,747(3)	C(12)-C(13)	1,383(7)
S-C(1)	1,735(4)	C(13)-C(14)	1,393(7)
O(1)-C(3)	1,213(5)	C(14)-C(15)	1,377(7)
O(2)-C(3)	1,332(5)	C(15)-C(16)	1,387(7)
O(2)-C(4)	1,459(5)	C(21)-C(22)	1,388(6)
N(1)-C(1)	1,331(6)	C(21)-C(26)	1,395(6)
N(2)-C(1)	1,343(5)	C(22)-C(23)	1,379(7)
N(2)-N(3)	1,356(5)	C(23)-C(24)	1,386(6)
N(3)-C(2)	1,295(5)	C(24)-C(25)	1,379(6)
C(2)-C(3)	1,469(6)	C(25)-C(26)	1,382(6)

Ángulos de enlace (º) de [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]

	Ángulo		Ángulo
C(21)-Pb-C(11)	152,39(17)	N(2)-C(1)-S	128,1(3)
C(21)-Pb-S	104,08(11)	N(3)-C(2)-C(3)	116,7(4)
C(11)-Pb-S	103,42(12)	O(1)-C(3)-O(2)	124,3(4)
C(21)-Pb-N(3)	96,55(13)	O(1)-C(3)-C(2)	124,6(3)
C(11)-Pb-N(3)	94,38(12)	O(2)-C(3)-C(2)	111,1(3)
S-Pb-N(3)	71,55(8)	O(2)-C(4)-C(5)	107,3(4)
C(21)-Pb-Cl	92,28(10)	C(6)-C(5)-C(4)	115,5(4)
C(11)-Pb-Cl	89,99(10)	C(5)-C(6)-C(7)	113,6(4)
S-Pb-Cl	80,17(3)	C(12)-C(11)-C(16)	121,3(4)
N(3)-Pb-Cl	151,63(8)	C(12)-C(11)-Pb	116,3(3)
C(21)-Pb-O(1)	79,20(12)	C(16)-C(11)-Pb	122,4(3)
C(11)-Pb-O(1)	83,59(12)	C(11)-C(12)-C(13)	119,7(4)
S-Pb-O(1)	133,87(7)	C(12)-C(13)-C(14)	119,9(4)
N(3)-Pb-O(1)	62,42(10)	C(15)-C(14)-C(13)	119,6(4)
Cl-Pb-O(1)	145,93(7)	C(14)-C(15)-C(16)	120,9(4)
C(1)-S-Pb	103,39(14)	C(11)-C(16)-C(15)	118,6(4)
C(3)-O(1)-Pb	113,4(2)	C(22)-C(21)-C(26)	120,7(4)
C(3)-O(2)-C(4)	116,8(3)	C(22)-C(21)-Pb	119,3(3)
C(1)-N(2)-N(3)	114,3(3)	C(26)-C(21)-Pb	119,9(3)
C(2)-N(3)-N(2)	116,3(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119,7(4)
C(2)-N(3)-Pb	121,9(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120,1(5)
N(2)-N(3)-Pb	121,8(2)	C(25)-C(24)-C(23)	119,8(5)
N(1)-C(1)-N(2)	116,0(4)	C(24)-C(25)-C(26)	121,1(4)
N(1)-C(1)-S	115,9(3)	C(25)-C(26)-C(21)	118,6(4)

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]

	x	y	z	U(eq)
Pb	5298(1)	265(1)	2270(1)	15(1)
Cl	2655(1)	140(1)	2593(1)	20(1)
S	5872(1)	178(1)	4100(1)	23(1)
O(1)	6911(3)	447(2)	907(2)	19(1)
O(2)	9121(3)	765(2)	751(2)	21(1)
N(1)	8274(4)	-92(3)	5306(3)	21(1)
N(2)	8613(4)	146(2)	3796(2)	14(1)
N(3)	7988(4)	278(2)	2857(3)	14(1)
C(1)	7701(5)	70(3)	4385(3)	17(1)
C(2)	8831(5)	388(3)	2270(3)	16(1)
C(3)	8165(4)	533(3)	1251(3)	16(1)
C(4)	8603(5)	918(3)	-278(3)	26(1)
C(5)	9746(5)	1402(3)	-632(3)	32(1)
C(6)	10106(5)	2258(3)	-177(4)	34(1)
C(7)	8851(6)	2860(4)	-326(4)	43(1)
C(11)	5209(4)	-1057(3)	1821(3)	19(1)
C(12)	4842(5)	-1631(3)	2452(4)	29(1)
C(13)	4737(5)	-2477(3)	2210(4)	31(1)
C(14)	5000(5)	-2742(3)	1329(3)	28(1)
C(15)	5394(5)	-2161(3)	715(3)	30(1)
C(16)	5495(5)	-1311(3)	948(3)	24(1)
C(21)	5057(4)	1614(3)	1970(3)	16(1)
C(22)	6253(5)	2121(3)	2106(3)	27(1)
C(23)	6106(5)	2981(3)	1974(4)	32(1)
C(24)	4768(5)	3337(3)	1712(3)	25(1)
C(25)	3585(5)	2828(3)	1573(3)	27(1)
C(26)	3706(4)	1965(3)	1699(3)	24(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb	13(1)	16(1)	16(1)	1(1)	2(1)	0(1)
Cl	13(1)	28(1)	20(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
S	15(1)	38(1)	16(1)	2(1)	5(1)	1(1)
O(1)	14(2)	26(2)	16(1)	3(1)	1(1)	-2(1)
O(2)	20(1)	28(2)	16(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
N(1)	16(2)	31(2)	14(2)	1(2)	3(2)	1(2)
N(2)	12(2)	18(2)	11(2)	2(1)	-1(1)	-2(1)
N(3)	15(2)	11(2)	15(2)	1(1)	1(2)	0(1)
C(1)	21(2)	16(2)	15(2)	-3(2)	3(2)	-2(2)
C(2)	14(2)	14(2)	19(2)	0(2)	5(2)	0(2)
C(3)	22(2)	12(2)	16(2)	0(2)	6(2)	-2(2)
C(4)	33(2)	31(3)	12(2)	3(2)	3(2)	-5(2)
C(5)	41(3)	38(3)	22(2)	5(2)	13(2)	1(2)

C(6)	31(3)	39(3)	31(3)	9(2)	4(2)	-9(2)
C(7)	45(3)	31(3)	50(3)	6(3)	3(3)	-1(3)
C(11)	4(2)	19(2)	33(2)	8(2)	-1(2)	1(2)
C(12)	31(2)	30(3)	28(2)	-1(2)	12(2)	-4(2)
C(13)	34(3)	21(3)	40(3)	6(2)	14(2)	2(2)
C(14)	31(2)	16(2)	33(3)	-5(2)	-1(2)	-3(2)
C(15)	38(3)	26(3)	23(2)	-2(2)	0(2)	6(2)
C(16)	32(2)	20(2)	19(2)	2(2)	4(2)	0(2)
C(21)	19(2)	10(2)	18(2)	7(2)	2(2)	4(2)
C(22)	16(2)	23(3)	38(3)	3(2)	-6(2)	2(2)
C(23)	25(2)	25(3)	43(3)	-1(2)	2(2)	-3(2)
C(24)	27(2)	18(2)	29(2)	1(2)	2(2)	5(2)
C(25)	26(2)	25(3)	30(2)	2(2)	7(2)	6(2)
C(26)	17(2)	26(2)	28(2)	4(2)	3(2)	1(2)

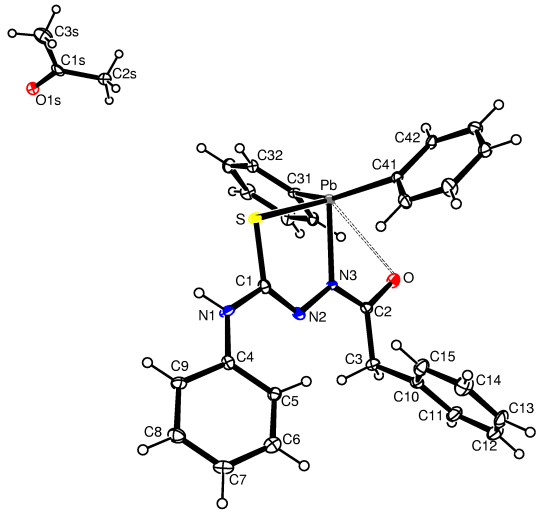
Enlaces de hidrógeno (Å, º)de[$PbPh_2Cl$(BuGTSC)]

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···N(2)[i]	0,88	2,14	3,006(5)	169,0
N(1)-H(1B)···Cl[ii]	0,88	2,49	3,293(4)	151,7

[i]-x+2,-y,-z+1; [ii]-x+1,-y,-z+1

Estructuras cristalinas de los compuestos formados por $PbPh_2(OAc)_2$ y tiosemicarbazidas: $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$, $[PbPh_2(OAc)(PA)]$, $[Pb(HBAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$, $[Pb_2Ph_4(OAc)_2(BAPTSC)]$ y $[Pb_3Ph_6(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0{,}7MeOH$

$[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$

Fórmula Empírica	$C_{30}H_{29}N_3O_2PbS$	**Z**	4
Masa Molecular	702,81	**D(cal) Mg/m^3**	1,718
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,318
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1376
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,29 x 0,16 x 0,04
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	1,71 – 26,37
a (Å)	11,1020(16)	**Intervalo h, k, l**	-13, 13; 0, 12; 0, 28
b (Å)	10,2641(14)	**No. Reflex. medidas**	5674
c (Å)	23,865(3)	**No. Reflex. únicas**	5382
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0359
β (º)	92,366(3)	**R**	0,0343
γ (º)	90	**R_w**	0,0821
V (Å^3)	2717,2(7)	**GOF**	1,028
Coeficiente de escisión	0,00064(8)		

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-C(31)	2,169(6)	C(10)-C(15)	1,386(9)
Pb-C(41)	2,196(6)	C(10)-C(11)	1,393(9)
Pb-N(3)	2,281(5)	C(11)-C(12)	1,368(10)
Pb-S	2,5492(17)	C(12)-C(13)	1,390(11)

Pb-O[i]	2,579(4)	C(13)-C(14)	1,380(11)
Pb-O	3,011(5)	C(14)-C(15)	1,387(10)
S-C(1)	1,768(7)	C(31)-C(32)	1,380(9)
O-C(2)	1,276(7)	C(31)-C(36)	1,391(9)
O-Pb[ii]	2,579(4)	C(32)-C(33)	1,383(9)
N(1)-C(1)	1,388(8)	C(33)-C(34)	1,403(10)
N(1)-C(4)	1,404(8)	C(34)-C(35)	1,370(10)
N(2)-C(1)	1,287(9)	C(35)-C(36)	1,398(8)
N(2)-N(3)	1,382(7)	C(41)-C(42)	1,371(8)
N(3)-C(2)	1,322(8)	C(41)-C(46)	1,378(9)
C(2)-C(3)	1,516(9)	C(42)-C(43)	1,377(9)
C(3)-C(10)	1,521(9)	C(43)-C(44)	1,375(9)
C(4)-C(5)	1,397(9)	C(44)-C(45)	1,392(9)
C(4)-C(9)	1,407(9)	C(45)-C(46)	1,385(9)
C(5)-C(6)	1,375(9)	O(1S)-C(1S)	1,213(8)
C(6)-C(7)	1,398(10)	C(1S)-C(2S)	1,498(10)
C(7)-C(8)	1,377(10)	C(1S)-C(3S)	1,506(11)
C(8)-C(9)	1,385(9)		

[i]-x+2,y+1/2,-z+3/2; [ii]-x+2,y-1/2,-z+3/2

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$

	Ángulo		**Ángulo**
C(31)-Pb-C(41)	143,5(2)	N(1)-C(4)-C(9)	117,5(6)
C(31)-Pb-N(3)	103,6(2)	C(6)-C(5)-C(4)	119,2(6)
C(41)-Pb-N(3)	98,9(2)	C(5)-C(6)-C(7)	122,0(7)
C(31)-Pb-S	106,69(17)	C(8)-C(7)-C(6)	118,6(6)
C(41)-Pb-S	106,68(17)	C(7)-C(8)-C(9)	120,8(7)
N(3)-Pb-S	74,96(13)	C(8)-C(9)-C(4)	120,2(7)
C(31)-Pb-O[i]	88,02(19)	C(15)-C(10)-C(11)	118,6(7)
C(41)-Pb-O[i]	87,05(19)	C(15)-C(10)-C(3)	121,0(6)
N(3)-Pb-O[i]	149,30(16)	C(11)-C(10)-C(3)	120,4(6)
S-Pb-O[i]	74,49(11)	C(12)-C(11)-C(10)	121,4(8)
C(31)-Pb-O	88,28(19)	C(11)-C(12)-C(13)	120,0(7)
C(41)-Pb-O	86,31(18)	C(14)-C(13)-C(12)	119,1(7)
N(3)-Pb-O	47,14(15)	C(13)-C(14)-C(15)	120,9(8)
S-Pb-O	122,08(10)	C(10)-C(15)-C(14)	120,0(7)
O[i]-Pb-O	163,35(7)	C(32)-C(31)-C(36)	120,6(6)
C(1)-S-Pb	97,9(2)	C(32)-C(31)-Pb	118,4(5)
C(2)-O-Pb[ii]	144,0(4)	C(36)-C(31)-Pb	120,7(5)
C(2)-O-Pb	80,8(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120,0(7)
Pb[ii]-O-Pb	134,89(18)	C(32)-C(33)-C(34)	120,0(7)
C(1)-N(1)-C(4)	129,6(6)	C(35)-C(34)-C(33)	119,7(6)
C(1)-N(2)-N(3)	114,5(6)	C(34)-C(35)-C(36)	120,6(7)
C(2)-N(3)-N(2)	120,4(5)	C(31)-C(36)-C(35)	119,2(7)
C(2)-N(3)-Pb	114,7(4)	C(42)-C(41)-C(46)	121,1(6)
N(2)-N(3)-Pb	124,9(4)	C(42)-C(41)-Pb	122,0(5)
N(2)-C(1)-N(1)	119,8(7)	C(46)-C(41)-Pb	116,9(5)

N(2)-C(1)-S	127,8(6)	C(41)-C(42)-C(43)	119,4(6)
N(1)-C(1)-S	112,4(5)	C(44)-C(43)-C(42)	120,5(6)
O-C(2)-N(3)	117,4(6)	C(43)-C(44)-C(45)	120,0(6)
O-C(2)-C(3)	121,6(6)	C(46)-C(45)-C(44)	119,4(6)
N(3)-C(2)-C(3)	121,1(6)	C(41)-C(46)-C(45)	119,6(6)
C(2)-C(3)-C(10)	112,5(5)	O(1S)-C(1S)-C(2S)	121,2(7)
C(5)-C(4)-N(1)	123,3(6)	O(1S)-C(1S)-C(3S)	121,4(7)
C(5)-C(4)-C(9)	119,2(6)	C(2S)-C(1S)-C(3S)	117,4(7)

[i]-x+2,y+1/2,-z+3/2; [ii]-x+2,y-1/2,-z+3/2

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb	9785(1)	6673(1)	7566(1)	14(1)
S	8617(2)	8469(2)	8044(1)	22(1)
O	9275(4)	3830(4)	7757(2)	21(1)
N(1)	6895(5)	8174(5)	8758(2)	21(1)
N(2)	7643(5)	6208(5)	8448(2)	20(1)
N(3)	8471(5)	5608(5)	8116(2)	13(1)
C(1)	7676(6)	7461(7)	8438(3)	19(2)
C(2)	8521(6)	4323(7)	8086(3)	16(1)
C(3)	7696(6)	3476(7)	8421(3)	20(1)
C(4)	6248(6)	7786(6)	9223(3)	17(1)
C(5)	6483(5)	6633(7)	9520(3)	19(1)
C(6)	5828(6)	6355(7)	9981(3)	24(2)
C(7)	4905(6)	7171(7)	10154(3)	25(2)
C(8)	4670(6)	8299(8)	9857(3)	26(2)
C(9)	5329(6)	8619(7)	9397(3)	22(2)
C(10)	8312(6)	2962(6)	8958(3)	19(2)
C(11)	8307(6)	1634(7)	9078(3)	30(2)
C(12)	8827(7)	1156(8)	9565(3)	38(2)
C(13)	9395(7)	1998(8)	9948(3)	35(2)
C(14)	9428(7)	3312(8)	9829(3)	36(2)
C(15)	8890(7)	3800(7)	9337(3)	27(2)
C(31)	8981(5)	6463(6)	6728(3)	16(1)
C(32)	8708(6)	7575(7)	6424(3)	21(2)
C(33)	8087(6)	7482(8)	5911(3)	26(2)
C(34)	7729(6)	6258(7)	5701(3)	26(2)
C(35)	8004(6)	5158(7)	6006(3)	25(2)
C(36)	8632(5)	5244(7)	6524(3)	19(2)
C(41)	11449(6)	6366(6)	8079(3)	16(1)
C(42)	12514(6)	6028(6)	7846(3)	18(1)
C(43)	13531(6)	5859(6)	8188(3)	23(2)
C(44)	13485(6)	6034(7)	8758(3)	23(2)
C(45)	12400(6)	6362(7)	8994(3)	28(2)
C(46)	11377(6)	6522(7)	8650(3)	23(2)
O(1S)	4143(4)	9331(5)	1704(2)	31(1)

C(1S)	5147(6)	9326(7)	1924(3)	27(2)
C(2S)	5821(7)	8078(7)	2027(4)	40(2)
C(3S)	5773(7)	10572(8)	2097(3)	43(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$

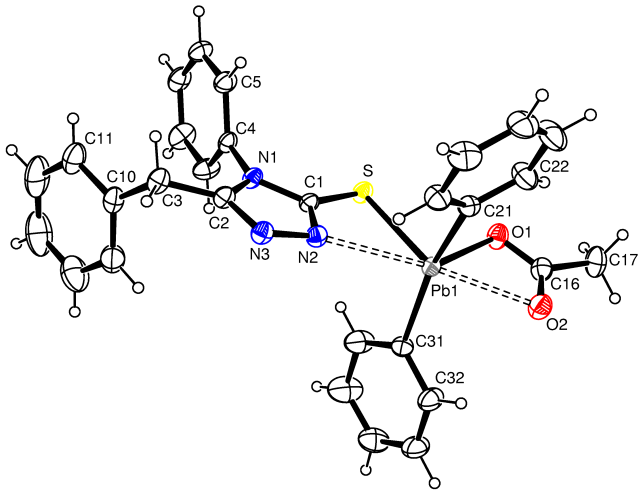
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	15(1)	14(1)	14(1)	0(1)	2(1)	0(1)
S	24(1)	13(1)	28(1)	0(1)	11(1)	-1(1)
O	29(3)	18(2)	17(2)	-2(2)	3(2)	4(2)
N(1)	31(3)	12(3)	21(3)	2(2)	11(2)	-2(2)
N(2)	18(3)	19(3)	24(3)	-2(2)	10(2)	4(2)
N(3)	17(3)	8(3)	15(3)	-1(2)	8(2)	1(2)
C(1)	19(4)	21(4)	17(4)	-3(3)	1(3)	3(3)
C(2)	16(3)	21(4)	12(3)	2(3)	2(3)	1(3)
C(3)	22(3)	17(4)	20(3)	1(3)	3(3)	-3(3)
C(4)	18(3)	16(3)	17(3)	-5(3)	0(3)	1(3)
C(5)	21(3)	13(3)	22(3)	-2(3)	3(3)	0(3)
C(6)	28(4)	21(4)	22(4)	-3(3)	-4(3)	-6(3)
C(7)	27(4)	29(4)	21(4)	-5(3)	7(3)	-11(3)
C(8)	27(4)	29(4)	24(4)	-4(4)	9(3)	-1(3)
C(9)	24(4)	24(4)	19(4)	3(3)	8(3)	0(3)
C(10)	21(3)	17(3)	19(4)	-1(3)	8(3)	2(3)
C(11)	36(4)	19(4)	35(4)	7(4)	7(3)	1(4)
C(12)	42(5)	28(4)	44(5)	17(4)	14(4)	6(4)
C(13)	42(5)	40(5)	22(4)	17(3)	8(3)	17(4)
C(14)	50(5)	38(5)	21(4)	1(4)	0(3)	5(4)
C(15)	37(4)	22(4)	23(4)	1(3)	5(3)	6(3)
C(31)	18(3)	16(4)	15(3)	-1(3)	5(3)	-4(3)
C(32)	18(4)	20(4)	25(4)	3(3)	2(3)	3(3)
C(33)	24(4)	30(4)	22(4)	6(3)	-3(3)	2(3)
C(34)	30(4)	33(4)	13(3)	-5(3)	-5(3)	0(3)
C(35)	31(4)	23(4)	21(4)	-6(3)	-6(3)	1(3)
C(36)	19(3)	19(4)	19(3)	0(3)	-4(3)	1(3)
C(41)	15(3)	14(4)	19(4)	3(3)	-2(3)	-2(2)
C(42)	23(4)	19(4)	13(3)	4(3)	1(3)	5(3)
C(43)	21(4)	22(4)	26(4)	1(3)	5(3)	0(3)
C(44)	20(4)	24(4)	23(4)	4(3)	-5(3)	-1(3)
C(45)	26(4)	42(5)	15(4)	-1(3)	-5(3)	4(3)
C(46)	18(3)	26(4)	26(4)	1(3)	4(3)	6(3)
O(1S)	24(3)	27(3)	41(3)	5(2)	4(2)	2(2)
C(1S)	19(4)	40(5)	24(4)	5(3)	13(3)	6(3)
C(2S)	25(4)	36(5)	59(6)	19(4)	6(4)	1(3)
C(3S)	35(5)	55(6)	40(5)	-13(4)	7(4)	-5(4)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1)···O(1S)[iii]	0,86	2,19	3,000(7)	157,6

[iii]-x+1,-y+2,-z+1

$[PbPh_2(OAc)(PA)]$



Datos cristalográficos de $[PbPh_2(OAc)(PA)]$

Fórmula Empírica	$C_{29}H_{25}N_3O_2PbS$	**Z**	2
Masa Molecular	686,77	**D(cal) Mg/m^3**	1,625
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,115
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	668
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,60 x 0,20 x 0,14
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	1,69 – 27,14
a (Å)	9,5390(17)	**Intervalo h, k, l**	-11, 12; -14, 16; 0, 17
b (Å)	12,588(2)	**No. Reflex. medidas**	16921
c (Å)	13,389(2)	**No. Reflex. únicas**	6159
α (º)	64,902(2)	**$R_{(int)}$**	0,0240
β (º)	77,918(3)	**R**	0,0240
γ (º)	76,216(3)	**R_w**	0,0829
V (Å^3)	1403,3(4)	**GOF**	1,229

Distancias interatómicas (Å) de $[PbPh_2(OAc)(PA)]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb(1)-C(21)	2,180(4)	C(7)-C(8)	1,358(8)
Pb(1)-C(31)	2,191(4)	C(8)-C(9)	1,383(7)
Pb(1)-O(1)	2,318(3)	C(10)-C(15)	1,382(8)
Pb(1)-O(2)	2,595(4)	C(10)-C(11)	1,391(7)
Pb(1)-S	2,6993(11)	C(11)-C(12)	1,380(11)
Pb(1)-N(2)	2,734(4)	C(12)-C(13)	1,386(14)
S-C(1)	1,722(4)	C(13)-C(14)	1,351(14)
O(1)-C(16)	1,273(6)	C(14)-C(15)	1,394(9)

O(2)-C(16)	1,253(6)	C(16)-C(17)	1,509(7)
N(1)-C(2)	1,366(5)	C(21)-C(22)	1,375(7)
N(1)-C(1)	1,375(5)	C(21)-C(26)	1,379(6)
N(1)-C(4)	1,442(5)	C(22)-C(23)	1,382(8)
N(2)-C(1)	1,320(5)	C(23)-C(24)	1,366(9)
N(2)-N(3)	1,379(5)	C(24)-C(25)	1,364(9)
N(3)-C(2)	1,305(5)	C(25)-C(26)	1,383(7)
C(2)-C(3)	1,500(6)	C(31)-C(32)	1,362(7)
C(3)-C(10)	1,517(7)	C(31)-C(36)	1,375(7)
C(4)-C(5)	1,373(6)	C(32)-C(33)	1,391(7)
C(4)-C(9)	1,376(6)	C(33)-C(34)	1,370(9)
C(5)-C(6)	1,385(7)	C(34)-C(35)	1,369(10)
C(6)-C(7)	1,370(8)	C(35)-C(36)	1,393(8)

Ángulos de enlace (º) de $[PbPh_2(OAc)(PA)]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(21)-Pb(1)-C(31)	160,39(17)	C(5)-C(4)-C(9)	121,0(4)
C(21)-Pb(1)-O(1)	94,56(14)	C(5)-C(4)-N(1)	119,9(4)
C(31)-Pb(1)-O(1)	96,51(14)	C(9)-C(4)-N(1)	119,1(4)
C(21)-Pb(1)-O(2)	88,29(14)	C(4)-C(5)-C(6)	118,8(4)
C(31)-Pb(1)-O(2)	85,61(14)	C(7)-C(6)-C(5)	120,7(5)
O(1)-Pb(1)-O(2)	52,73(11)	C(8)-C(7)-C(6)	119,7(4)
C(21)-Pb(1)-S	101,72(11)	C(7)-C(8)-C(9)	121,0(5)
C(31)-Pb(1)-S	96,08(12)	C(4)-C(9)-C(8)	118,8(5)
O(1)-Pb(1)-S	80,33(8)	C(15)-C(10)-C(11)	119,3(5)
O(2)-Pb(1)-S	132,77(8)	C(15)-C(10)-C(3)	120,1(5)
C(21)-Pb(1)-N(2)	86,95(14)	C(11)-C(10)-C(3)	120,6(5)
C(31)-Pb(1)-N(2)	95,15(14)	C(12)-C(11)-C(10)	119,3(7)
O(1)-Pb(1)-N(2)	139,04(11)	C(11)-C(12)-C(13)	120,9(7)
O(2)-Pb(1)-N(2)	167,68(12)	C(14)-C(13)-C(12)	119,8(7)
S-Pb(1)-N(2)	59,44(8)	C(13)-C(14)-C(15)	120,4(8)
C(21)-Pb(1)-C(16)	91,24(15)	C(10)-C(15)-C(14)	120,2(7)
C(31)-Pb(1)-C(16)	91,50(15)	O(2)-C(16)-O(1)	120,7(4)
O(1)-Pb(1)-C(16)	26,42(13)	O(2)-C(16)-C(17)	121,4(5)
O(2)-Pb(1)-C(16)	26,31(13)	O(1)-C(16)-C(17)	117,9(5)
S-Pb(1)-C(16)	106,66(10)	O(2)-C(16)-Pb(1)	66,6(3)
N(2)-Pb(1)-C(16)	165,12(14)	O(1)-C(16)-Pb(1)	54,1(2)
C(1)-S-Pb(1)	84,87(13)	C(17)-C(16)-Pb(1)	171,5(4)
C(16)-O(1)-Pb(1)	99,5(3)	C(22)-C(21)-C(26)	120,2(4)
C(16)-O(2)-Pb(1)	87,1(3)	C(22)-C(21)-Pb(1)	119,5(3)
C(2)-N(1)-C(1)	105,8(3)	C(26)-C(21)-Pb(1)	120,2(3)
C(2)-N(1)-C(4)	127,4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119,7(5)
C(1)-N(1)-C(4)	126,8(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120,2(6)
C(1)-N(2)-N(3)	107,6(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120,0(5)
C(1)-N(2)-Pb(1)	91,6(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120,7(5)
N(3)-N(2)-Pb(1)	160,8(3)	C(21)-C(26)-C(25)	119,1(5)
C(2)-N(3)-N(2)	108,2(3)	C(32)-C(31)-C(36)	120,3(4)

N(2)-C(1)-N(1)	108,9(4)	C(32)-C(31)-Pb(1)	119,6(3)
N(2)-C(1)-S	124,0(3)	C(36)-C(31)-Pb(1)	120,0(4)
N(1)-C(1)-S	127,0(3)	C(31)-C(32)-C(33)	120,3(5)
N(3)-C(2)-N(1)	109,5(4)	C(34)-C(33)-C(32)	119,8(5)
N(3)-C(2)-C(3)	126,0(4)	C(35)-C(34)-C(33)	119,8(5)
N(1)-C(2)-C(3)	124,5(4)	C(34)-C(35)-C(36)	120,4(6)
C(2)-C(3)-C(10)	113,0(4)	C(31)-C(36)-C(35)	119,3(6)

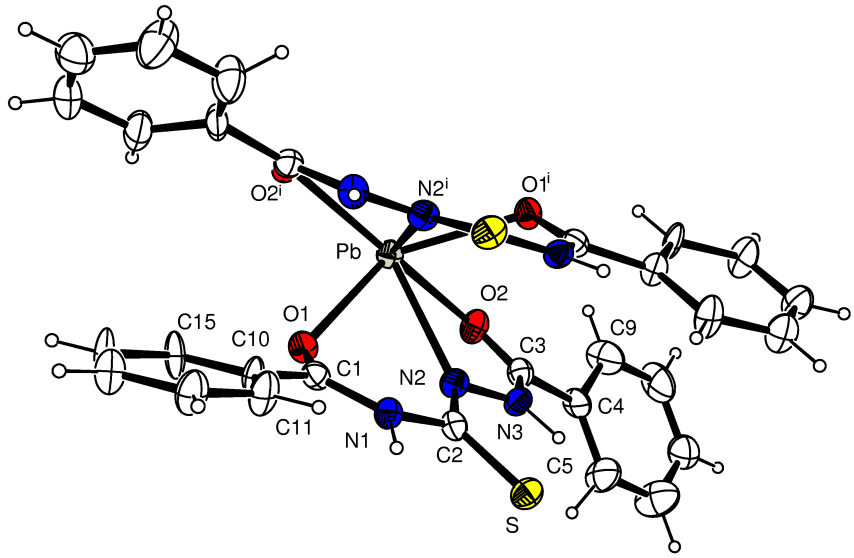
Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[PbPh_2(OAc)(PA)]$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pb(1)	6782(1)	7823(1)	5279(1)	31(1)
S	7889(1)	8468(1)	3117(1)	39(1)
O(1)	8508(4)	6144(3)	5393(3)	47(1)
O(2)	7212(4)	5861(3)	7019(3)	52(1)
N(1)	6687(4)	10822(3)	1976(3)	35(1)
N(2)	5997(4)	10082(3)	3771(3)	37(1)
N(3)	5340(4)	11257(3)	3328(3)	38(1)
C(1)	6815(4)	9828(4)	2949(3)	33(1)
C(2)	5758(4)	11687(4)	2261(3)	37(1)
C(3)	5295(5)	12932(4)	1455(4)	44(1)
C(4)	7367(4)	10916(3)	880(3)	35(1)
C(5)	8592(5)	11432(4)	425(4)	45(1)
C(6)	9200(6)	11546(5)	-642(4)	52(1)
C(7)	8587(6)	11158(5)	-1238(4)	53(1)
C(8)	7373(7)	10652(5)	-776(4)	59(1)
C(9)	6755(6)	10507(5)	295(4)	51(1)
C(10)	4568(5)	12978(4)	529(4)	46(1)
C(11)	5066(7)	13603(5)	-578(4)	65(2)
C(12)	4399(11)	13613(8)	-1404(6)	96(3)
C(13)	3255(13)	13001(9)	-1144(8)	106(3)
C(14)	2745(10)	12422(7)	-69(8)	90(2)
C(15)	3393(7)	12406(5)	780(5)	63(1)
C(16)	8226(5)	5496(4)	6418(4)	43(1)
C(17)	9180(7)	4299(5)	6888(5)	65(2)
C(21)	8106(5)	8575(4)	5873(3)	37(1)
C(22)	9357(6)	7890(5)	6317(5)	58(1)
C(23)	10185(7)	8356(6)	6713(7)	74(2)
C(24)	9762(7)	9491(6)	6668(5)	64(2)
C(25)	8517(7)	10166(5)	6233(5)	63(1)
C(26)	7672(5)	9717(4)	5832(4)	48(1)
C(31)	4940(4)	7139(4)	5162(4)	37(1)
C(32)	4094(6)	6555(5)	6105(4)	57(1)
C(33)	2983(6)	6047(6)	6051(5)	65(2)
C(34)	2748(7)	6123(6)	5045(6)	67(2)
C(35)	3563(8)	6749(8)	4094(6)	83(2)
C(36)	4689(7)	7246(7)	4146(5)	66(2)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para [$PbPh_2(OAc)(PA)$]

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb(1)	35(1)	30(1)	28(1)	-11(1)	-3(1)	-7(1)
S	43(1)	36(1)	31(1)	-12(1)	2(1)	-4(1)
O(1)	56(2)	37(2)	42(2)	-15(1)	-7(1)	2(1)
O(2)	58(2)	50(2)	43(2)	-15(2)	-3(2)	-6(2)
N(1)	41(2)	33(2)	26(2)	-10(1)	1(1)	-7(1)
N(2)	39(2)	41(2)	30(2)	-15(1)	-2(1)	-5(1)
N(3)	42(2)	41(2)	31(2)	-17(1)	0(1)	-6(1)
C(1)	34(2)	38(2)	25(2)	-10(2)	1(1)	-9(2)
C(2)	41(2)	37(2)	32(2)	-16(2)	-1(2)	-6(2)
C(3)	56(3)	36(2)	38(2)	-14(2)	-4(2)	-6(2)
C(4)	40(2)	34(2)	24(2)	-10(1)	1(1)	-4(2)
C(5)	49(2)	49(2)	35(2)	-13(2)	0(2)	-15(2)
C(6)	49(2)	56(3)	39(2)	-10(2)	9(2)	-16(2)
C(7)	63(3)	53(3)	32(2)	-14(2)	8(2)	-6(2)
C(8)	78(4)	65(3)	42(3)	-30(2)	1(2)	-19(3)
C(9)	59(3)	60(3)	42(2)	-26(2)	7(2)	-26(2)
C(10)	55(3)	37(2)	38(2)	-12(2)	-7(2)	2(2)
C(11)	83(4)	55(3)	39(3)	-10(2)	-5(2)	0(3)
C(12)	133(7)	94(5)	38(3)	-19(3)	-23(4)	21(5)
C(13)	150(9)	98(6)	87(6)	-48(5)	-71(6)	22(6)
C(14)	95(5)	81(5)	108(6)	-40(5)	-52(5)	-3(4)
C(15)	67(3)	56(3)	61(3)	-14(3)	-19(3)	-9(3)
C(16)	49(2)	36(2)	45(2)	-15(2)	-10(2)	-7(2)
C(17)	79(4)	42(3)	59(3)	-9(2)	-22(3)	8(3)
C(21)	38(2)	42(2)	33(2)	-18(2)	-3(2)	-12(2)
C(22)	52(3)	49(3)	78(4)	-25(3)	-25(3)	-4(2)
C(23)	60(3)	76(4)	96(5)	-33(4)	-37(3)	-10(3)
C(24)	65(3)	80(4)	66(4)	-35(3)	-15(3)	-30(3)
C(25)	72(4)	61(3)	74(4)	-40(3)	-6(3)	-23(3)
C(26)	50(2)	44(2)	57(3)	-23(2)	-9(2)	-10(2)
C(31)	36(2)	37(2)	41(2)	-18(2)	-4(2)	-8(2)
C(32)	64(3)	71(3)	40(2)	-15(2)	-5(2)	-34(3)
C(33)	61(3)	78(4)	59(3)	-16(3)	-4(3)	-39(3)
C(34)	61(3)	80(4)	82(4)	-44(3)	-6(3)	-30(3)
C(35)	83(5)	136(7)	68(4)	-62(5)	-1(3)	-52(5)
C(36)	65(3)	102(5)	48(3)	-36(3)	3(2)	-40(3)

$[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$



Datos cristalográficos de $[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$

Fórmula Empírica	$C_{30,6}H_{26,4}N_6O_{4,6}PbS$	**Z**	13
Masa Molecular	252,51	**D(cal) Mg/m^3**	1,695
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	5,424
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1602
Sistema Cristalino	Tetragonal	**Dimensiones (mm)**	0,29 x 0,16 x 0,04
Grupo Espacial	$P\bar{4}2_1c$ (Nº 114)	**Intervalo de θ (º)**	2,91 - 25,00
a (Å)	15,6520(6)	**Intervalo h, k, l**	-18, 18; -18, 18; -15, 15
b (Å)	15,6640(8)	**No. Reflex. medidas**	39415
c (Å)	13.1150(5)	**No. Reflex. únicas**	2845
α (º)	90,181(2)	**$R_{(int)}$**	0,1319
β (º)	90,086(2)	**R**	0,0399
γ (º)	90,058(2)	**R_w**	0,1067
V (Å^3)	3215,4(2)	**GOF**	1,036
Parámetro de Flack	0,17(2)		

Distancias interatómicas (Å) de $[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb-O(1)^i	2,527(5)	C(12B)-C(13B)	1,3900
Pb-O(1)	2,528(5)	C(12B)-H(12B)	0,9300
Pb-N(2)^i	2,595(7)	C(13B)-C(14B)	1,3900
Pb-N(2)	2,604(7)	C(13B)-H(13B)	0,9300
Pb-O(2)	2,612(6)	C(14B)-C(15B)	1,3900
Pb-O(2)^i	2,613(6)	C(14B)-H(14B)	0,9300
S-C(2)	1,707(9)	C(15B)-H(15B)	0,9300
O(1)-C(1)	1,239(9)	C(4)-C(5)	1,3900
O(2)-C(3)	1,248(10)	C(4)-C(9)	1,3900
N(3)-C(3)	1,339(10)	C(5)-C(6)	1,3900
N(3)-N(2)	1,404(9)	C(5)-H(5)	0,9426

N(3)-H(3)	0,9991	C(6)-C(7)	1,3900
N(2)-C(2)	1,323(12)	C(6)-H(6)	0,9300
N(1)-C(1)	1,377(9)	C(7)-C(8)	1,3900
N(1)-C(2)	1,390(10)	C(7)-H(7)	0,9300
N(1)-H(1)	1,0281	C(8)-C(9)	1,3900
C(4B)-C(5B)	1,3900	C(8)-H(8)	0,9300
C(4B)-C(9B)	1,3900	C(9)-H(9)	0,9300
C(4B)-C(3)	1,489(15)	C(10)-C(11)	1,3900
C(5B)-C(6B)	1,3900	C(10)-C(15)	1,3900
C(5B)-H(5B)	0,9300	C(11)-C(12)	1,3900
C(6B)-C(7B)	1,3900	C(11)-H(11)	0,9300
C(6B)-H(6B)	0,9300	C(12)-C(13)	1,3900
C(7B)-C(8B)	1,3900	C(12)-H(12)	0,9300
C(7B)-H(7B)	0,9300	C(13)-C(14)	1,3900
C(8B)-C(9B)	1,3900	C(13)-H(13)	0,9300
C(8B)-H(8B)	0,9300	C(14)-C(15)	1,3900
C(9B)-H(9B)	0,9300	C(14)-H(14)	0,9300
C(1)-C(10B)	1,52(2)	C(15)-H(15)	0,9300
C(10B)-C(11B)	1,3900	O(1S)-C(1S)	1,75(3)
C(10B)-C(15B)	1,3900	$O(1S)-C(1S)^{ii}$	1,82(3)
C(11B)-C(12B)	1,3900	$C(1S)-O(1S)^{iii}$	1,82(3)
C(11B)-H(11B)	0,9300		

[i]-x,-y+1,z; [ii]-y,x,-z+1; [iii]y,-x,-z+1

Ángulos de enlace (º) de $[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$

	Ángulo		**Ángulo**
$O(1)^{i}-Pb-O(1)$	128,2(2)	C(11B)-C(10B)-C(15B)	120,0
$O(1)^{i}-Pb-N(2)^{i}$	63,4(2)	C(11B)-C(10B)-C(1)	115,2(16)
$O(1)-Pb-N(2)^{i}$	77,03(19)	C(15B)-C(10B)-C(1)	124,6(16)
$O(1)^{i}-Pb-N(2)$	77,02(19)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	120,0
O(1)-Pb-N(2)	63,3(2)	C(12B)-C(11B)-H(11B)	120,0
$N(2)^{i}-Pb-N(2)$	79,2(3)	C(10B)-C(11B)-H(11B)	120,0
$O(1)^{i}-Pb-O(2)$	73,22(19)	C(11B)-C(12B)-C(13B)	120,0
O(1)-Pb-O(2)	111,6(2)	C(11B)-C(12B)-H(12B)	120,0
$N(2)^{i}-Pb-O(2)$	127,2(2)	C(13B)-C(12B)-H(12B)	120,0
N(2)-Pb-O(2)	62,4(2)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	120,0
$O(1)^{i}-Pb-O(2)^{i}$	111,7(2)	C(14B)-C(13B)-H(13B)	120,0
$O(1)-Pb-O(2)^{i}$	73,40(19)	C(12B)-C(13B)-H(13B)	120,0
$N(2)^{i}-Pb-O(2)^{i}$	62,6(2)	C(13B)-C(14B)-C(15B)	120,0
$N(2)-Pb-O(2)^{i}$	127,4(2)	C(13B)-C(14B)-H(14B)	120,0
$O(2)-Pb-O(2)^{i}$	169,2(2)	C(15B)-C(14B)-H(14B)	120,0
C(1)-O(1)-Pb	125,7(5)	C(14B)-C(15B)-C(10B)	120,0
C(3)-O(2)-Pb	116,9(5)	C(14B)-C(15B)-H(15B)	120,0
C(3)-N(3)-N(2)	119,5(6)	C(10B)-C(15B)-H(15B)	120,0
C(3)-N(3)-H(3)	122,7	C(5)-C(4)-C(9)	120,0
N(2)-N(3)-H(3)	117,7	C(6)-C(5)-C(4)	120,0
C(2)-N(2)-N(3)	111,9(7)	C(6)-C(5)-H(5)	115,3

C(2)-N(2)-Pb	133,1(6)	C(4)-C(5)-H(5)	119,4
N(3)-N(2)-Pb	112,0(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120,0
C(1)-N(1)-C(2)	128,3(6)	C(5)-C(6)-H(6)	120,0
C(1)-N(1)-H(1)	122,2	C(7)-C(6)-H(6)	120,0
C(2)-N(1)-H(1)	108,7	C(6)-C(7)-C(8)	120,0
C(5B)-C(4B)-C(9B)	120,0	C(6)-C(7)-H(7)	120,0
C(5B)-C(4B)-C(3)	126,2(11)	C(8)-C(7)-H(7)	120,0
C(9B)-C(4B)-C(3)	113,4(12)	C(9)-C(8)-C(7)	120,0
C(4B)-C(5B)-C(6B)	120,0	C(9)-C(8)-H(8)	120,0
C(4B)-C(5B)-H(5B)	120,0	C(7)-C(8)-H(8)	120,0
C(6B)-C(5B)-H(5B)	120,0	C(8)-C(9)-C(4)	120,0
C(7B)-C(6B)-C(5B)	120,0	C(8)-C(9)-H(9)	120,0
C(7B)-C(6B)-H(6B)	120,0	C(4)-C(9)-H(9)	120,0
C(5B)-C(6B)-H(6B)	120,0	C(11)-C(10)-C(15)	120,0
C(8B)-C(7B)-C(6B)	120,0	C(10)-C(11)-C(12)	120,0
C(8B)-C(7B)-H(7B)	120,0	C(10)-C(11)-H(11)	120,0
C(6B)-C(7B)-H(7B)	120,0	C(12)-C(11)-H(11)	120,0
C(9B)-C(8B)-C(7B)	120,0	C(13)-C(12)-C(11)	120,0
C(9B)-C(8B)-H(8B)	120,0	C(13)-C(12)-H(12)	120,0
C(7B)-C(8B)-H(8B)	120,0	C(11)-C(12)-H(12)	120,0
C(8B)-C(9B)-C(4B)	120,0	C(12)-C(13)-C(14)	120,0
C(8B)-C(9B)-H(9B)	120,0	C(12)-C(13)-H(13)	120,0
C(4B)-C(9B)-H(9B)	120,0	C(14)-C(13)-H(13)	120,0
O(1)-C(1)-N(1)	123,2(7)	C(15)-C(14)-C(13)	120,0
O(1)-C(1)-C(10B)	113,1(11)	C(15)-C(14)-H(14)	120,0
N(1)-C(1)-C(10B)	123,7(11)	C(13)-C(14)-H(14)	120,0
N(2)-C(2)-N(1)	116,3(8)	C(14)-C(15)-C(10)	120,0
N(2)-C(2)-S	126,5(7)	C(14)-C(15)-H(15)	120,0
N(1)-C(2)-S	117,2(7)	C(10)-C(15)-H(15)	120,0
O(2)-C(3)-N(3)	122,1(8)	C(1S)-O(1S)-C(1S)#2	134,9(15)
O(2)-C(3)-C(4B)	124,1(10)	O(1S)-C(1S)-O(1S)#3	135,0(15)
N(3)-C(3)-C(4B)	113,8(10)		

[i]-x,-y+1,z; [ii]-y,x,-z+1; [iii]y,-x,-z+1

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0,6MeOH$

	x	y	z	U(eq)
Pb	0	5000	1009(1)	54(1)
S	-680(1)	3580(1)	4507(2)	65(1)
O(1)	-1416(4)	5323(4)	1851(4)	62(2)
O(2)	248(4)	3359(4)	823(4)	72(2)
N(3)	-10(5)	3245(4)	2515(5)	61(2)
N(2)	-434(4)	4034(5)	2537(5)	60(2)
N(1)	-1219(4)	4958(4)	3535(4)	56(2)
C(4B)	639(13)	2059(9)	1700(14)	84(10)
C(5B)	1034(13)	1706(10)	2549(11)	117(8)
C(6B)	1440(14)	920(11)	2473(13)	127(8)

C(7B)	1449(14)	485(11)	1547(16)	135(11)
C(8B)	1054(16)	838(13)	697(12)	157(11)
C(9B)	648(15)	1625(12)	774(12)	126(9)
C(1)	-1525(5)	5475(5)	2769(6)	55(2)
C(2)	-768(5)	4197(6)	3442(7)	58(2)
C(3)	274(5)	2934(6)	1626(7)	59(2)
C(10B)	-2021(18)	6294(13)	2961(17)	71(10)
C(11B)	-1803(13)	6730(13)	3849(14)	75(7)
C(12B)	-2161(14)	7523(12)	4055(13)	85(7)
C(13B)	-2738(15)	7881(14)	3373(18)	96(10)
C(14B)	-2957(16)	7450(20)	2485(18)	106(11)
C(15B)	-2600(20)	6650(20)	2279(16)	78(9)
C(4)	577(10)	2017(8)	1581(13)	69(9)
C(5)	244(10)	1417(10)	2250(12)	106(7)
C(6)	569(12)	591(9)	2260(13)	126(8)
C(7)	1227(11)	366(8)	1601(16)	102(9)
C(8)	1560(9)	967(11)	932(15)	117(8)
C(9)	235(10)	1792(10)	922(13)	106(8)
C(10)	-2005(15)	6228(13)	3134(15)	55(7)
C(11)	-2045(12)	6539(13)	4126(13)	80(8)
C(12)	-2556(12)	7240(13)	4350(11)	80(6)
C(13)	-3027(13)	7630(12)	3582(14)	79(8)
C(14)	-2986(16)	7319(16)	2590(13)	89(9)
C(15)	-2476(18)	6617(16)	2366(12)	72(9)
O(1S)	367(11)	1442(11)	4950(20)	97(8)
C(1S)	1266(12)	784(12)	5020(20)	50(6)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0,6MeOH$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb	60(1)	59(1)	43(1)	0	0	3(1)
S	79(1)	64(1)	53(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
O(1)	61(3)	81(4)	44(3)	-1(3)	2(3)	8(3)
O(2)	95(5)	65(4)	57(3)	-3(3)	-9(3)	13(3)
N(3)	68(4)	59(3)	57(3)	10(3)	5(5)	7(4)
N(2)	65(4)	71(4)	45(4)	2(4)	-4(4)	-3(3)
N(1)	59(4)	56(4)	52(3)	-4(4)	-7(3)	1(4)
C(4B)	130(20)	58(17)	67(15)	-9(14)	-36(15)	6(16)
C(5B)	170(20)	75(13)	105(16)	-2(12)	-68(16)	18(13)
C(6B)	152(19)	95(15)	134(19)	-7(15)	-61(18)	30(14)
C(7B)	180(20)	83(18)	140(20)	15(19)	-60(20)	29(19)
C(8B)	240(30)	92(17)	139(19)	-54(16)	-70(20)	15(19)
C(9B)	220(20)	79(15)	79(13)	-3(12)	-13(17)	12(19)
C(1)	48(4)	69(5)	48(4)	1(4)	-1(3)	0(4)
C(2)	46(4)	69(6)	60(6)	4(4)	-8(4)	1(4)
C(3)	57(5)	59(5)	62(5)	-6(4)	-7(4)	2(4)
C(10B)	80(18)	77(17)	57(15)	-6(12)	13(13)	-27(15)
C(11B)	128(18)	70(12)	28(12)	8(10)	-7(11)	21(13)

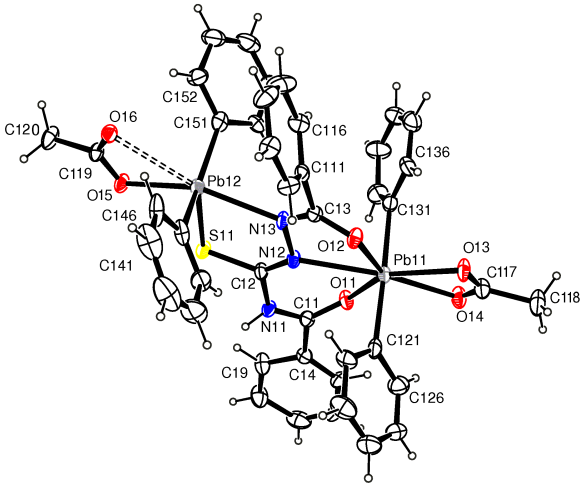
C(12B)	130(20)	67(13)	55(13)	-11(10)	9(12)	1(13)
C(13B)	150(20)	76(16)	68(15)	16(13)	8(15)	46(16)
C(14B)	120(20)	120(20)	78(18)	6(18)	3(18)	64(18)
C(15B)	58(14)	130(20)	49(13)	34(14)	-23(11)	-2(15)
C(4)	51(13)	63(17)	94(18)	-4(14)	22(11)	20(12)
C(5)	108(16)	70(11)	140(17)	20(12)	34(14)	28(11)
C(6)	170(20)	76(13)	137(17)	-3(13)	44(16)	9(15)
C(7)	89(16)	93(18)	120(20)	11(16)	-4(14)	9(15)
C(8)	78(15)	99(16)	170(20)	-28(17)	12(15)	33(14)
C(9)	88(15)	70(13)	160(20)	-22(14)	35(14)	13(12)
C(10)	68(15)	66(15)	30(9)	5(10)	-13(9)	29(12)
C(11)	105(15)	105(18)	29(11)	7(10)	0(10)	45(14)
C(12)	100(16)	95(16)	46(12)	3(11)	-9(12)	28(12)
C(13)	88(15)	77(16)	72(16)	-9(12)	-18(12)	28(12)
C(14)	102(18)	85(15)	80(18)	-4(14)	-30(16)	66(15)
C(15)	77(15)	87(16)	54(14)	-31(12)	-25(12)	61(13)
O(1S)	28(9)	42(10)	220(30)	11(14)	-13(13)	5(8)
C(1S)	21(10)	11(9)	120(20)	-12(11)	-7(11)	-3(7)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pb(BAPTSC)_2]\cdot 0{,}6MeOH$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1)···O(2)^{iv}	1,03	2,08	3,106(8)	173,6
N(3)-H(3)···S	1,00	2,33	2,864(7)	112,8

^{iv}y-1/2,x+1/2,z+1/2

$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$



Datos cristalográficos de $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

Fórmula Empírica	$C_{43}H_{37}N_3O_6Pb_2S$	**Z**	8
Masa Molecular	1138,20	**D(cal) Mg/m^3**	1,755
T(K)	296(2)	**μ (mm^{-1})**	7,901
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	4352
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,300 x 0,237 x 0,118
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	2,58 – 25,00

a (Å)	14,143(1)	**Intervalo h, k, l**	-16, 16; -20, 21; -39, 39
b (Å)	18,371(1)	**No. Reflex. medidas**	55042
c (Å)	33,165(1)	**No. Reflex. únicas**	15139
α (º)	---	**$R_{(int)}$**	0,0922
β (º)	90,47(1)	**R**	0,0606
γ (º)	---	**R_w**	0,1467
V ($Å^3$)	8616,7(8)	**GOF**	1,118
Corrección de la absorción	Gaussiana		

Distancias interatómicas (Å) de $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb(11)-C(131)	2,169(17)	Pb(21)-C(221)	2,174(15)
Pb(11)-C(121)	2,169(17)	Pb(21)-O(22)	2,324(9)
Pb(11)-O(12)	2,347(9)	Pb(21)-O(23)	2,403(10)
Pb(11)-O(13)	2,399(9)	Pb(21)-O(24)	2,478(10)
Pb(11)-O(14)	2,442(9)	Pb(21)-O(21)	2,510(9)
Pb(11)-O(11)	2,534(10)	Pb(21)-N(22)	2,525(9)
Pb(11)-N(12)	2,537(10)	Pb(21)-C(217)	2,806(18)
Pb(11)-C(117)	2,749(15)	Pb(22)-C(241)	2,162(14)
Pb(12)-C(151)	2,137(17)	Pb(22)-C(251)	2,180(15)
Pb(12)-C(141)	2,220(18)	Pb(22)-O(25)	2,355(9)
Pb(12)-O(15)	2,315(9)	Pb(22)-N(23)	2,517(10)
Pb(12)-N(13)	2,500(10)	Pb(22)-S(21)	2,563(4)
Pb(12)-S(11)	2,557(4)	Pb(22)-O(26)	2,734(9)
S(11)-C(11)	1,756(13)	S(21)-C(21)	1,754(13)
O(12)-C(12)	1,270(15)	O(22)-C(22)	1,280(15)
O(11)-C(13)	1,268(16)	O(21)-C(23)	1,225(15)
O(15)-C(119)	1,265(16)	O(25)-C(219)	1,286(16)
O(16)-C(119)	1,233(16)	O(26)-C(219)	1,244(16)
O(13)-C(117)	1,224(18)	O(23)-C(217)	1,28(2)
O(14)-C(117)	1,260(19)	O(24)-C(217)	1,26(2)
N(11)-C(13)	1,326(17)	N(21)-C(23)	1,372(17)
N(11)-C(11)	1,407(17)	N(21)-C(21)	1,395(16)
N(12)-C(11)	1,253(16)	N(22)-C(21)	1,278(16)
N(12)-N(13)	1,418(15)	N(22)-N(23)	1,393(14)
N(13)-C(12)	1,282(16)	N(23)-C(22)	1,310(16)
C(12)-C(111)	1,488(18)	C(22)-C(211)	1,490(18)
C(13)-C(14)	1,520(19)	C(23)-C(24)	1,501(18)
C(14)-C(15)	1,303(19)	C(24)-C(29)	1,386(19)
C(14)-C(19)	1,39(2)	C(24)-C(25)	1,415(19)
C(15)-C(16)	1,35(2)	C(25)-C(26)	1,38(2)
C(16)-C(17)	1,27(3)	C(26)-C(27)	1,38(2)
C(17)-C(18)	1,43(3)	C(27)-C(28)	1,38(2)
C(18)-C(19)	1,41(2)	C(28)-C(29)	1,35(2)
C(111)-C(112)	1,39(2)	C(211)-C(216)	1,361(19)
C(111)-C(116)	1,40(2)	C(211)-C(212)	1,373(19)

C(112)-C(113)	1,36(2)	C(212)-C(213)	1,40(2)
C(113)-C(114)	1,35(2)	C(213)-C(214)	1,35(2)
C(114)-C(115)	1,43(3)	C(214)-C(215)	1,42(2)
C(115)-C(116)	1,39(2)	C(215)-C(216)	1,37(2)
C(121)-C(122)	1,35(2)	C(221)-C(226)	1,40(2)
C(121)-C(126)	1,40(2)	C(221)-C(222)	1,41(2)
C(122)-C(123)	1,35(2)	C(222)-C(223)	1,39(2)
C(123)-C(124)	1,37(3)	C(223)-C(224)	1,38(3)
C(124)-C(125)	1,40(3)	C(224)-C(225)	1,41(3)
C(125)-C(126)	1,34(2)	C(225)-C(226)	1,36(2)
C(131)-C(132)	1,35(2)	C(231)-C(236)	1,38(2)
C(131)-C(136)	1,37(2)	C(231)-C(232)	1,39(2)
C(132)-C(133)	1,38(3)	C(232)-C(233)	1,39(2)
C(133)-C(134)	1,36(3)	C(233)-C(234)	1,36(3)
C(134)-C(135)	1,31(3)	C(234)-C(235)	1,35(3)
C(135)-C(136)	1,38(3)	C(235)-C(236)	1,38(2)
C(141)-C(146)	1,34(2)	C(241)-C(246)	1,36(2)
C(141)-C(142)	1,37(2)	C(241)-C(242)	1,389(19)
C(142)-C(143)	1,37(3)	C(242)-C(243)	1,37(2)
C(143)-C(144)	1,39(4)	C(243)-C(244)	1,40(3)
C(144)-C(145)	1,38(4)	C(244)-C(245)	1,37(3)
C(145)-C(146)	1,43(3)	C(245)-C(246)	1,37(2)
C(151)-C(156)	1,39(2)	C(251)-C(252)	1,37(2)
C(151)-C(152)	1,40(2)	C(251)-C(256)	1,40(2)
C(152)-C(153)	1,44(3)	C(252)-C(253)	1,34(2)
C(153)-C(154)	1,29(3)	C(253)-C(254)	1,35(3)
C(154)-C(155)	1,37(3)	C(254)-C(255)	1,37(3)
C(155)-C(156)	1,36(2)	C(255)-C(256)	1,33(2)
C(119)-C(120)	1,51(2)	C(219)-C(220)	1,49(2)
C(117)-C(118)	1,57(2)	C(217)-C(218)	1,52(2)
Pb(21)-C(231)	2,159(15)		

Ángulos de enlace (º) de $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(131)-Pb(11)-C(121)	177,2(6)	C(231)-Pb(21)-O(23)	93,2(5)
C(131)-Pb(11)-O(12)	87,6(5)	C(221)-Pb(21)-O(23)	92,2(4)
C(121)-Pb(11)-O(12)	93,8(5)	O(22)-Pb(21)-O(23)	85,8(4)
C(131)-Pb(11)-O(13)	92,2(5)	C(231)-Pb(21)-O(24)	93,6(5)
C(121)-Pb(11)-O(13)	90,4(5)	C(221)-Pb(21)-O(24)	88,8(5)
O(12)-Pb(11)-O(13)	85,4(3)	O(22)-Pb(21)-O(24)	139,7(4)
C(131)-Pb(11)-O(14)	91,2(5)	O(3)-Pb(21)-O(24)	53,9(4)
C(121)-Pb(11)-O(14)	89,4(5)	C(231)-Pb(21)-O(21)	89,0(5)
O(12)-Pb(11)-O(14)	138,9(4)	C(221)-Pb(21)-O(21)	86,2(4)
O(13)-Pb(11)-O(14)	53,6(4)	O(22)-Pb(21)-O(21)	135,1(3)
C(131)-Pb(11)-O(11)	89,4(5)	O(23)-Pb(21)-O(21)	139,1(3)
C(121)-Pb(11)-O(11)	87,9(5)	O(24)-Pb(21)-O(21)	85,2(4)
O(12)-Pb(11)-O(11)	135,1(3)	C(231)-Pb(21)-N(22)	85,7(5)

O(13)-Pb(11)-O(11)	139,5(3)	C(221)-Pb(21)-N(22)	90,1(4)
O(14)-Pb(11)-O(11)	85,9(3)	O(22)-Pb(21)-N(22)	65,4(3)
C(131)-Pb(11)-N(12)	86,5(5)	O(23)-Pb(21)-N(22)	151,2(4)
C(121)-Pb(11)-N(12)	91,9(4)	O(24)-Pb(21)-N(22)	154,9(4)
O(12)-Pb(11)-N(12)	65,1(3)	O(21)-Pb(21)-N(22)	69,7(3)
O(13)-Pb(11)-N(12)	150,5(4)	C(231)-Pb(21)-C(217)	94,5(5)
O(14)-Pb(11)-N(12)	155,8(4)	C(221)-Pb(21)-C(217)	89,8(5)
O(11)-Pb(11)-N(12)	70,0(3)	O(22)-Pb(21)-C(217)	113,0(5)
C(131)-Pb(11)-C(117)	93,3(5)	O(23)-Pb(21)-C(217)	27,1(5)
C(121)-Pb(11)-C(117)	88,4(5)	O(24)-Pb(21)-C(217)	26,8(5)
O(12)-Pb(11)-C(117)	111,8(4)	O(21)-Pb(21)-C(217)	112,0(5)
O(13)-Pb(11)-C(117)	26,4(4)	N(22)-Pb(21)-C(217)	178,4(5)
O(14)-Pb(11)-C(117)	27,3(4)	C(241)-Pb(22)-C(251)	145,6(6)
O(11)-Pb(11)-C(117)	113,1(4)	C(241)-Pb(22)-O(25)	108,0(4)
N(12)-Pb(11)-C(117)	176,9(5)	C(251)-Pb(22)-O(25)	91,6(5)
C(151)-Pb(12)-C(141)	150,9(6)	C(241)-Pb(22)-N(23)	84,3(4)
C(151)-Pb(12)-O(15)	92,3(5)	C(251)-Pb(22)-N(23)	93,0(4)
C(141)-Pb(12)-O(15)	101,8(5)	O(25)-Pb(22)-N(23)	149,5(3)
C(151)-Pb(12)-N(13)	92,8(5)	C(241)-Pb(22)-S(21)	105,3(4)
C(141)-Pb(12)-N(13)	87,1(5)	C(251)-Pb(22)-S(21)	106,7(4)
O(15)-Pb(12)-N(13)	150,9(3)	O(25)-Pb(22)-S(21)	76,5(3)
C(151)-Pb(12)-S(11)	104,4(4)	N(23)-Pb(22)-S(21)	73,3(3)
C(141)-Pb(12)-S(11)	103,4(5)	C(241)-Pb(22)-O(26)	84,8(4)
O(15)-Pb(12)-S(11)	77,7(2)	C(251)-Pb(22)-O(26)	86,7(4)
N(13)-Pb(12)-S(11)	73,3(3)	O(25)-Pb(22)-O(26)	50,2(3)
C(11)-S(11)-Pb(12)	100,8(5)	N(23)-Pb(22)-O(26)	160,3(3)
C(12)-O(12)-Pb(11)	115,5(8)	S(21)-Pb(22)-O(26)	125,7(2)
C(13)-O(11)-Pb(11)	126,0(9)	C(21)-S(21)-Pb(22)	101,4(5)
C(119)-O(15)-Pb(12)	106,5(9)	C(22)-O(22)-Pb(21)	114,7(8)
C(117)-O(13)-Pb(11)	92,9(9)	C(23)-O(21)-Pb(21)	125,6(9)
C(117)-O(14)-Pb(11)	90,0(9)	C(219)-O(25)-Pb(22)	103,6(9)
C(13)-N(11)-C(11)	128,5(12)	C(219)-O(26)-Pb(22)	86,7(9)
C(11)-N(12)-N(13)	116,6(10)	C(217)-O(23)-Pb(21)	94,2(11)
C(11)-N(12)-Pb(11)	132,9(9)	C(217)-O(24)-Pb(21)	91,2(10)
N(13)-N(12)-Pb(11)	109,0(7)	C(23)-N(21)-C(21)	127,2(11)
C(12)-N(13)-N(12)	114,3(10)	C(21)-N(22)-N(23)	118,1(10)
C(12)-N(13)-Pb(12)	124,5(9)	C(21)-N(22)-Pb(21)	131,7(8)
N(12)-N(13)-Pb(12)	118,8(7)	N(23)-N(22)-Pb(21)	110,1(7)
N(12)-C(11)-N(11)	119,9(12)	C(22)-N(23)-N(22)	113,4(10)
N(12)-C(11)-S(11)	130,1(11)	C(22)-N(23)-Pb(22)	124,3(8)
N(11)-C(11)-S(11)	110,0(9)	N(22)-N(23)-Pb(22)	118,6(7)
O(12)-C(12)-N(13)	126,4(12)	N(22)-C(21)-N(21)	121,1(11)
O(12)-C(12)-C(111)	118,7(11)	N(22)-C(21)-S(21)	128,6(10)
N(13)-C(12)-C(111)	114,9(11)	N(21)-C(21)-S(21)	110,3(10)
O(11)-C(13)-N(11)	124,7(13)	O(22)-C(22)-N(23)	126,0(12)
O(11)-C(13)-C(14)	116,8(12)	O(22)-C(22)-C(211)	117,7(11)
N(11)-C(13)-C(14)	118,5(12)	N(23)-C(22)-C(211)	116,1(11)
C(15)-C(14)-C(19)	119,8(14)	O(21)-C(23)-N(21)	125,1(13)

C(15)-C(14)-C(13)	122,6(13)	O(21)-C(23)-C(24)	121,2(12)
C(19)-C(14)-C(13)	117,5(13)	N(21)-C(23)-C(24)	113,8(11)
C(14)-C(15)-C(16)	121,8(16)	C(29)-C(24)-C(25)	118,8(13)
C(17)-C(16)-C(15)	122,6(17)	C(29)-C(24)-C(23)	122,7(12)
C(16)-C(17)-C(18)	120,2(17)	C(25)-C(24)-C(23)	118,5(13)
C(19)-C(18)-C(17)	116,3(16)	C(26)-C(25)-C(24)	121,0(15)
C(14)-C(19)-C(18)	119,1(15)	C(27)-C(26)-C(25)	117,7(16)
C(112)-C(111)-C(116)	120,1(14)	C(28)-C(27)-C(26)	121,2(17)
C(112)-C(111)-C(12)	119,0(14)	C(29)-C(28)-C(27)	121,5(16)
C(116)-C(111)-C(12)	120,6(14)	C(28)-C(29)-C(24)	119,6(14)
C(113)-C(112)-C(111)	119,2(16)	C(216)-C(211)-C(212)	119,0(14)
C(114)-C(113)-C(112)	123,0(17)	C(216)-C(211)-C(22)	122,9(14)
C(113)-C(114)-C(115)	119,0(16)	C(212)-C(211)-C(22)	118,1(13)
C(116)-C(115)-C(114)	118,7(18)	C(211)-C(212)-C(213)	120,0(14)
C(115)-C(116)-C(111)	119,9(17)	C(214)-C(213)-C(212)	121,1(16)
C(122)-C(121)-C(126)	120,3(17)	C(213)-C(214)-C(215)	118,6(15)
C(122)-C(121)-Pb(11)	120,6(12)	C(216)-C(215)-C(214)	119,0(15)
C(126)-C(121)-Pb(11)	119,1(13)	C(211)-C(216)-C(215)	121,9(16)
C(123)-C(122)-C(121)	120,0(18)	C(226)-C(221)-C(222)	122,9(15)
C(122)-C(123)-C(124)	121,8(19)	C(226)-C(221)-Pb(21)	119,0(11)
C(123)-C(124)-C(125)	117,6(19)	C(222)-C(221)-Pb(21)	118,0(11)
C(126)-C(125)-C(124)	121,2(19)	C(223)-C(222)-C(221)	117,7(17)
C(125)-C(126)-C(121)	119,0(19)	C(224)-C(223)-C(222)	120,1(19)
C(132)-C(131)-C(136)	119,3(17)	C(223)-C(224)-C(225)	120,5(17)
C(132)-C(131)-Pb(11)	122,3(13)	C(226)-C(225)-C(224)	121,0(17)
C(136)-C(131)-Pb(11)	118,4(14)	C(225)-C(226)-C(221)	117,7(17)
C(131)-C(132)-C(133)	122,8(19)	C(236)-C(231)-C(232)	119,3(15)
C(134)-C(133)-C(132)	114(2)	C(236)-C(231)-Pb(21)	119,7(12)
C(135)-C(134)-C(133)	126(2)	C(232)-C(231)-Pb(21)	120,6(11)
C(134)-C(135)-C(136)	118(2)	C(231)-C(232)-C(233)	120,3(16)
C(131)-C(136)-C(135)	119,3(19)	C(234)-C(233)-C(232)	117,5(19)
C(146)-C(141)-C(142)	126(2)	C(235)-C(234)-C(233)	123,3(18)
C(146)-C(141)-Pb(12)	117,9(16)	C(234)-C(235)-C(236)	119,4(17)
C(142)-C(141)-Pb(12)	116,3(13)	C(235)-C(236)-C(231)	120,1(16)
C(141)-C(142)-C(143)	118(2)	C(246)-C(241)-C(242)	117,9(15)
C(142)-C(143)-C(144)	121(3)	C(246)-C(241)-Pb(22)	119,6(11)
C(145)-C(144)-C(143)	118(3)	C(242)-C(241)-Pb(22)	122,3(11)
C(144)-C(145)-C(146)	122(3)	C(243)-C(242)-C(241)	119,9(17)
C(141)-C(146)-C(145)	115(2)	C(242)-C(243)-C(244)	121,3(17)
C(156)-C(151)-C(152)	119,4(16)	C(245)-C(244)-C(243)	117,7(18)
C(156)-C(151)-Pb(12)	119,6(12)	C(246)-C(245)-C(244)	120(2)
C(152)-C(151)-Pb(12)	121,0(12)	C(241)-C(246)-C(245)	122,7(18)
C(151)-C(152)-C(153)	115,6(16)	C(252)-C(251)-C(256)	118,2(15)
C(154)-C(153)-C(152)	122(2)	C(252)-C(251)-Pb(22)	123,4(12)
C(153)-C(154)-C(155)	122(2)	C(256)-C(251)-Pb(22)	118,3(11)
C(156)-C(155)-C(154)	118,7(19)	C(253)-C(252)-C(251)	121,8(18)
C(155)-C(156)-C(151)	121,6(17)	C(252)-C(253)-C(254)	119,1(19)
O(16)-C(119)-O(15)	122,9(13)	C(253)-C(254)-C(255)	120,4(18)

O(16)-C(119)-C(120)	122,9(12)	C(256)-C(255)-C(254)	121,3(19)
O(15)-C(119)-C(120)	114,1(13)	C(255)-C(256)-C(251)	119,0(17)
O(13)-C(117)-O(14)	123,1(14)	O(26)-C(219)-O(25)	119,4(14)
O(13)-C(117)-C(118)	118,2(17)	O(26)-C(219)-C(220)	123,4(14)
O(14)-C(117)-C(118)	118,7(16)	O(25)-C(219)-C(220)	117,1(13)
O(13)-C(117)-Pb(11)	60,7(8)	O(24)-C(217)-O(23)	120,6(16)
O(14)-C(117)-Pb(11)	62,7(8)	O(24)-C(217)-C(218)	122,8(18)
C(118)-C(117)-Pb(11)	172,8(13)	O(23)-C(217)-C(218)	117(2)
C(231)-Pb(21)-C(221)	174,5(6)	O(24)-C(217)-Pb(21)	62,0(9)
C(231)-Pb(21)-O(22)	87,6(5)	O(23)-C(217)-Pb(21)	58,6(8)
C(221)-Pb(21)-O(22)	93,9(4)	C(218)-C(217)-Pb(21)	174,4(16)

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

	x	y	z	U(eq)
Pb(11)	580(1)	6874(1)	1507(1)	48(1)
Pb(12)	2000(1)	7307(1)	3113(1)	45(1)
S(11)	325(3)	7781(2)	2985(1)	56(1)
O(11)	-683(7)	7787(6)	1697(3)	56(3)
O(12)	1766(7)	6238(5)	1859(3)	52(2)
O(15)	1649(7)	7871(6)	3718(3)	57(3)
O(16)	3004(7)	7348(6)	3865(3)	54(3)
O(13)	1170(8)	6266(7)	920(3)	66(3)
O(14)	22(8)	7039(7)	814(3)	70(3)
N(11)	-826(7)	7598(7)	2379(3)	50(3)
N(12)	654(8)	7125(6)	2259(3)	43(3)
N(13)	1583(8)	6982(6)	2402(3)	46(3)
C(11)	-1162(10)	7782(8)	2019(4)	48(3)
C(12)	117(10)	7458(8)	2494(4)	46(3)
C(13)	2049(9)	6532(7)	2185(4)	42(3)
C(14)	-2197(10)	7996(8)	1981(4)	48(4)
C(15)	-2683(10)	7910(8)	1649(5)	54(4)
C(16)	-3608(14)	8080(11)	1625(6)	78(6)
C(17)	-4062(13)	8347(12)	1921(7)	93(7)
C(18)	-3598(12)	8461(12)	2302(5)	83(6)
C(19)	-2638(12)	8262(10)	2324(5)	67(5)
C(111)	3003(10)	6341(9)	2344(4)	49(4)
C(112)	3158(11)	5646(9)	2495(5)	63(4)
C(113)	3993(12)	5495(10)	2687(5)	65(4)
C(114)	4697(13)	5984(12)	2725(6)	83(6)
C(115)	4566(12)	6702(13)	2565(7)	100(7)
C(116)	3711(11)	6869(9)	2376(5)	62(4)
C(121)	-466(11)	6024(10)	1588(4)	60(4)
C(122)	-331(12)	5496(9)	1866(5)	64(4)
C(123)	-956(15)	4946(12)	1896(7)	97(7)
C(124)	-1732(16)	4898(12)	1646(7)	95(6)
C(125)	-1885(15)	5464(14)	1372(6)	98(7)
C(126)	-1274(12)	6020(11)	1342(6)	78(5)

C(131)	1581(11)	7759(9)	1442(4)	56(4)
C(132)	1326(14)	8463(12)	1481(6)	84(6)
C(133)	1971(16)	9030(11)	1469(7)	93(6)
C(134)	2870(18)	8818(15)	1384(6)	99(7)
C(135)	3148(14)	8148(15)	1313(5)	84(6)
C(136)	2500(13)	7593(11)	1356(5)	71(5)
C(141)	1776(14)	6143(10)	3264(4)	69(5)
C(142)	1003(15)	5816(10)	3091(5)	81(6)
C(143)	870(20)	5089(13)	3163(8)	109(8)
C(144)	1500(30)	4695(16)	3403(9)	132(11)
C(145)	2280(20)	5050(13)	3556(8)	117(9)
C(146)	2432(17)	5809(11)	3492(5)	88(7)
C(151)	2899(11)	8181(8)	2932(4)	55(4)
C(152)	3731(11)	8343(10)	3146(5)	71(5)
C(153)	4239(14)	8978(13)	3011(7)	95(7)
C(154)	3990(16)	9334(12)	2694(8)	97(7)
C(155)	3191(14)	9166(10)	2477(6)	75(5)
C(156)	2658(11)	8593(9)	2595(4)	58(4)
C(117)	585(13)	6552(10)	697(5)	63(4)
C(118)	514(17)	6281(13)	250(5)	109(8)
C(119)	2353(11)	7767(8)	3949(4)	49(4)
C(120)	2338(12)	8215(12)	4331(5)	85(6)
Pb(21)	4298(1)	2929(1)	-302(1)	47(1)
Pb(22)	2894(1)	2207(1)	1268(1)	45(1)
S(21)	4612(3)	1838(2)	1138(1)	55(1)
O(21)	5483(7)	1937(6)	-172(3)	52(3)
O(22)	3151(7)	3511(5)	78(3)	51(2)
O(23)	3788(8)	3705(6)	-845(3)	69(3)
O(24)	4938(8)	2937(7)	-996(3)	73(3)
O(25)	3322(7)	1558(6)	1854(3)	63(3)
O(26)	1972(7)	2082(6)	1986(3)	61(3)
N(21)	5690(7)	2011(6)	517(3)	44(3)
N(22)	4180(7)	2486(6)	416(3)	35(2)
N(23)	3276(7)	2615(6)	563(3)	42(3)
C(21)	4771(9)	2155(8)	645(4)	46(3)
C(22)	2826(9)	3133(7)	370(4)	39(3)
C(23)	5982(10)	1881(9)	130(4)	51(4)
C(24)	7007(9)	1676(8)	100(4)	44(3)
C(25)	7504(12)	1871(9)	-252(4)	59(4)
C(26)	8464(12)	1739(11)	-285(5)	73(5)
C(27)	8908(13)	1376(11)	28(6)	78(5)
C(28)	8413(12)	1152(10)	361(5)	72(5)
C(29)	7479(10)	1294(9)	400(5)	61(4)
C(211)	1874(9)	3327(8)	527(4)	42(3)
C(212)	1678(10)	4049(8)	593(4)	50(4)
C(213)	821(11)	4251(10)	767(5)	63(4)
C(214)	184(11)	3746(11)	881(5)	66(5)
C(215)	358(11)	3004(9)	783(5)	62(4)

C(216)	1197(10)	2821(9)	607(4)	56(4)
C(221)	5412(10)	3681(8)	-125(4)	50(4)
C(222)	5287(12)	4090(9)	229(5)	63(4)
C(223)	5976(14)	4601(10)	328(6)	83(6)
C(224)	6756(13)	4688(10)	85(7)	80(6)
C(225)	6876(13)	4247(12)	-260(6)	82(6)
C(226)	6209(11)	3751(10)	-370(5)	68(5)
C(231)	3254(10)	2106(9)	-440(5)	54(4)
C(232)	3460(12)	1371(10)	-387(5)	70(5)
C(233)	2761(14)	846(12)	-447(6)	85(6)
C(234)	1872(13)	1085(13)	-541(6)	85(6)
C(235)	1646(12)	1794(11)	-580(6)	75(5)
C(236)	2343(12)	2311(9)	-538(5)	63(4)
C(241)	2946(10)	3355(8)	1408(4)	44(3)
C(242)	2208(12)	3712(9)	1599(4)	57(4)
C(243)	2224(14)	4456(10)	1637(5)	75(5)
C(244)	2957(17)	4872(11)	1473(6)	89(6)
C(245)	3684(14)	4508(10)	1289(6)	79(5)
C(246)	3686(12)	3762(11)	1279(5)	74(5)
C(251)	2012(11)	1310(9)	1055(4)	56(4)
C(252)	1128(11)	1167(11)	1203(5)	69(5)
C(253)	572(13)	648(11)	1043(6)	78(5)
C(254)	892(15)	255(11)	730(6)	89(6)
C(255)	1790(15)	361(11)	588(6)	83(6)
C(256)	2340(12)	885(9)	734(5)	67(4)
C(217)	4391(14)	3452(12)	-1096(5)	75(5)
C(218)	4414(17)	3808(13)	-1509(5)	106(8)
C(219)	2624(11)	1668(8)	2093(4)	54(4)
C(220)	2638(14)	1273(10)	2486(5)	82(6)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb(11)	54(1)	55(1)	35(1)	0(1)	3(1)	6(1)
Pb(12)	46(1)	51(1)	38(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
S(11)	43(2)	83(3)	41(2)	-18(2)	-5(2)	13(2)
O(12)	64(6)	50(6)	41(5)	-9(5)	-6(5)	17(5)
O(11)	54(6)	77(8)	38(5)	3(5)	6(5)	18(5)
O(15)	53(6)	80(8)	39(5)	-25(5)	-2(5)	13(5)
O(16)	46(6)	72(8)	43(5)	-6(5)	-3(4)	9(5)
O(13)	72(7)	94(9)	31(5)	-15(5)	2(5)	22(7)
O(14)	78(8)	95(10)	37(5)	7(6)	0(5)	13(7)
N(11)	37(6)	73(9)	39(6)	-12(6)	-4(5)	9(6)
N(12)	46(6)	51(7)	34(6)	-7(5)	0(5)	15(5)
N(13)	49(7)	60(8)	27(5)	-11(5)	-1(5)	11(6)
C(11)	46(8)	59(10)	34(7)	-4(6)	3(6)	9(7)
C(12)	45(8)	34(8)	46(8)	-7(6)	5(6)	3(6)

C(13)	54(8)	40(9)	49(8)	-13(7)	9(7)	2(7)
C(14)	49(8)	48(9)	48(8)	11(7)	-3(7)	6(7)
C(15)	41(8)	59(10)	61(9)	-11(8)	-10(7)	12(7)
C(16)	83(14)	85(15)	65(11)	-20(10)	-28(10)	-1(11)
C(17)	49(11)	102(17)	129(19)	37(15)	-8(12)	4(11)
C(18)	67(11)	114(17)	67(11)	-5(11)	10(9)	35(11)
C(19)	74(11)	79(13)	48(9)	5(8)	2(8)	33(10)
C(111)	44(8)	65(11)	38(7)	-11(7)	7(6)	9(7)
C(112)	55(9)	54(11)	79(11)	-3(9)	-8(8)	0(8)
C(113)	68(11)	59(11)	67(10)	5(8)	-12(9)	20(9)
C(114)	57(11)	93(16)	99(14)	-27(12)	-27(10)	27(11)
C(115)	42(10)	100(18)	160(20)	-45(16)	-4(11)	11(10)
C(116)	54(10)	52(10)	80(11)	-3(9)	8(8)	12(8)
C(121)	65(10)	77(12)	37(7)	-14(8)	3(7)	9(8)
C(122)	70(11)	52(11)	71(10)	29(9)	3(8)	-4(9)
C(123)	93(15)	81(16)	117(17)	37(13)	17(14)	5(13)
C(124)	100(16)	78(15)	108(16)	3(13)	11(14)	-32(12)
C(125)	89(14)	130(20)	76(13)	3(13)	-8(11)	-54(14)
C(126)	64(11)	89(15)	81(12)	7(11)	-7(10)	-5(10)
C(131)	63(10)	65(12)	41(8)	-3(7)	-1(7)	1(8)
C(132)	72(12)	96(17)	82(13)	5(12)	-6(10)	5(12)
C(133)	93(15)	61(13)	127(18)	17(12)	1(13)	-26(12)
C(134)	98(18)	110(20)	89(15)	9(14)	14(13)	-53(15)
C(135)	70(12)	120(20)	62(11)	16(12)	1(9)	1(13)
C(136)	73(12)	83(14)	58(10)	-8(9)	24(9)	-8(10)
C(141)	104(14)	65(12)	40(8)	5(8)	21(9)	20(11)
C(142)	115(16)	58(13)	71(11)	-17(9)	15(11)	-28(11)
C(143)	140(20)	67(16)	121(19)	-10(14)	29(17)	-32(15)
C(144)	190(30)	80(20)	130(20)	6(18)	70(20)	20(20)
C(145)	180(30)	61(16)	107(18)	28(14)	43(19)	52(17)
C(146)	159(19)	70(14)	36(8)	-3(8)	13(10)	43(13)
C(151)	62(9)	49(10)	53(8)	-19(7)	5(7)	22(8)
C(152)	60(10)	75(13)	77(11)	8(10)	-16(9)	-10(9)
C(153)	61(12)	120(20)	107(16)	21(15)	-1(11)	-22(12)
C(154)	88(15)	78(16)	126(19)	-7(14)	37(14)	-30(12)
C(155)	90(14)	54(12)	81(12)	-2(9)	8(11)	-6(10)
C(156)	63(10)	58(11)	54(9)	15(8)	13(8)	-9(8)
C(119)	56(9)	55(10)	36(7)	6(7)	-11(7)	10(8)
C(120)	62(10)	139(18)	53(9)	-44(11)	-7(8)	39(11)
C(117)	70(11)	73(12)	47(9)	-6(9)	7(8)	6(10)
C(118)	150(20)	130(20)	48(10)	-23(12)	14(12)	-16(16)
Pb(21)	48(1)	56(1)	37(1)	0(1)	2(1)	3(1)
Pb(22)	44(1)	52(1)	39(1)	0(1)	4(1)	3(1)
S(21)	47(2)	76(3)	43(2)	12(2)	6(2)	11(2)
O(22)	60(6)	46(6)	47(5)	-4(5)	9(5)	3(5)
O(21)	54(6)	68(7)	35(5)	-6(5)	2(4)	16(5)
O(25)	62(6)	83(8)	45(5)	21(5)	9(5)	23(6)
O(26)	53(6)	83(8)	48(6)	10(5)	12(5)	10(6)

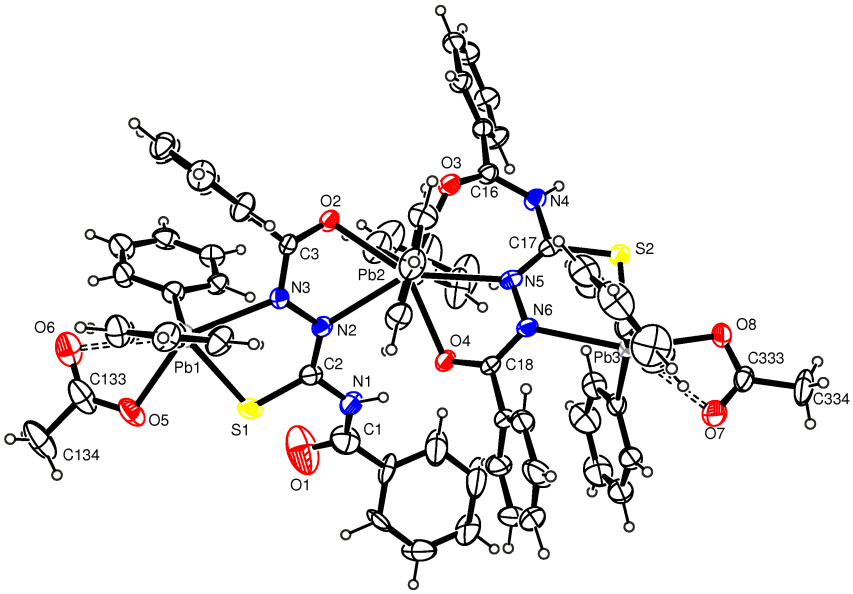
O(23)	91(8)	69(8)	47(6)	11(6)	-7(6)	9(7)
O(24)	69(8)	99(10)	49(6)	-19(6)	14(6)	8(7)
N(21)	41(6)	51(8)	40(6)	1(5)	1(5)	6(5)
N(22)	35(6)	38(6)	32(5)	5(5)	3(5)	4(5)
N(23)	44(6)	48(7)	34(6)	-1(5)	7(5)	2(5)
C(21)	39(7)	65(10)	33(7)	-10(6)	14(6)	-3(7)
C(22)	40(7)	41(8)	36(7)	3(6)	8(6)	2(6)
C(23)	47(8)	70(11)	37(7)	2(7)	2(6)	4(7)
C(24)	43(7)	46(9)	44(7)	-10(6)	9(6)	6(6)
C(25)	71(11)	61(11)	46(8)	-1(7)	7(8)	4(8)
C(26)	63(11)	97(15)	60(10)	-17(10)	23(9)	-5(10)
C(27)	63(11)	89(15)	81(13)	-14(11)	2(10)	11(10)
C(28)	69(11)	72(13)	76(12)	4(10)	-1(9)	24(9)
C(29)	47(9)	74(12)	61(9)	27(8)	16(7)	16(8)
C(211)	49(8)	43(9)	35(7)	11(6)	-5(6)	1(7)
C(212)	56(9)	37(9)	57(9)	-2(7)	1(7)	-2(7)
C(213)	51(9)	66(12)	71(10)	-1(9)	2(8)	17(8)
C(214)	40(8)	97(15)	62(10)	7(10)	14(7)	7(9)
C(215)	43(8)	58(11)	85(12)	7(9)	6(8)	-2(7)
C(216)	48(9)	69(11)	51(8)	13(8)	-16(7)	-2(8)
C(221)	59(9)	50(9)	42(7)	3(7)	0(7)	15(7)
C(222)	64(10)	65(12)	59(9)	-4(8)	-7(8)	11(9)
C(223)	84(14)	68(13)	97(14)	-5(11)	-37(12)	-4(11)
C(224)	67(12)	62(13)	109(16)	26(12)	-20(11)	-16(10)
C(225)	73(12)	97(16)	75(12)	23(11)	8(10)	-28(11)
C(226)	65(10)	68(12)	71(11)	11(9)	14(9)	-17(9)
C(231)	46(8)	56(11)	59(9)	-3(8)	3(7)	0(7)
C(232)	57(10)	64(12)	91(13)	-16(10)	-18(9)	2(9)
C(233)	83(14)	85(15)	89(13)	7(11)	-2(11)	15(12)
C(234)	63(12)	98(17)	94(14)	-18(12)	-6(10)	-24(11)
C(235)	54(10)	83(15)	88(13)	1(11)	-19(9)	8(10)
C(236)	77(11)	53(10)	59(9)	8(8)	-18(8)	-6(9)
C(241)	49(8)	42(9)	42(7)	0(6)	1(6)	8(7)
C(242)	83(11)	53(10)	35(7)	-4(7)	1(7)	15(8)
C(243)	103(15)	64(13)	57(10)	-12(9)	9(10)	27(11)
C(244)	132(19)	46(12)	88(14)	-3(10)	-15(13)	9(12)
C(245)	92(14)	50(12)	94(14)	-11(10)	-17(11)	-4(10)
C(246)	61(11)	86(15)	73(11)	-28(10)	-24(9)	-4(10)
C(251)	57(9)	72(11)	38(7)	1(7)	-1(7)	-8(8)
C(252)	54(10)	97(14)	56(9)	13(9)	-13(8)	-19(10)
C(253)	75(12)	88(15)	71(12)	11(11)	-14(10)	-20(11)
C(254)	94(15)	74(14)	99(15)	-15(12)	-17(13)	-30(12)
C(255)	108(16)	67(13)	74(12)	-13(10)	4(11)	-16(12)
C(256)	68(10)	68(12)	63(10)	-16(9)	10(8)	-11(9)
C(219)	57(9)	49(10)	57(9)	-4(7)	5(8)	21(8)
C(220)	103(14)	81(14)	62(11)	11(10)	17(10)	17(11)
C(217)	79(13)	97(16)	49(10)	-20(10)	6(9)	-19(12)
C(218)	150(20)	130(20)	45(10)	-3(11)	18(11)	-44(16)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(11)-H(11)···O(26)[i]	0,8601	2,0230	2,8324	156,46
N(21)-H(21)···O(16)[ii]	0,8600	1,9916	2,8159	160,22

[i]-x, 0,5+y, 0,5-z; [ii]1-x, -0,5+y, 0,5-z

$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$



Datos cristalográficos de $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$

Fórmula Empírica	$C_{70,70}H_{62,80}N_6O_{9,70}Pb_3S_2$	**Z**	4
Masa Molecular	1837,36	**D(cal) Mg/m^3**	1,689
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	7,090
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1769
Sistema Cristalino	Triclínico	**Dimensiones (mm)**	0,14 x 0,10 x 0,06
Grupo Espacial	$P\bar{1}$	**Intervalo de θ (º)**	2,89 - 27,21
a (Å)	13,7501(3)	**Intervalo h, k, l**	-17, 17; -18, 18, -24, 24
b (Å)	14,3518(3)	**No. Reflex. medidas**	28443
c (Å)	19,2258(5)	**No. Reflex. únicas**	16027
α (º)	84,930(2)	**$R_{(int)}$**	0,0354
β (º)	75,9320(10)	**R**	0,0485
γ (º)	79,272(2)	**R_w**	0,1191
V (Å^3)	3612,18(14)	**GOF**	1,067

Distancias interatómicas (Å) de $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pb(1)-C(111)	2,171(7)	C(33)-C(34)	1,34(2)
Pb(1)-C(121)	2,198(7)	C(34)-C(35)	1,420(16)
Pb(1)-O(5)	2,323(5)	C(111)-C(116)	1,367(10)

Pb(1)-N(3)	2,506(5)	C(111)-C(112)	1,365(11)
Pb(1)-S(1)	2,535(2)	C(112)-C(113)	1,405(12)
Pb(1)-O(6)	2,852(7)	C(113)-C(114)	1,359(11)
Pb(2)-C(221)	2,170(7)	C(114)-C(115)	1,355(12)
Pb(2)-C(211)	2,170(7)	C(115)-C(116)	1,392(11)
Pb(2)-O(4)	2,348(4)	C(121)-C(126)	1,378(10)
Pb(2)-O(2)	2,359(4)	C(121)-C(122)	1,385(10)
Pb(2)-O(3)	2,466(5)	C(122)-C(123)	1,416(11)
Pb(2)-N(2)	2,492(6)	C(123)-C(124)	1,380(13)
Pb(2)-N(5)	2,567(6)	C(124)-C(125)	1,349(12)
Pb(3)-C(321)	2,164(7)	C(125)-C(126)	1,384(10)
Pb(3)-C(311)	2,187(8)	C(133)-C(134)	1,528(14)
Pb(3)-O(8)	2,358(5)	C(211)-C(216)	1,362(10)
Pb(3)-N(6)	2,509(5)	C(211)-C(212)	1,399(10)
Pb(3)-S(2)	2,5883(17)	C(212)-C(213)	1,396(10)
Pb(3)-O(7)	2,667(6)	C(213)-C(214)	1,405(12)
S(1)-C(2)	1,740(8)	C(214)-C(215)	1,356(12)
S(2)-C(17)	1,733(7)	C(215)-C(216)	1,406(11)
O(2)-C(3)	1,270(7)	C(221)-C(226)	1,334(12)
O(3)-C(16)	1,240(8)	C(221)-C(222)	1,364(12)
O(4)-C(18)	1,285(8)	C(222)-C(223)	1,388(15)
O(5)-C(133)	1,267(14)	C(223)-C(224)	1,264(18)
O(6)-C(133)	1,231(14)	C(224)-C(225)	1,336(18)
O(7)-C(333)	1,235(12)	C(225)-C(226)	1,435(15)
O(8)-C(333)	1,293(11)	C(311)-C(316)	1,348(11)
N(1)-C(2)	1,362(9)	C(311)-C(312)	1,372(11)
N(1)-C(1)	1,362(11)	C(312)-C(313)	1,377(12)
N(2)-C(2)	1,300(8)	C(313)-C(314)	1,376(14)
N(2)-N(3)	1,404(8)	C(314)-C(315)	1,358(17)
N(3)-C(3)	1,343(8)	C(315)-C(316)	1,389(15)
N(4)-C(16)	1,356(9)	C(321)-C(326)	1,390(11)
N(4)-C(17)	1,412(8)	C(321)-C(322)	1,386(11)
N(5)-C(17)	1,307(9)	C(322)-C(323)	1,363(12)
N(5)-N(6)	1,399(7)	C(323)-C(324)	1,397(16)
N(6)-C(18)	1,304(8)	C(324)-C(325)	1,378(16)
C(3)-C(4)	1,499(9)	C(325)-C(326)	1,381(13)
C(4)-C(5)	1,373(10)	C(333)-C(334)	1,461(12)
C(4)-C(9)	1,375(10)	O(1S)-C(1S)	1,349(14)
C(5)-C(6)	1,387(11)	O(1W)-H(11W)	0,8501
C(6)-C(7)	1,339(13)	O(1W)-H(12W)	0,8500
C(7)-C(8)	1,386(13)	O(2W)-H(21W)	1,0889
C(8)-C(9)	1,359(11)	O(2W)-H(22W)	1,1268
C(21)-C(22)	1,365(10)	C(10B)-C(11B)	1,3900
C(21)-C(26)	1,388(10)	C(10B)-C(15B)	1,3900
C(21)-C(16)	1,504(9)	C(11B)-C(12B)	1,3900
C(22)-C(23)	1,387(10)	C(12B)-C(13B)	1,3900
C(23)-C(24)	1,384(11)	C(13B)-C(14B)	1,3900
C(24)-C(25)	1,369(11)	C(14B)-C(15B)	1,3900

C(25)-C(26)	1,402(10)	C(10)-C(11)	1,3900
C(18)-C(30)	1,499(10)	C(10)-C(15)	1,3900
C(30)-C(31)	1,356(13)	C(11)-C(12)	1,3900
C(30)-C(35)	1,379(12)	C(12)-C(13)	1,3900
C(31)-C(32)	1,401(12)	C(13)-C(14)	1,3900
C(32)-C(33)	1,35(2)	C(14)-C(15)	1,3900

Ángulos de enlace (º) de $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$

	Ángulo		**Ángulo**
C(111)-Pb(1)-C(121)	146,2(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120,3(7)
C(111)-Pb(1)-O(5)	95,5(3)	C(22)-C(23)-C(24)	119,4(8)
C(121)-Pb(1)-O(5)	102,3(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120,8(7)
C(111)-Pb(1)-N(3)	91,1(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119,7(8)
C(121)-Pb(1)-N(3)	89,8(2)	C(21)-C(26)-C(25)	119,2(7)
O(5)-Pb(1)-N(3)	146,3(2)	O(3)-C(16)-N(4)	125,0(6)
C(111)-Pb(1)-S(1)	110,8(2)	O(3)-C(16)-C(21)	119,7(6)
C(121)-Pb(1)-S(1)	101,7(2)	N(4)-C(16)-C(21)	115,3(6)
O(5)-Pb(1)-S(1)	74,45(19)	N(5)-C(17)-N(4)	117,5(6)
N(3)-Pb(1)-S(1)	72,32(13)	N(5)-C(17)-S(2)	129,7(5)
C(111)-Pb(1)-O(6)	86,2(2)	N(4)-C(17)-S(2)	112,6(5)
C(121)-Pb(1)-O(6)	84,2(2)	O(4)-C(18)-N(6)	125,7(6)
O(5)-Pb(1)-O(6)	49,0(2)	O(4)-C(18)-C(30)	119,2(6)
N(3)-Pb(1)-O(6)	164,7(2)	N(6)-C(18)-C(30)	115,1(6)
S(1)-Pb(1)-O(6)	122,6(2)	C(31)-C(30)-C(35)	120,2(8)
C(221)-Pb(2)-C(211)	172,2(3)	C(31)-C(30)-C(18)	121,5(7)
C(221)-Pb(2)-O(4)	91,6(3)	C(35)-C(30)-C(18)	118,3(9)
C(211)-Pb(2)-O(4)	91,1(2)	C(30)-C(31)-C(32)	122,2(11)
C(221)-Pb(2)-O(2)	94,2(2)	C(33)-C(32)-C(31)	116,3(13)
C(211)-Pb(2)-O(2)	87,4(2)	C(34)-C(33)-C(32)	124,1(11)
O(4)-Pb(2)-O(2)	147,89(17)	C(33)-C(34)-C(35)	119,3(12)
C(221)-Pb(2)-O(3)	84,8(3)	C(30)-C(35)-C(34)	117,8(12)
C(211)-Pb(2)-O(3)	87,9(2)	C(116)-C(111)-C(112)	120,1(7)
O(4)-Pb(2)-O(3)	131,44(16)	C(116)-C(111)-Pb(1)	118,1(6)
O(2)-Pb(2)-O(3)	80,58(16)	C(112)-C(111)-Pb(1)	121,7(5)
C(221)-Pb(2)-N(2)	94,7(3)	C(111)-C(112)-C(113)	119,0(7)
C(211)-Pb(2)-N(2)	92,9(2)	C(114)-C(113)-C(112)	120,8(9)
O(4)-Pb(2)-N(2)	81,91(17)	C(113)-C(114)-C(115)	119,5(8)
O(2)-Pb(2)-N(2)	66,16(17)	C(114)-C(115)-C(116)	120,6(8)
O(3)-Pb(2)-N(2)	146,63(17)	C(111)-C(116)-C(115)	119,9(8)
C(221)-Pb(2)-N(5)	89,0(2)	C(126)-C(121)-C(122)	122,3(7)
C(211)-Pb(2)-N(5)	85,6(2)	C(126)-C(121)-Pb(1)	117,2(5)
O(4)-Pb(2)-N(5)	63,45(17)	C(122)-C(121)-Pb(1)	120,5(6)
O(2)-Pb(2)-N(5)	148,07(17)	C(121)-C(122)-C(123)	116,7(8)
O(3)-Pb(2)-N(5)	68,08(16)	C(124)-C(123)-C(122)	120,7(8)
N(2)-Pb(2)-N(5)	145,27(17)	C(125)-C(124)-C(123)	120,5(8)
C(321)-Pb(3)-C(311)	150,5(3)	C(124)-C(125)-C(126)	120,8(8)
C(321)-Pb(3)-O(8)	93,4(2)	C(121)-C(126)-C(125)	119,0(7)

C(311)-Pb(3)-O(8)	100,7(2)	O(6)-C(133)-O(5)	123,2(9)
C(321)-Pb(3)-N(6)	87,1(2)	O(6)-C(133)-C(134)	121,4(12)
C(311)-Pb(3)-N(6)	91,1(2)	O(5)-C(133)-C(134)	115,4(13)
O(8)-Pb(3)-N(6)	154,23(19)	C(216)-C(211)-C(212)	122,1(7)
C(321)-Pb(3)-S(2)	104,6(2)	C(216)-C(211)-Pb(2)	119,7(5)
C(311)-Pb(3)-S(2)	102,8(2)	C(212)-C(211)-Pb(2)	118,2(5)
O(8)-Pb(3)-S(2)	82,21(15)	C(213)-C(212)-C(211)	118,0(7)
N(6)-Pb(3)-S(2)	72,80(12)	C(212)-C(213)-C(214)	119,6(7)
C(321)-Pb(3)-O(7)	83,1(3)	C(215)-C(214)-C(213)	121,1(7)
C(311)-Pb(3)-O(7)	85,8(3)	C(214)-C(215)-C(216)	119,7(8)
O(8)-Pb(3)-O(7)	51,1(2)	C(211)-C(216)-C(215)	119,4(7)
N(6)-Pb(3)-O(7)	153,8(2)	C(226)-C(221)-C(222)	120,3(8)
S(2)-Pb(3)-O(7)	133,20(18)	C(226)-C(221)-Pb(2)	120,7(6)
C(2)-S(1)-Pb(1)	103,0(2)	C(222)-C(221)-Pb(2)	118,8(6)
C(17)-S(2)-Pb(3)	101,2(2)	C(221)-C(222)-C(223)	118,0(11)
C(3)-O(2)-Pb(2)	112,8(4)	C(224)-C(223)-C(222)	121,5(13)
C(16)-O(3)-Pb(2)	124,0(4)	C(223)-C(224)-C(225)	123,5(12)
C(18)-O(4)-Pb(2)	114,8(4)	C(224)-C(225)-C(226)	116,4(12)
C(133)-O(5)-Pb(1)	106,1(7)	C(221)-C(226)-C(225)	119,5(10)
C(133)-O(6)-Pb(1)	81,7(6)	C(316)-C(311)-C(312)	121,6(8)
C(333)-O(7)-Pb(3)	88,2(5)	C(316)-C(311)-Pb(3)	121,6(7)
C(333)-O(8)-Pb(3)	101,3(6)	C(312)-C(311)-Pb(3)	116,8(5)
C(2)-N(1)-C(1)	125,2(8)	C(311)-C(312)-C(313)	118,7(8)
C(2)-N(2)-N(3)	115,9(6)	C(314)-C(313)-C(312)	121,1(10)
C(2)-N(2)-Pb(2)	133,3(5)	C(315)-C(314)-C(313)	118,3(10)
N(3)-N(2)-Pb(2)	110,4(4)	C(314)-C(315)-C(316)	121,6(11)
C(3)-N(3)-N(2)	112,5(5)	C(311)-C(316)-C(315)	118,5(11)
C(3)-N(3)-Pb(1)	121,0(4)	C(326)-C(321)-C(322)	120,0(7)
N(2)-N(3)-Pb(1)	119,8(4)	C(326)-C(321)-Pb(3)	121,7(6)
C(16)-N(4)-C(17)	127,5(6)	C(322)-C(321)-Pb(3)	118,3(6)
C(17)-N(5)-N(6)	115,7(6)	C(323)-C(322)-C(321)	120,4(9)
C(17)-N(5)-Pb(2)	134,0(4)	C(322)-C(323)-C(324)	119,5(11)
N(6)-N(5)-Pb(2)	109,9(4)	C(325)-C(324)-C(323)	120,7(9)
C(18)-N(6)-N(5)	112,1(6)	C(326)-C(325)-C(324)	119,6(9)
C(18)-N(6)-Pb(3)	122,3(4)	C(325)-C(326)-C(321)	119,8(9)
N(5)-N(6)-Pb(3)	120,4(4)	O(7)-C(333)-O(8)	119,5(8)
N(2)-C(2)-N(1)	117,3(7)	O(7)-C(333)-C(334)	121,4(11)
N(2)-C(2)-S(1)	127,4(6)	O(8)-C(333)-C(334)	119,1(11)
N(1)-C(2)-S(1)	115,2(5)	H(11W)-O(1W)-H(12W)	107,7
O(2)-C(3)-N(3)	126,5(6)	H(21W)-O(2W)-H(22W)	114,6
O(2)-C(3)-C(4)	118,8(6)	C(11B)-C(10B)-C(15B)	120,0
N(3)-C(3)-C(4)	114,6(6)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	120,0
C(5)-C(4)-C(9)	117,8(7)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	120,0
C(5)-C(4)-C(3)	122,1(7)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	120,0
C(9)-C(4)-C(3)	120,1(6)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	120,0
C(4)-C(5)-C(6)	121,1(8)	C(14B)-C(15B)-C(10B)	120,0
C(7)-C(6)-C(5)	120,8(8)	C(11)-C(10)-C(15)	120,0
C(6)-C(7)-C(8)	118,3(8)	C(12)-C(11)-C(10)	120,0

C(9)-C(8)-C(7)	121,5(9)	C(11)-C(12)-C(13)	120,0
C(8)-C(9)-C(4)	120,5(8)	C(14)-C(13)-C(12)	120,0
C(22)-C(21)-C(26)	120,6(7)	C(15)-C(14)-C(13)	120,0
C(22)-C(21)-C(16)	120,4(7)	C(14)-C(15)-C(10)	120,0
C(26)-C(21)-C(16)	118,7(6)		

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	1970(1)	1433(1)	5286(1)	50(1)
Pb(2)	4186(1)	3900(1)	3270(1)	40(1)
Pb(3)	7781(1)	3806(1)	949(1)	44(1)
S(1)	2500(2)	919(1)	4001(1)	59(1)
S(2)	6797(1)	5493(1)	1267(1)	47(1)
O(2)	3096(3)	4209(3)	4409(2)	45(1)
O(3)	4435(4)	5532(3)	3387(3)	49(1)
O(4)	4929(4)	2811(4)	2369(3)	53(1)
O(5)	1418(4)	-7(4)	5313(4)	77(2)
O(6)	672(5)	483(6)	6395(4)	88(2)
O(7)	9417(5)	3158(5)	-60(4)	92(2)
O(8)	8740(4)	4659(4)	7(3)	65(2)
N(1)	3309(5)	1809(5)	2808(4)	63(2)
N(2)	3250(4)	2582(4)	3804(3)	43(1)
N(3)	3009(4)	2593(4)	4557(3)	42(1)
N(4)	5136(4)	6059(4)	2240(3)	47(1)
N(5)	5580(4)	4415(4)	2236(3)	43(1)
N(6)	6273(4)	3618(4)	1958(3)	41(1)
C(1)	2812(8)	1410(8)	2411(6)	88(3)
C(2)	3041(5)	1863(5)	3535(4)	49(2)
C(3)	2959(5)	3457(4)	4794(3)	38(1)
C(4)	2773(5)	3494(5)	5593(4)	44(2)
C(5)	1841(6)	3864(6)	6008(4)	59(2)
C(6)	1690(7)	3902(7)	6746(5)	75(3)
C(7)	2452(7)	3581(7)	7073(5)	71(3)
C(8)	3393(7)	3203(7)	6655(5)	74(3)
C(9)	3555(6)	3177(6)	5930(4)	61(2)
C(21)	3775(5)	7089(5)	3000(4)	45(2)
C(22)	3605(6)	7545(5)	3623(4)	51(2)
C(23)	2915(6)	8385(5)	3737(5)	57(2)
C(24)	2370(6)	8739(5)	3225(5)	61(2)
C(25)	2517(6)	8276(6)	2605(5)	63(2)
C(26)	3235(6)	7441(6)	2483(4)	60(2)
C(16)	4479(5)	6150(5)	2892(4)	45(2)
C(17)	5812(5)	5236(5)	1969(4)	43(2)
C(18)	5861(5)	2854(5)	2060(4)	46(2)
C(30)	6565(7)	1965(5)	1791(4)	58(2)
C(31)	7490(7)	1714(6)	1951(6)	76(3)

C(32)	8165(9)	895(7)	1694(8)	114(5)
C(33)	7850(12)	369(9)	1274(8)	127(7)
C(34)	6929(14)	563(8)	1118(7)	118(5)
C(35)	6251(9)	1399(6)	1374(5)	83(3)
C(111)	3159(5)	892(5)	5854(4)	52(2)
C(112)	2950(6)	478(6)	6528(5)	62(2)
C(113)	3756(7)	130(7)	6863(5)	73(2)
C(114)	4733(6)	180(6)	6516(5)	63(2)
C(115)	4929(6)	588(7)	5845(5)	68(2)
C(116)	4143(6)	935(6)	5503(5)	59(2)
C(121)	576(5)	2464(5)	5271(4)	49(2)
C(122)	-265(6)	2489(5)	5842(5)	66(2)
C(123)	-1115(6)	3202(6)	5800(6)	75(3)
C(124)	-1091(6)	3831(6)	5213(5)	67(2)
C(125)	-253(6)	3781(6)	4670(5)	59(2)
C(126)	590(5)	3088(5)	4683(4)	50(2)
C(133)	843(7)	-102(7)	5930(8)	89(4)
C(134)	355(8)	-995(7)	6062(9)	121(5)
C(211)	5402(5)	3399(5)	3820(4)	45(2)
C(212)	5795(5)	2427(5)	3831(4)	51(2)
C(213)	6600(6)	2112(6)	4163(4)	62(2)
C(214)	6971(6)	2767(7)	4490(4)	63(2)
C(215)	6561(7)	3702(6)	4485(5)	64(2)
C(216)	5749(6)	4027(6)	4152(4)	56(2)
C(221)	3058(6)	4578(6)	2685(4)	60(2)
C(222)	2093(6)	4899(8)	3062(6)	83(3)
C(223)	1410(10)	5416(13)	2688(8)	143(7)
C(224)	1654(10)	5558(15)	2014(9)	158(8)
C(225)	2601(10)	5324(13)	1620(7)	144(6)
C(226)	3318(7)	4740(10)	1976(5)	100(4)
C(311)	8796(5)	3521(5)	1688(4)	51(2)
C(312)	8411(6)	3850(6)	2366(5)	64(2)
C(313)	9003(8)	3637(7)	2862(6)	78(3)
C(314)	9970(9)	3121(8)	2682(8)	95(4)
C(315)	10314(9)	2791(10)	2010(9)	114(4)
C(316)	9741(8)	3015(8)	1495(7)	93(3)
C(321)	6980(6)	3310(5)	254(4)	50(2)
C(322)	6004(7)	3778(7)	246(5)	66(2)
C(323)	5450(9)	3462(9)	-155(6)	93(3)
C(324)	5879(10)	2673(10)	-570(6)	99(4)
C(325)	6851(9)	2207(8)	-573(5)	83(3)
C(326)	7409(7)	2530(6)	-165(4)	64(2)
C(333)	9423(7)	3983(9)	-304(5)	78(3)
C(334)	10186(9)	4213(11)	-939(6)	141(7)
O(1S)	5671(5)	7791(4)	1631(3)	43(2)
C(1S)	5289(12)	8673(10)	1867(8)	97(5)
O(1W)	578(8)	10099(7)	2286(7)	106(4)
O(2W)	835(7)	9840(7)	778(5)	80(6)

O(1)	2027(7)	1077(7)	2678(5)	167(5)
C(10B)	3050(20)	1845(14)	1548(10)	82(10)
C(11B)	2831(17)	2812(13)	1383(9)	61(7)
C(12B)	2750(20)	3132(12)	692(10)	91(10)
C(13B)	2890(20)	2484(17)	166(8)	117(12)
C(14B)	3100(20)	1516(16)	331(11)	144(13)
C(15B)	3190(20)	1196(11)	1022(13)	133(12)
C(10)	3218(17)	1313(15)	1686(7)	59(7)
C(11)	3143(19)	486(13)	1391(10)	72(7)
C(12)	3530(20)	358(14)	661(11)	100(10)
C(13)	3990(20)	1060(20)	226(8)	100(10)
C(14)	4060(20)	1883(19)	521(10)	138(12)
C(15)	3680(20)	2011(15)	1251(11)	122(12)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pb(1)	33(1)	43(1)	68(1)	2(1)	-4(1)	-5(1)
Pb(2)	35(1)	45(1)	37(1)	-2(1)	-6(1)	-3(1)
Pb(3)	42(1)	46(1)	43(1)	-9(1)	-2(1)	-10(1)
S(1)	46(1)	51(1)	80(1)	-20(1)	-2(1)	-15(1)
S(2)	48(1)	44(1)	46(1)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
O(2)	45(3)	45(2)	37(2)	-2(2)	-1(2)	2(2)
O(3)	54(3)	45(3)	42(3)	-4(2)	-5(2)	2(2)
O(4)	46(3)	69(3)	46(3)	-22(2)	5(2)	-22(2)
O(5)	49(3)	50(3)	127(6)	9(3)	-8(4)	-18(3)
O(6)	54(4)	81(5)	113(6)	25(4)	-7(4)	0(4)
O(7)	60(4)	94(5)	115(6)	-43(4)	24(4)	-35(4)
O(8)	74(4)	75(4)	46(3)	-10(3)	7(3)	-40(3)
N(1)	50(4)	89(5)	56(4)	-27(4)	-1(3)	-32(4)
N(2)	34(3)	53(3)	42(3)	-10(3)	-6(2)	-9(3)
N(3)	39(3)	45(3)	42(3)	-2(2)	-4(2)	-12(3)
N(4)	49(3)	41(3)	43(3)	0(2)	-6(3)	6(3)
N(5)	42(3)	42(3)	44(3)	-10(2)	-9(2)	2(3)
N(6)	43(3)	36(3)	40(3)	-7(2)	-6(2)	0(2)
C(1)	77(7)	95(8)	101(8)	-8(6)	-31(6)	-24(6)
C(2)	32(3)	54(4)	62(5)	-17(4)	-8(3)	-8(3)
C(3)	35(3)	42(3)	32(3)	0(3)	-2(3)	-2(3)
C(4)	44(4)	39(3)	47(4)	0(3)	-5(3)	-10(3)
C(5)	45(4)	76(5)	52(5)	-16(4)	-4(3)	-1(4)
C(6)	60(5)	102(7)	57(5)	-31(5)	4(4)	-11(5)
C(7)	72(6)	103(7)	47(5)	-18(5)	-7(4)	-36(5)
C(8)	68(6)	103(7)	62(6)	-3(5)	-27(5)	-27(5)
C(9)	52(4)	91(6)	40(4)	-2(4)	-16(3)	-7(4)
C(21)	44(4)	38(3)	47(4)	0(3)	-3(3)	-2(3)
C(22)	57(4)	43(4)	48(4)	-3(3)	-7(3)	2(3)
C(23)	52(4)	48(4)	66(5)	-9(4)	-3(4)	-6(4)
C(24)	55(5)	45(4)	74(6)	-3(4)	-11(4)	6(4)

C(25)	65(5)	56(5)	65(5)	3(4)	-23(4)	2(4)
C(26)	64(5)	58(4)	50(5)	-10(4)	-17(4)	15(4)
C(16)	44(4)	43(4)	44(4)	-4(3)	-7(3)	1(3)
C(17)	41(4)	47(4)	40(4)	-12(3)	-9(3)	1(3)
C(18)	53(4)	49(4)	33(3)	-14(3)	2(3)	-13(3)
C(30)	73(5)	42(4)	48(4)	-11(3)	15(4)	-14(4)
C(31)	57(5)	43(4)	107(8)	-10(4)	21(5)	-4(4)
C(32)	79(7)	46(5)	191(14)	-11(7)	21(8)	-11(5)
C(33)	119(10)	64(7)	148(13)	-39(8)	77(10)	-17(8)
C(34)	191(15)	59(6)	87(8)	-33(6)	29(10)	-46(9)
C(35)	139(9)	59(5)	46(5)	-11(4)	1(5)	-31(6)
C(111)	34(3)	53(4)	66(5)	8(4)	-14(3)	-7(3)
C(112)	43(4)	61(5)	79(6)	11(4)	-13(4)	-9(4)
C(113)	66(6)	75(6)	74(6)	17(5)	-12(5)	-13(5)
C(114)	48(4)	73(5)	62(5)	-3(4)	-16(4)	4(4)
C(115)	44(4)	94(7)	62(5)	-12(5)	-10(4)	-3(4)
C(116)	40(4)	74(5)	59(5)	-2(4)	-6(3)	-8(4)
C(121)	32(3)	49(4)	62(5)	-6(3)	-7(3)	1(3)
C(122)	42(4)	49(4)	87(6)	4(4)	14(4)	2(4)
C(123)	40(4)	51(5)	115(8)	-2(5)	6(5)	6(4)
C(124)	49(4)	51(4)	98(7)	-18(5)	-15(5)	2(4)
C(125)	58(5)	56(4)	64(5)	-3(4)	-23(4)	-1(4)
C(126)	44(4)	50(4)	51(4)	-6(3)	-9(3)	2(3)
C(133)	38(5)	63(6)	156(12)	38(7)	-17(6)	-8(5)
C(134)	54(6)	73(7)	224(15)	51(8)	-22(8)	-23(5)
C(211)	37(3)	49(4)	47(4)	-2(3)	-11(3)	0(3)
C(212)	41(4)	50(4)	57(4)	-4(3)	-14(3)	8(3)
C(213)	58(5)	56(4)	60(5)	4(4)	-10(4)	15(4)
C(214)	44(4)	88(6)	55(5)	2(4)	-16(4)	-1(4)
C(215)	68(5)	65(5)	66(5)	-2(4)	-30(4)	-12(4)
C(216)	57(5)	52(4)	63(5)	0(4)	-24(4)	-12(4)
C(221)	46(4)	82(6)	52(5)	15(4)	-23(4)	-7(4)
C(222)	47(5)	118(8)	80(7)	1(6)	-27(5)	8(5)
C(223)	73(8)	238(19)	107(11)	-20(12)	-45(8)	40(10)
C(224)	74(8)	290(20)	111(12)	25(13)	-54(8)	5(11)
C(225)	85(9)	270(20)	75(8)	35(10)	-40(7)	-15(11)
C(226)	58(5)	180(12)	64(6)	37(7)	-31(5)	-22(7)
C(311)	37(4)	54(4)	64(5)	0(4)	-11(3)	-10(3)
C(312)	55(5)	71(5)	73(6)	-9(4)	-25(4)	-6(4)
C(313)	78(6)	90(7)	80(7)	6(5)	-41(5)	-27(6)
C(314)	84(8)	97(8)	122(10)	28(7)	-65(8)	-20(6)
C(315)	66(7)	134(11)	140(12)	9(9)	-54(8)	18(7)
C(316)	68(6)	100(8)	102(8)	-30(7)	-14(6)	16(6)
C(321)	56(4)	61(4)	37(4)	-3(3)	-8(3)	-26(4)
C(322)	69(5)	79(6)	57(5)	6(4)	-26(4)	-23(5)
C(323)	104(8)	103(8)	94(8)	7(7)	-55(7)	-33(7)
C(324)	121(10)	135(11)	68(7)	-6(7)	-42(7)	-65(9)
C(325)	118(9)	88(7)	51(5)	-19(5)	-5(5)	-48(7)

C(326)	85(6)	62(5)	47(4)	-8(4)	-6(4)	-27(5)
C(333)	68(6)	117(8)	57(5)	-41(6)	16(4)	-61(6)
C(334)	119(9)	246(16)	76(7)	-80(9)	51(7)	-140(11)
O(1S)	54(4)	31(3)	41(4)	6(3)	-9(3)	-5(3)
C(1S)	107(12)	77(9)	95(11)	-28(8)	28(9)	-47(9)
O(1W)	99(8)	93(7)	142(10)	32(7)	-56(7)	-43(6)
O(2W)	58(11)	92(14)	69(13)	-58(11)	12(9)	27(10)
O(1)	160(9)	241(13)	152(9)	64(8)	-88(7)	-128(9)
C(10B)	80(19)	130(20)	57(17)	-24(18)	-43(15)	-40(20)
C(11B)	87(17)	57(13)	44(13)	-3(11)	-4(12)	-36(13)
C(12B)	150(20)	49(14)	63(16)	4(12)	25(17)	-45(16)
C(13B)	190(30)	88(18)	62(17)	14(15)	35(19)	-80(20)
C(14B)	220(30)	130(20)	80(20)	-70(20)	-10(20)	-40(20)
C(15B)	160(30)	140(20)	120(20)	-90(20)	-50(20)	0(20)
C(10)	40(12)	130(20)	19(11)	-4(13)	-8(9)	-36(14)
C(11)	130(20)	35(11)	63(15)	16(11)	-28(15)	-45(13)
C(12)	170(30)	57(15)	75(18)	-15(14)	-46(18)	1(18)
C(13)	120(20)	170(30)	31(14)	-30(16)	-14(14)	-70(20)
C(14)	130(20)	240(30)	59(18)	0(20)	15(18)	-110(20)
C(15)	130(20)	190(30)	64(19)	-10(20)	5(18)	-100(20)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
O(1W)-H(12W)···O(6)[i]	0,85	2,01	2,850(13)	171,7
N(1)-H(1)···O(4)	0,86	1,97	2,794(8)	160,5
N(4)-H(4)···O(1S)	0,86	2,03	2,801(8)	149,1
O(1W)-H(11W)···O(1)[ii]	0,85	2,12	2,910(13)	155,0

[i]-x,-y+1,-z+1; [ii]x,y+1,z

V.B.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS ELECTROSPRAY (ESI)

Espectros de masas ESI de los complejos tiosemicarbazonato

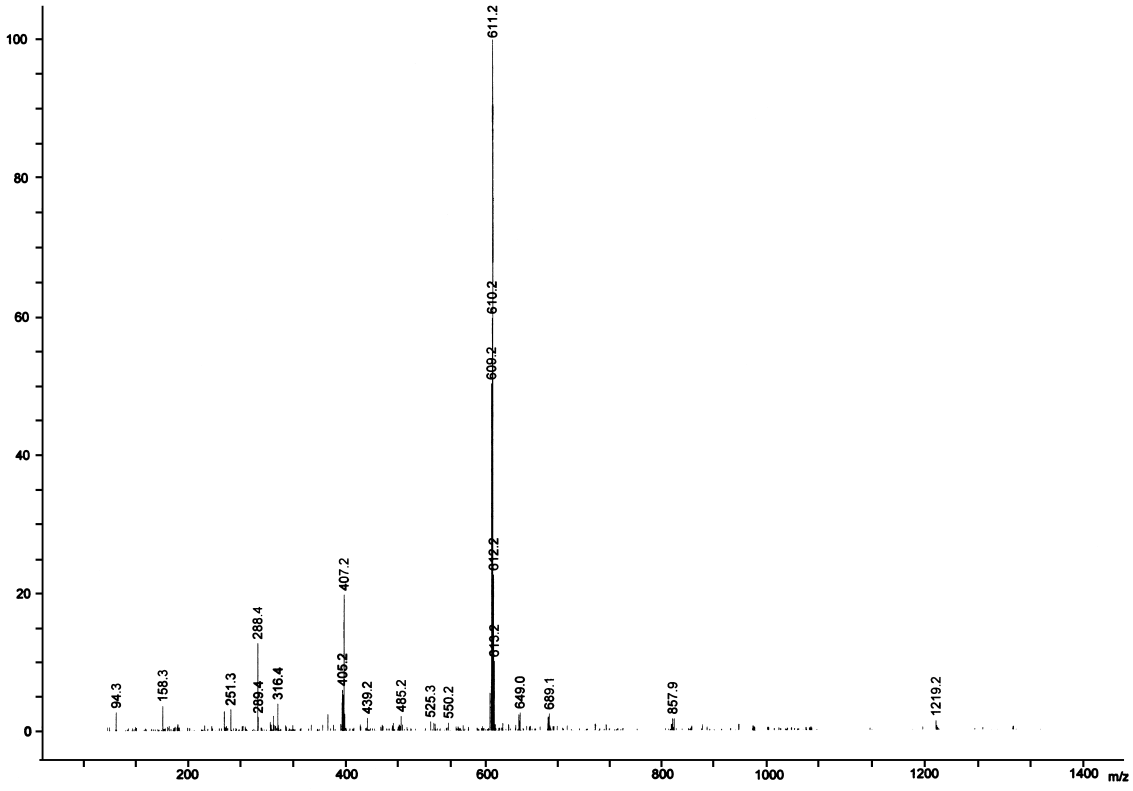
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
$[PbPh_2(OAc)(ANTSC)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	611	100
	$[PbPh_2(HCOO)]$	407	20
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	611	100
	$[PbPh_2(HCOO)]$	407	30
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	611	100
	$[PbPh_2(HCOO)]$	407	23
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	611	100
$[PbPh_2(ISTSC)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(ISTSC)]	641	12
	Fragmentador de 40 V		
	[M+Na]	943	13
	[M+H+Na-(Ph)]	867	4
	[M-(ISTSC)]	641	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+Na]	943	12
	[M-(ISTSC)]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	943	7
	[M-(ISTSC)]	641	100
	$[M+H-\{(ISTSC)+Ph+OCH_3+NH_2\}]$	518	42
$[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	641	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	$[PbPh_3(HCOO)+ H]$	485	16
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	$[M-\{(OAc)+Ph+OCH_3+CH_3\}]$	518	42
	[PbPh]	285	55
$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	641	100
	$[PbPh_3(HCOO)+ H]$	485	51
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	$[PbPh_3(HCOO)+ H]$	485	32

	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	641	100
	[M-{(OAc)+Ph+OCH_3+CH_3}]	518	16
	[PbPh]	285	17
[$PbPh_2$(OAc)(OAcTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	625	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	625	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	625	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	625	100
[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	564	56
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	82
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	564	88
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	45
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	564	78
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	564	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	33
	[$PbPh_2$H]	363	23
	[PbPh]	285	24
[$PbPh_2$(OAc)(EtGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	536	61
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	536	86
	[$PbPh_3$(HCOO)+ H]	485	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	40
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	536	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	80
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	536	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	25
	[$PbPh_2$H]	363	18
	[PbPh]	285	23
[$PbPh_2$(EtGTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(EtGTSC)]	536	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(EtGTSC)]	536	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(EtGTSC)]	536	100

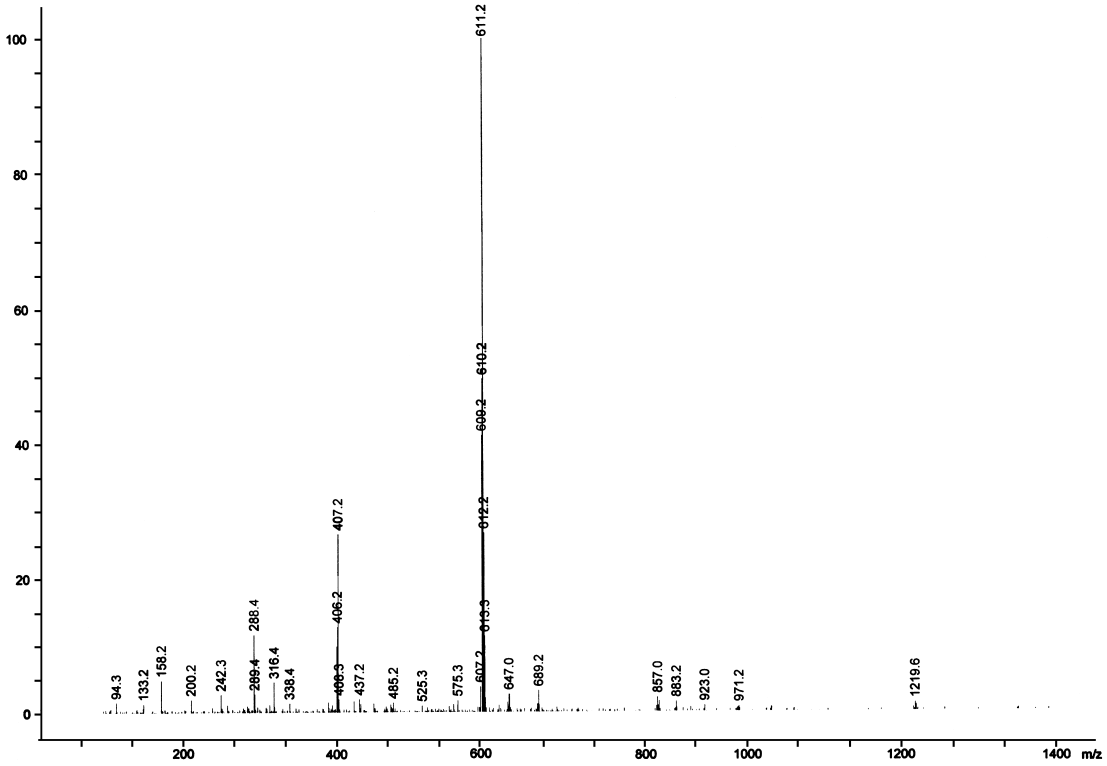
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(EtGTSC)]	536	100
[$PbPh_2$(OAc)(MeGTSC)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	522	85
	[$PbPh_3$(HCOO) + H]	485	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	522	100
	[$PbPh_3$(HCOO) + H]	485	70
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	37
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	522	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	80
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(OAc)]	522	100
	[$PbPh_2$(HCOO)]	407	13
	[$PbPh_2$H]	363	14
	[PbPh]	285	12

[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]

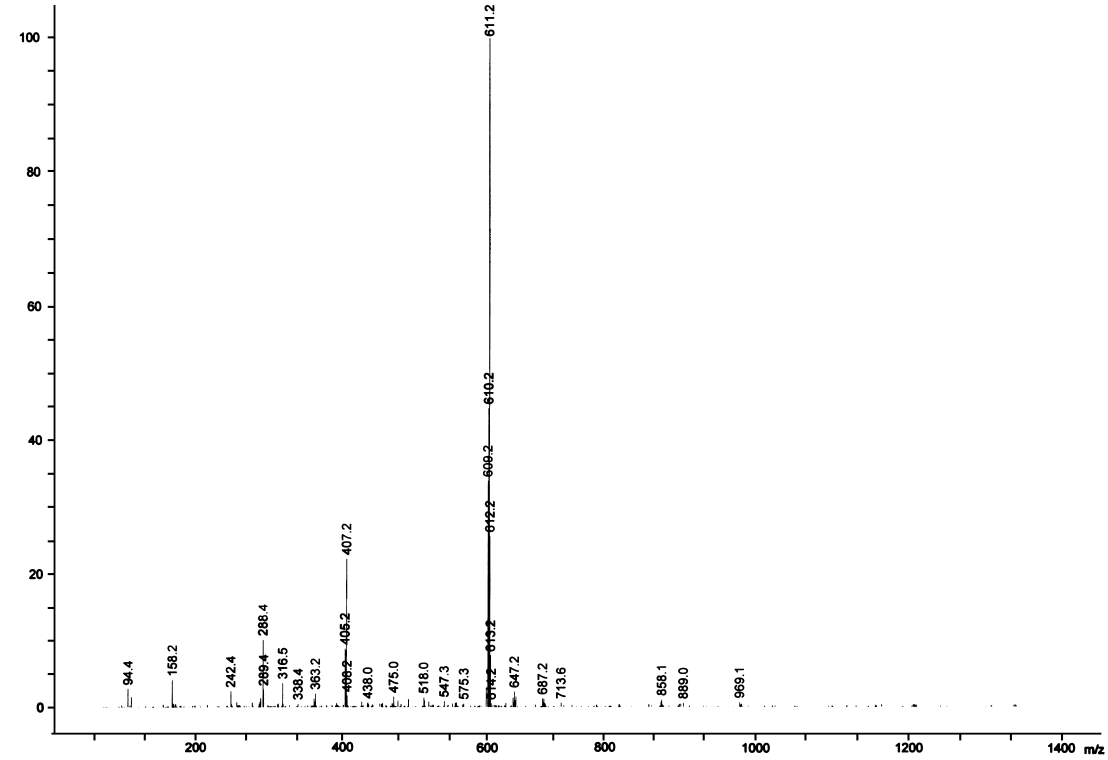
a) Fragmentador de 20V



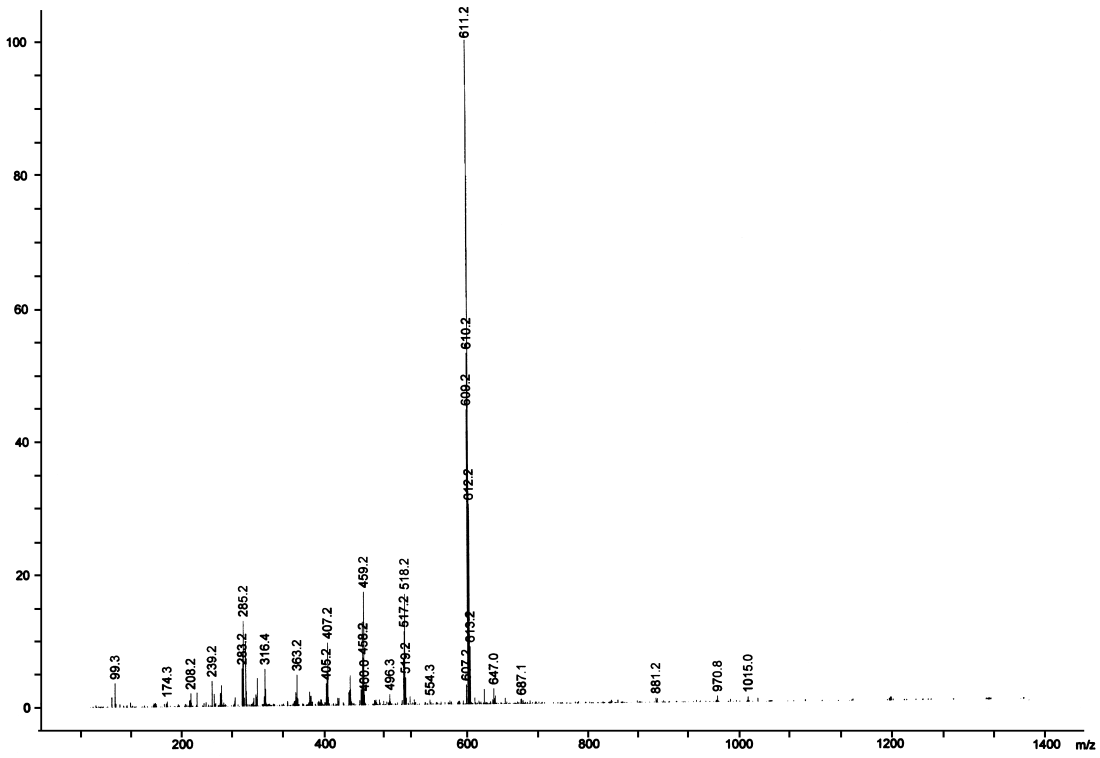
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

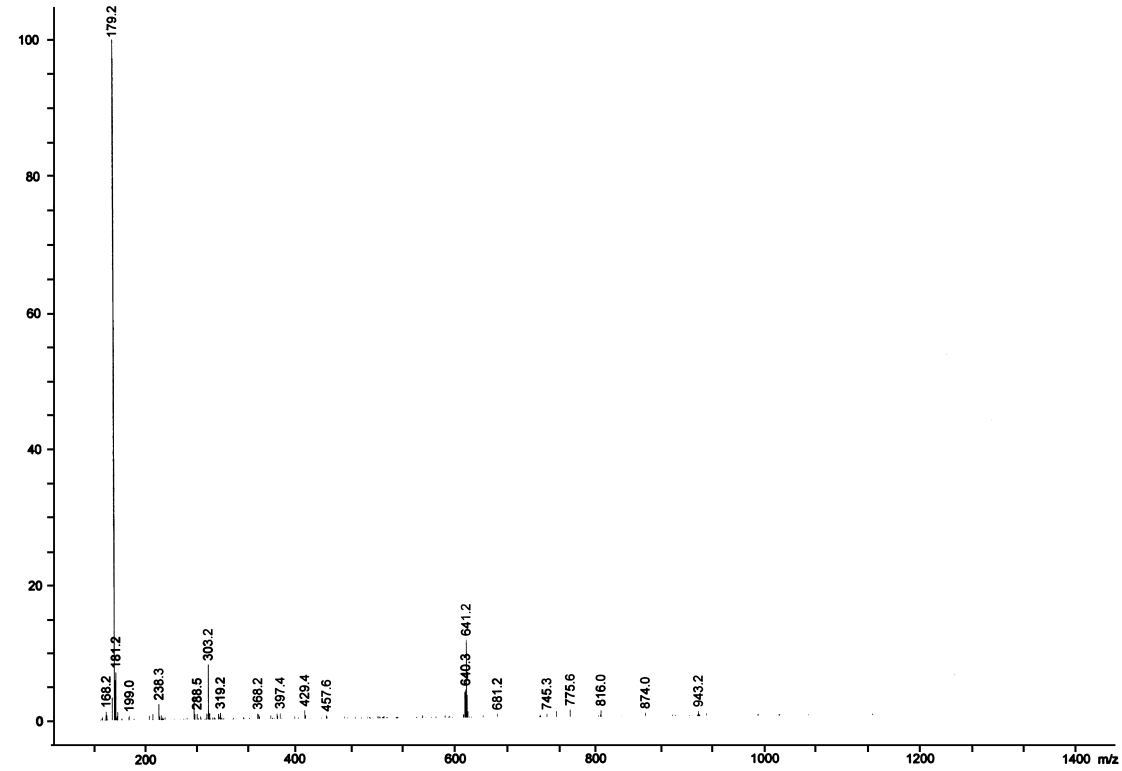


d) Fragmentador de 100V

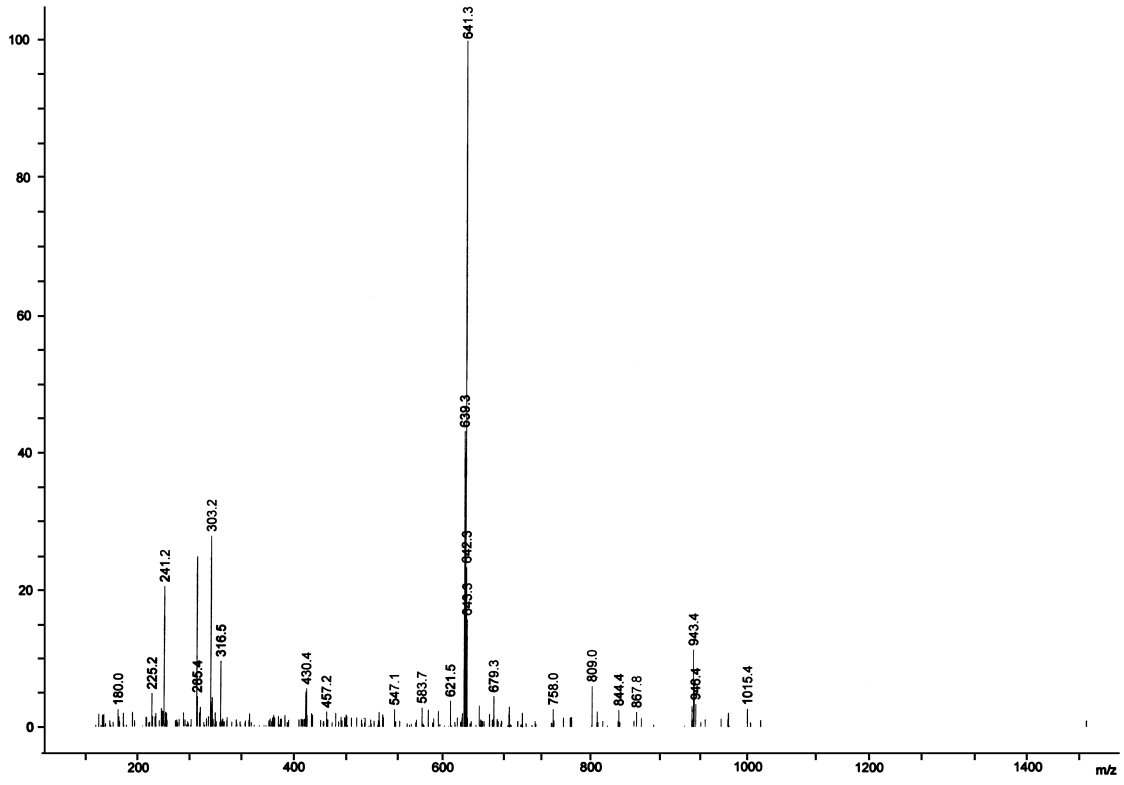


$[PbPh_2(ISTSC)_2]$

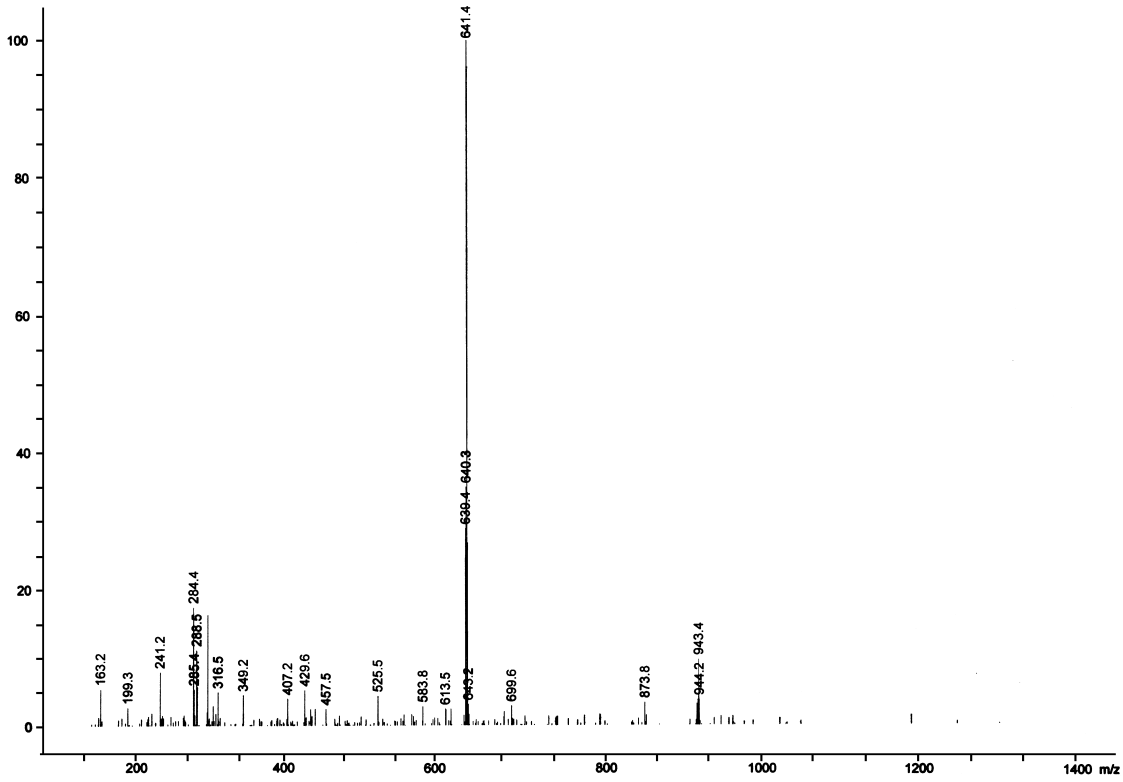
a) Fragmentador de 20V



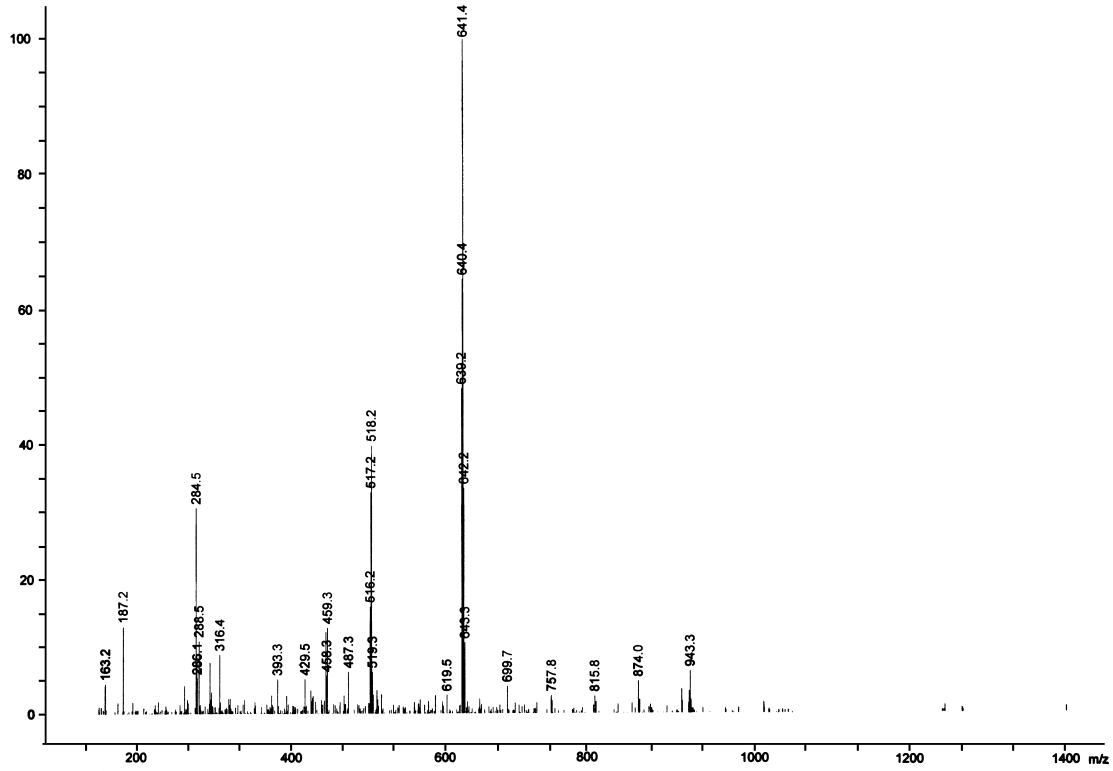
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

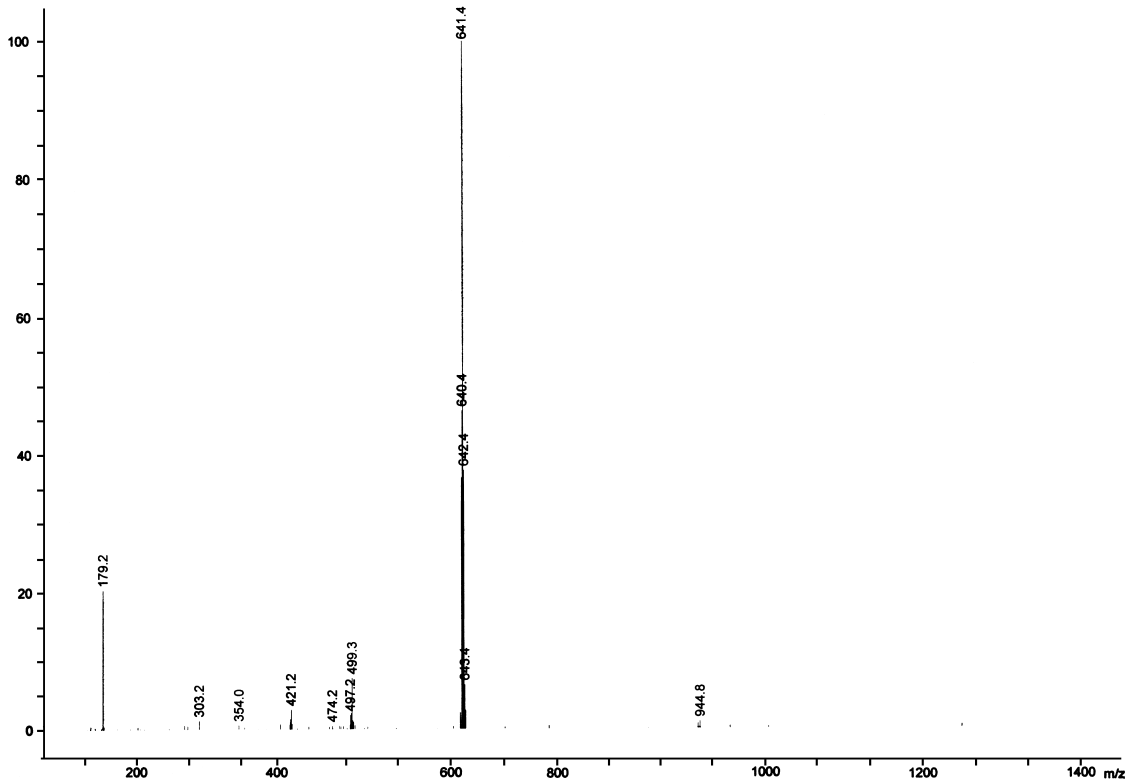


d) Fragmentador de 100V

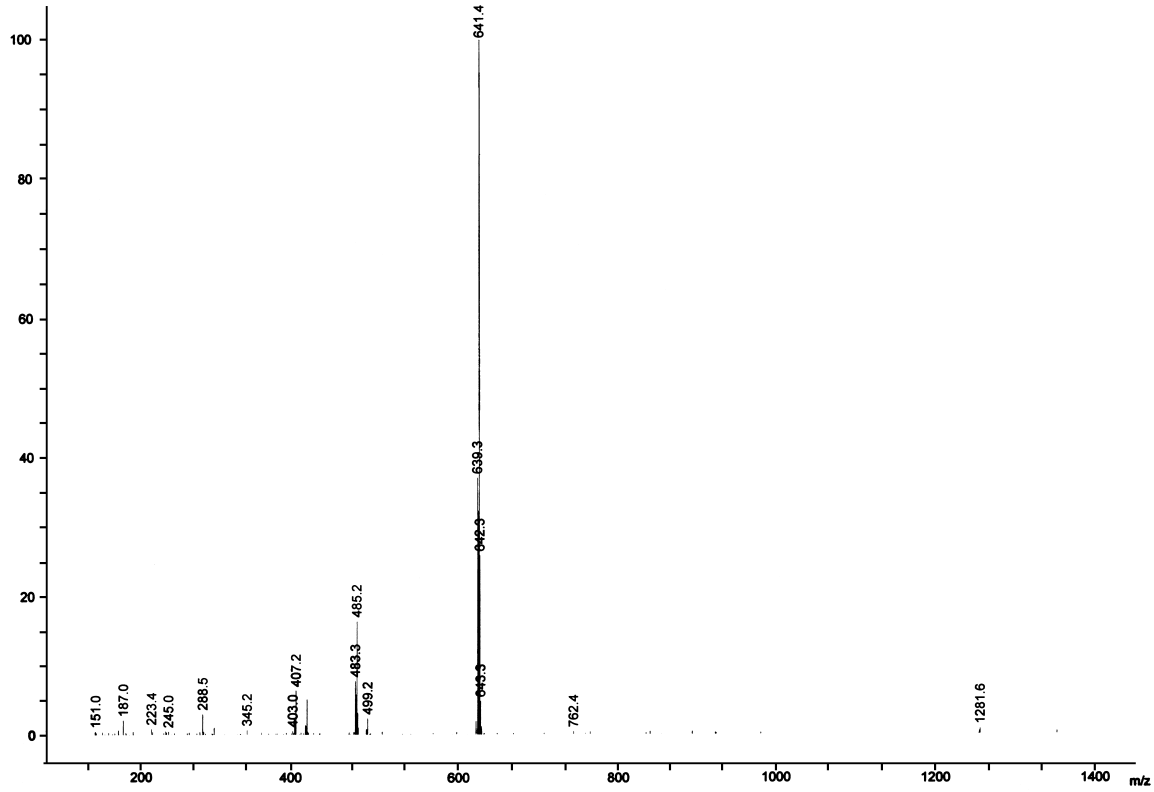


$[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$

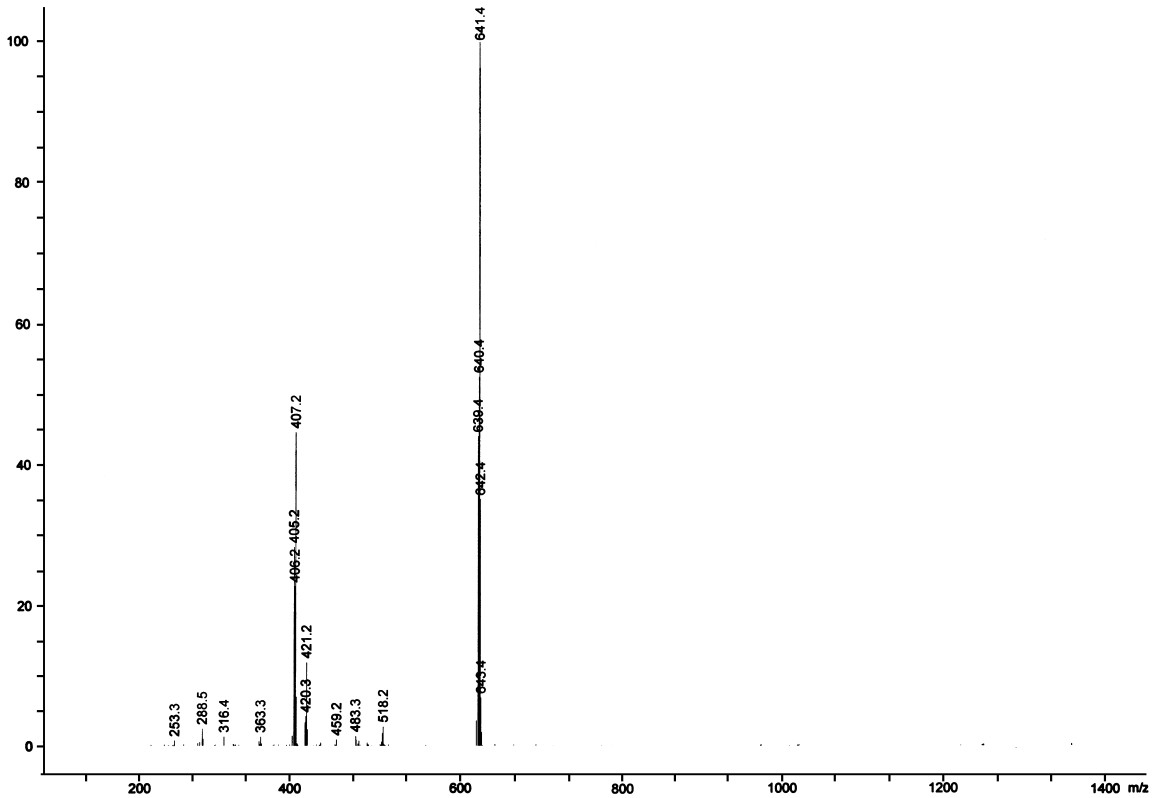
a) Fragmentador de 20V



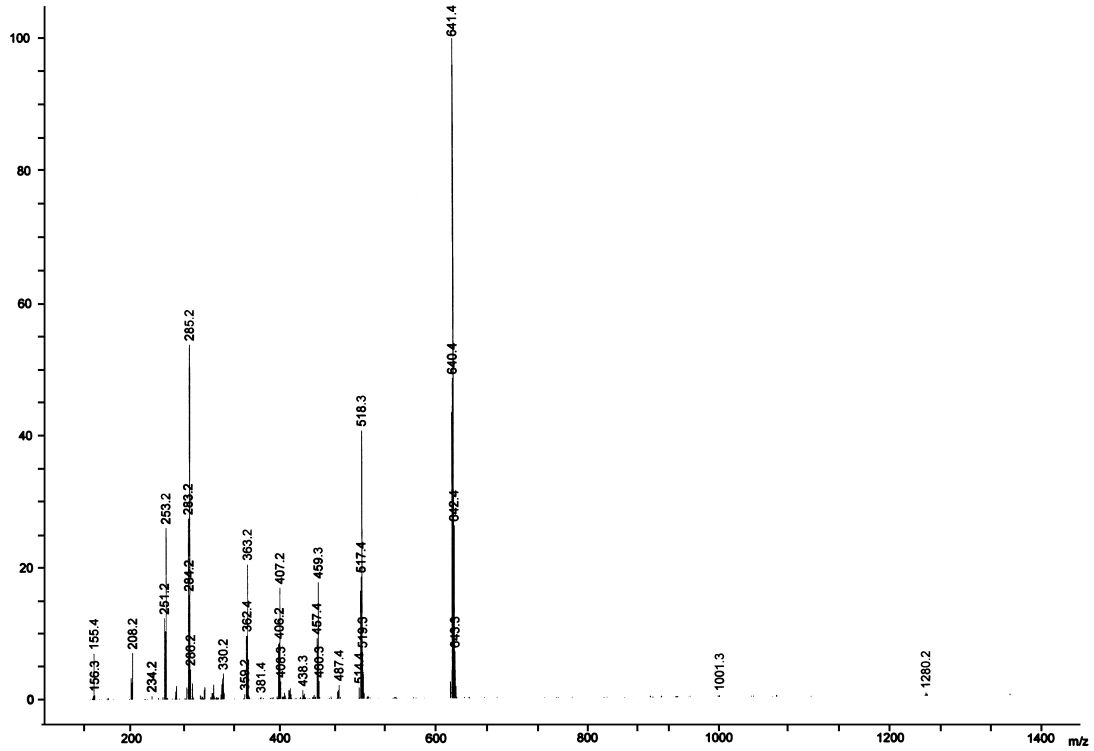
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

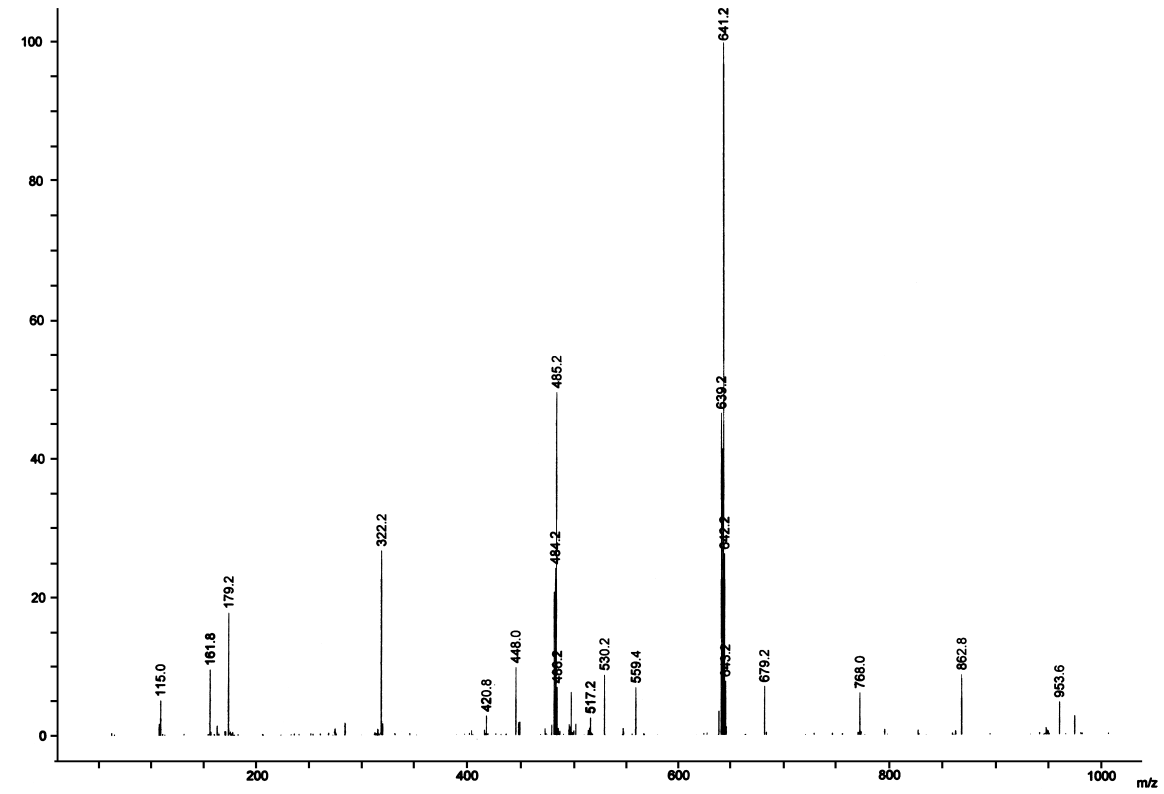


d) Fragmentador de 100V

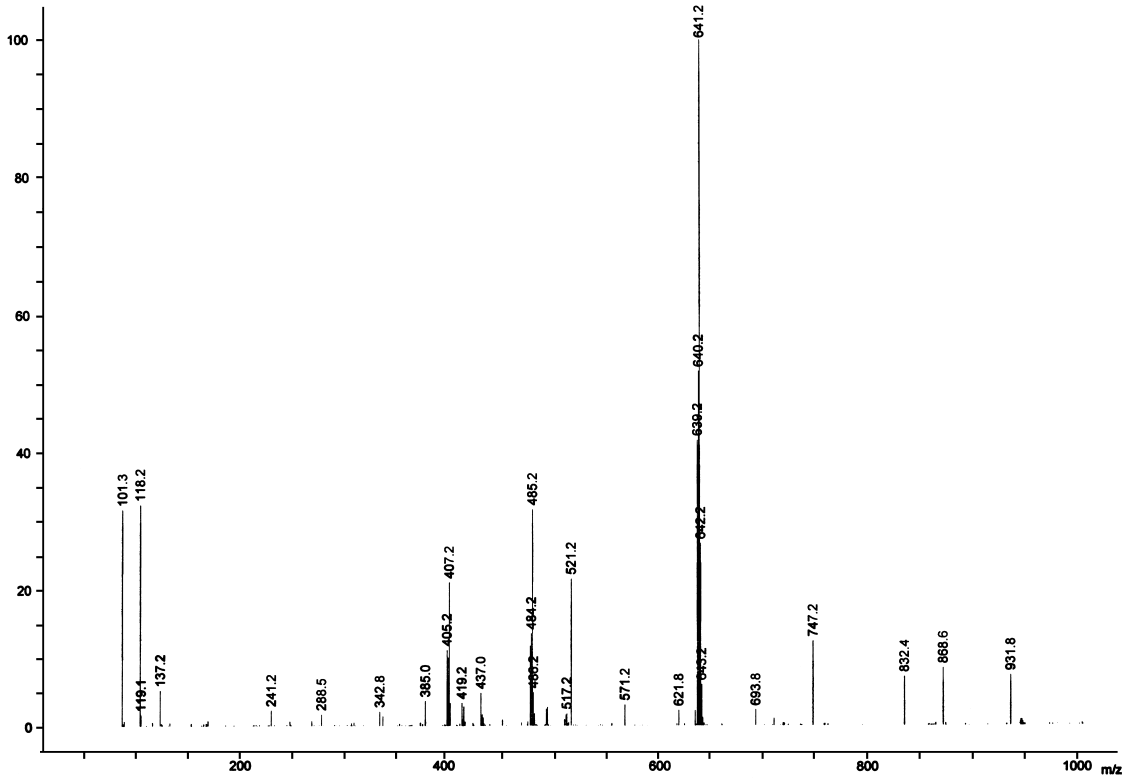


[$PbPh_2(OAc)(PSTSC)$]

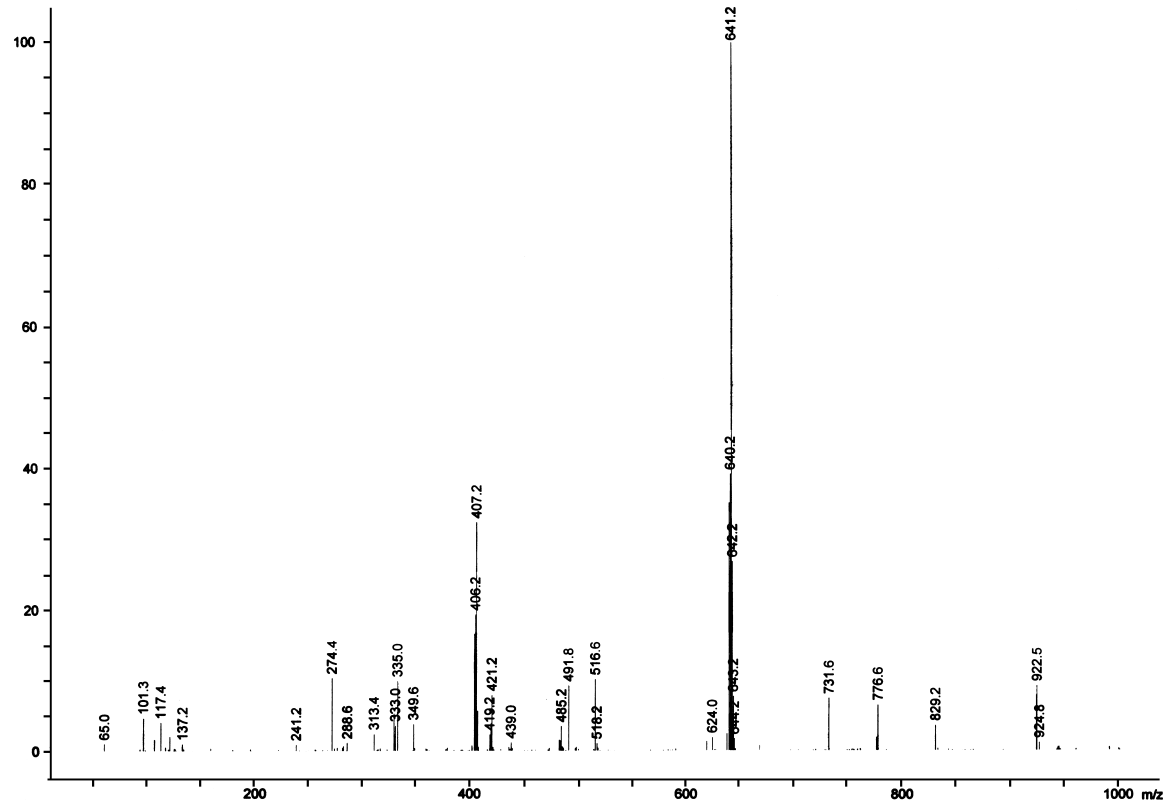
a) Fragmentador de 20V



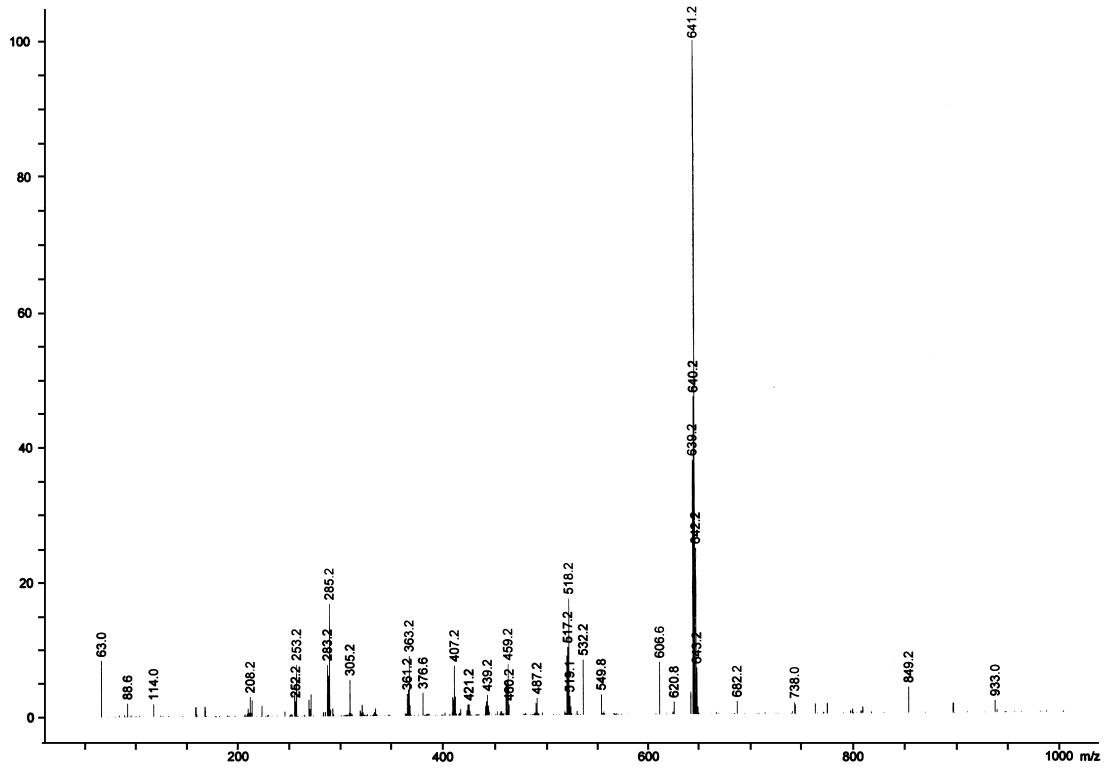
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

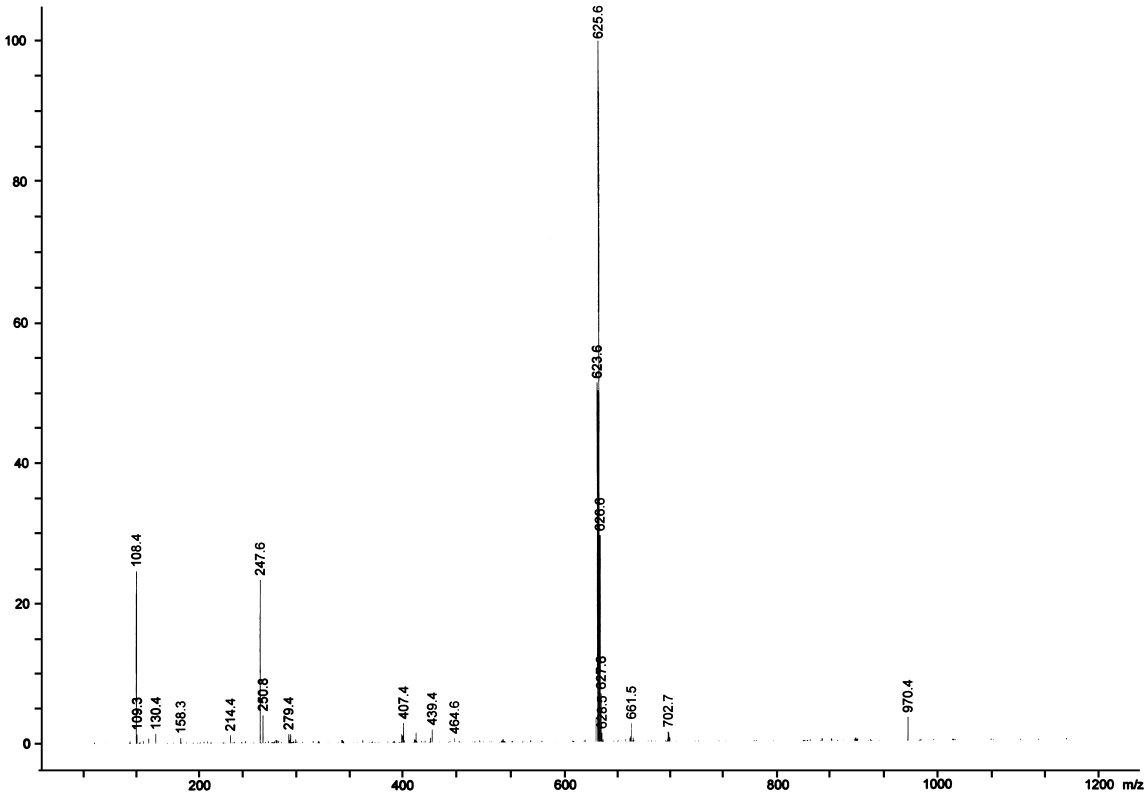


d) Fragmentador de 100V

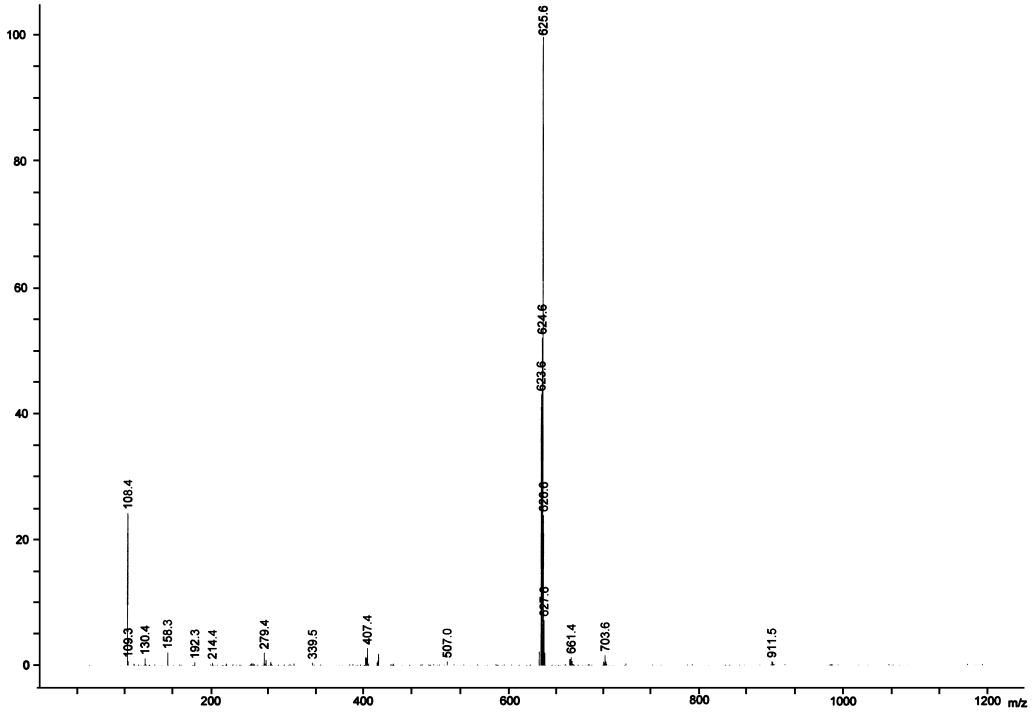


[$PbPh_2(OAc)(OAcTSC)$]

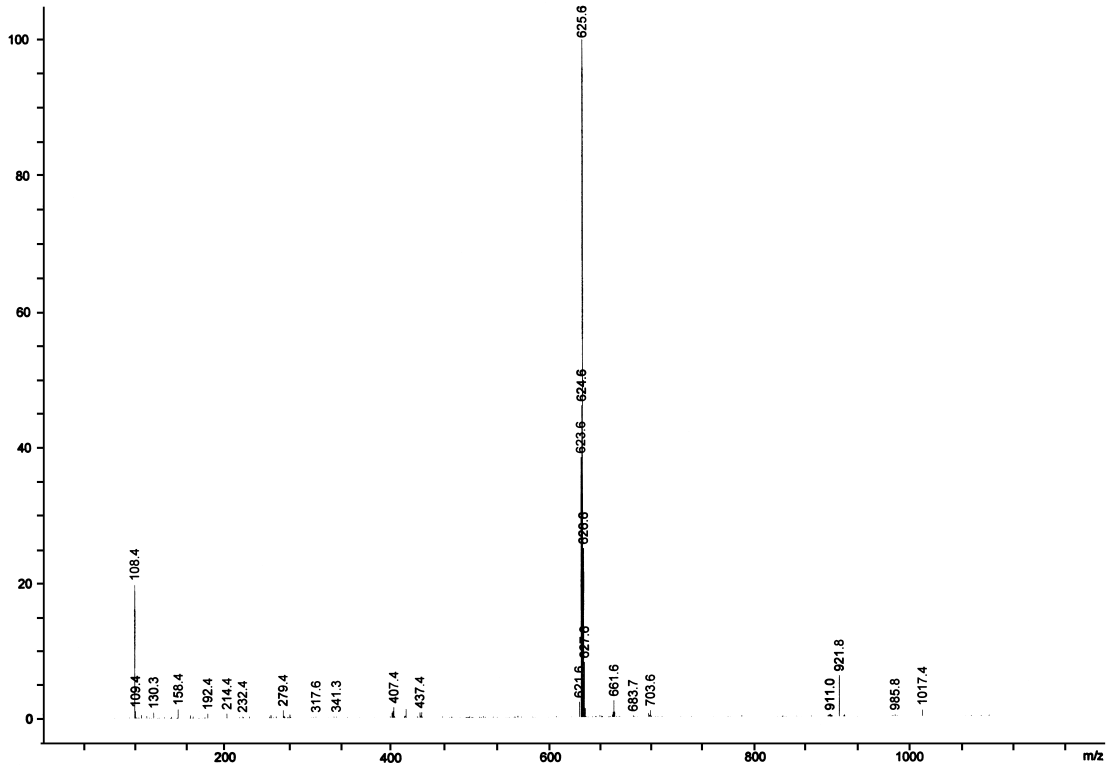
a) Fragmentador de 20V



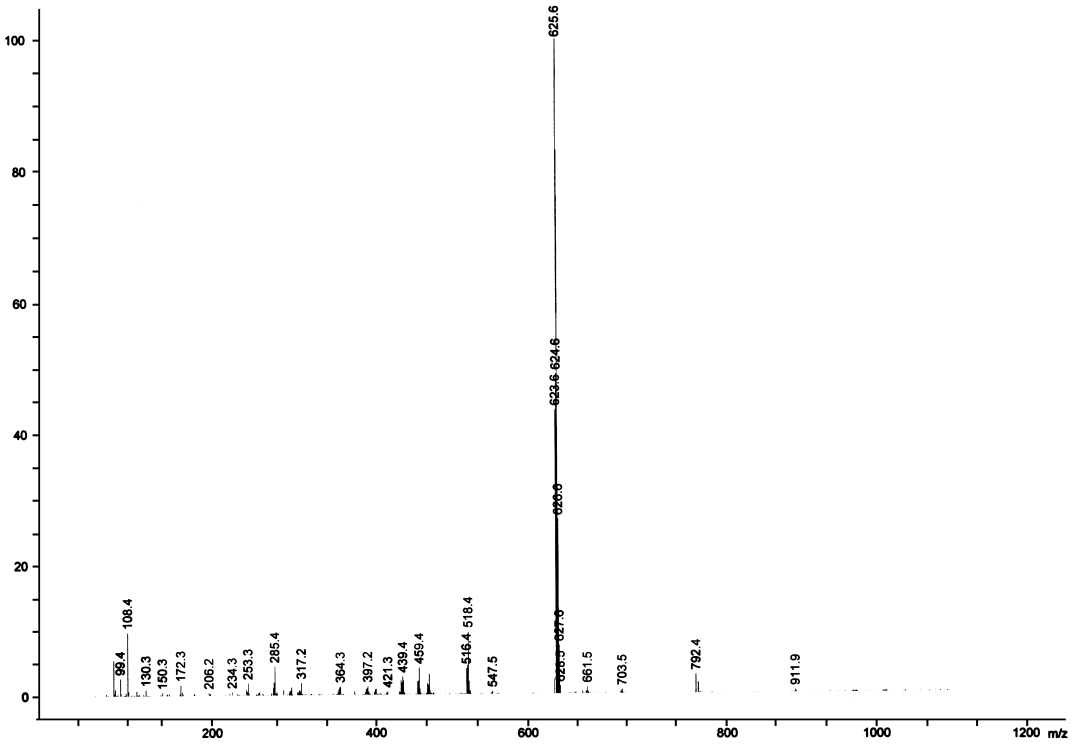
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

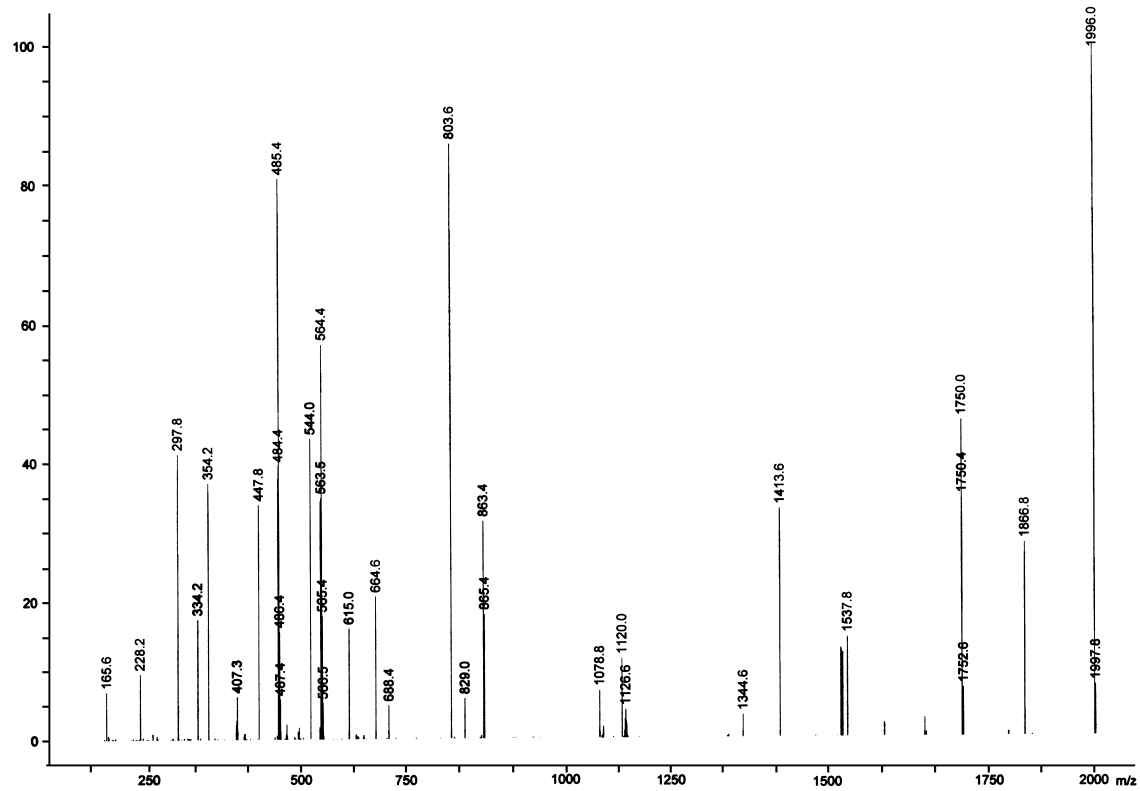


d) Fragmentador de 100V

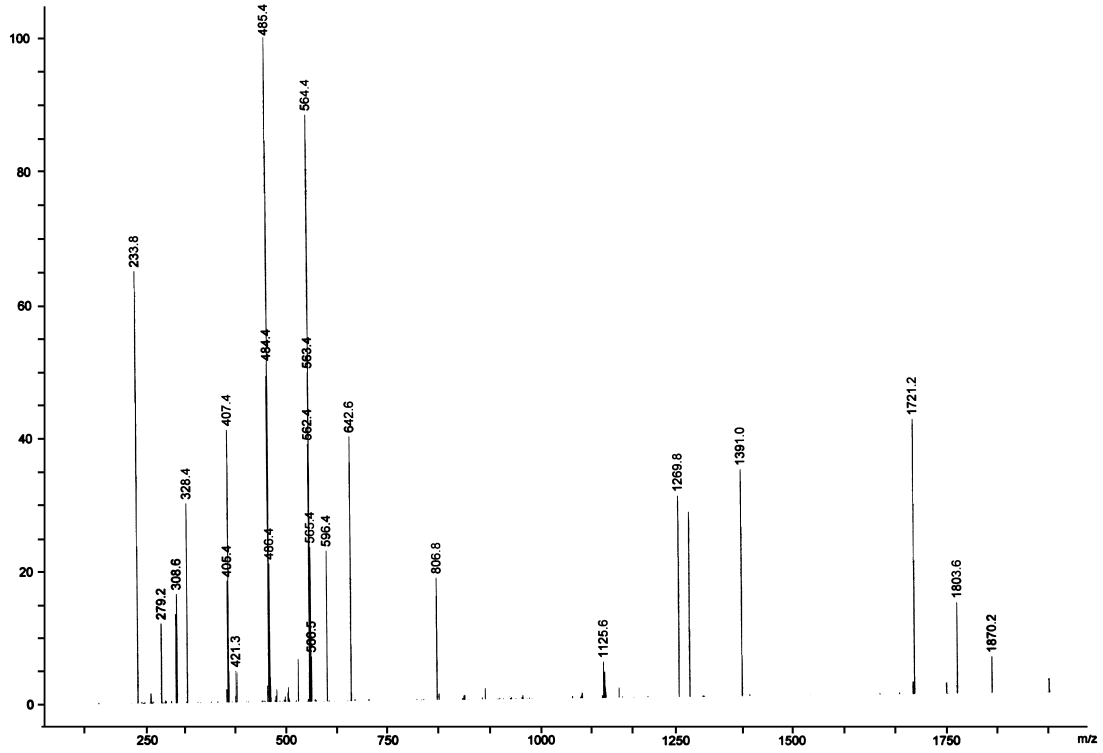


[$PbPh_2(OAc)(BuGTSC)$]

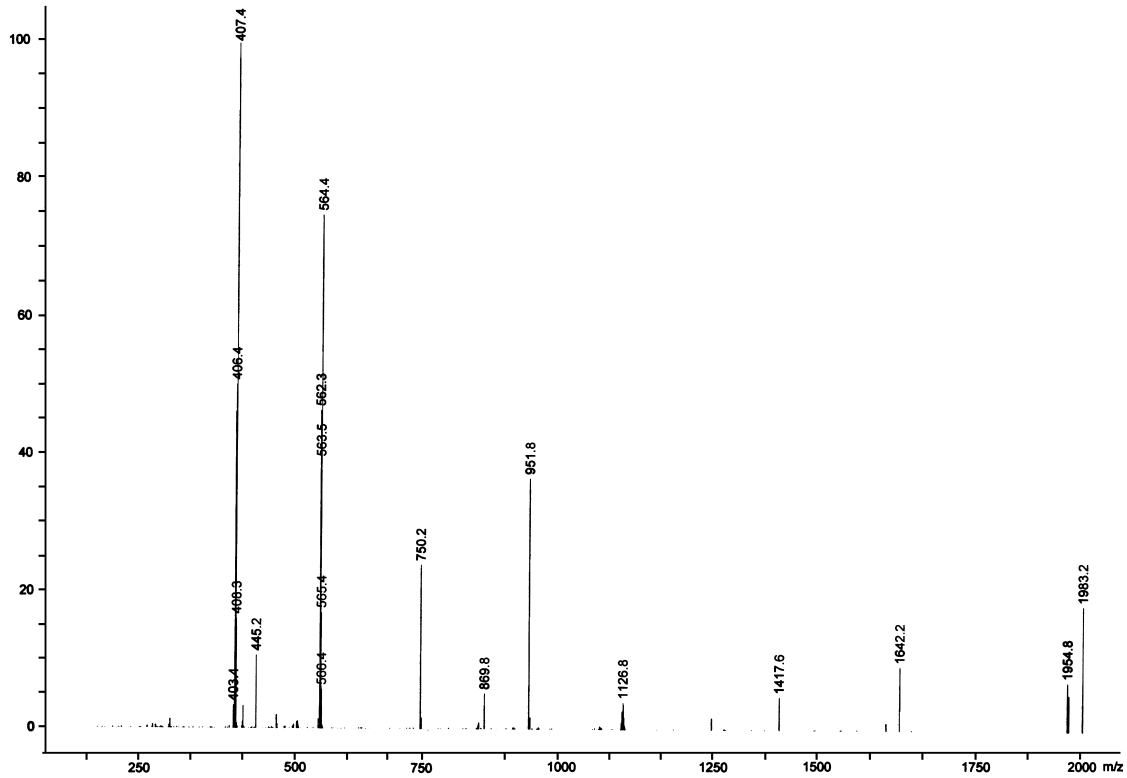
a) Fragmentador de 20V



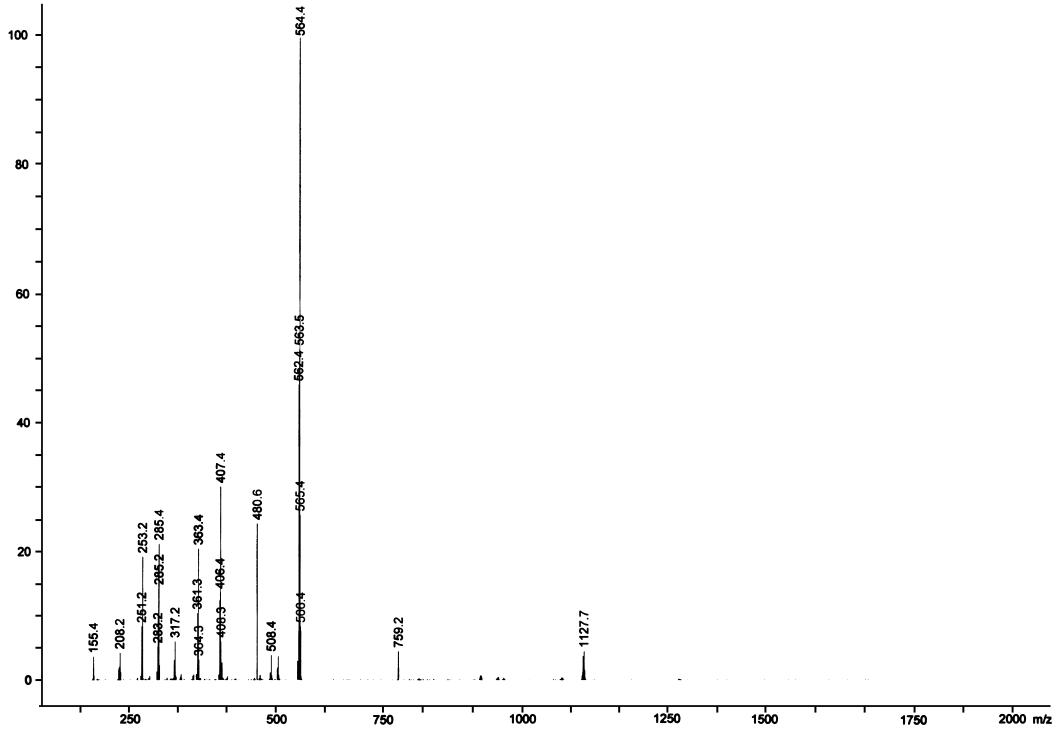
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

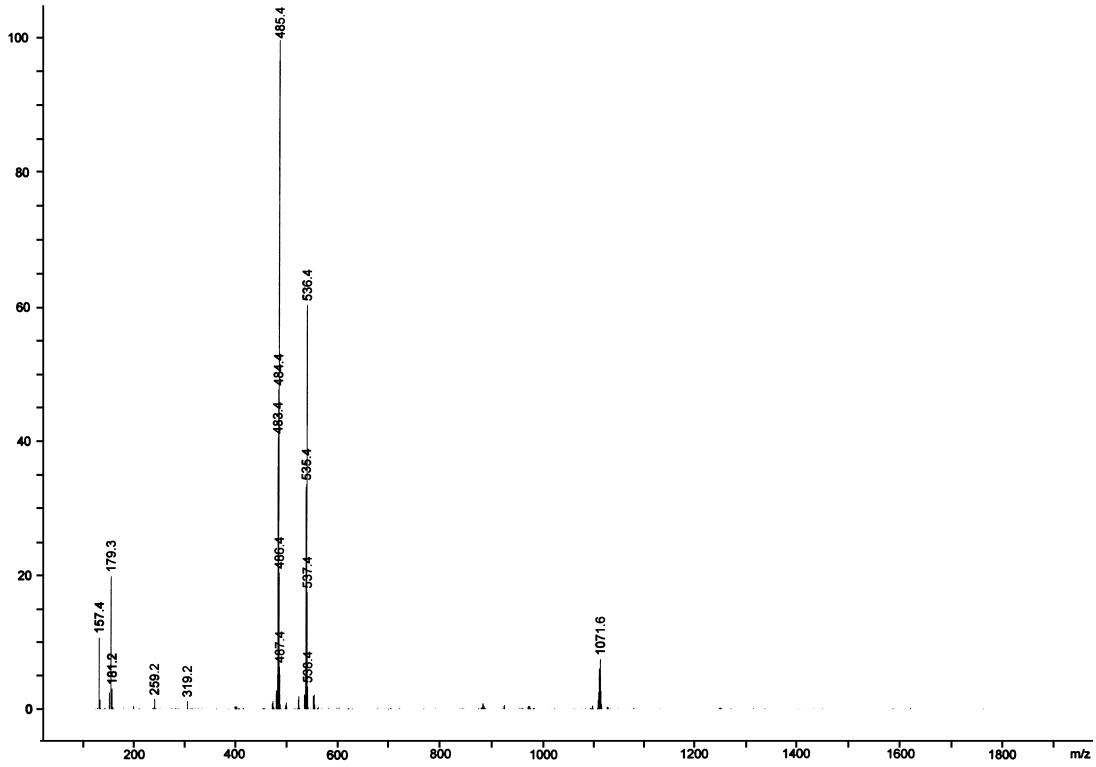


d) Fragmentador de 100V

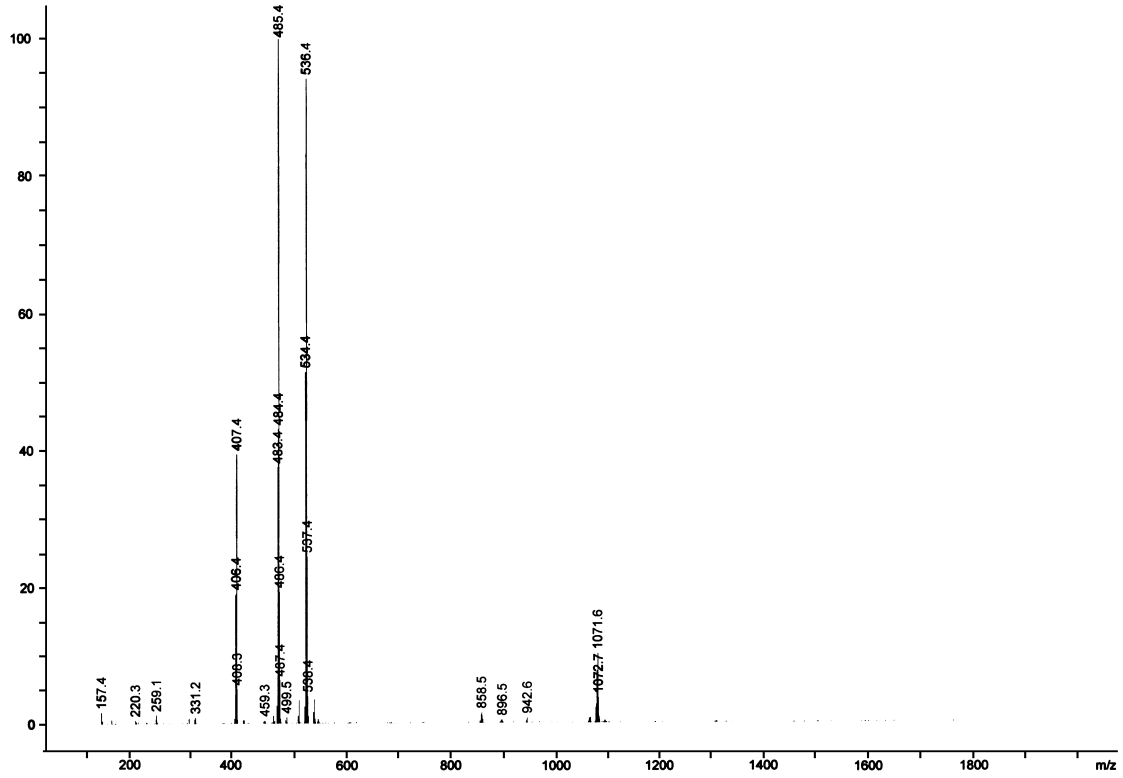


[$PbPh_2(OAc)(EtGTSC)$]

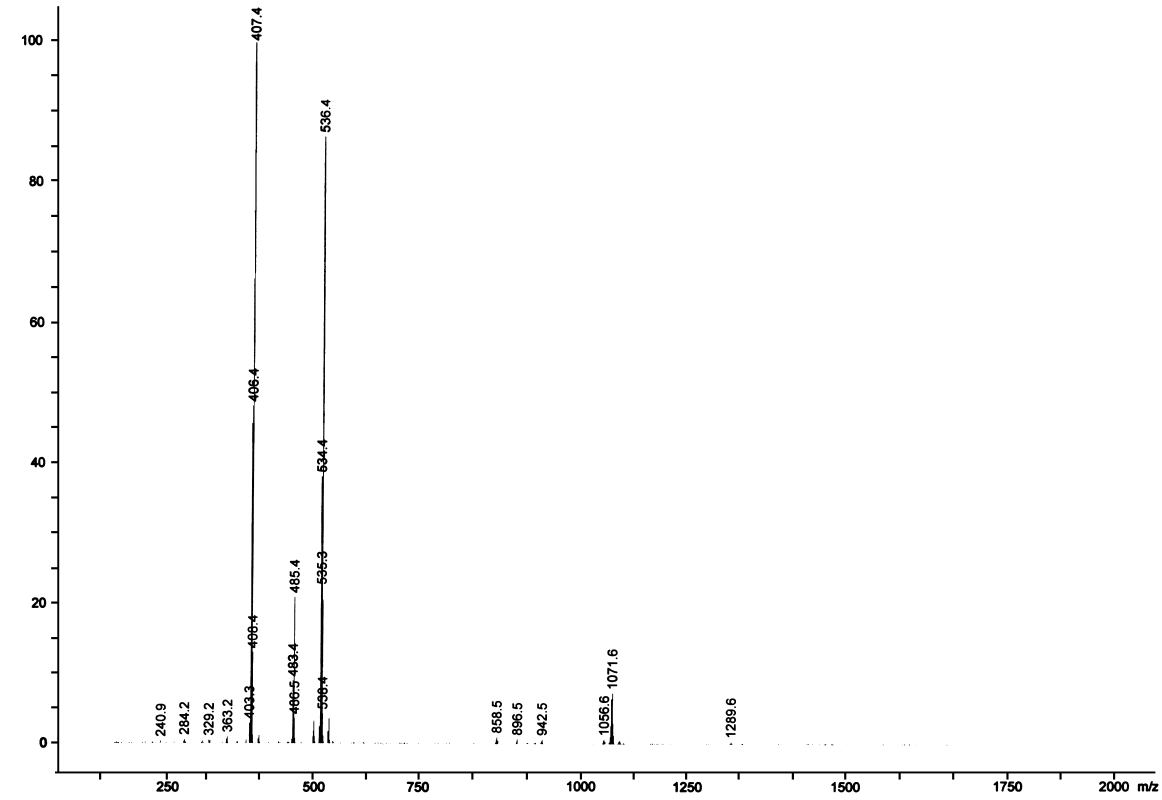
a) Fragmentador de 20V



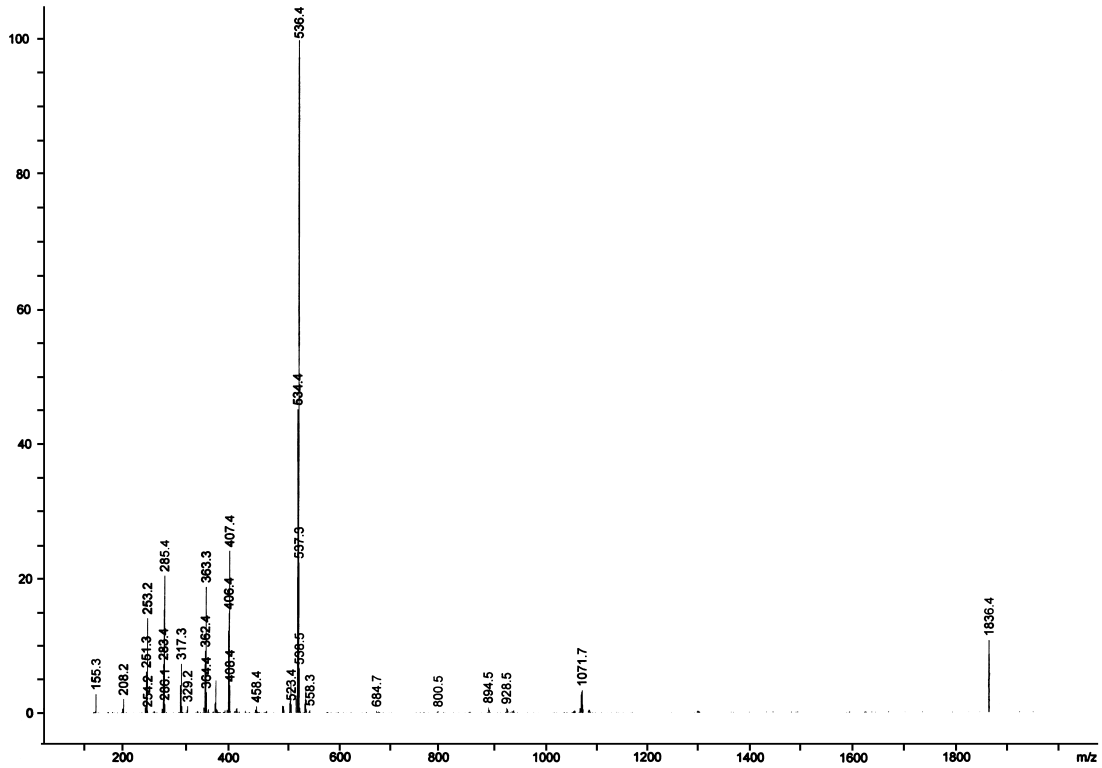
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

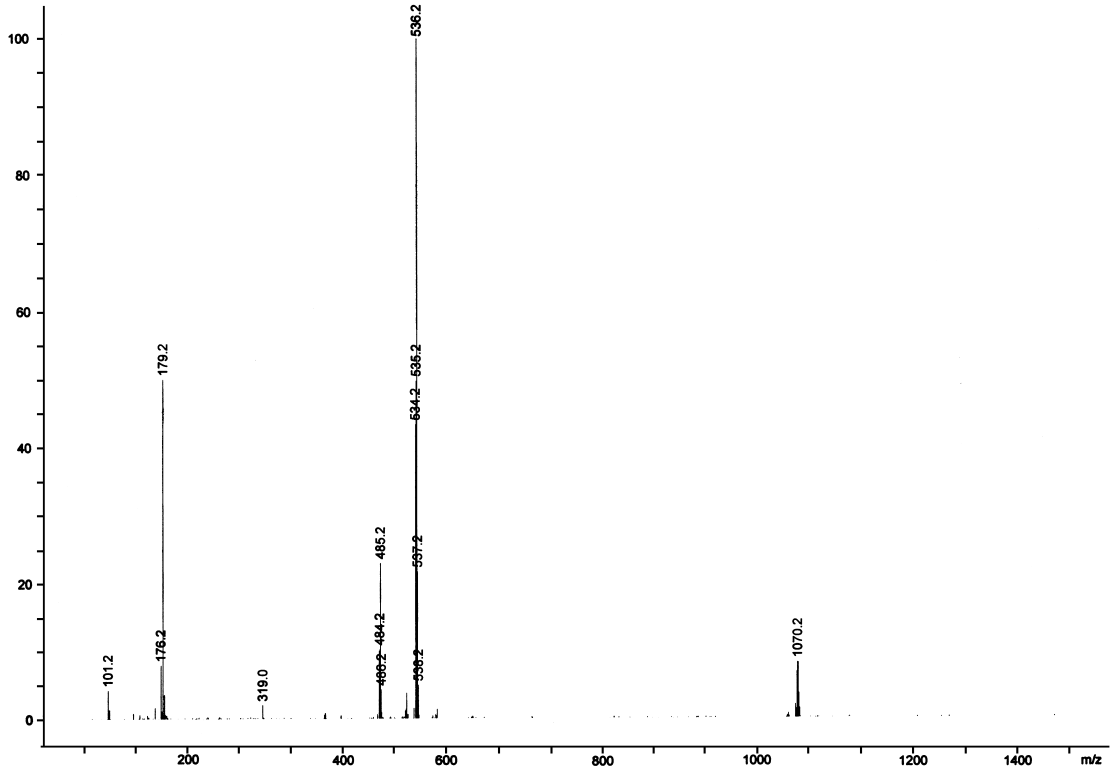


d) Fragmentador de 100V

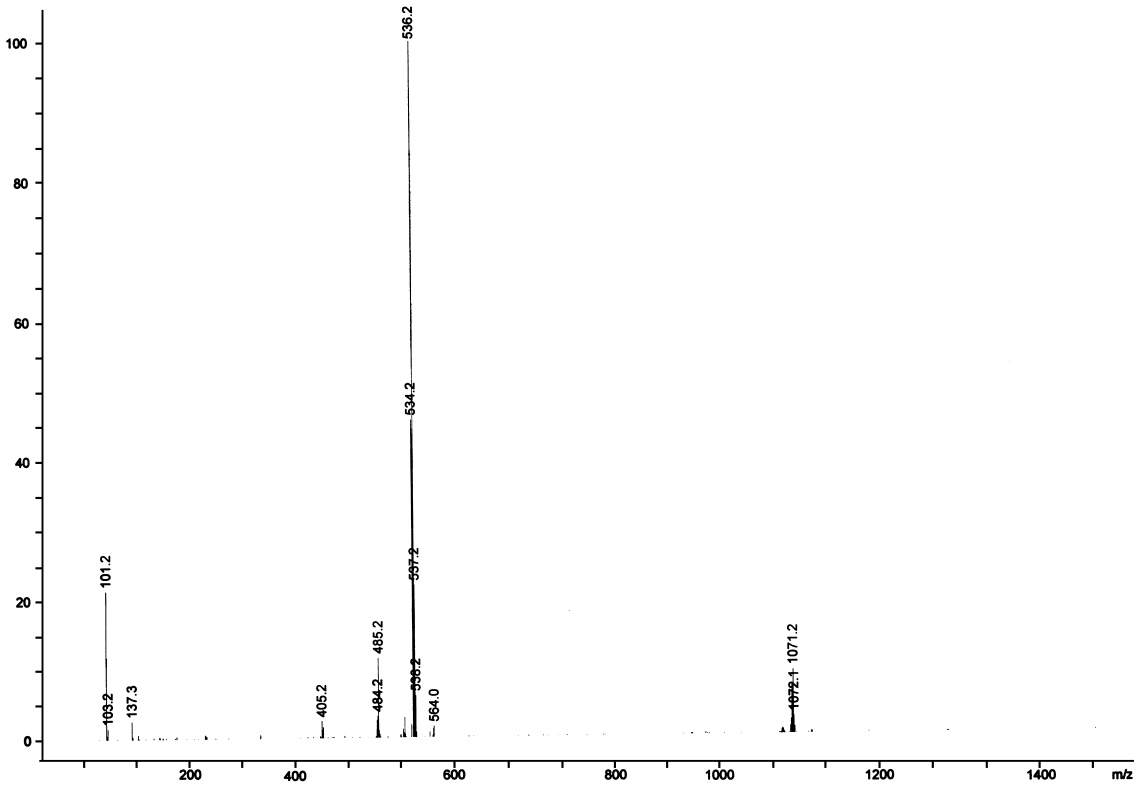


$[PbPh_2(EtGTSC)_2]$

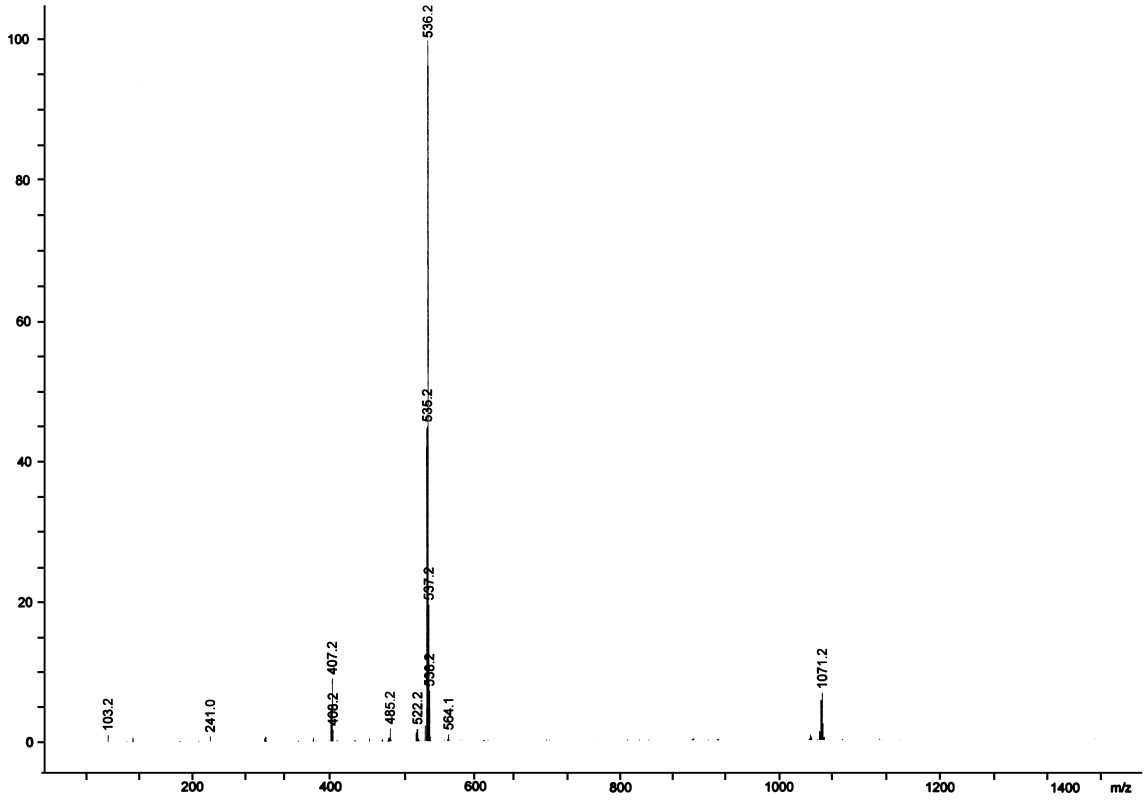
a) Fragmentador de 20V



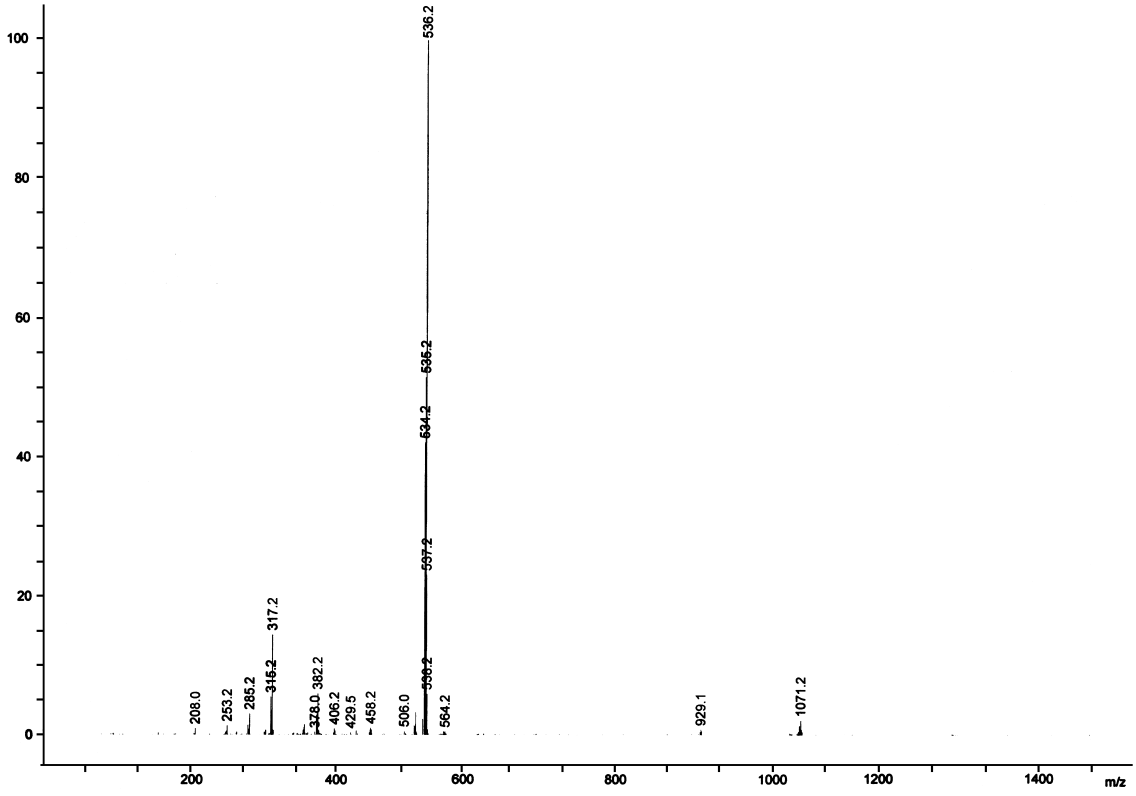
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

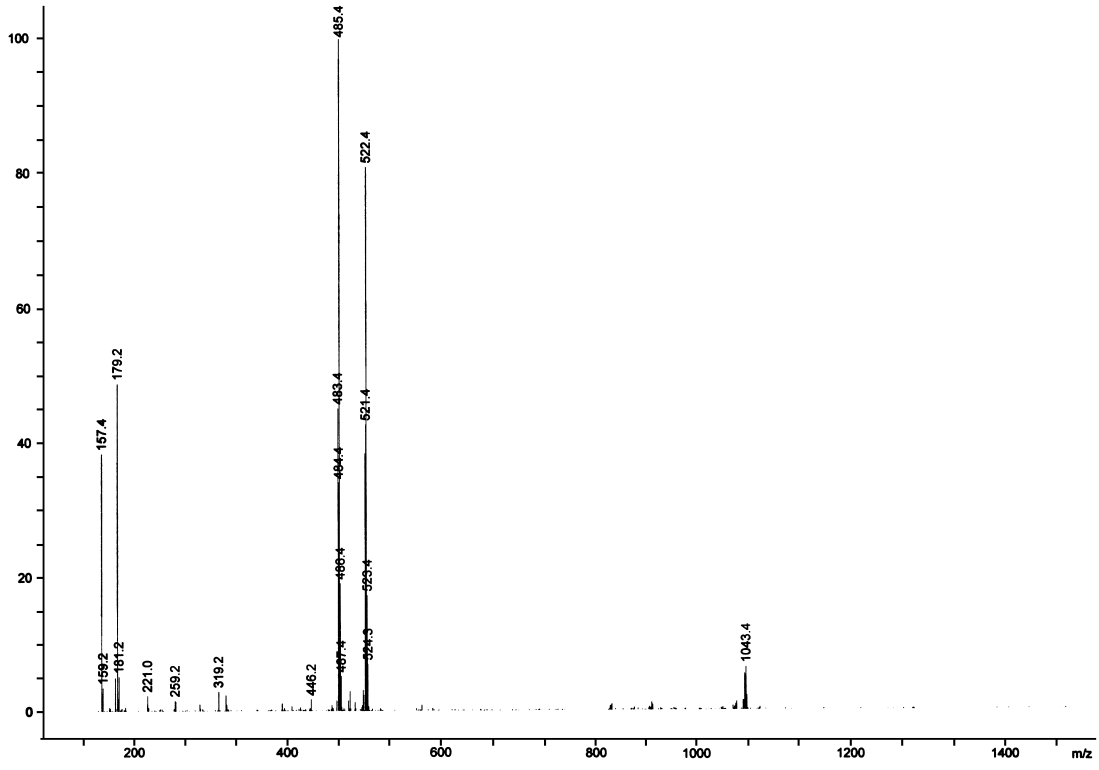


d) Fragmentador de 100V

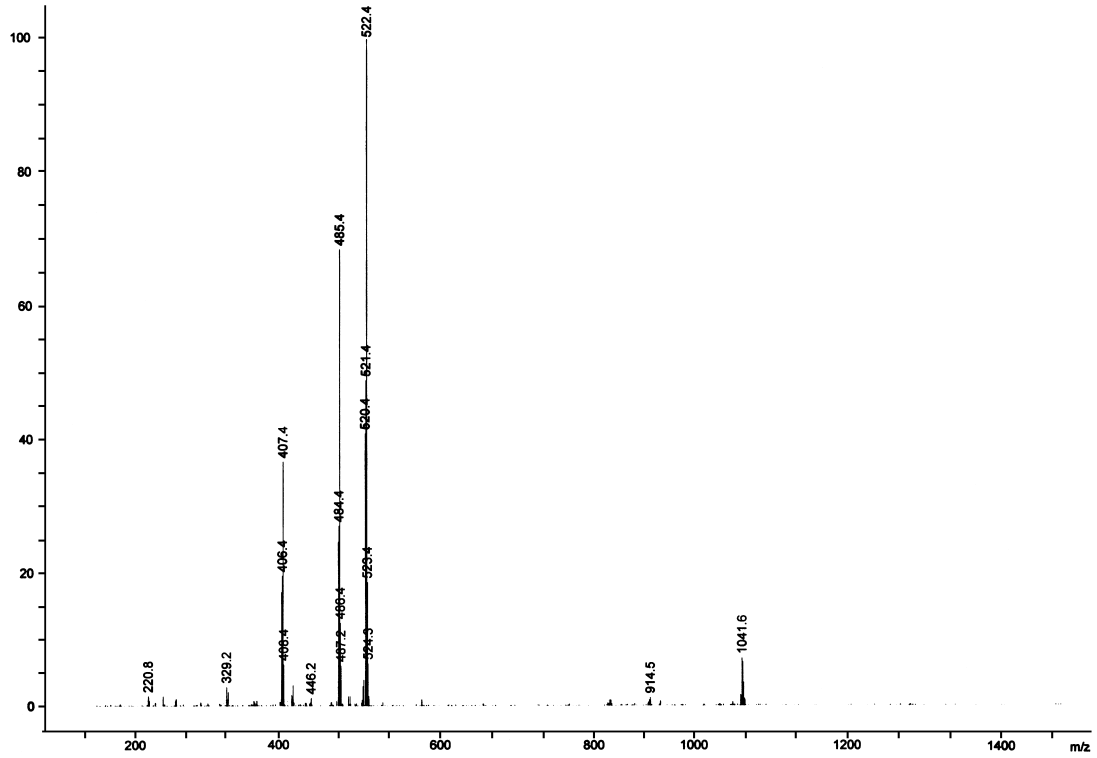


[$PbPh_2(OAc)(MeGTSC)$]

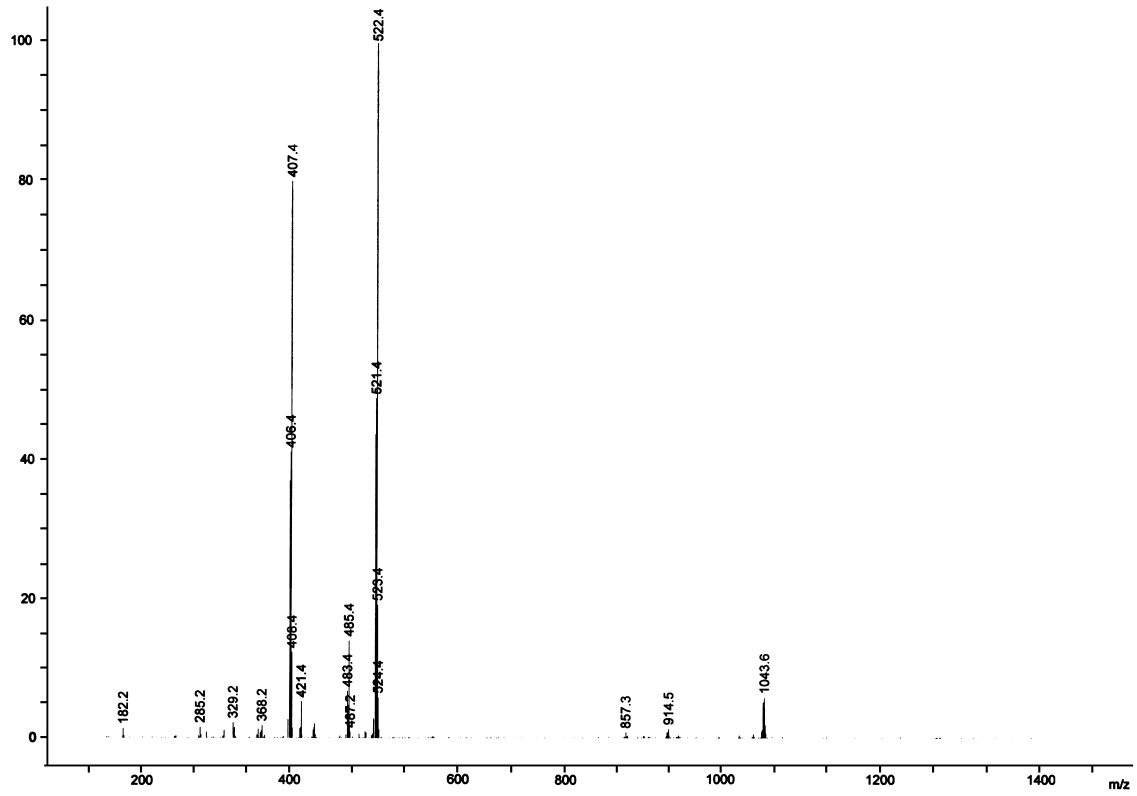
a) Fragmentador de 20V



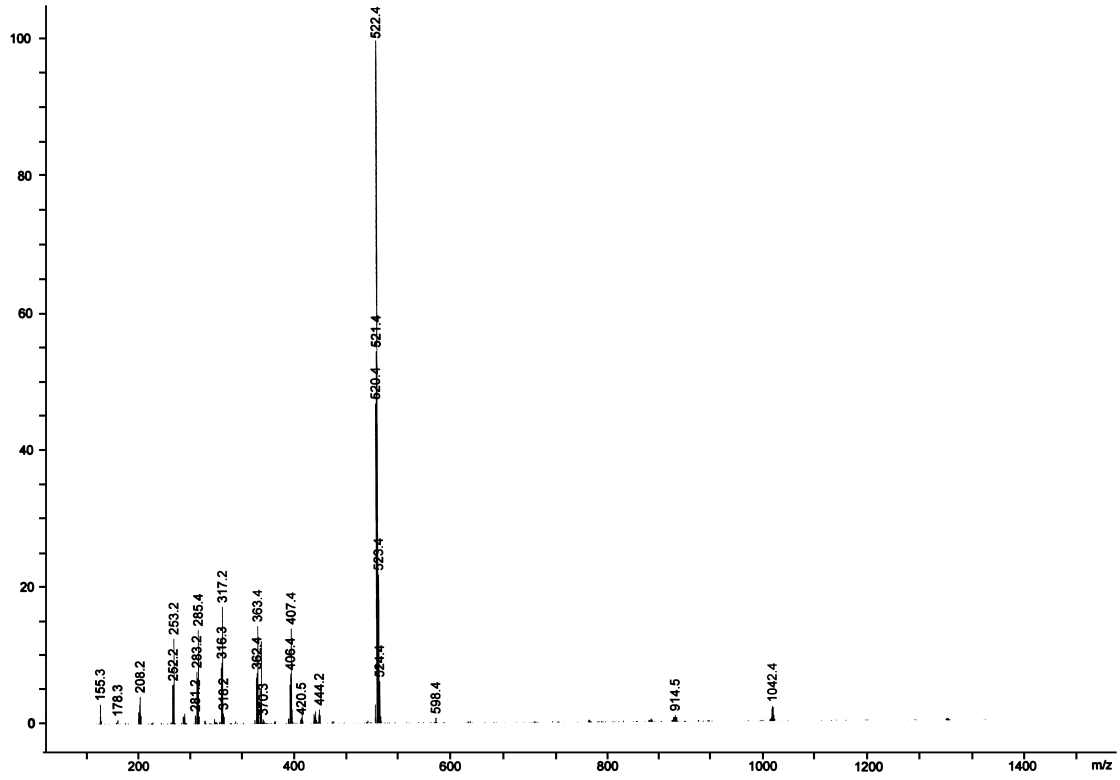
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V



d) Fragmentador de 100V



Espectros de masas ESI de los complejos pirazolonato

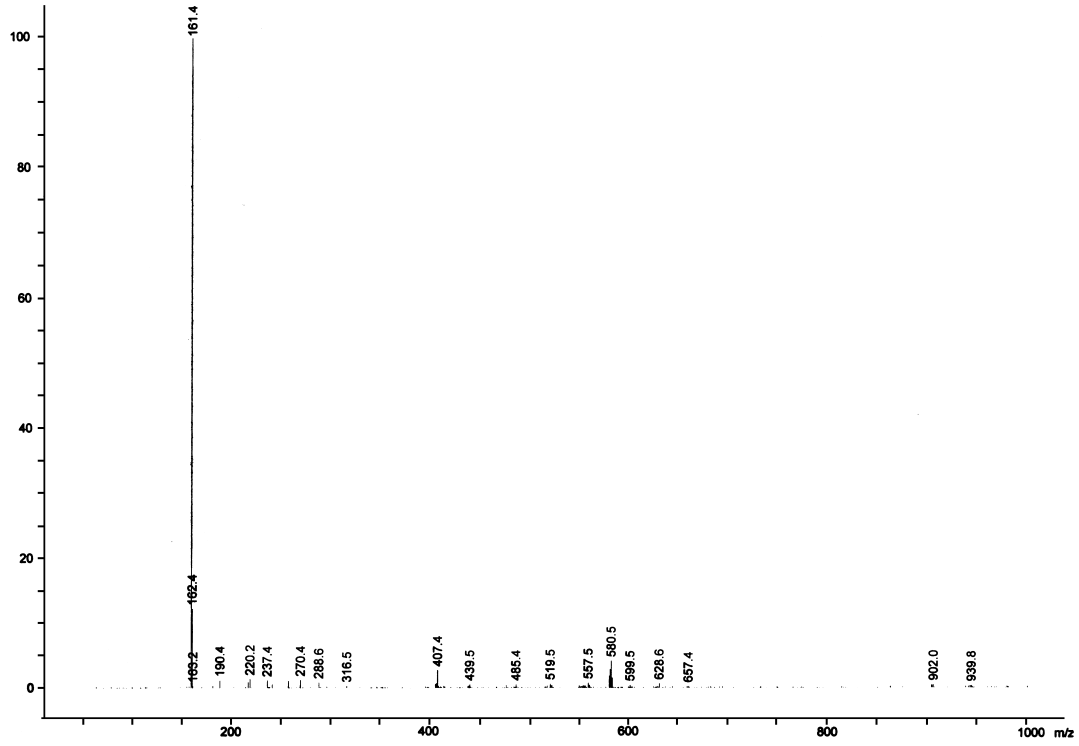
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
$[PbPh_2(HB)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 40 V		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 60 V		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 100 V		
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
$[PbPh_2(OAc)(HB)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(OAc)]	580	25
	[M-(2Ph)] ≡ [Pb(OAc)(HB)]	485	47
	[Pb(HB)]-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}	288	63
	H_2B + Na	242	22
	(H_2B)+H+Na-{$C(S)NH_2$}	185	23
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(OAc)]	580	25
	[M-(2Ph)]	485	58
	[M-{(2Ph)+Ph}] ≡ [Pb(OAc)(HB-Ph)]	407	64
	[Pb(HB)]-{(Ph)+($C(S)NH_2$)}	288	72
	(H_2B)+H-{$NH_2C(S)$}	161	100

	Fragmentador de 60 V		
	[M-(OAc)]	580	20
	[M-{(2Ph)+Ph}] ≡ [Pb(OAc)(HB-Ph)]	407	100
	[Pb(HB)]-{(Ph)+(C(S)NH_2)}	288	62
	(H_2B)+H-{NH_2C(S)}	161	98
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{(2Ph)+Ph}] ≡ [Pb(OAc)(HB-Ph)]	407	46
	[Pb(HB)]-{(Ph)+(C(S)NH_2)}	288	70
	(H_2B)+H-{NH_2C(S)}	161	100
[$PbPh_2(HX)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-(HX)]	548	46
	Fragmentador de 40 V		
	[M-(HX)]	548	98
	Fragmentador de 60 V		
	[M-(HX)]	548	58
	[Pb(HX)(HCOO)]	439	14
	Fragmentador de 100 V		
	[M-(HX)]	548	18
	[M+H-{(HX)+(C(S)NH_2)}]	489	42
	[M-{(HX)+(C(S)NH_2)+ (OCH_3)}]	457	100
	[Pb(HX)(HCOO)]	439	62
	[PbPh]	285	59
[$PbPh_2$(OAc)(HE)]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H-{Ph+2CH_3}]	485	100
	H_2E+Na-(CH_3)	179	62
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H-(C(S)NH_2)]	532	18
	[M+H-{Ph+2CH_3}]	485	93
	[M-{2Ph+2CH_3}] ≡ [Pb(OAc)(HE-2CH_3]	407	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M-{2Ph+2CH_3}]	407	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M-{Ph+CH_3COO+CH_3}] ≡ [PbPh(HE-CH_3]	439	27
	[M-{2Ph+2CH_3}] ≡ [Pb(OAc)(HE-2CH_3]	407	55
	[M-{2Ph+CH_3COO+CH_3}] ≡[Pb(HE-CH_3)]	363	41
	[PbPh]	285	100
	[Pb(HCOO)]	253	40
	[^{208}Pb]	208	15
[$PbPh_2(HEE)_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M-{HEE+C(S)NH_2}]	485	56
	H_2EE+Na–{CH_3CH_2}	179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M-{HEE+C(S)NH_2}]	485	100
	[PbMe(HEE)]	407	87
	Fragmentador de 60 V		
	[PbMe(HEE)]	407	100
	Fragmentador de 100 V		
	[PbPh(HEE-Et)]	439	100
	[PbMe(HEE)]	407	32
	[^{208}Pb]	208	23

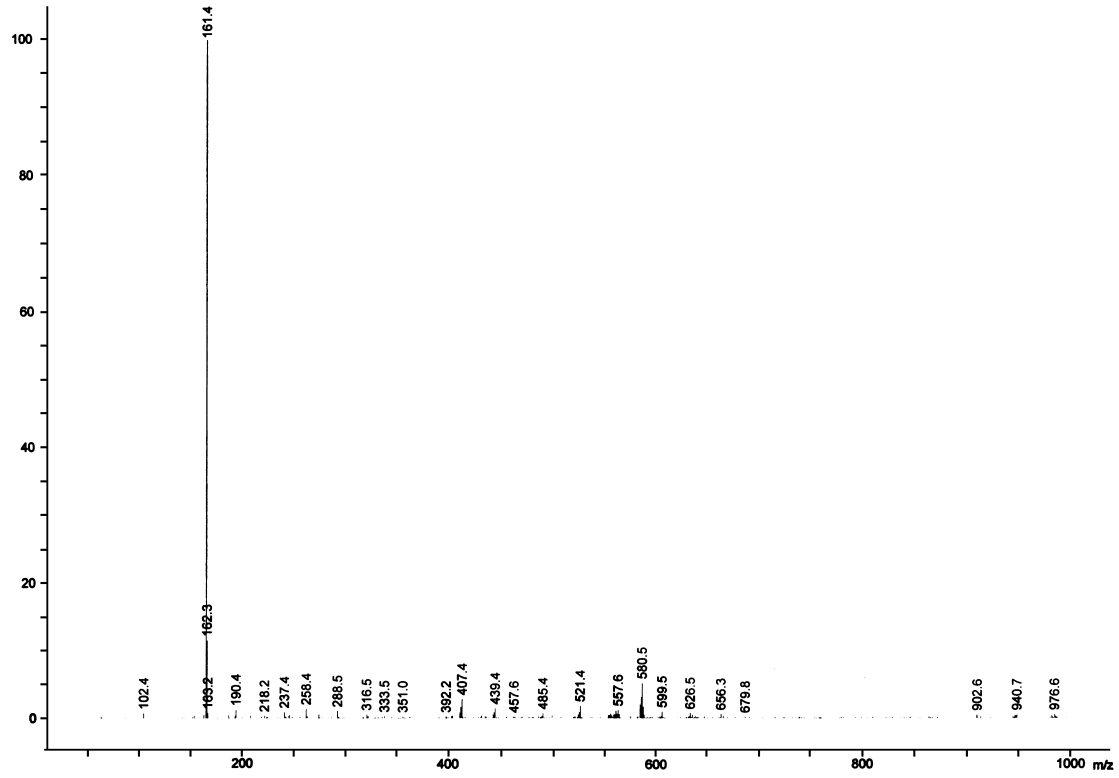
$[PbPh_2(OAc)(HMAE)]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[M+2H-(CH_2CH_3)]$	578	37
	[M-(OAc)]	546	100
	$[M-\{2Ph+(NHCH_2CH_3)\}] \equiv [Pb(OAc)(HMAE\text{-}NHCH_2CH_3)]$	407	16
	Fragmentador de 40 V		
	$[M+H-(CH_2CH_3)]$	578	35
	[M-(OAc)]	546	100
	$[M-\{2Ph+(NHCH_2CH_3)\}] \equiv [Pb(OAc)(HMAE\text{-}NHCH_2CH_3)]$	407	18
	Fragmentador de 60 V		
	$[M+H-(CH_2CH_3)]$	578	43
	[M-(OAc)]	546	100
	$[M-\{2Ph+(NHCH_2CH_3)\}] \equiv [Pb(OAc)(HMAE\text{-}NHCH_2CH_3)]$	407	18
	Fragmentador de 100 V		
	$[M+H-(CH_2CH_3)]$	578	53
	[M-(OAc)]	546	42
	$[PbPh\{HMAE\text{-}C(S)NHCH_2CH_3\}]$	459	100
	$[M-\{2Ph+(NHCH_2CH_3)\}] \equiv [Pb(OAc)(HMAE\text{-}NHCH_2CH_3)]$	407	39
	[PbPh]	285	41

$[PbPh_2(HB)_2]$

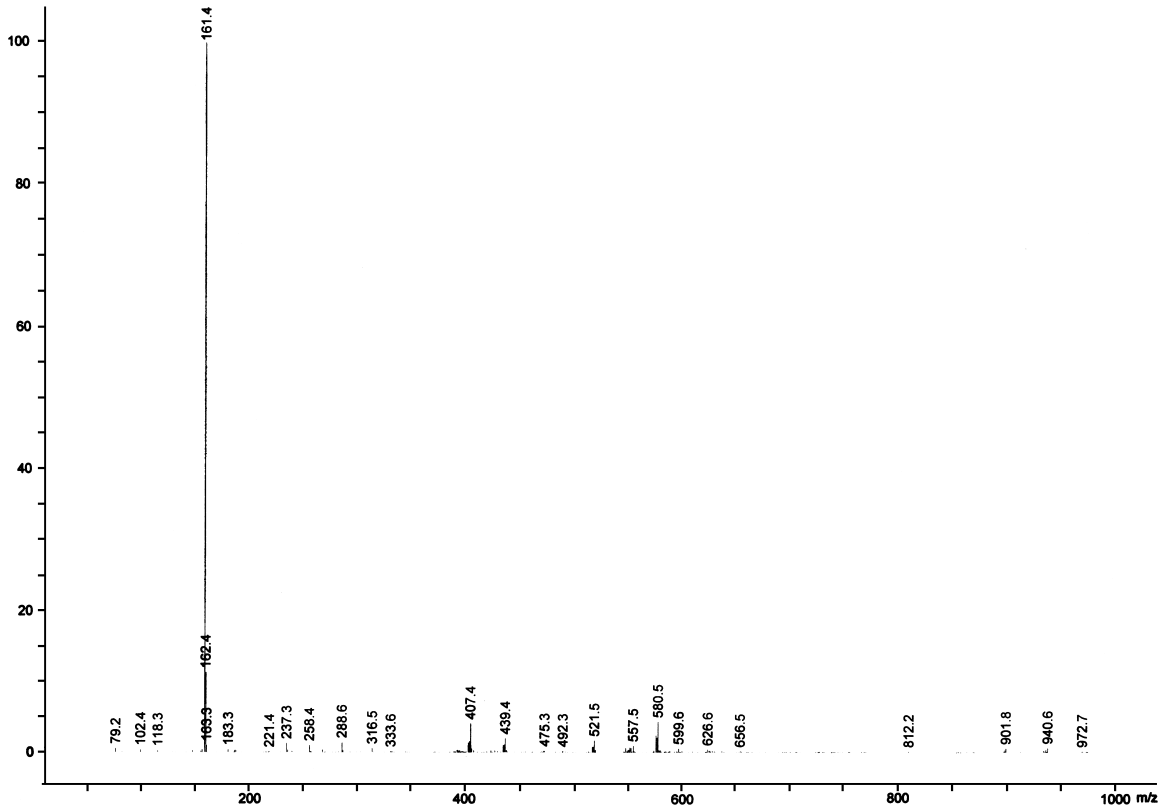
a) Fragmentador de 20V



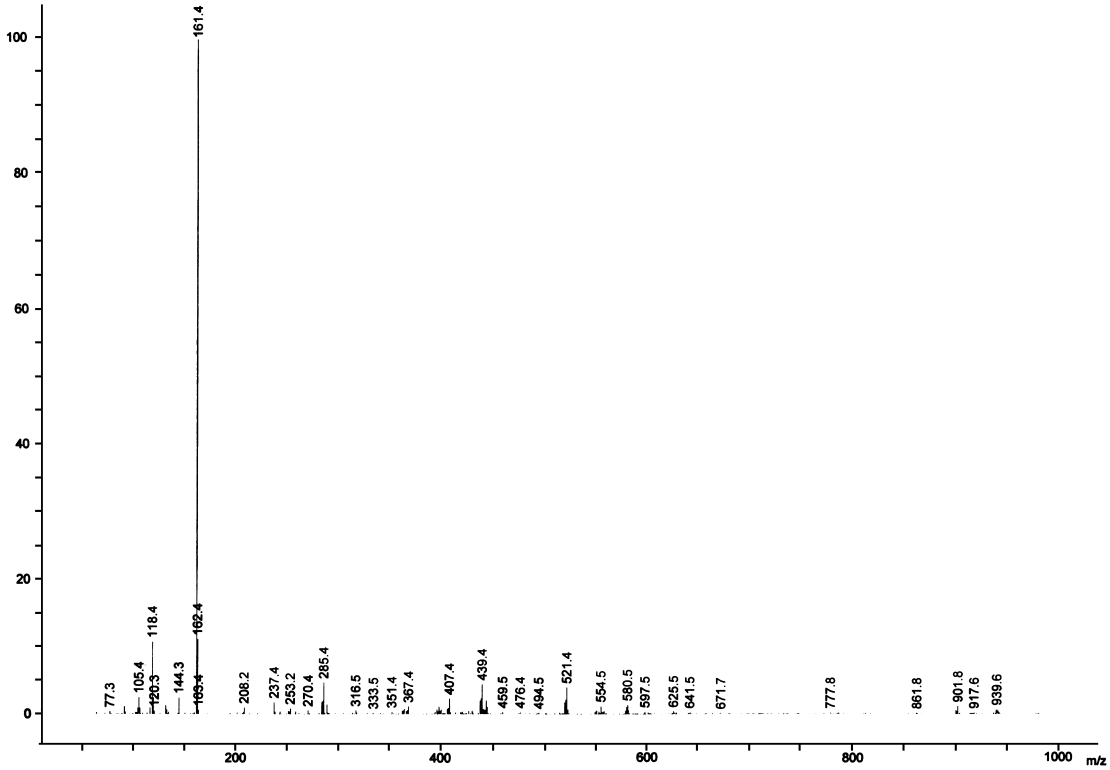
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

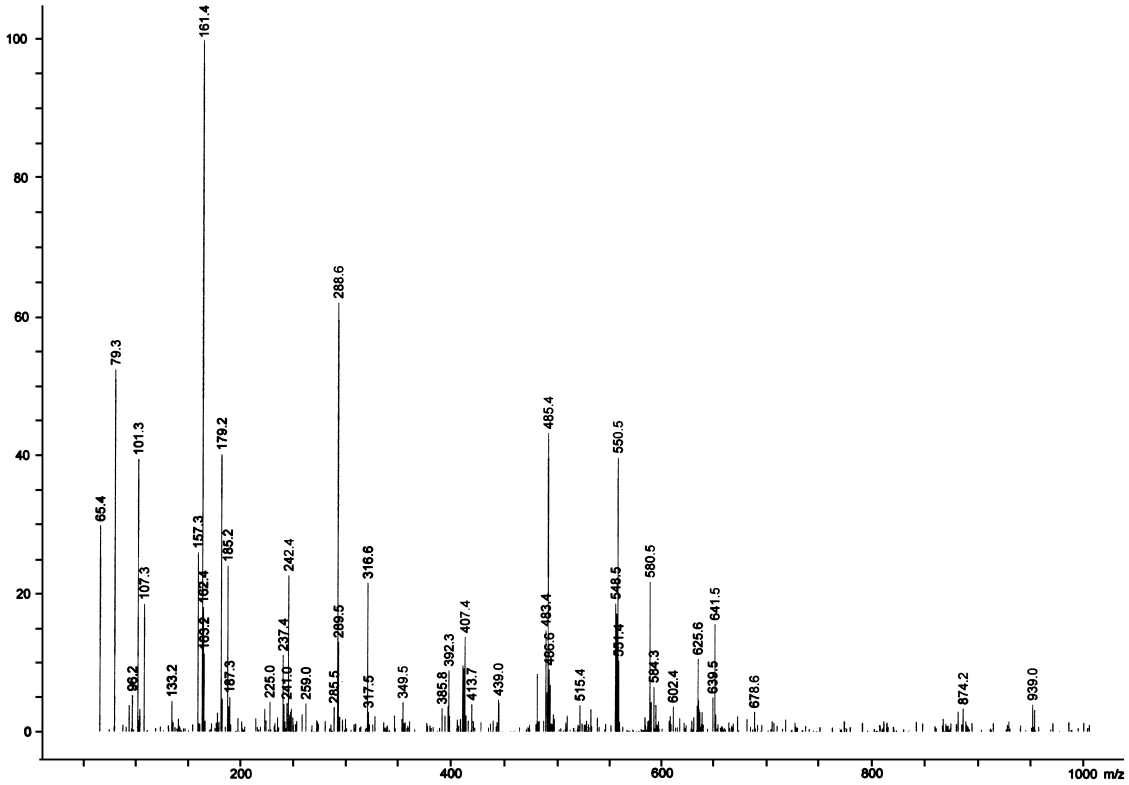


d) Fragmentador de 100V

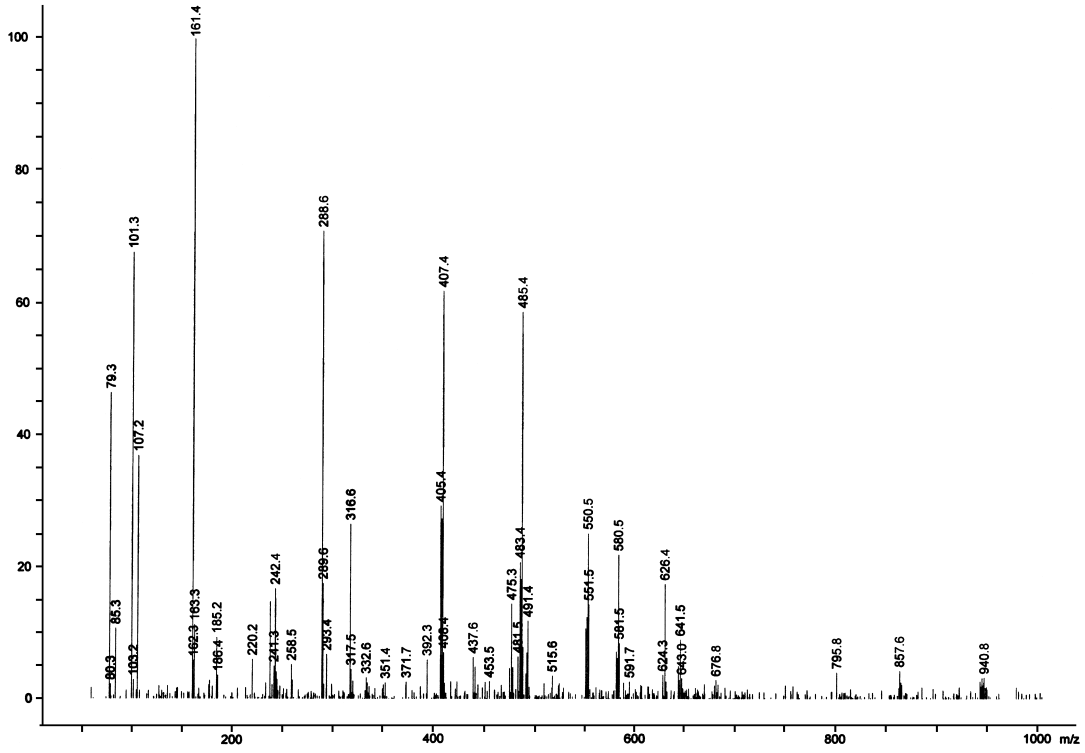


[$PbPh_2(OAc)(HB)$]

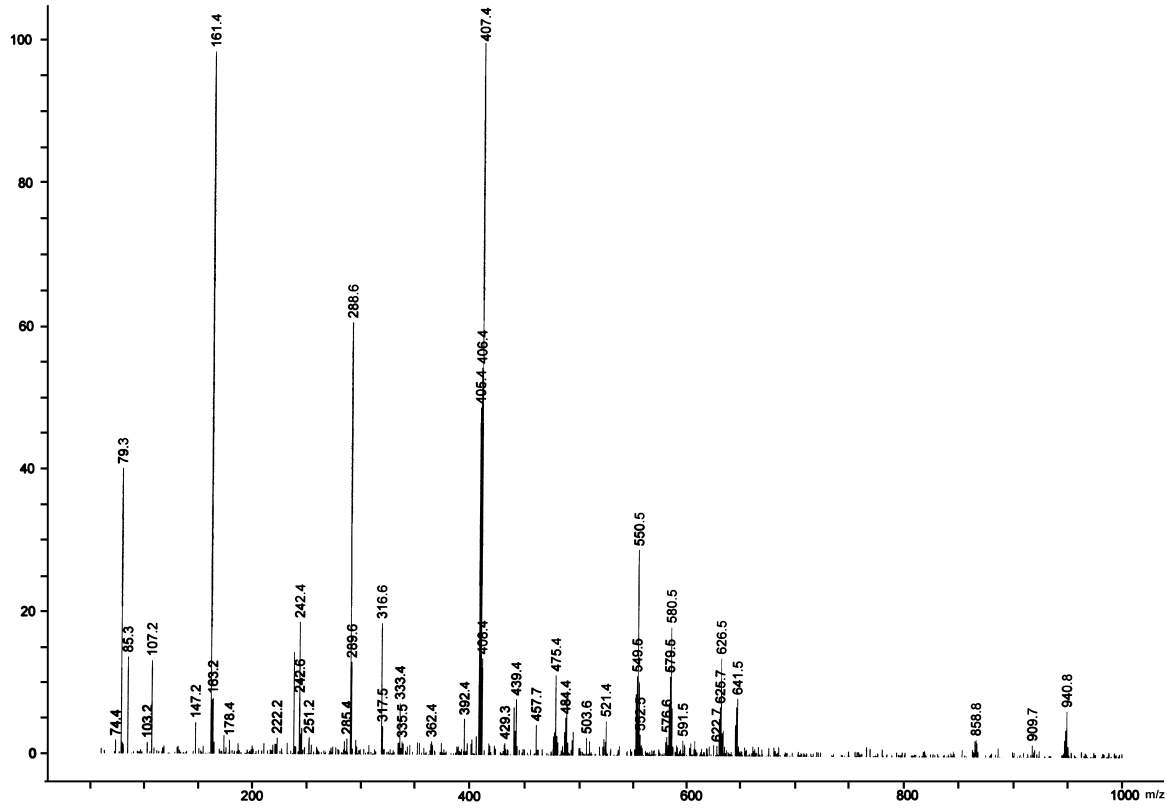
a) Fragmentador de 20V



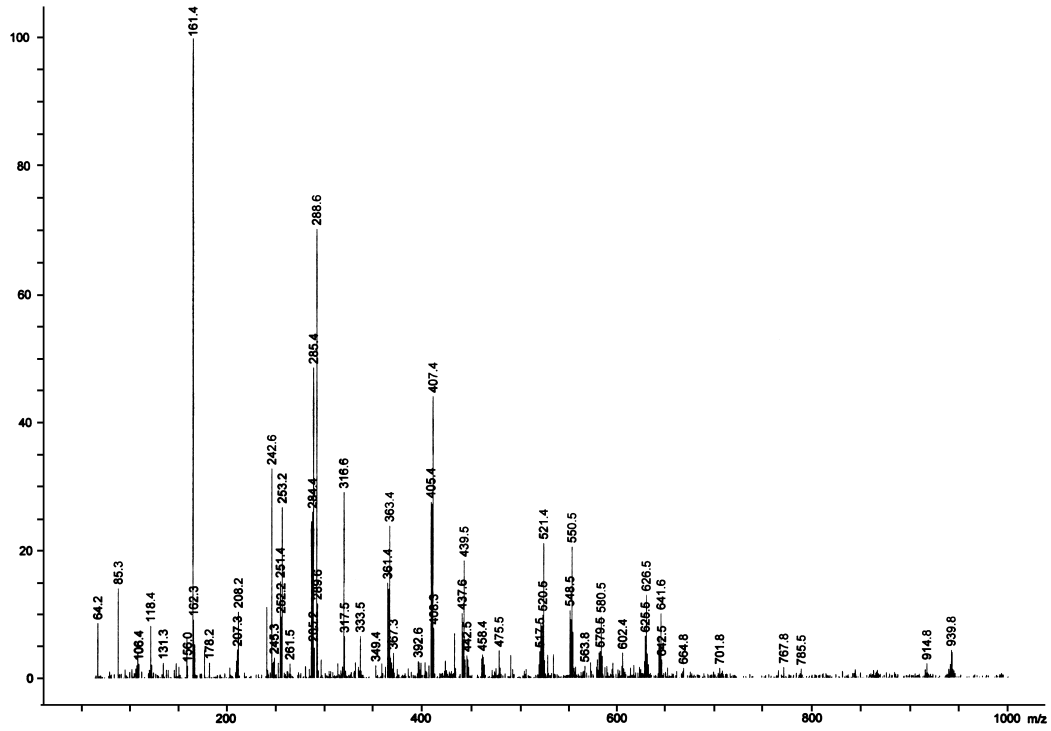
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

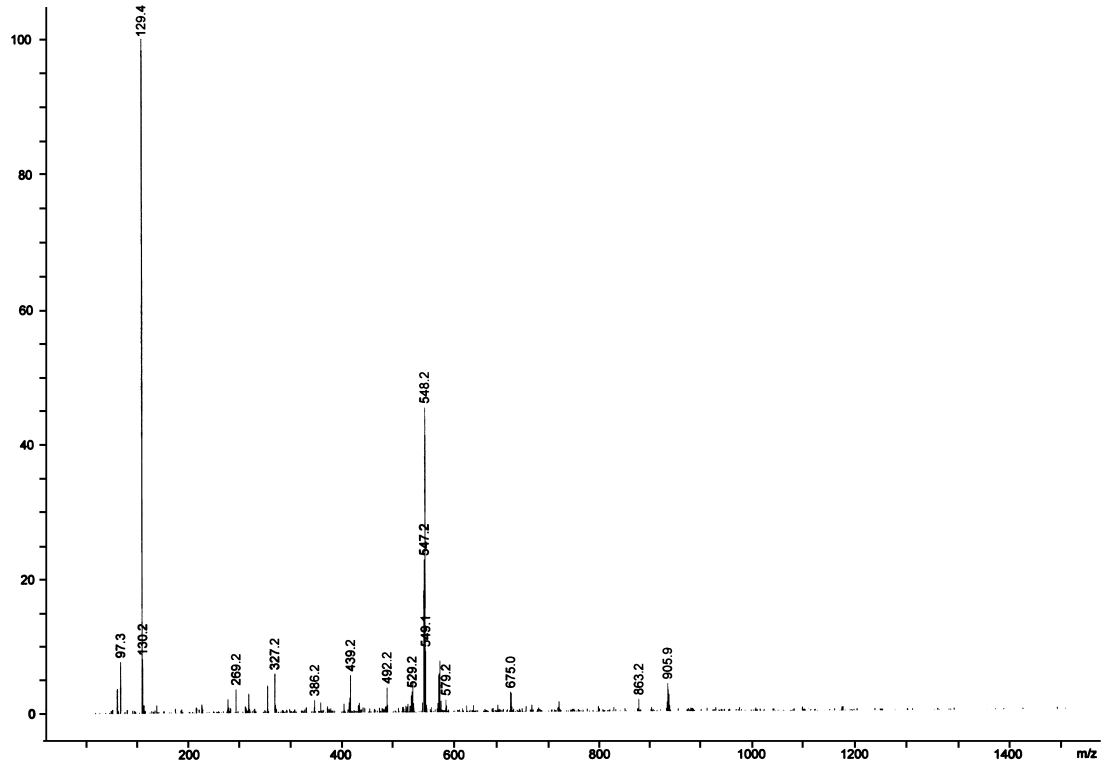


d) Fragmentador de 100V

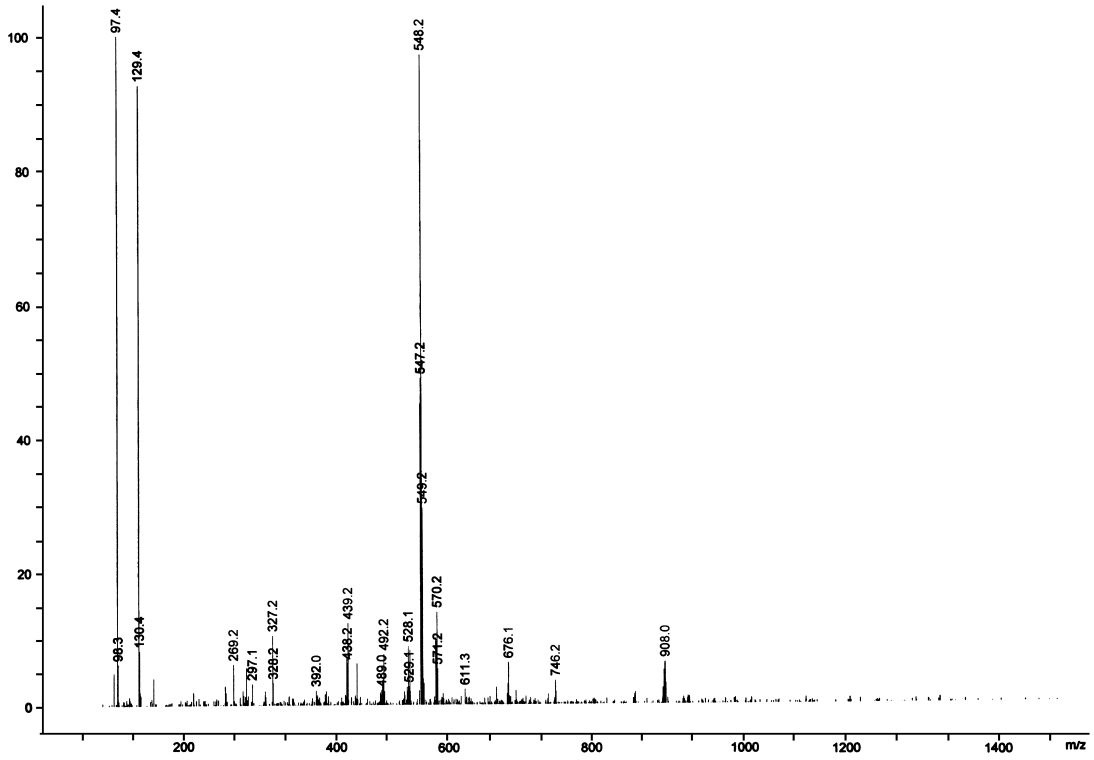


$[PbPh_2(HX)_2]$

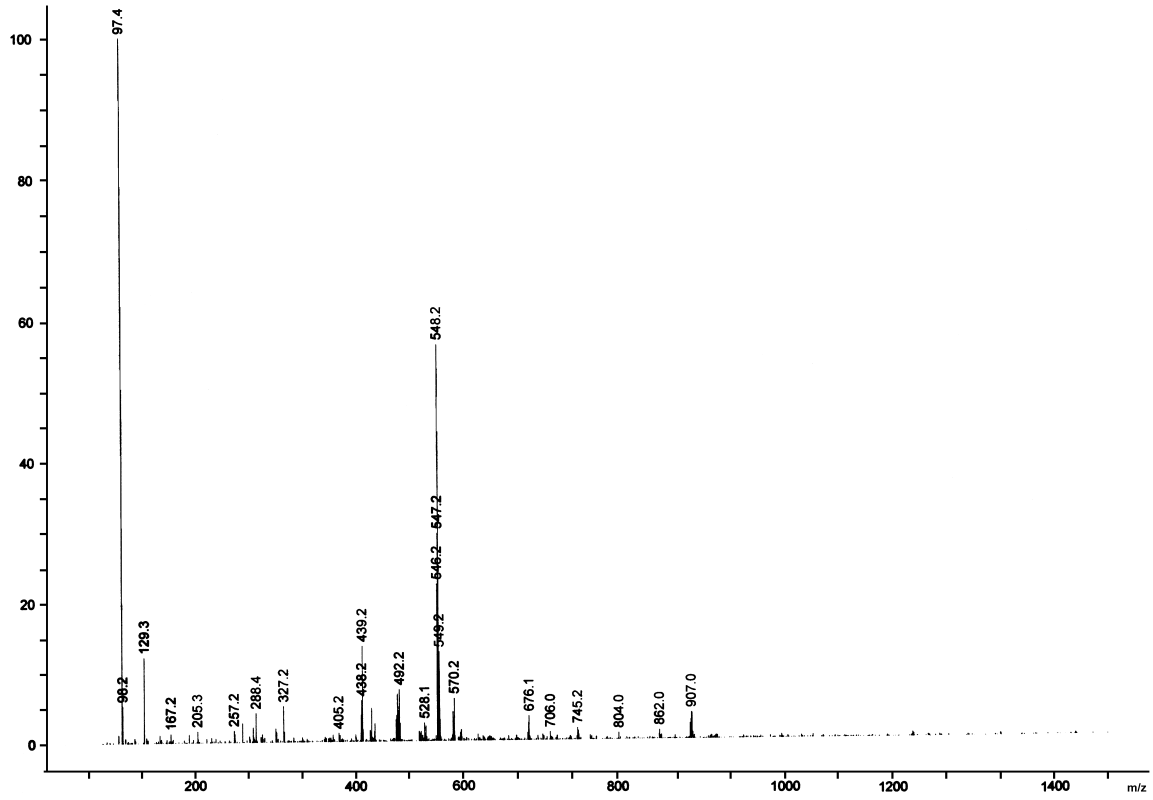
a) Fragmentador de 20V



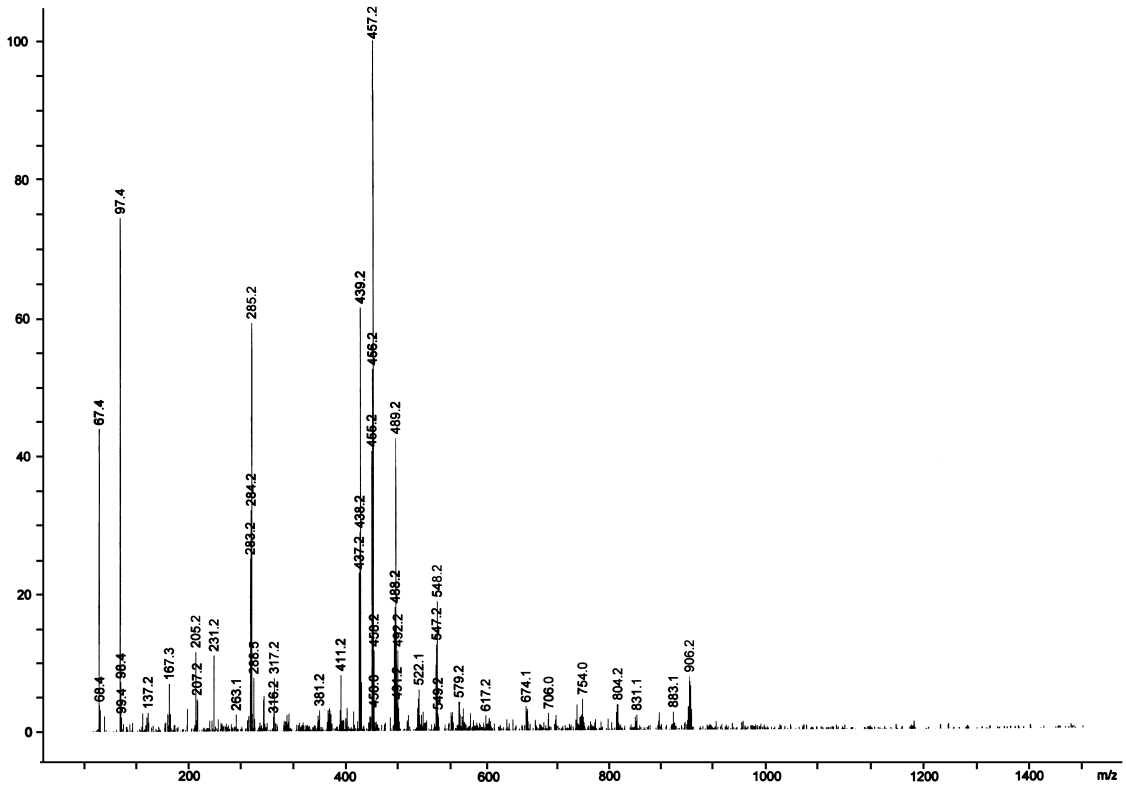
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

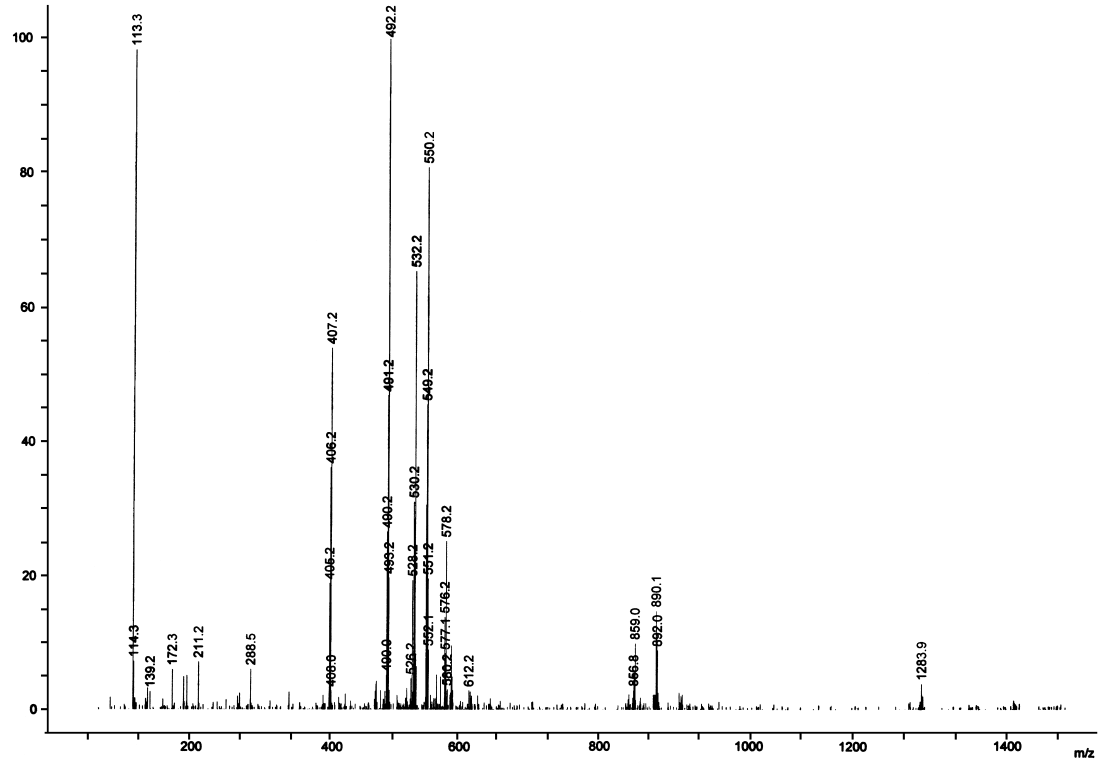


d) Fragmentador de 100V

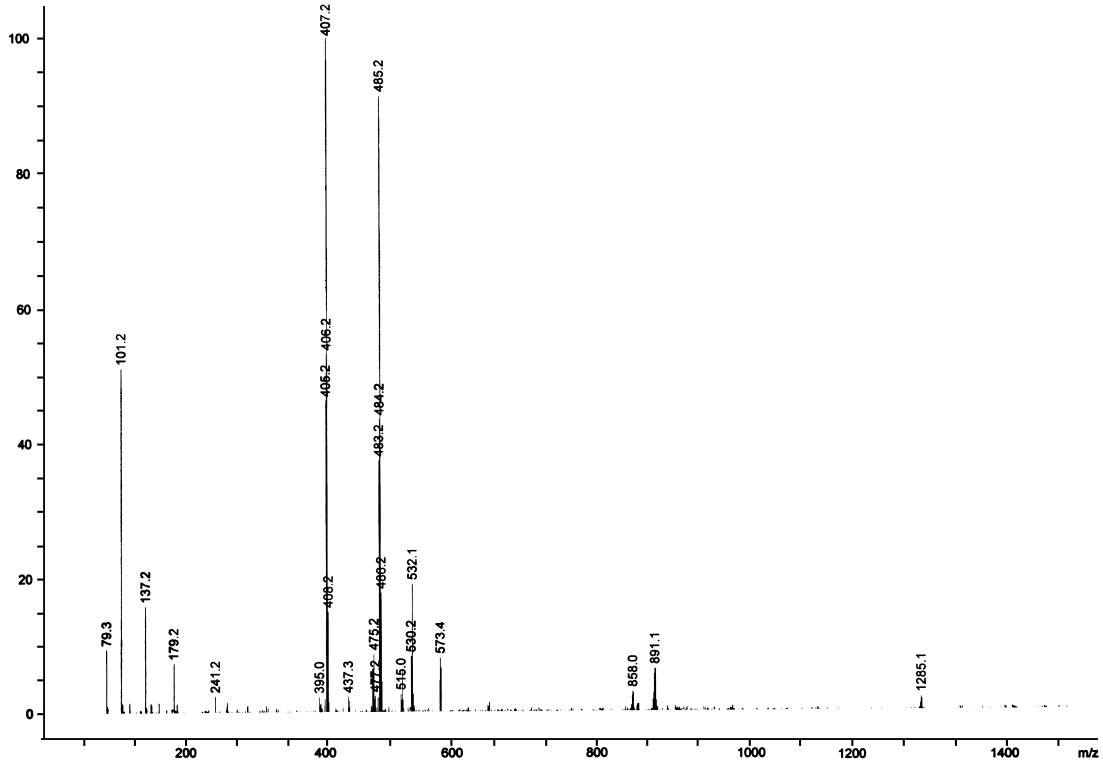


[$PbPh_2(OAc)(HE)$]

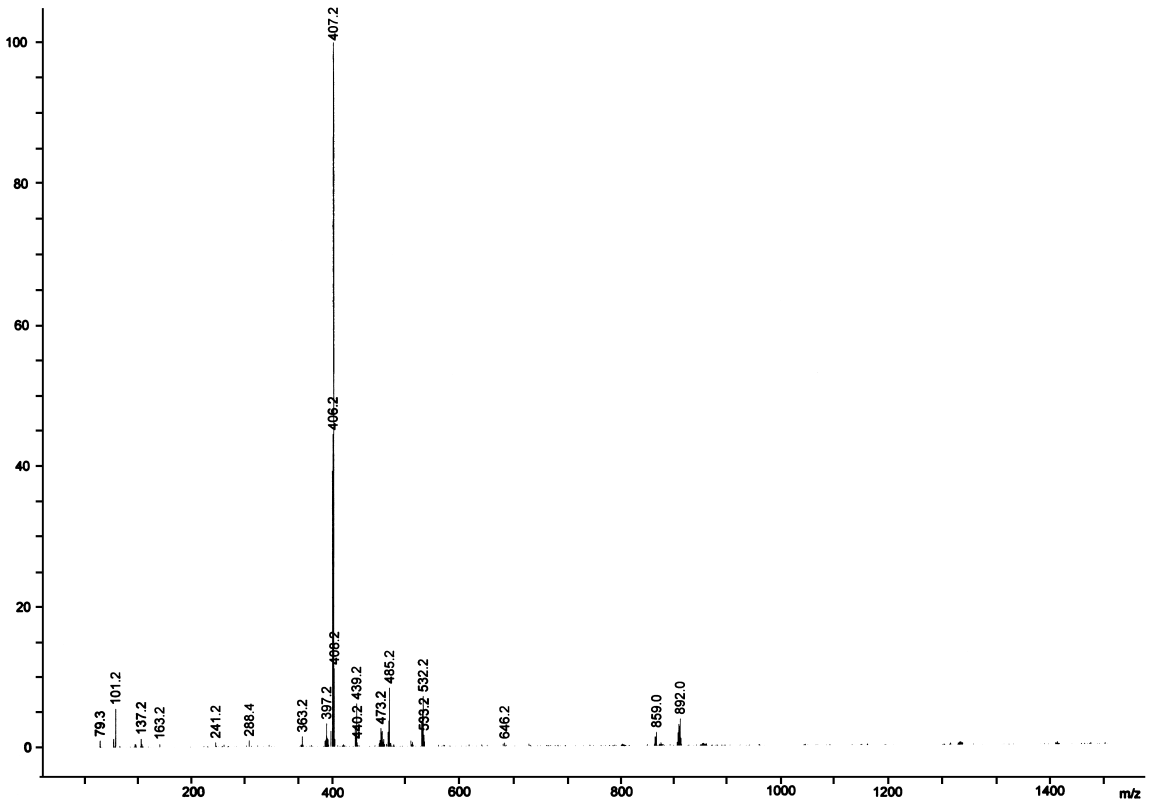
a) Fragmentador de 20V



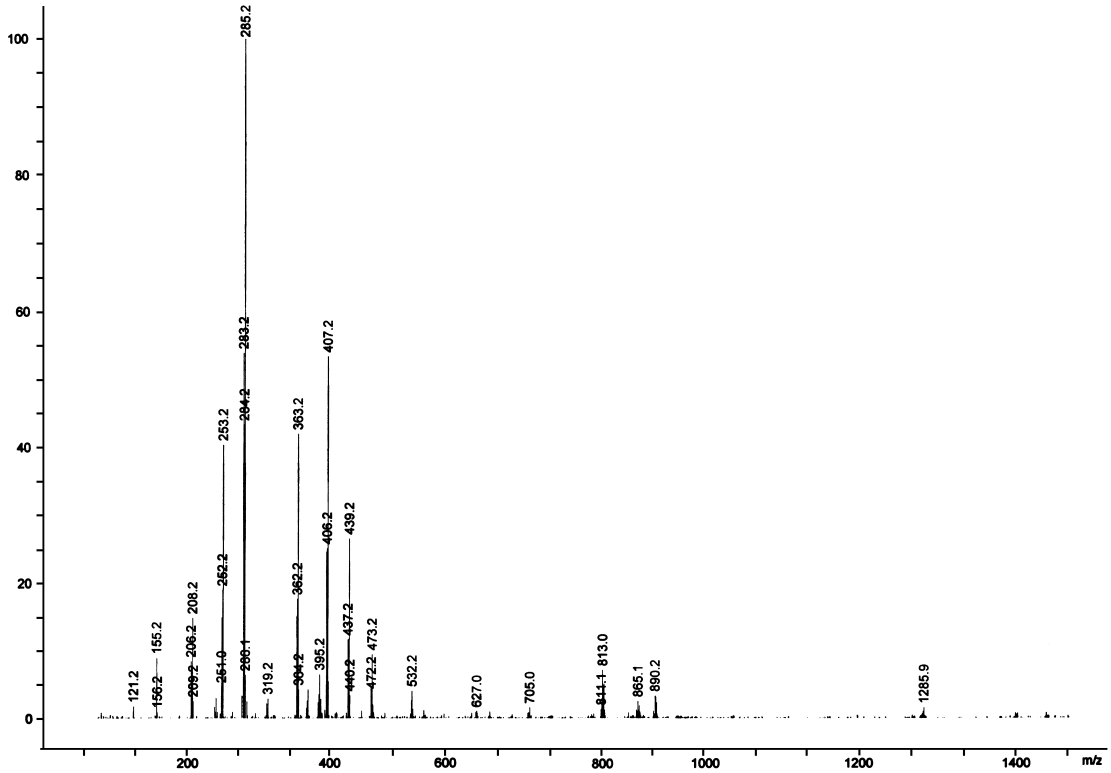
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

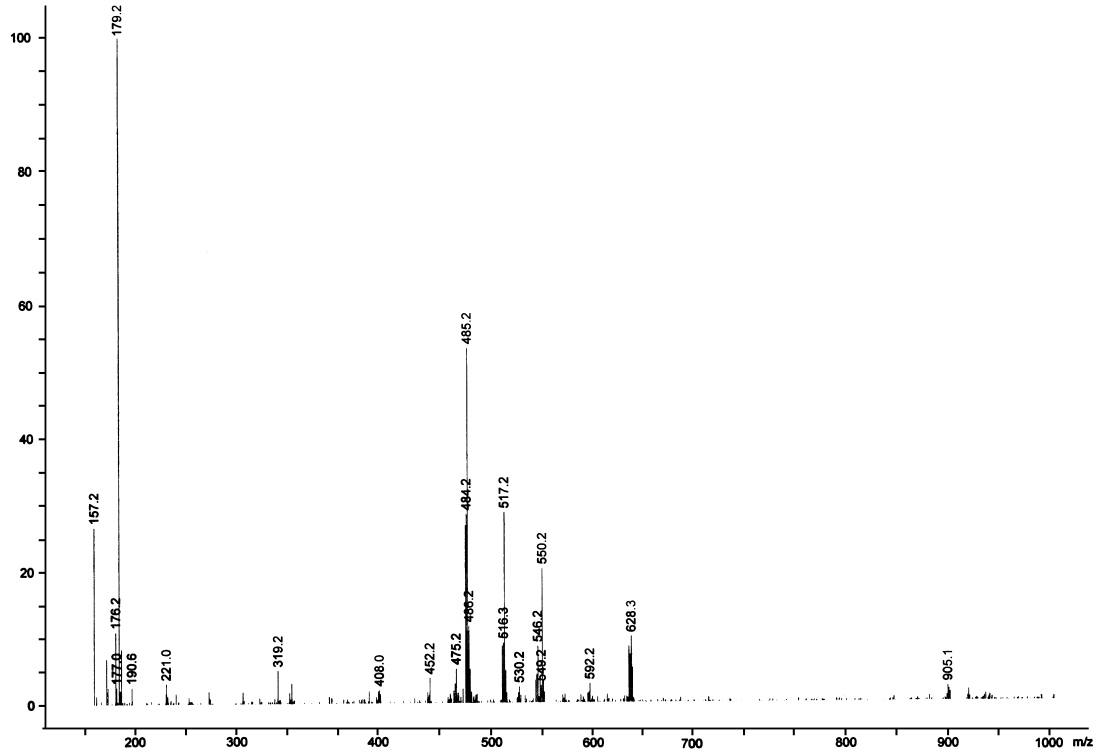


d) Fragmentador de 100V

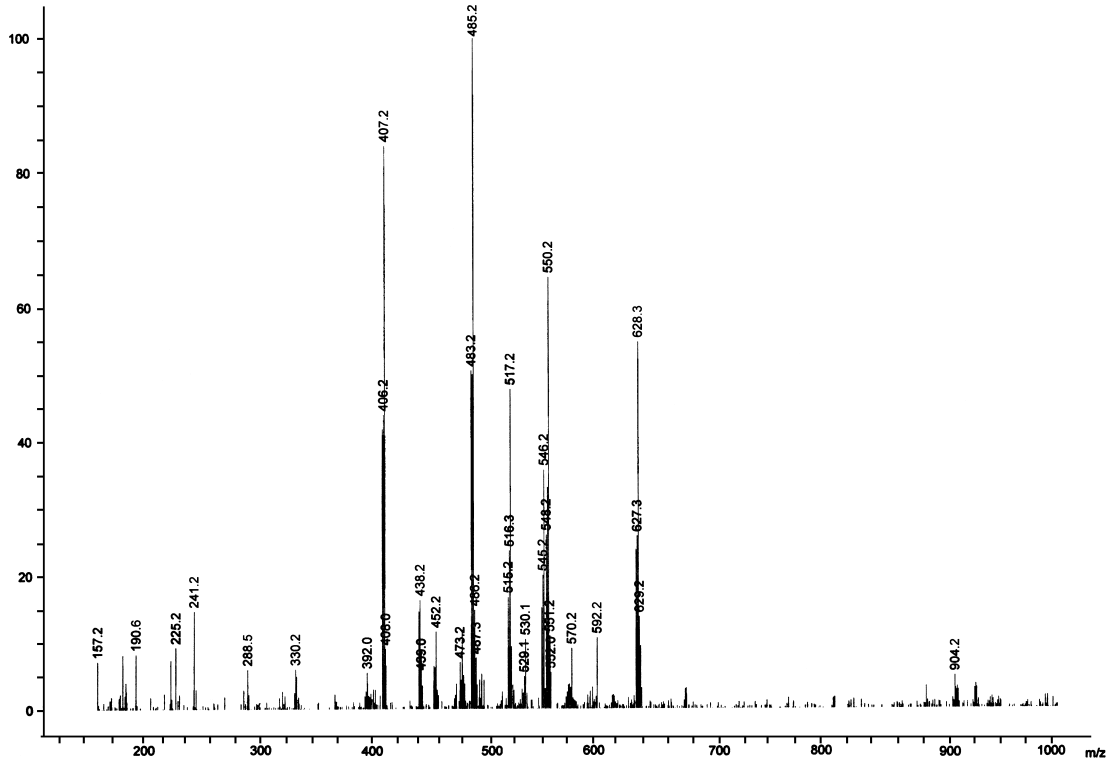


$[PbPh_2(HEE)_2]$

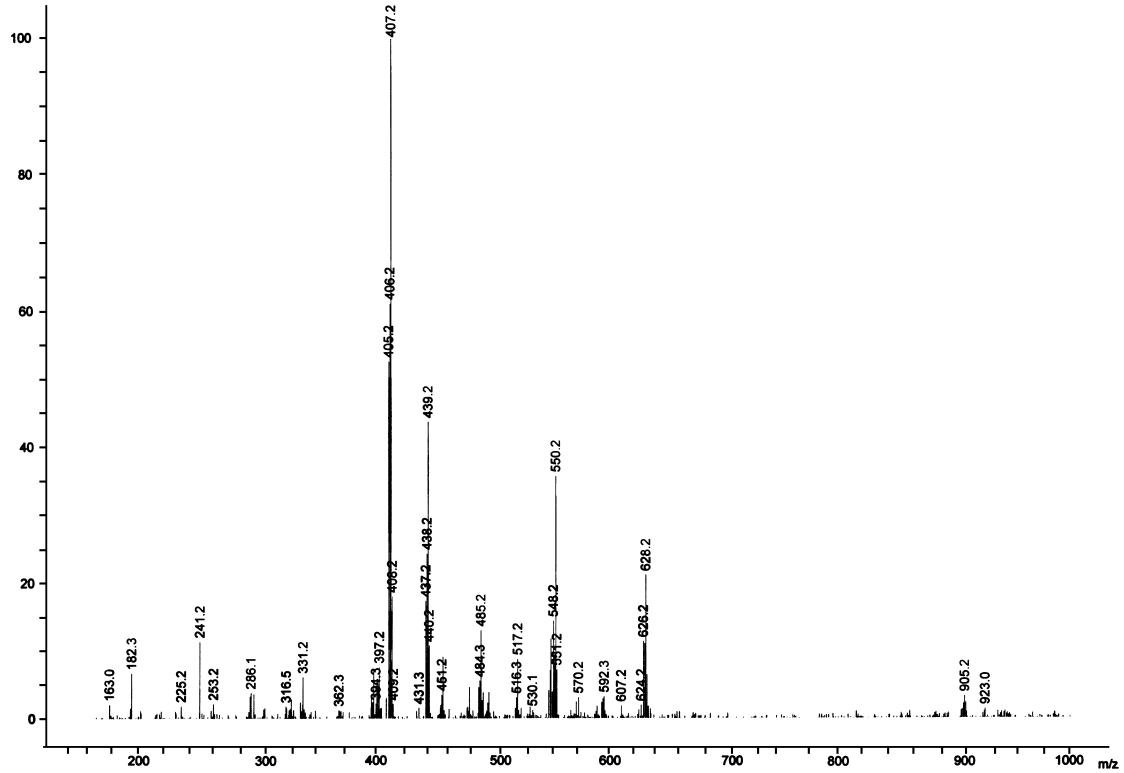
a) Fragmentador de 20V



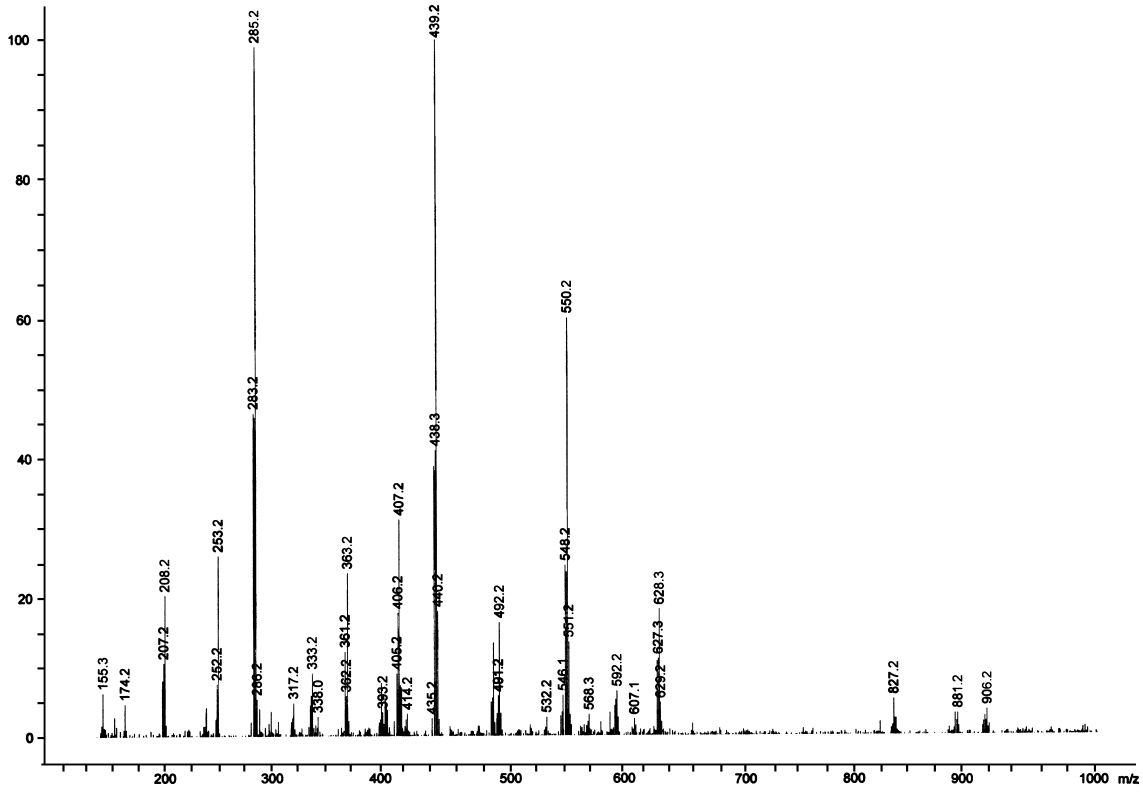
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

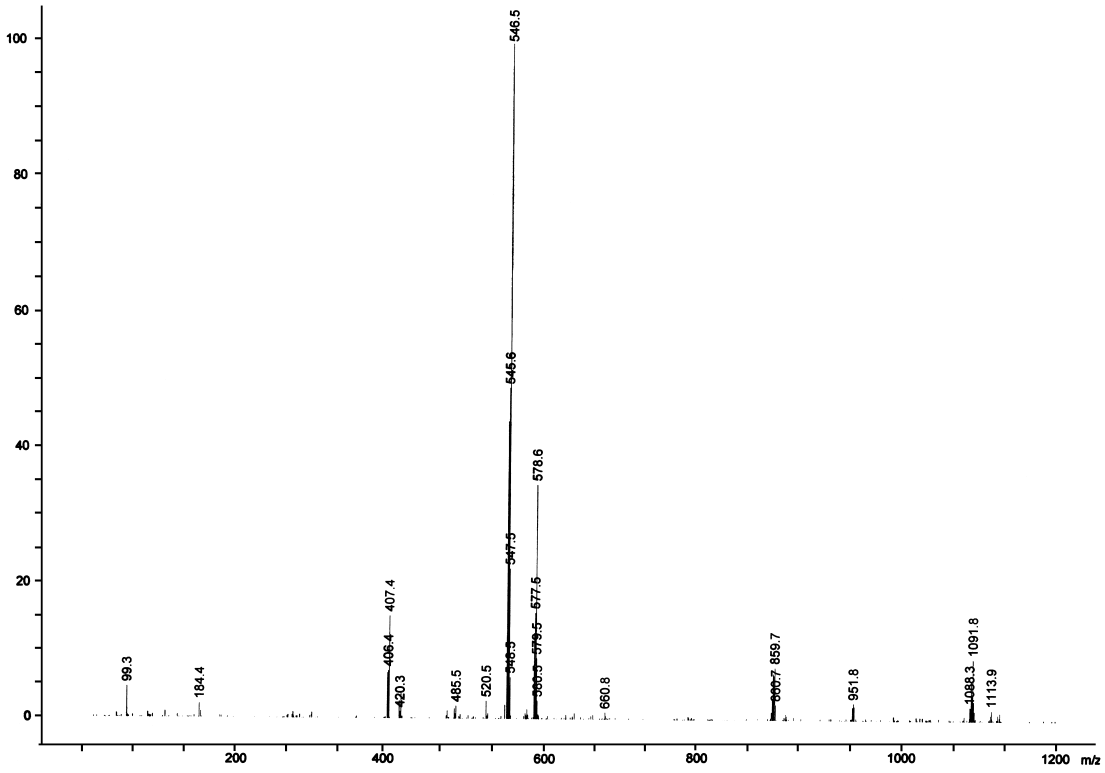


d) Fragmentador de 100V

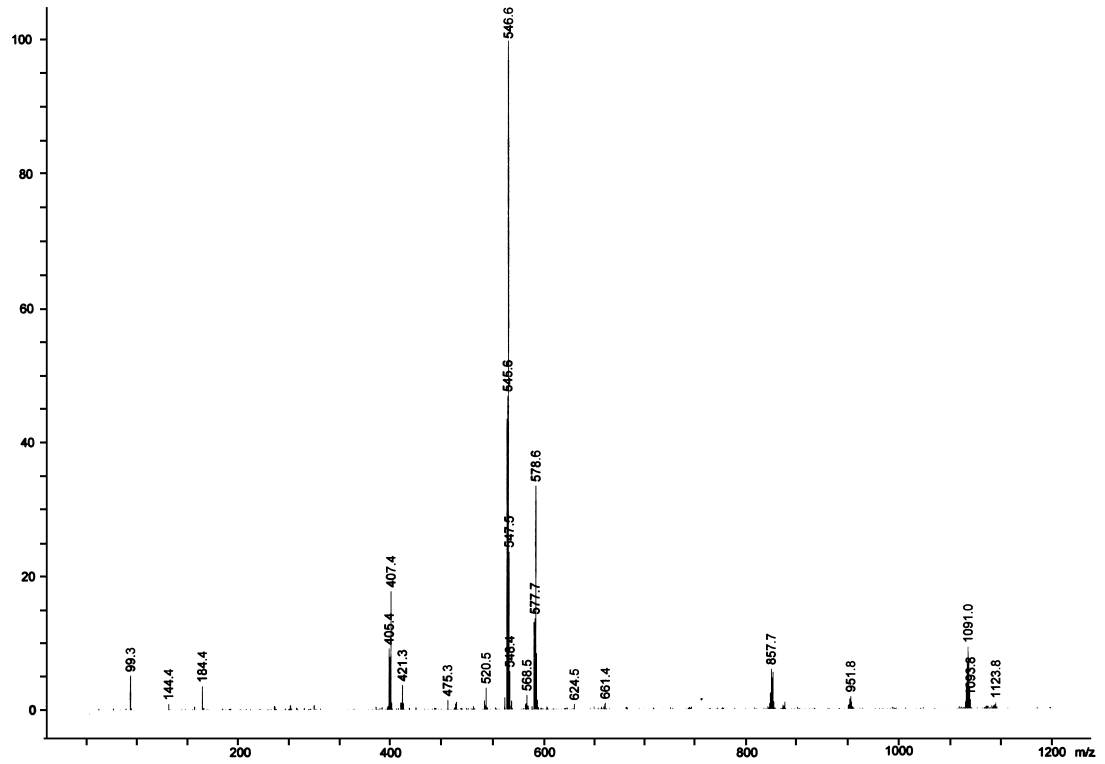


[$PbPh_2(OAc)(HMAE)$]

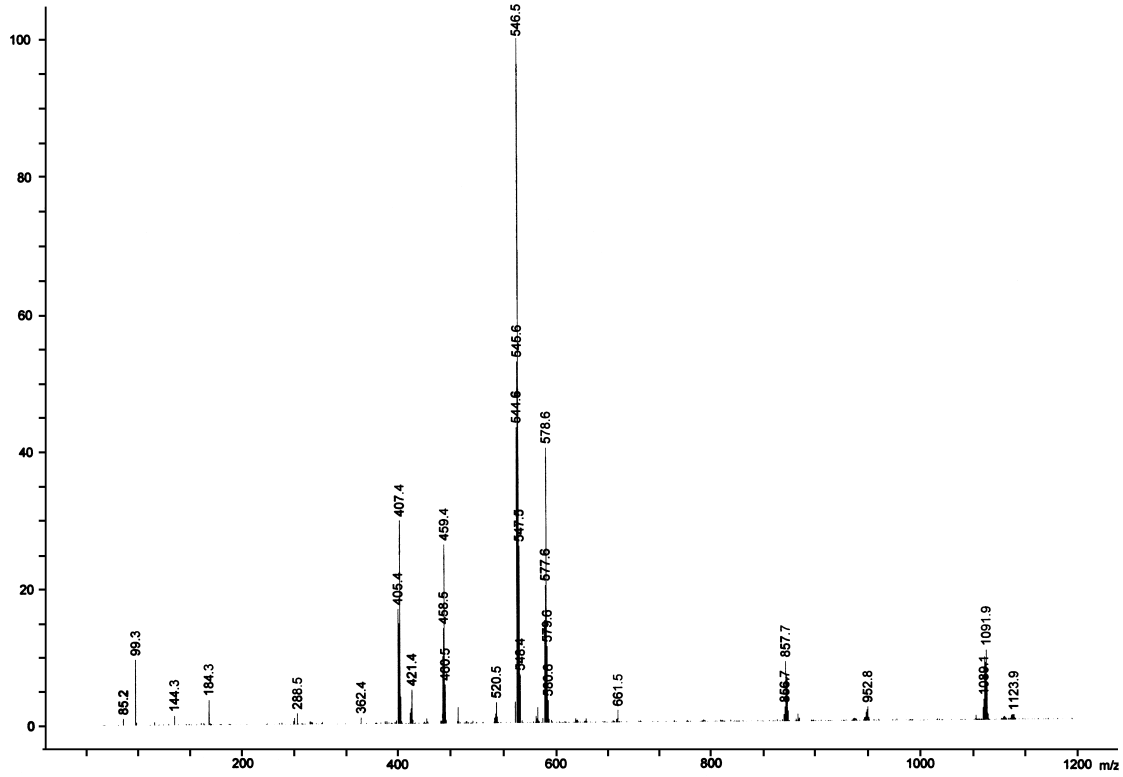
a) Fragmentador de 20V



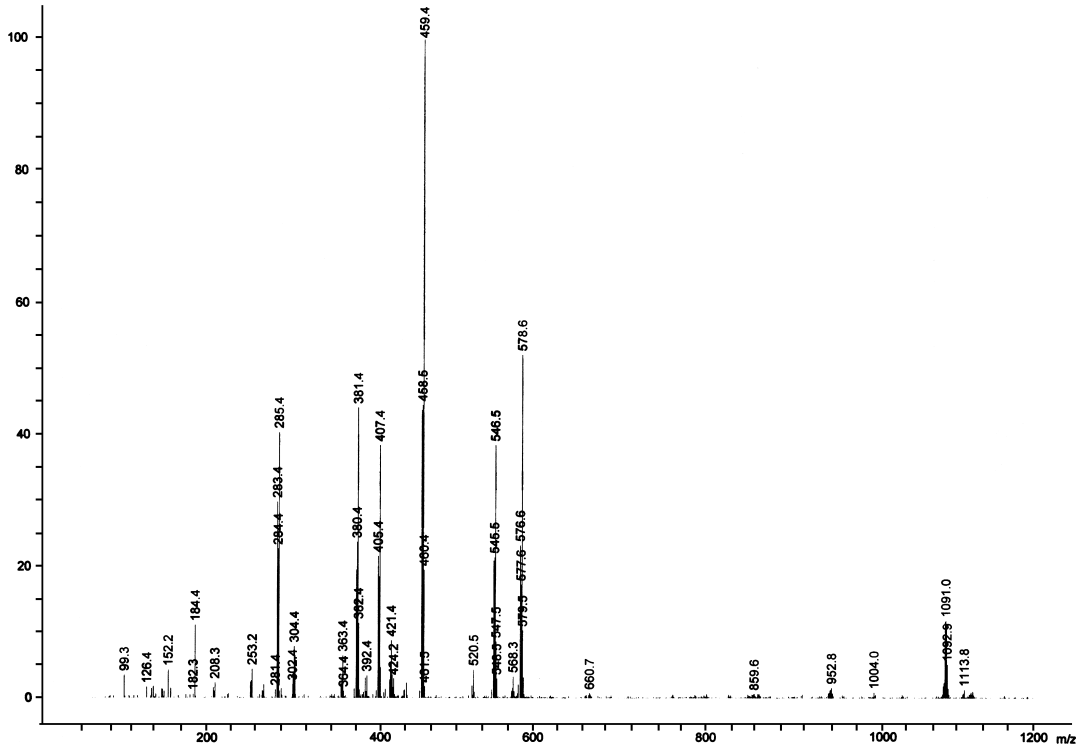
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V



d) Fragmentador de 100V

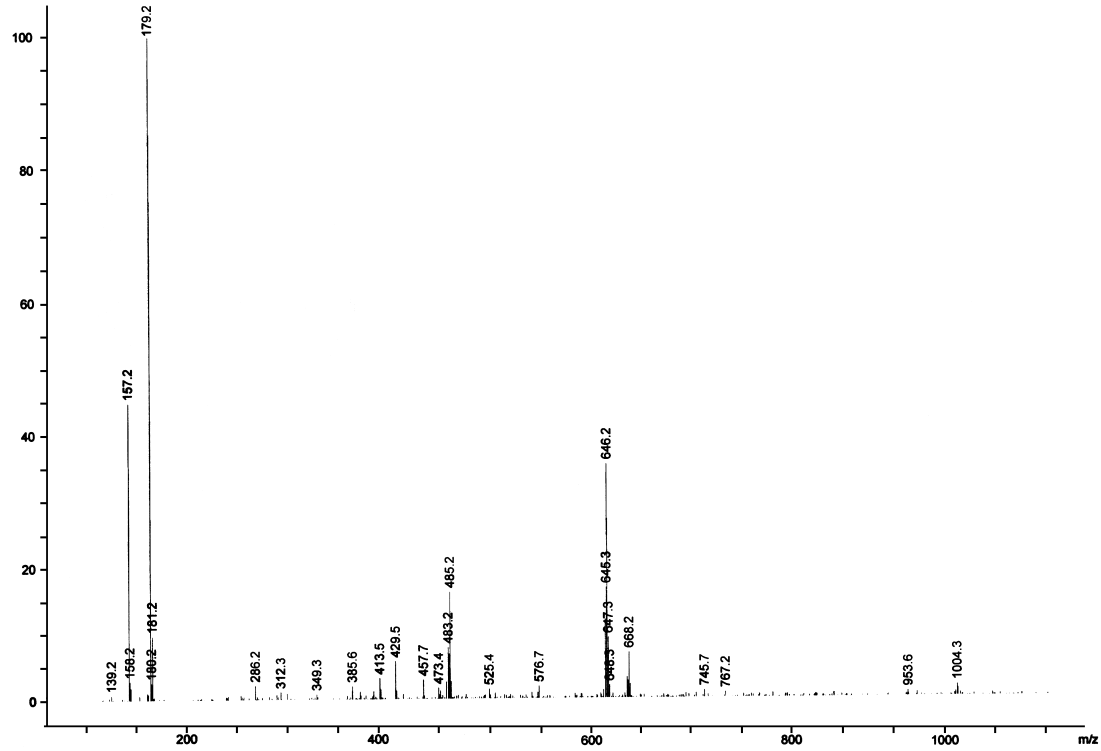


Espectro de masas ESI del complejo derivado del ligando tiosemicarbazida (H_2PAPTSC)

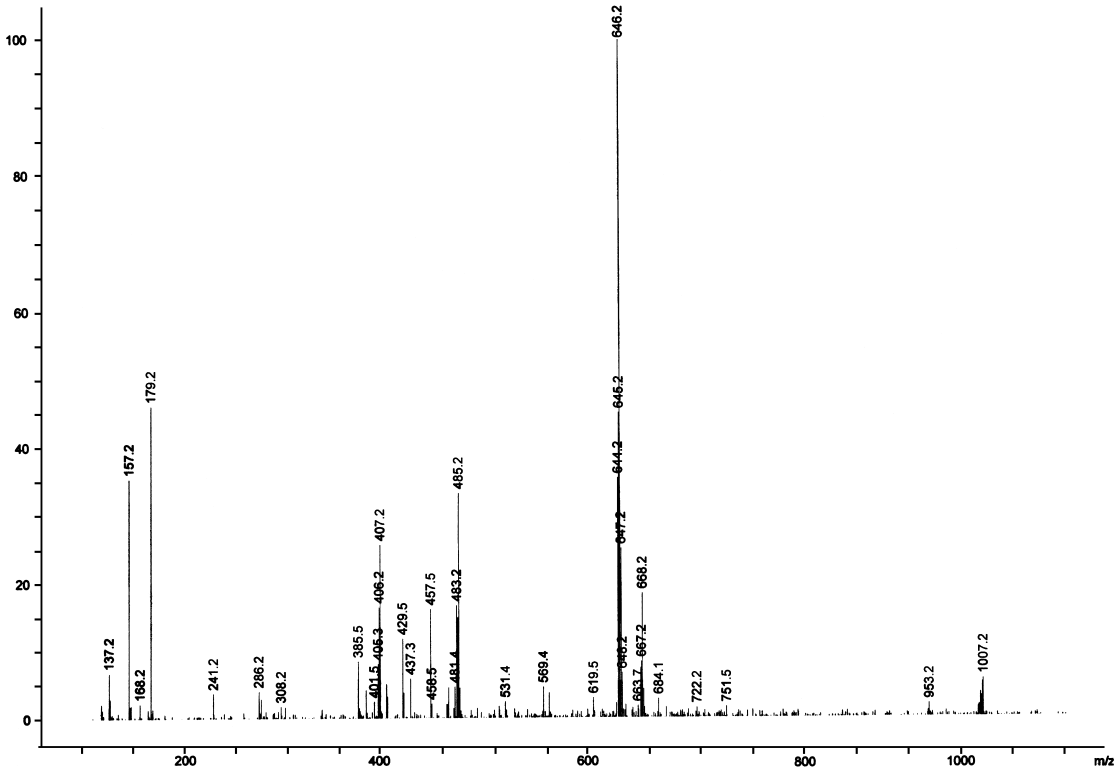
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[$PbPh_2$(PAPTSC)]·$(CH_3)_2CO$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	646	37
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	646	100
	[M+H-(Ph)]	569	5
	H_2PAPTSC+H	286	5
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	646	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	646	100
	[M+H-(Ph)]	569	3
	H_2PAPTSC	285	32

[$PbPh_2$(PAPTSC)]·$(CH_3)_2CO$

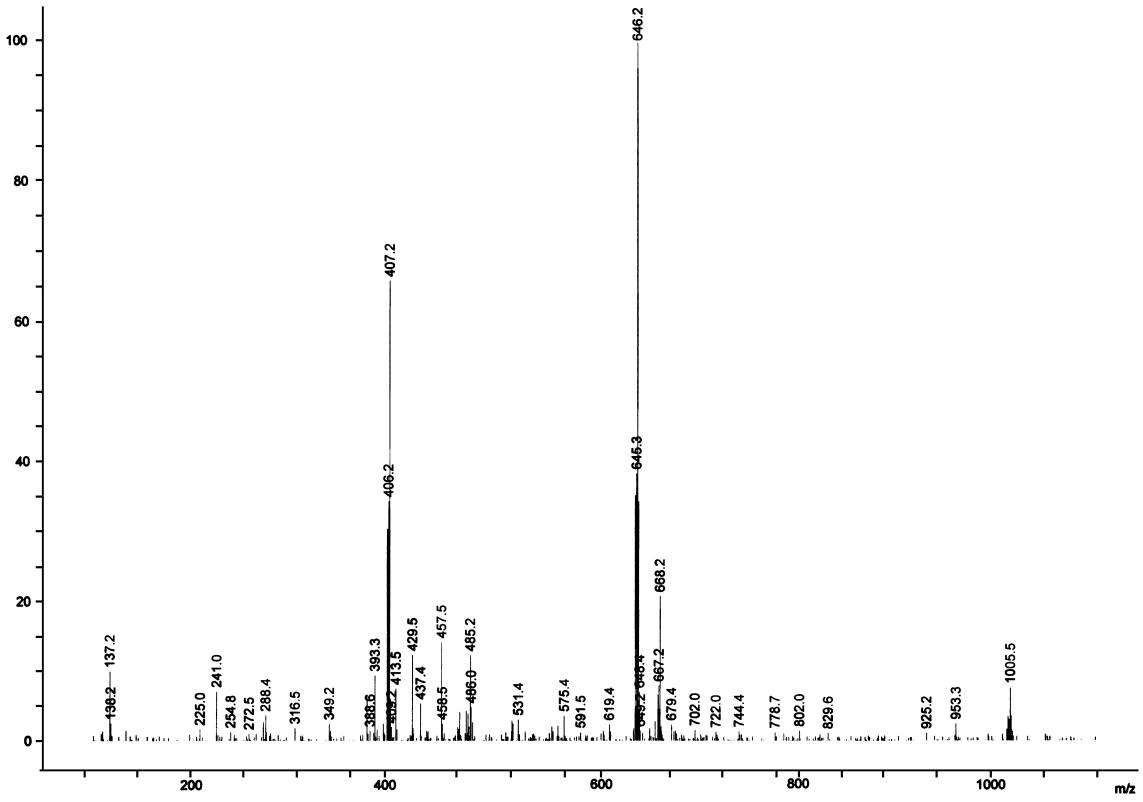
a) Fragmentador de 20V



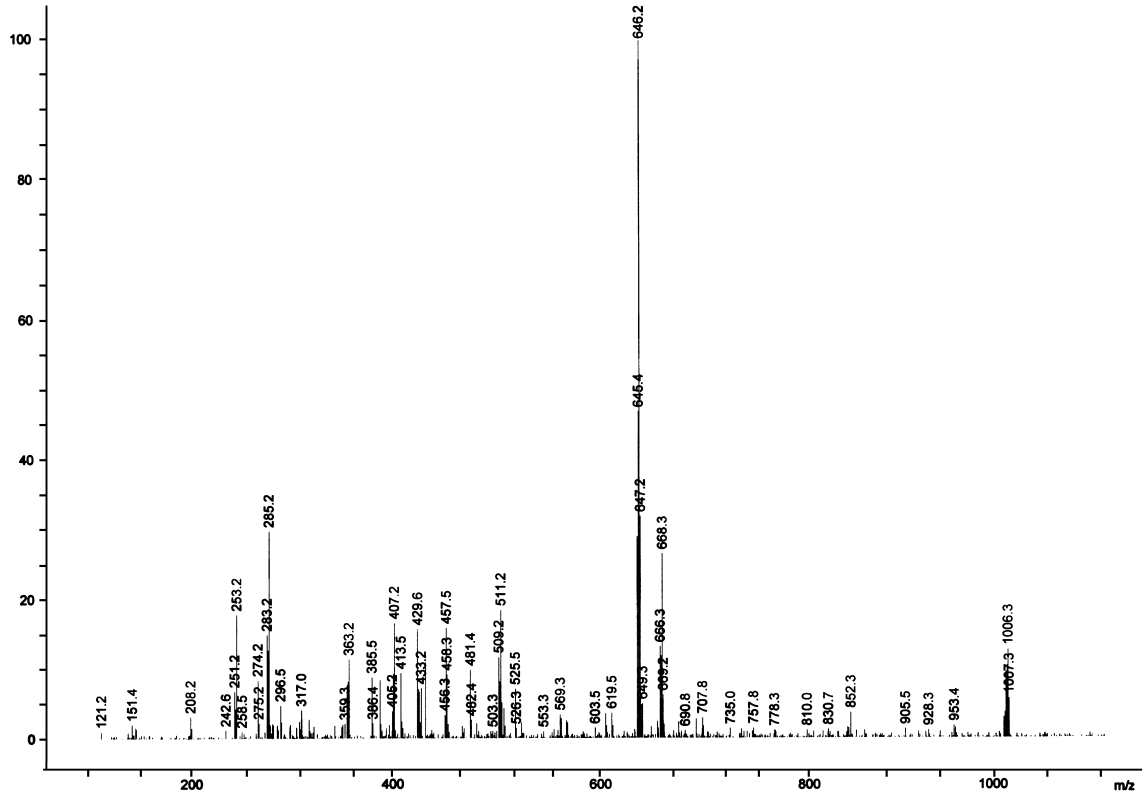
b) Fragmentador de 40V



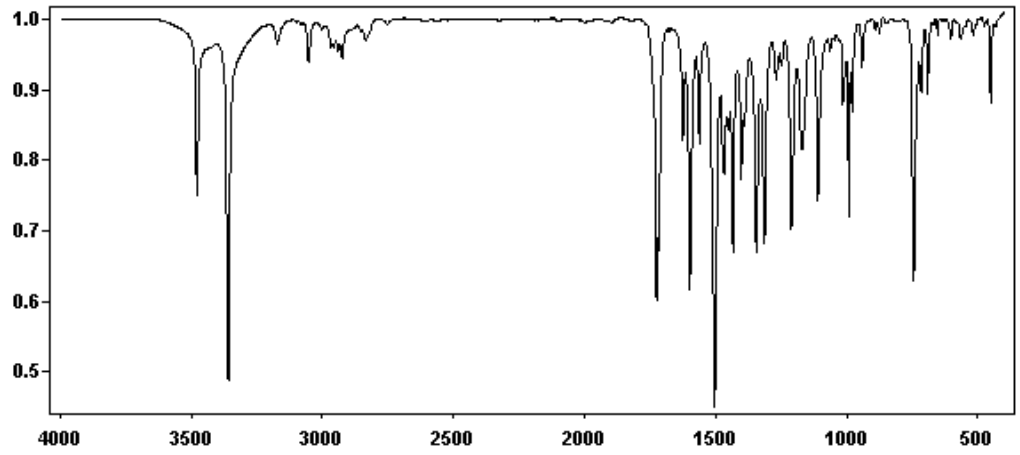
c) Fragmentador de 60V



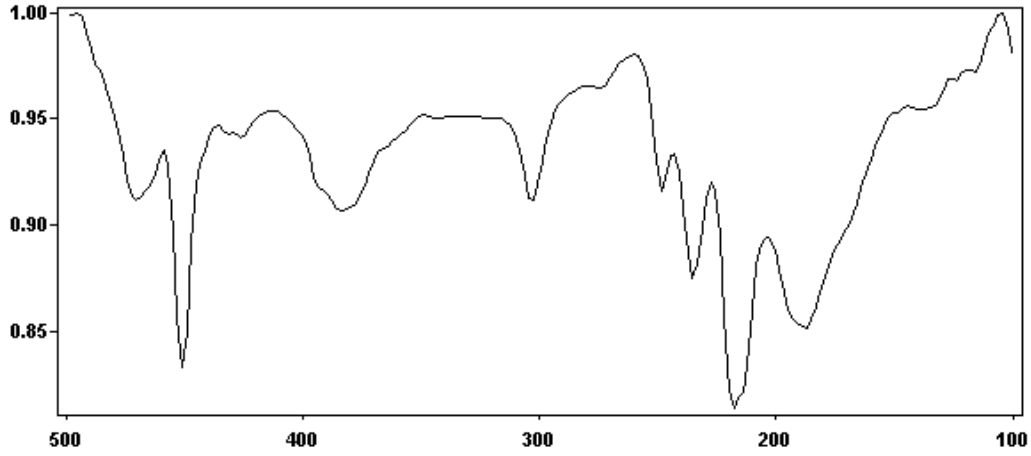
d) Fragmentador de 100V



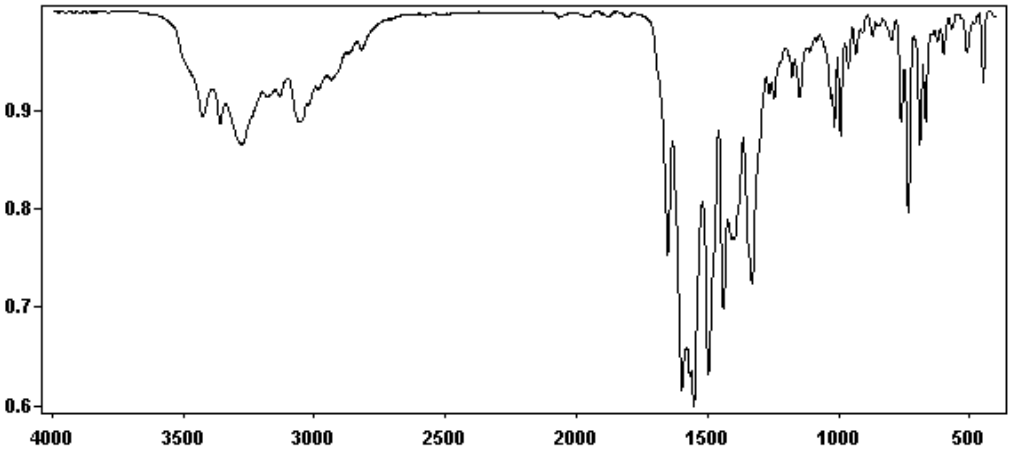
V.B.2.5.-ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL IR



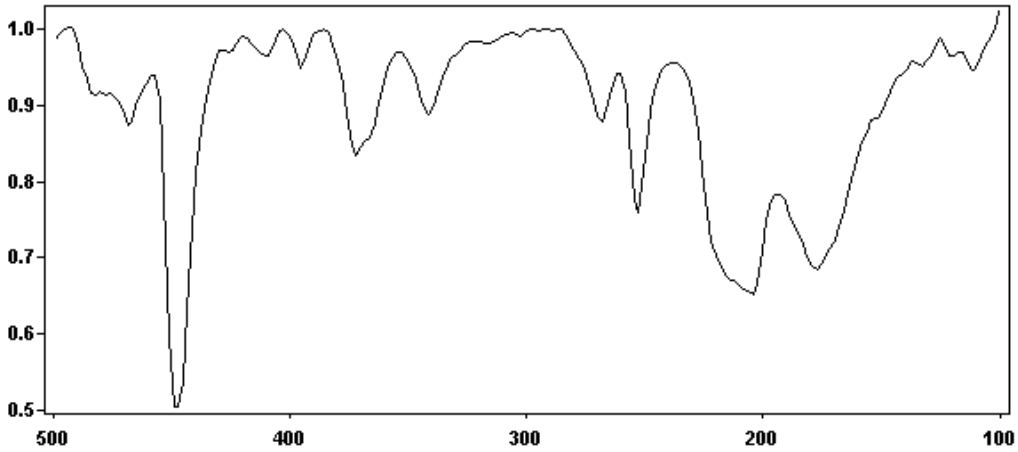
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl$(XOTSC)]** (4000-500 cm^{-1})



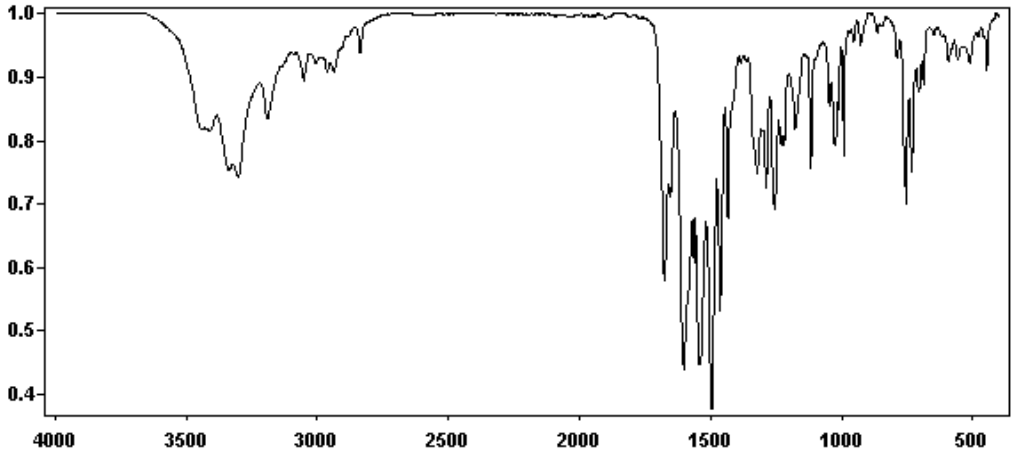
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl$(XOTSC)]** (500-100 cm^{-1})



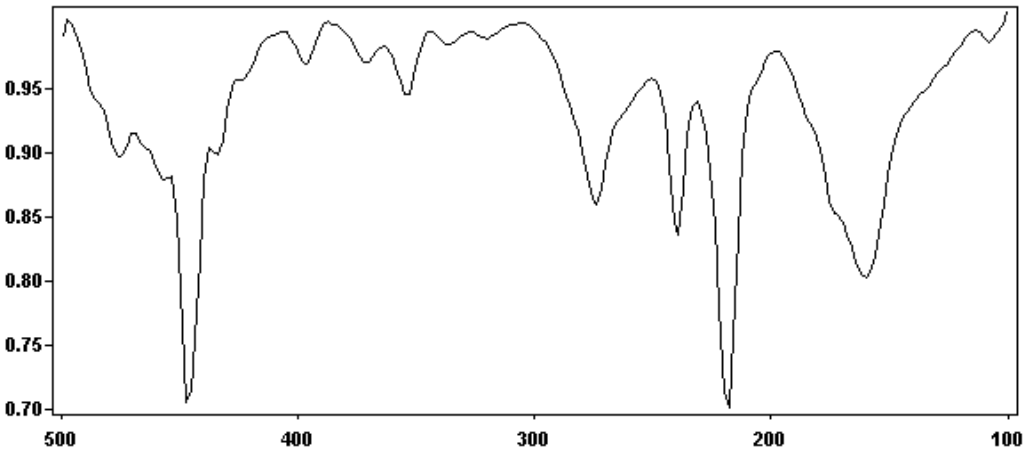
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH** (4000-500 cm^{-1})



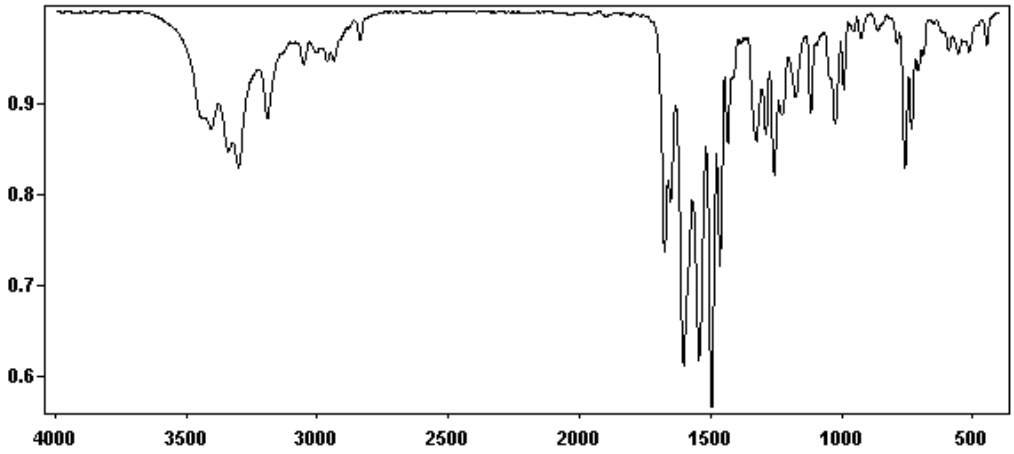
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(ANTSC)$]·2MeOH** (500-100 cm^{-1})



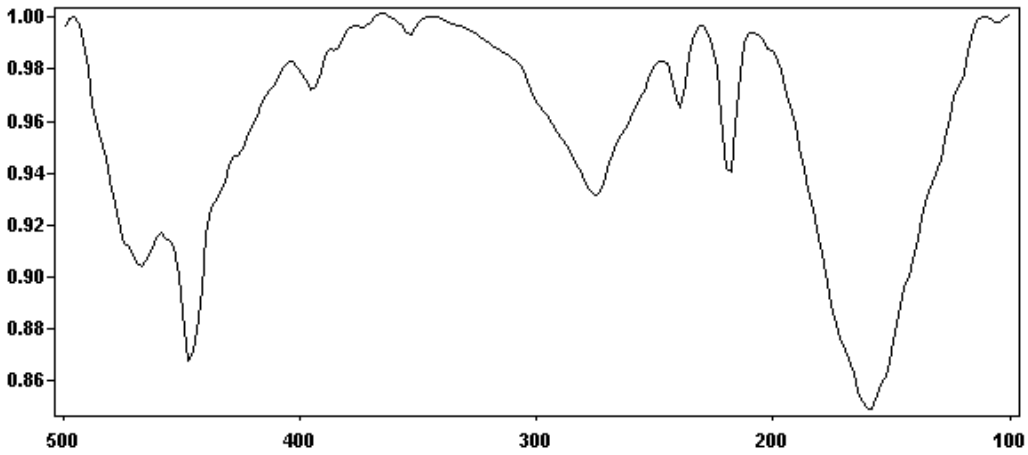
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(ISTSC)_2$]** (4000-500 cm^{-1})



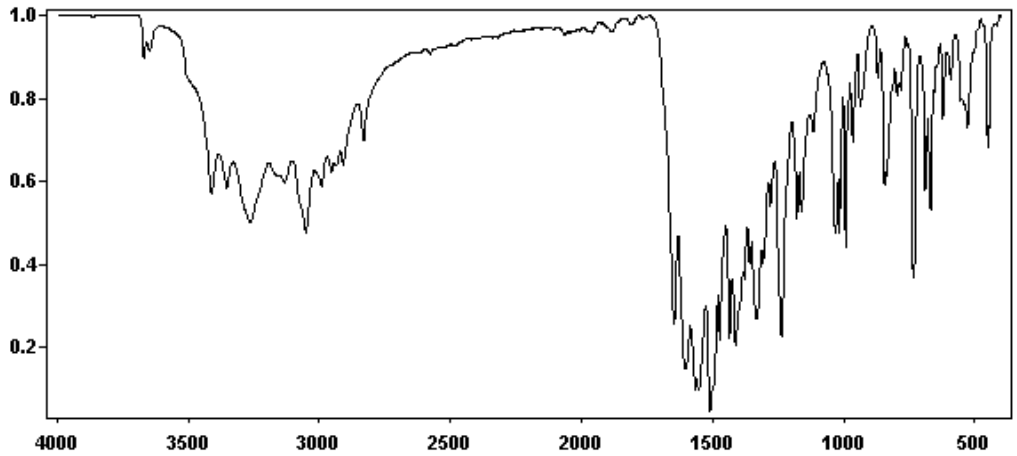
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(ISTSC)_2$]** (500-100 cm^{-1})



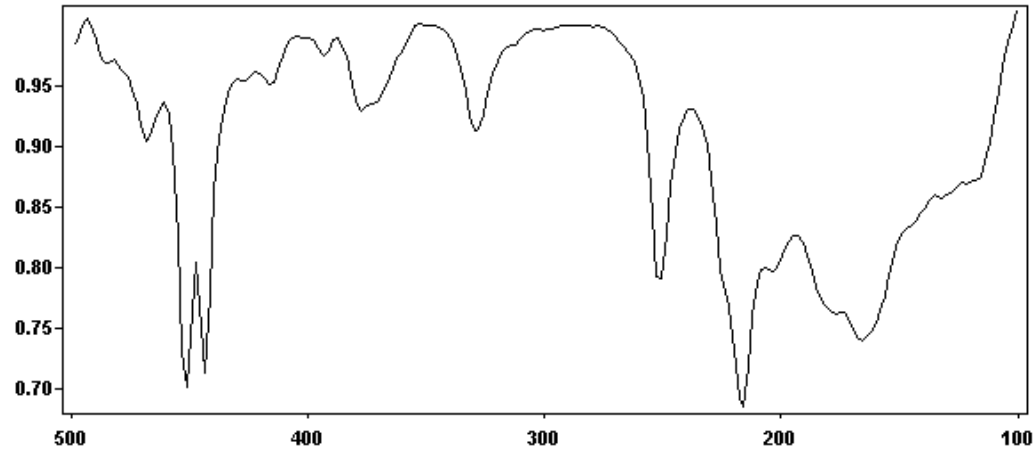
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(ISTSC)$]** (4000-500 cm^{-1})



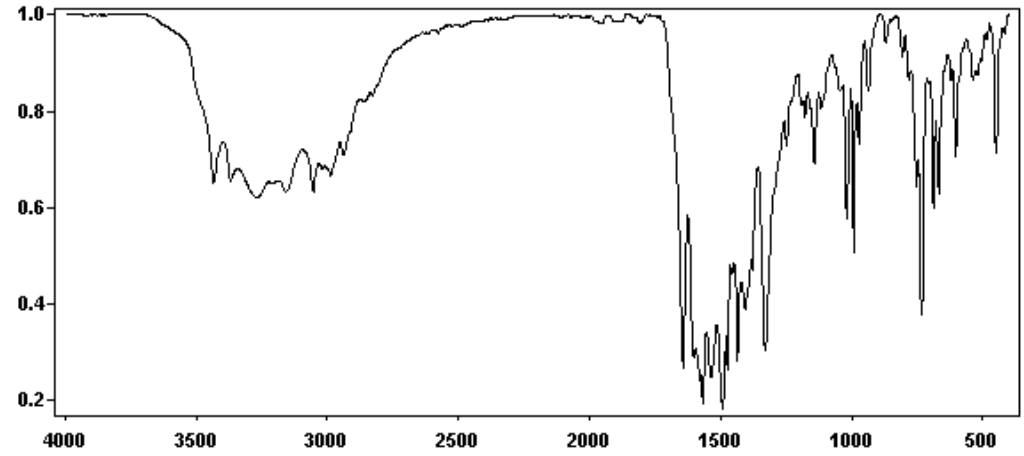
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(ISTSC)$]** (500-100 cm^{-1})



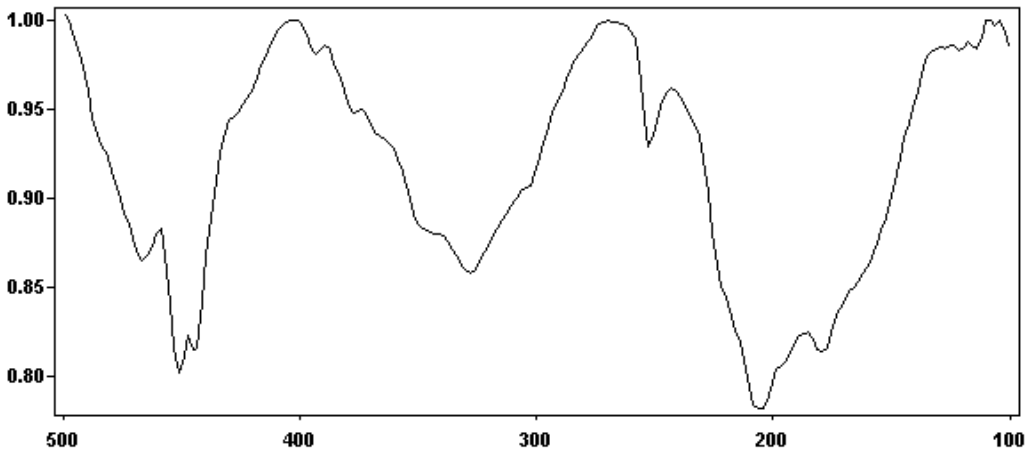
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$** (4000-500 cm^{-1})



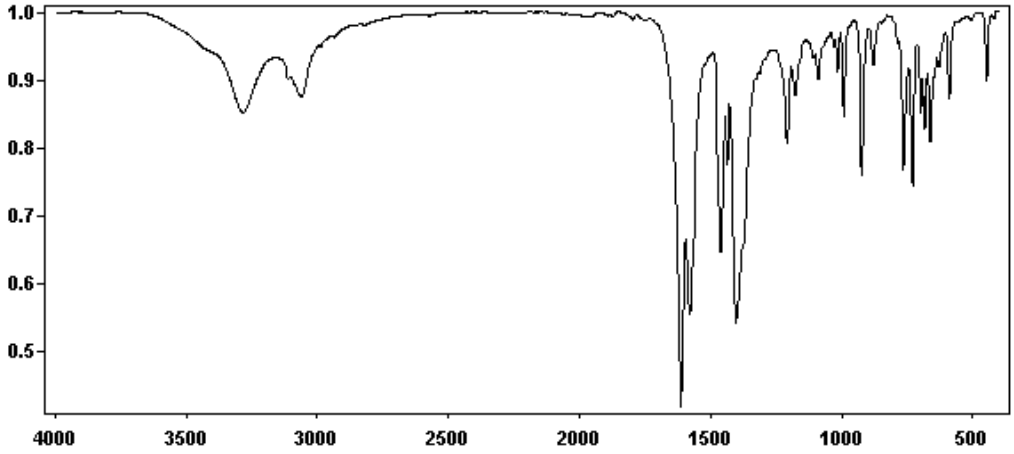
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$** (500-100 cm^{-1})



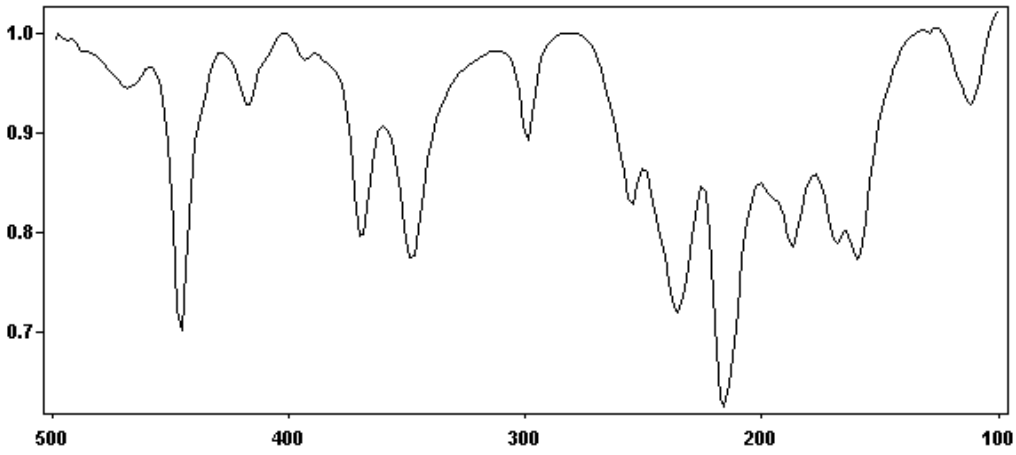
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$** (4000-500 cm^{-1})



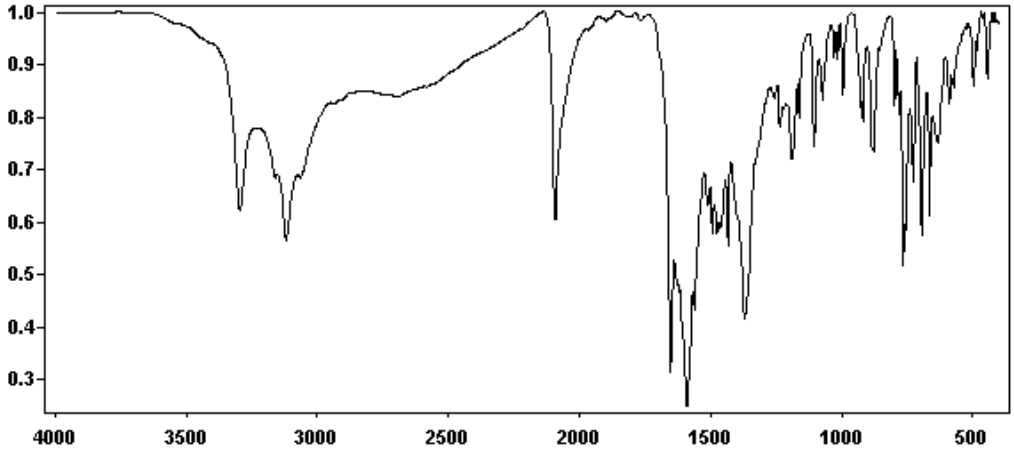
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$** (500-100 cm^{-1})



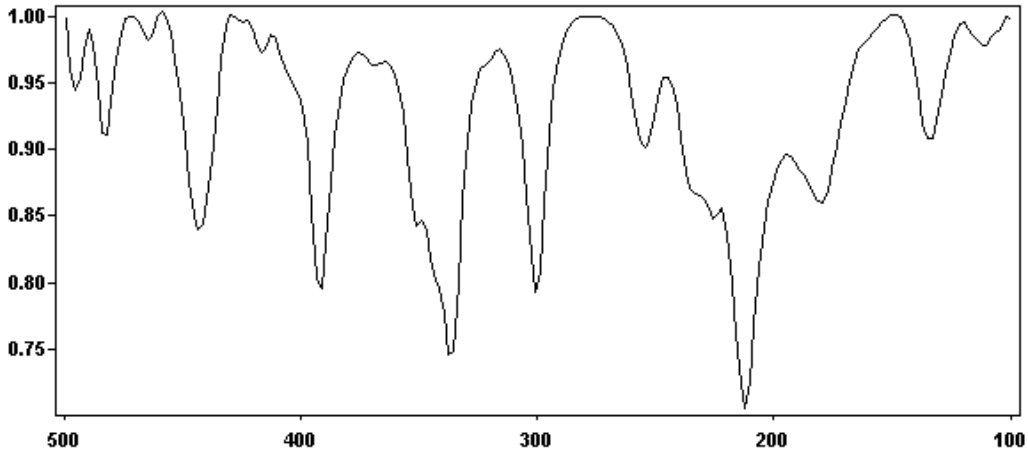
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl(HB)$]** (4000-500 cm^{-1})



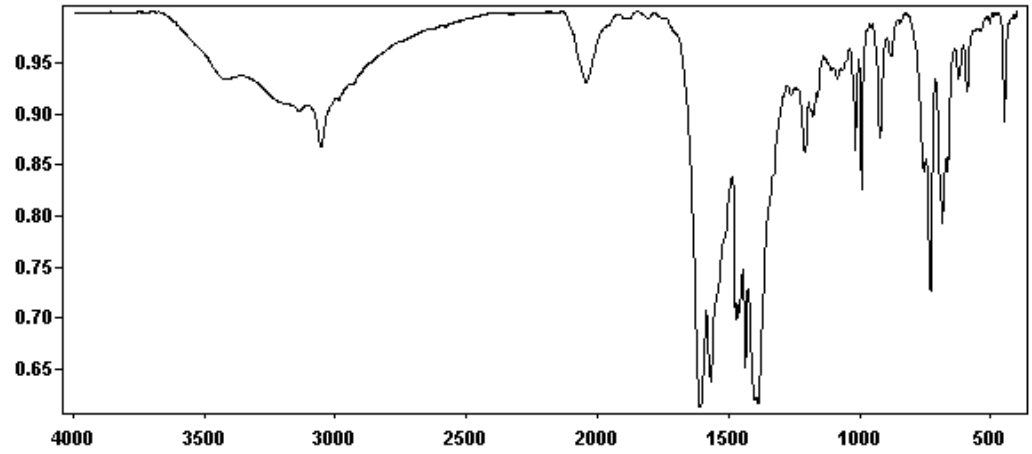
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2Cl(HB)$]** (500-100 cm^{-1})



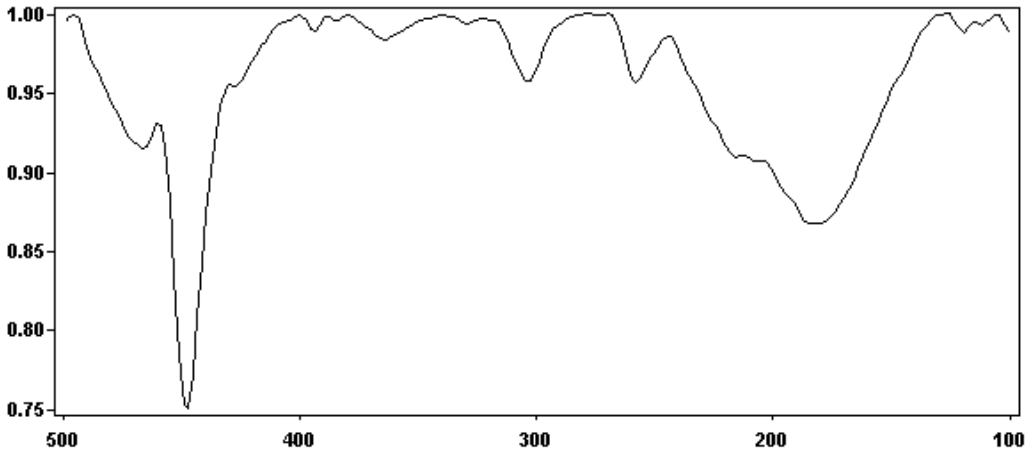
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(HB)_2$]** (4000-500 cm^{-1})



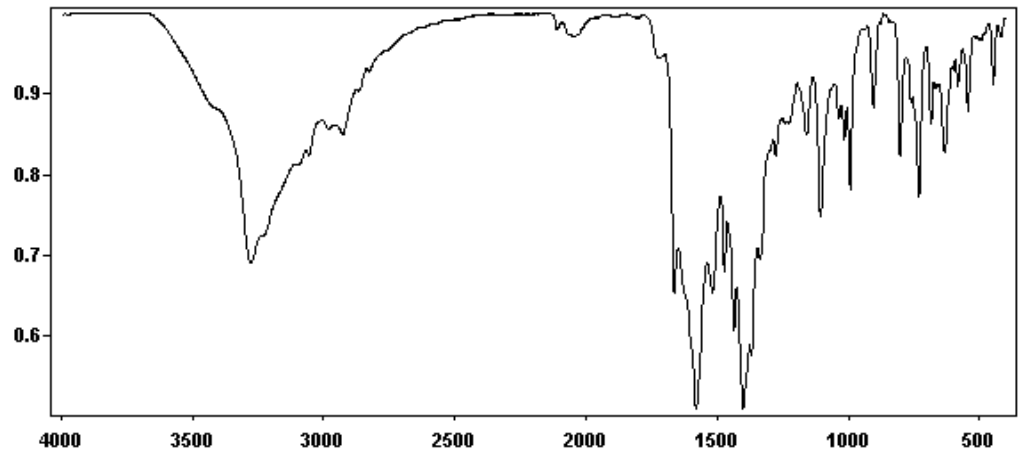
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(HB)_2$]** (500-100 cm^{-1})



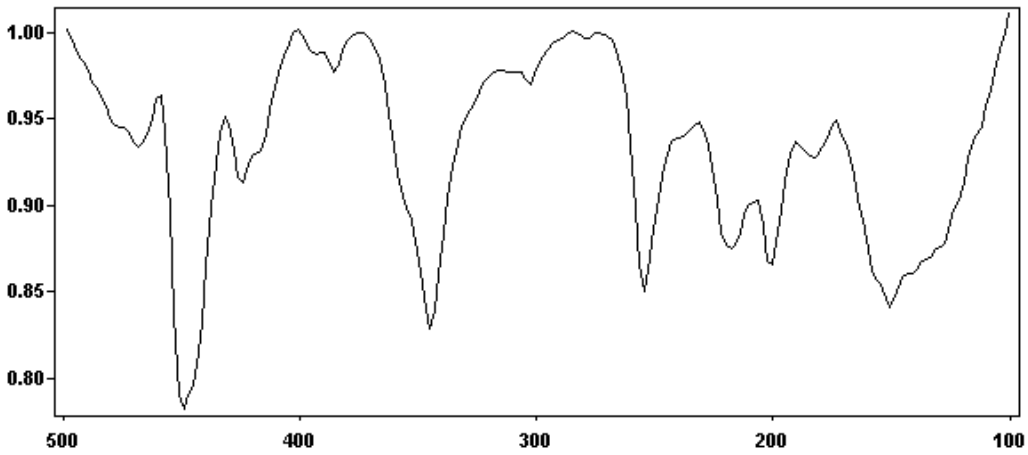
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(HB)$]** (4000-500 cm^{-1})



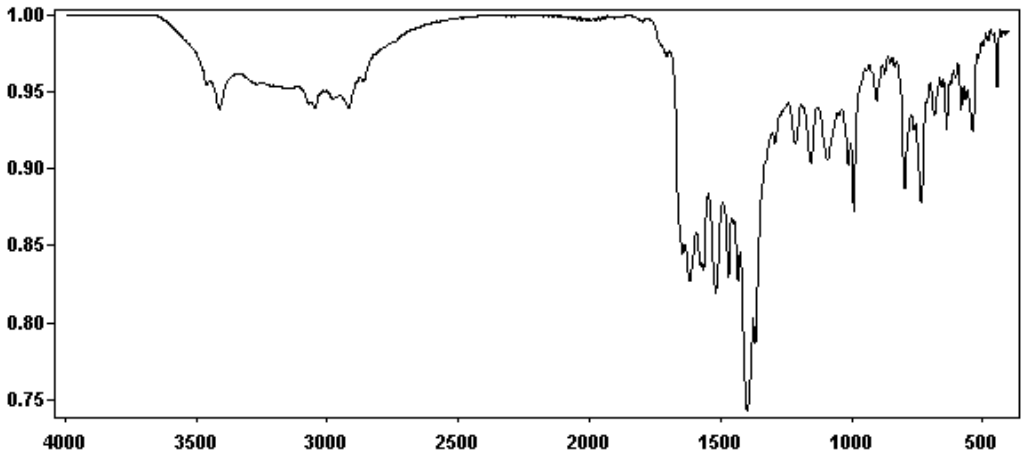
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(HB)$]** (500-100 cm^{-1})



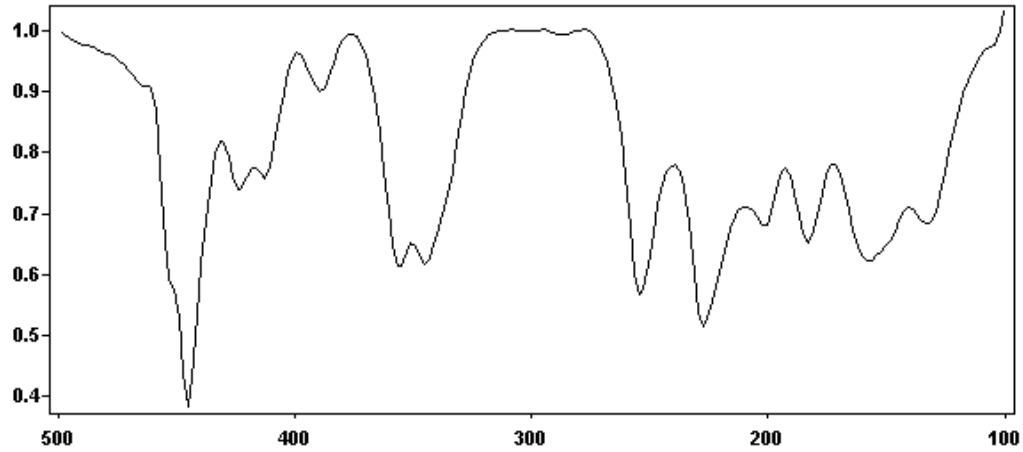
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2(HX)_2]$** (4000-500 cm^{-1})



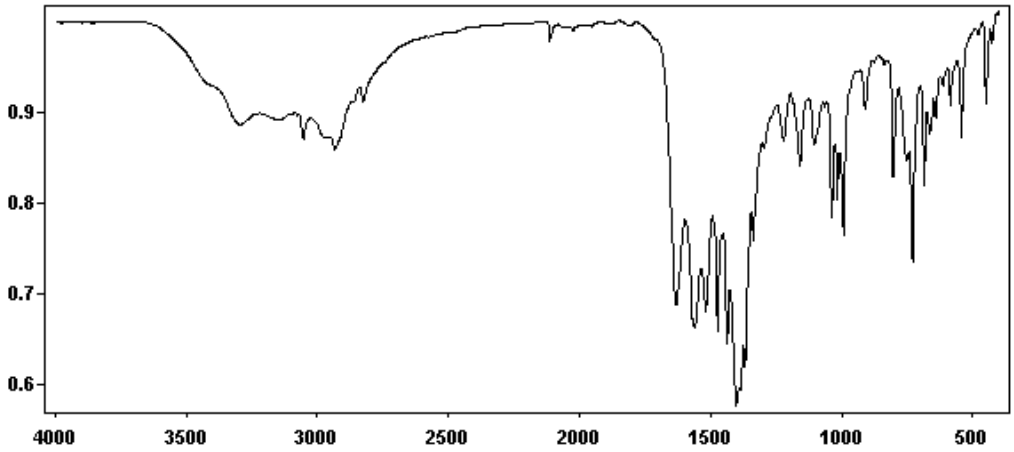
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2(HX)_2]$** (500-100 cm^{-1})



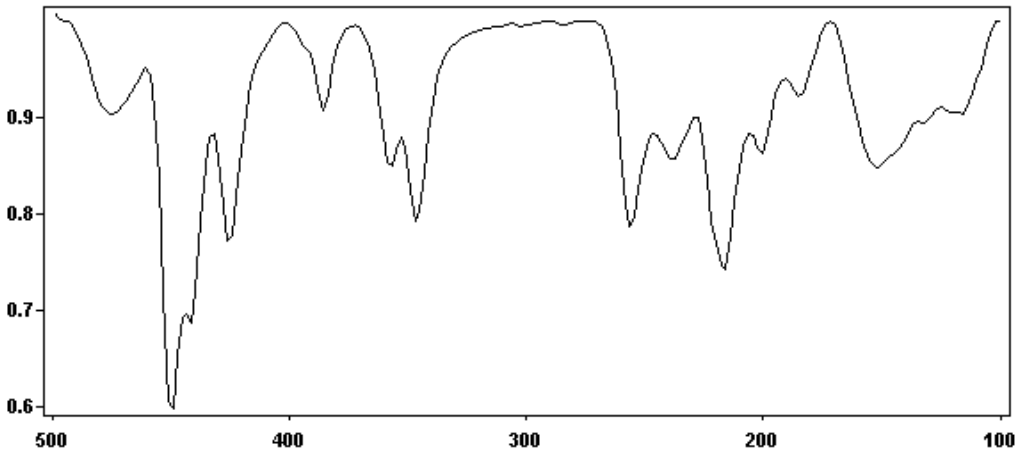
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2(HE)_2]\cdot H_2O$** (4000-500 cm^{-1})



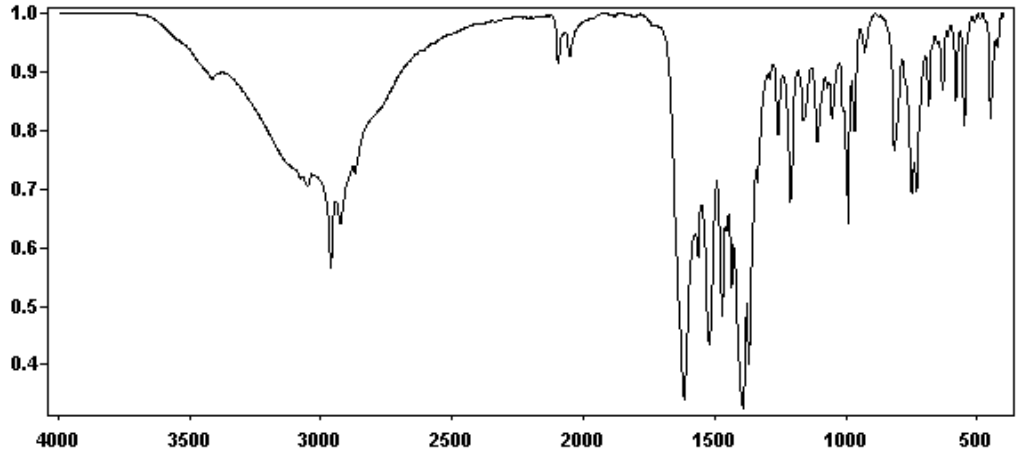
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(HE)_2$]·H_2O** (500-100 cm^{-1})



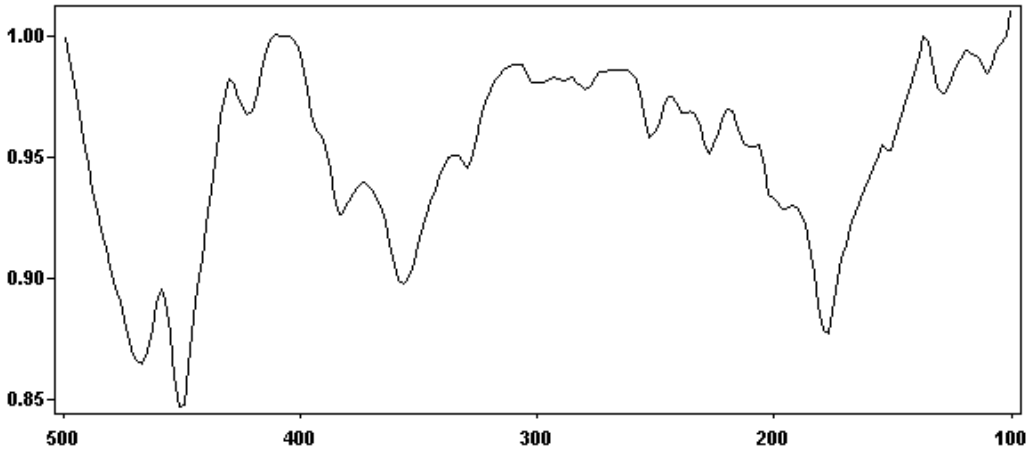
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2$(OAc)(HE)]·MeOH** (4000-500 cm^{-1})



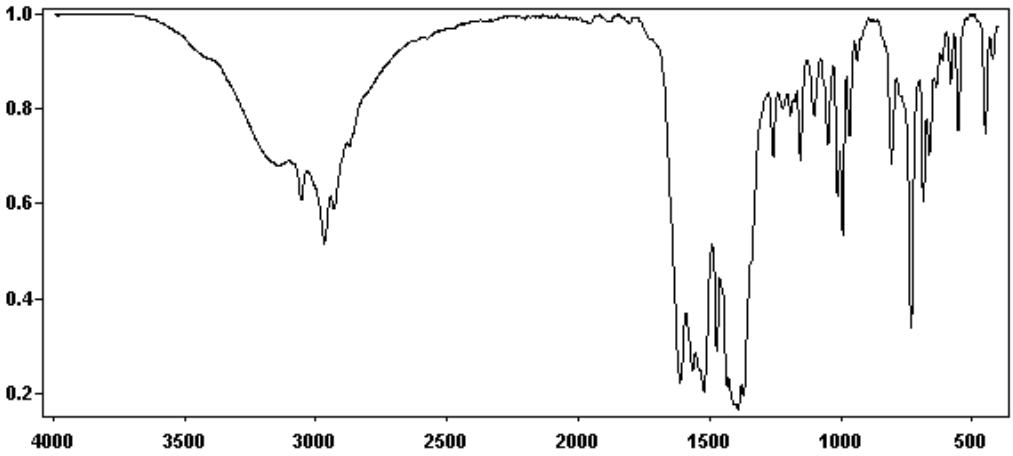
Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2$(OAc)(HE)]·MeOH** (500-100 cm^{-1})



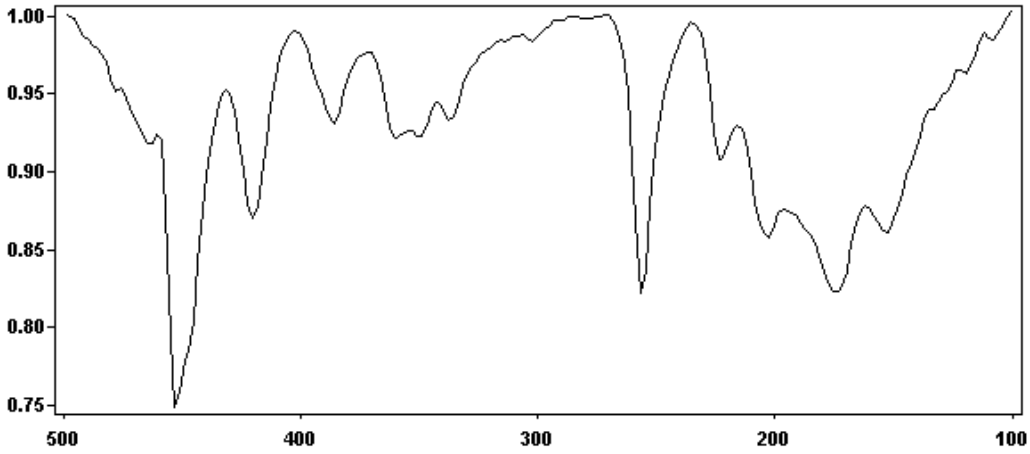
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2(HEE)_2]$** (4000-500 cm^{-1})



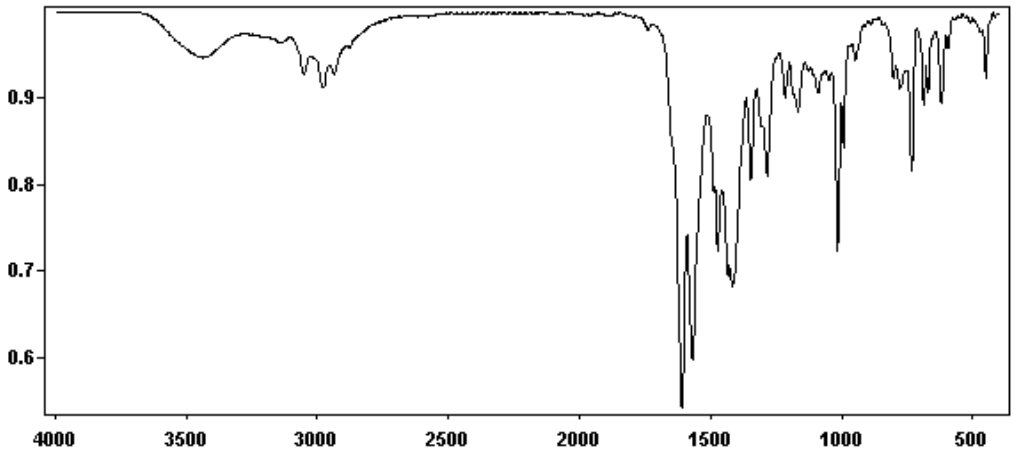
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2(HEE)_2]$** (500-100 cm^{-1})



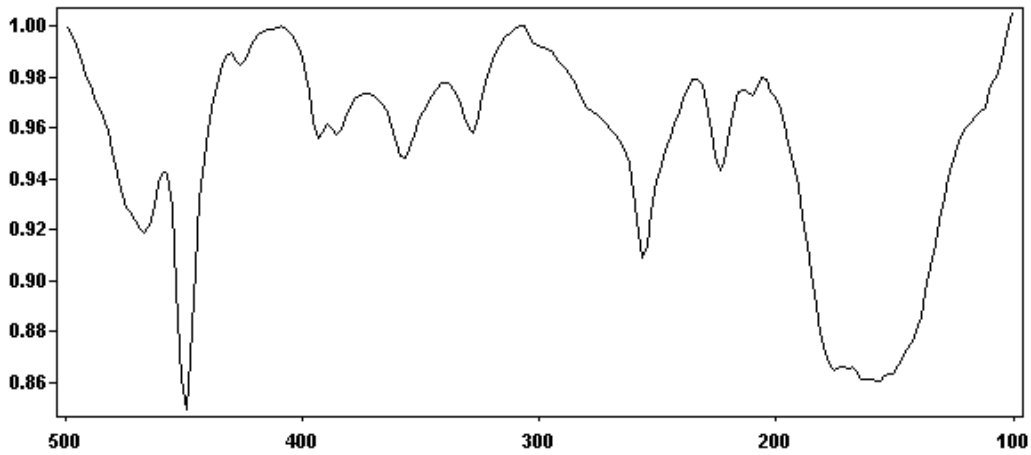
Espectro IR (KBr) de **$[PbPh_2(OAc)(HEE)]$** (4000-500 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(HEE)$]** (500-100 cm^{-1})



Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(HMAE)$]** (4000-500 cm^{-1})

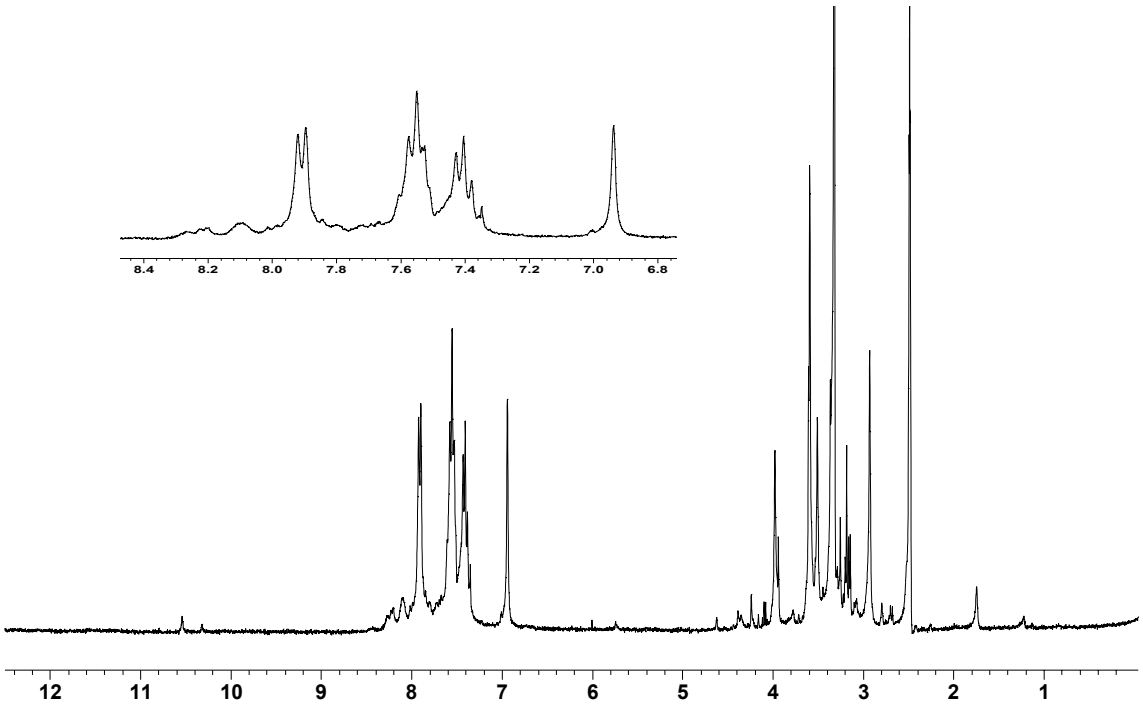


Espectro IR (KBr) de **[$PbPh_2(OAc)(HMAE)$]** (500-100 cm^{-1})

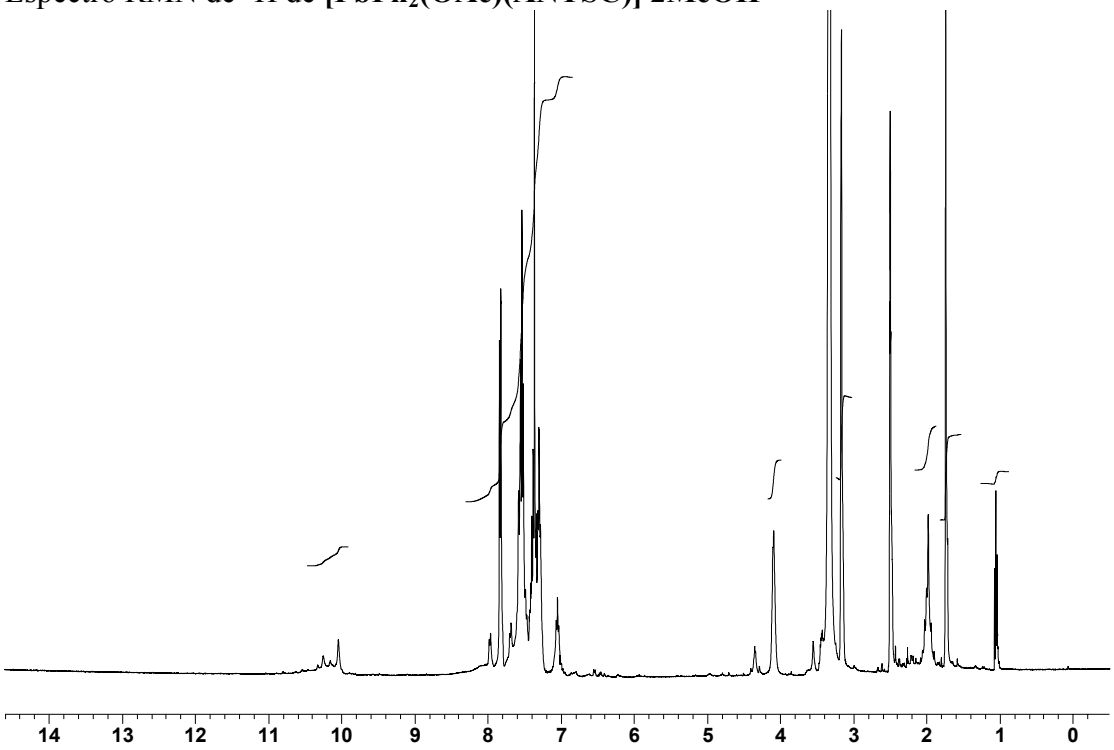
V.B.2.6.-ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H, ^{13}C Y ^{207}Pb

V.B.2.6.1.- RMN DE ^{1}H

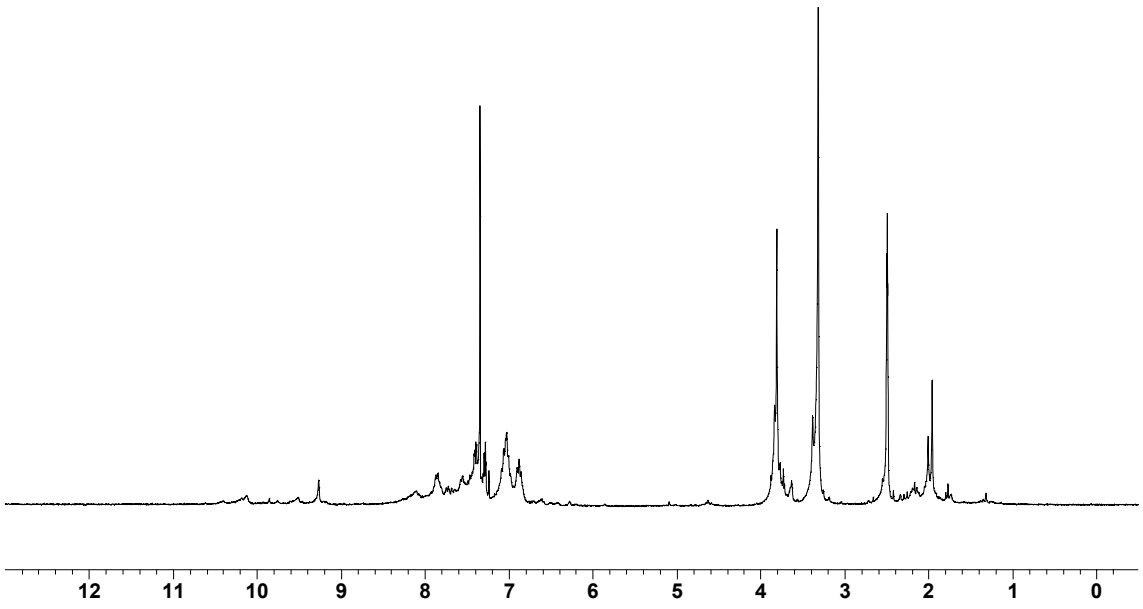
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2Cl$(XOTSC)]**



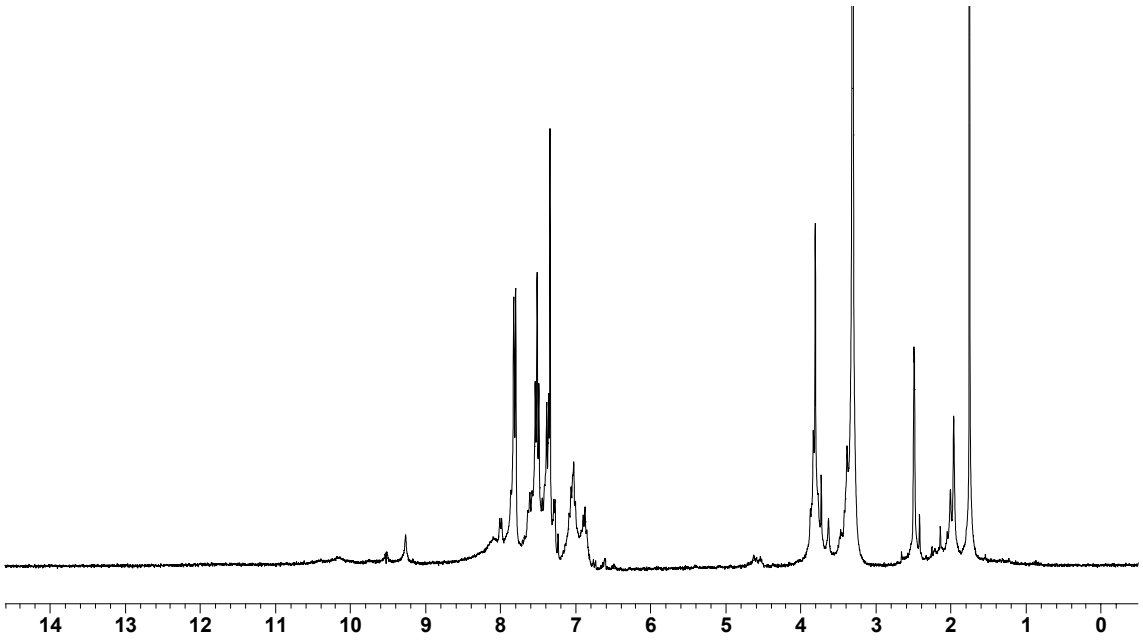
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH**



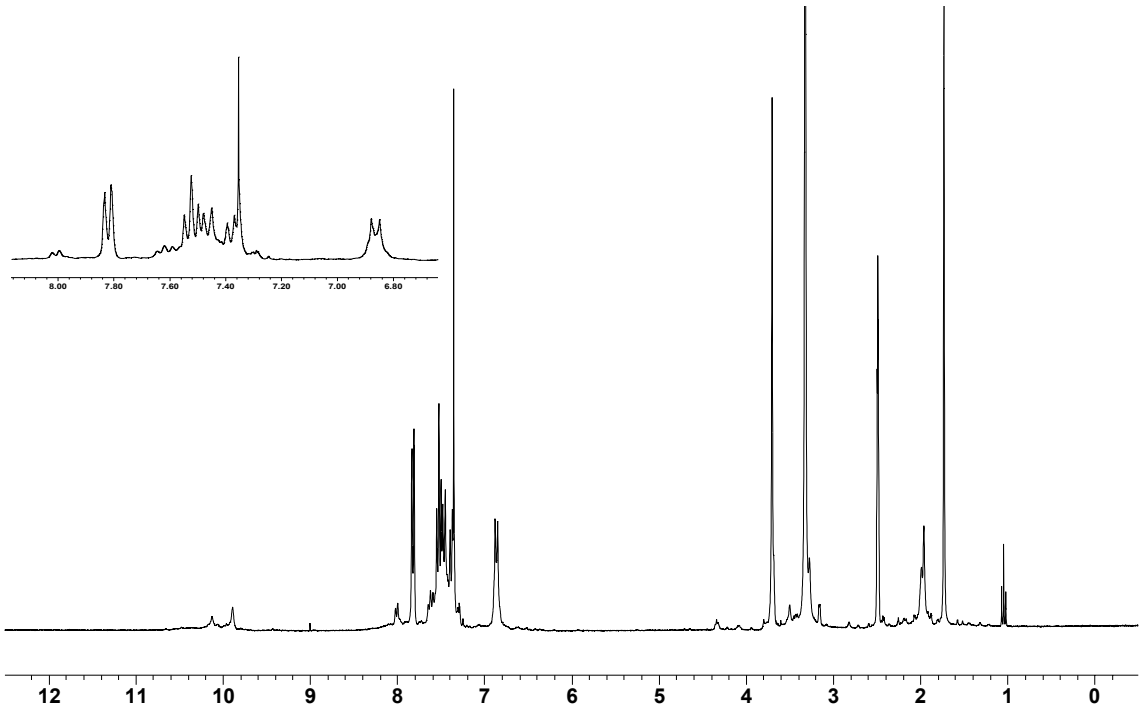
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2(ISTSC)_2$]**



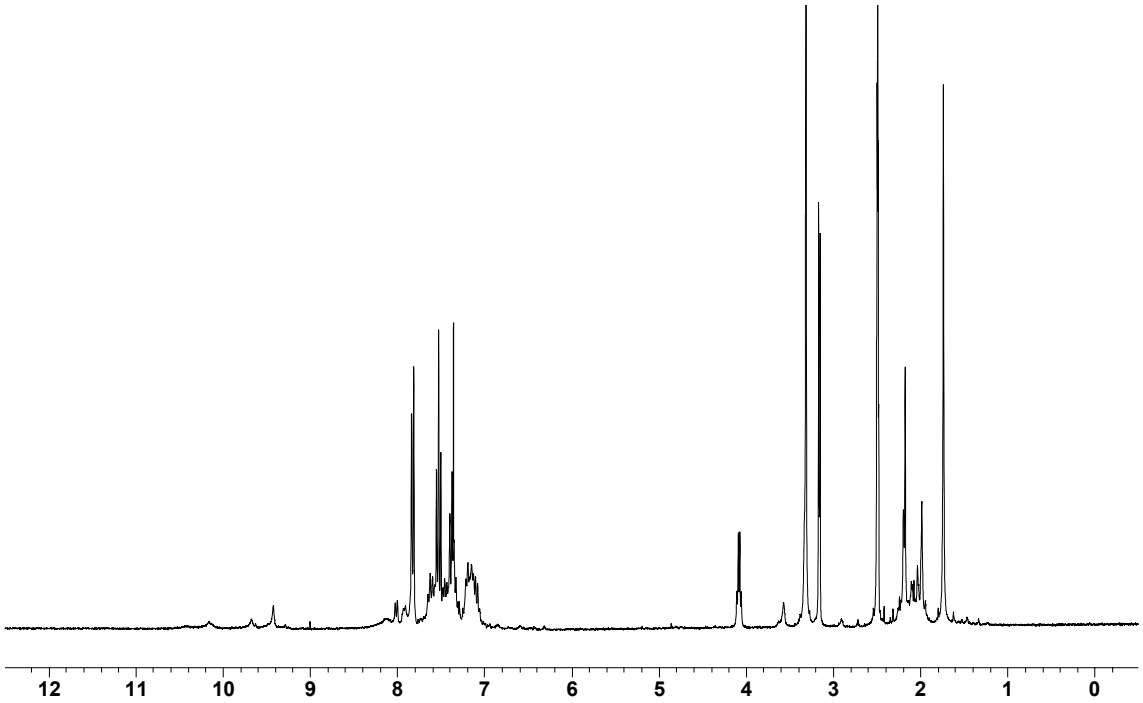
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2(OAc)(ISTSC)$]**



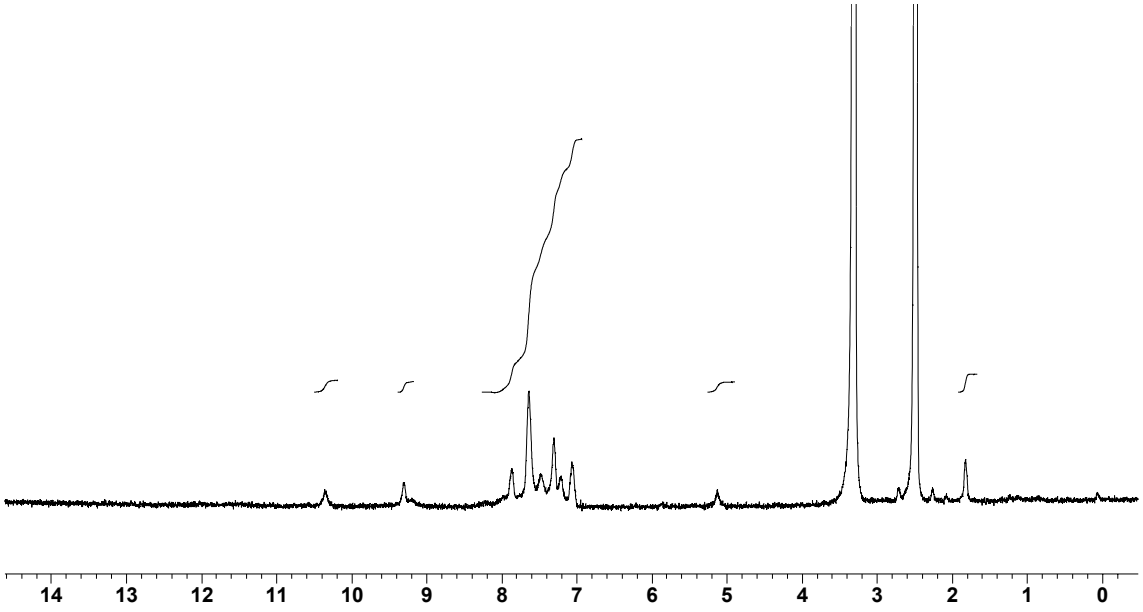
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]\cdot H_2O$**



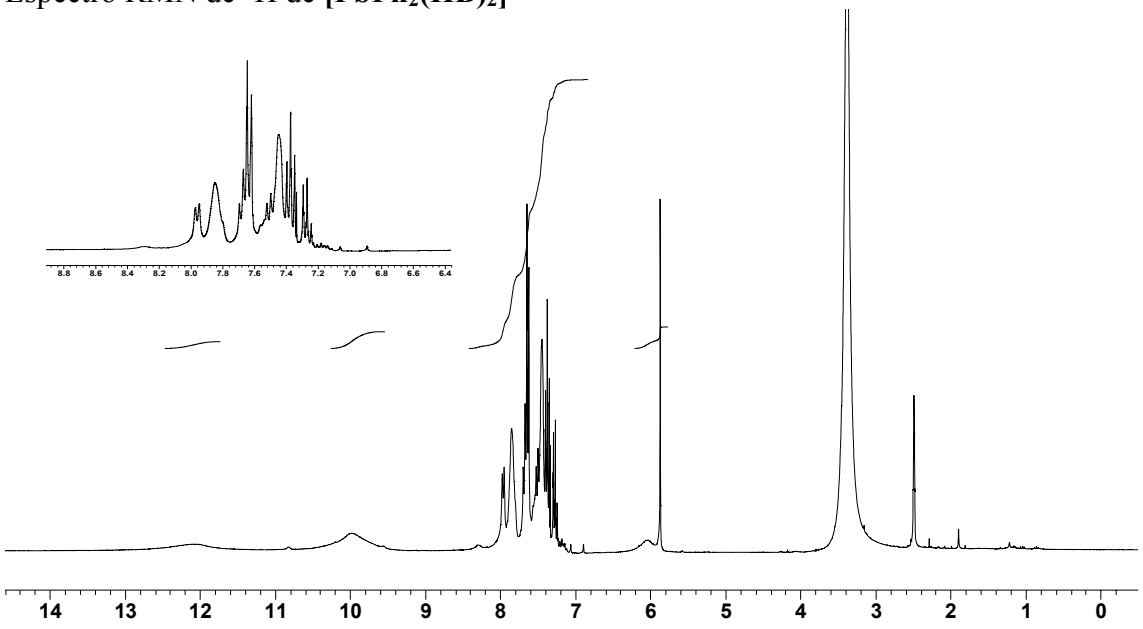
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)]\cdot 0,75MeOH$**



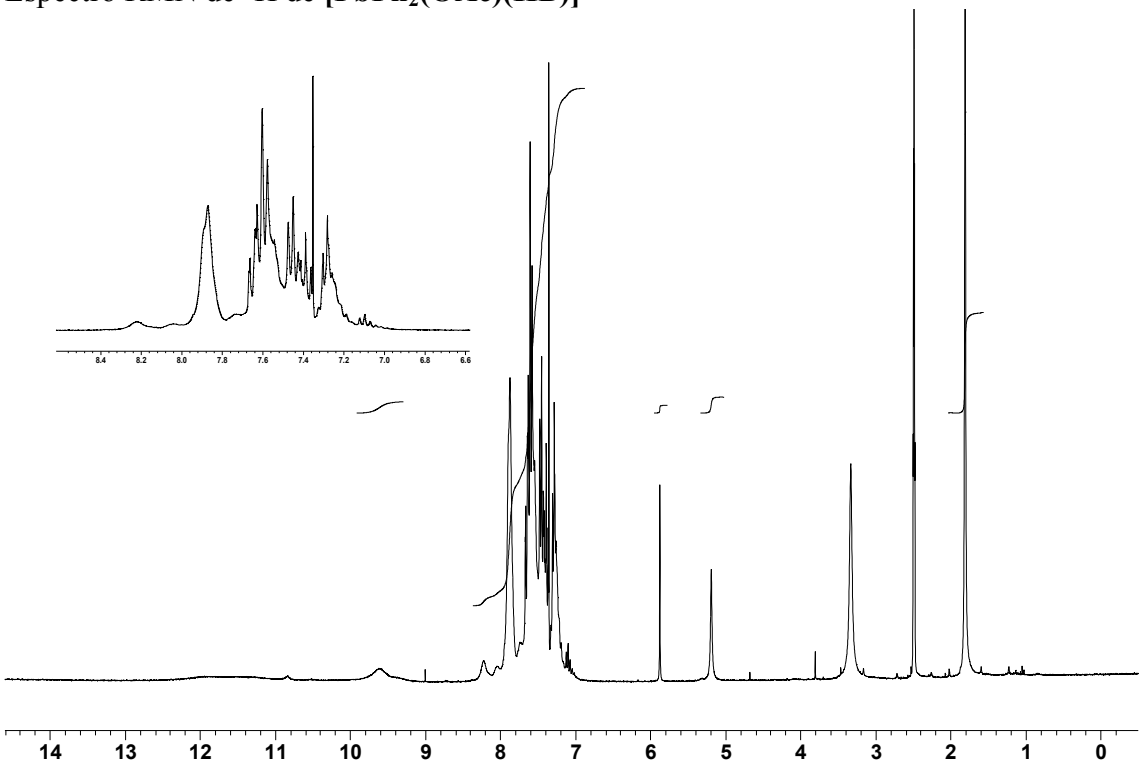
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2Cl(HB)$]**



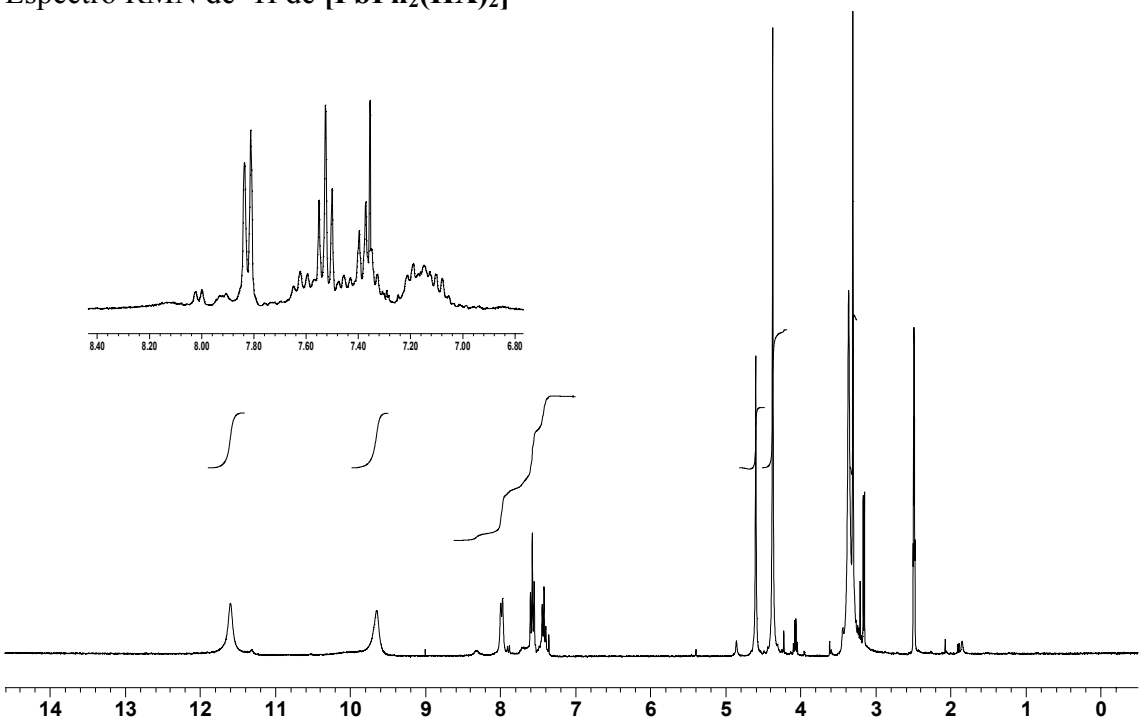
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2(HB)_2$]**



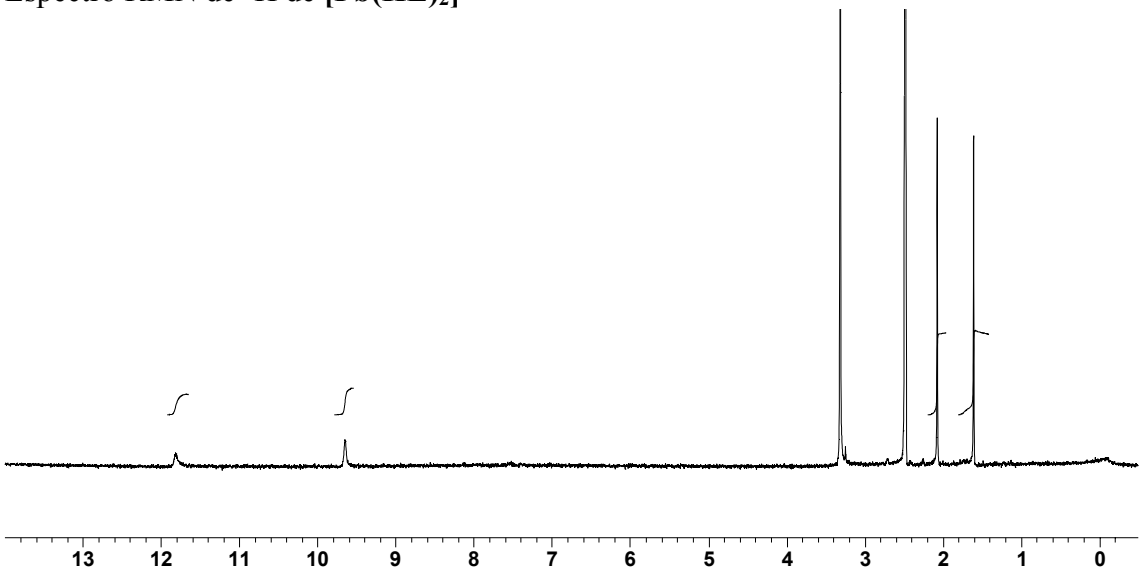
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(OAc)(HB)]$**



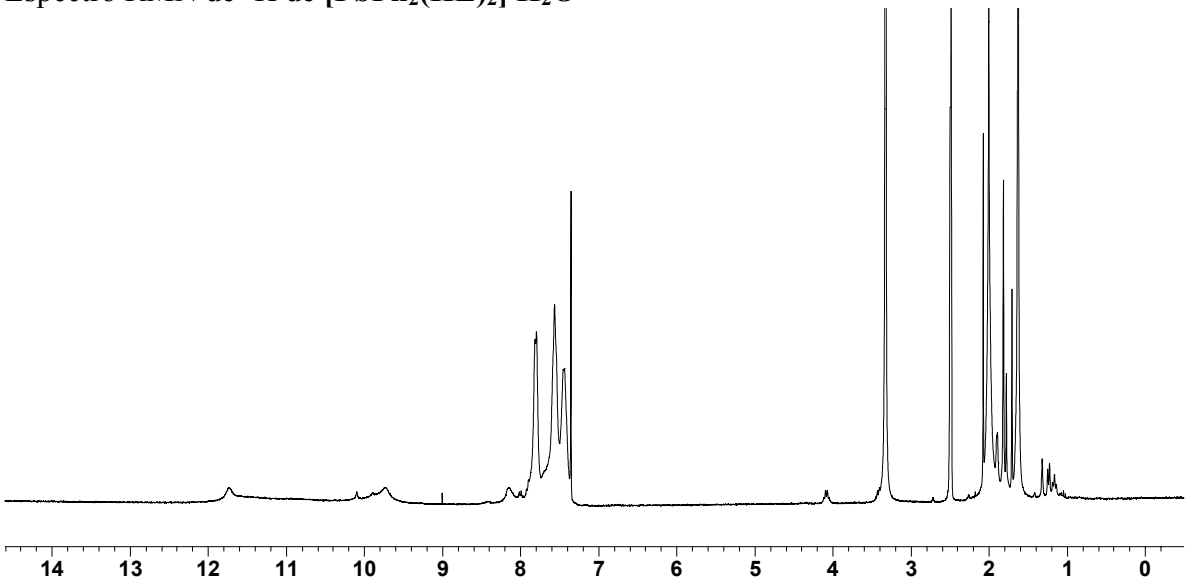
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(HX)_2]$**



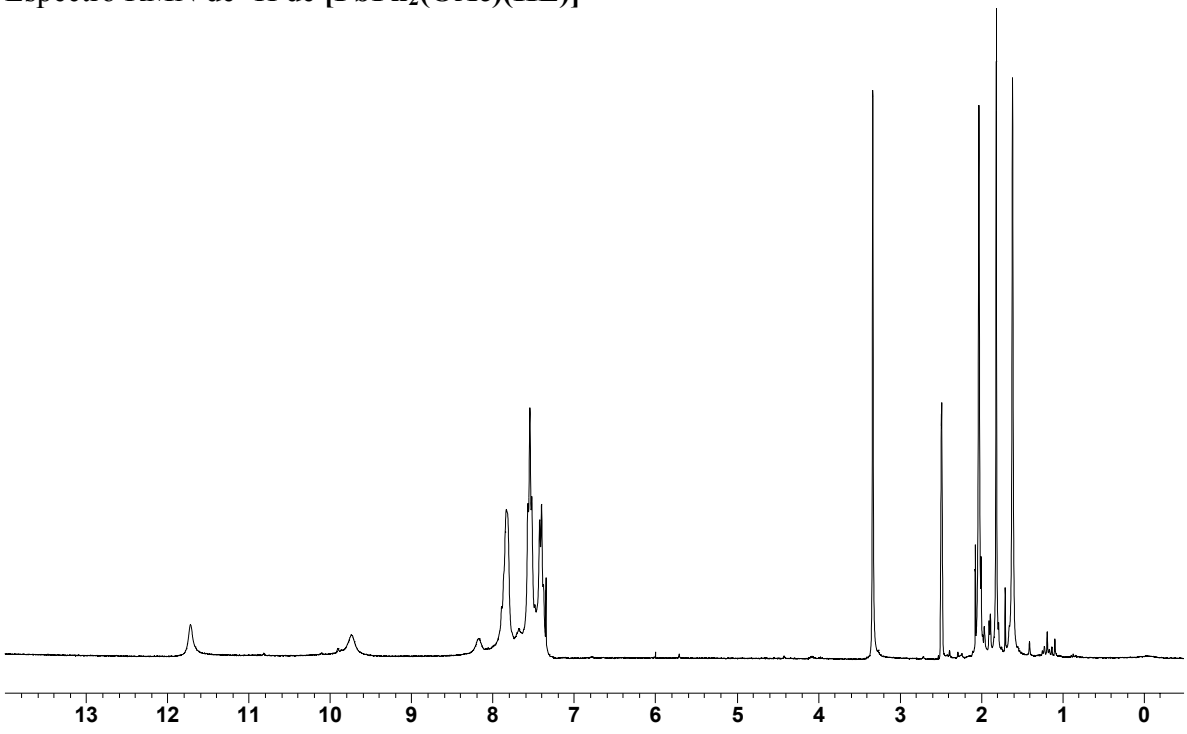
Espectro RMN de ^{1}H de **$[Pb(HE)_2]$**



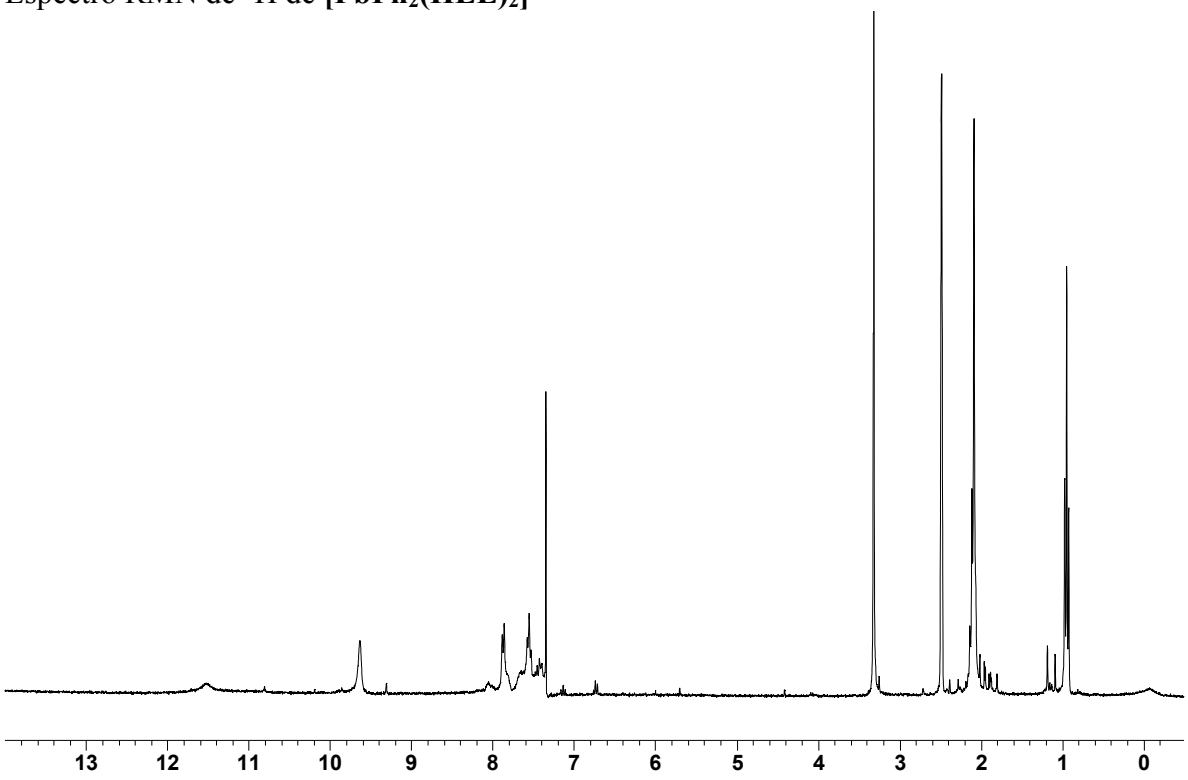
Espectro RMN de ^{1}H de **$[PbPh_2(HE)_2]\cdot H_2O$**



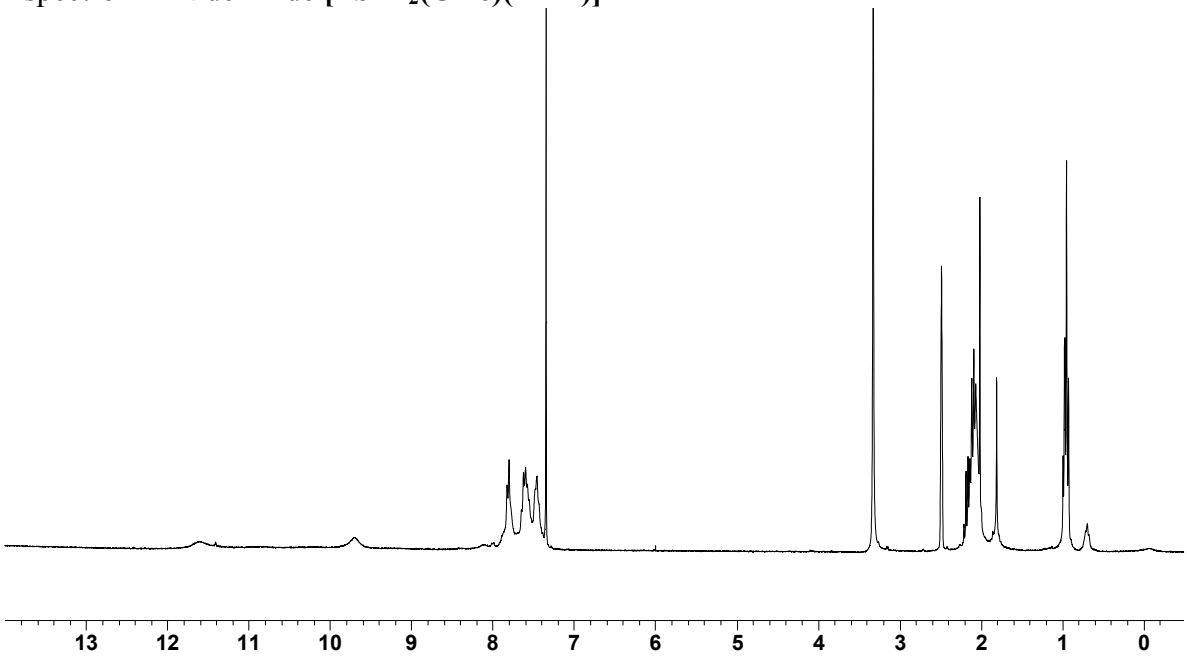
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(OAc)(HE)]$**



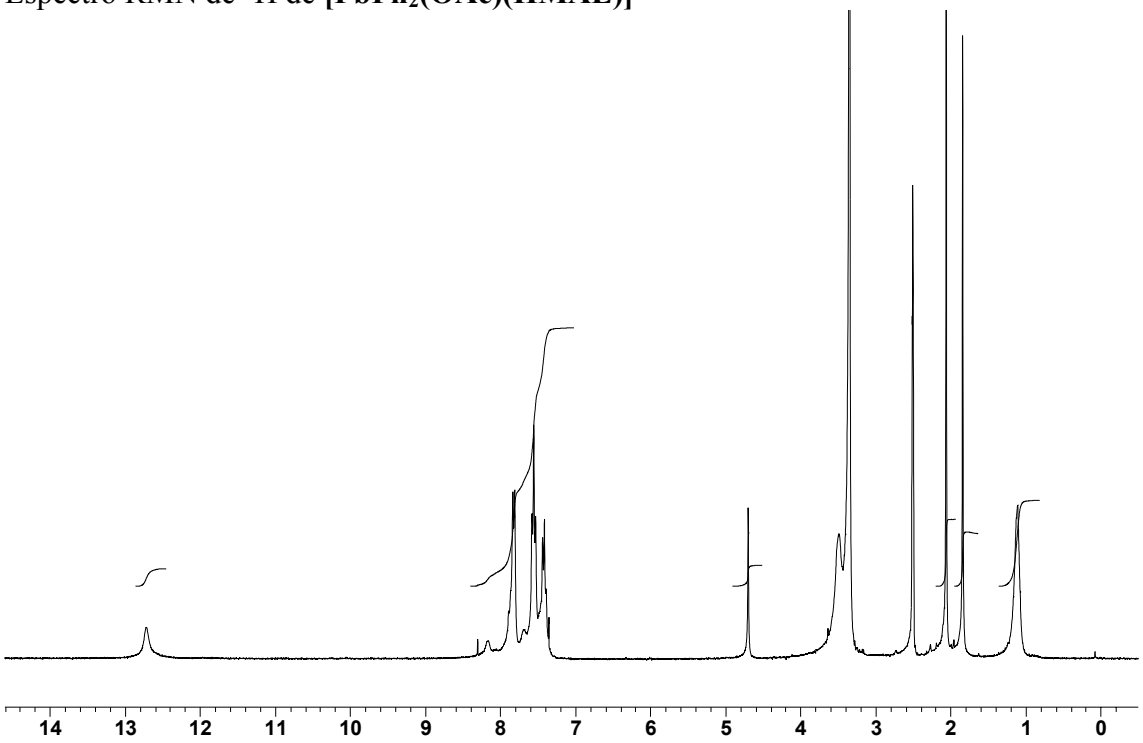
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(HEE)_2]$**



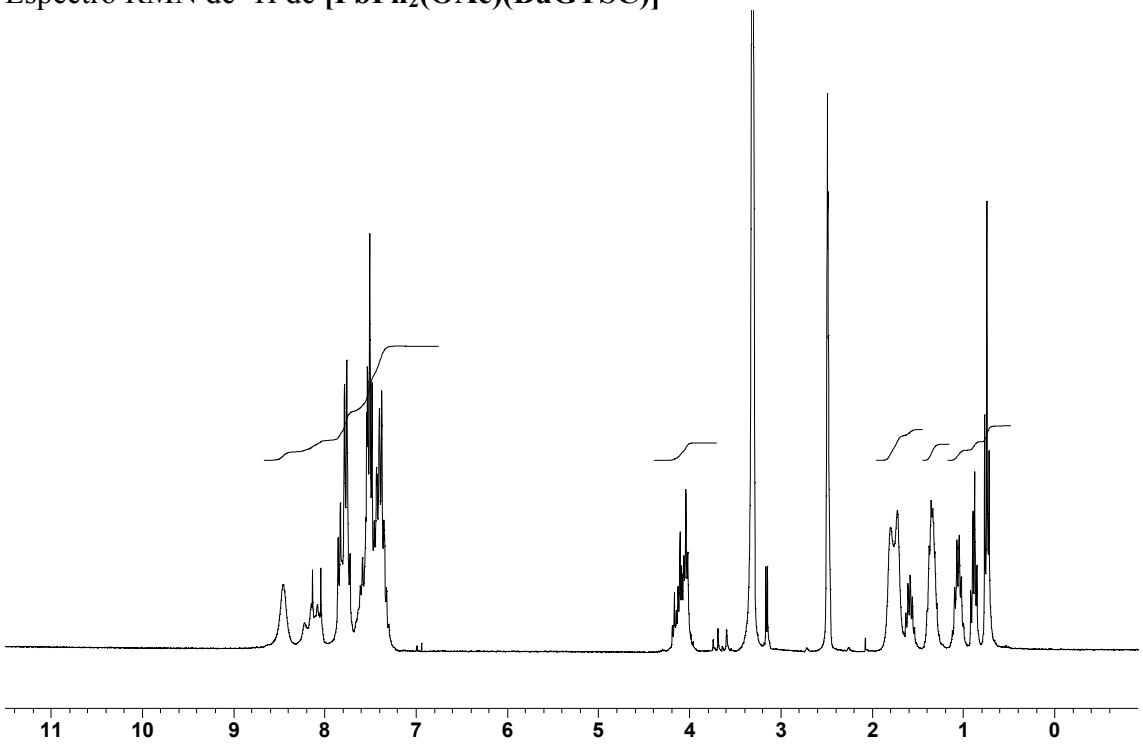
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2$(OAc)(HEE)]**



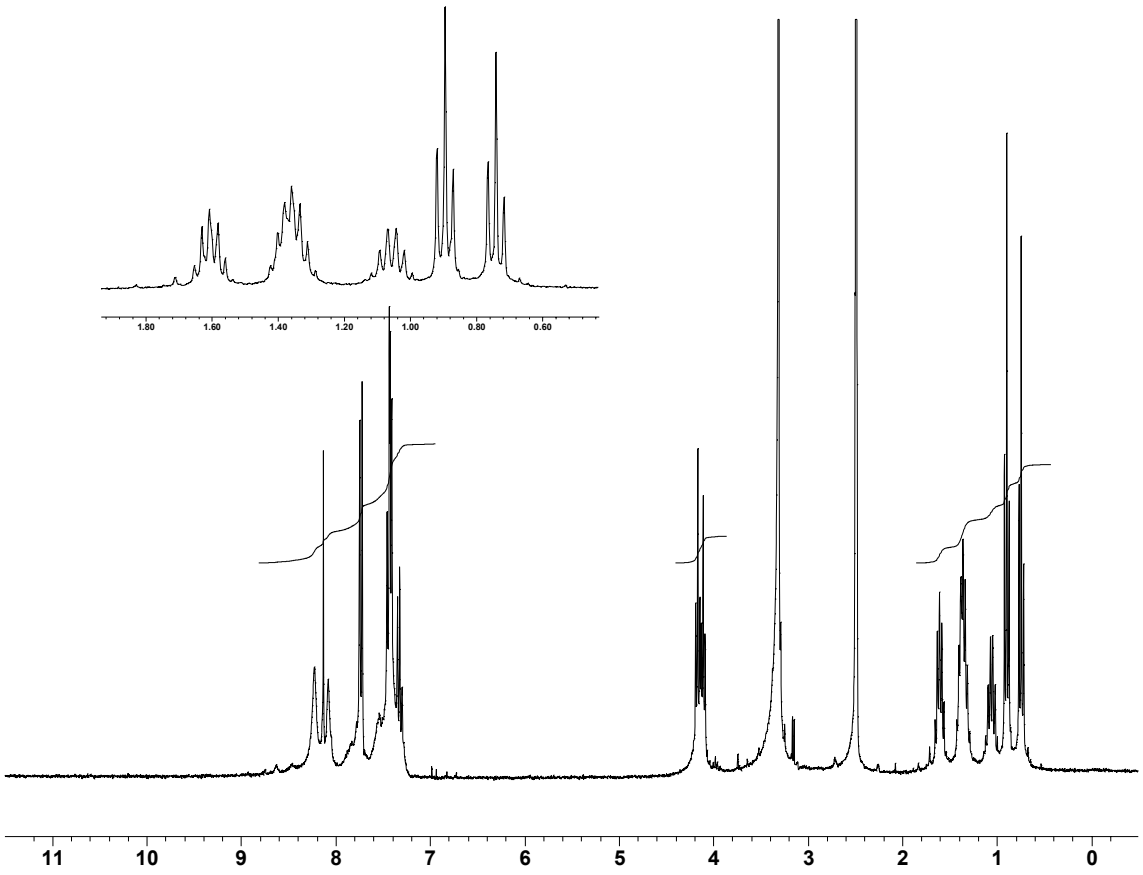
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2$(OAc)(HMAE)]**



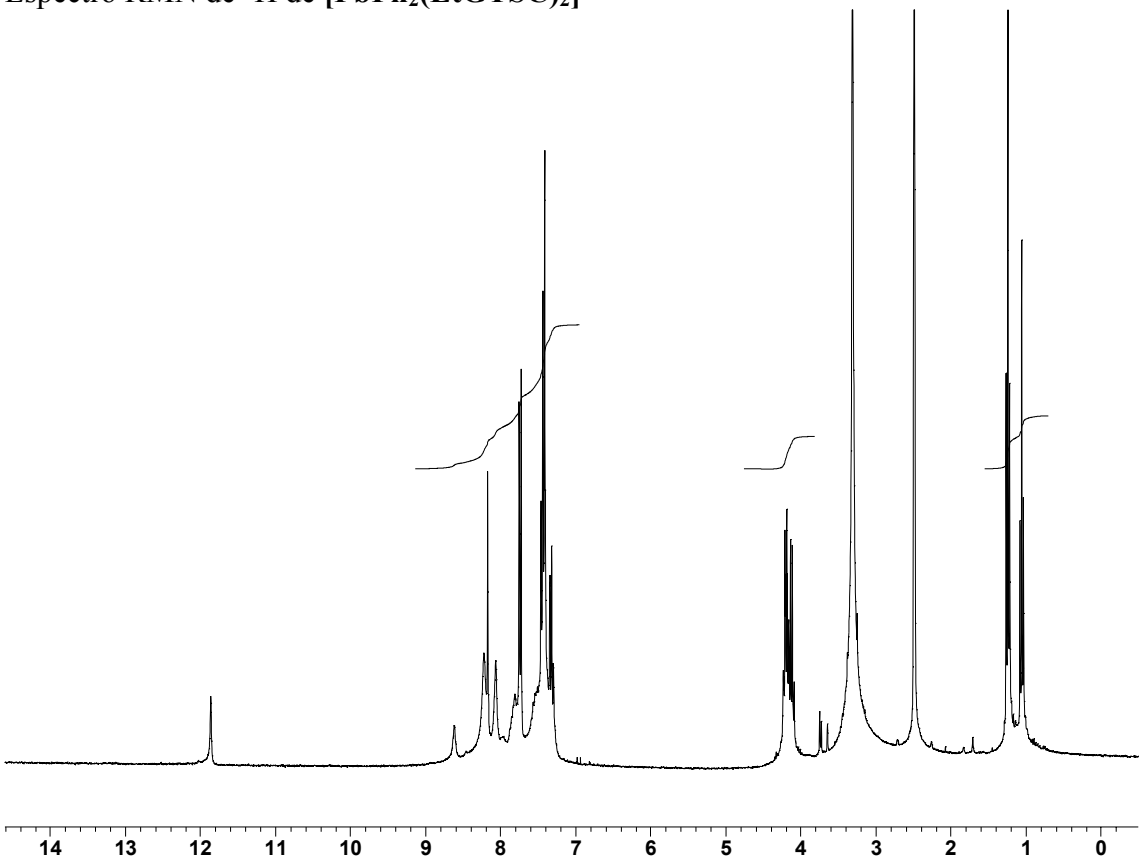
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(OAc)(BuGTSC)]$**



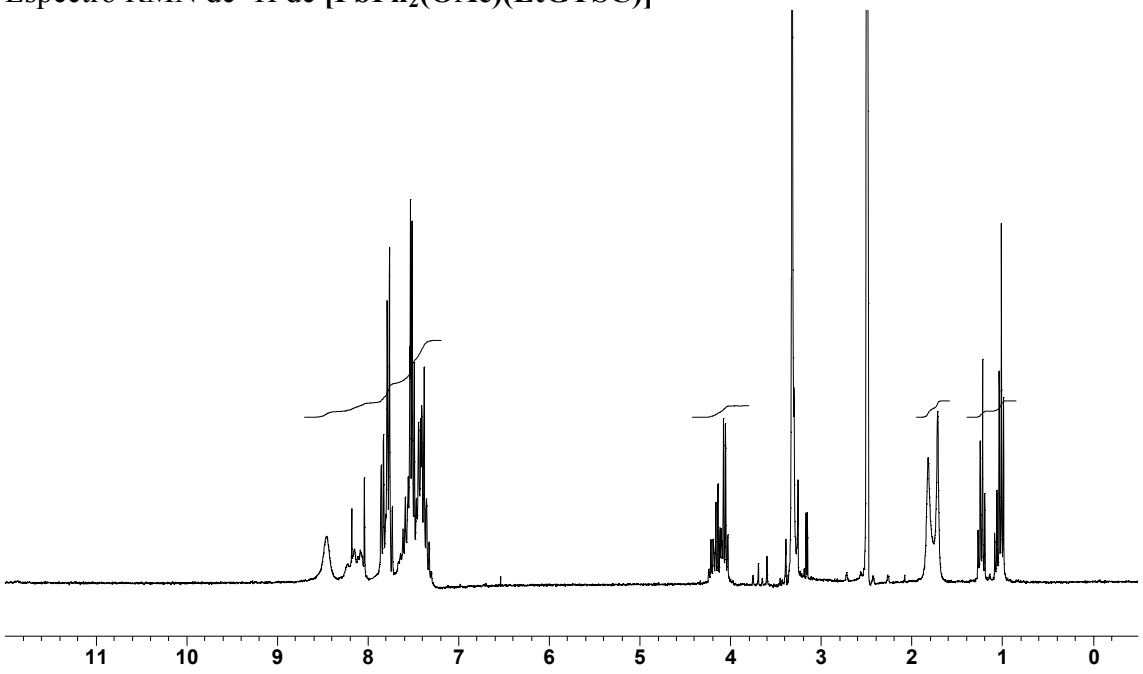
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(BuGTSC)_2]$**



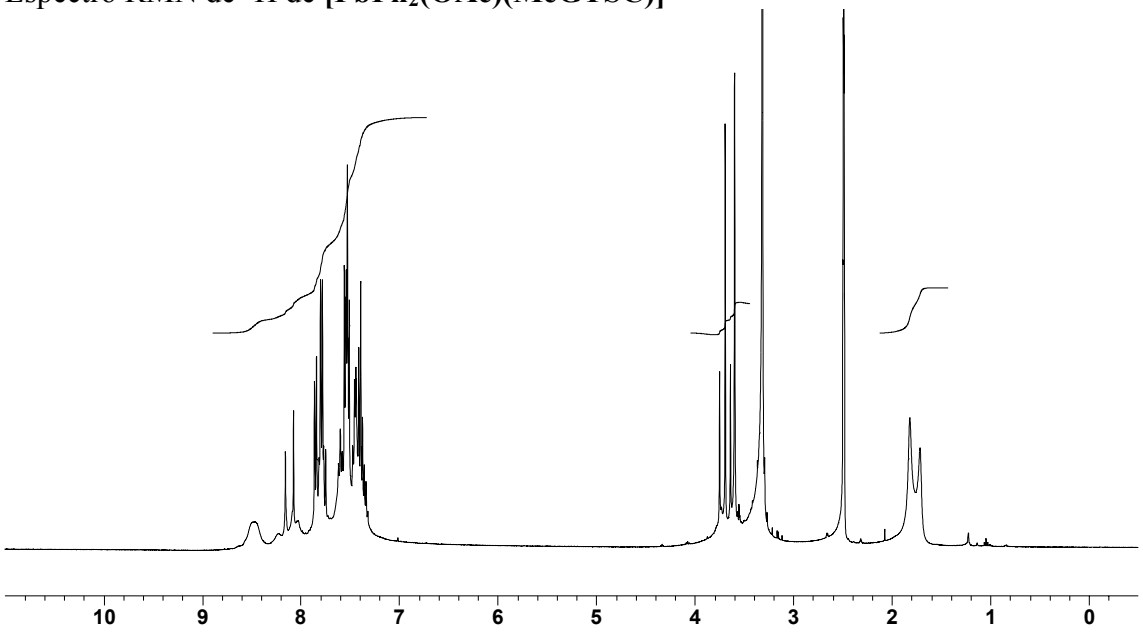
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2(EtGTSC)_2$]**



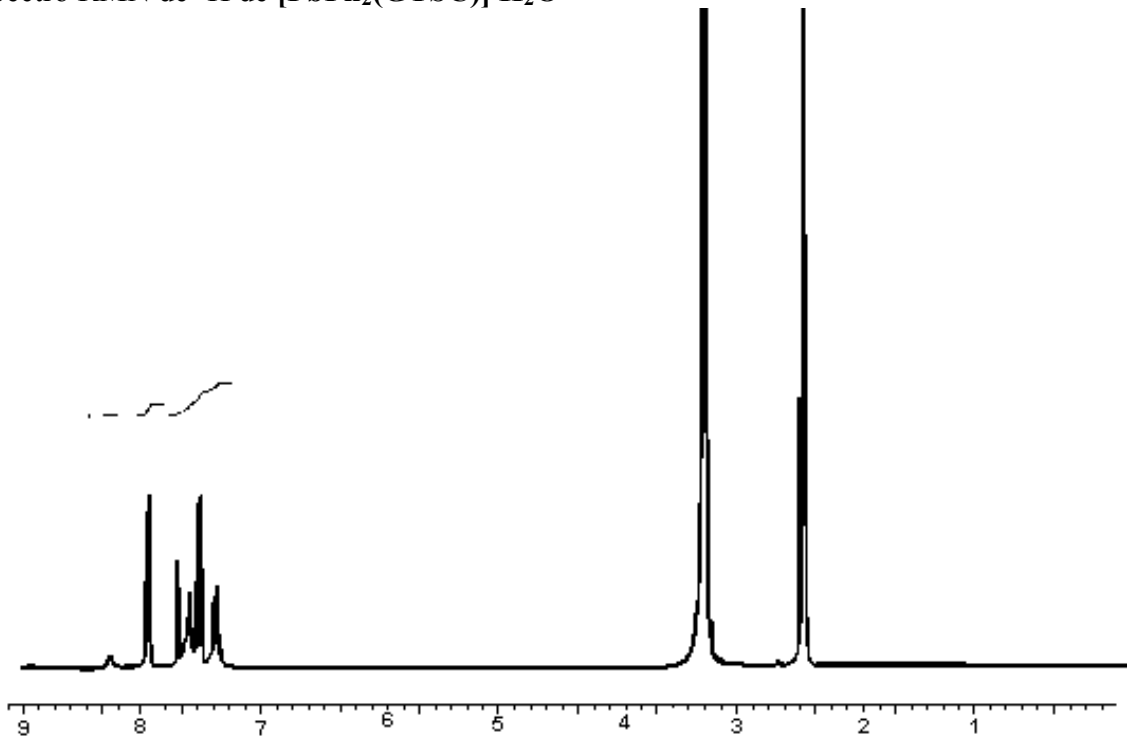
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2(OAc)(EtGTSC)$]**



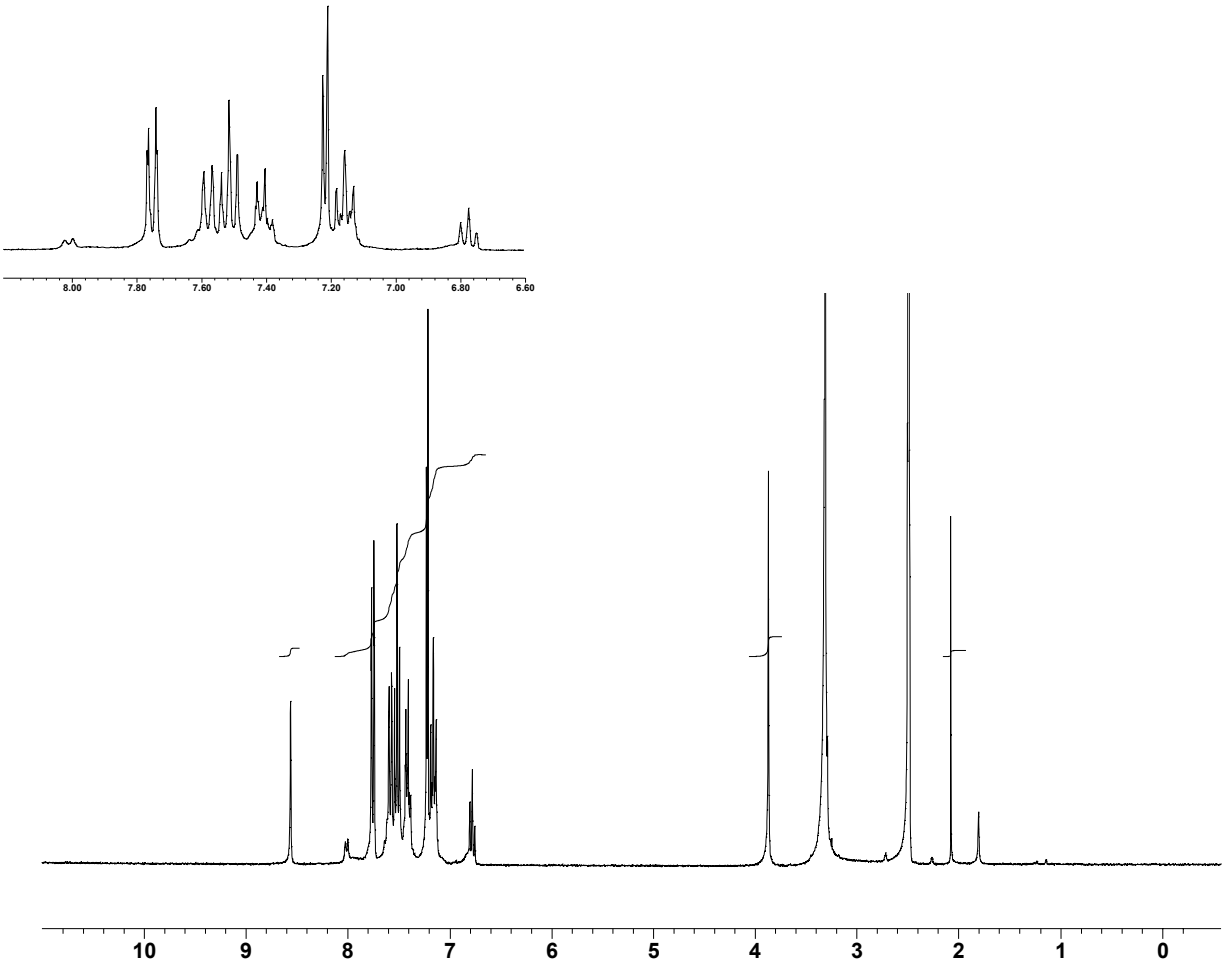
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$**



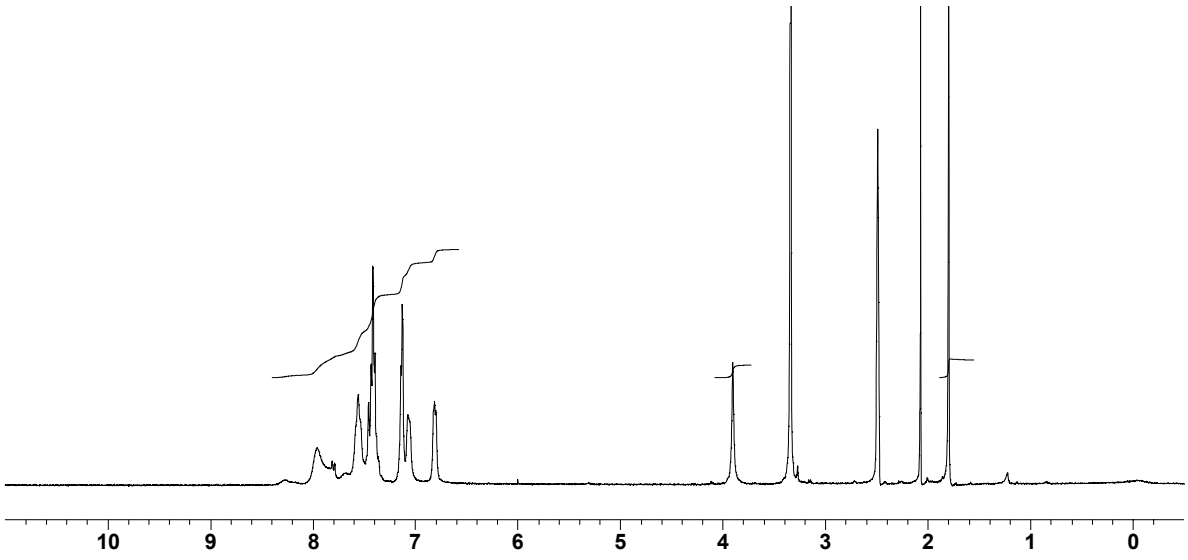
Espectro RMN de ^1H de **$[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$**



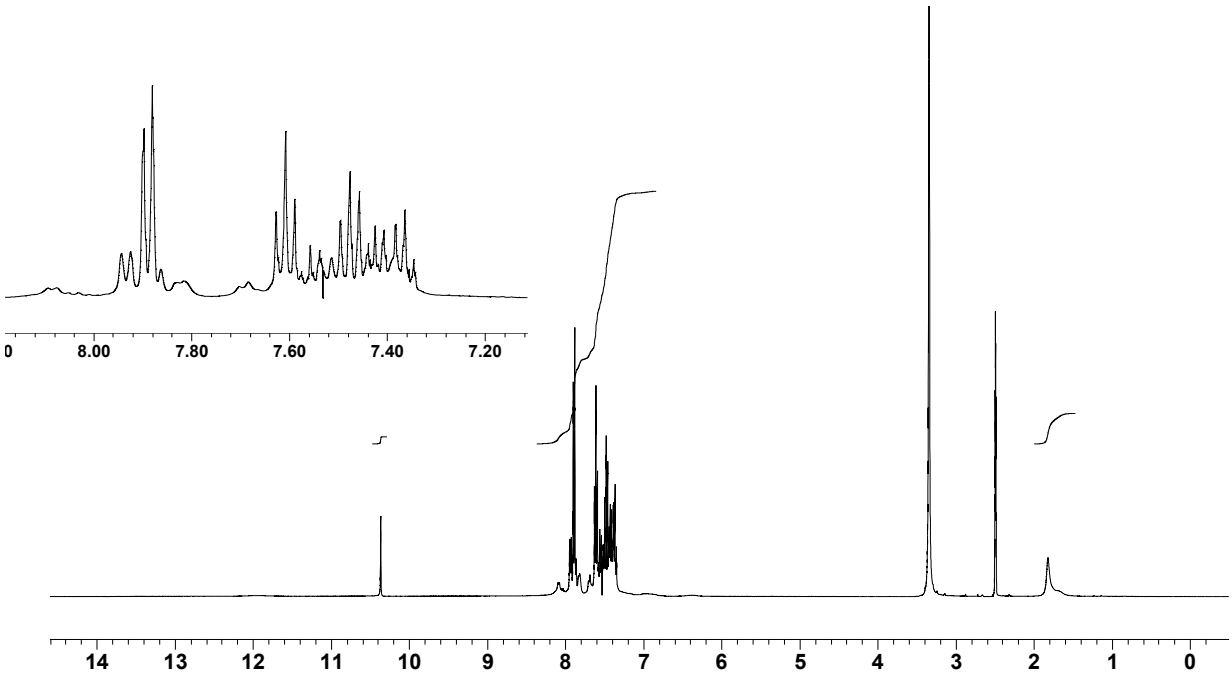
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2$(PAPTSC)]·$(CH_3)_2CO$**



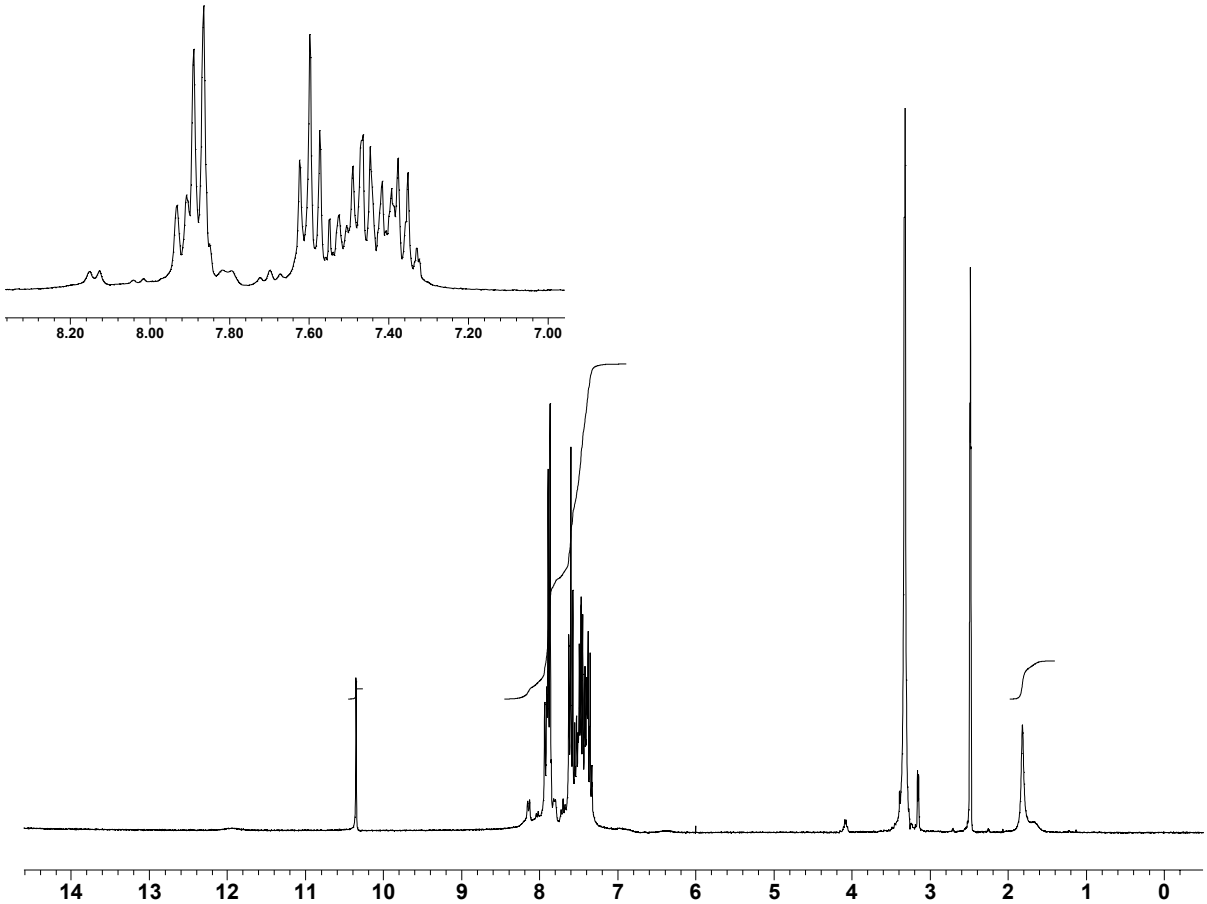
Espectro RMN de ^{1}H de **[$PbPh_2$(OAc)(PA)]**



Espectro RMN de ^1H de **$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$**

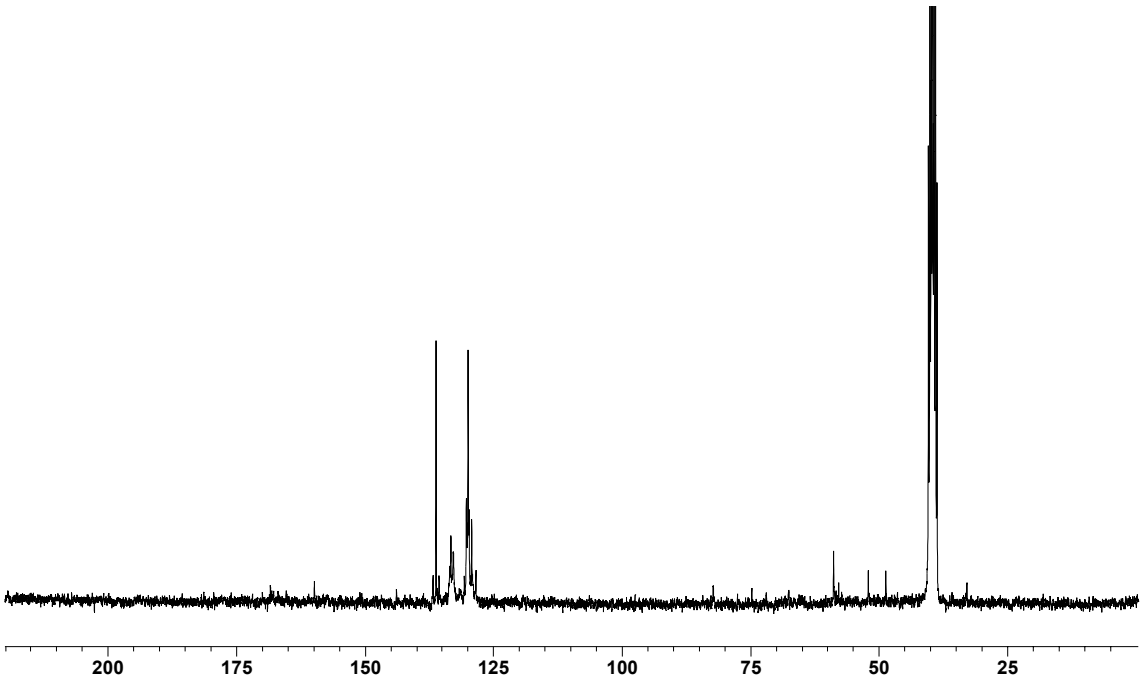


Espectro RMN de ^1H de **$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0,7MeOH$**

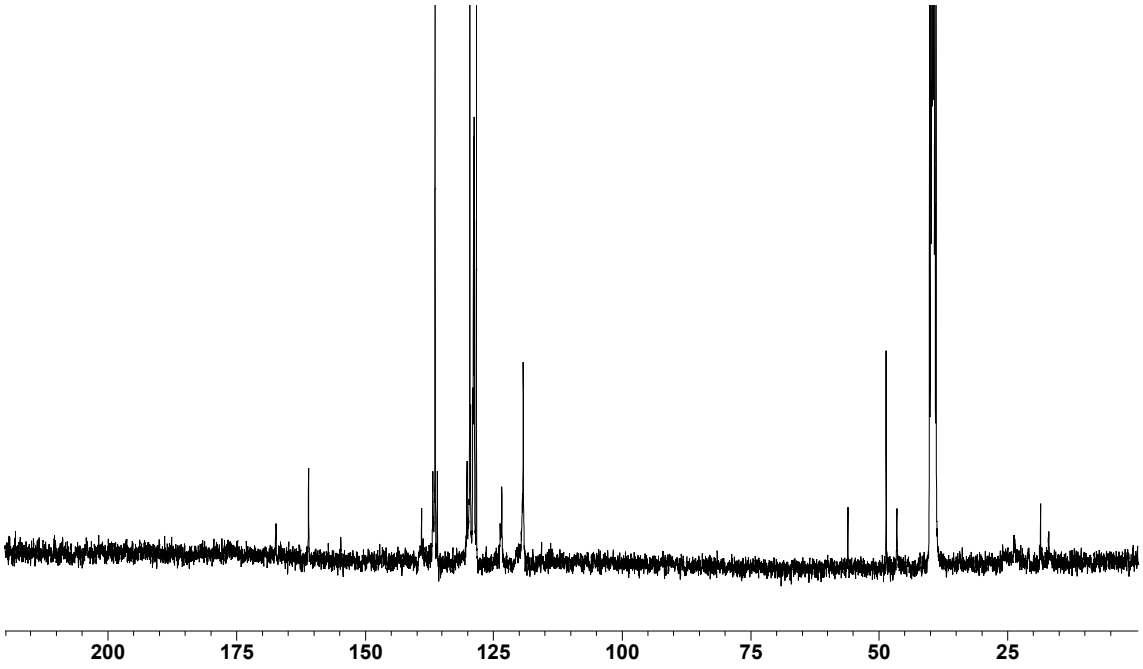


V.B.2.6.2.- RMN DE ^{13}C

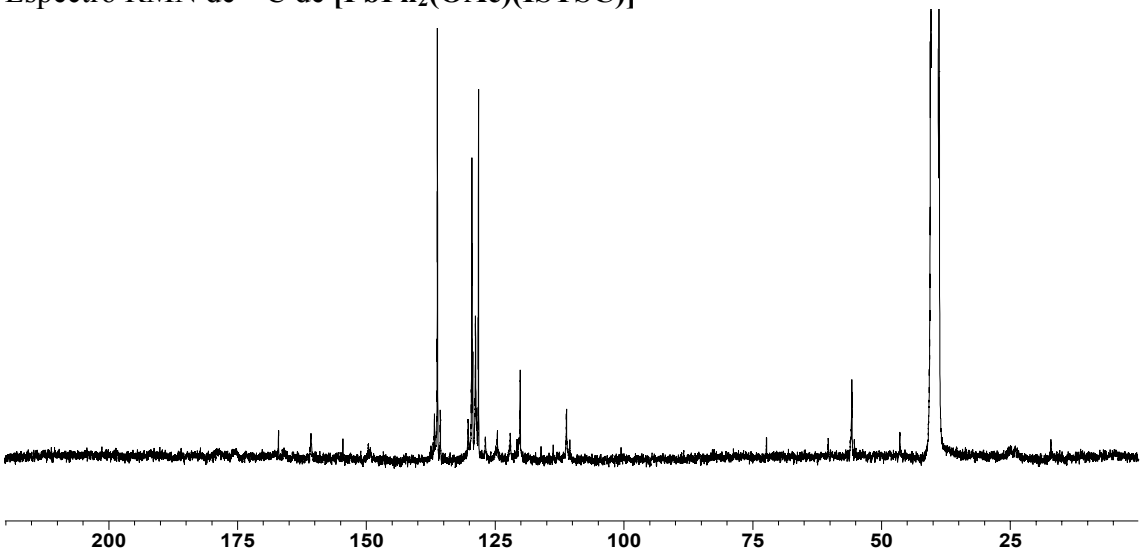
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2Cl$(XOTSC)]**



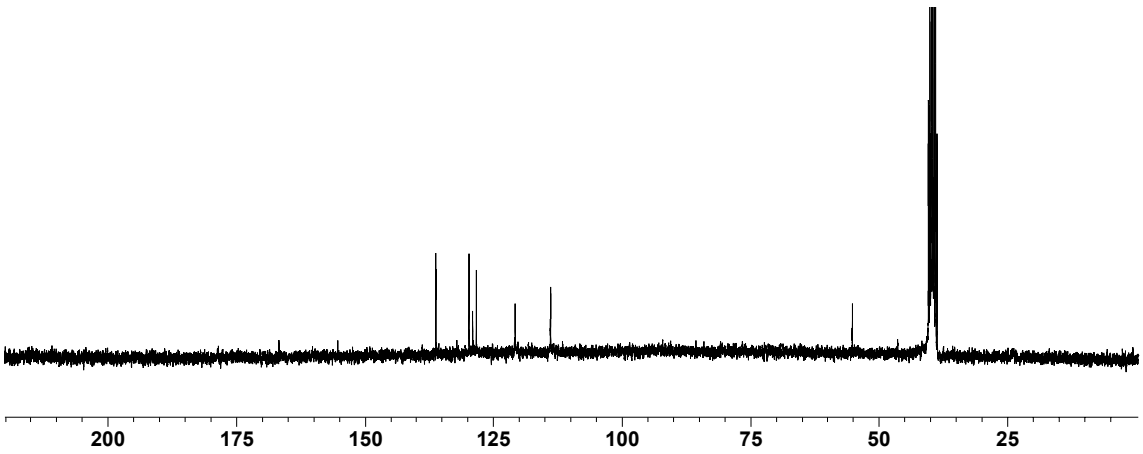
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH**



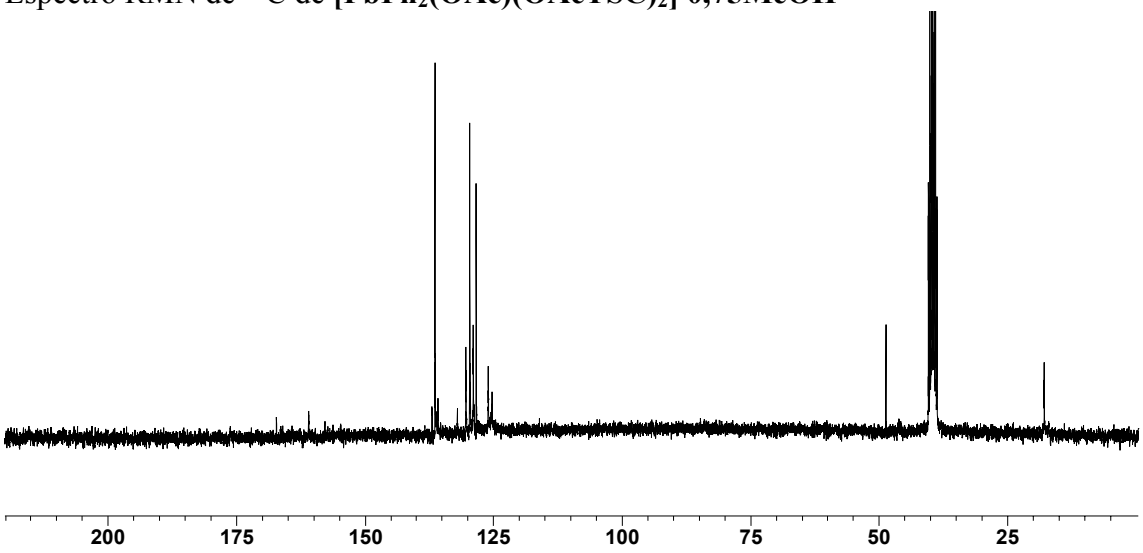
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(ISTSC)]$**



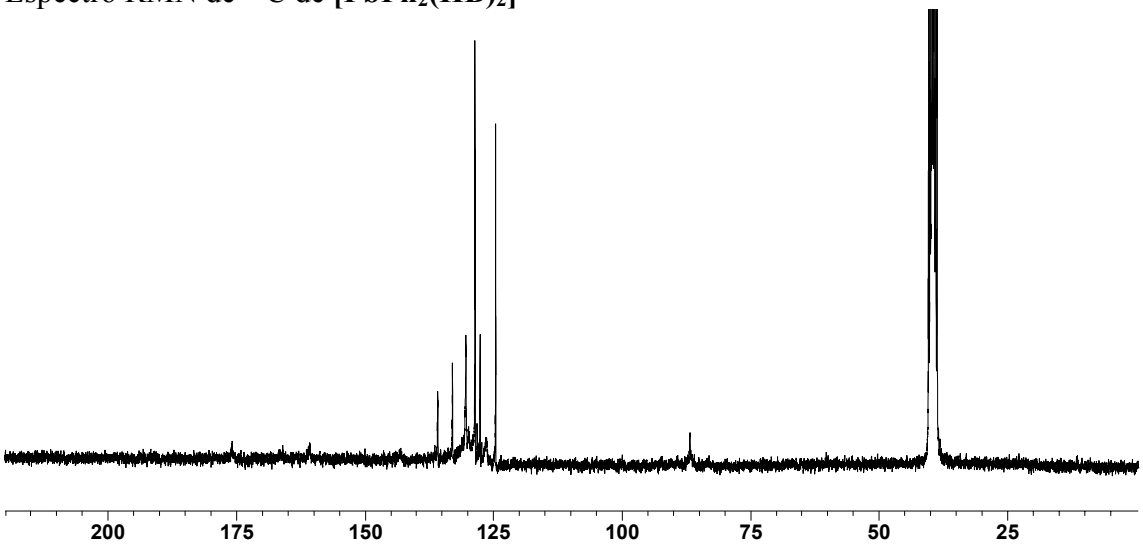
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(PSTSC)]$**



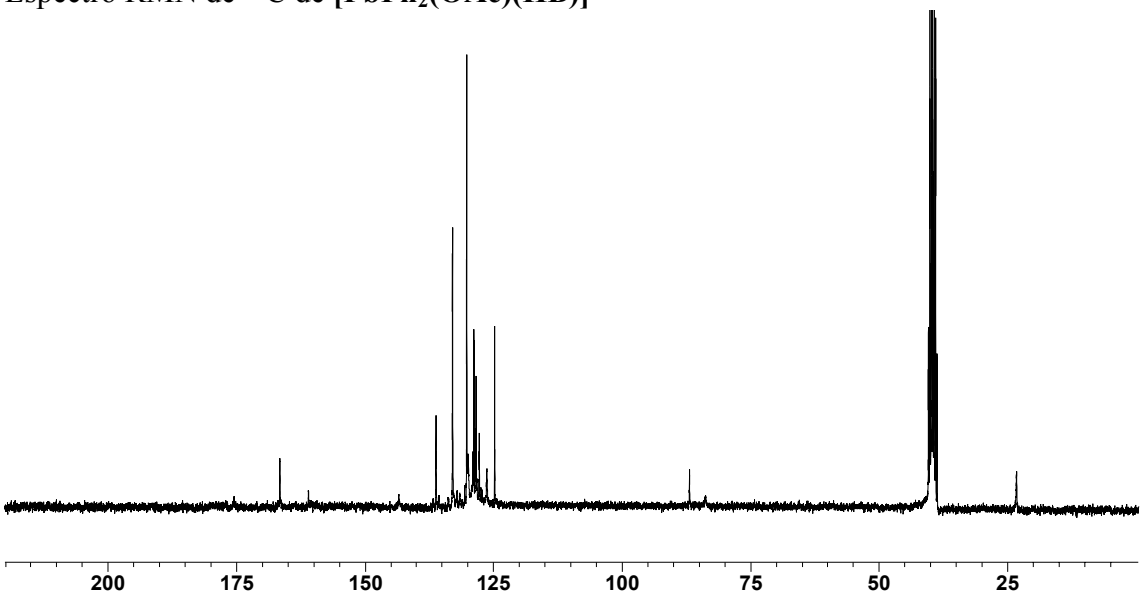
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(OAcTSC)_2]\cdot 0,75MeOH$**



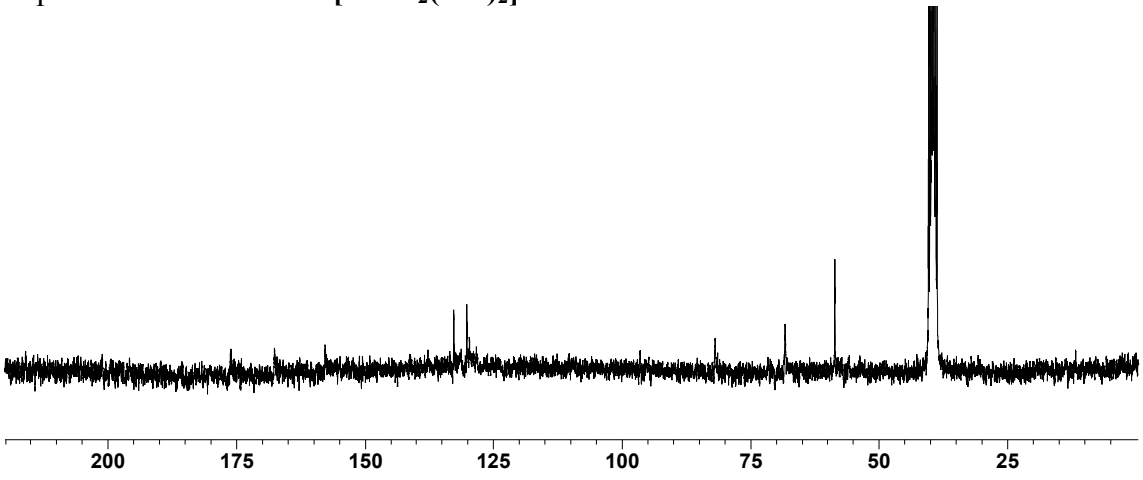
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2(HB)_2$]**



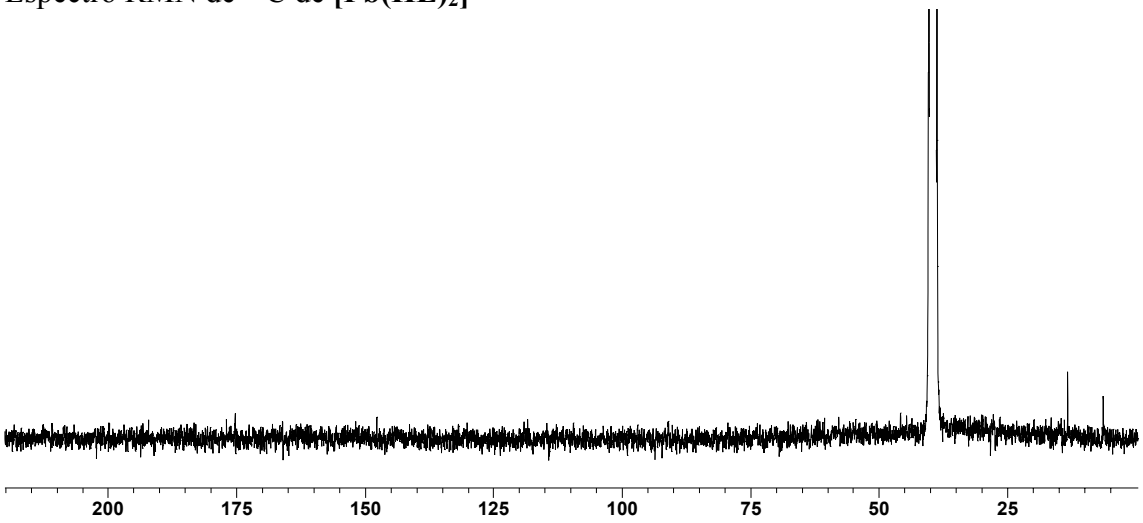
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2(OAc)(HB)$]**



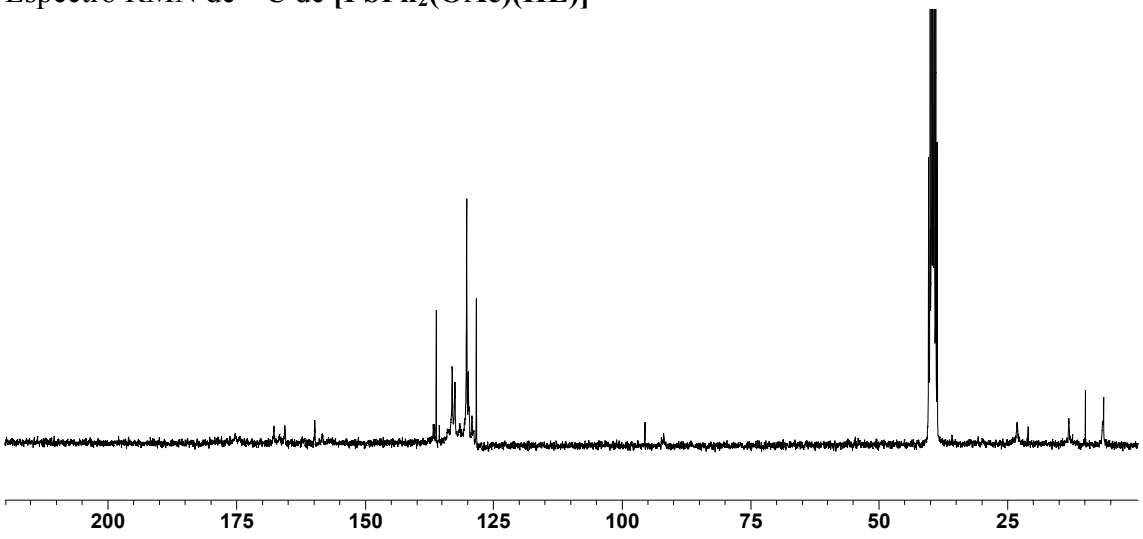
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2(HX)_2$]**



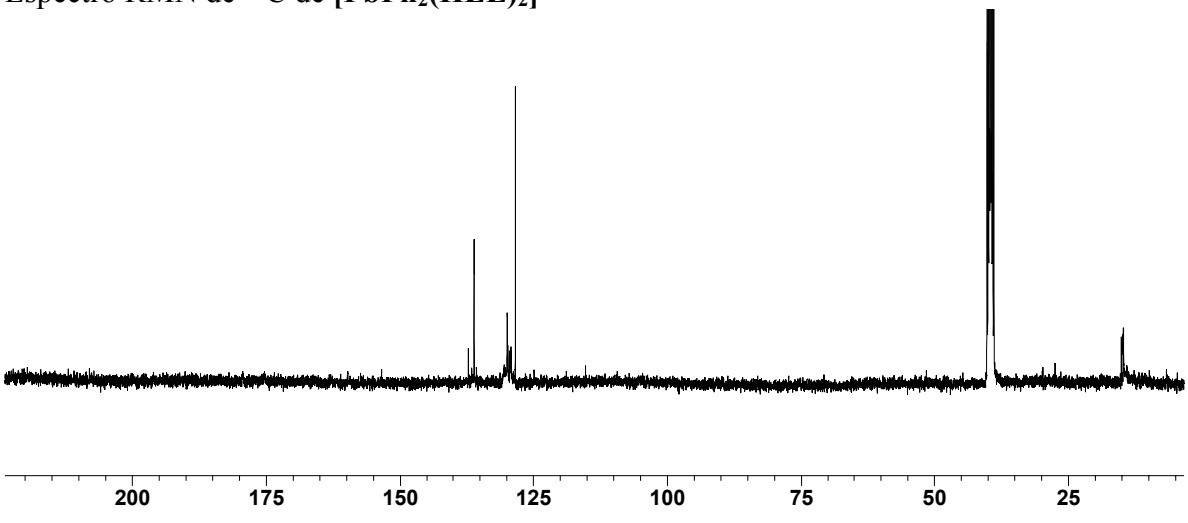
Espectro RMN de ^{13}C de **$[Pb(HE)_2]$**



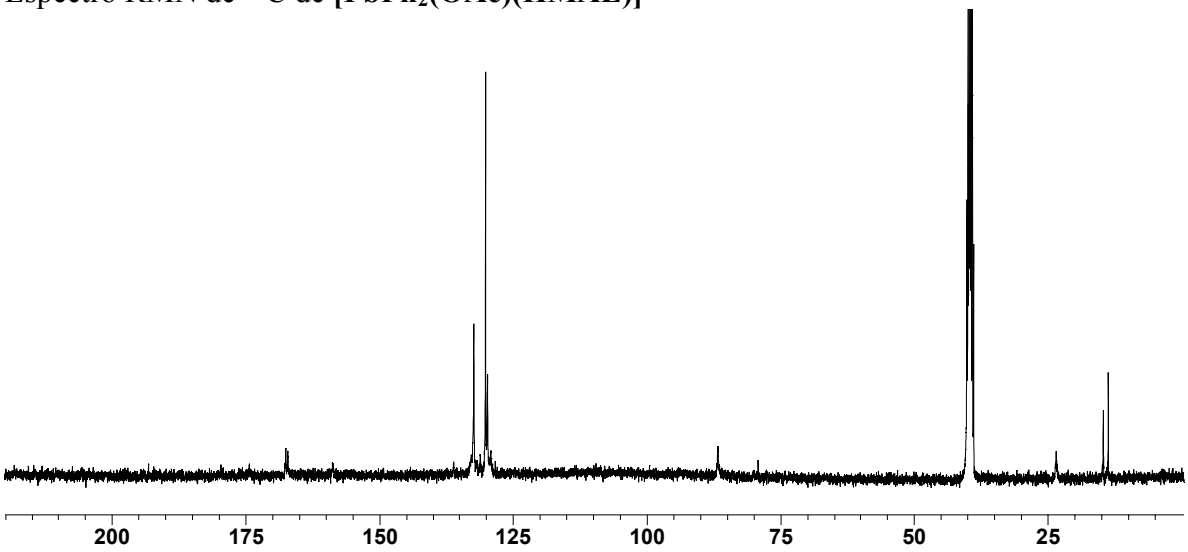
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(HE)]$**



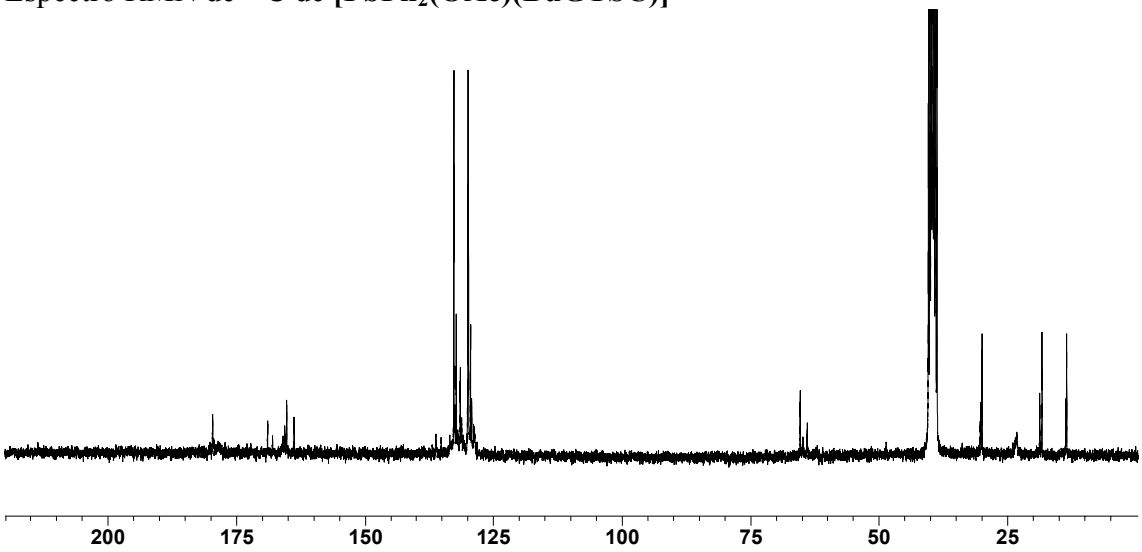
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(HEE)_2]$**



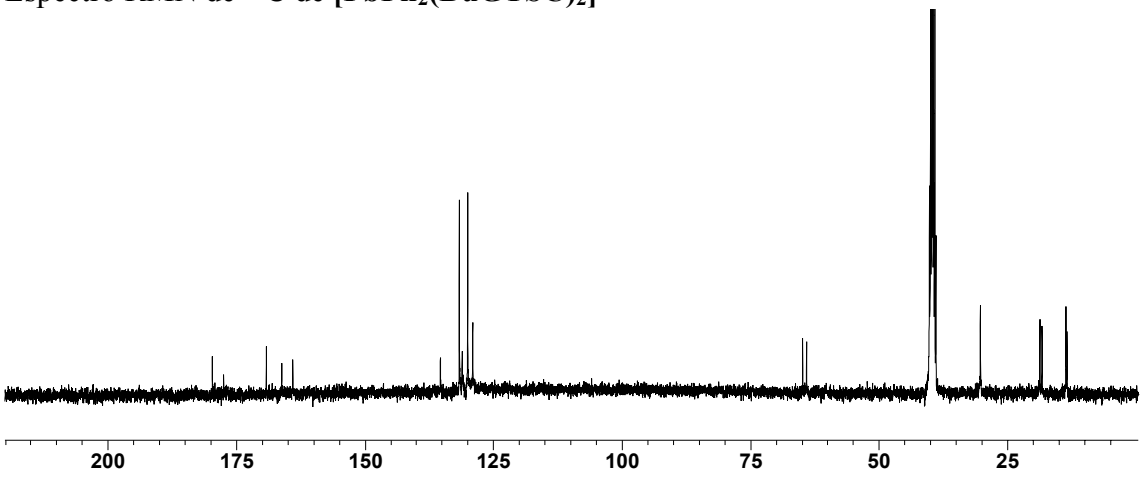
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2$(OAc)(HMAE)]**



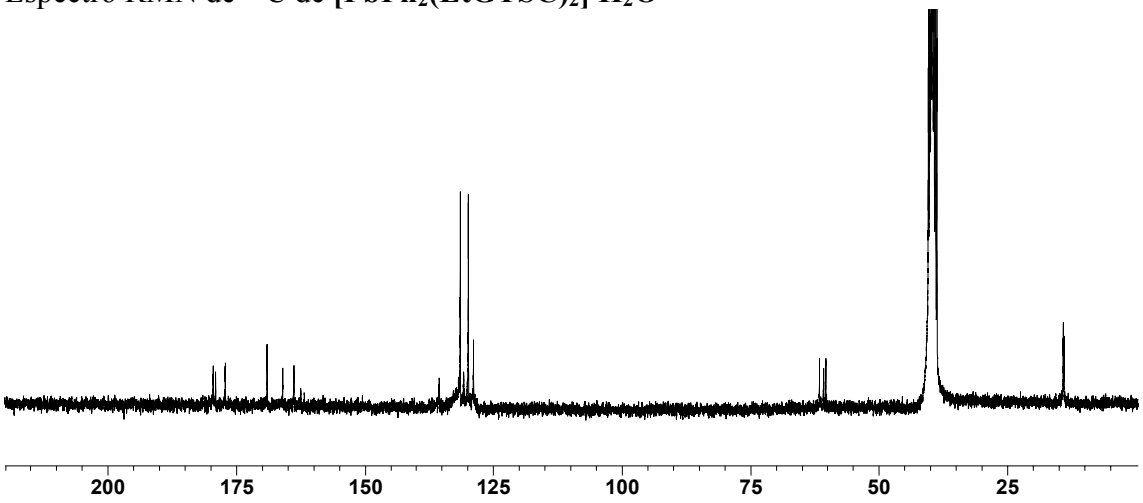
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]**



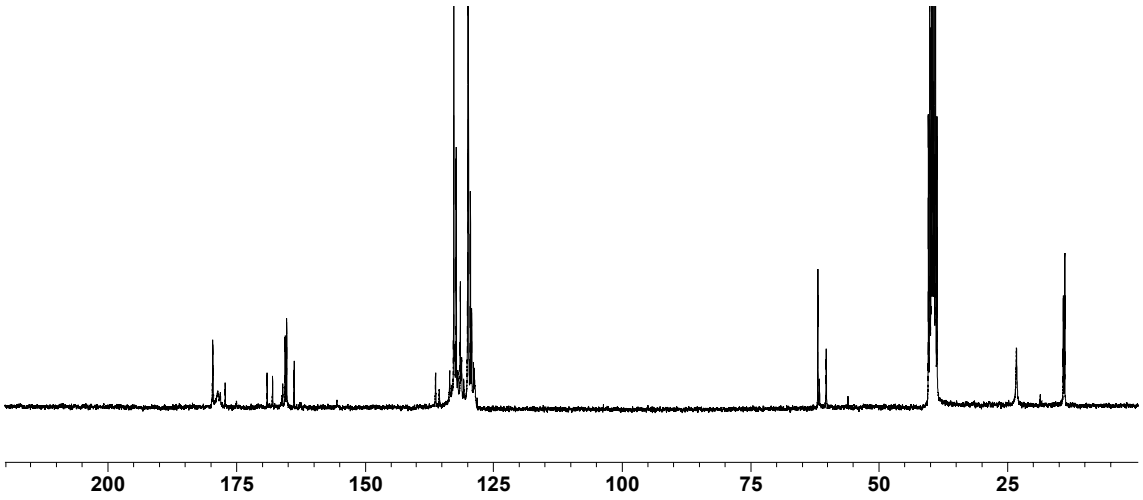
Espectro RMN de ^{13}C de **[$PbPh_2$(BuGTSC)$_2$]**



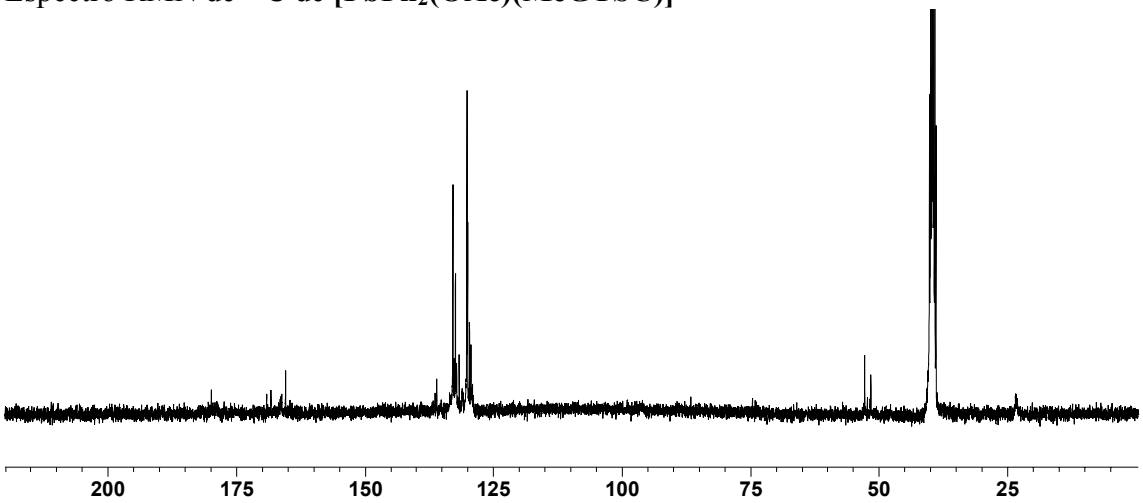
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$**



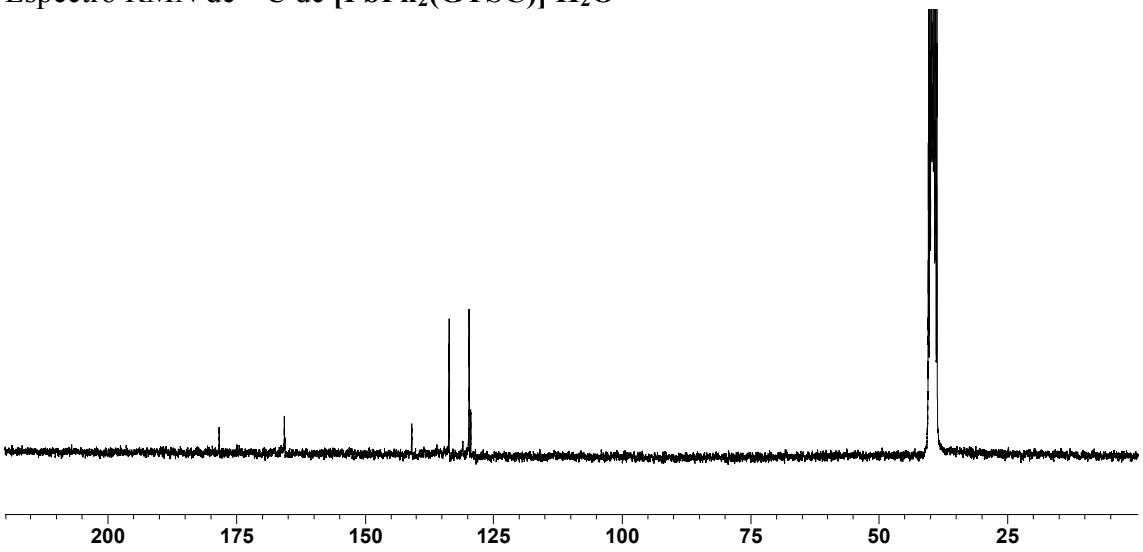
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$**



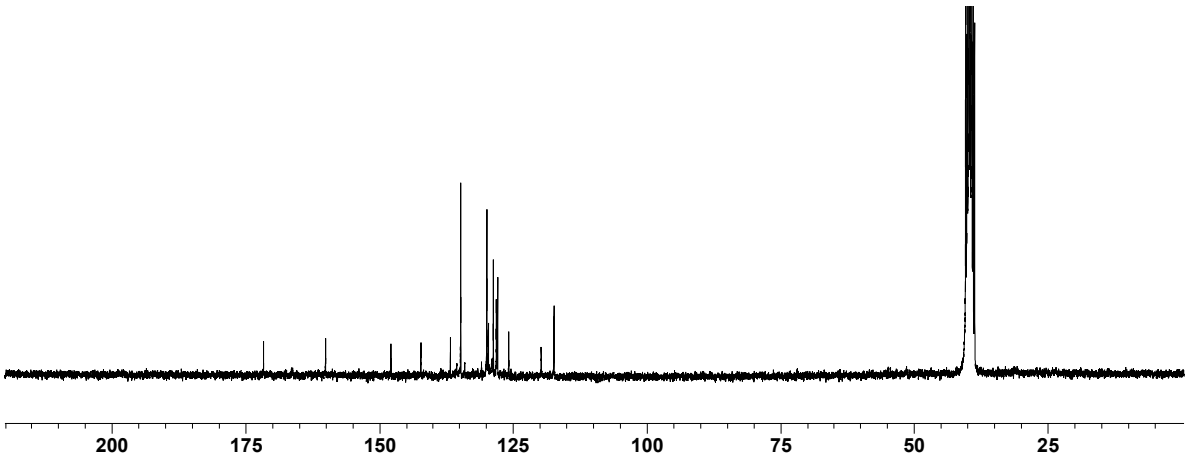
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(MeGTSC)]$**



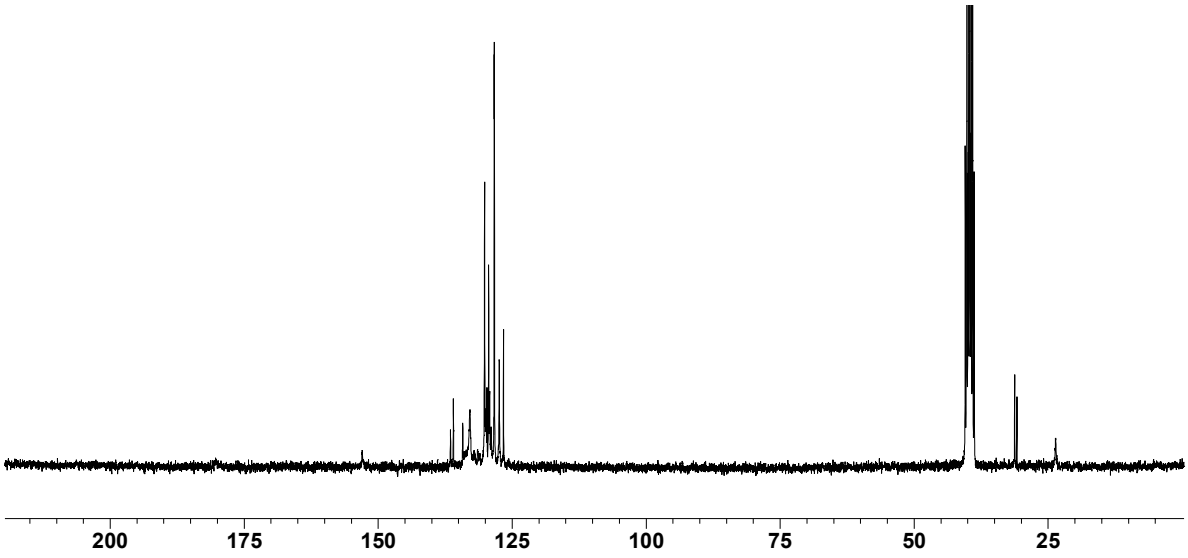
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(GTSC)]\cdot H_2O$**



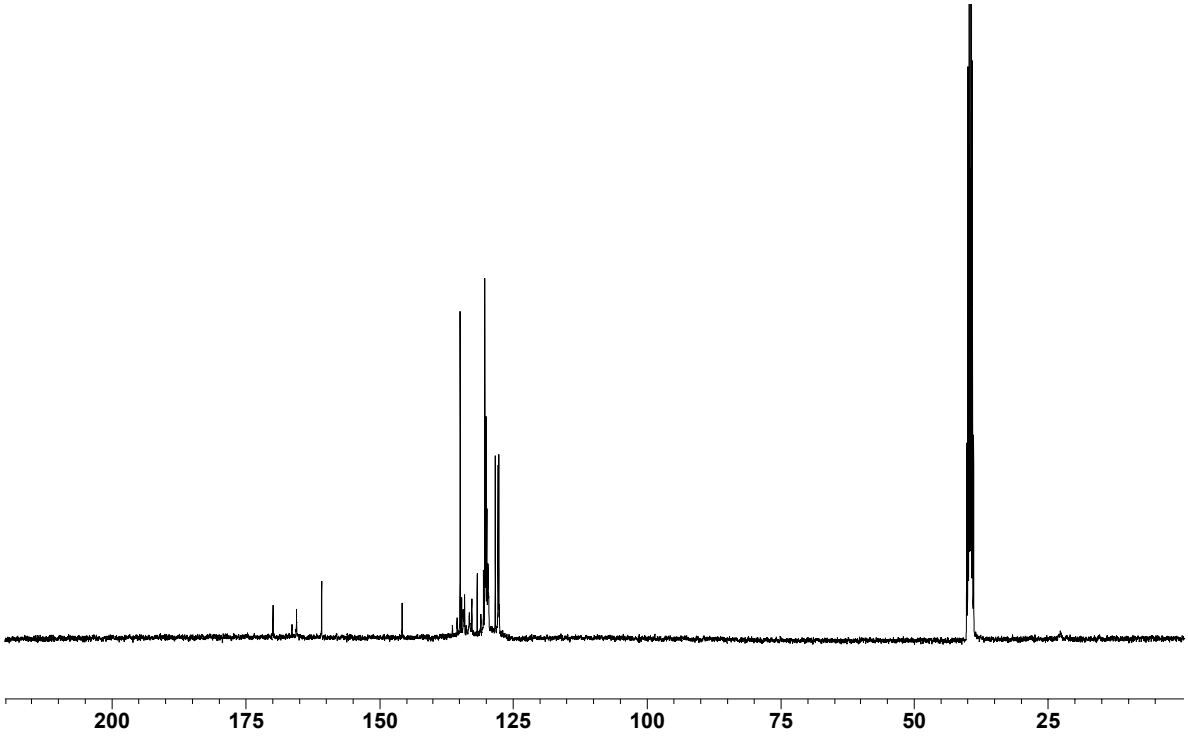
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(PAPTSC)]\cdot(CH_3)_2CO$**



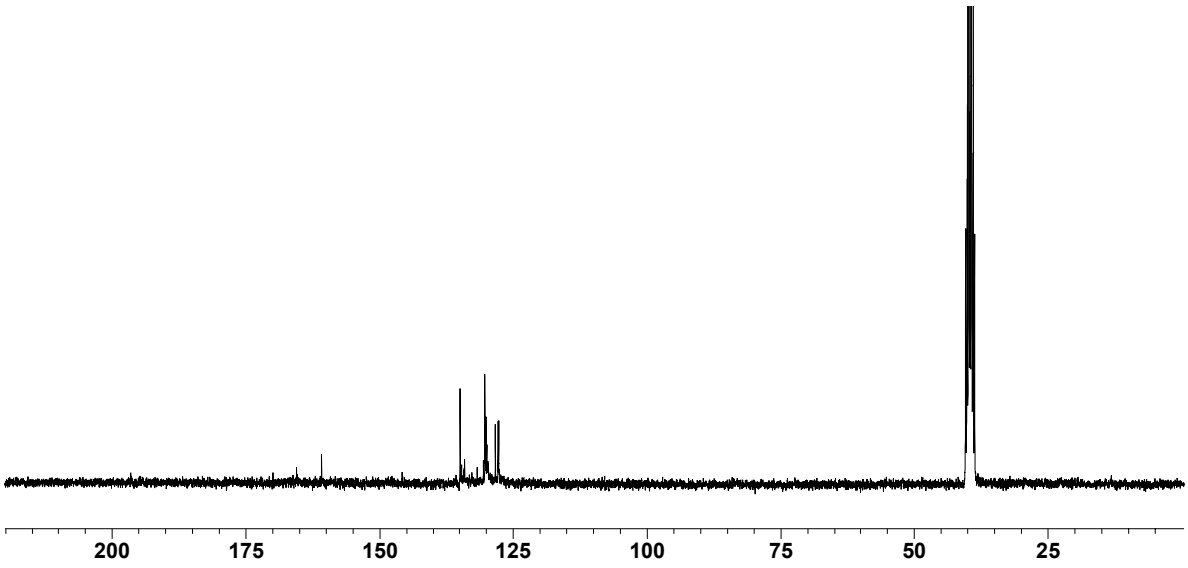
Espectro RMN de ^{13}C de **$[PbPh_2(OAc)(PA)]$**



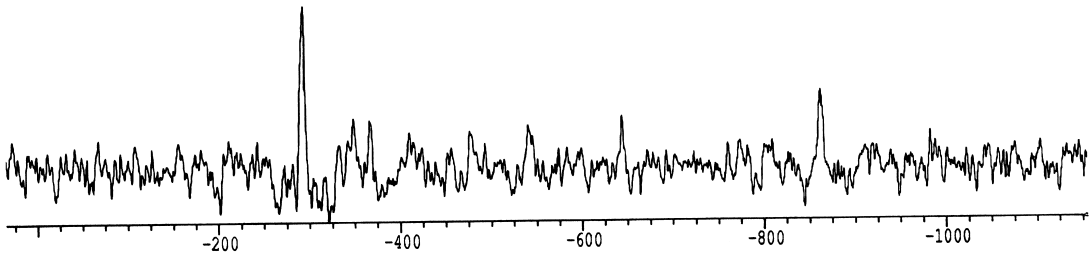
Espectro RMN de ^{13}C de **$[(PbPh_2)_2(OAc)_2(BAPTSC)]$**



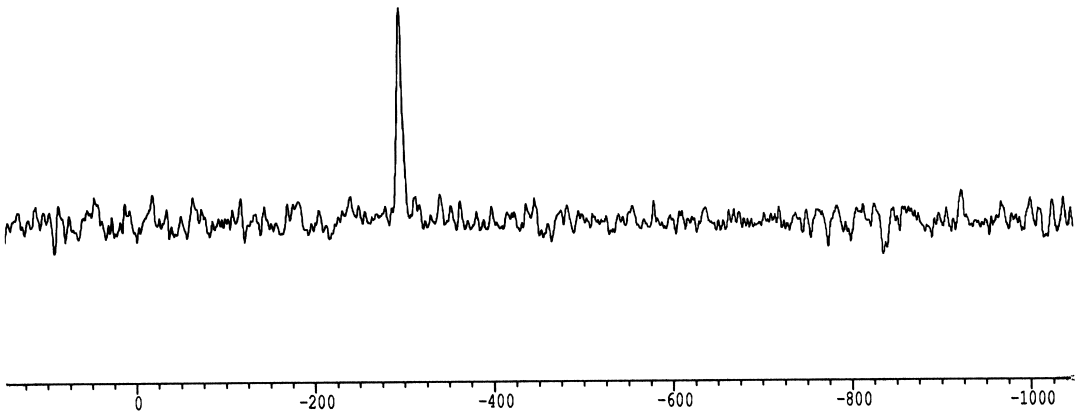
Espectro RMN de ^{13}C de **$[(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O\cdot 0,7MeOH$**



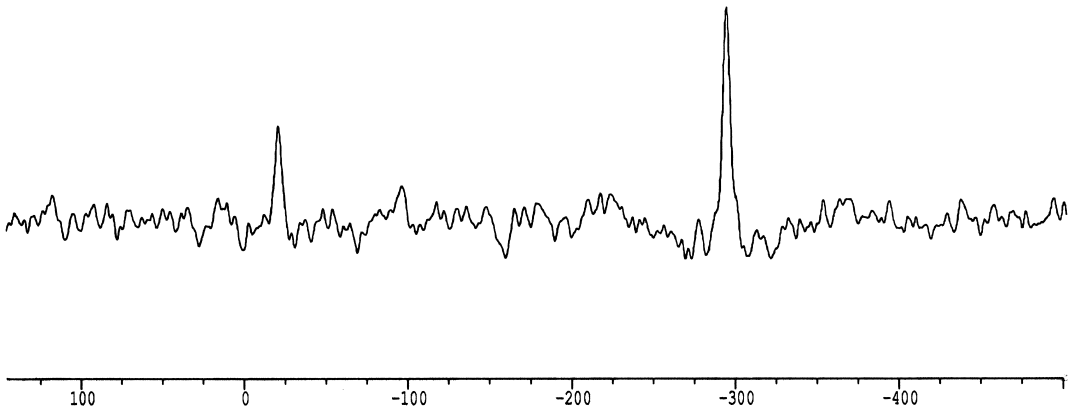
V.B.2.6.3.- RMN DE ^{207}Pb



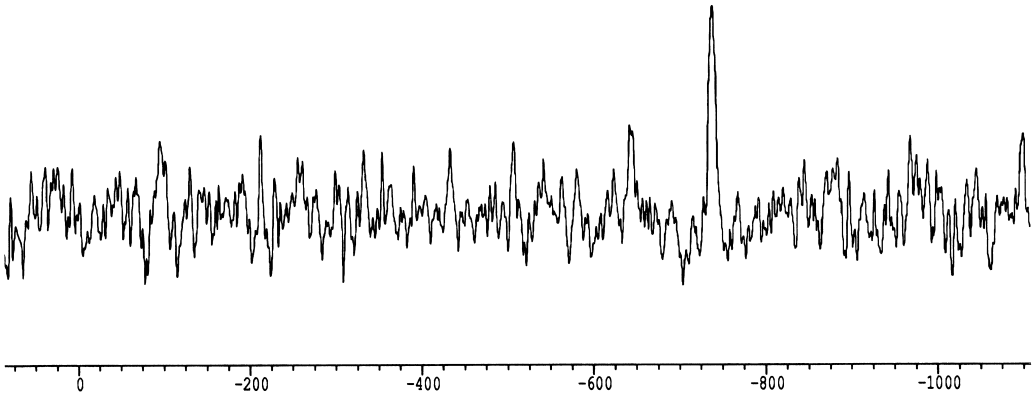
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(OAc)(ANTSC)]·2MeOH** (en DMSO)



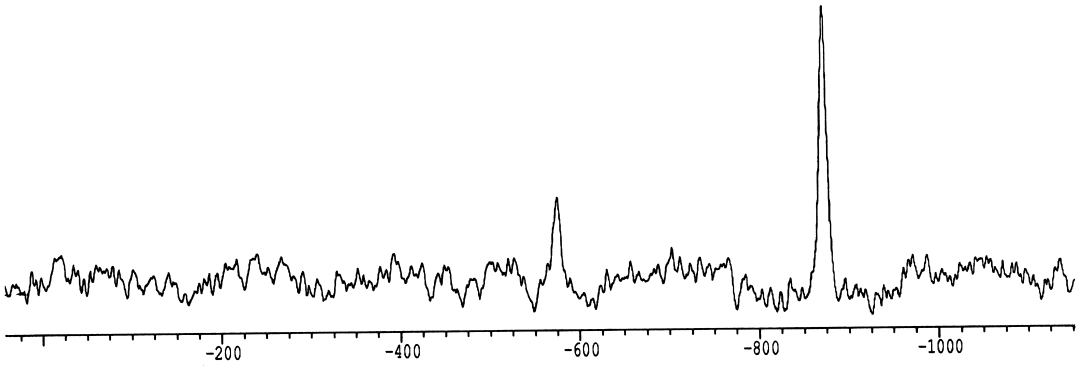
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(OAc)(ISTSC)]** (en DMSO)



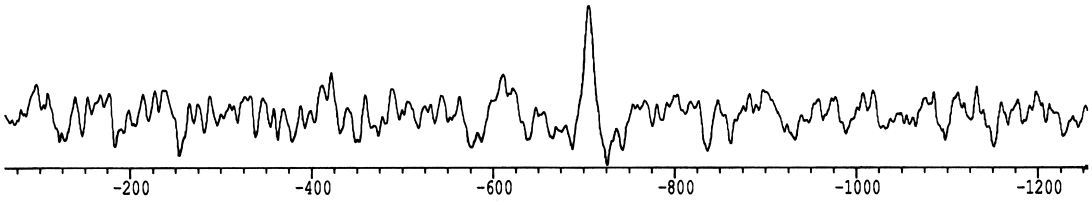
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(OAc)(PSTSC)]·H_2O** (en DMSO)



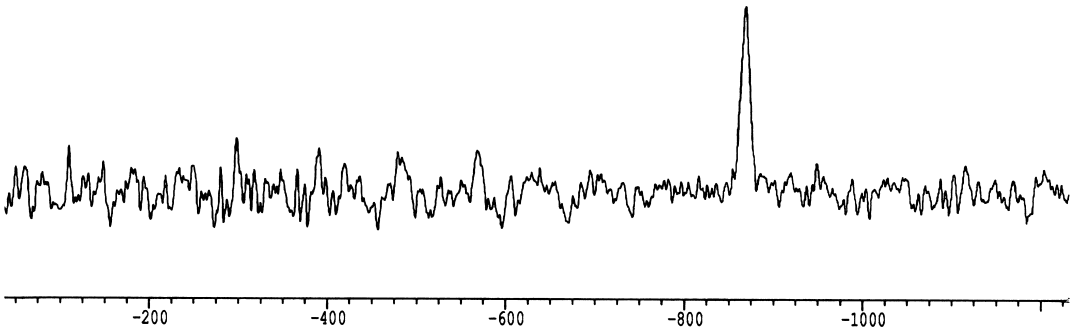
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2(HX)_2]$** (en DMSO)



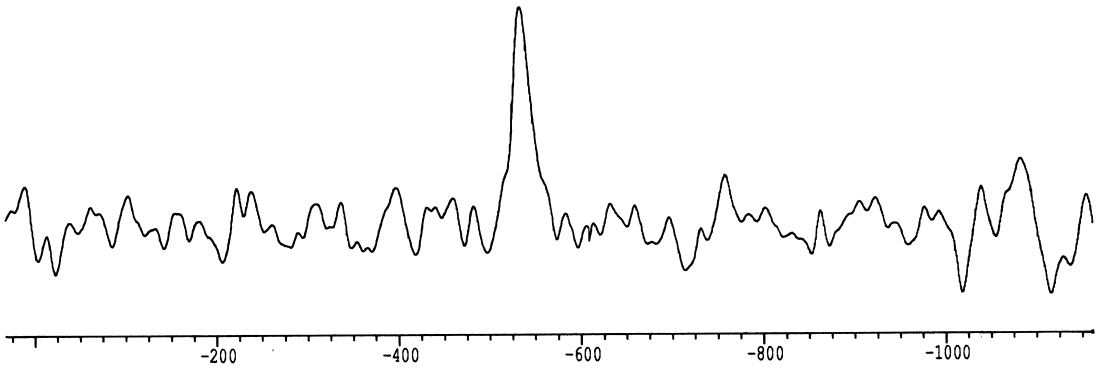
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2(OAc)(HE)]$** (en DMSO)



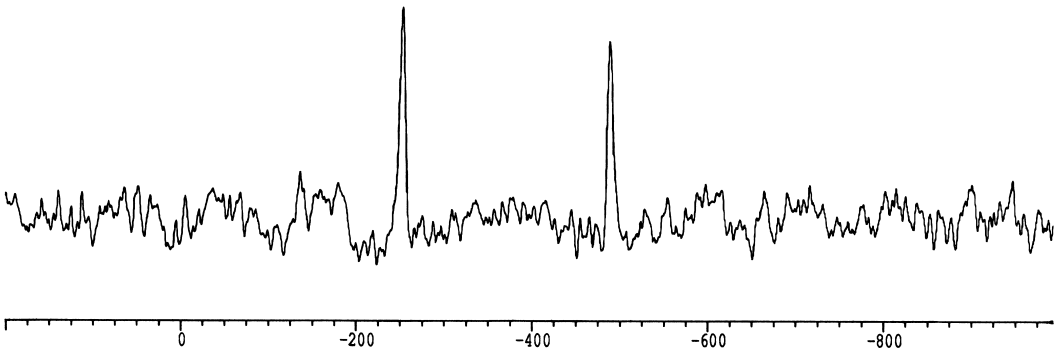
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2(HEE)_2]$** (en DMSO)



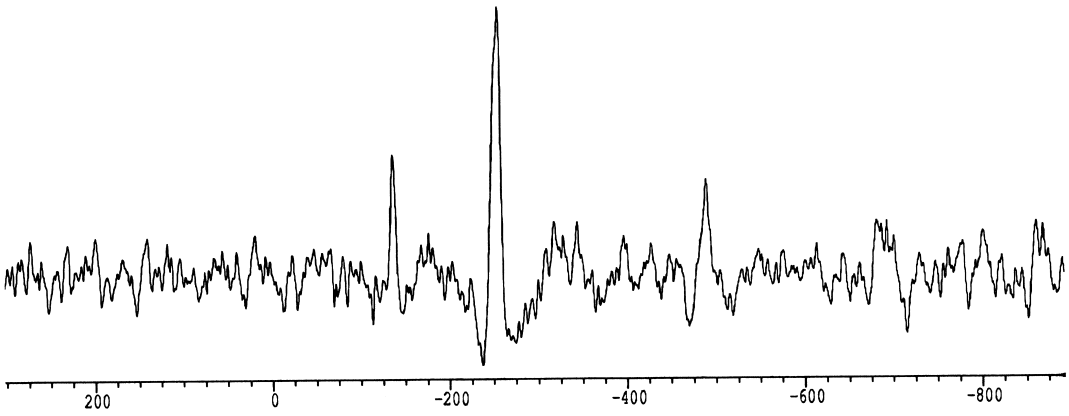
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(OAc)(HEE)]** (en DMSO)



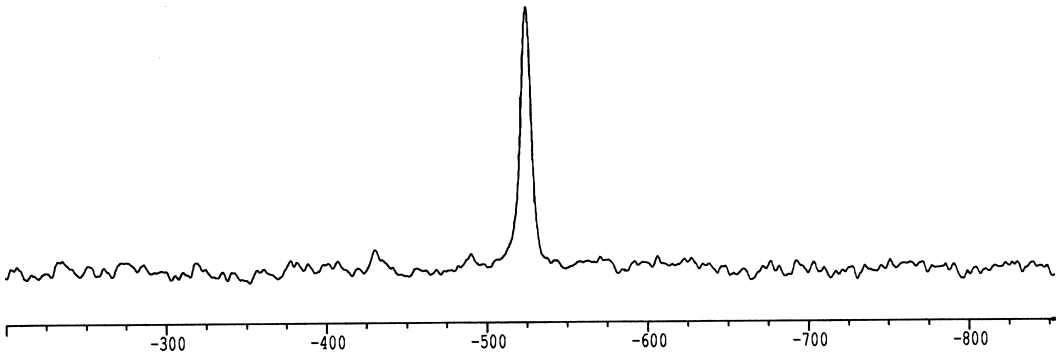
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(OAc)(BuGTSC)]** (en $CDCl_3$)



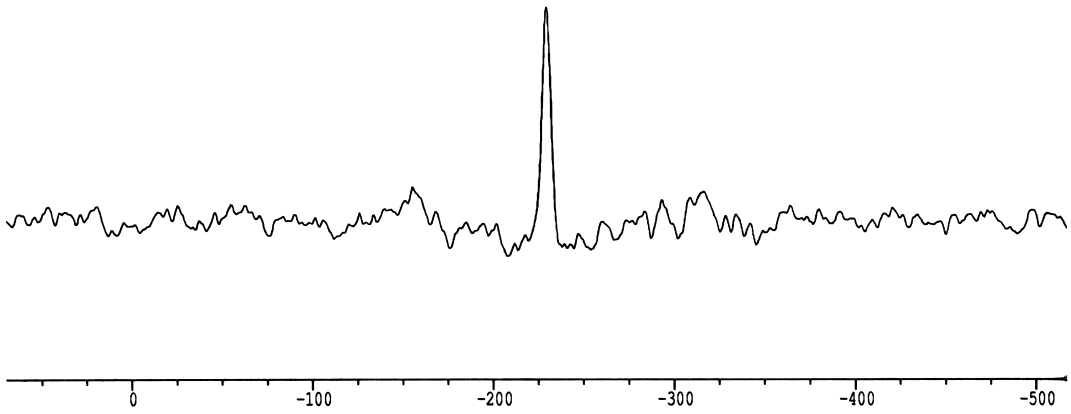
Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(BuGTSC)$_2$]** (en $CDCl_3$)



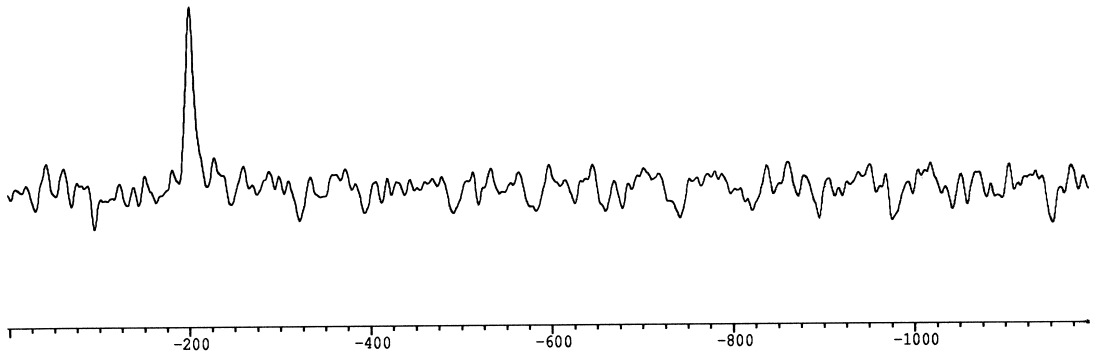
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2(EtGTSC)_2]\cdot H_2O$** (en $CDCl_3$)



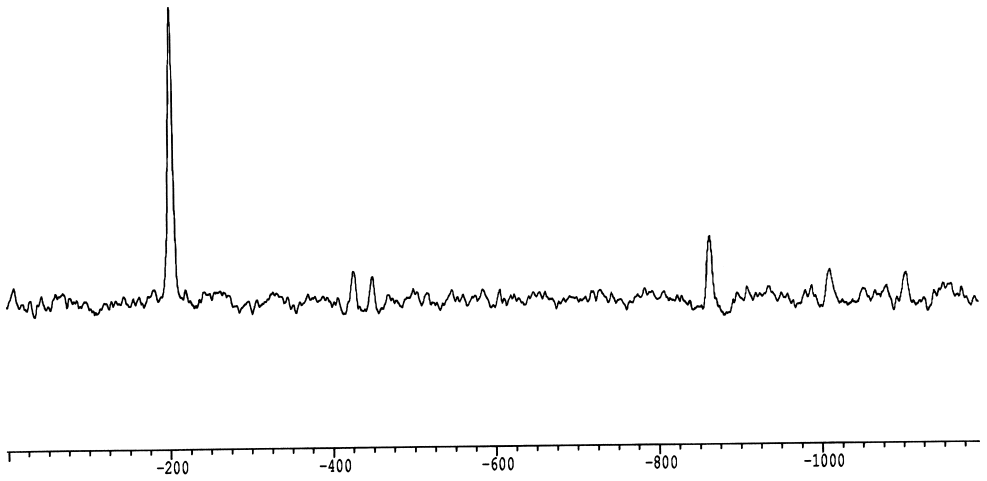
Espectro RMN de ^{207}Pb de **$[PbPh_2(OAc)(EtGTSC)]$** (en $CDCl_3$)



Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$PbPh_2$(PAPTSC)]·$(CH_3)_2CO$** (en DMSO)



Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$(PbPh_2)_2(OAc)_2$(BAPTSC)]** (en DMSO)



Espectro RMN de ^{207}Pb de **[$(PbPh_2)_3(OAc)_2(BAPTSC)_2]\cdot H_2O$·0,7MeOH** (en DMSO)

APÉNDICE VI.- Pd (II) y Pt (II)

VI.1.- SÍNTESIS

VI.1.1.- Reactividad frente a $Pd(OAc)_2$

VI.1.2.- Reactividad frente a K_2PdCl_4

VI.1.3.- Reactividad frente a K_2PtCl_4

VI.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.2.3.- Difracción de rayos X

VI.2.4.- Espectrometría de masas (ESI)

VI.2.5.- Espectroscopia de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{195}Pt

VI.1.- SÍNTESIS

VI-1.1.- Reactividad frente a $Pd(OAc)_2$

.-$Pd(OAc)_2$ + HMATSC (1:2) (Tª ambiente)

A una suspensión de 0,06 g (0,26 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma.

1ª fracción (0,08 g, 64 % de rendimiento): Punto de fusión: >250 ºC Datos analíticos (%): experimentales: C 29,7; H 4,3; N 17,4 y S 13,4.- teóricos (calculados para $[Pd(MATSC)_2]$, $C_{12}H_{20}N_6O_4S_2Pd$): C 29,8; H 4,1; N 17,4 y S 13,3.

2ª fracción: Punto de fusión: 228 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 27,3; H 3,2; N 19,4 y S 16,5.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3; calculados para $[Pd(HA)_2]\cdot H_2O$, $C_{10}H_{14}N_6O_3S_2Pd$): C 27,5; H 3,2; N 19,2 y S 14,6.

.-$Pd(OAc)_2$ + HMATSC (1:2) (Reflujo)

A una suspensión de 0,06 g (0,26 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 23,8; H 2,7; N 15,1 y S 12,2. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEBTSC (1:2) (Tª ambiente)

Se disuelven 0,10 g (0,38 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,19 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja formado.

1ª fracción (0,07 g, 58 % de rendimiento): Punto de fusión: 184 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 45,5; H 4,6; N 13,3 y S 10,2.- teóricos (calculados para [Pd(EBTSC)$_2$], $C_{24}H_{28}N_6O_4S_2Pd$): C 45,6; H 4,4; N 13,2 y S 10,1.

2ª fracción: Punto de fusión: 210 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 42,8; H 3,5; N 14,4 y S 10,7.- teóricos (calculados para [Pd(HB)$_2$]·MeOH, $C_{21}H_{20}N_6O_3S_2Pd$): C 43,9; H 3,5; N 14,6 y S 11,1.

.- Pd(OAc)$_2$ + HEBTSC (1:2) (Reflujo)

Se disuelven 0,10 g (0,38 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,19 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se guardan las aguas madres a baja temperatura durante 12 h, hasta que aparece un precipitado naranja que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 184 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 45,3; H 4,4; N 13,2 y S 9,8.- teóricos (calculados para [Pd(EBTSC)$_2$], $C_{24}H_{28}N_6O_4S_2Pd$): C 45,6; H 4,4; N 13,2 y S 10,1.

2ª fracción: sólido naranja. Punto de fusión: 210 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 43,4; H 3,3; N 14,2 y S 11,7.- teóricos (calculados para [Pd(HB)$_2$], $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 44,3; H 3,0; N 15,5 y S 11,8; (calculados para [Pd(HB)$_2$]·MeOH, $C_{21}H_{20}N_6O_3S_2Pd$): C 43,9; H 3,5; N 14,6 y S 11,1.

.- Pd(OAc)$_2$ + HXOTSC (1:2) (Tª ambiente)

Una disolución de 0,10 g (0,45 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma.

1ª fracción: Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 22,3; H 3,3; N 20,4 y S 15,7. Producto no identificado.

2ª fracción. Se obtiene un sólido marrón. Punto de fusión: >250 ºC . Datos analíticos (%): experimentales: C 29,9; H 3,2; N 16,8 y S 13,9.- teóricos (calculados para [Pd(HX)$_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_4S_2Pd$): C 30,1; H 3,4; N 17,5 y S 13,4

.- $Pd(OAc)_2$ + HXOTSC (1:2) (Reflujo)

Una disolución de 0,10 g (0,45 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido verde que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 22,4; H 3,2; N 20,4 y S 15,7. El producto aislado no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + HPRTSC (1:2) (Tª ambiente)

Se disuelven 0,10 g (0,50 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,25 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma.

1ª fracción: Punto de fusión: 238 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 28,4; H 3,5; N 20,3 y S 16,7. Producto no identificado.

En una segunda fracción se obtuvieron unos cristales rojos adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 32,1; H 3,6; N 18,8 y S 14,5.- teóricos (calculados para $[Pd(HP)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 32,3; H 3,6; N 18,8 y S 14,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HPRTSC (1:2) (Reflujo)

Se disuelven 0,10 g (0,50 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,25 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma. Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 31,0; H 3,5; N 19,5 y S 15,9.- teóricos (calculados para $[Pd(HP)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 32,3; H 3,6; N 18,8 y S 14,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEMTSC (1:2) (Tª ambiente)

A una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se le añade una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el

sólido naranja que se forma (0,08 g, 78 % de rendimiento). Punto de fusión: 235 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 32,0; H 3,8; N 17,8 y S 13,6.- teóricos (calculados para [$Pd(HE)_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 32,3; H 3,6; N 18,8 y S 14,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEMTSC (1:2) (Reflujo)

A una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se le añade una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío el sólido rojo que se forma. Punto de fusión: 235 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 32,2; H 3,9; N 18,0 y S 13,7.- teóricos (calculados para [$Pd(HE)_2$], $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 32,3; H 3,6; N 18,8 y S 14,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEETSC (1:2) (Tª ambiente)

Se disuelven 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,22 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h. Transcurrido este tiempo precipita un sólido color salmón que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 236 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 32,4; H 4,0; N 16,0 y S 12,3.- teóricos (calculados para [$Pd(HEE)_2$], $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$): C 35,4; H 4,2; N 17,7 y S 13,5; (calculados para [$Pd(HEE)_2$]·$2H_2O$, $C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pd$): C 32,8; H 4,6; N 16,4 y S 12,5.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEETSC (1:2) (Reflujo)

Se disuelven 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,05 g (0,22 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h. Transcurrido este tiempo precipita un sólido naranja cristalino que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: 232 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 33,2; H 4,5; N 16,2 y S 12,5.- teóricos (calculados para [$Pd(HEE)_2$], $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$): C 35,4; H 4,2; N 17,7 y S 13,5; calculados para [$Pd(HEE)_2$]·$2H_2O$, $C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pd$): C 32,8; H 4,6; N 16,4 y S 12,5.

.- $Pd(OAc)_2$ + HMAETSC (1:2) (Tª ambiente)

A una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón y amarillo que se forma (0,031 g, 25 % de rendimiento). Punto de fusión: 165 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 35,3; H 5,3; N 15,3 y S 11,8.- teóricos (calculados para [$Pd(MAETSC)_2$], $C_{16}H_{28}N_6O_4S_2Pd$): C 35,6; H 5,2; N 15,6 y S 11,9.

.- $Pd(OAc)_2$ + HMAETSC (1:2) (Reflujo)

A una suspensión de 0,05 g (0,23 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 34,9; H 4,3; N 17,1 y S 13,5.-teóricos (calculados para [$Pd(HMAE)_2$], $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$): C 35,4; H 4,2; N 17,7 y S 13,5.

.- $Pd(OAc)_2$ + HANTSC (1:2) (Tª ambiente)

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,20 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo las aguas madres se mantienen a baja temperatura durante 12 h hasta que aparece un precipitado naranja que se filtra a vacío y se seca (0,04 g, 48 % de rendimiento). Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 28,7; H 3,0; N 19,0 y S 15,4.- teóricos (calculados para [$Pd(HA)_2$], $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HANTSC (1:2) (Reflujo)

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,20 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo aparece un precipitado marrón que se filtra a vacío y se seca.

1ª fracción: Punto de fusión: 228 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 28,7; H 2,8; N 17,9 y S 13,4. Producto no identificado.

2ª fracción: sólido naranja. Punto de fusión: 245 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 29,2; H 2,8; N 18,9 y S 15,3.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HISTSC (1:2) (Tª ambiente)

0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y lentamente se añaden a una suspensión de 0,04 g (0,18 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma.

1ª fracción (0,035 g, 30 % de rendimiento): Punto de fusión: 170 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 43,1; H 4,7; N 16,7 y S 9,6.- teóricos (calculados para $[Pd(ISTSC)_2]$, $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pd$): C 43,3; H 4,5; N 16,9 y S 9,6.

2ª fracción: sólido naranja. Punto de fusión: 243 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 28,3; H 3,0; N 18,0 y S 14,5.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3.

.- $Pd(OAc)_2$ + HISTSC (1:2) (Reflujo)

0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC disueltos en 5 mL de metanol se añaden lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,18 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma. Punto de fusión: 172 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 38,6, H 4,1, N 14,9 y S 8,5. El producto aislado no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + HPSTSC (1:2) (Tª ambiente)

0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,04 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado color salmón que se forma (0,086 g, 76 % de rendimiento). Punto de fusión: 188 ºC (d). Datos analíticos (%):

experimentales: C 42,8; H 4,1; N 16,4 y S 9,2.- teóricos (calculados para [Pd(PSTSC)$_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pd$): C 43,3; H 4,6; N 16,9 y S 9,6.

.- Pd(OAc)$_2$ + HPSTSC (1:2) (Reflujo)

A una suspensión de 0,04 g (0,17 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el precipitado naranja que se forma. Punto de fusión: 190 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 41,9; H 4,3; N 17,0 y S 9,9.- teóricos (calculados para [Pd(PSTSC)$_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_4S_2Pd$): C 43,3; H 4,6; N 16,9 y S 9,6.

.- Pd(OAc)$_2$ + HOAcTSC (1:2) (Tª ambiente)

A una suspensión de 0,04 g (0,19 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,07 g, 58 % de rendimiento). Punto de fusión: 180 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 45,6; H 5,0; N 17,1 y S 10,3.- teóricos (calculados para [Pd(OAcTSC)$_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Pd$): C 45,6; H 4,8; N 17,7 y S 10,1.

.- Pd(OAc)$_2$ + HOAcTSC (1:2) (Reflujo)

Una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente a una suspensión de 0,04 g (0,19 mmol) de Pd(OAc)$_2$ en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: 181 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 44,9; H 4,8; N 17,0 y S 10,3.- teóricos (calculados para [Pd(OAcTSC)$_2$], $C_{24}H_{30}N_8O_2S_2Pd$): C 45,6; H 4,8; N 17,7 y S 10,1.

.- Pd(OAc)$_2$ + HBuGTSC (1:2) (Tª ambiente)

Se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol a una suspensión de 0,06 g (0,25 mmol) de Pd(OAc)$_2$. La mezcla se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se forma un sólido marrón viscoso que se

filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 18,9; H 2,6; N 9,3 y S 7,9. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + HBuGTSC (1:2) (Reflujo)

Sobre una suspensión de 0,06 g (0,25 mmol) de $Pd(OAc)_2$ se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 h y transcurrido este tiempo las aguas madres se dejan concentrar al aire durante 1 semana hasta que precipita un sólido marrón que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): C 24,9; H 3,4; N 15,5 y S 13,2. Este producto no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:2) (Tª ambiente)

Una suspensión de 0,06 g (0,28 mmol) de $Pd(OAc)_2$ y 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 10 mL de metanol se mantiene agitando durante 6 h y transcurrido este tiempo se forma un aceite marrón oscuro que se rompe con etanol. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): C 6,7; H 0,9; N 4,4 y S 2,0. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + HEtGTSC (1:2) (Reflujo)

Una suspensión de 0,06 g (0,28 mmol) de $Pd(OAc)_2$ y 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 10 mL de metanol se mantiene a reflujo durante 6 h y transcurrido este tiempo se forma un aceite marrón que se rompe con etanol. Precipita un sólido marrón que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): C 8,6; H 0,9; N 7,3 y S 5,6. El producto no ha podido ser identificado.

.- $Pd(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:2) (Tª ambiente)

Una suspensión de 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC y 0,04 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 10 mL de metanol se mantiene agitando durante 6h. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,065 g, 56 % de rendimiento). Punto de fusión: 208 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 53,0; H 4,1; N 12,3 y S 9,4.- teóricos (calculados para $[Pd(HPAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pd$): C 53,4; H 4,2; N 12,5 y S 9,5.

.- $Pd(OAc)_2$ + H_2PAPTSC (1:2) (Reflujo)

0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC y 0,04 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ se suspenden en 10 mL de metanol y se mantienen a reflujo durante 6h. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma. Punto de fusión: 207 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 52,5; H 4,1; N 12,3 y S 9,3.- teóricos (calculados para $[Pd(HPAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pd$): C 53,4; H 4,2; N 12,5 y S 9,5.

.- $Pd(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:2) (T^a ambiente)

Se disuelven 0,03 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ en 5 mL de metanol y se añaden con ayuda de un embudo de presión compensada a una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene agitando durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma (0,032 g, 46 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,8; H 2,9; N 10,1 y S 7,7.- teóricos (calculados para [Pd(BAPTSC)], $C_{15}H_{11}N_3O_2SPd$): C 44,6; H 2,7; N 10,4 y S 7,9.

.- $Pd(OAc)_2$ + H_2BAPTSC (1:2) (Reflujo)

0,03 g (0,17 mmol) de $Pd(OAc)_2$ se disuelven en 5 mL de metanol y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de 0,10 g (0,33 mmol) de H_2BAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 47,6; H 3,4; N 10,9 y S 8,1. Producto no identificado.

VI-1.2.- Reactividad de K_2PdCl_4

.- K_2PdCl_4 + HMATSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,08 g (0,26 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja

que se forma (0,071 g, 65 % de rendimiento). Punto de fusión: 230 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 26,1; H 3,2; N 18,6 y S 14,2.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3; (calculados para $[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$): C 26,4; H 3,5; N 18,5 y S 14,1.

.- K_2PdCl_4 + HEBTSC (1:2)

A una disolución de 0,06 g (0,19 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O se añade lentamente y con ayuda de un embudo de presión compensada 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rojo que se forma (0,065 g, 63 % de rendimiento). Punto de fusión: 218 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 44,3; H 3,0; N 15,1 y S 11,4.- teóricos (calculados para $[Pd(HB)_2]$, $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 44,3; H 3,0; N 15,5 y S 11,8.

De la recristalización en DMSO se obtuvieron unos cristales rojos de composición $[Pd(HB)_2]\cdot 0{,}75DMSO\cdot MeOH$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- K_2PdCl_4 + HXOTSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,23 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se concentran las aguas madres y se guardan a baja temperatura durante 1 día. Precipita un sólido naranja que se filtra a vacío y se seca. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 27,4; H 3,3; N 17,6 y S 13,8. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PdCl_4 + HPRTSC (1:2)

Una disolución de 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compesada, a una disolución de 0,08 g (0,25 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,08 g, 71 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 30,6; H 3,5; N 18,0 y S 13,8.- teóricos (calculados para $[Pd(HP)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C

32,3; H 3,6; N 18,8 y S 14,3; (calculados para $[Pd(HP)_2]\cdot H_2O$, $C_{12}H_{18}N_6O_3S_2Pd$): C 31,0; H 3,8; N 18,1 y S 13,8.

.- K_2PdCl_4 + HEMTSC (1:2)

0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,07 g (0,23 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma (0,052 g, 50 % de rendimiento). Punto de fusión: 235 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 31,6; H 3,4; N 18,2 y S 14,2.- teóricos (calculados para $[Pd(HE)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pd$): C 32,3; H 3,6; N 18,7 y S 14,2

.- K_2PdCl_4 + HEETSC (1:2)

Sobre una disolución de 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de 0,07 g (0,22 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma (0,074 g, 70 % de rendimiento). Punto de fusión: 235 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 33,6; H 4,1; N 16,0 y S 12,0.- teóricos (calculados para $[Pd(HEE)_2]$, $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$): C 35,4; H 4,2; N 17,7 y S 13,5; (calculados para $[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pd$): C 32,8; H 4,6; N 16,4 y S 12,5.

.- K_2PdCl_4 + HMAETSC (1:2)

0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC se disuelven en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,23 mmol) de K_2PdCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O. Lentamente se añade la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido color salmón que se forma (0,064 g, 58 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 34,9; H 4,0; N 17,6 y S 13,4.- teóricos (calculados para $[Pd(HMAE)_2]$, $C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pd$): C 35,4; H 4,2; N 17,7 y S 13,5.

En una segunda fracción se obtienen unos cristales naranjas: Punto de fusión: 215 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 17,7; H 4,5; N 20,1 y S 15,4.- teóricos

(calculados para $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$, $C_6H_{18}N_6S_2Cl_2Pd$): C 17,3; H 4,3; N 20,2 y S 15,4. Estos cristales son adecuados para ser estudiados por difracción de rayos X.

.- K_2PdCl_4 + HANTSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, sobre una disolución de 0,06 g (0,20 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,063 g, 75 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 26,3; H 3,0; N 18,6 y S 14,4.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3; (calculados para $[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$): C 26,4; H 3,5; N 18,5 y S 14,1.

.- K_2PdCl_4 + HISTSC (1:2)

0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC se disuelven en 5 mL de metanol y se añaden lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,06 g (0,18 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,04 g, 53 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 26,4; H 2,9; N 18,2 y S 13,8.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3; (calculados para $[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$): C 26,4; H 3,5; N 18,5 y S 14,1.

.- K_2PdCl_4 + HPSTSC (1:2)

A una disolución de 0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC en 5 mL de metanol se le añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de 0,06 g (0,18 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,052 g, 69 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 26,8; H 2,6; N 18,3 y S 13,9.- teóricos (calculados para $[Pd(HL)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$): C 26,4; H 3,5; N 18,5 y S 14,1.

.- K_2PdCl_4 + HOAcTSC (1:2)

Una disolución de 0,06 g (0,18 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O se añaden lentamente a una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,044 g, 55 % de rendimiento). Punto de fusión: > 250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 26,6; H 2,9; N 18,5 y S 14,0.- teóricos (calculados para $[Pd(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$): C 28,7; H 2,9; N 20,1 y S 15,3; (calculados para $[Pd(HA)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pd$): C 26,4; H 3,5; N 18,5 y S 14,1.

.- K_2PdCl_4 + HBuGTSC (1:2)

Se disuelven 0,08 g (0,25 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O y se añaden a 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 16,8; H 2,3; N 14,5 y S 12,4. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PdCl_4 + HEtGTSC (1:2)

A una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,09 g (0,28 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 9,5; H 0,8; N 10,0 y S 7,6. el sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PdCl_4 + H_2PAPTSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC en 5 mL de metanol y 0,05 g (0,17 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma (0,10 g, 87 % de rendimiento). Punto de fusión: 210 ºC (d). Datos analíticos (%): experimentales: C 53,2; H 4,1; N 12,4 y S 9,3.- teóricos (calculados para $[Pd(HPAPTSC)_2]$, $C_{30}H_{28}N_6O_2S_2Pd$): C 53,4; H 4,1; N 12,4 y S 9,4.

.- K_2PdCl_4 + H_2BAPTSC (1:2)

Se disuelven 0,05 g (0,15 mmol) de K_2PdCl_4 en 5 mL de H_2O y se añade lentamente a una suspensión de H_2BAPTSC (0,10 g, 0,33 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido rosa que se forma (0,076 g, 72 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 51,5; H 3,2; N 12,1 y S 9,0.- teóricos (calculados para [Pd(HBAPTSC)$_2$], $C_{30}H_{24}N_6O_4S_2Pd$): C 51,2; H 3,4; N 11,9 y S 9,1.

De la recristalización de este sólido en DMSO se aislaron unos cristales de composición [Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

VI.1.3.- REACTIVIDAD FRENTE A K_2PtCl_4

.- K_2PtCl_4 + HMATSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,53 mmol) de HMATSC en 5 mL de metanol y 0,10 g (0,26 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,07 g, 47 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 23,1; H 2,8; N 14,9 y S 13,1. – teóricos (calculados para [Pt(HA)$_2$], $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pt$): C 23,6; H 2,4; N 16,6 y S 12,6.

.- K_2PtCl_4 + HEBTSC (1:2)

0,08 g (0,19 mmol) de K_2PtCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O y se añaden lentamente a una disolución 0,10 g (0,37 mmol) de HEBTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,074 g, 61 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 38,1; H 2,6; N 12,8 y S 9,9.- teóricos (calculados para [Pt(HB)$_2$], $C_{20}H_{16}N_6O_2S_2Pt$): C 38,0; H 2,5; N 13,3 y S 10,1.

.- K_2PtCl_4 + HXOTSC (1:2)

Una disolución de 0,09 g (0,23 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HXOTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 21,5; H 2,4; N 16,0 y S 11,5.- Producto no identificado.

.- K_2PtCl_4 + HPRTSC (1:2)

A 0,10 g (0,49 mmol) de HPRTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,25 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 22,0; H 2,9; N 15,8 y S 12,2. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PtCl_4 + HEMTSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,46 mmol) de HEMTSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,23 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 22,5; H 2,8; N 16,1 y S 13,5.- teóricos (calculados para $[Pt(HE)_2]$, $C_{12}H_{16}N_6O_2S_2Pt$): C 26,9; H 3,0; N 15,7 y S 12,0.

.- K_2PtCl_4 + HEETSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,43 mmol) de HEETSC en 5 mL de metanol y 0,09 g (0,22 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,071 g, 60 % de rendimiento). Punto de fusión: > 250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 27,1; H 3,5; N 14,1 y S 10,7.- teóricos (calculados para $[Pt(HEE)_2]$,

$C_{14}H_{20}N_6O_2S_2Pt$): C 29,8; H 3,6; N 14,9 y S 11,4; (calculados para $[Pt(HEE)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{14}H_{24}N_6O_4S_2Pt$): C 28,0; H 4,0; N 14,0 y S 10,6.

La recristalización del sólido en DMSO permitió aislar unos cristales amarillos de composición $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

.- K_2PtCl_4 + HMAETSC (1:2)

A una disolución de 0,10 g (0,46 mmol) de HMAETSC en 5 mL de metanol se añade, con ayuda de un embudo de presión compensada, una disolución de 0,09 g (0,23 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 20,1; H 2,3; N 16,0 y S 12,5. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PtCl_4 + HANTSC (1:2)

A una disolución de 0,10 g (0,40 mmol) de HANTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compesada, una disolución de 0,08 g (0,20 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 19,8; H 2,3; N 16,3 y S 12,5. Este sólido no ha podido ser identificado.

.- K_2PtCl_4 + HISTSC (1:2)

Se disuelven 0,10 g (0,36 mmol) de HISTSC en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,18 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. Se añade lentamente con ayuda de un embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 20,7; H 2,3; N 16,1 y S 12,4. El producto aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PtCl_4 + HPSTSC (1:2)

0,10 g (0,36 mmol) de HPSTSC se disuelven en 5 mL de metanol y 0,07 g (0,18 mmol) de K_2PtCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O. Lentamente, se añade con ayuda de un

embudo de presión compensada la disolución del metal sobre el ligando y la mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas. Transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,043 g, 45 % de rendimiento). Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 22,8; H 2,3; N 15,3 y S 11,7.- teóricos (calculados para $[Pt(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pt$): C 23,7; H 2,4; N 16,6 y S 12,6; (calculados para $[Pt(HA)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pt$): C 22,1; H 2,9; N 15,4 y S 11,7.

.- K_2PtCl_4 + HOAcTSC (1:2)

A una disolución de 0,10 g (0,38 mmol) de HOAcTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente, una disolución de 0,08 g (0,18 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma (0,055 g, 57 % de rendimiento). Punto de fusión: > 250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 22,3; H 2,3; N 15,1 y S 11,6.- teóricos (calculados para $[Pt(HA)_2]$, $C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pt$): C 23,7; H 2,4; N 16,6 y S 12,6; (calculados para $[Pt(HA)_2]\cdot 2H_2O$, $C_{10}H_{16}N_6O_4S_2Pt$): C 22,1; H 2,9; N 15,4 y S 11,7.

.- K_2PtCl_4 + HBuGTSC (1:2)

A una disolución de 0,10 g (0,50 mmol) de HBuGTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,10 g (0,25 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido marrón que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 14,8; H 2,1; N 11,3 y S 9,7. Producto no identificado.

.- K_2PtCl_4 + HEtGTSC (1:2)

A una suspensión de 0,10 g (0,57 mmol) de HEtGTSC en 5 mL de metanol se añade lentamente una disolución de 0,12 g (0,28 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O, con ayuda de un embudo de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas; transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 8,3; H 1,14; N 9,3 y S 7,4. Producto no identificado.

.- K_2PtCl_4 + H_2PAPTSC (1:2)

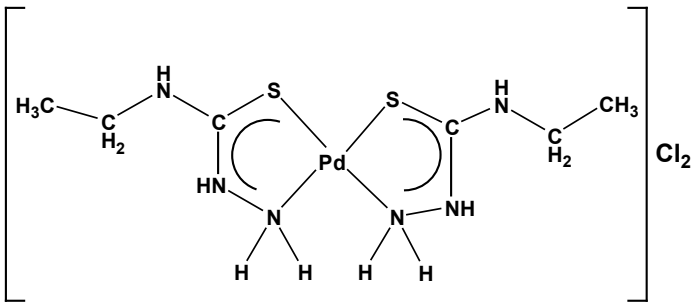
0,07 g (0,17 mmol) de K_2PtCl_4 se disuelven en 5 mL de H_2O y se añaden lentamente a una suspensión de 0,10 g (0,35 mmol) de H_2PAPTSC en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido amarillo que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 45,0; H 3,5; N 10,4 y S 8,0. El sólido aislado no ha podido ser identificado.

.- K_2PtCl_4 + H_2BAPTSC (1:2)

Se disuelven 0,07 g (0,15 mmol) de K_2PtCl_4 en 5 mL de H_2O y se añade lentamente, con ayuda de un embudo de presión compensada, a una suspensión de H_2BAPTSC (0,10 g, 0,33 mmol) en 5 mL de metanol. La mezcla se mantiene a reflujo durante 6 horas y transcurrido este tiempo se filtra a vacío y se seca el sólido naranja que se forma. Punto de fusión: >250 ºC. Datos analíticos (%): experimentales: C 42,0; H 3,0; N 9,8 y S 7,5. Producto no identificado.

VI.2.3- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

$[Pd(EtTs)_2]Cl_2$



Datos cristalográficos de $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

Fórmula Empírica	$C_6H_{18}Cl_2N_6PdS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	415,68	**D(cal) Mg/m^3**	1,900
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	1,921
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	832
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,20 x 0,04 x 0,04
Grupo Espacial	*C*2/*c*	**Intervalo de θ (º)**	3,05 - 24,99
a (Å)	18,2120(7)	**Intervalo h, k, l**	-21, 21; -8, 8; -13, 13

b (Å)	7,1720(3)	**No. Reflex. medidas**	4717
c (Å)	11,1410(3)	**No. Reflex. únicas**	1281
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0386
β (º)	93,226(2)	**R**	0,0258
γ (º)	90	**R_w**	0,0562
V (Å^3)	1452,89(9)	**GOF**	1,090

Distancias interatómicas (Å) de $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

Pd-N(3)	2,076(2)	N(1)-C(1)	1,319(4)
Pd-N(3)^i	2,076(2)	N(1)-C(2)	1,457(4)
Pd-S^i	2,2571(7)	N(2)-C(1)	1,326(4)
Pd-S	2,2571(7)	N(2)-N(3)	1,414(3)
S-C(1)	1,729(3)	C(2)-C(3)	1,496(4)

^{i}-x,y,-z+1/2

Ángulos de enlace (º) de $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

N(3)-Pd-N(3)^i	95,00(12)	C(1)-N(1)-C(2)	125,1(2)
N(3)-Pd-S^i	179,55(7)	C(1)-N(2)-N(3)	119,1(2)
N(3)^i-Pd-S^i	85,37(6)	N(2)-N(3)-Pd	114,64(16)
N(3)-Pd-S	85,37(6)	N(1)-C(1)-N(2)	119,6(3)
N(3)^i-Pd-S	179,55(7)	N(1)-C(1)-S	118,6(2)
S^i-Pd-S	94,27(4)	N(2)-C(1)-S	121,8(2)
C(1)-S-Pd	98,07(10)	N(1)-C(2)-C(3)	110,7(3)

^{i}-x,y,-z+1/2

Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd	0	5707(1)	2500	28(1)
S	549(1)	3566(1)	1366(1)	34(1)
Cl	3921(1)	4803(1)	1092(1)	39(1)
N(1)	1473(1)	4380(3)	-288(2)	32(1)
N(2)	1026(1)	6911(3)	683(2)	30(1)
N(3)	512(1)	7663(3)	1456(2)	29(1)
C(1)	1044(2)	5082(4)	515(2)	27(1)
C(2)	1972(2)	5455(4)	-994(3)	40(1)
C(3)	2404(2)	4197(5)	-1760(3)	48(1)

Factores anisotrópicos de temperatura (Å^2) para $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pd	34(1)	25(1)	25(1)	0	8(1)	0
S	46(1)	24(1)	33(1)	1(1)	15(1)	-1(1)

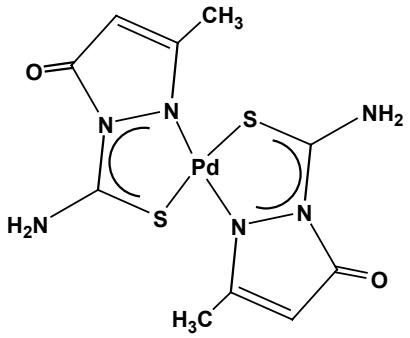
Cl	51(1)	27(1)	40(1)	5(1)	11(1)	4(1)
N(1)	39(1)	25(1)	33(1)	-1(1)	12(1)	-2(1)
N(2)	38(1)	26(1)	28(1)	1(1)	9(1)	0(1)
N(3)	34(1)	24(1)	29(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
C(1)	29(2)	29(2)	24(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(2)	40(2)	36(2)	45(2)	-2(2)	16(2)	-6(1)
C(3)	47(2)	47(2)	52(2)	1(2)	23(2)	2(2)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pd(EtTs)_2]Cl_2$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1)···Cl^{ii}	0,86	2,37	3,201(3)	162,2
N(2)-H(2)···Cl^{iii}	0,87	2,28	3,082(2)	154,4
N(3)-H(3A)···Cl^{iv}	0,86	2,45	3,251(2)	156,2
N(3)-H(3B)···Cl^{v}	0,75	2,63	3,284(2)	147,2

^{ii}-x+1/2,-y+1/2,-z; ^{iii}-x+1/2,-y+3/2,-z; ^{iv}-x+1/2,y+1/2,-z+1/2; ^{v}x-1/2,y+1/2,z

$[Pd(HA)_2]$



Datos cristalográficos de $[Pd(HA)_2]$

Fórmula Empírica	$C_{10}H_{12}N_6O_2S_2Pd$	**Z**	9
Masa Molecular	418,78	**D(cal) Mg/m^3**	1.874
T(K)	200(2)	**μ (mm^{-1})**	1.544
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1872
Sistema Cristalino	Hexagonal	**Dimensiones (mm)**	0,12 x 0,04 x 0,02
Grupo Espacial	R-3	**Intervalo de θ (º)**	3,44 - 25,00
a (Å)	31,343(5)	**Intervalo h, k, l**	-36, 17; 0, 37; 0, 4
b (Å)	31,343(11)	**No. Reflex. medidas**	1307
c (Å)	3,926(2)	**No. Reflex. únicas**	1307
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,1143
β (º)	90	**R**	0,0755
γ (º)	120	**R_w**	0,1648
V (Å^3)	3340(2)	**GOF**	1,078

Distancias interatómicas (Å) de $[Pd(HA)_2]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd-N(3)^{i}	2,028(8)	Pd-Pd^{iii}	3,926(2)
Pd-N(3)	2,028(8)	S-C(1)	1,687(9)
Pd-S	2,293(3)	O-C(4)	1,240(12)
Pd-Si	2,293(3)	N(1)-C(1)	1,297(11)
Pd-N(2)	2,923(8)	N(2)-C(1)	1,354(12)
Pd-N(2)^{i}	2,923(8)	N(2)-N(3)	1,363(10)
Pd-C(1)	3,060(10)	N(2)-C(4)	1,433(12)
Pd-C(1)^{i}	3,060(10)	N(3)-C(2)	1,356(12)
Pd-C(2)^{i}	3,157(10)	C(2)-C(3)	1,364(13)
Pd-C(2)	3,157(10)	C(2)-C(5)	1,470(13)
Pd-Pd^{ii}	3,926(2)	C(3)-C(4)	1,369(14)

^{i}-x+2/3,-y+1/3,-z+1/3; ^{ii}x,y,z+1; ^{iii}x,y,z-1

Ángulos de enlace (º) de $[Pd(HA)_2]$

	Ángulo		Ángulo
N(3)^{i}-Pd-N(3)	179,994(1)	N(3)-Pd-Pd^{ii}	73,5(2)
N(3)^{i}-Pd-S	96,7(2)	S-Pd-Pd^{ii}	111,29(7)
N(3)-Pd-S	83,3(2)	S^{i}-Pd-Pd^{ii}	68,71(7)
N(3)^{i}-Pd-S^{i}	83,3(2)	N(2)-Pd-Pd^{ii}	84,79(17)
N(3)-Pd-S^{i}	96,7(2)	N(2)^{i}-Pd-Pd^{ii}	95,21(17)
S-Pd-S^{i}	180,0	C(1)-Pd-Pd^{ii}	96,8(2)
N(3)^{i}-Pd-N(2)	155,6(3)	C(1)^{i}-Pd-Pd^{ii}	83,2(2)
N(3)-Pd-N(2)	24,4(3)	C(2)^{i}-Pd-Pd^{ii}	112,8(2)
S-Pd-N(2)	58,98(17)	C(2)-Pd-Pd^{ii}	67,2(2)
S^{i}-Pd-N(2)	121,02(17)	N(3)^{i}-Pd-Pd^{iii}	73,5(2)
N(3)^{i}-Pd-N(2)^{i}	24,4(3)	N(3)-Pd-Pd^{iii}	106,5(2)
N(3)-Pd-N(2)^{i}	155,6(3)	S-Pd-Pd^{iii}	68,71(7)
S-Pd-N(2)^{i}	121,03(17)	S^{i}-Pd-Pd^{iii}	111,29(7)
S^{i}-Pd-N(2)^{i}	58,98(17)	N(2)-Pd-Pd^{iii}	95,21(17)
N(2)-Pd-N(2)^{i}	179,996(1)	N(2)^{i}-Pd-Pd^{iii}	84,79(17)
N(3)^{i}-Pd-C(1)	129,6(3)	C(1)-Pd-Pd^{iii}	83,2(2)
N(3)-Pd-C(1)	50,4(3)	C(1)^{i}-Pd-Pd^{iii}	96,8(2)
S-Pd-C(1)	32,96(19)	C(2)^{i}-Pd-Pd^{ii}i	67,2(2)
S^{i}-Pd-C(1)	147,04(19)	C(2)-Pd-Pd^{iii}	112,8(2)
N(2)-Pd-C(1)	26,0(2)	Pd^{ii}-Pd-Pd^{iii}	180,0
N(2)^{i}-Pd-C(1)	154,0(2)	C(1)-S-Pd	99,4(4)
N(3)^{i}-Pd-C(1)^{i}	50,4(3)	C(1)-N(2)-N(3)	120,5(8)
N(3)-Pd-C(1)^{i}	129,6(3)	C(1)-N(2)-C(4)	127,2(9)
S-Pd-C(1)^{i}	147,04(19)	N(3)-N(2)-C(4)	112,2(8)
S^{i}-Pd-C(1)^{i}	32,96(19)	C(1)-N(2)-Pd	82,6(6)
N(2)-Pd-C(1)^{i}	154,0(2)	N(3)-N(2)-Pd	37,9(4)
N(2)^{i}-Pd-C(1)^{i}	26,0(2)	C(4)-N(2)-Pd	150,1(7)
C(1)-Pd-C(1)^{i}	180,0	C(2)-N(3)-N(2)	105,4(7)
N(3)^{i}-Pd-C(2)^{i}	17,1(3)	C(2)-N(3)-Pd	136,9(7)
N(3)-Pd-C(2)^{i}	162,9(3)	N(2)-N(3)-Pd	117,8(6)

S-Pd-C(2)^{i}	79,58(19)	N(1)-C(1)-N(2)	118,6(9)
S^{i}-Pd-C(2)^{i}	100,4(2)	N(1)-C(1)-S	122,2(8)
N(2)-Pd-C(2)^{i}	138,6(2)	N(2)-C(1)-S	119,0(8)
N(2)^{i}-Pd-C(2)^{i}	41,4(2)	N(1)-C(1)-Pd	169,6(8)
C(1)-Pd-C(2)^{i}	112,5(3)	N(2)-C(1)-Pd	71,3(5)
C(1)^{i}-Pd-C(2)^{i}	67,5(3)	S-C(1)-Pd	47,7(3)
N(3)^{i}-Pd-C(2)	162,9(3)	N(3)-C(2)-C(3)	109,2(9)
N(3)-Pd-C(2)	17,1(3)	N(3)-C(2)-C(5)	124,3(9)
S-Pd-C(2)	100,4(2)	C(3)-C(2)-C(5)	126,4(10)
S^{i}-Pd-C(2)	79,57(19)	N(3)-C(2)-Pd	26,1(4)
N(2)-Pd-C(2)	41,4(2)	C(3)-C(2)-Pd	135,3(8)
N(2)^{i}-Pd-C(2)	138,5(2)	C(5)-C(2)-Pd	98,3(6)
C(1)-Pd-C(2)	67,5(3)	C(2)-C(3)-C(4)	111,9(10)
C(1)^{i}-Pd-C(2)	112,5(3)	O-C(4)-C(3)	138,1(10)
C(2)^{i}-Pd-C(2)	179,997(1)	O-C(4)-N(2)	120,6(10)
N(3)^{i}-Pd-Pd^{ii}	106,5(2)	C(3)-C(4)-N(2)	101,3(9)

^{i}-x+2/3,-y+1/3,-z+1/3; ^{ii}x,y,z+1; ^{iii}x,y,z-1

Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para [Pd(HA)$_2$]

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd	3333	1667	1667	58(1)
S	2670(1)	1702(1)	-454(7)	64(1)
O	1553(2)	146(2)	2980(20)	76(2)
N(1)	1757(3)	981(3)	-30(20)	78(3)
N(2)	2333(3)	831(3)	2340(20)	63(2)
N(3)	2811(3)	981(3)	3140(20)	60(2)
C(1)	2215(4)	1141(3)	750(30)	62(3)
C(2)	2799(4)	595(4)	4790(30)	65(3)
C(3)	2322(4)	222(4)	5030(30)	70(3)
C(4)	2002(4)	341(3)	3510(30)	68(3)
C(5)	3234(4)	596(4)	6180(30)	74(3)

Factores anisotrópicos de temperatura (Å^2) para [Pd(HA)$_2$]

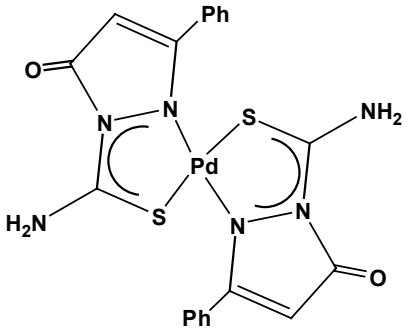
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pd	58(1)	47(1)	69(1)	-1(1)	2(1)	27(1)
S	61(2)	56(2)	77(2)	2(1)	2(1)	29(1)
O	47(4)	56(4)	115(6)	-8(4)	1(4)	19(3)
N(1)	62(6)	57(5)	113(8)	4(5)	-4(5)	28(5)
N(2)	63(5)	53(5)	77(6)	3(4)	7(4)	31(4)
N(3)	65(5)	55(5)	70(5)	1(4)	4(4)	37(4)
C(1)	56(6)	53(6)	76(7)	4(5)	5(5)	27(5)
C(2)	56(6)	54(6)	91(8)	-3(5)	7(5)	31(5)
C(3)	71(7)	51(6)	87(8)	1(5)	4(6)	29(5)
C(4)	73(7)	43(5)	87(8)	-6(5)	19(6)	28(5)
C(5)	77(7)	72(7)	78(7)	5(6)	-3(6)	42(6)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pd(HA)_2]$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O	0,88	1,96	2,642(11)	132,9
N(1)-H(1B)···O^{iv}	0,88	1,90	2,779(11)	172,2

^{iv}x-y,x,-z

$[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO



Datos cristalográficos de $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO

Fórmula Empírica	$C_{22,50}H_{24,50}N_6O_{3,75}PdS_{2,75}$	**Z**	8
Masa Molecular	633,55	**D(cal) Mg/m^3**	1,302
T(K)	120(2)	**μ (mm^{-1})**	0,784
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	2572
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	**Dimensiones (mm)**	0,26 x 0,18 x 0,08
Grupo Espacial	*C*2*cb*	**Intervalo de θ (º)**	3,46 - 24,99
a (Å)	14,0430(19)	**Intervalo h, k, l**	-15, 13; -16, 23; -27, 28
b (Å)	19,5400(13)	**No. Reflex. medidas**	12719
c (Å)	23,550(2)	**No. Reflex. únicas**	5048
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,1496
β (º)	90	**R**	0,0957
γ (º)	90	**R_w**	0,2496
V (Å^3)	6462,1(12)	**GOF**	1,140

Distancias interatómicas (Å) de $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd-N(13)	2,029(11)	C(17)-C(18)	1,38(6)
Pd-N(23)	2,034(11)	C(18)-C(19)	1,44(5)
Pd-S(1)	2,322(3)	C(19)-C(110)	1,49(3)
Pd-S(2)	2,325(3)	C(22)-C(23)	1,36(2)
S(1)-C(11)	1,711(14)	C(22)-C(25)	1,48(2)
S(2)-C(21)	1,690(13)	C(23)-C(24)	1,29(2)
O(1)-C(14)	1,24(2)	C(25)-C(26)	1,39(3)
O(2)-C(24)	1,270(18)	C(25)-C(210)	1,42(2)
N(11)-C(11)	1,336(17)	C(26)-C(27)	1,35(3)

N(12)-C(11)	1,333(17)	C(27)-C(28)	1,58(4)
N(12)-C(14)	1,39(2)	C(28)-C(29)	1,39(3)
N(12)-N(13)	1,406(14)	C(29)-C(210)	1,37(2)
N(13)-C(12)	1,302(17)	O(21S)-C(31S)	1,587(19)
N(21)-C(21)	1,297(17)	S(3S)-C(4S)	1,51(5)
N(22)-N(23)	1,393(14)	S(3S)-O(3S)	1,67(4)
N(22)-C(24)	1,398(19)	S(3S)-C(5S)	2,03(4)
N(22)-C(21)	1,434(18)	S(3S)-S(3S)^{i}	2,48(6)
N(23)-C(22)	1,326(18)	O(3S)-S(3S)^{i}	1,67(4)
C(12)-C(13)	1,36(2)	C(5S)-S(3S)^{i}	2,03(4)
C(12)-C(15)	1,52(2)	O(22S)-C(32S)	1,53(2)
C(13)-C(14)	1,41(2)	S(11S)-O(11S)	1,544(10)
C(15)-C(16)	1,36(2)	S(11S)-C(11S)	1,66(3)
C(15)-C(110)	1,41(3)	S(11S)-C(21S)	1,82(3)
C(16)-C(17)	1,29(3)		

Ángulos de enlace (º) $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO

	Ángulo		**Ángulo**
N(13)-Pd-N(23)	179,7(4)	C(16)-C(17)-C(18)	125(3)
N(13)-Pd-S(1)	83,5(3)	C(17)-C(18)-C(19)	117(2)
N(23)-Pd-S(1)	96,3(3)	C(18)-C(19)-C(110)	119(3)
N(13)-Pd-S(2)	97,1(3)	C(15)-C(110)-C(19)	116(2)
N(23)-Pd-S(2)	83,2(3)	N(21)-C(21)-N(22)	115,9(11)
S(1)-Pd-S(2)	164,28(13)	N(21)-C(21)-S(2)	125,9(11)
C(11)-S(1)-Pd	96,1(4)	N(22)-C(21)-S(2)	118,2(9)
C(21)-S(2)-Pd	98,3(5)	N(23)-C(22)-C(23)	110,8(13)
C(11)-N(12)-C(14)	130,9(11)	N(23)-C(22)-C(25)	118,8(14)
C(11)-N(12)-N(13)	120,3(11)	C(23)-C(22)-C(25)	129,8(14)
C(14)-N(12)-N(13)	18,3(10)	C(24)-C(23)-C(22)	111,0(14)
C(12)-N(13)-N(12)	106,1(11)	O(2)-C(24)-C(23)	133,9(15)
C(12)-N(13)-Pd	135,9(9)	O(2)-C(24)-N(22)	121,7(15)
N(12)-N(13)-Pd	112,9(8)	C(23)-C(24)-N(22)	104,4(12)
N(23)-N(22)-C(24)	110,9(11)	C(26)-C(25)-C(210)	121,0(15)
N(23)-N(22)-C(21)	118,0(11)	C(26)-C(25)-C(22)	117,7(17)
C(24)-N(22)-C(21)	130,7(11)	C(210)-C(25)-C(22)	121,3(13)
C(22)-N(23)-N(22)	102,8(12)	C(27)-C(26)-C(25)	120(2)
C(22)-N(23)-Pd	137,8(9)	C(26)-C(27)-C(28)	122(2)
N(22)-N(23)-Pd	115,6(8)	C(29)-C(28)-C(27)	110,8(19)
N(12)-C(11)-N(11)	119,6(12)	C(210)-C(29)-C(28)	127(2)
N(12)-C(11)-S(1)	119,7(10)	C(29)-C(210)-C(25)	118,5(16)
N(11)-C(11)-S(1)	120,8(10)	C(4S)-S(3S)-O(3S)	97(3)
N(13)-C(12)-C(13)	113,8(13)	C(4S)-S(3S)-C(5S)	93(2)
N(13)-C(12)-C(15)	122,6(16)	O(3S)-S(3S)-C(5S)	94,5(17)
C(13)-C(12)-C(15)	123,2(15)	C(4S)-S(3S)-S(3S)^{i}	98(3)
C(12)-C(13)-C(14)	105,4(14)	O(3S)-S(3S)-S(3S)^{i}	42,1(11)
O(1)-C(14)-N(12)	120,1(13)	C(5S)-S(3S)-S(3S)^{i}	52,4(12)
O(1)-C(14)-C(13)	133,5(15)	S(3S)-O(3S)-S(3S)^{i}	96(2)

N(12)-C(14)-C(13)	106,3(13)	S(3S)^{i}-C(5S)-S(3S)	75(2)
C(16)-C(15)-C(110)	121,8(14)	O(11S)-S(11S)-C(11S)	109,3(11)
C(16)-C(15)-C(12)	120,9(17)	O(11S)-S(11S)-C(21S)	108,2(12)
C(110)-C(15)-C(12)	117,2(15)	C(11S)-S(11S)-C(21S)	106(2)
C(17)-C(16)-C(15)	121(2)		

^{i}x,-y+1,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO

	x	y	z	U(eq)
Pd	2144(1)	1045(1)	3338(1)	76(1)
S(1)	2640(2)	-20(1)	3659(2)	84(1)
S(2)	1821(2)	2207(2)	3252(1)	83(1)
O(1)	5735(9)	556(6)	3257(6)	130(5)
O(2)	-587(9)	2022(5)	4608(6)	126(4)
N(11)	4478(8)	-317(5)	3759(4)	84(3)
N(12)	4113(9)	645(5)	3235(4)	77(3)
N(13)	3440(8)	1060(5)	2957(5)	80(3)
N(21)	612(9)	2824(5)	3959(6)	102(3)
N(22)	546(8)	1640(5)	3958(6)	99(3)
N(23)	844(8)	1025(4)	3717(5)	79(3)
C(11)	3830(9)	111(6)	3544(5)	77(3)
C(12)	3927(12)	1499(6)	2659(5)	93(4)
C(13)	4887(11)	1419(8)	2703(8)	104(4)
C(14)	5019(12)	851(7)	3065(8)	101(4)
C(15)	3461(12)	1992(8)	2243(6)	104(4)
C(16)	3860(14)	2613(8)	2130(9)	128(6)
C(17)	3440(20)	3051(14)	1805(14)	175(12)
C(18)	2610(30)	2930(20)	1504(14)	220(20)
C(19)	2130(30)	2297(15)	1615(8)	160(10)
C(110)	2571(19)	1803(9)	2020(8)	143(8)
C(21)	948(10)	2263(7)	3743(5)	83(3)
C(22)	281(11)	569(7)	3964(7)	98(4)
C(23)	-337(11)	880(8)	4329(7)	98(4)
C(24)	-192(11)	1530(8)	4346(7)	97(4)
C(25)	316(11)	-153(6)	3768(8)	96(4)
C(26)	260(19)	-663(8)	4177(11)	142(7)
C(27)	190(20)	-1326(10)	4020(14)	178(9)
C(28)	190(30)	-1552(12)	3378(13)	178(9)
C(29)	339(17)	-994(8)	3024(9)	119(6)
C(210)	386(11)	-318(8)	3181(8)	102(4)
S(12S)	3365(18)	3348(12)	10172(10)	102(9)
O(21S)	2192(11)	4427(8)	3612(5)	44(3)
C(31S)	1981(19)	4497(11)	2953(7)	64(7)
S(3S)	7110(20)	4390(16)	140(7)	172(11)
O(3S)	7911(15)	5000	0	93(8)
C(5S)	5970(20)	5000	0	140(20)

C(4S)	7070(40)	4090(40)	-449(13)	160(30)
O(22S)	2400(8)	4080(6)	3454(5)	50(3)
C(32S)	1326(10)	4049(6)	3557(8)	51(3)
S(11S)	3699(5)	3827(3)	9848(3)	53(1)
O(11S)	4224(8)	3717(5)	10417(4)	49(3)
C(11S)	3970(30)	3196(15)	9407(10)	112(11)
C(21S)	2427(18)	3760(20)	9979(13)	110(10)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pd(HB)_2]$·MeOH·0,75DMSO

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pd	69(1)	72(1)	88(1)	0(1)	-5(1)	8(1)
S(1)	75(2)	75(2)	103(2)	3(1)	-2(2)	9(1)
S(2)	74(2)	75(2)	101(2)	5(1)	-1(1)	12(1)
O(1)	65(7)	107(7)	217(14)	43(7)	23(7)	15(5)
O(2)	96(8)	100(6)	183(11)	2(7)	32(7)	17(6)
N(11)	85(7)	65(5)	102(7)	9(4)	-4(5)	5(5)
N(12)	84(7)	63(5)	86(6)	4(4)	-13(5)	13(4)
N(13)	68(6)	85(6)	86(6)	3(5)	-2(5)	8(4)
N(21)	95(8)	71(6)	139(10)	-7(6)	7(7)	14(5)
N(22)	86(8)	75(6)	135(10)	2(6)	7(7)	27(5)
N(23)	62(6)	78(6)	98(7)	-12(4)	-1(5)	5(4)
C(11)	74(8)	82(7)	75(7)	-11(5)	-14(6)	3(5)
C(12)	126(12)	84(7)	68(6)	-9(5)	17(7)	19(7)
C(13)	81(11)	104(10)	128(12)	21(8)	16(8)	9(7)
C(14)	98(12)	71(7)	133(12)	15(8)	13(10)	13(7)
C(15)	102(11)	122(11)	90(8)	21(8)	14(8)	37(8)
C(16)	101(11)	118(11)	166(16)	70(12)	0(10)	0(9)
C(17)	130(20)	150(20)	240(30)	100(20)	40(20)	6(16)
C(18)	240(40)	240(30)	180(20)	120(20)	110(30)	130(30)
C(19)	180(30)	190(20)	113(13)	28(12)	-27(14)	60(30)
C(110)	117(11)	124(13)	43(10)	-57(13)	2(12)	190(20)
C(21)	71(8)	98(8)	80(7)	1(6)	5(6)	16(6)
C(22)	83(9)	94(8)	117(10)	29(8)	3(8)	1(7)
C(23)	73(9)	114(11)	107(10)	2(8)	23(7)	16(7)
C(24)	94(11)	99(10)	99(9)	6(7)	22(8)	26(7)
C(25)	83(9)	69(7)	136(13)	11(7)	-8(8)	-9(6)
C(26)	169(18)	95(11)	163(18)	-7(10)	37(15)	21(11)
C(27)	230(20)	88(9)	220(20)	19(10)	15(18)	-27(12)
C(28)	230(20)	88(9)	220(20)	19(10)	15(18)	-27(12)
C(29)	136(17)	116(13)	106(12)	-8(8)	-12(11)	-10(9)
C(210)	60(9)	100(10)	147(14)	11(9)	-24(8)	-7(6)
S(12S)	103(15)	100(14)	-57(13)	-69(13)	62(13)	102(16)
O(21S)	37(7)	49(7)	45(6)	-4(5)	-14(7)	22(7)
C(31S)	88(19)	77(12)	27(8)	28(8)	-19(10)	22(12)
S(3S)	170(20)	280(30)	65(8)	-19(12)	-45(13)	30(30)
O(3S)	27(12)	121(18)	130(20)	41(15)	0	0
C(5S)	14(18)	300(70)	90(30)	10(30)	0	0

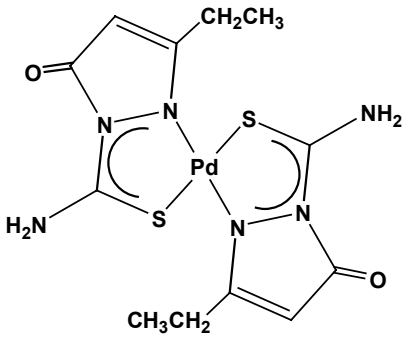
C(4S)	40(30)	420(110)	10(12)	30(30)	20(18)	40(40)
O(22S)	43(8)	55(6)	52(5)	16(4)	4(4)	30(5)
C(32S)	24(7)	49(7)	81(9)	-5(6)	-8(7)	2(5)
S(11S)	54(4)	56(3)	50(3)	19(2)	-12(3)	3(2)
O(11S)	56(7)	48(5)	43(6)	-5(4)	-26(5)	13(4)
C(11S)	109(18)	51(12)	13(11)	-25(16)	10(20)	180(30)
C(21S)	39(16)	210(30)	84(16)	1(18)	7(10)	-8(15)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pd(HB)_2]\cdot MeOH\cdot 0{,}75DMSO$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···O(1)	0,88	2,09	2,724(17)	128,8
N(11)-H(11B)···O(11S)[ii]	0,88	1,89	2,731(14)	159,2
N(21)-H(21A)···O(2)	0,88	2,07	2,762(17)	134,5
N(21)-H(21A)···O(11S)[iii]	0,88	2,38	3,002(15)	128,2

[ii]x,y-1/2,-z+3/2; [iii]x-1/2,y+0,-z+3/2

$[Pd(HP)_2]$



Datos cristalográficos de $[Pd(HP)_2]$

Fórmula Empírica	$C_{12}H_{16}N_6O_2PdS_2$	**Z**	4
Masa Molecular	446,83	**D(cal) Mg/m^3**	1,820
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	1,411
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	896
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,07 x 0,05 x 0,04
Grupo Espacial	*P*21/*c*	**Intervalo de θ (º)**	3,07 – 25,00
a (Å)	8,8208(4)	**Intervalo h, k, l**	-10, 8; -18, 18; -14, 14
b (Å)	15,5867(9)	**No. Reflex. medidas**	8767
c (Å)	11,8976(6)	**No. Reflex. únicas**	2867
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0570
β (º)	94,463(4)	**R**	0,0408
γ (º)	90	**R_w**	0,0872
V (Å^3)	1630,81(15)	**GOF**	1,039

Distancias interatómicas (Å) de $[Pd(HP)_2]$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd(1)-N(13)^{i}	2,057(4)	N(12)-C(14)	1,411(6)
Pd(1)-N(13)	2,057(4)	N(13)-C(12)	1,325(6)
Pd(1)-S(1)^{i}	2,3049(14)	N(21)-C(21)	1,309(6)
Pd(1)-S(1)	2,3049(14)	N(22)-C(21)	1,346(6)
Pd(2)-N(23)^{ii}	2,060(4)	N(22)-N(23)	1,407(5)
Pd(2)-N(23)	2,060(4)	N(22)-C(24)	1,416(6)
Pd(2)-S(2)	2,3050(14)	N(23)-C(22)	1,321(6)
Pd(2)-S(2)^{ii}	2,3050(14)	C(12)-C(13)	1,369(8)
S(1)-C(11)	1,699(6)	C(12)-C(15)	1,491(8)
S(2)-C(21)	1,696(5)	C(13)-C(14)	1,386(8)
O(1)-C(14)	1,266(6)	C(15)-C(16A)	1,64(4)
O(2)-C(24)	1,253(6)	C(22)-C(23)	1,381(7)
N(11)-C(11)	1,317(6)	C(22)-C(25)	1,495(7)
N(12)-C(11)	1,349(6)	C(23)-C(24)	1,392(7)
N(12)-N(13)	1,400(6)	C(25)-C(26)	1,520(8)

^{i}-x+2,-y,-z; ^{ii}-x+1,-y,-z

Ángulos de enlace (º) de $[Pd(HP)_2]$

	Ángulo		Ángulo
N(13)^{i}-Pd(1)-N(13)	180,0(3)	C(22)-N(23)-Pd(2)	139,7(4)
N(13)^{i}-Pd(1)-S(1)^{i}	84,83(12)	N(22)-N(23)-Pd(2)	114,7(3)
N(13)-Pd(1)-S(1)^{i}	95,17(12)	N(11)-C(11)-N(12)	118,1(5)
N(13)^{i}-Pd(1)-S(1)	95,17(12)	N(11)-C(11)-S(1)	121,9(4)
N(13)-Pd(1)-S(1)	84,83(12)	N(12)-C(11)-S(1)	119,9(4)
S(1)^{i}-Pd(1)-S(1)	180,00(4)	N(13)-C(12)-C(13)	112,2(5)
N(23)^{ii}-Pd(2)-N(23)	180,0(3)	N(13)-C(12)-C(15)	121,8(5)
N(23)^{ii}-Pd(2)-S(2)	95,21(12)	C(13)-C(12)-C(15)	125,9(5)
N(23)-Pd(2)-S(2)	84,79(12)	C(12)-C(13)-C(14)	108,7(5)
N(23)^{ii}-Pd(2)-S(2)^{ii}	84,79(12)	O(1)-C(14)-C(13)	135,5(5)
N(23)-Pd(2)-S(2)^{ii}	95,21(12)	O(1)-C(14)-N(12)	120,9(5)
S(2)-Pd(2)-S(2)^{ii}	180,00(9)	C(13)-C(14)-N(12)	103,6(5)
C(11)-S(1)-Pd(1)	98,5(2)	C(12)-C(15)-C(16A)	114(2)
C(21)-S(2)-Pd(2)	98,58(19)	N(21)-C(21)-N(22)	117,8(5)
C(11)-N(12)-N(13)	121,7(4)	N(21)-C(21)-S(2)	121,9(4)
C(11)-N(12)-C(14)	127,4(5)	N(22)-C(21)-S(2)	120,3(4)
N(13)-N(12)-C(14)	110,9(4)	N(23)-C(22)-C(23)	111,5(5)
C(12)-N(13)-N(12)	104,6(4)	N(23)-C(22)-C(25)	122,7(5)
C(12)-N(13)-Pd(1)	140,5(4)	C(23)-C(22)-C(25)	125,8(5)
N(12)-N(13)-Pd(1)	114,6(3)	C(22)-C(23)-C(24)	109,1(5)
C(21)-N(22)-N(23)	121,5(4)	O(2)-C(24)-C(23)	135,0(5)
C(21)-N(22)-C(24)	127,8(4)	O(2)-C(24)-N(22)	121,7(5)
N(23)-N(22)-C(24)	110,6(4)	C(23)-C(24)-N(22)	103,3(4)
C(22)-N(23)-N(22)	105,5(4)	C(22)-C(25)-C(26)	113,2(5)

^{i}-x+2,-y,-z; ^{ii}-x+1,-y,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pd(HP)_2]$

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	10000	0	0	45(1)
Pd(2)	5000	0	0	43(1)
S(1)	10905(2)	1183(1)	-898(1)	59(1)
S(2)	3924(2)	-908(1)	1244(1)	57(1)
O(1)	8699(5)	3099(3)	1382(3)	79(1)
O(2)	1987(5)	1286(2)	3263(3)	71(1)
N(11)	10369(5)	2780(3)	-295(4)	65(1)
N(12)	9371(5)	1738(3)	782(3)	54(1)
N(13)	9184(5)	880(3)	1091(3)	47(1)
N(21)	2361(5)	-370(3)	2905(4)	61(1)
N(22)	3373(5)	681(3)	1872(4)	50(1)
N(23)	4211(5)	965(3)	983(3)	44(1)
C(11)	10167(6)	1958(4)	-98(4)	55(2)
C(12)	8395(7)	916(4)	1994(5)	59(2)
C(13)	8064(6)	1742(4)	2281(5)	63(2)
C(14)	8666(7)	2294(4)	1518(5)	61(2)
C(15)	8012(9)	130(4)	2625(6)	82(2)
C(21)	3153(6)	-159(3)	2062(5)	53(2)
C(22)	4150(6)	1811(3)	1016(4)	50(1)
C(23)	3310(7)	2094(3)	1876(5)	59(2)
C(24)	2778(6)	1388(3)	2444(5)	53(1)
C(25)	4855(6)	2368(4)	175(4)	59(2)
C(26)	4737(7)	3320(4)	430(6)	82(2)
C(16A)	7850(130)	290(40)	3970(40)	150(30)
C(16B)	8280(50)	100(30)	3760(40)	123(17)
C(16C)	7130(80)	360(30)	3500(20)	80(13)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pd(HP)_2]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	55(1)	40(1)	41(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
Pd(2)	51(1)	35(1)	44(1)	0(1)	13(1)	2(1)
S(1)	77(1)	46(1)	57(1)	0(1)	26(1)	-4(1)
S(2)	77(1)	37(1)	62(1)	1(1)	29(1)	2(1)
O(1)	111(4)	45(3)	87(3)	3(2)	41(3)	17(2)
O(2)	93(3)	53(3)	72(3)	-5(2)	43(2)	5(2)
N(11)	90(4)	44(3)	64(3)	8(2)	32(3)	8(2)
N(12)	63(3)	50(3)	49(3)	3(2)	16(2)	2(2)
N(13)	61(3)	36(2)	44(3)	0(2)	10(2)	-12(2)
N(21)	81(4)	42(3)	63(3)	3(2)	33(3)	-1(3)
N(22)	54(3)	44(3)	54(3)	0(2)	18(2)	-1(2)
N(23)	51(3)	42(3)	42(2)	-2(2)	14(2)	-3(2)
C(11)	65(4)	49(3)	51(3)	0(3)	5(3)	1(3)
C(12)	71(4)	62(4)	45(3)	-6(3)	11(3)	-6(3)
C(13)	76(4)	60(4)	55(3)	-1(3)	27(3)	-1(3)

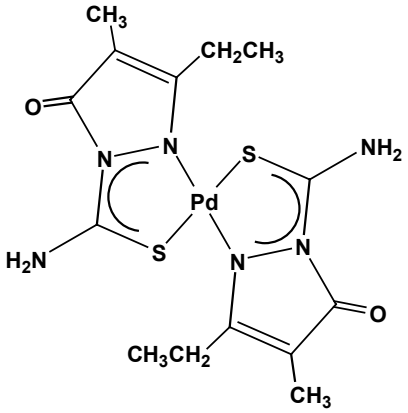
C(14)	65(4)	55(4)	66(4)	-8(3)	20(3)	16(3)
C(15)	121(6)	66(5)	63(4)	-7(3)	39(4)	-35(4)
C(21)	55(4)	52(4)	51(3)	7(3)	12(3)	1(3)
C(22)	59(4)	36(3)	54(3)	-9(3)	8(3)	7(3)
C(23)	76(4)	34(3)	68(4)	-6(3)	17(3)	5(3)
C(24)	68(4)	36(3)	55(3)	-14(3)	15(3)	5(3)
C(25)	72(4)	48(3)	60(4)	3(3)	22(3)	-6(3)
C(26)	112(6)	38(3)	101(5)	-6(3)	40(4)	-6(3)
C(16A)	360(100)	56(18)	38(19)	-10(19)	110(40)	0(40)
C(16B)	170(40)	130(40)	70(30)	20(20)	-20(30)	-60(30)
C(16C)	160(40)	45(15)	40(20)	-2(17)	50(20)	-16(18)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de $[Pd(HP)_2]$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(11)-H(11A)···O(1)	0,86	1,95	2,619(6)	133,7
N(11)-H(11B)···O(2)^{iii}	0,86	1,92	2,735(6)	156,5
N(21)-H(21A)···O(2)	0,86	1,97	2,640(6)	134,0
N(21)-H(21B)···O(1)^{iv}	0,86	1,90	2,723(6)	160,4

^{iii}x+1,-y+1/2,z-1/2; ^{iv}-x+1,y-1/2,-z+1/2

$[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$



Datos cristalográficos de $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

Fórmula Empírica	$C_{18}H_{32}N_6O_4PdS_4$	**Z**	2
Masa Molecular	631,14	**D(cal) Mg/m^3**	1,678
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	1,115
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	648
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,18 x 0,10 x 0,02
Grupo Espacial	*P*21/*a*	**Intervalo de θ (º)**	3,31 – 24,99
a (Å)	8,8780(10)	**Intervalo h, k, l**	-10, 10; -11, 12; -14, 15
b (Å)	10,9090(10)	**No. Reflex. medidas**	6511
c (Å)	12,9100(10)	**No. Reflex. únicas**	2191
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0781
β (º)	92,460(10)	**R**	0,0426

γ(º)	90	**R_w**	0,0979
V (Å^3)	1249,2(2)	**GOF**	1,051

Tabla.- Distancias interatómicas (Å) de [Pd(HEE)$_2$]·2DMSO

Distancia	**Enlace**	**Distancia**	**Enlace**
Pd-N(3)^1	2,017(3)	N(3)-C(2)	1,344(5)
Pd-N(3)	2,017(3)	C(2)-C(3)	1,390(6)
Pd-S(1)^i	2,3176(12)	C(2)-C(5)	1,478(6)
Pd-S(1)	2,3176(12)	C(3)-C(4)	1,395(7)
S(1)-C(1)	1,707(4)	C(3)-C(6)	1,513(6)
O(1)-C(4)	1,246(6)	C(6)-C(7)	1,520(7)
N(1)-C(1)	1,310(6)	S(2)-O(2)	1,498(4)
N(2)-C(1)	1,348(5)	S(2)-C(21)	1,771(5)
N(2)-N(3)	1,403(5)	S(2)-C(22)	1,781(5)
N(2)-C(4)	1,450(5)		

^{1}x+2,-y+1,-z+1

Ángulos de enlace (º) de [Pd(HEE)$_2$]·2DMSO

	Ángulo		**Ángulo**
N(3)^{i}1-Pd-N(3)	180,000(1)	N(2)-C(1)-S(1)	118,7(3)
N(3)^i-Pd-S(1)^i	82,84(10)	N(3)-C(2)-C(3)	112,4(4)
N(3)-Pd-S(1)^i	97,16(10)	N(3)-C(2)-C(5)	122,7(4)
N(3)^i-Pd-S(1)	97,16(10)	C(3)-C(2)-C(5)	124,9(4)
N(3)-Pd-S(1)	82,84(10)	C(2)-C(3)-C(4)	108,8(4)
S(1)^i-Pd-S(1)	180,00(3)	C(2)-C(3)-C(6)	126,2(4)
C(1)-S(1)-Pd	98,65(16)	C(4)-C(3)-C(6)	125,0(4)
C(1)-N(2)-N(3)	119,7(3)	O(1)-C(4)-C(3)	135,0(4)
C(1)-N(2)-C(4)	127,5(4)	O(1)-C(4)-N(2)	121,8(4)
N(3)-N(2)-C(4)	111,0(3)	C(3)-C(4)-N(2)	103,2(4)
C(2)-N(3)-N(2)	104,6(3)	C(3)-C(6)-C(7)	114,4(4)
C(2)-N(3)-Pd	138,4(3)	O(2)-S(2)-C(21)	106,8(2)
N(2)-N(3)-Pd	116,9(3)	O(2)-S(2)-C(22)	107,0(2)
N(1)-C(1)-N(2)	119,9(4)	C(21)-S(2)-C(22)	96,5(3)
N(1)-C(1)-S(1)	121,5(3)		

^{1}x+2,-y+1,-z+1

Coordenadas atómicas (x10^4) y factores isotrópicos de temperatura (Å^{2}x10^3) para [Pd(HEE)$_2$]·2DMSO

	x	**y**	**z**	**U(eq)**
Pd	10000	5000	5000	29(1)
S(1)	10624(1)	4024(1)	3482(1)	36(1)
O(1)	5694(3)	4037(3)	2162(2)	36(1)
N(1)	8602(4)	3201(4)	2094(3)	39(1)
N(2)	7695(4)	4425(4)	3378(3)	30(1)
N(3)	7979(4)	5185(3)	4241(3)	32(1)

C(1)	8852(4)	3857(4)	2934(3)	33(1)
C(2)	6703(4)	5831(4)	4328(3)	31(1)
C(3)	5604(5)	5516(5)	3576(4)	34(1)
C(4)	6183(4)	4614(5)	2939(3)	32(1)
C(5)	6530(5)	6783(5)	5129(3)	39(1)
C(6)	4058(5)	6088(5)	3430(4)	38(1)
C(7)	4018(5)	7252(5)	2782(4)	46(1)
S(2)	1701(1)	4004(1)	-18(1)	37(1)
O(2)	1323(4)	2919(3)	632(3)	46(1)
C(21)	2337(6)	5173(5)	846(4)	49(1)
C(22)	3481(5)	3699(5)	-550(4)	44(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

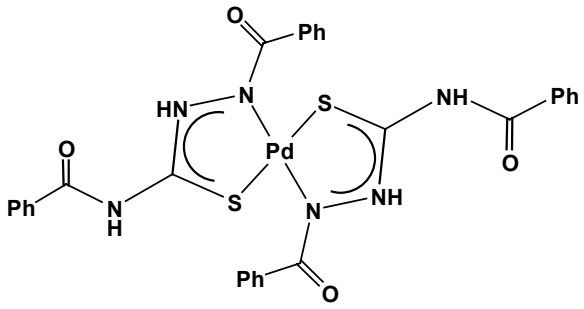
	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pd	26(1)	33(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
S(1)	28(1)	48(1)	32(1)	-8(1)	2(1)	0(1)
O(1)	34(2)	40(2)	34(2)	-4(2)	-3(1)	-1(1)
N(1)	27(2)	50(3)	39(2)	-17(2)	-1(2)	2(2)
N(2)	31(2)	35(2)	25(2)	1(2)	-3(1)	-2(2)
N(3)	33(2)	33(2)	29(2)	-4(2)	3(2)	0(2)
C(1)	27(2)	38(3)	33(2)	1(2)	5(2)	3(2)
C(2)	29(2)	35(3)	29(2)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(3)	28(2)	42(3)	33(2)	-2(2)	1(2)	1(2)
C(4)	25(2)	38(3)	32(2)	8(2)	0(2)	-2(2)
C(5)	36(2)	44(3)	37(3)	-6(2)	0(2)	2(2)
C(6)	25(2)	52(3)	35(3)	-11(2)	1(2)	7(2)
C(7)	44(3)	44(3)	48(3)	-4(3)	-2(2)	14(2)
S(2)	34(1)	42(1)	36(1)	3(1)	-2(1)	0(1)
O(2)	40(2)	54(2)	43(2)	15(2)	0(1)	-6(2)
C(21)	52(3)	49(4)	45(3)	-12(3)	0(2)	1(2)
C(22)	42(3)	49(3)	42(3)	0(2)	5(2)	2(2)

Enlaces de hidrógeno (Å, º) de $[Pd(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H...A)**	**d(D...A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	2,10	2,743(5)	131,2
N(1)-H(1A)···O(2)^{ii}	0,86	2,24	2,969(5)	142,2
N(1)-H(1B)···O(2)^{iii}	0,86	2,38	3,144(5)	148,6
N(1)-H(1B)···O(1)^{ii}	0,86	2,41	3,067(5)	134,0

^{ii}x+1/2,-y+1/2,z; ^{iii}x+1,y,z

[Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO



Datos cristalográficos de [Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO

Fórmula Empírica	$C_{34}H_{36}N_6O_6PdS_4$	**Z**	4
Masa Molecular	859,33	**D(cal) Mg/m^3**	1,489
T(K)	150(2)	**μ (mm^{-1})**	0,753
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	1760
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,16 x 0,03 x 0,02
Grupo Espacial	$P2_1/c$	**Intervalo de θ (º)**	2,97 – 25,01
a (Å)	15,3852(3)	**Intervalo h, k, l**	-18, 18; -10, 10; -32, 32
b (Å)	9,2299(2)	**No. Reflex. medidas**	12840
c (Å)	27,0010(7)	**No. Reflex. únicas**	6724
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0833
β (º)	91,5640(10)	**R**	0,0456
γ (º)	90	**R_w**	0,1021
V (Å^3)	3832,82(15)	**GOF**	1,041

Distancias interatómicas (Å) de [Pd(HBAPTSC)$_2$]·2DMSO

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pd-N(3)	2,018(5)	C(10)-C(11)	1,401(8)
Pd-N(6)	2,023(5)	C(11)-C(12)	1,378(9)
Pd-S(2)	2,3112(18)	C(12)-C(13)	1,377(9)
Pd-S(1)	2,3166(17)	C(13)-C(14)	1,381(10)
S(1)-C(2)	1,716(6)	C(14)-C(15)	1,383(9)
S(2)-C(17)	1,716(7)	C(16)-C(19)	1,487(9)
O(1)-C(1)	1,228(8)	C(18)-C(25)	1,475(9)
O(2)-C(3)	1,253(7)	C(19)-C(24)	1,375(9)
O(3)-C(16)	1,222(8)	C(19)-C(20)	1,384(9)
O(4)-C(18)	1,233(7)	C(20)-C(21)	1,382(10)
N(1)-C(2)	1,366(8)	C(21)-C(22)	1,383(11)
N(1)-C(1)	1,378(8)	C(22)-C(23)	1,372(10)
N(2)-C(2)	1,307(8)	C(23)-C(24)	1,375(10)
N(2)-N(3)	1,395(7)	C(25)-C(26)	1,390(9)
N(3)-C(3)	1,348(8)	C(25)-C(30)	1,390(9)
N(4)-C(17)	1,381(8)	C(26)-C(27)	1,392(9)
N(4)-C(16)	1,387(8)	C(27)-C(28)	1,371(10)
N(5)-C(17)	1,313(8)	C(28)-C(29)	1,379(10)

N(5)-N(6)	1,397(7)	C(29)-C(30)	1,392(9)
N(6)-C(18)	1,343(8)	S(1S)-O(1S)	1,508(5)
C(1)-C(4)	1,490(9)	S(1S)-C(2S)	1,776(8)
C(3)-C(10)	1,500(9)	S(1S)-C(1S)	1,792(8)
C(4)-C(9)	1,394(9)	S(2S)-O(2S)	1,522(12)
C(4)-C(5)	1,398(9)	S(2S)-C(4S)	1,804(13)
C(5)-C(6)	1,378(10)	S(2S)-C(3S)	1,842(13)
C(6)-C(7)	1,393(11)	S(3S)-O(3S)	1,54(3)
C(7)-C(8)	1,391(11)	S(3S)-C(6S)	1,70(4)
C(8)-C(9)	1,366(10)	S(3S)-C(5S)	1,77(3)
C(10)-C(15)	1,399(9)		

Ángulos de enlace (º) de $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

	Ángulo		**Ángulo**
N(3)-Pd-N(6)	178,0(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120,5(6)
N(3)-Pd-S(2)	95,85(15)	C(12)-C(13)-C(14)	119,6(7)
N(6)-Pd-S(2)	83,94(15)	C(13)-C(14)-C(15)	120,5(6)
N(3)-Pd-S(1)	83,66(15)	C(14)-C(15)-C(10)	120,4(6)
N(6)-Pd-S(1)	96,04(15)	O(3)-C(16)-N(4)	120,9(6)
S(2)-Pd-S(1)	165,03(6)	O(3)-C(16)-C(19)	122,1(6)
C(2)-S(1)-Pd	95,2(2)	N(4)-C(16)-C(19)	116,9(6)
C(17)-S(2)-Pd	95,1(2)	N(5)-C(17)-N(4)	120,5(6)
C(2)-N(1)-C(1)	124,4(6)	N(5)-C(17)-S(2)	120,9(5)
C(2)-N(2)-N(3)	119,8(5)	N(4)-C(17)-S(2)	118,6(5)
C(3)-N(3)-N(2)	110,4(5)	O(4)-C(18)-N(6)	121,8(6)
C(3)-N(3)-Pd	134,4(4)	O(4)-C(18)-C(25)	121,3(6)
N(2)-N(3)-Pd	113,8(4)	N(6)-C(18)-C(25)	116,9(6)
C(17)-N(4)-C(16)	123,8(6)	C(24)-C(19)-C(20)	119,2(7)
C(17)-N(5)-N(6)	120,1(5)	C(24)-C(19)-C(16)	117,1(6)
C(18)-N(6)-N(5)	110,4(5)	C(20)-C(19)-C(16)	123,7(6)
C(18)-N(6)-Pd	135,4(4)	C(21)-C(20)-C(19)	119,0(7)
N(5)-N(6)-Pd	113,4(4)	C(20)-C(21)-C(22)	121,4(8)
O(1)-C(1)-N(1)	120,4(6)	C(23)-C(22)-C(21)	119,0(7)
O(1)-C(1)-C(4)	122,1(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119,8(7)
N(1)-C(1)-C(4)	117,4(6)	C(19)-C(24)-C(23)	121,5(7)
N(2)-C(2)-N(1)	119,9(6)	C(26)-C(25)-C(30)	118,3(6)
N(2)-C(2)-S(1)	121,0(5)	C(26)-C(25)-C(18)	118,7(6)
N(1)-C(2)-S(1)	119,0(5)	C(30)-C(25)-C(18)	122,9(6)
O(2)-C(3)-N(3)	122,4(6)	C(25)-C(26)-C(27)	119,9(7)
O(2)-C(3)-C(10)	121,4(6)	C(28)-C(27)-C(26)	121,6(7)
N(3)-C(3)-C(10)	116,1(6)	C(27)-C(28)-C(29)	118,7(7)
C(9)-C(4)-C(5)	118,6(7)	C(28)-C(29)-C(30)	120,6(7)
C(9)-C(4)-C(1)	125,0(6)	C(25)-C(30)-C(29)	120,8(7)
C(5)-C(4)-C(1)	116,4(6)	O(1S)-S(1S)-C(2S)	107,7(4)
C(6)-C(5)-C(4)	121,8(8)	O(1S)-S(1S)-C(1S)	105,6(4)
C(5)-C(6)-C(7)	117,5(8)	C(2S)-S(1S)-C(1S)	97,3(4)
C(8)-C(7)-C(6)	121,9(8)	O(2S)-S(2S)-C(4S)	105,0(6)

C(9)-C(8)-C(7)	119,2(8)	O(2S)-S(2S)-C(3S)	108,1(7)
C(8)-C(9)-C(4)	120,9(7)	C(4S)-S(2S)-C(3S)	99,3(8)
C(15)-C(10)-C(11)	118,1(6)	O(3S)-S(3S)-C(6S)	100(2)
C(15)-C(10)-C(3)	119,6(6)	O(3S)-S(3S)-C(5S)	105,0(17)
C(11)-C(10)-C(3)	122,2(6)	C(6S)-S(3S)-C(5S)	95(2)
C(12)-C(11)-C(10)	120,7(6)		

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

	x	y	z	U(eq)
Pd	3312(1)	633(1)	1964(1)	28(1)
S(1)	2092(1)	-439(2)	2290(1)	31(1)
S(2)	4363(1)	2247(2)	1715(1)	34(1)
O(1)	2763(3)	-67(6)	3910(2)	49(1)
O(2)	4760(3)	594(4)	3314(2)	34(1)
O(3)	3074(3)	4185(5)	364(2)	43(1)
O(4)	1814(3)	1034(5)	641(2)	42(1)
N(1)	1832(3)	-453(5)	3260(2)	32(1)
N(2)	3208(3)	201(5)	3017(2)	31(1)
N(3)	3827(3)	311(5)	2650(2)	28(1)
N(4)	4016(3)	4253(5)	1026(2)	32(1)
N(5)	3021(3)	2349(5)	1084(2)	30(1)
N(6)	2775(4)	1019(5)	1284(2)	31(1)
C(1)	2033(5)	-422(7)	3761(2)	37(2)
C(2)	2413(5)	-191(7)	2897(2)	31(2)
C(3)	4631(4)	434(6)	2857(2)	28(2)
C(4)	1348(5)	-902(7)	4104(2)	34(2)
C(5)	1553(5)	-803(8)	4610(3)	50(2)
C(6)	990(6)	-1277(9)	4964(3)	58(2)
C(7)	189(6)	-1826(9)	4800(3)	60(2)
C(8)	-35(6)	-1931(9)	4298(3)	60(2)
C(9)	544(5)	-1477(8)	3957(3)	43(2)
C(10)	5372(4)	321(6)	2509(2)	28(2)
C(11)	5370(4)	-675(7)	2118(2)	32(2)
C(12)	6083(4)	-810(7)	1823(2)	37(2)
C(13)	6803(5)	53(8)	1902(3)	40(2)
C(14)	6822(5)	1027(7)	2290(3)	42(2)
C(15)	6120(4)	1154(7)	2596(3)	34(2)
C(16)	3695(5)	4766(7)	574(2)	35(2)
C(17)	3737(4)	2989(7)	1245(2)	30(2)
C(18)	2149(4)	402(7)	1000(2)	31(2)
C(19)	4162(5)	6007(7)	353(2)	35(2)
C(20)	4725(5)	6903(8)	618(3)	49(2)
C(21)	5139(6)	8011(9)	374(3)	64(3)
C(22)	5025(5)	8211(8)	-131(3)	55(2)
C(23)	4448(5)	7339(8)	-388(3)	48(2)

C(24)	4028(5)	6242(8)	-146(3)	42(2)
C(25)	1874(4)	-1071(7)	1138(2)	30(2)
C(26)	990(4)	-1382(8)	1144(2)	37(2)
C(27)	712(5)	-2760(8)	1277(3)	46(2)
C(28)	1291(5)	-3849(8)	1390(2)	40(2)
C(29)	2169(5)	-3557(8)	1372(3)	41(2)
C(30)	2460(5)	-2180(7)	1248(2)	34(2)
S(1S)	216(1)	4002(2)	2649(1)	43(1)
O(1S)	-136(3)	4379(5)	2139(2)	46(1)
C(1S)	1298(5)	3347(9)	2561(3)	65(3)
C(2S)	506(6)	5646(8)	2953(3)	75(3)
S(2S)	1548(3)	3326(7)	4300(1)	46(1)
O(2S)	1500(8)	3419(10)	3738(4)	58(3)
C(3S)	1203(13)	5084(18)	4551(6)	92(8)
C(4S)	2692(8)	3409(16)	4462(5)	56(4)
S(3S)	1441(6)	4406(18)	4376(4)	60(2)
O(3S)	1419(19)	4390(30)	3806(9)	88(11)
C(5S)	2330(30)	5530(30)	4545(14)	105(13)
C(6S)	1990(40)	2840(40)	4487(18)	106(18)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

	U11	**U22**	**U33**	**U23**	**U13**	**U12**
Pd	30(1)	33(1)	21(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)
S(1)	32(1)	40(1)	22(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
S(2)	35(1)	40(1)	28(1)	8(1)	-7(1)	-4(1)
O(1)	35(3)	92(4)	20(3)	3(3)	-3(2)	-8(3)
O(2)	36(3)	43(3)	21(3)	-4(2)	-7(2)	5(2)
O(3)	48(3)	50(3)	32(3)	10(2)	-15(3)	-7(3)
O(4)	45(3)	53(3)	27(3)	7(2)	-17(2)	-7(2)
N(1)	28(3)	44(3)	24(3)	-1(3)	2(3)	0(3)
N(2)	31(4)	42(3)	19(3)	-2(2)	-2(3)	-2(3)
N(3)	24(3)	39(3)	21(3)	3(2)	3(3)	1(2)
N(4)	35(3)	36(3)	24(3)	4(3)	-5(3)	-5(3)
N(5)	28(3)	33(3)	29(3)	8(3)	-5(3)	-2(3)
N(6)	36(4)	34(3)	24(3)	2(2)	-6(3)	-7(3)
C(1)	45(5)	44(4)	22(4)	2(3)	1(4)	5(4)
C(2)	36(4)	30(4)	25(4)	-2(3)	-2(3)	3(3)
C(3)	31(4)	22(4)	30(4)	2(3)	-4(3)	1(3)
C(4)	40(5)	38(4)	25(4)	2(3)	6(3)	7(3)
C(5)	46(5)	76(6)	30(5)	-2(4)	4(4)	-4(4)
C(6)	71(7)	72(6)	31(5)	9(4)	18(5)	0(5)
C(7)	58(6)	61(6)	63(7)	11(5)	27(5)	-7(5)
C(8)	65(6)	66(6)	48(6)	11(5)	1(5)	-13(5)
C(9)	45(5)	52(5)	30(4)	6(4)	-2(4)	-8(4)
C(10)	32(4)	30(4)	20(4)	2(3)	-6(3)	4(3)
C(11)	31(4)	35(4)	29(4)	2(3)	-2(3)	-4(3)
C(12)	40(5)	41(4)	29(4)	-5(3)	-2(3)	3(4)

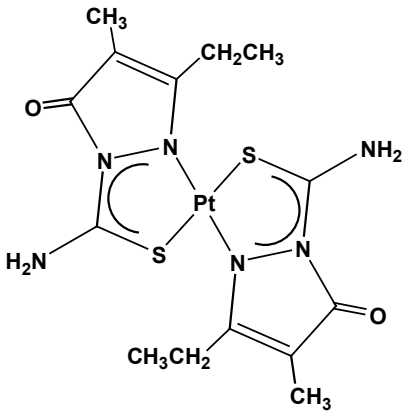
C(13)	28(4)	50(4)	42(5)	-3(4)	5(4)	0(4)
C(14)	23(4)	45(5)	58(5)	4(4)	-1(4)	-5(3)
C(15)	37(5)	31(4)	34(4)	-5(3)	-12(4)	3(3)
C(16)	43(5)	42(4)	19(4)	3(3)	-6(3)	3(3)
C(17)	38(4)	34(4)	19(4)	1(3)	3(3)	8(3)
C(18)	35(4)	39(4)	18(4)	-4(3)	-2(3)	-2(3)
C(19)	44(5)	36(4)	24(4)	5(3)	0(3)	6(3)
C(20)	70(6)	44(5)	33(5)	12(4)	-13(4)	-13(4)
C(21)	83(7)	55(5)	53(6)	14(5)	-16(5)	-29(5)
C(22)	60(6)	47(5)	57(6)	17(4)	6(5)	-7(4)
C(23)	57(6)	52(5)	36(5)	13(4)	10(4)	16(4)
C(24)	40(5)	47(4)	38(5)	7(4)	1(4)	5(4)
C(25)	35(4)	40(4)	14(4)	-6(3)	0(3)	-5(3)
C(26)	32(4)	47(4)	30(4)	-4(3)	-7(3)	-1(4)
C(27)	37(5)	64(5)	36(5)	-12(4)	2(4)	-18(4)
C(28)	54(6)	47(4)	21(4)	0(3)	8(4)	-9(4)
C(29)	53(5)	38(4)	33(4)	-1(3)	1(4)	5(4)
C(30)	36(4)	41(4)	26(4)	-9(3)	-1(3)	0(4)
S(1S)	41(1)	56(1)	33(1)	4(1)	-2(1)	1(1)
O(1S)	31(3)	76(3)	30(3)	7(3)	-2(2)	-2(3)
C(1S)	48(5)	63(6)	81(7)	-23(5)	-17(5)	14(4)
C(2S)	91(7)	56(5)	77(7)	-23(5)	-32(6)	31(5)
S(2S)	43(2)	56(3)	38(2)	9(2)	4(2)	-1(2)
O(2S)	57(6)	86(8)	30(6)	-1(5)	-5(4)	-10(6)
C(3S)	132(18)	58(11)	86(14)	-24(9)	-2(11)	58(11)
C(4S)	41(8)	90(10)	36(7)	-3(7)	-6(6)	6(7)
S(3S)	51(6)	76(8)	53(6)	17(6)	-9(4)	-5(6)
O(3S)	64(17)	180(30)	16(11)	-10(20)	-3(10)	-40(20)
C(5S)	130(30)	41(18)	140(40)	0(20)	10(30)	-50(20)
C(6S)	170(60)	50(30)	100(40)	-50(30)	70(40)	20(30)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pd(HBAPTSC)_2]\cdot 2DMSO$

D-H···A	**d(D-H)**	**d(H···A)**	**d(D···A)**	**<(DHA)**
N(1)-H(1)···O(1S)[i]	0,88	1,94	2,799(7)	164,4
N(2)-H(2)···O(1)	0,88	1,89	2,537(7)	129,4
N(2)-H(2)···O(2)	0,88	2,17	2,524(7)	103,1
N(4)-H(4)···O(2)[ii]	0,88	1,98	2,841(7)	164,8
N(5)-H(5)···O(3)	0,88	1,96	2,582(7)	126,6
N(5)-H(5)···O(4)	0,88	2,16	2,497(7)	102,3

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

$[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$



Datos cristalográficos de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

Fórmula Empírica	$C_{18}H_{32}N_6O_4S_4Pt$	**Z**	4
Masa Molecular	359,91	**D(cal) Mg/m^3**	1,928
T(K)	293(2)	**μ (mm^{-1})**	6,032
λ (Å)	0,71073	**F(000)**	712
Sistema Cristalino	Monoclínico	**Dimensiones (mm)**	0,20 x 0,15 x 0,14
Grupo Espacial	P21/c	**Intervalo de θ (º)**	1,59 – 26,41
a (Å)	12,7973(17)	**Intervalo h, k, l**	-15, 15; -13, 13; -11, 11
b (Å)	10,9455(15)	**No. Reflex. medidas**	10624
c (Å)	8,8610(12)	**No. Reflex. únicas**	2528
α (º)	90	**$R_{(int)}$**	0,0251
β (º)	92,295(2)	**R**	0,0165
γ (º)	90	**R_w**	0,0447
V (Å^3)	1240,2(3)	**GOF**	1,181

Distancias interatómicas (Å) de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

Enlace	Distancia	Enlace	Distancia
Pt-N(3)	2,015(3)	O(1)-C(4)	1,247(4)
Pt-N(3)^i	2,015(3)	C(2)-C(3)	1,390(4)
Pt-S	2,3079(8)	C(2)-C(5)	1,490(4)
Pt-S^i	2,3080(8)	C(3)-C(4)	1,402(5)
S-C(1)	1,714(3)	C(3)-C(6)	1,506(4)
N(1)-C(1)	1,313(4)	C(6)-C(7)	1,523(5)
N(2)-C(1)	1,350(4)	S(1D)-O(1D)	1,508(2)
N(2)-N(3)	1,401(3)	S(1D)-C(1D)	1,782(3)
N(2)-C(4)	1,439(4)	S(1D)-C(2D)	1,784(3)
N(3)-C(2)	1,348(4)		

^{i}-x,-y,-z

Ángulos de enlace (º) de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

	Ángulo		Ángulo
N(3)-Pt-N(3)[1]	180,0	N(2)-C(1)-S	118,6(2)
N(3)-Pt-S	82,75(7)	N(3)-C(2)-C(3)	112,5(3)
N(3)[i]-Pt-S	97,25(7)	N(3)-C(2)-C(5)	122,4(3)
N(3)-Pt-S[i]	97,25(7)	C(3)-C(2)-C(5)	125,1(3)
N(3)[i]-Pt-S[i]	82,75(7)	C(2)-C(3)-C(4)	108,1(3)
S-Pt-S[i]	180,0	C(2)-C(3)-C(6)	126,7(3)
C(1)-S-Pt	98,98(10)	C(4)-C(3)-C(6)	125,2(3)
C(1)-N(2)-N(3)	119,1(2)	O(1)-C(4)-C(3)	134,4(3)
C(1)-N(2)-C(4)	127,6(3)	O(1)-C(4)-N(2)	121,9(3)
N(3)-N(2)-C(4)	111,2(2)	C(3)-C(4)-N(2)	103,6(3)
C(2)-N(3)-N(2)	104,5(2)	C(3)-C(6)-C(7)	113,9(3)
C(2)-N(3)-Pt	137,8(2)	O(1D)-S(1D)-C(1D)	106,85(16)
N(2)-N(3)-Pt	117,70(18)	O(1D)-S(1D)-C(2D)	106,48(15)
N(1)-C(1)-N(2)	120,2(3)	C(1D)-S(1D)-C(2D)	96,48(17)
N(1)-C(1)-S	121,2(2)		

[1] -x,-y,-z

Coordenadas atómicas ($x10^4$) y factores isotrópicos de temperatura ($Å^2x10^3$) para $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

	x	y	z	U(eq)
Pt	0	0	0	9(1)
S	-1524(1)	976(1)	613(1)	15(1)
N(1)	-2935(2)	1789(2)	-1408(3)	18(1)
N(2)	-1623(2)	586(2)	-2331(3)	12(1)
N(3)	-751(2)	-162(2)	-2033(3)	12(1)
O(1)	-2843(2)	954(2)	-4332(2)	15(1)
C(1)	-2080(2)	1142(3)	-1168(3)	12(1)
C(2)	-658(2)	-821(3)	-3306(3)	13(1)
C(3)	-1419(2)	-528(3)	-4409(3)	13(1)
C(4)	-2061(2)	383(3)	-3831(3)	12(1)
C(5)	166(2)	-1771(3)	-3459(4)	18(1)
C(6)	-1560(2)	-1099(3)	-5951(3)	18(1)
C(7)	-2201(3)	-2272(3)	-5972(4)	23(1)
S(1D)	4978(1)	987(1)	1695(1)	16(1)
O(1D)	5636(2)	2075(2)	1298(2)	21(1)
C(1D)	5857(3)	-180(3)	2345(4)	24(1)
C(2D)	4450(3)	1313(3)	3484(4)	21(1)

Factores anisotrópicos de temperatura ($Å^2$) para $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt	10(1)	10(1)	8(1)	1(1)	1(1)	1(1)
S	14(1)	21(1)	9(1)	0(1)	1(1)	6(1)
N(1)	19(1)	24(2)	11(1)	-4(1)	1(1)	10(1)
N(2)	12(1)	14(1)	9(1)	0(1)	0(1)	2(1)
N(3)	8(1)	14(1)	15(1)	0(1)	0(1)	3(1)
O(1)	15(1)	15(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
C(1)	14(2)	12(2)	11(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(2)	14(2)	12(2)	12(2)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(3)	12(2)	15(2)	12(2)	0(1)	3(1)	0(1)
C(4)	13(2)	12(1)	11(2)	0(1)	1(1)	-4(1)
C(5)	20(2)	19(2)	15(2)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(6)	16(2)	23(2)	15(2)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(7)	24(2)	23(2)	22(2)	-11(2)	0(2)	5(2)
S(1D)	16(1)	18(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
O(1D)	24(1)	21(1)	17(1)	6(1)	-1(1)	-9(1)
C(1D)	25(2)	23(2)	24(2)	2(1)	0(2)	6(2)
C(2D)	22(2)	23(2)	20(2)	1(1)	6(1)	-4(1)

Enlaces de hidrógeno (Å, º)de $[Pt(HEE)_2]\cdot 2DMSO$

D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)···O(1)	0,86	2,12	2,755(3)	130,5
N(1)-H(1A)···O(1D)^{ii}	0,86	2,22	2,953(3)	142,9
N(1)-H(1B)···O(1D)^{iii}	0,86	2,32	3,089(3)	149,7
N(1)-H(1B)···O(1)^{iv}	0,86	2,43	3,078(3)	132,3

^{ii}-1+x, 0,5-y, -0,5+z; ^{iii}-1+x, y, z; ^{iv}x, 0,5-y, 0,5+z

VI.2.4.-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (ESI)

Espectros de masas (ESI) de los complejos de Pd(II)

LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
[Pd(MATSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[Pd(MATSC)$_2$]$_2$-{4(OCH$_3$)+4(NH$_2$)}	778	23
	[M+H]	483	52
	Fragmentador de 40 V		
	[Pd(MATSC)$_2$]$_2$-{4(OCH$_3$)+4(NH$_2$)}	778	25
	[M+Na]	505	35
	[M+H]	483	100
	Fragmentador de 60 V		
	[Pd(MATSC)$_2$]$_2$-{4(OCH$_3$)+4(NH$_2$)}	778	27
	[M+Na]	505	51
	[M+H]	483	100
	Fragmentador de 100 V		
	[Pd(MATSC)$_2$]$_2$-{4(OCH$_3$)+4(NH$_2$)}	778	31
	[M+Na]	505	33
	[M+H]	483	100
[Pd(HA)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[Pd(HA)$_2$]$_2$-{(HA)+C(S)NH$_2$+NH$_2$ + H}	605	25
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[Pd(HA)$_2$]$_2$-{(HA)+C(S)NH$_2$+NH$_2$+ H}	605	100
	Fragmentador de 60 V		
	[Pd(HA)$_2$]$_2$-{(HA)+C(S)NH$_2$+NH$_2$+ H}	605	100
	Fragmentador de 100 V		
	[Pd(HA)$_2$]$_2$+H-{(HA)+C(S)NH$_2$+NH$_2$}	607	100
[Pd(EBTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+Na]	657	4
	[M]	634	3
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+Na]	657	100
	[M]	634	22
	Fragmentador de 60 V		
	[M+Na]	657	100
	[M]	634	28
	Fragmentador de 100 V		
	[M+Na]	657	100
	[M]	634	14

$[Pd(HB)_2]\cdot MeOH$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	543	3
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	$[Pd(HB)_2]_2$+Na-{2(HB)+NH_2}	657	43
	$[Pd(HB)_2]_2$+H-{2(HB)+NH_2}	635	45
	[M+H]	543	20
	Fragmentador de 60 V		
	$[Pd(HB)_2]_2$+Na-{2(HB)+NH_2}	657	40
	$[Pd(HB)_2]_2$+H-{2(HB)+NH_2}	635	100
	[M+H]	543	26
	Fragmentador de 100 V		
	$[Pd(HB)_2]_2$+Na-{2(HB)+NH_2}	657	26
	$[Pd(HB)_2]_2$+H-{2(HB)+NH_2}	635	100
$[Pd(HX)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	$[Pd(HX)_3$-{2($C(S)NH_2$)+CH_3O}]	545	74
	Fragmentador de 40 V		
	$[Pd(HX)_3$-{2($C(S)NH_2$)+CH_3O}]	545	100
	Fragmentador de 100 V		
	$[Pd(HX)_3$-{2($C(S)NH_2$)+CH_3O}]	545	100
$[Pd(HP)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M]	446	3
		179	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M]	446	23
	[M]-{($C(S)NH_2$)+NH_2+H}	369	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M]-{($C(S)NH_2$)+NH_2+H}	369	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M]-{($C(S)NH_2$)+NH_2+H}	369	100
$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	*Fragmentador de 100 V*		
	[M]	474	23
		525	100
$[Pd(MAETSC)_2]$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	539	35
	Fragmentador de 40 V		
	$[Pd(MAETSC)_2]_2$+H-(MAETSC)	862	40
	[M+H]	539	100
	Fragmentador de 60 V		
	$[Pd(MAETSC)_2]_2$+H-(MAETSC)	862	38
	[M+H]	539	100
	Fragmentador de 100 V		
	$[Pd(MAETSC)_2]_2$+H-(MAETSC)	862	100
	[M+H]	539	86

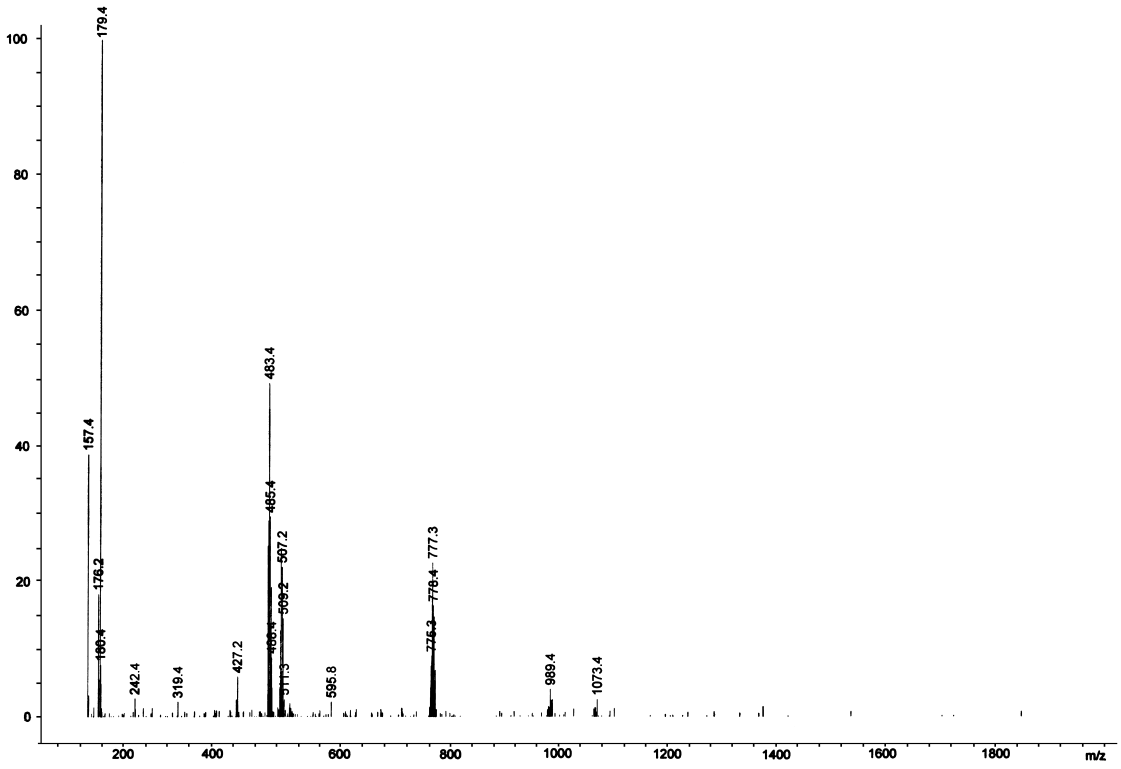
[Pd(ISTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	665	100
[Pd(PSTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	665	27
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	665	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	665	100
[Pd(OAcTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20 V*		
	[M]	633	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M]	633	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	633	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M]	633	100
[Pd(HPAPTSC)$_2$]	*Fragmentador de 20*		
	[M+H]	675	9
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	675	35
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	674	100
	H_2PAPTSC + Na	308	90
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	675	100
[Pd(HBAPTSC)$_2$]	*Fragmentador de 40 V*		
	[M+H]	703	37
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	703	87
	Fragmentador de 100 V		
	[M+H]	703	100

Espectros de masas (ESI) de los complejos de Pt(II)

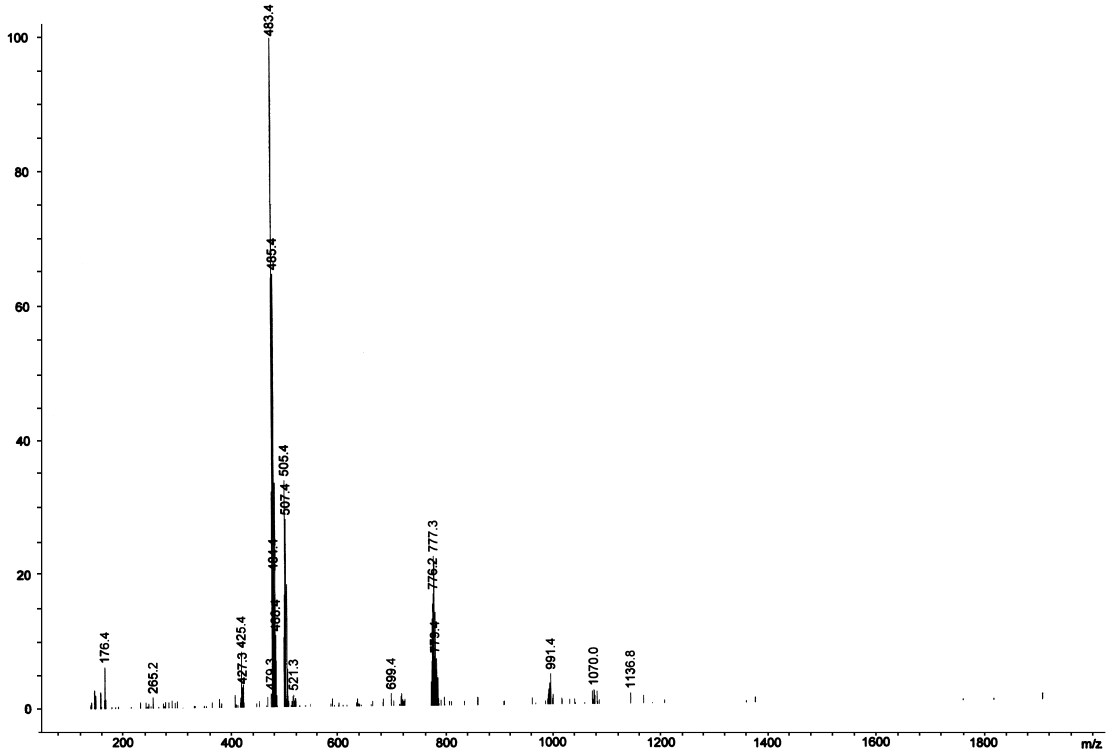
LIGANDO	ESPECIE	m/z	%
$[Pt(HA)_2]$	*Fragmentador de 40 V*		
	[M]	507	20
	Fragmentador de 60 V		
	[M]	507	22
$[Pt(HEE)_2]\cdot 2H_2O$	*Fragmentador de 20 V*		
	[M+H]	564	38
	[M]-{$C(S)NH_2$+$2CH_3$}	470	100
	Fragmentador de 40 V		
	[M+H]	564	20
	[M]-{$C(S)NH_2$+$2CH_3$}	470	100
	Fragmentador de 60 V		
	[M+H]	564	15
	[M]-{$C(S)NH_2$+$2CH_3$}	470	100
	Fragmentador de 100 V		
	[M]	563	55
	[M]-{$C(S)NH_2$+$2CH_3$}	470	100

[Pd(MATSC)$_2$]

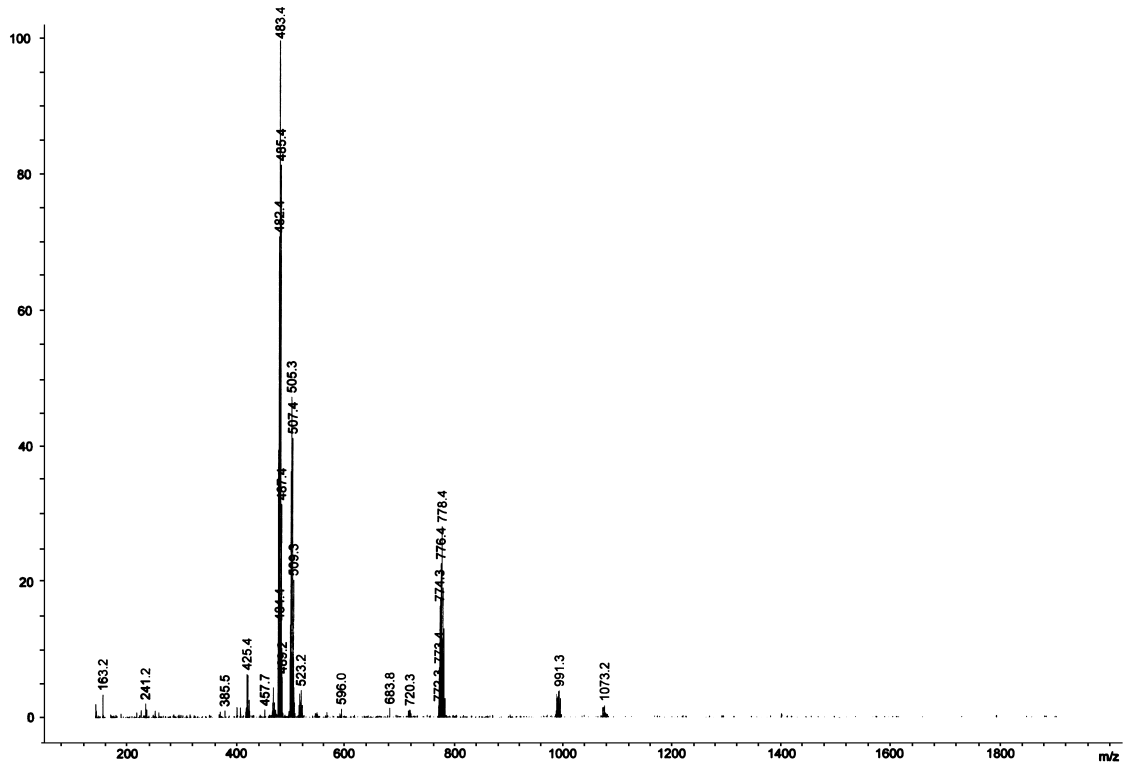
a) Fragmentador de 20V



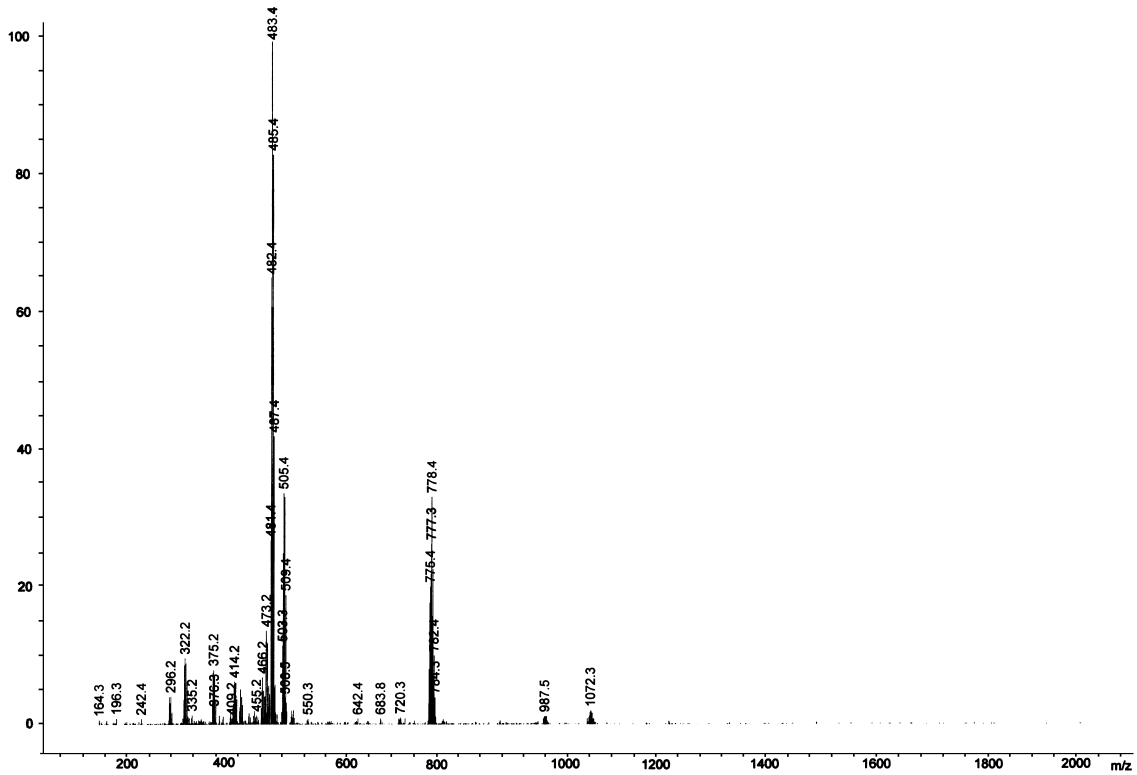
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

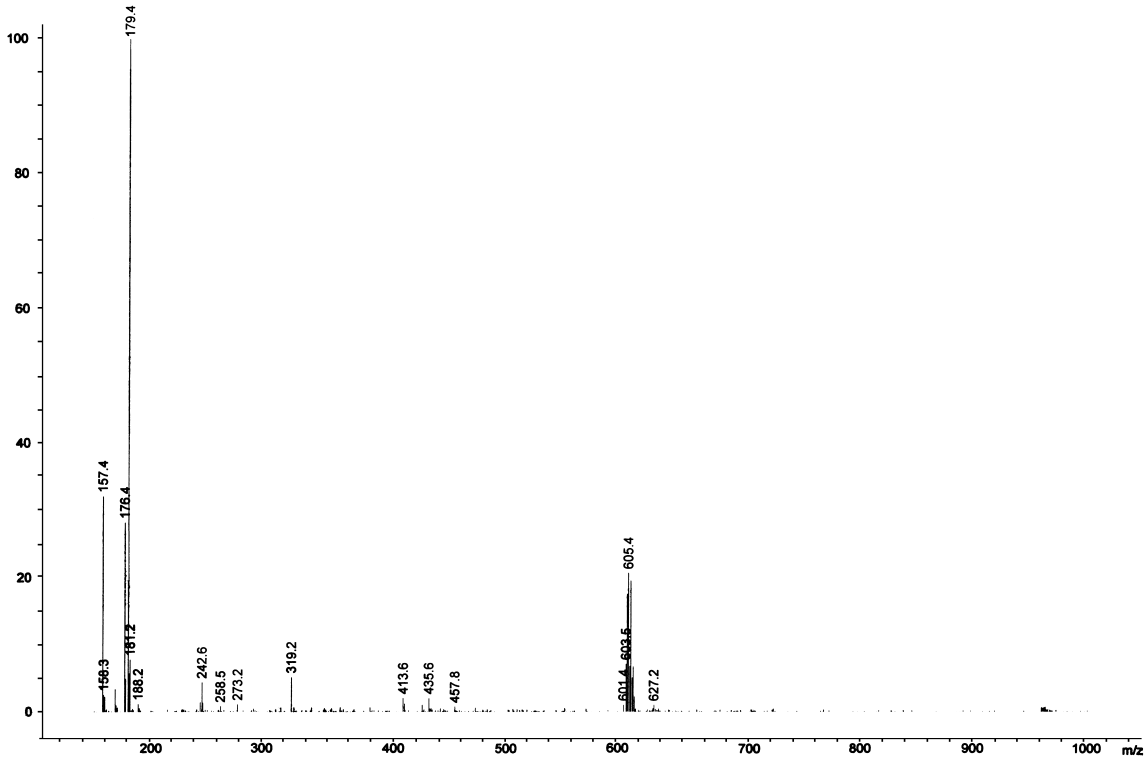


d) Fragmentador de 100V

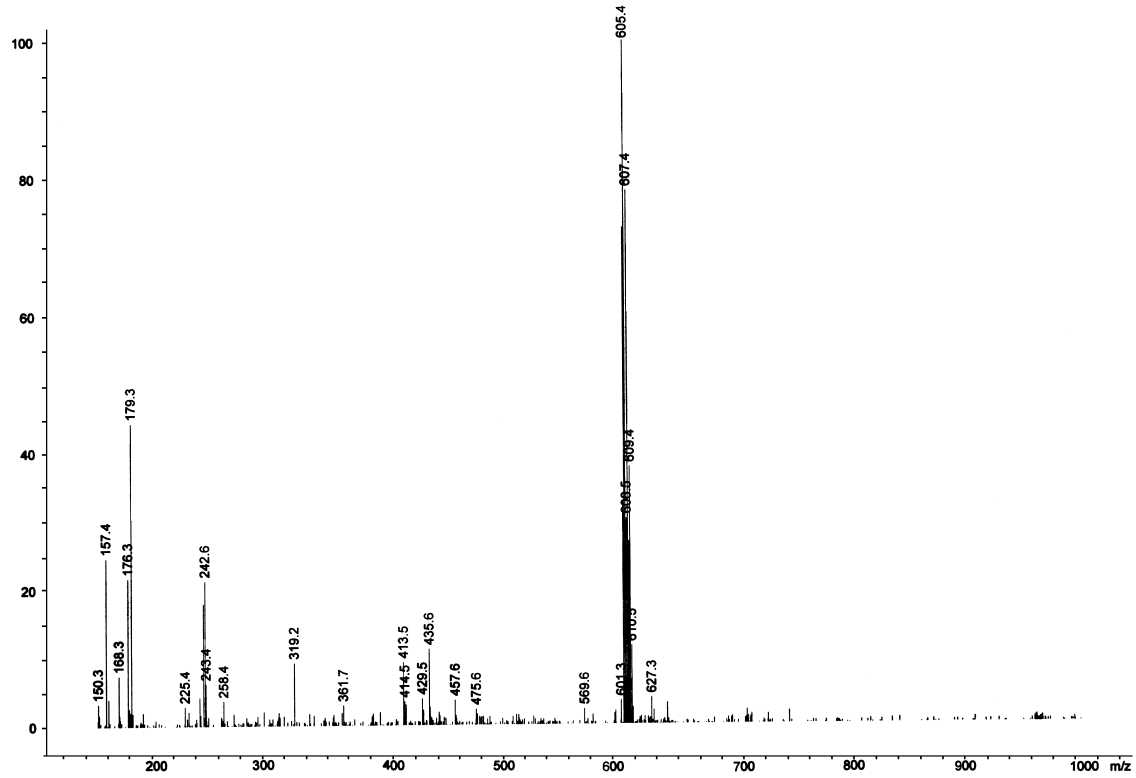


[Pd(HA)$_2$]

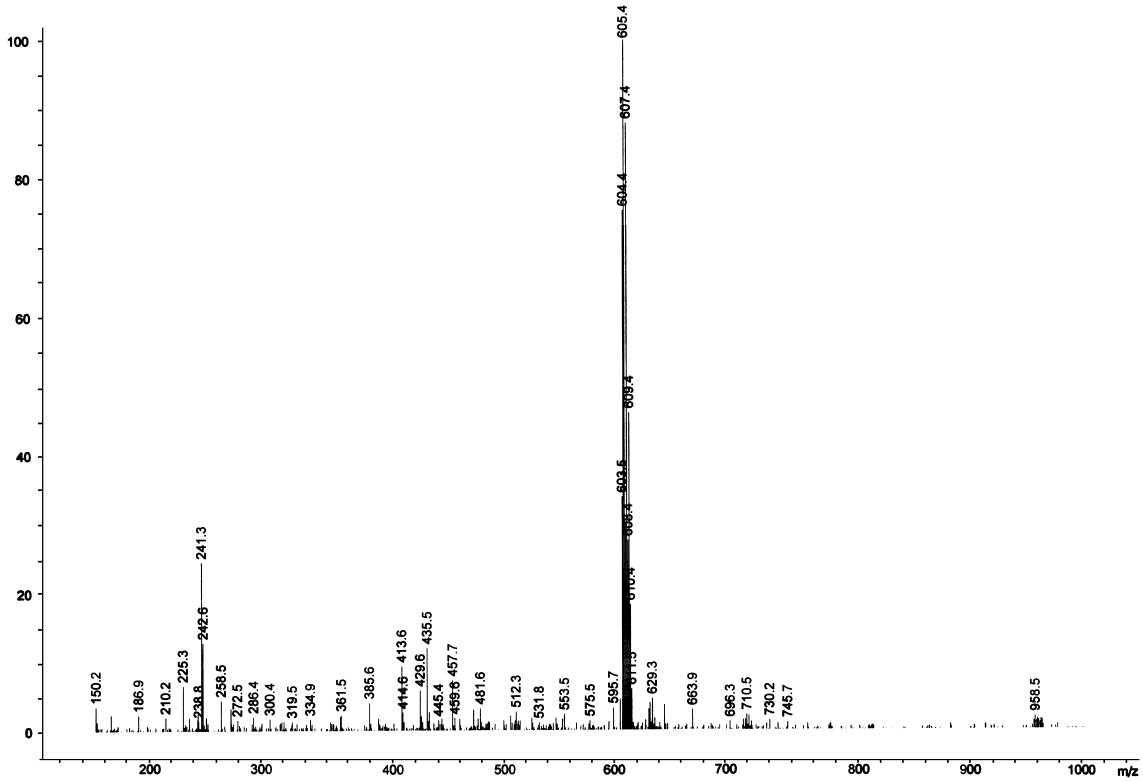
a) Fragmentador de 20V



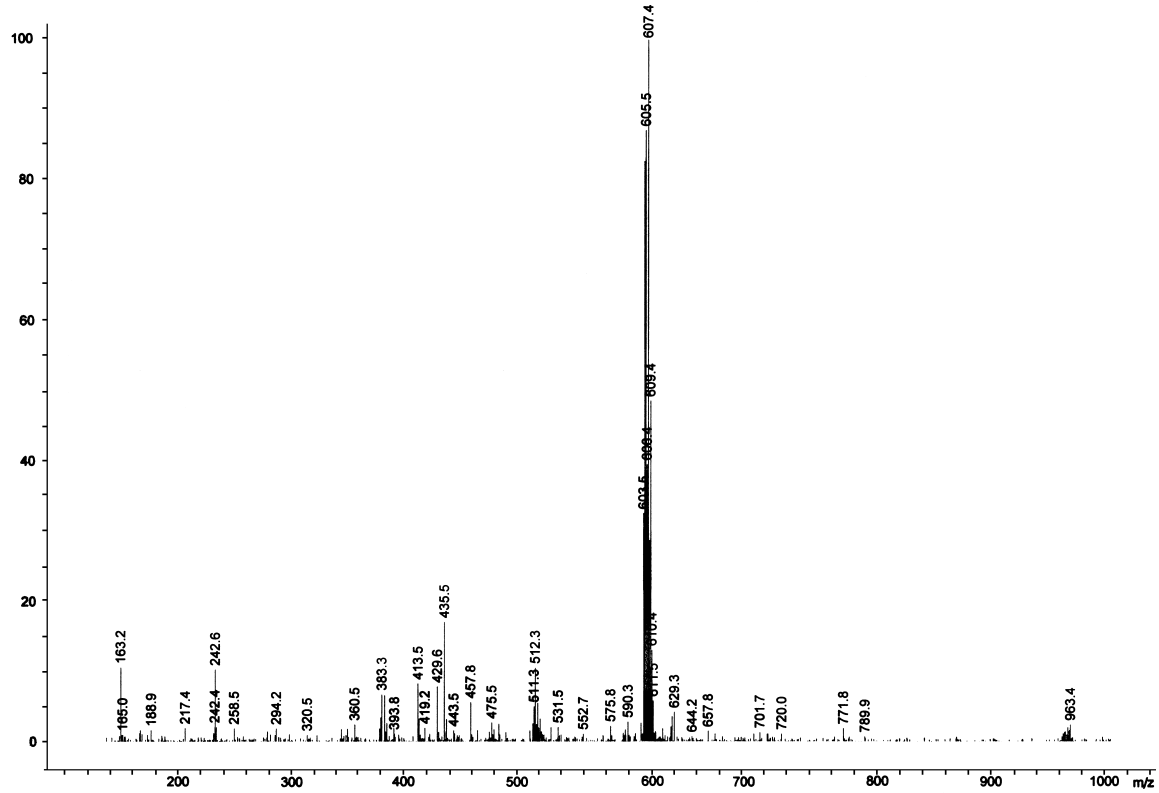
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

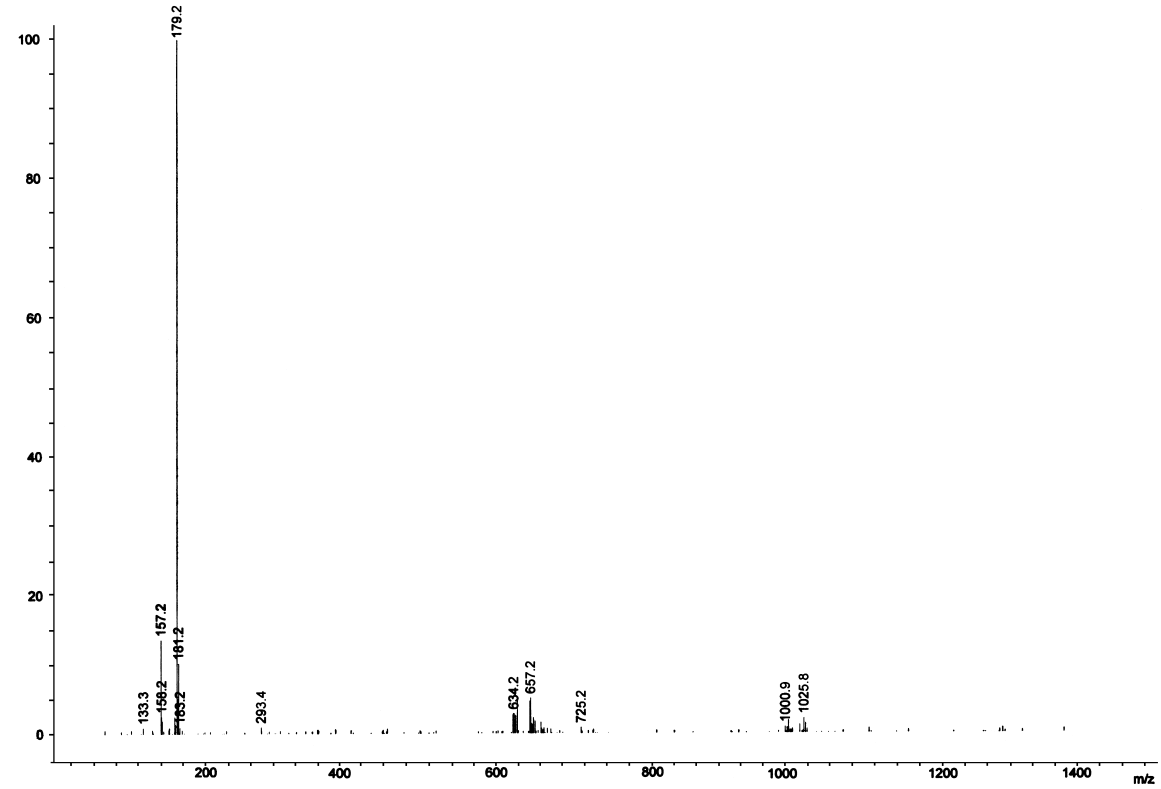


d) Fragmentador de 100V

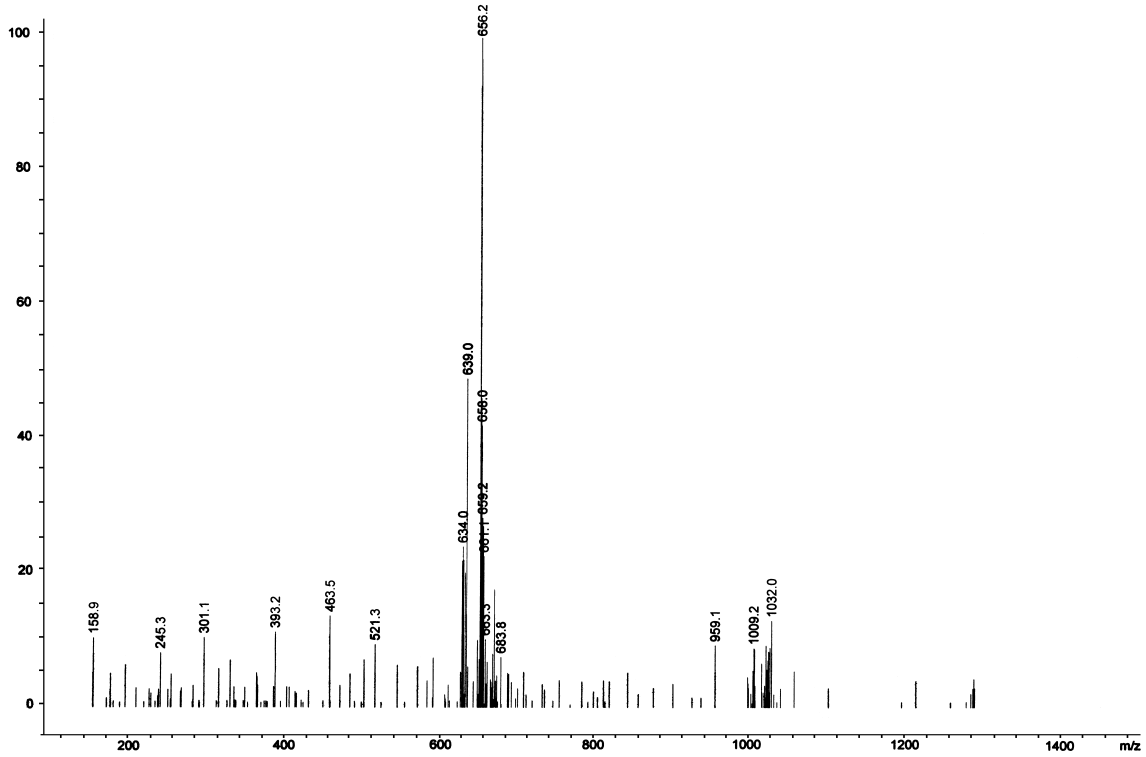


[Pd(EBTSC)$_2$]

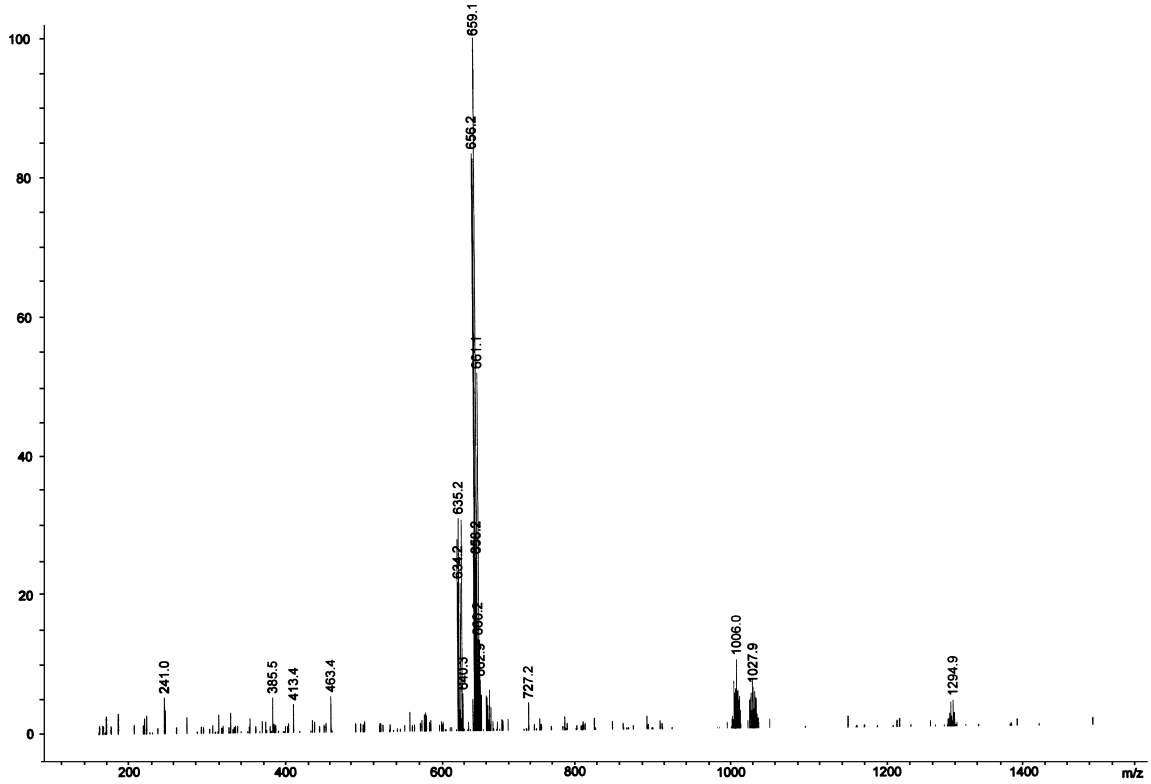
a) Fragmentador de 20V



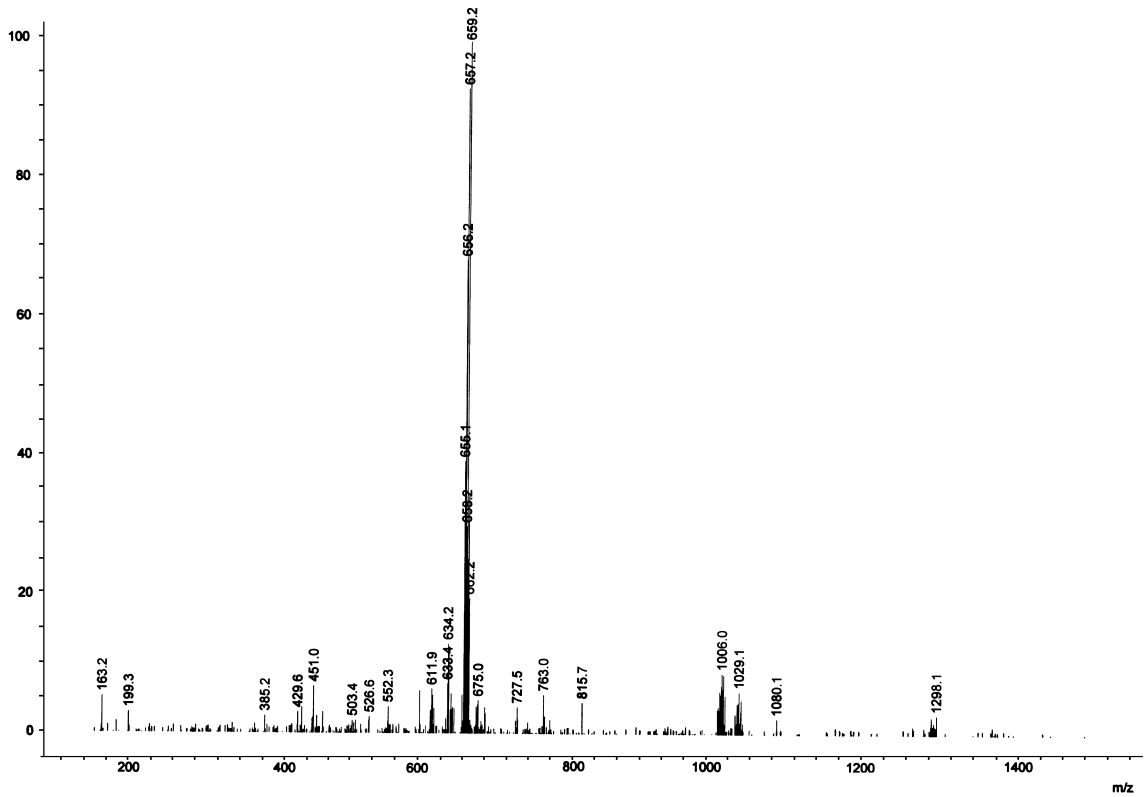
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

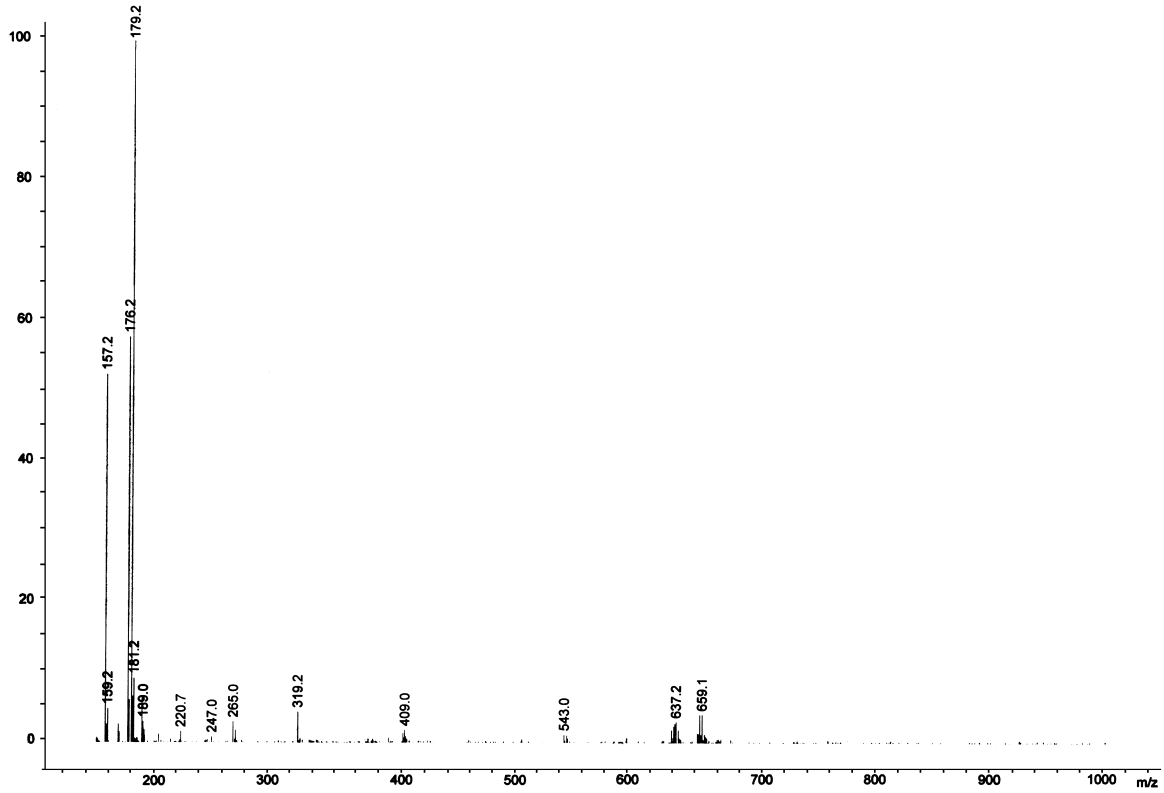


d) Fragmentador de 100V

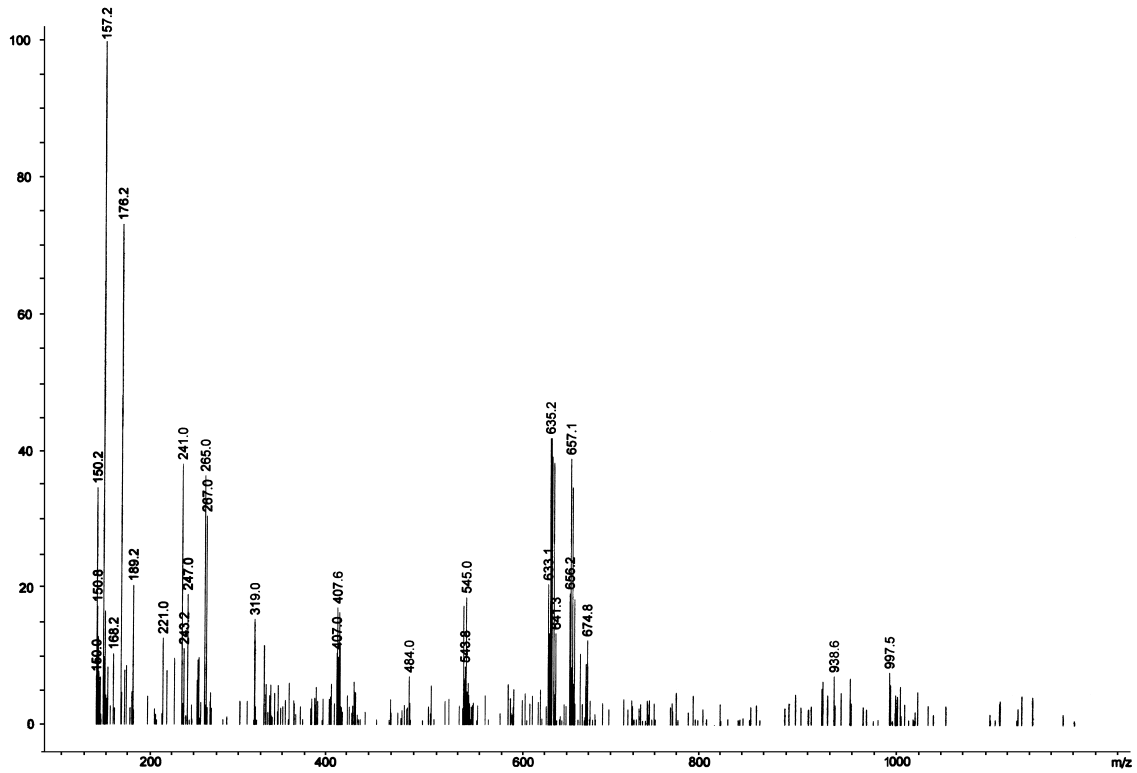


$[Pd(HB)_2]$·MeOH

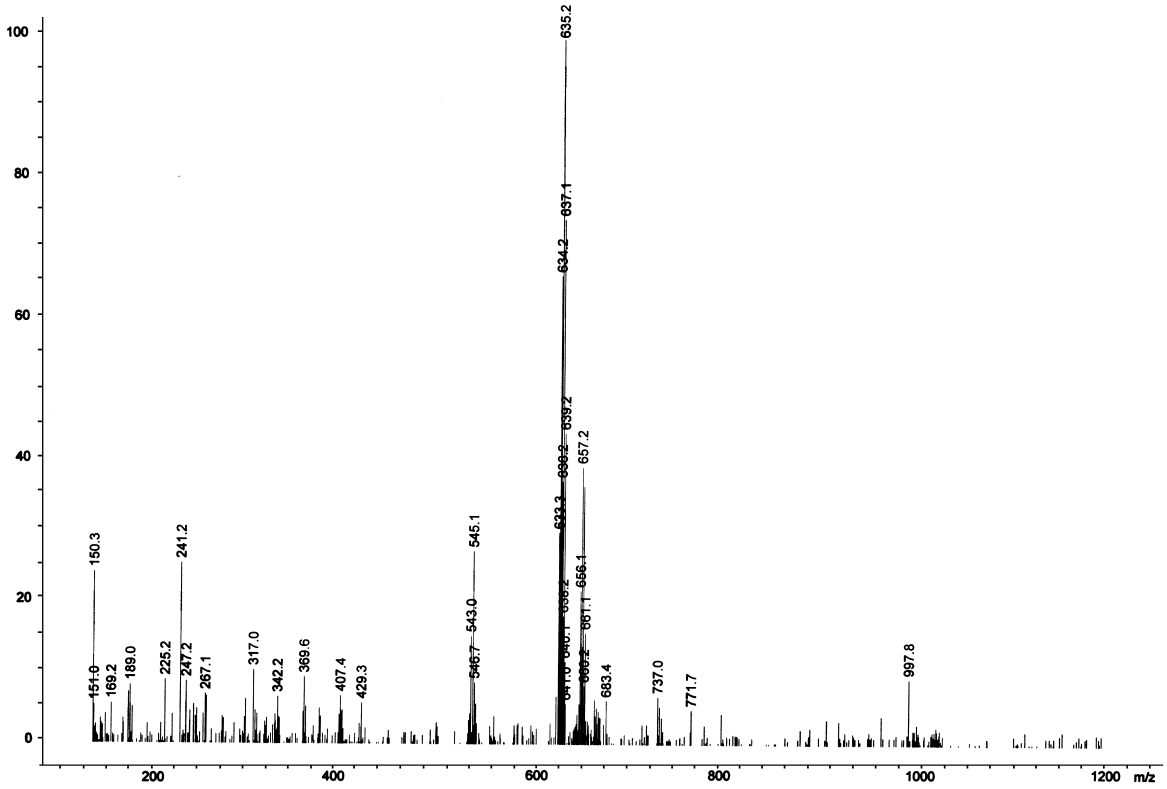
a) Fragmentador de 20V



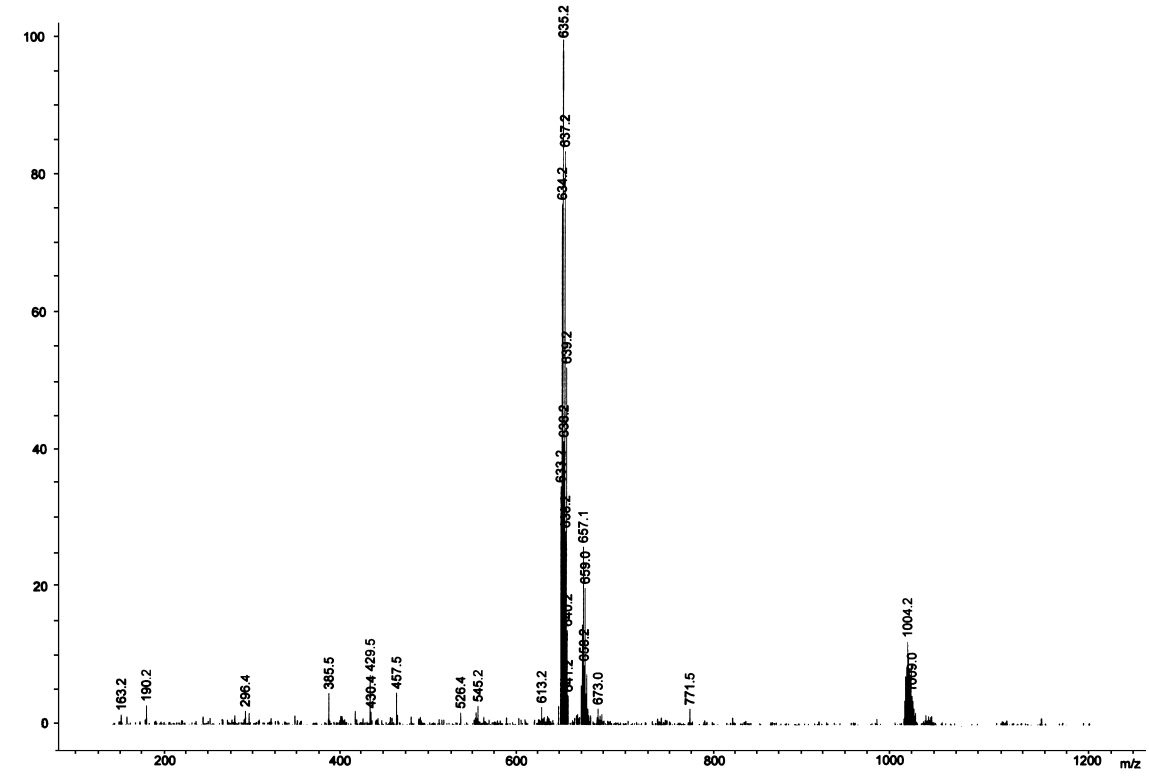
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

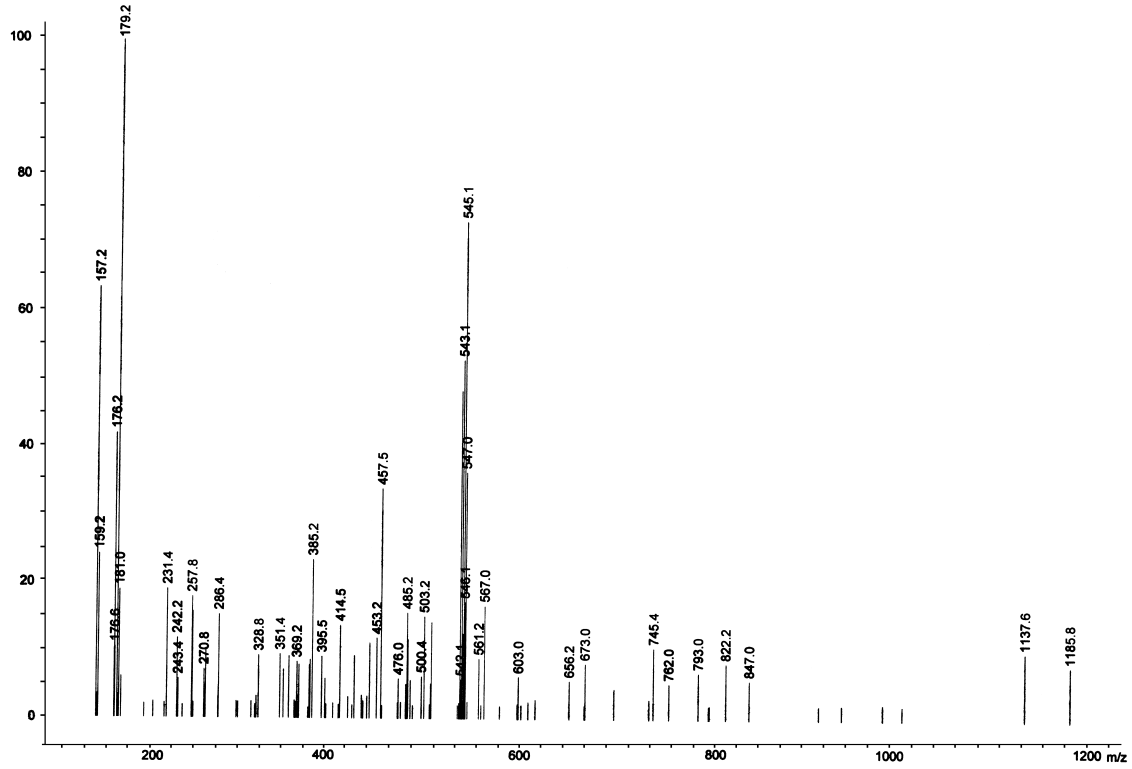


d) Fragmentador de 100V

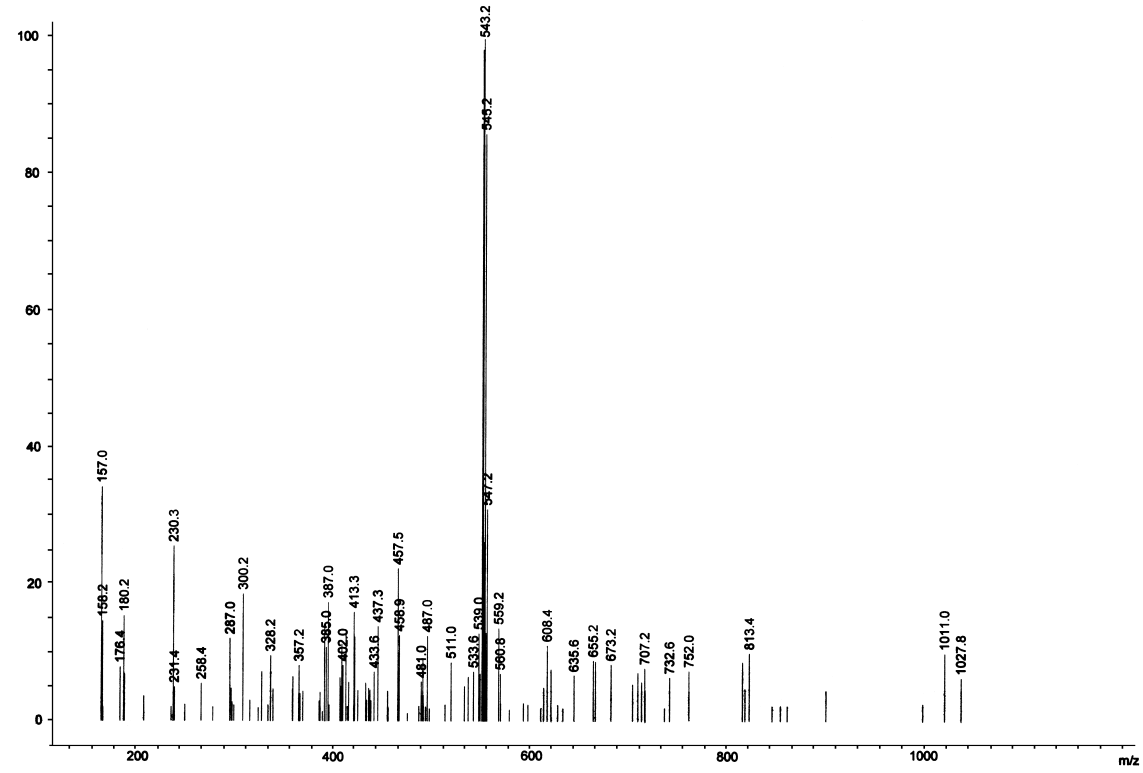


$[Pd(HX)_2]$

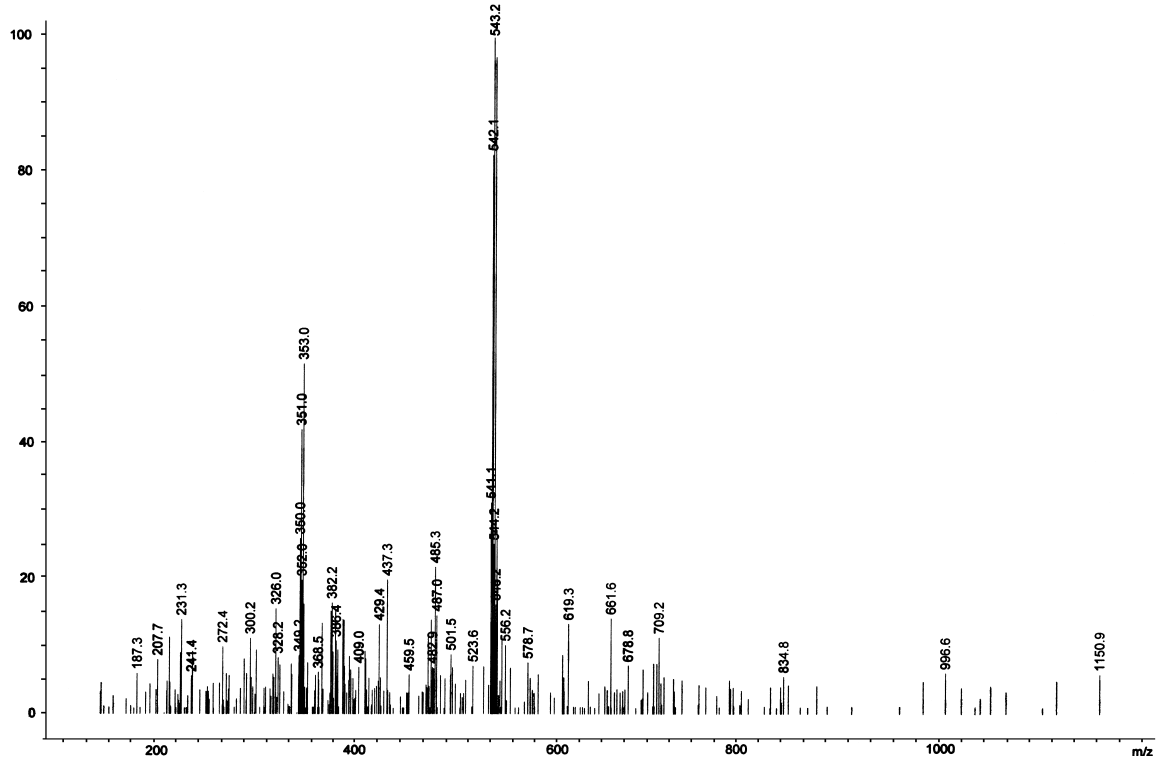
a) Fragmentador de 20V



b) Fragmentador de 40V

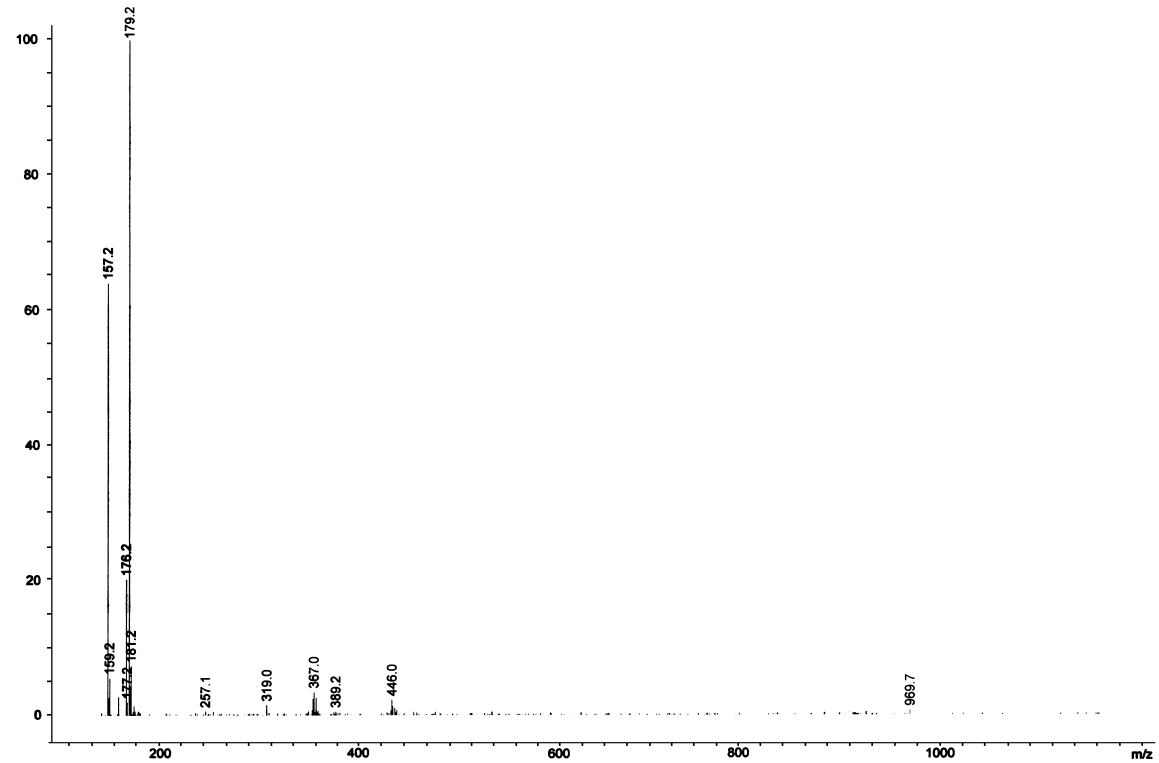


c) Fragmentador de 100V

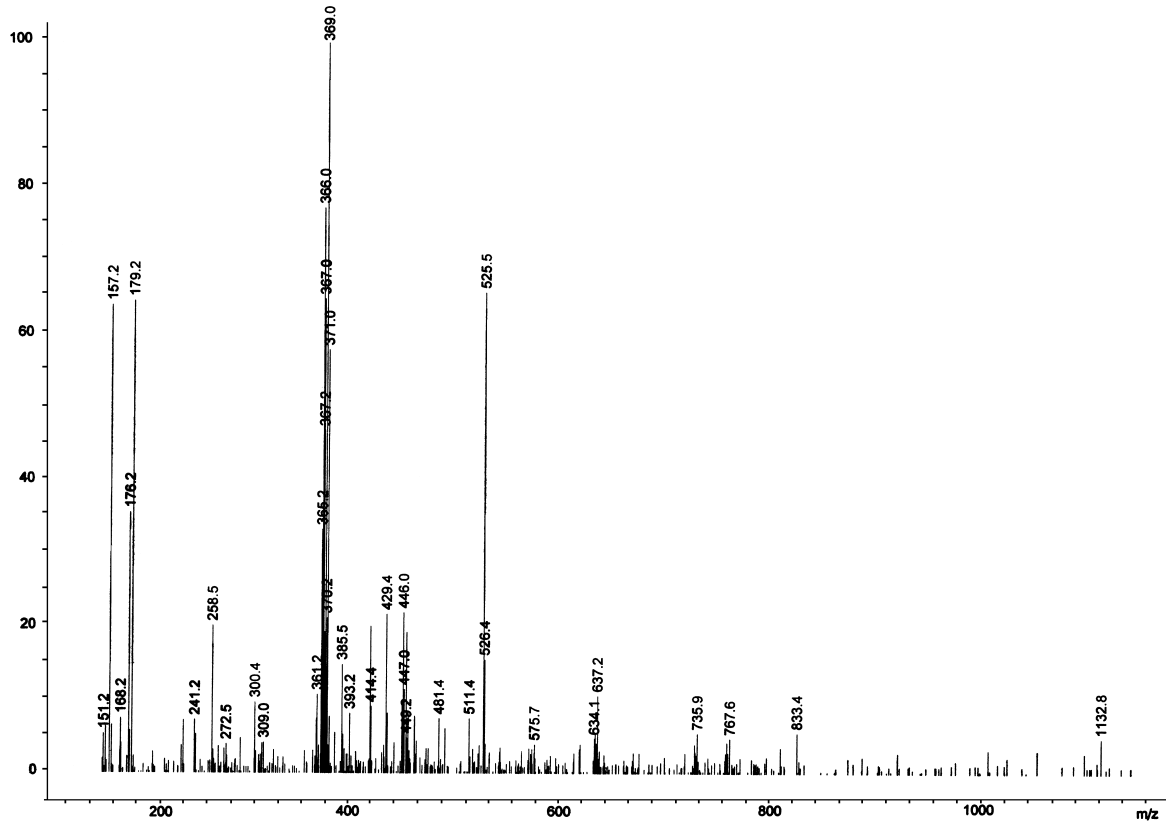


[Pd(HP)$_2$]

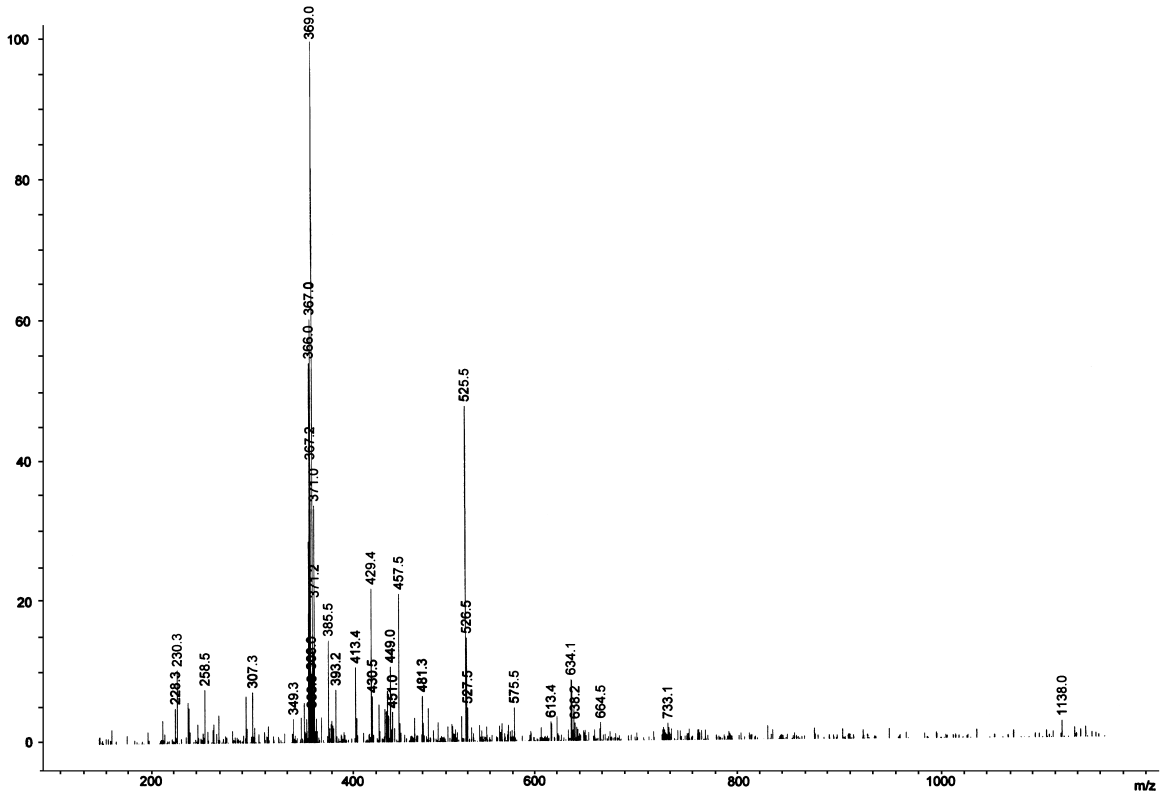
a) Fragmentador de 20V



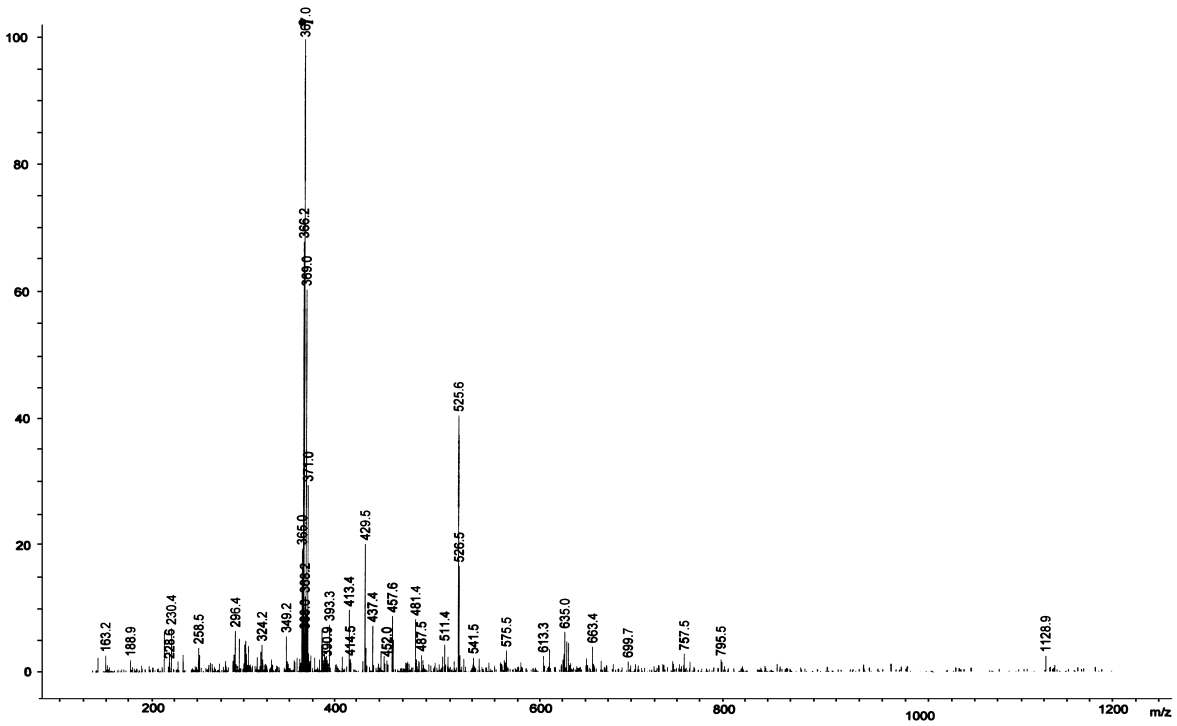
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

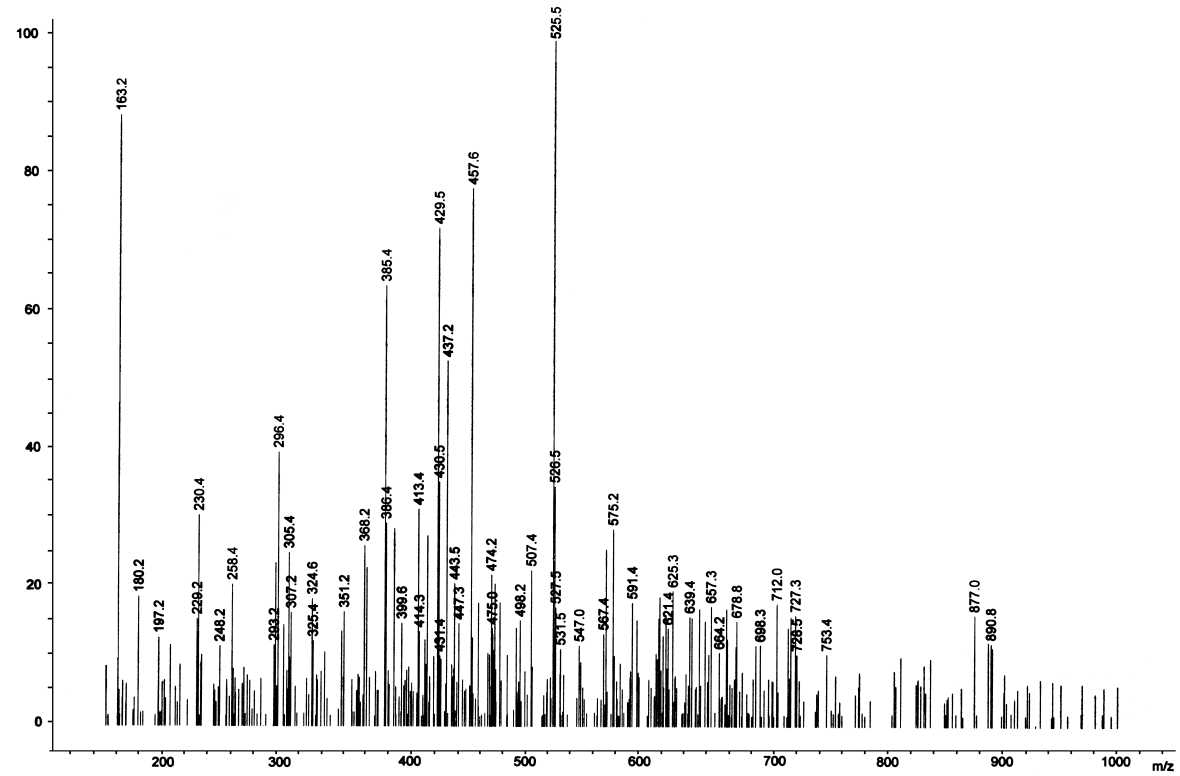


d) Fragmentador de 100V



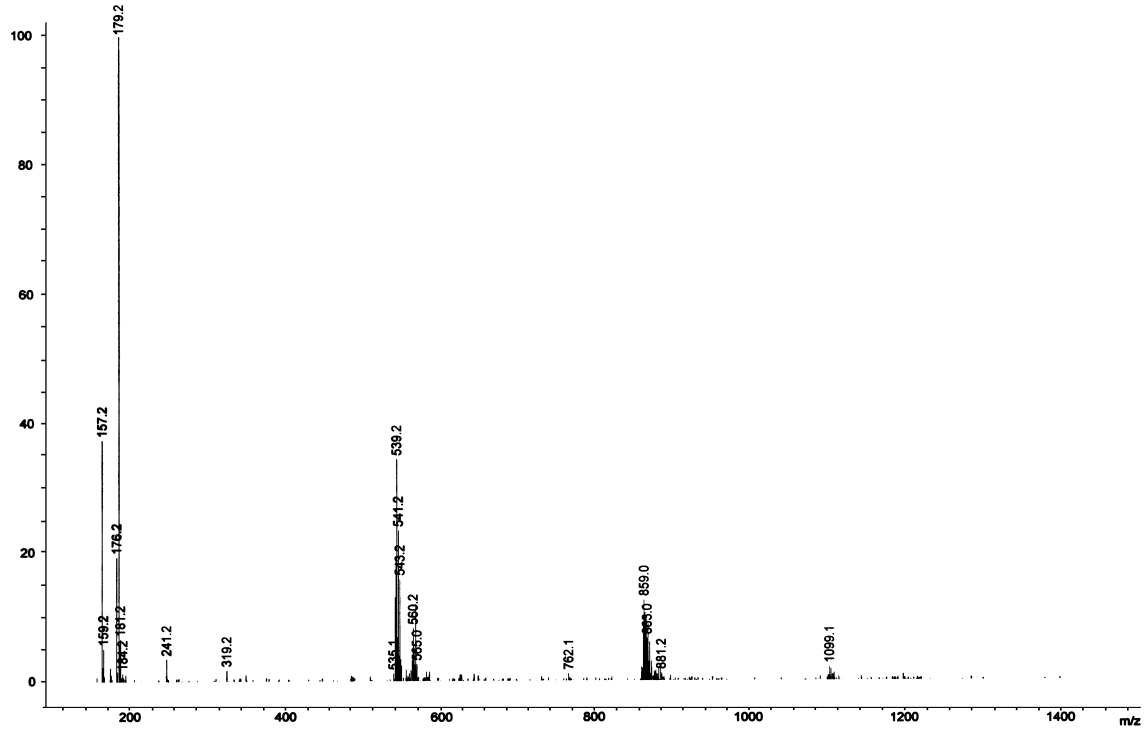
$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$

a) Fragmentador de 100V

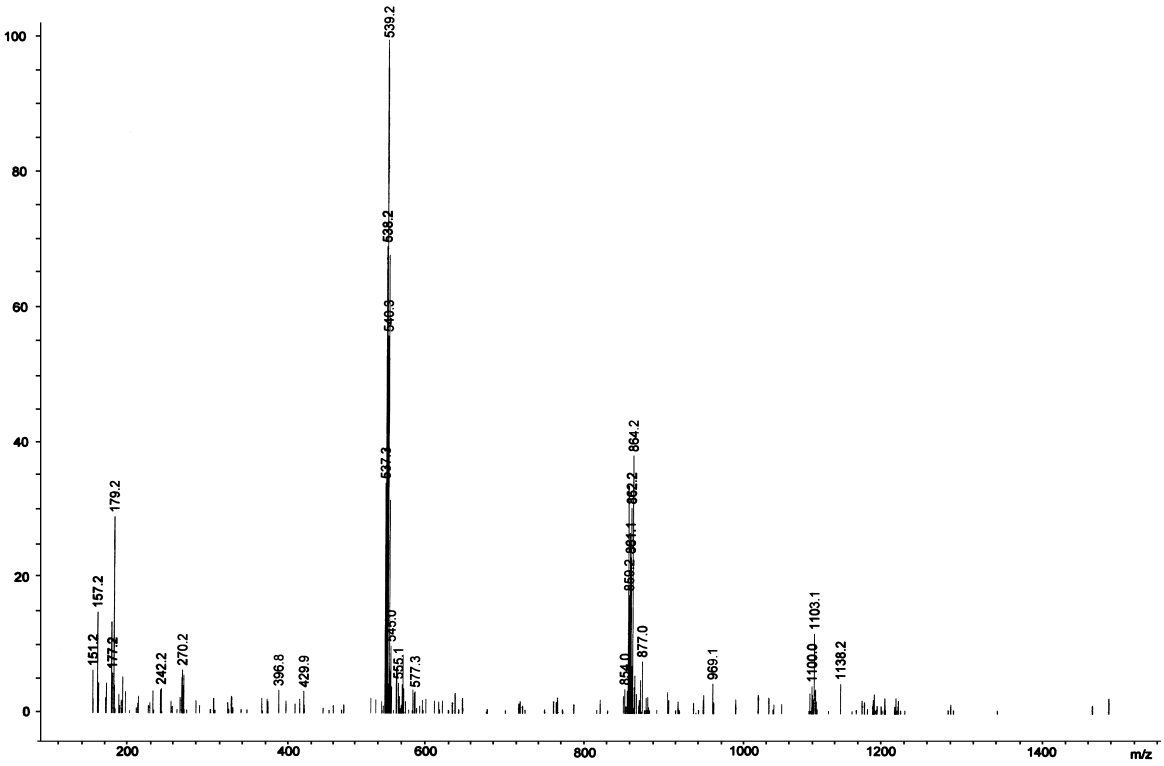


[Pd(MAETSC)$_2$]

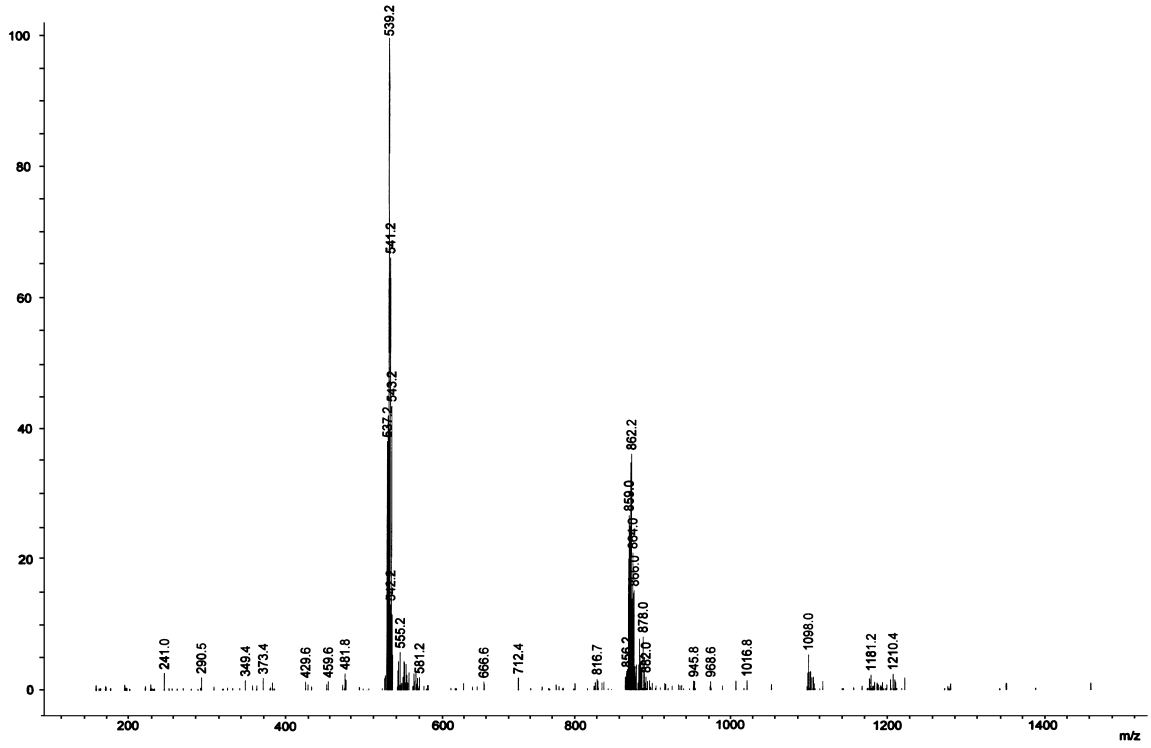
a) Fragmentador de 20V



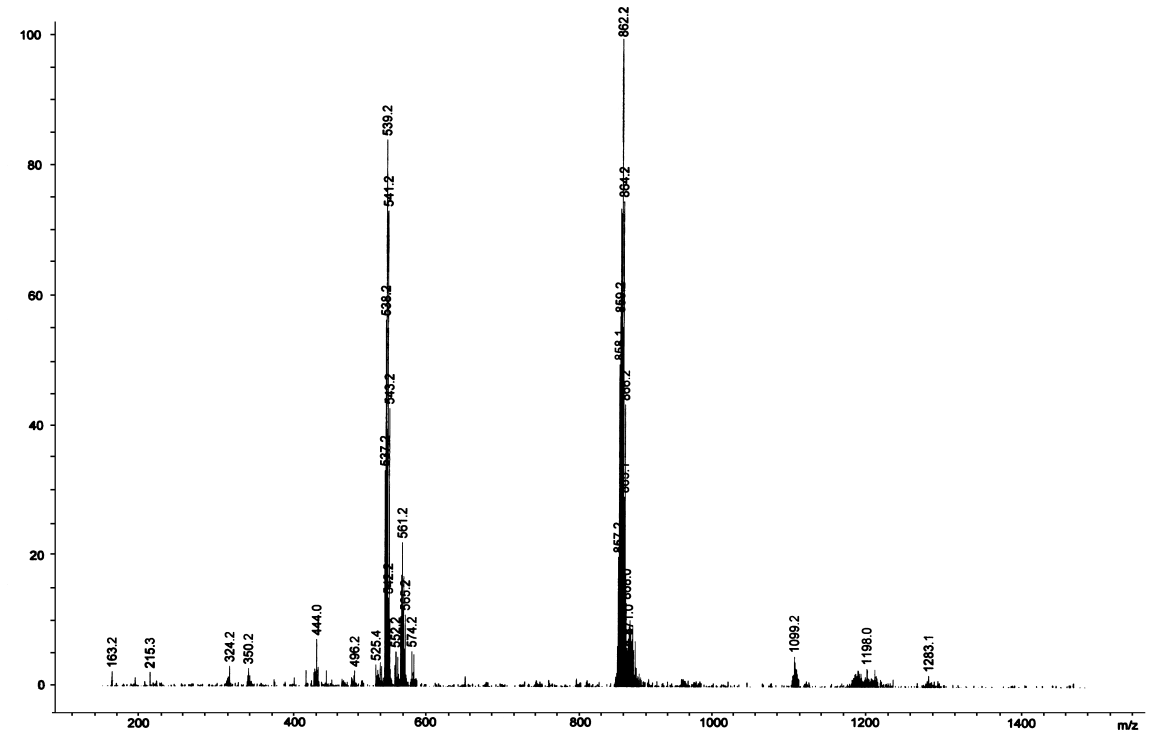
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

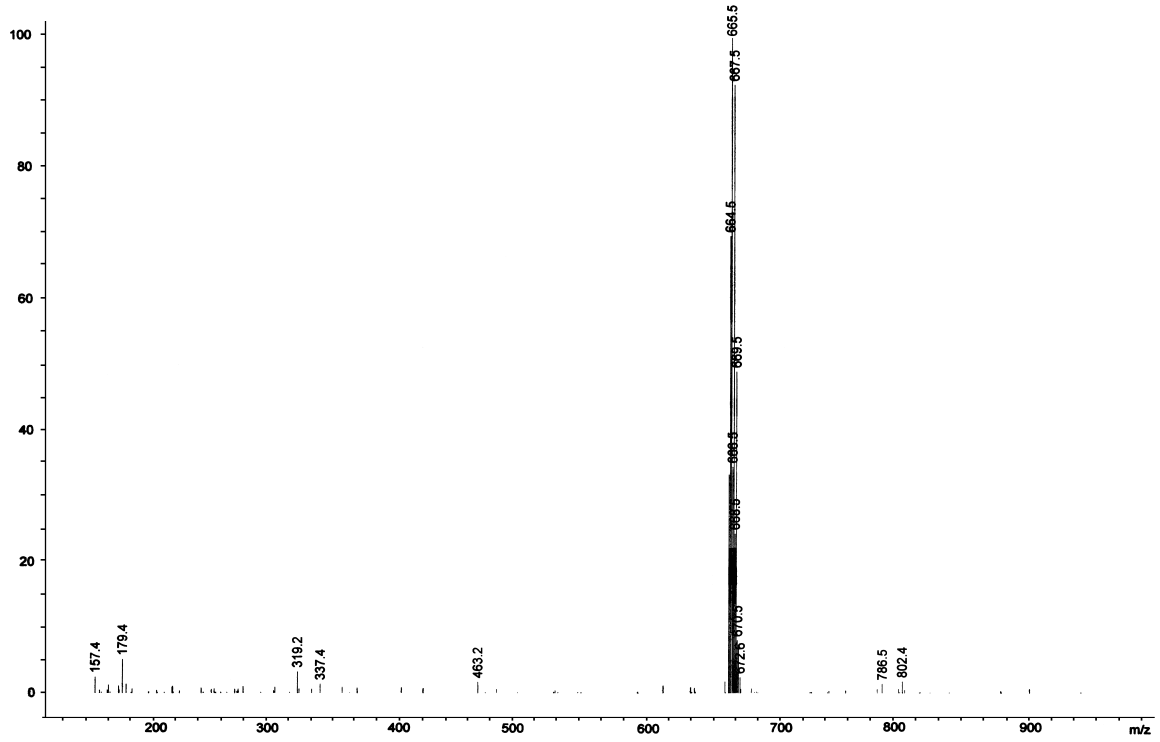


d) Fragmentador de 100V

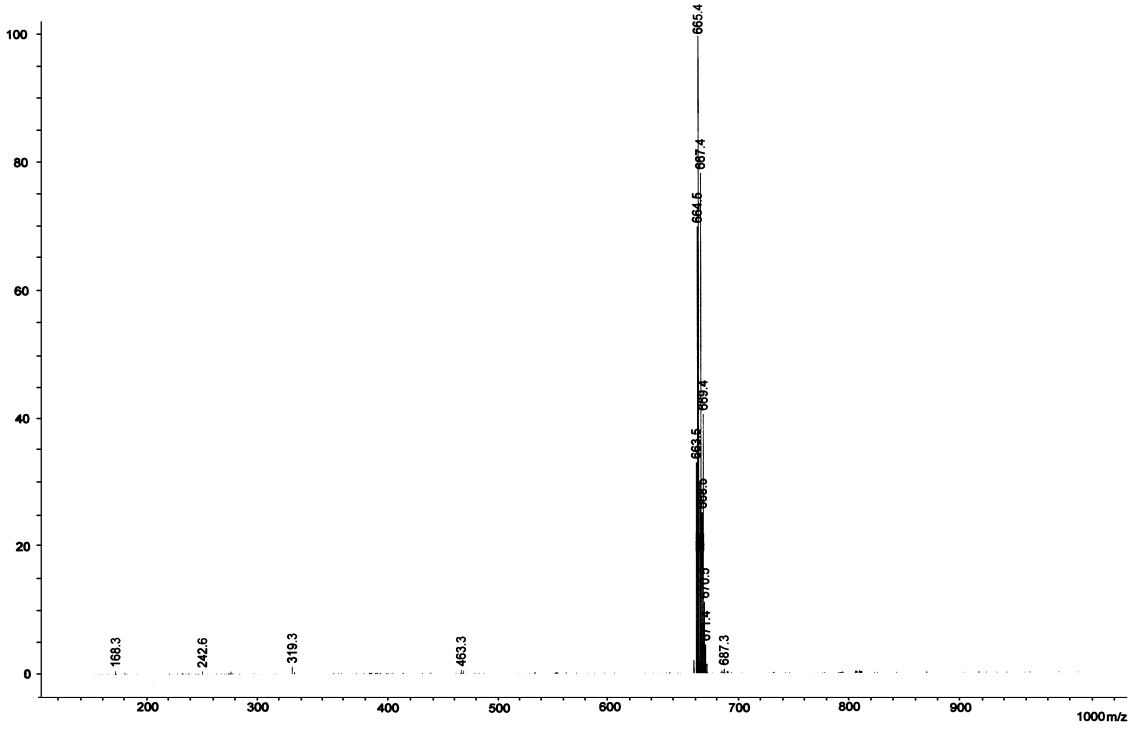


[Pd(ISTSC)$_2$]

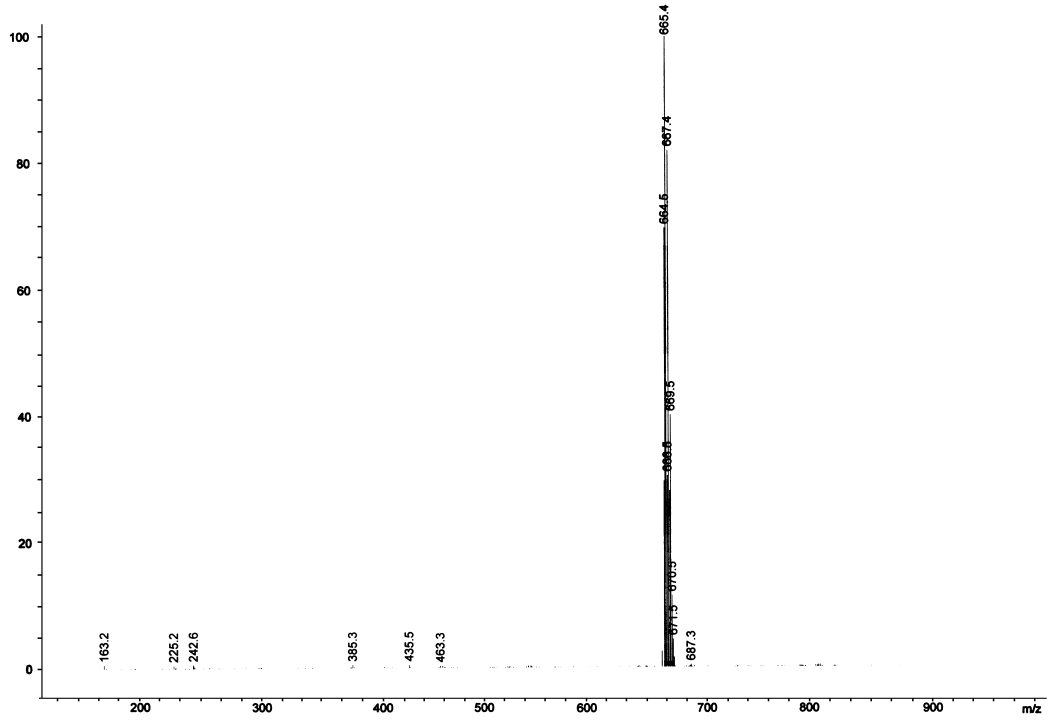
a) Fragmentador de 20V



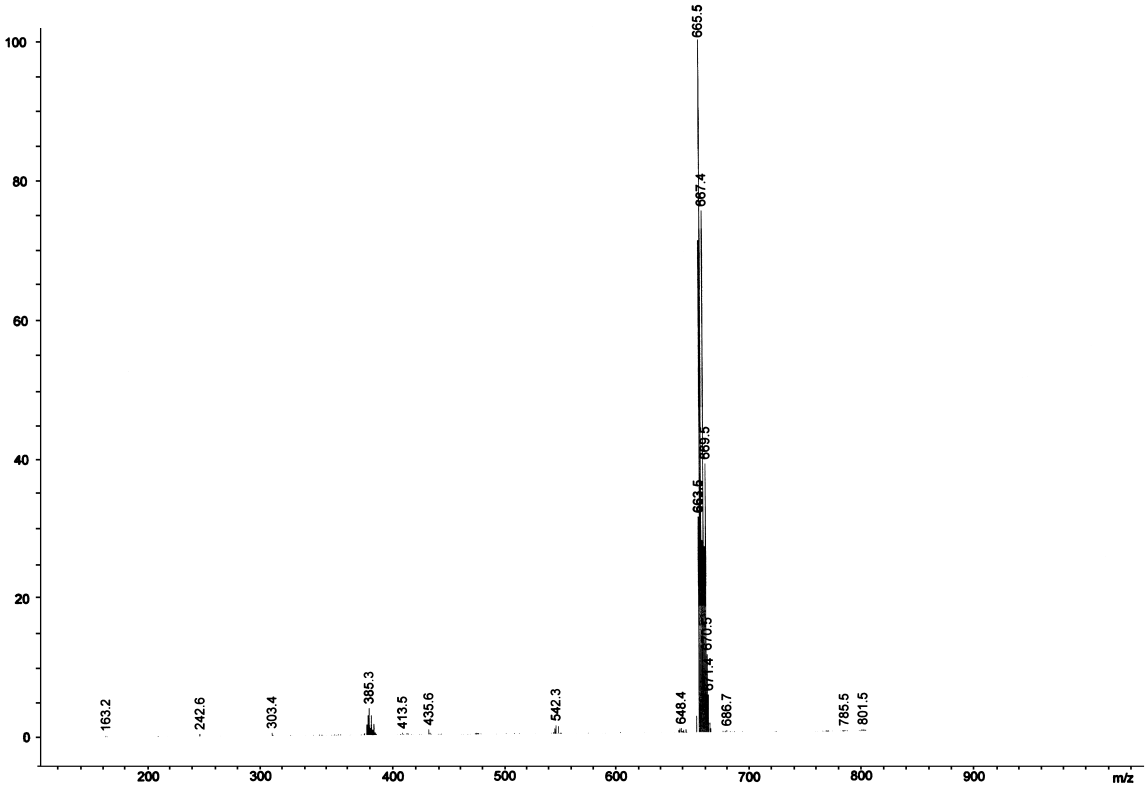
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

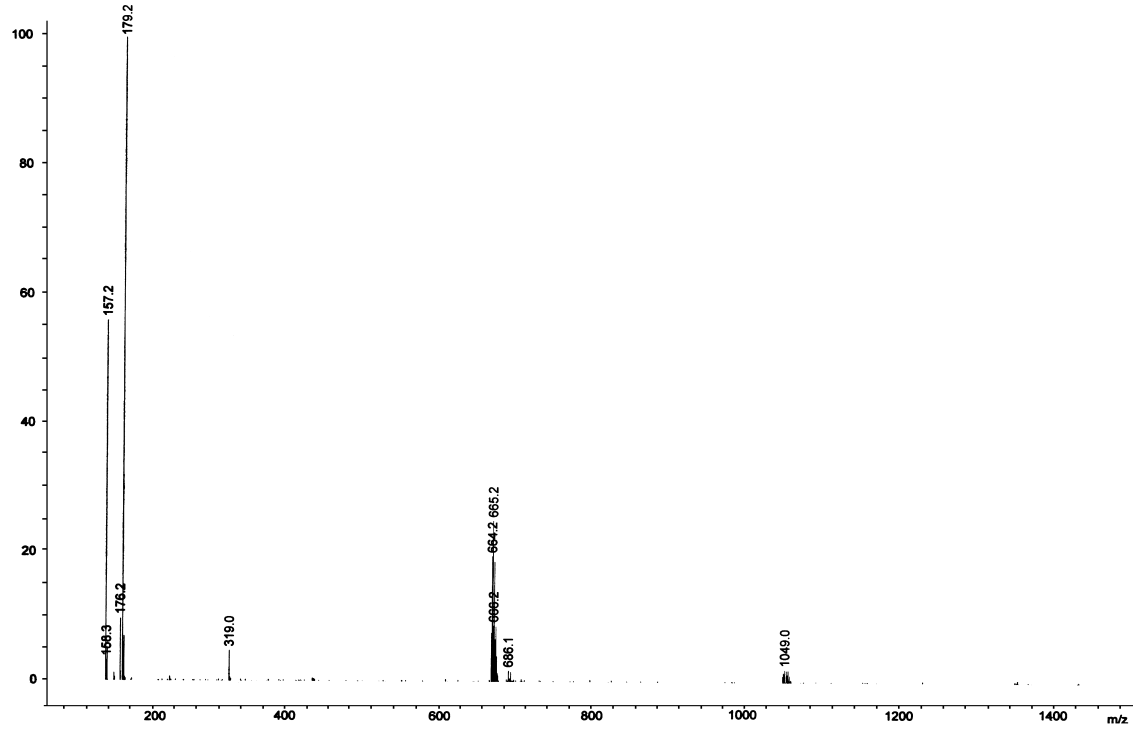


d) Fragmentador de 100V

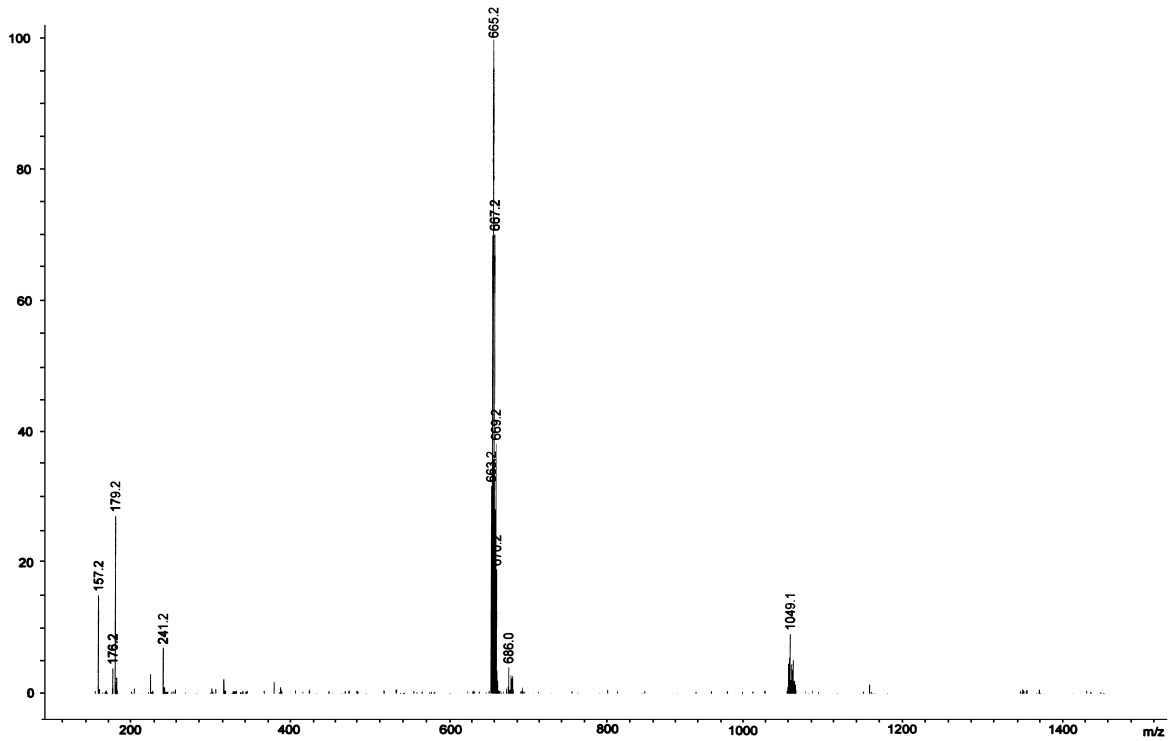


[Pd(PSTSC)$_2$]

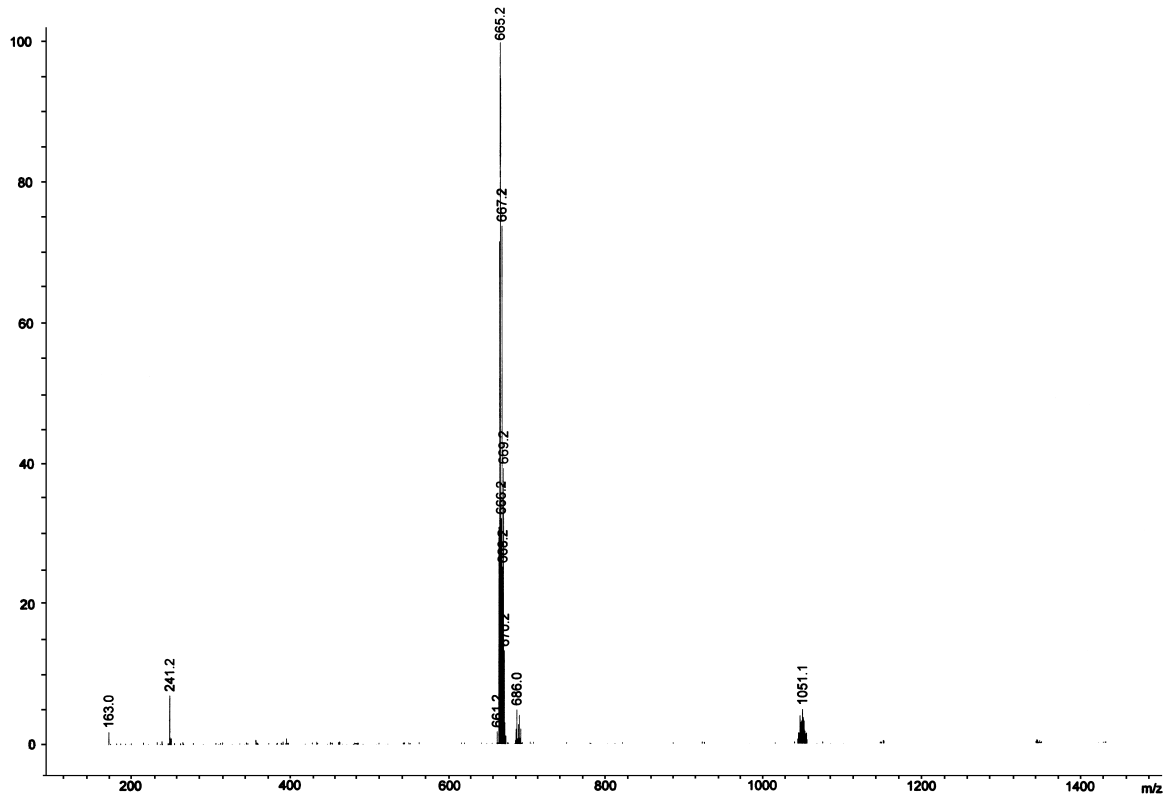
a) Fragmentador de 20V



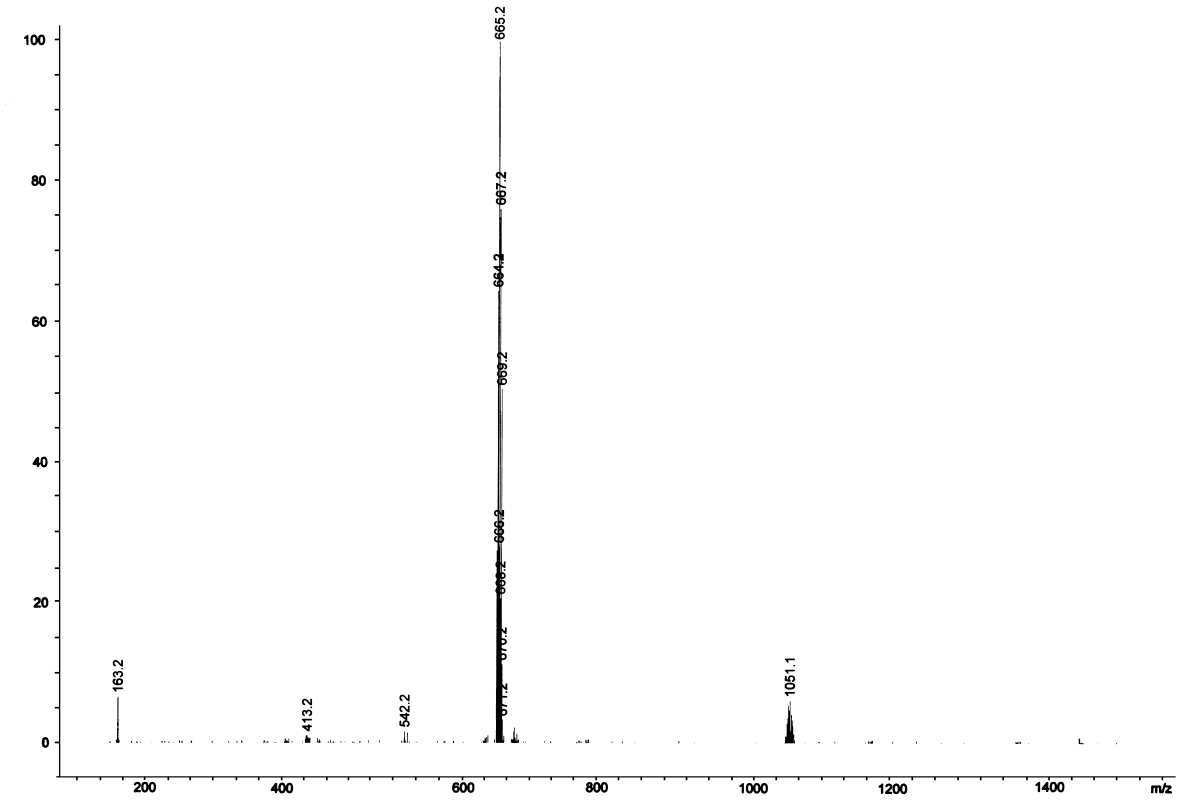
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

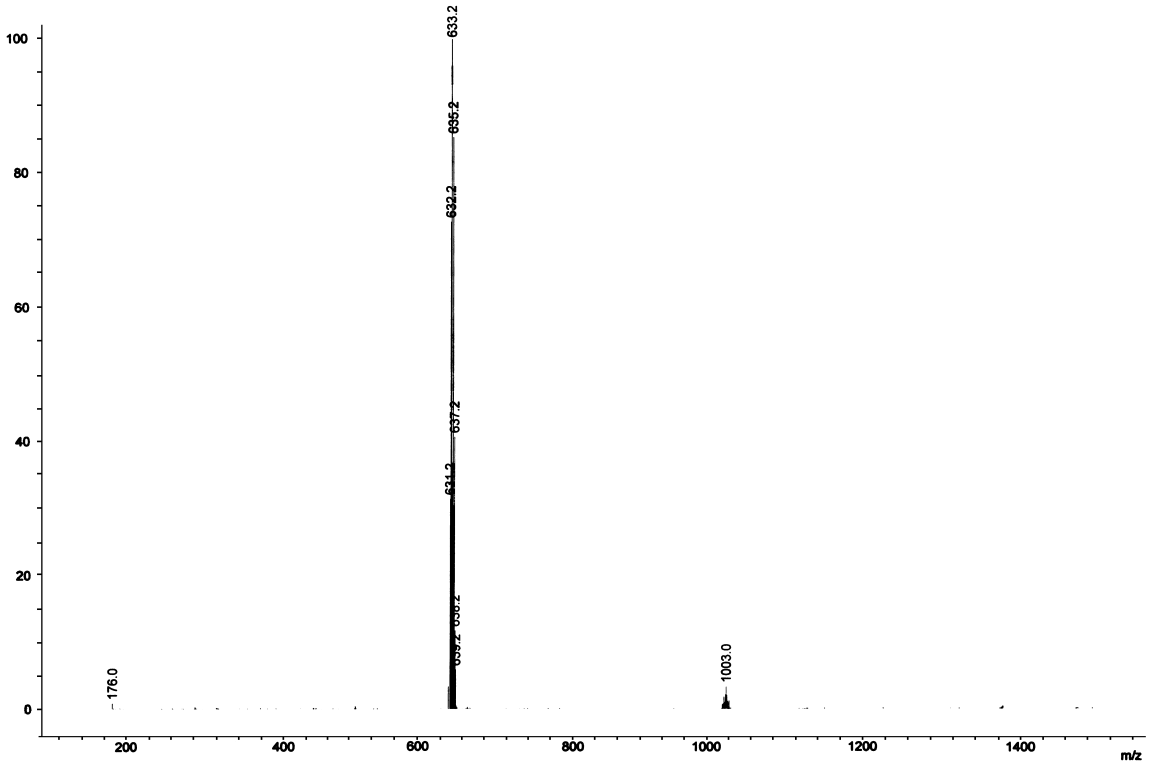


d) Fragmentador de 100V

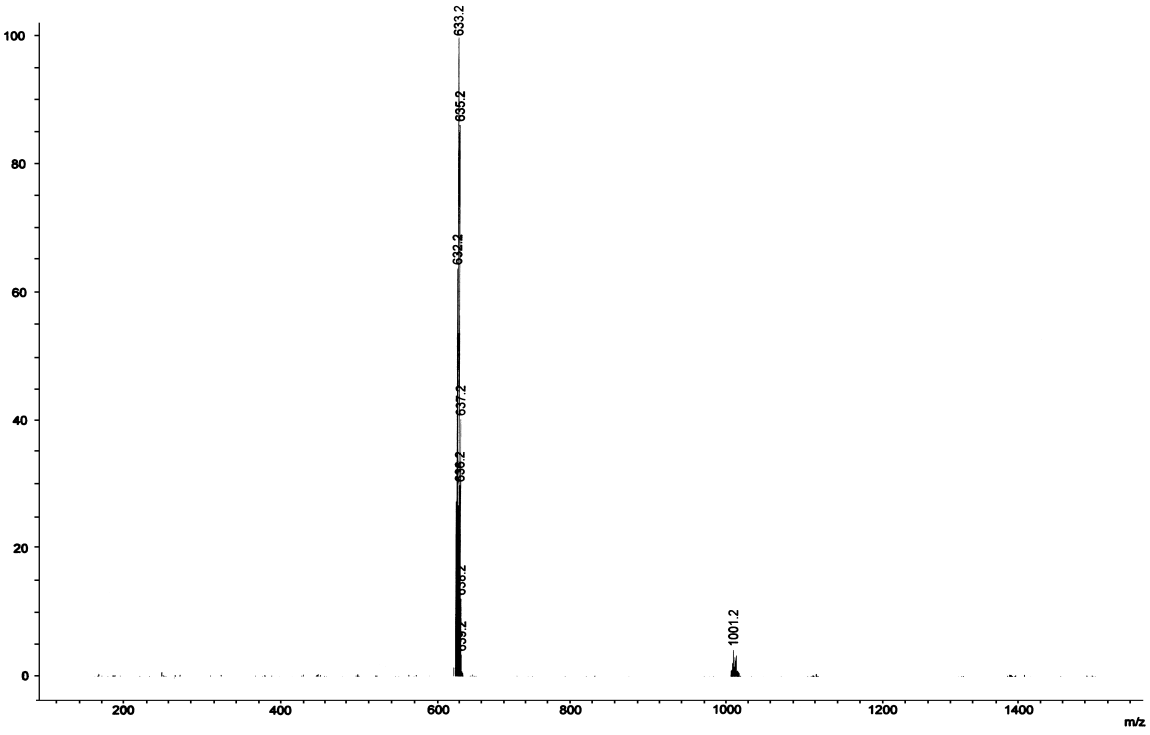


[Pd(OAcTSC)$_2$]

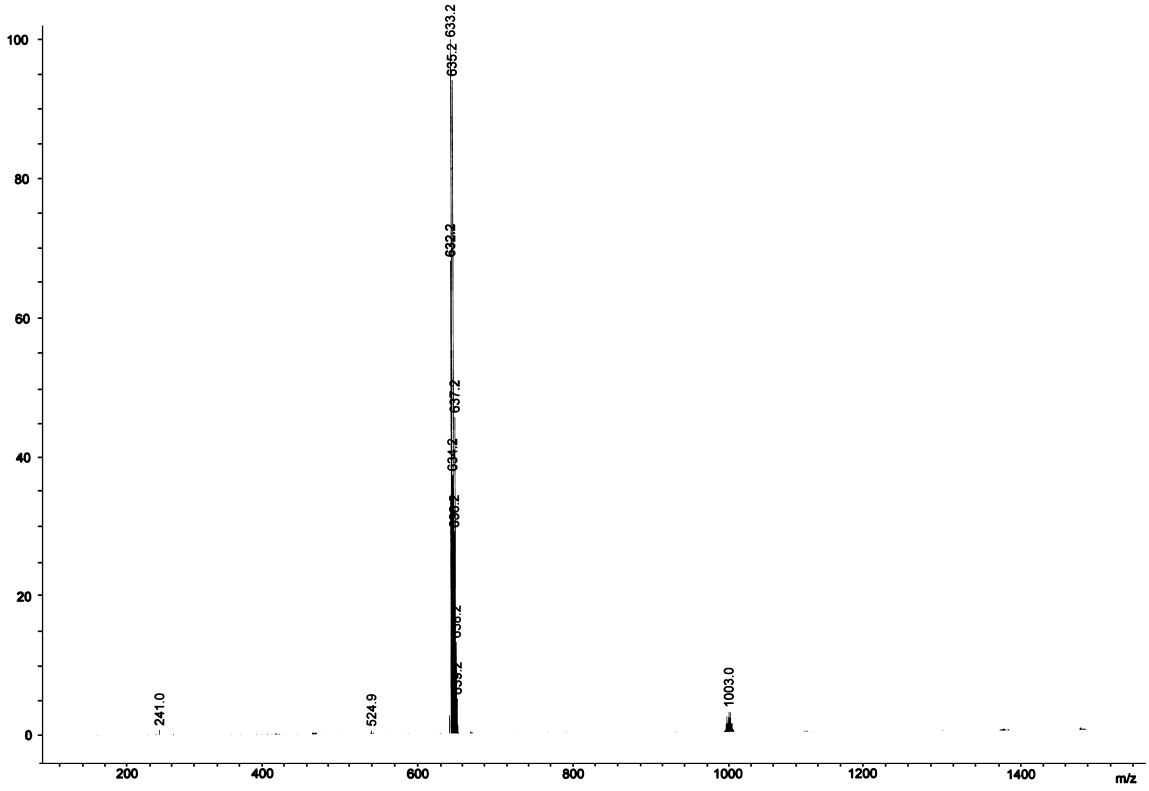
a) Fragmentador de 20V



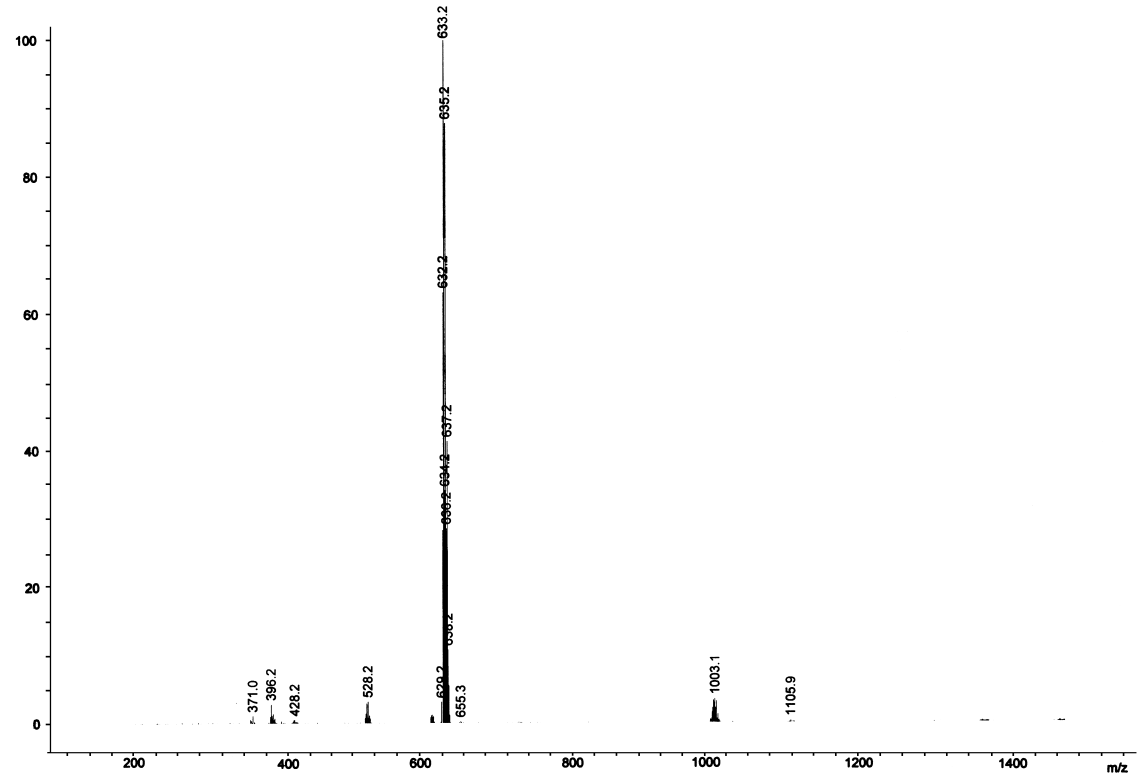
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

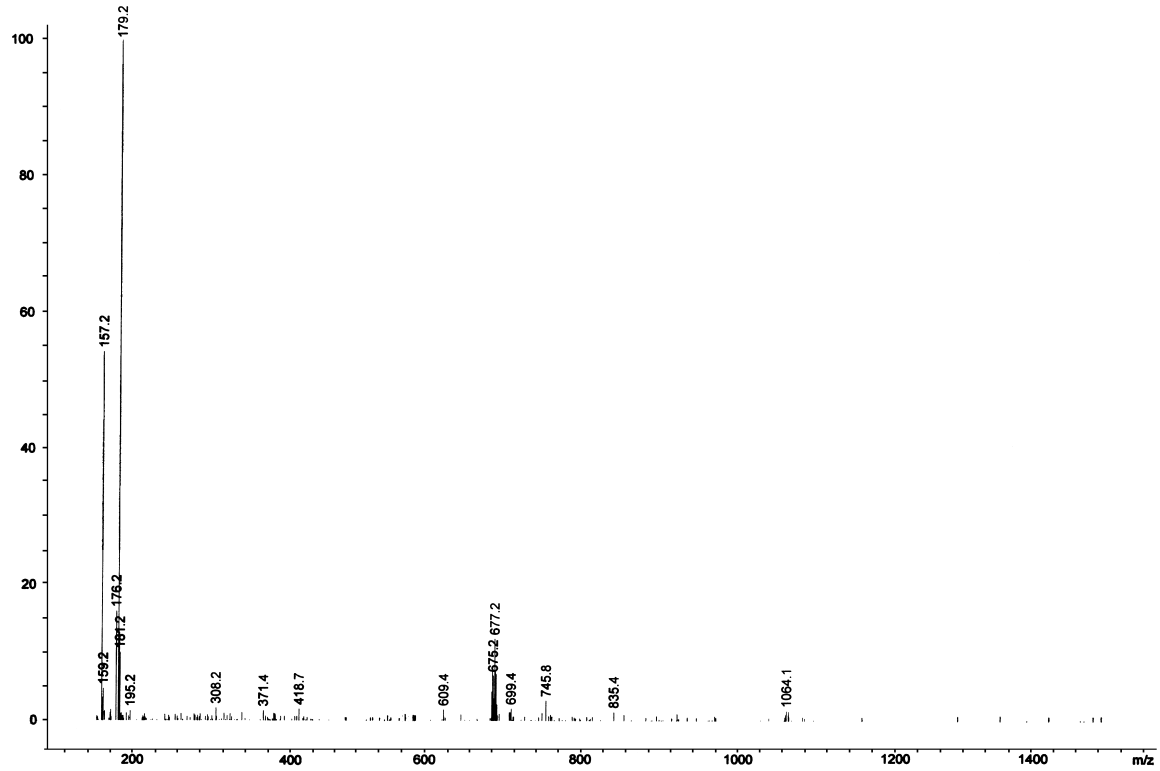


d) Fragmentador de 100V

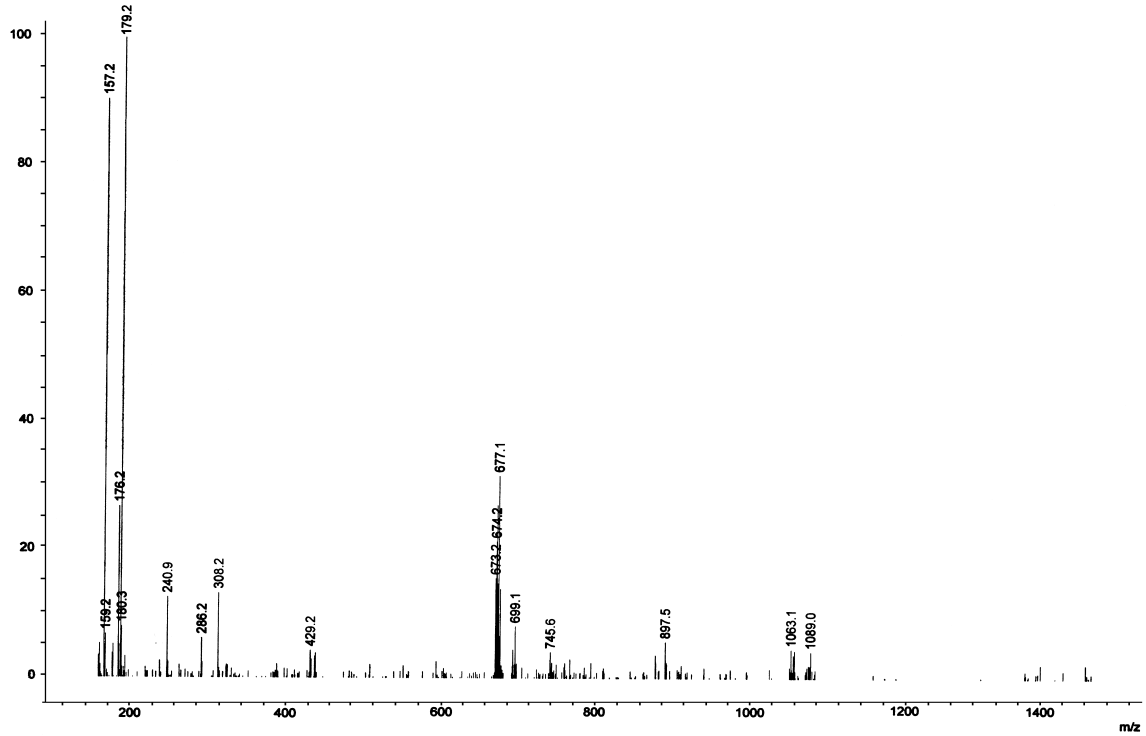


[Pd(HPAPTSC)$_2$]

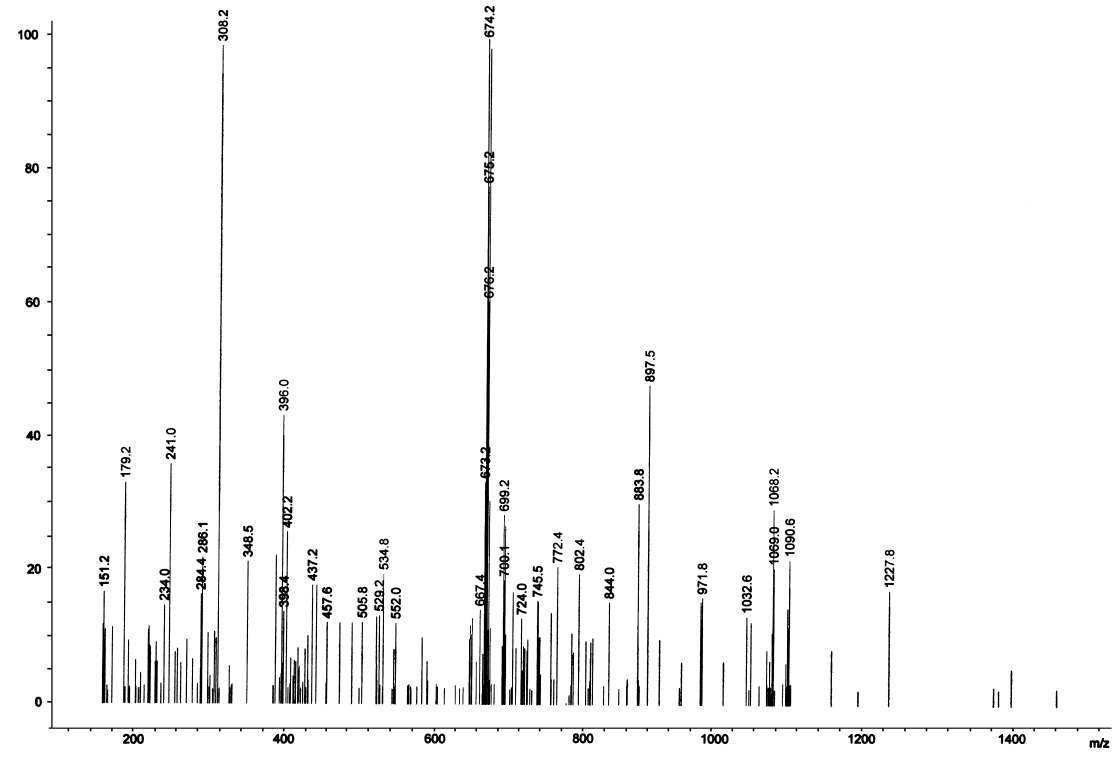
a) Fragmentador de 20V



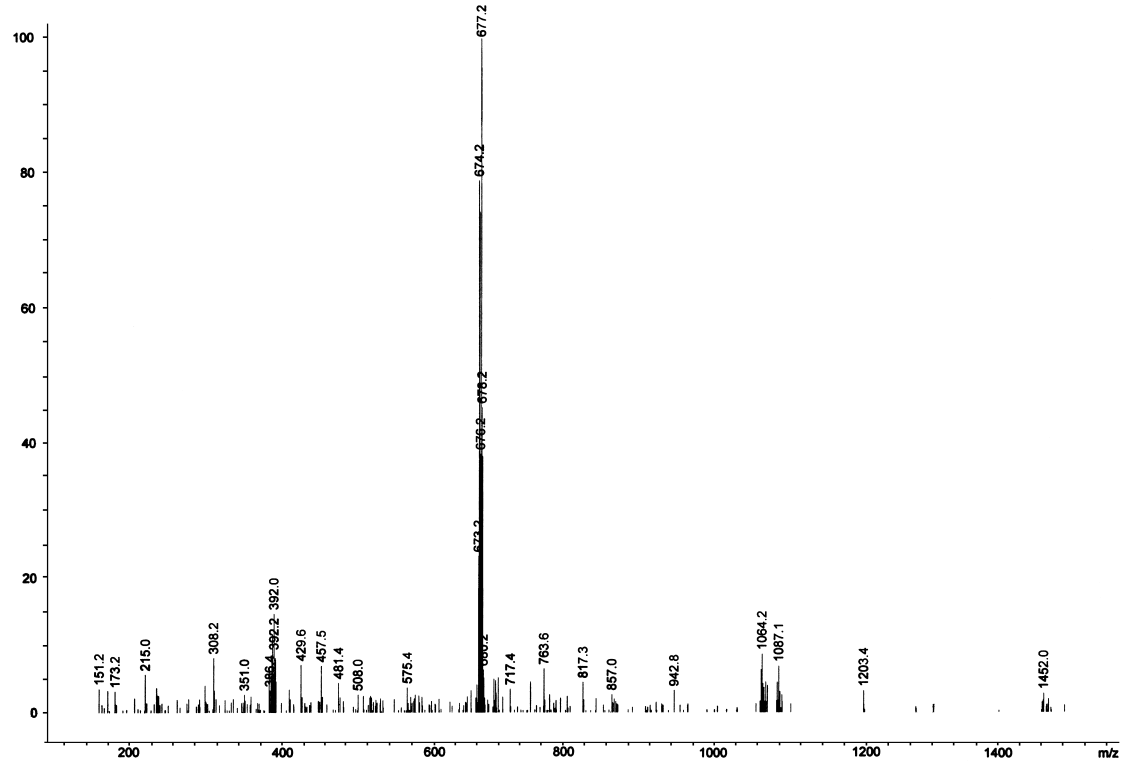
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V

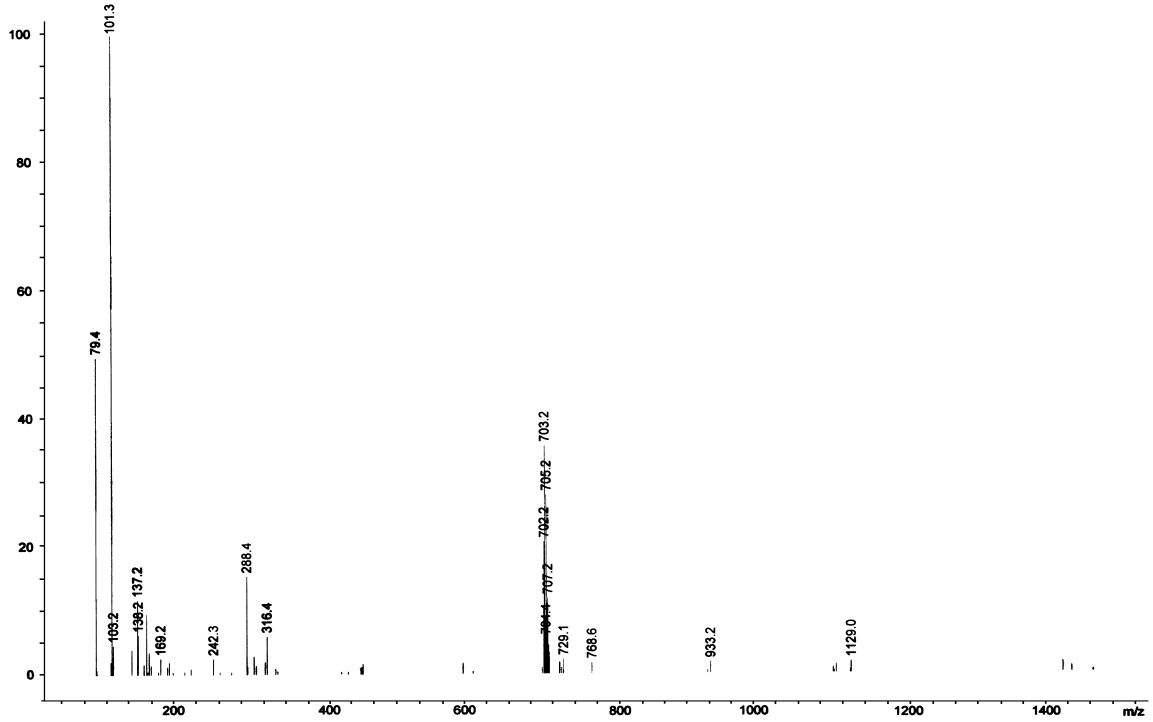


d) Fragmentador de 100V

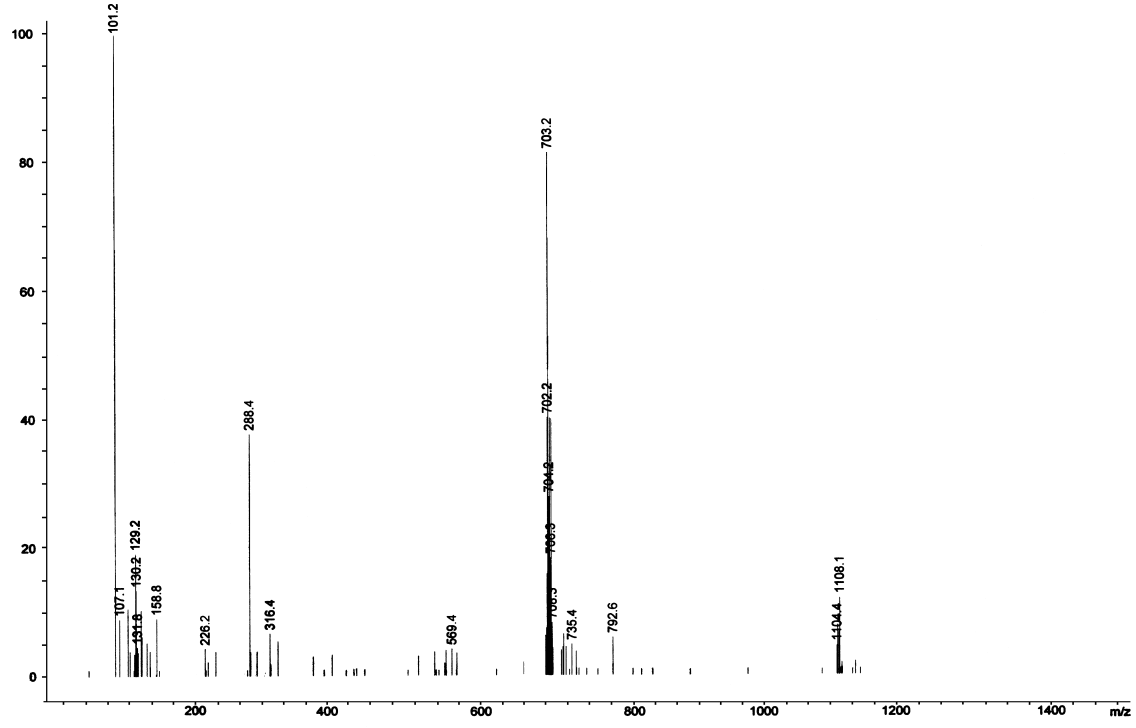


[Pd(HBAPTSC)$_2$]

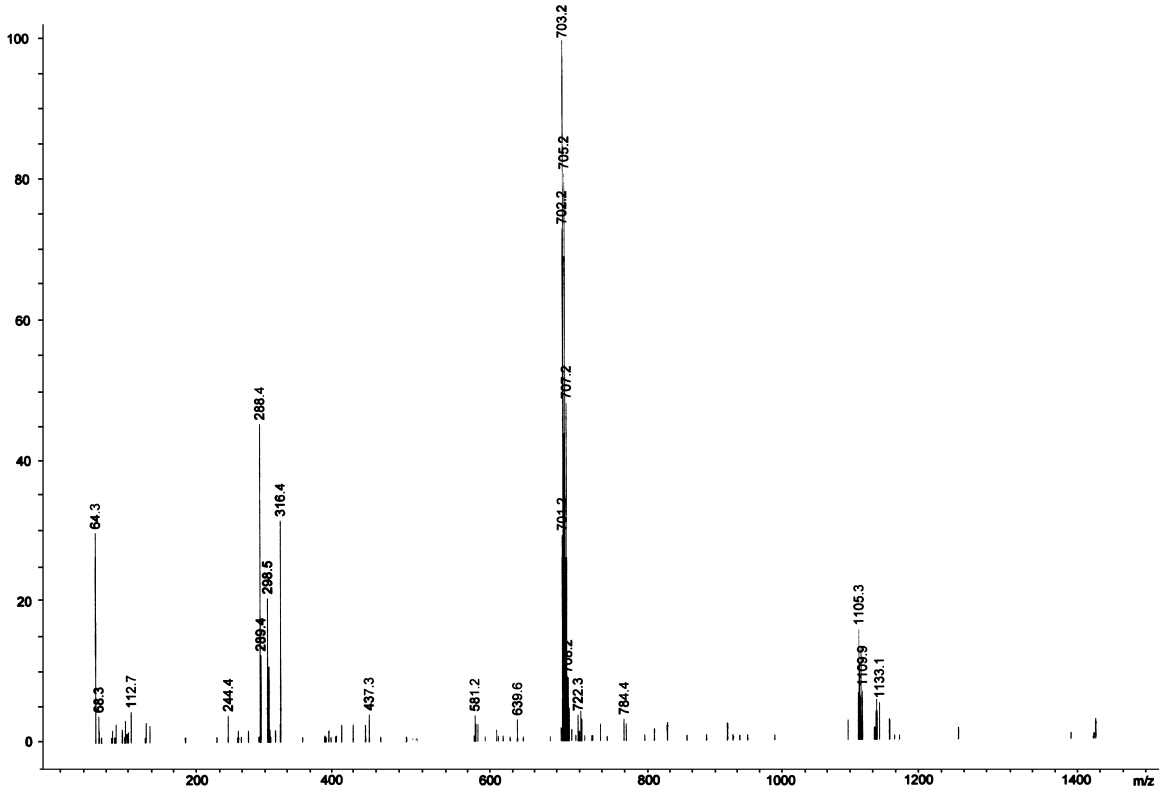
a) Fragmentador de 40V



b) Fragmentador de 60V

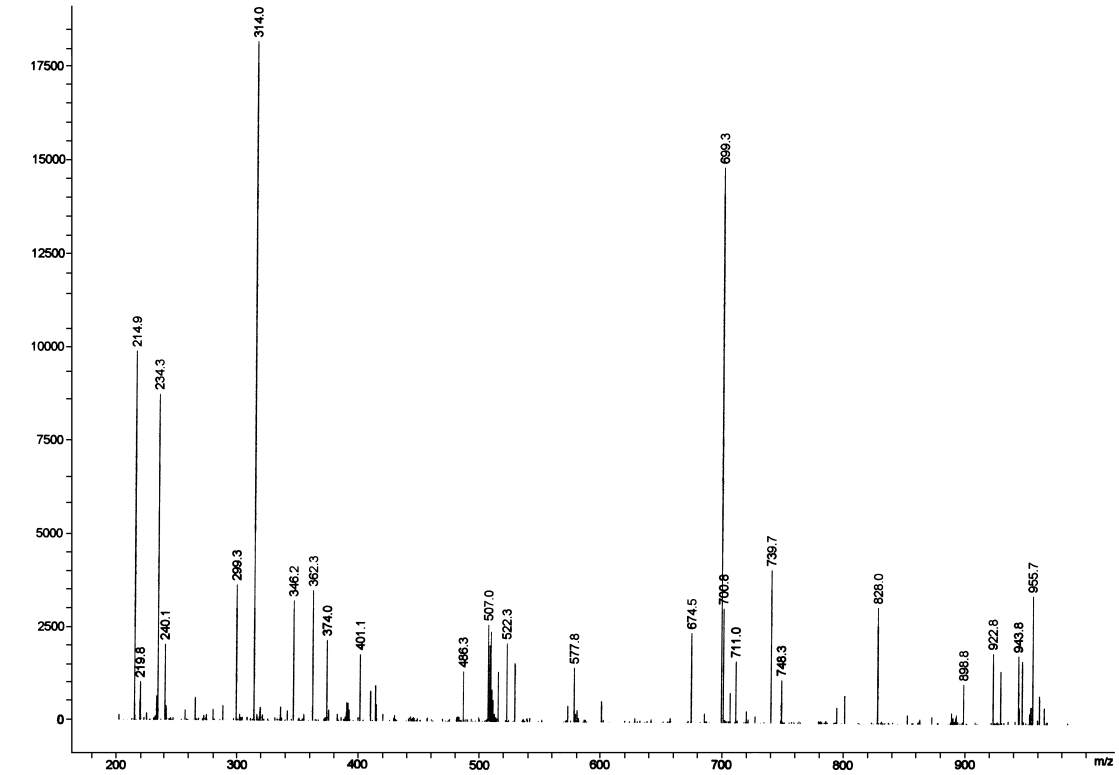


c) Fragmentador de 100V

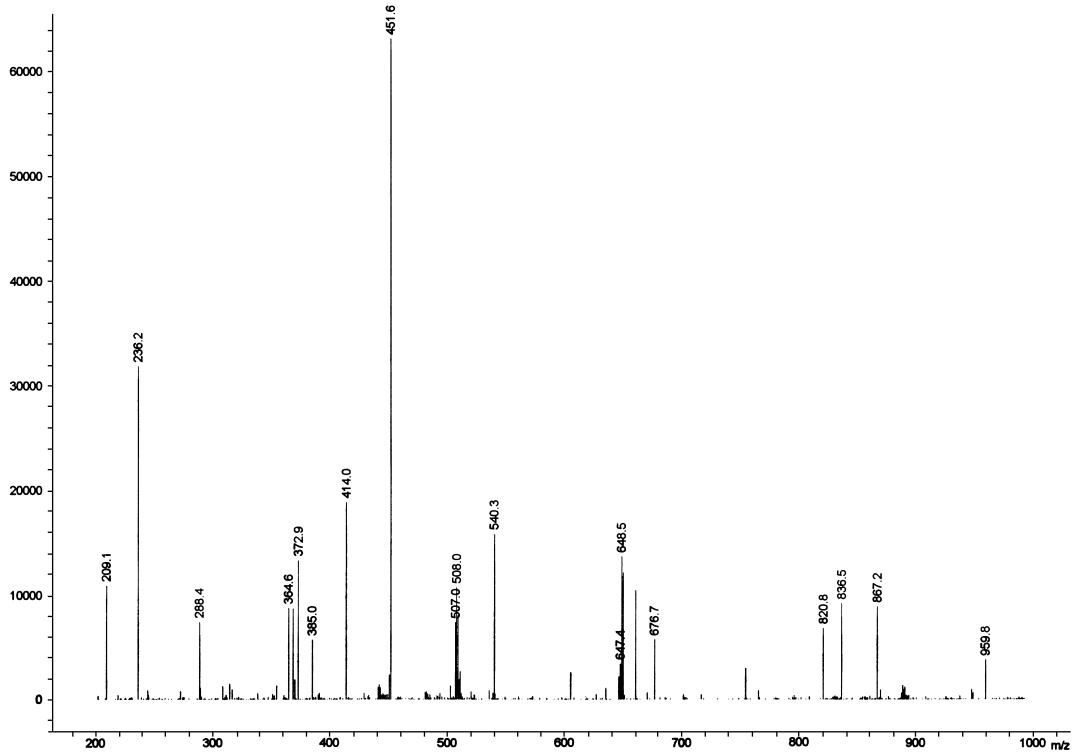


$[Pt(HA)_2]$

a) Fragmentador de 40V

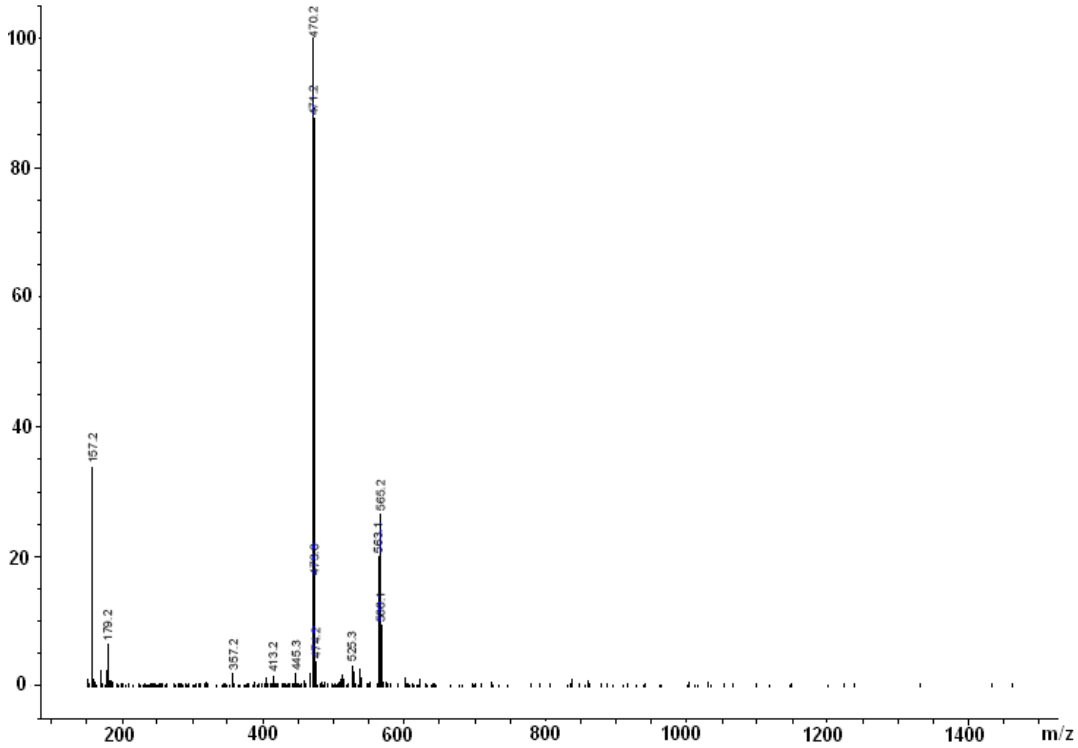


b) Fragmentador de 60V

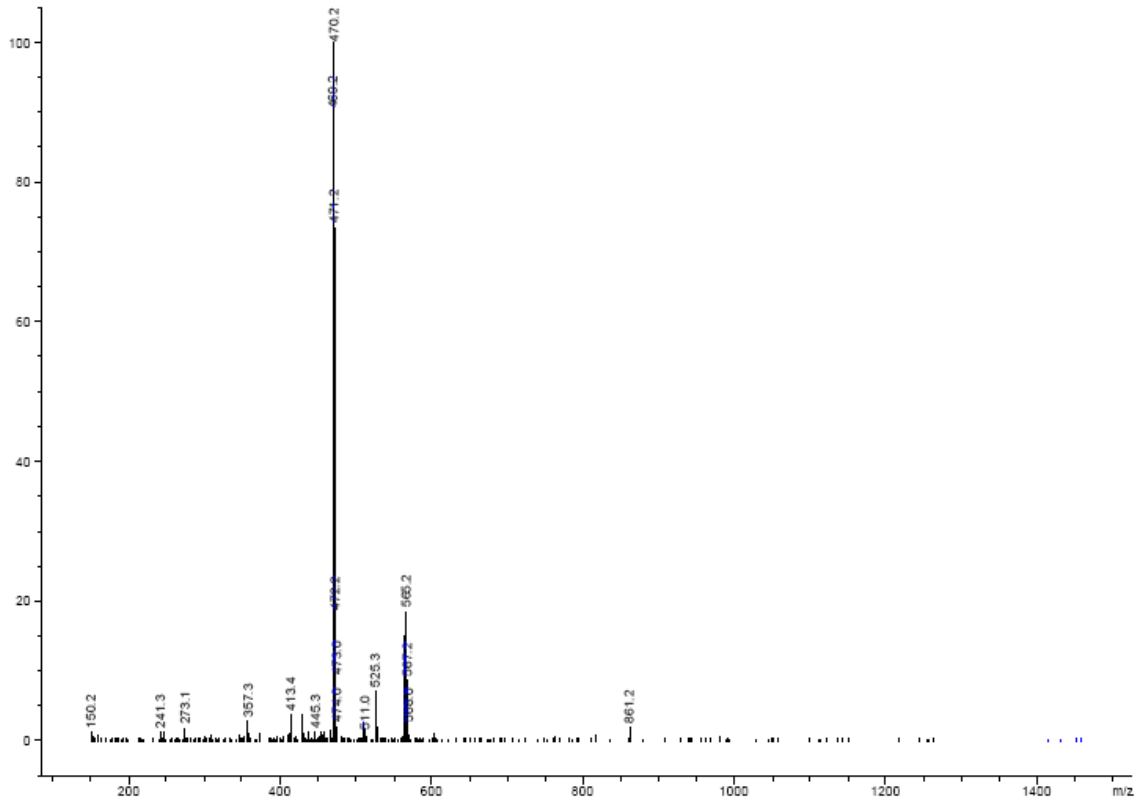


$[Pt(HEE)_2]\cdot 2H_2O$

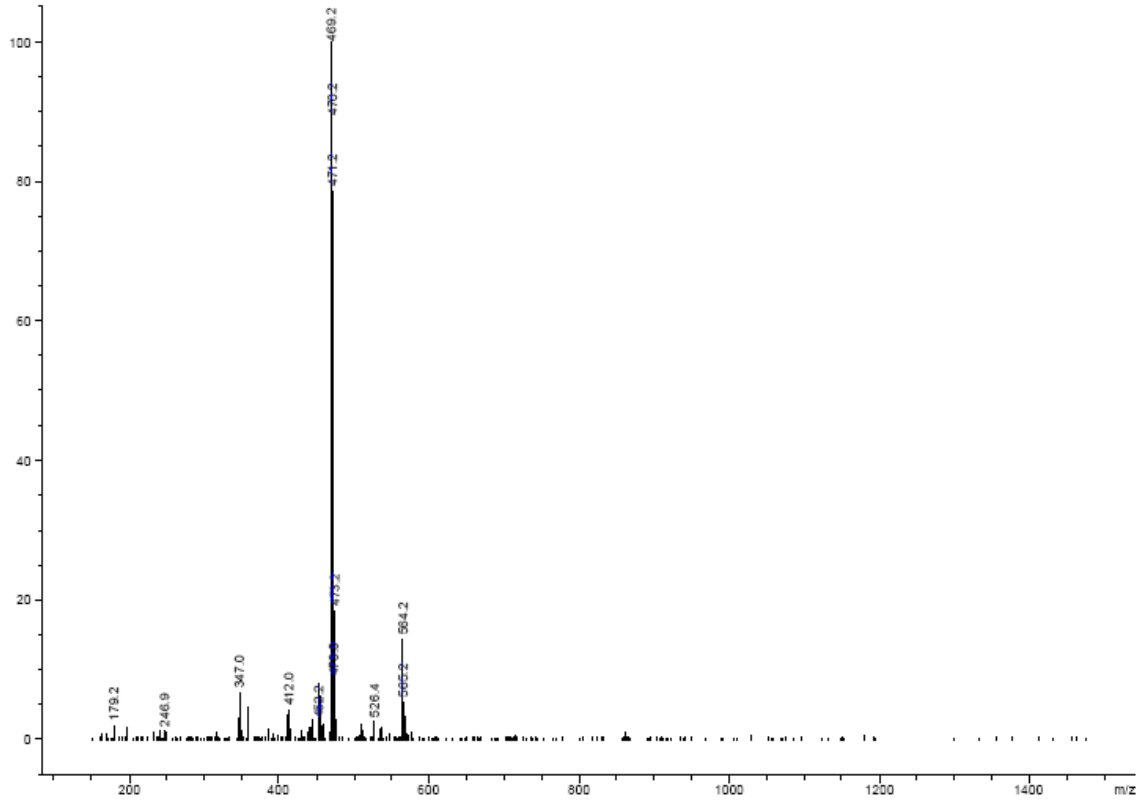
a) Fragmentador de 20V



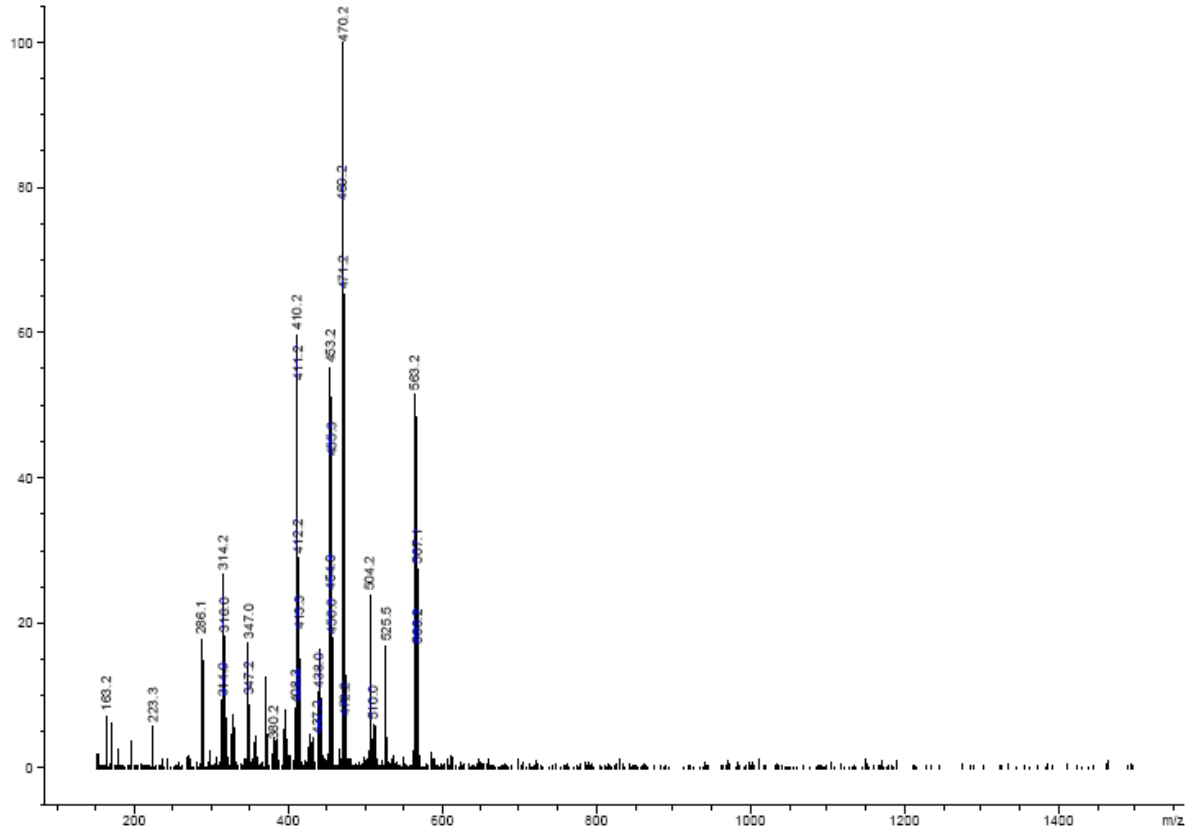
b) Fragmentador de 40V



c) Fragmentador de 60V



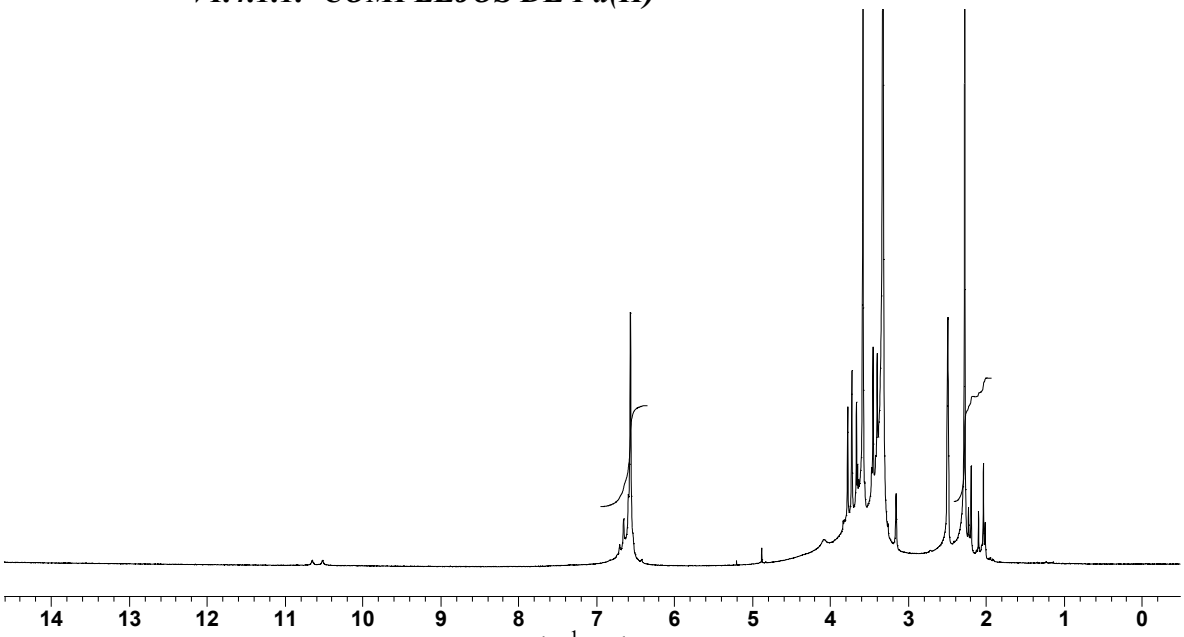
d) Fragmentador de 100V



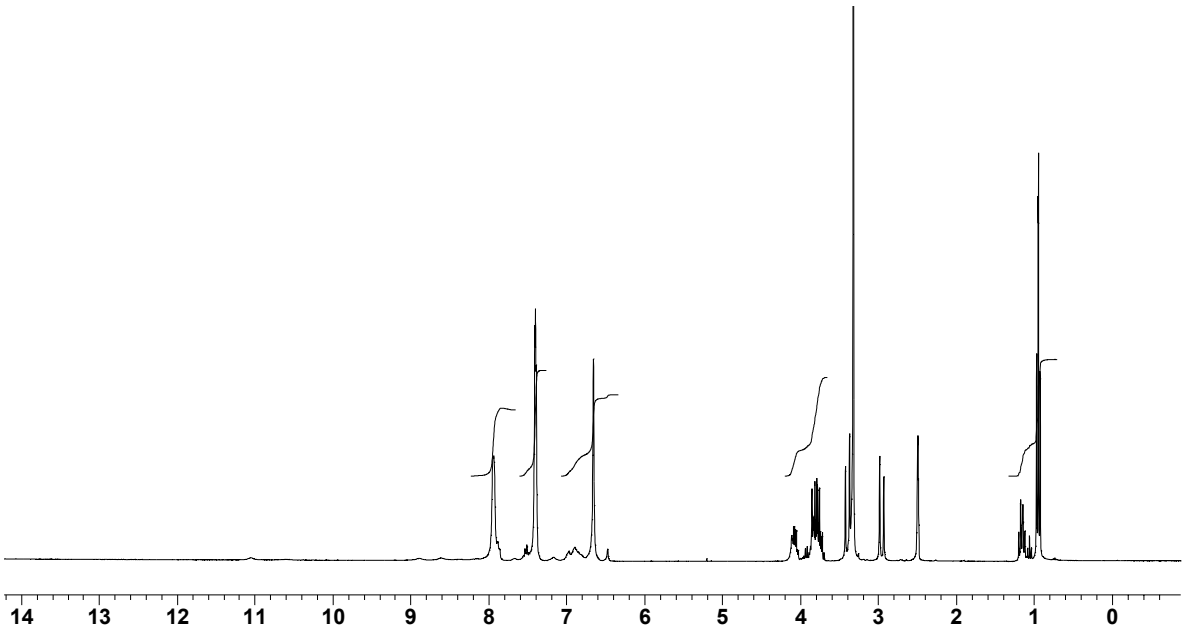
VI.2.5- ESPECTROSCOPIA DE RMN DE ^{1}H Y ^{13}C

VI.2.5.1.- RMN DE ^{1}H

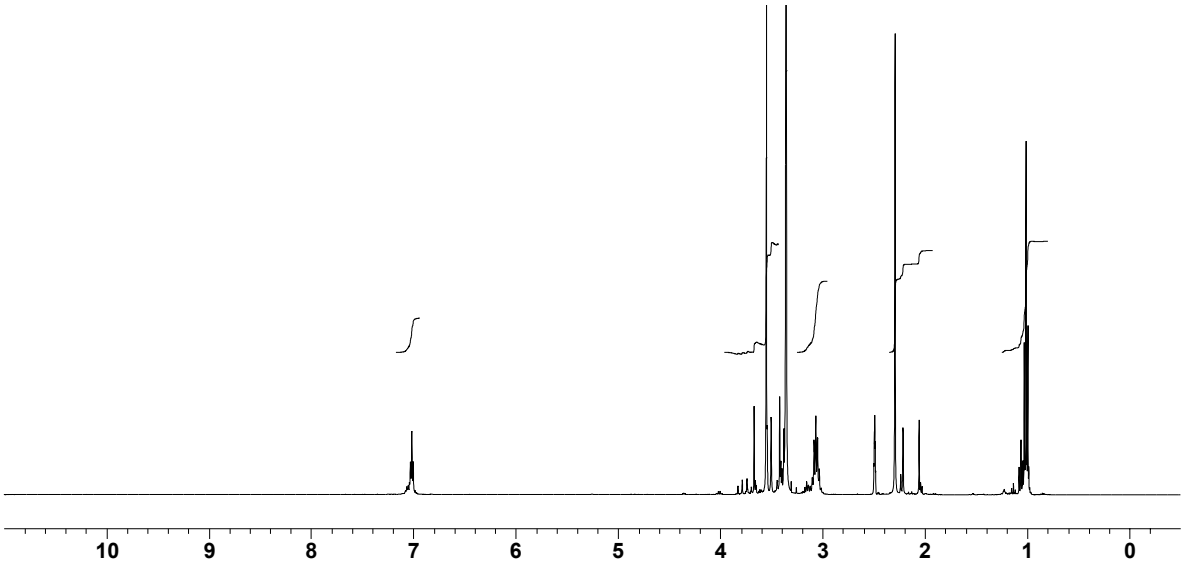
VI.4.1.1.- COMPLEJOS DE Pd(II)



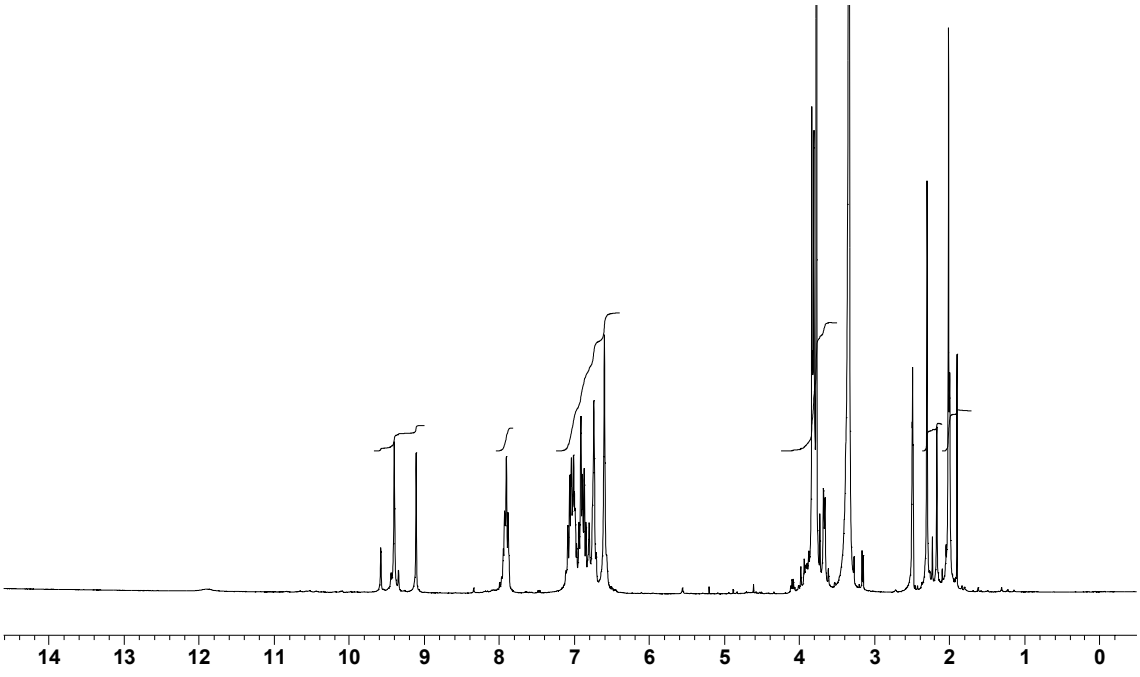
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(MATSC)$_2$]**



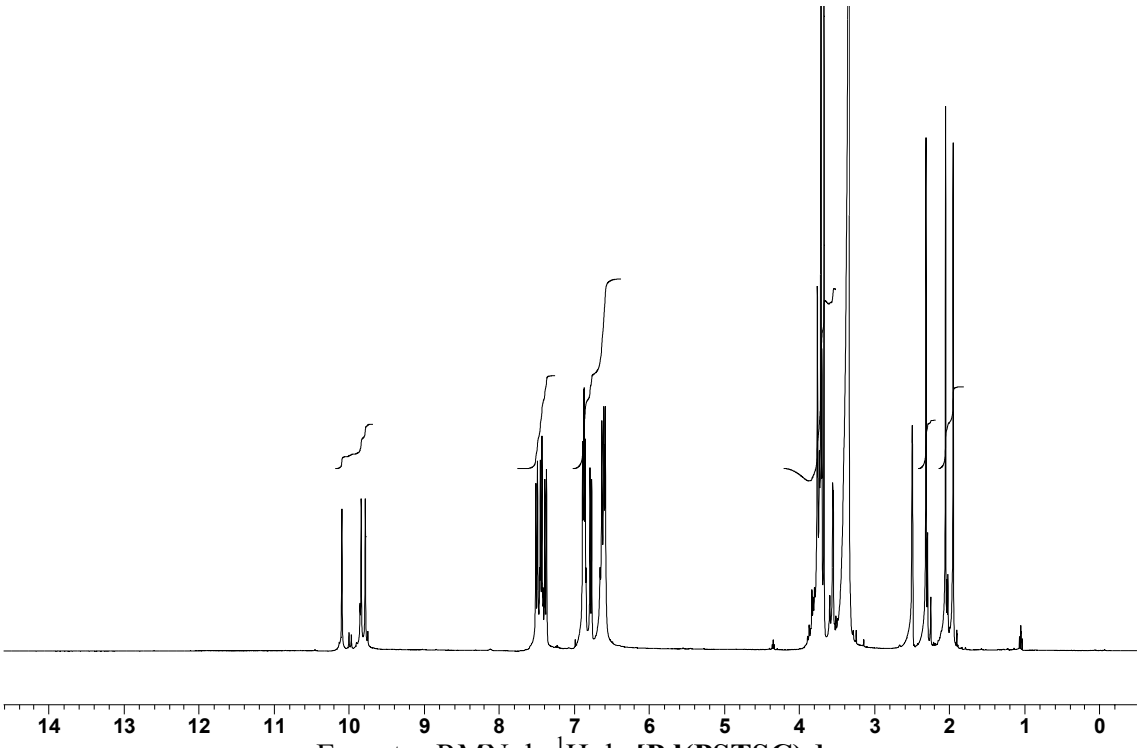
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(EBTSC)$_2$]**



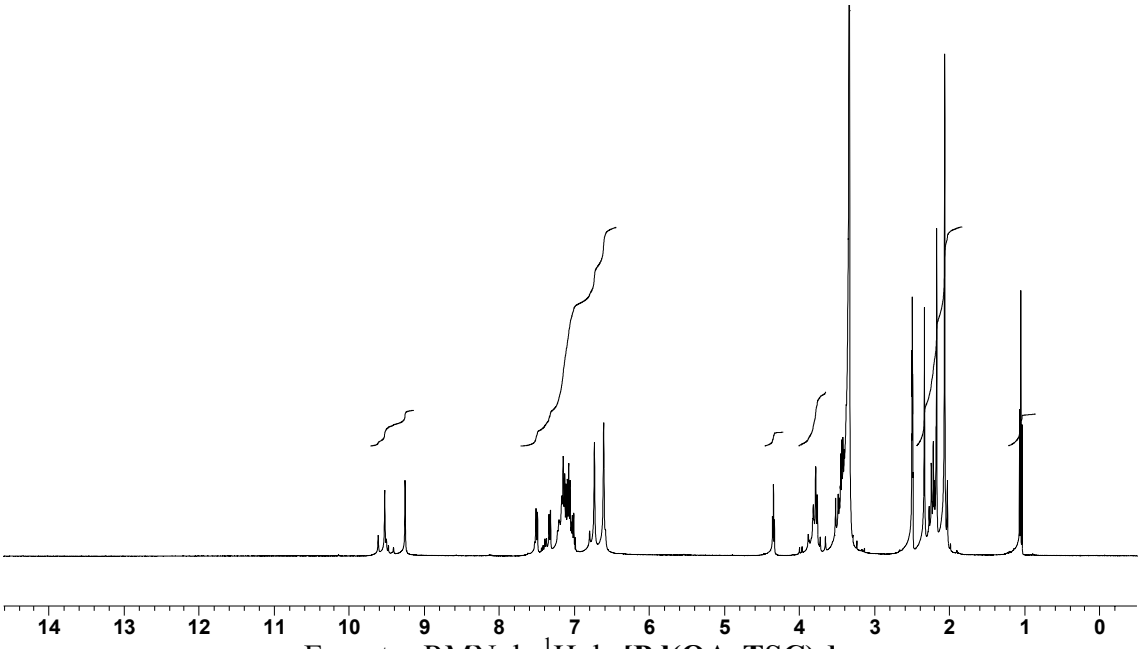
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(MAETSC)$_2$]**



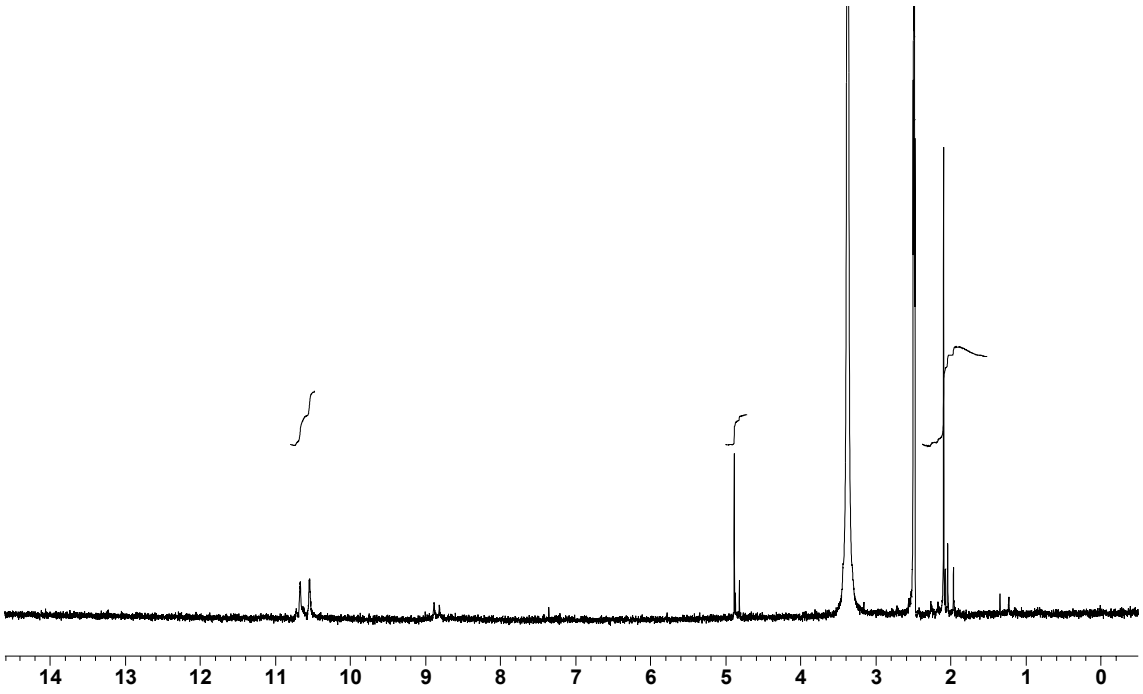
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(ISTSC)$_2$]**



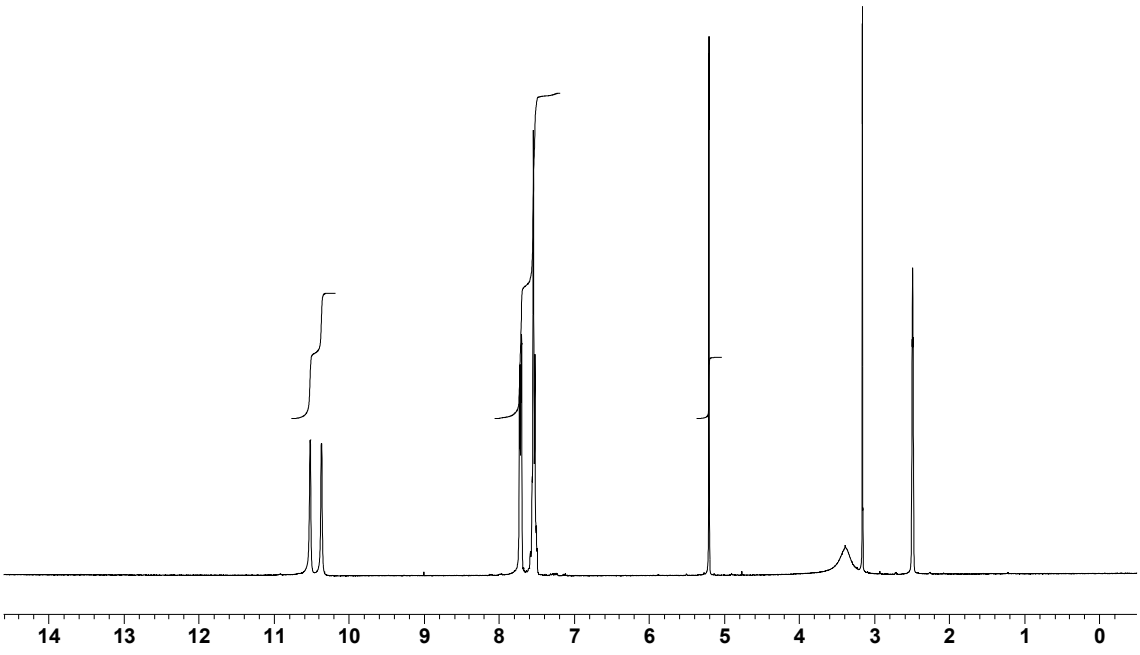
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(PSTSC)$_2$]**



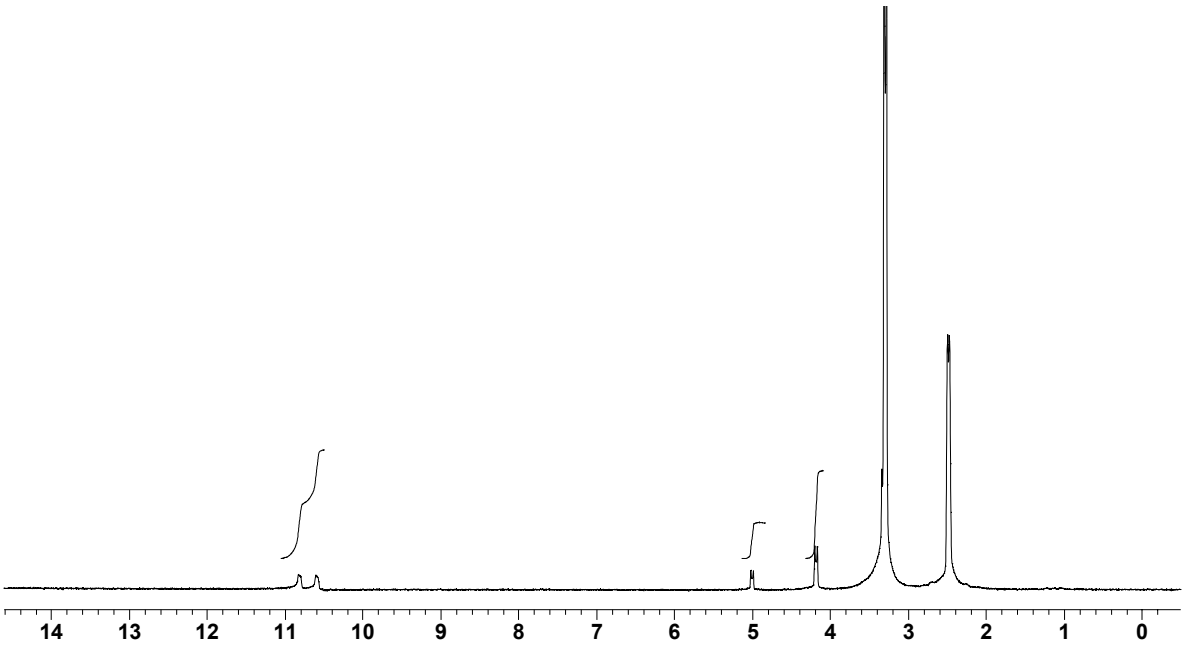
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(OAcTSC)$_2$]**



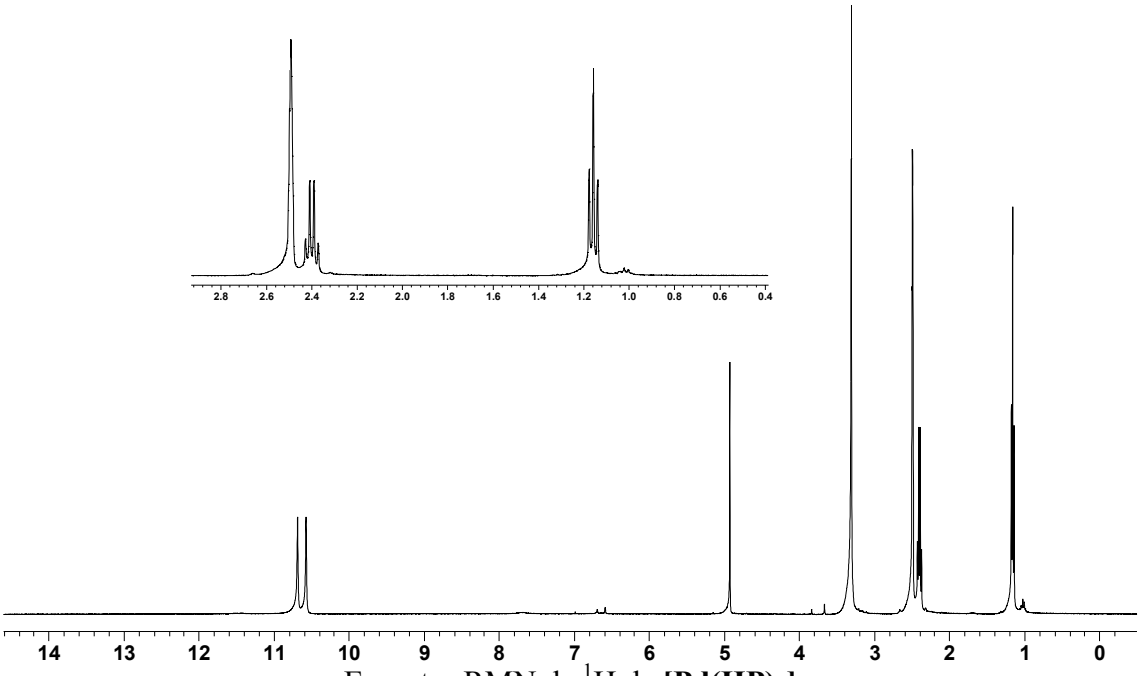
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HA)$_2$]·H$_2$O**



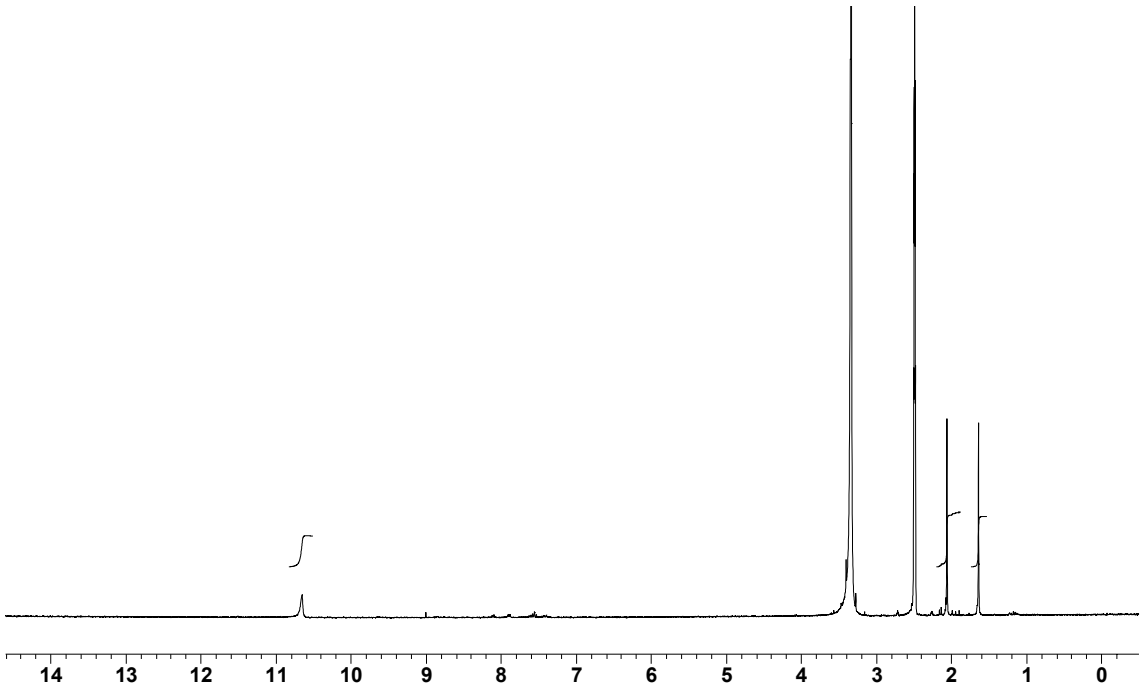
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HB)$_2$]**



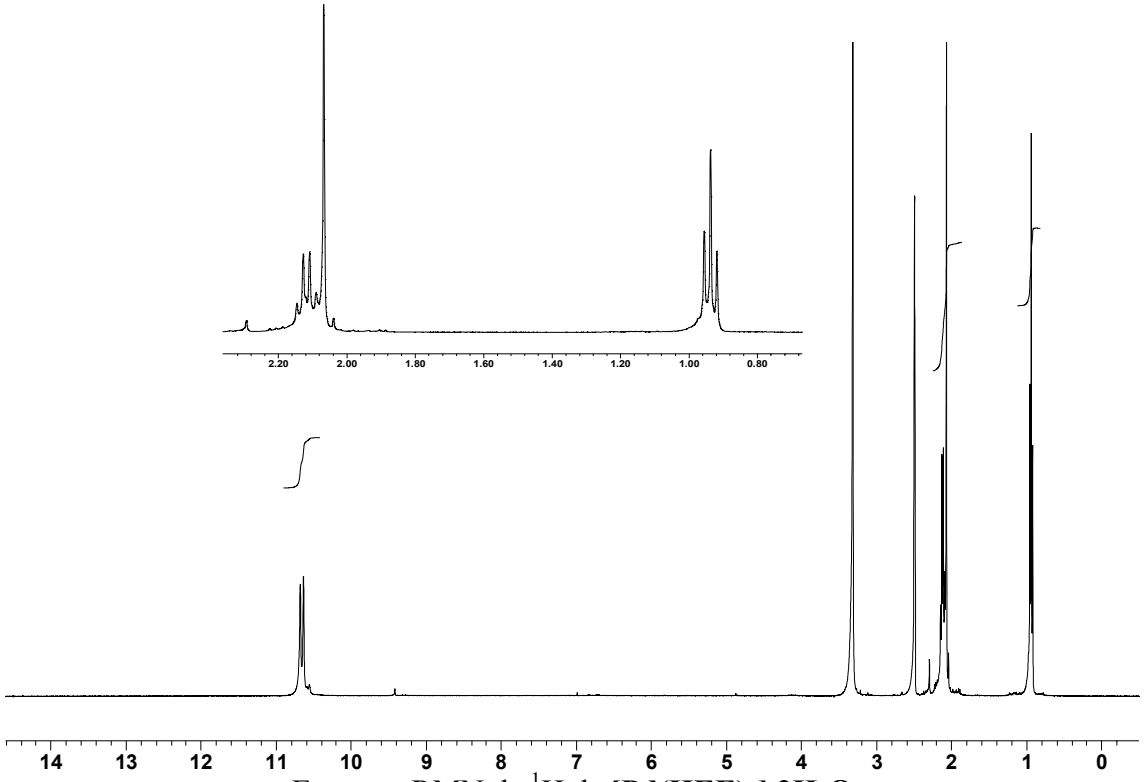
Espectro RMN de ^{1}H **[Pd(HX)$_2$]**



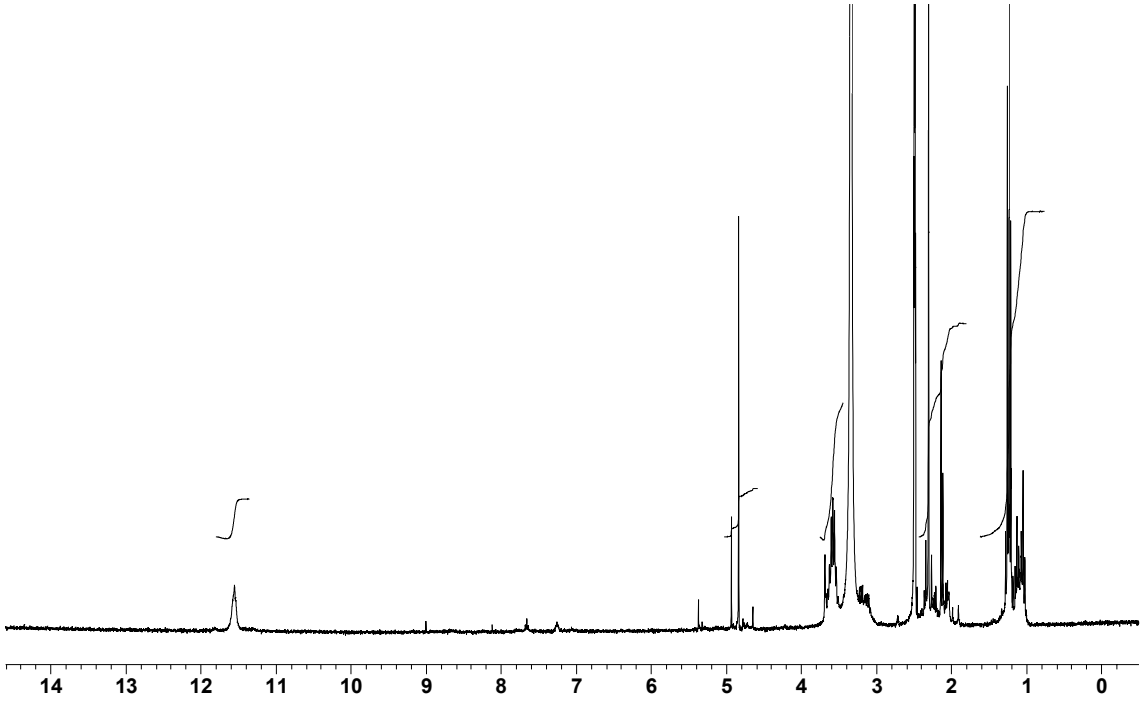
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HP)$_2$]**



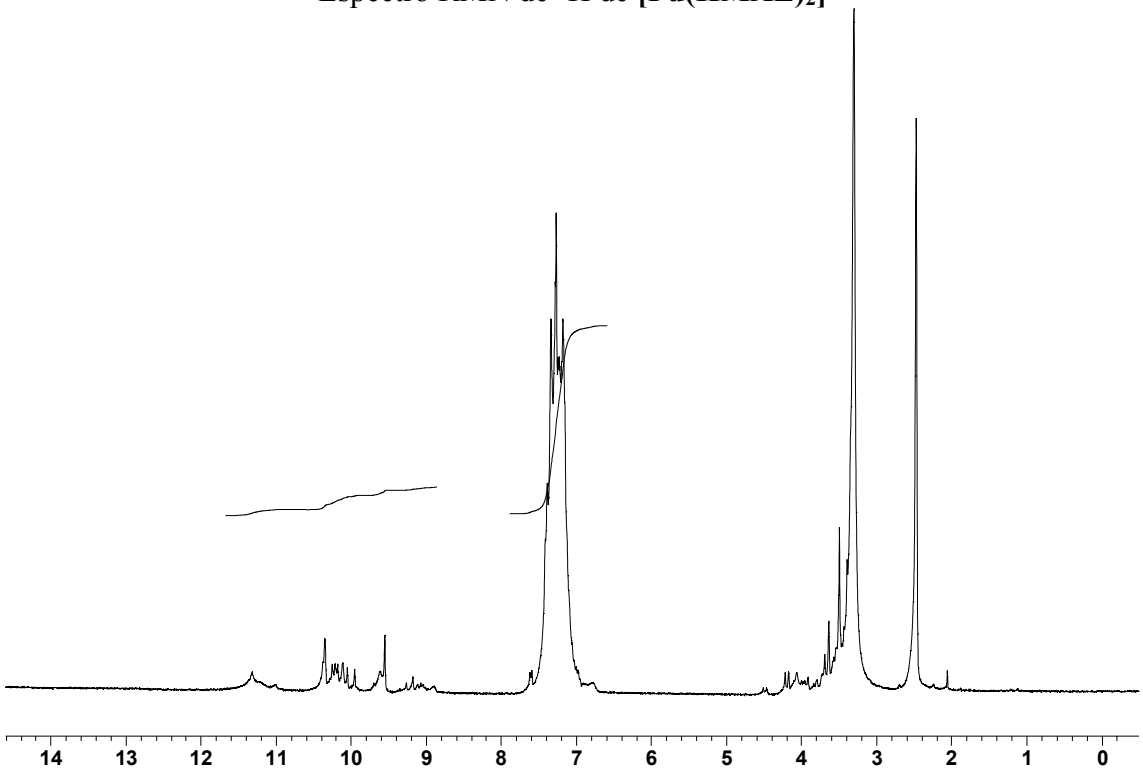
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HE)$_2$]**



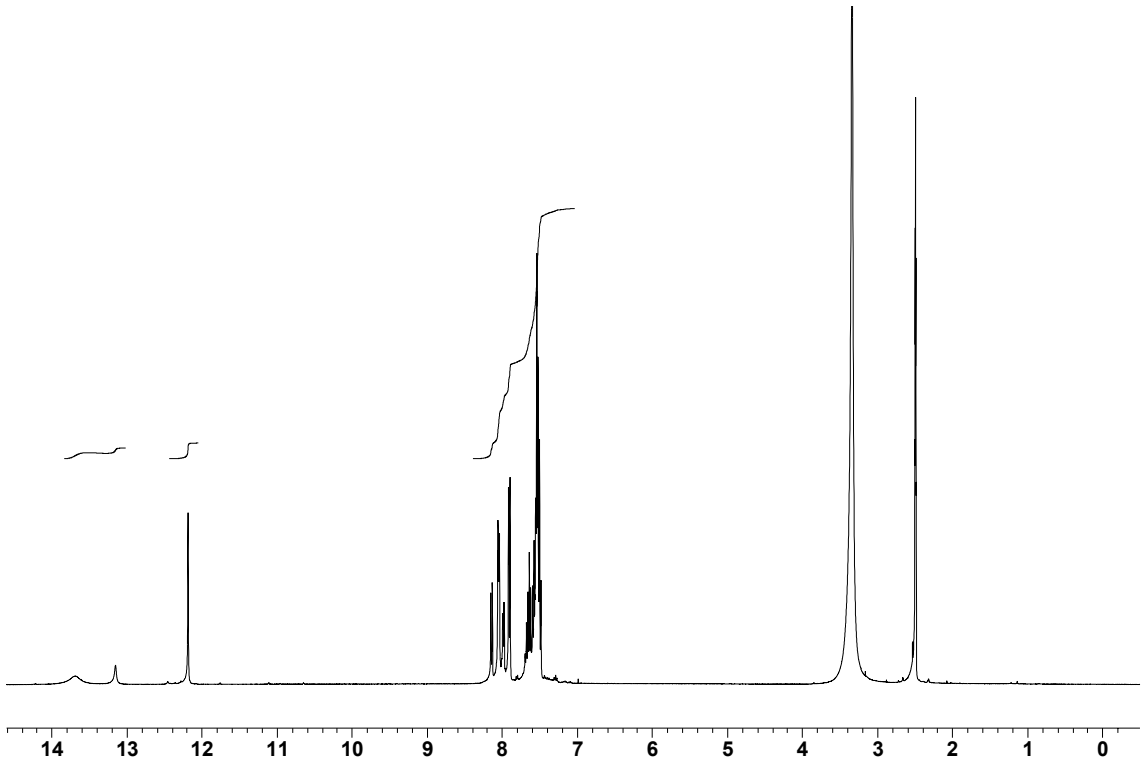
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HEE)$_2$]·2H$_2$O**



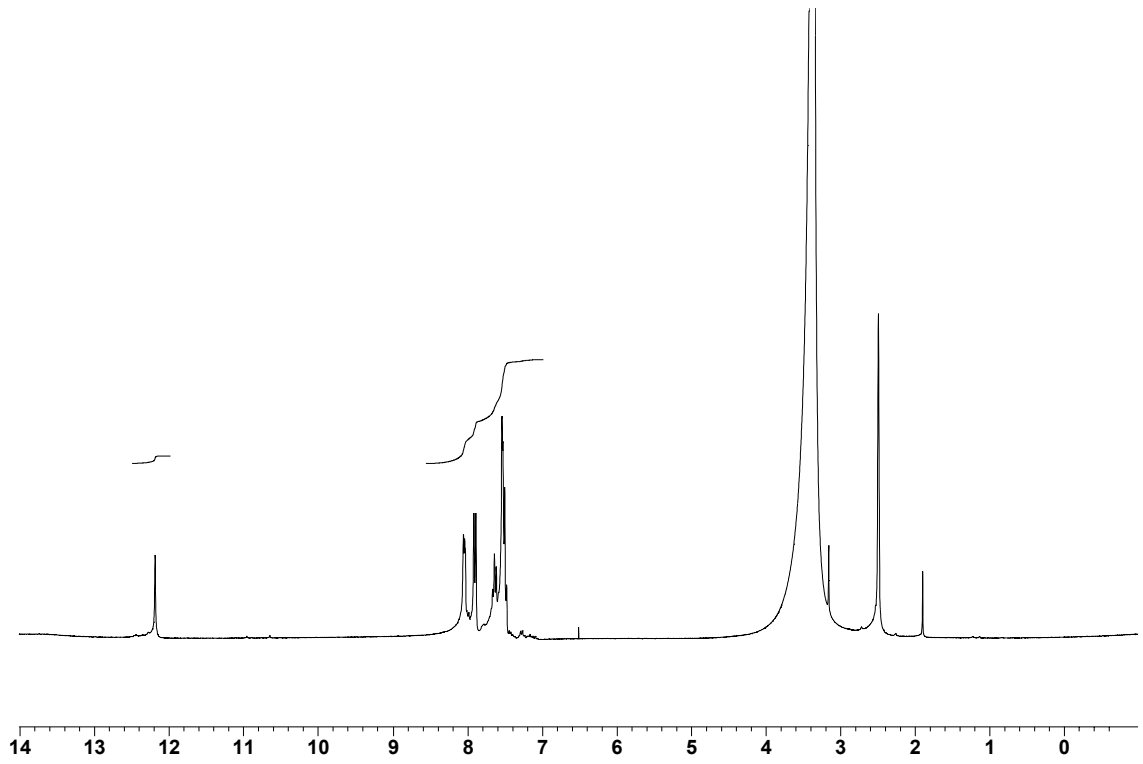
Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HMAE)$_2$]**



Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HPAPTSC)$_2$]**

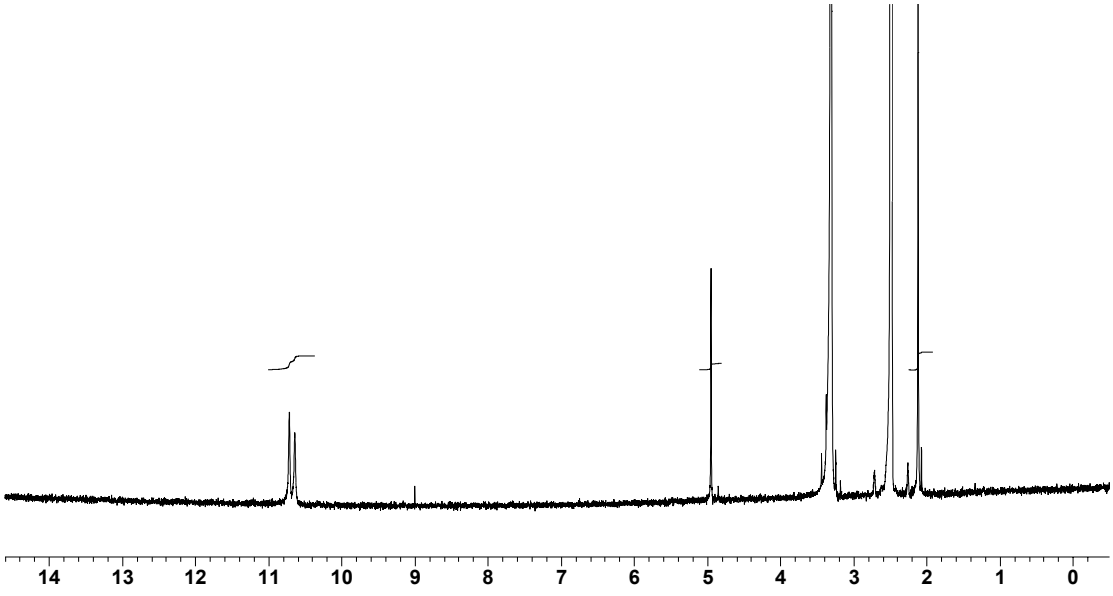


Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(HBAPTSC)$_2$]**

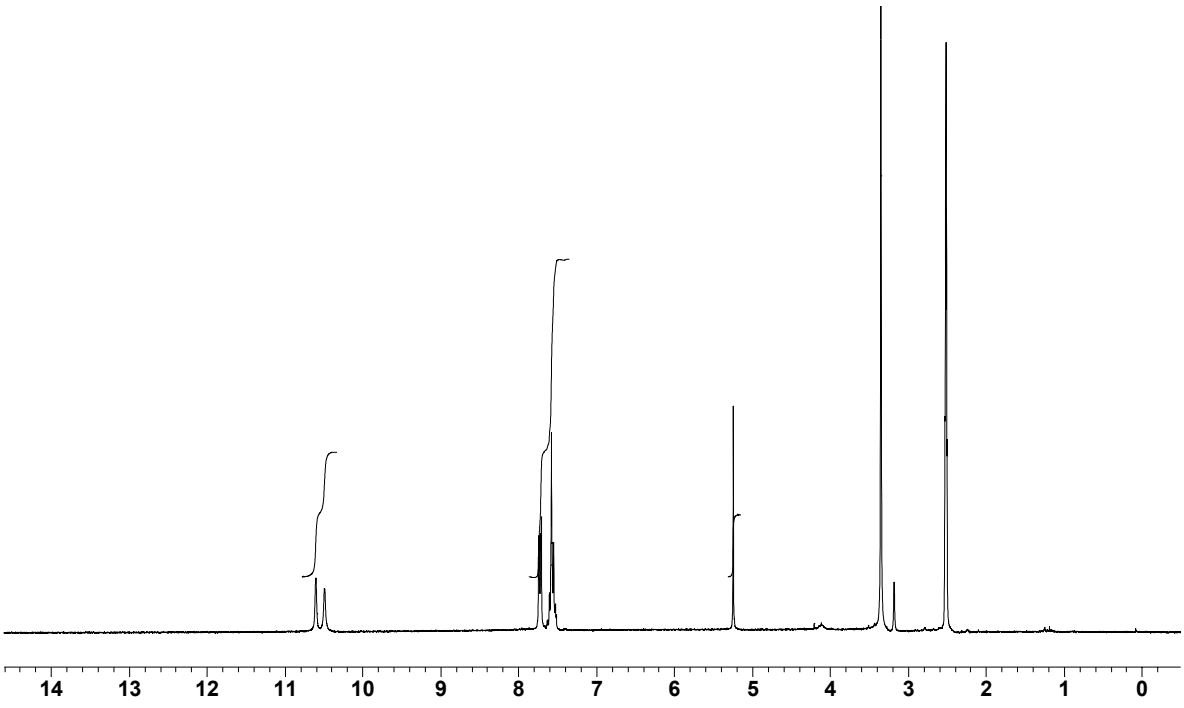


Espectro RMN de ^{1}H de **[Pd(BAPTSC)]**

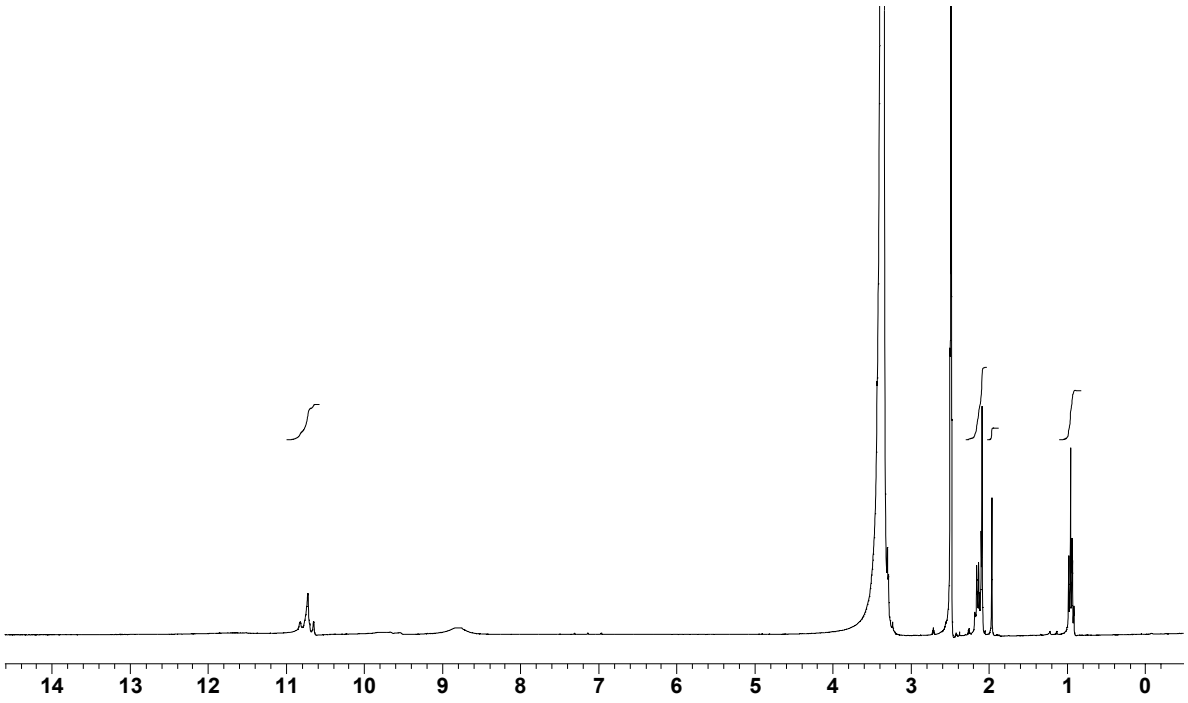
VI.2.5.1.2.- COMPLEJOS DE Pt(II)



Espectro RMN de ^{1}H para **$[Pt(HA)_2]$**



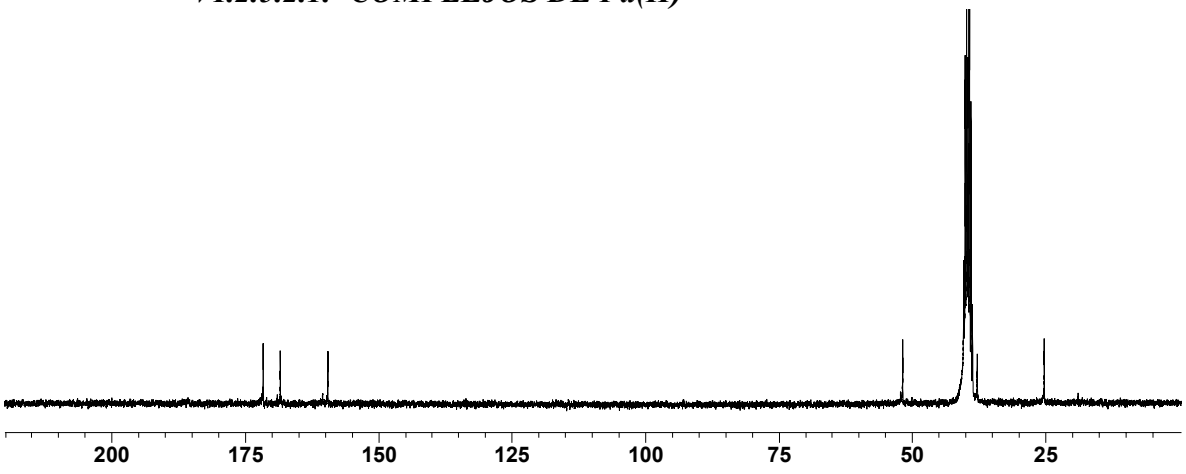
Espectro RMN de ^{1}H para **$[Pt(HB)_2]$**



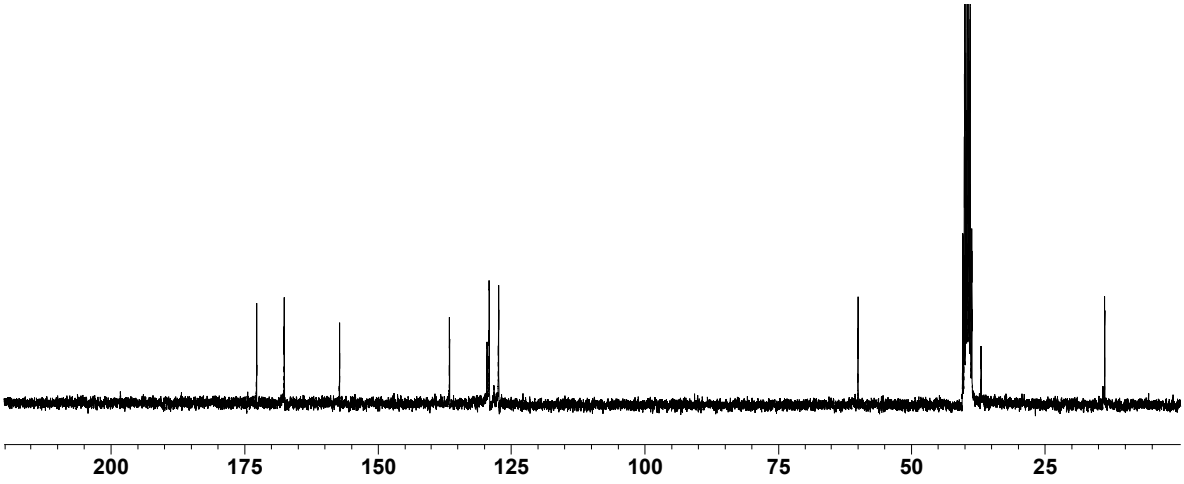
Espectro RMN de ^{1}H para **$[Pt(HEE)_2]\cdot 2H_2O$**

VI.2.5.2.- RMN DE ^{13}C

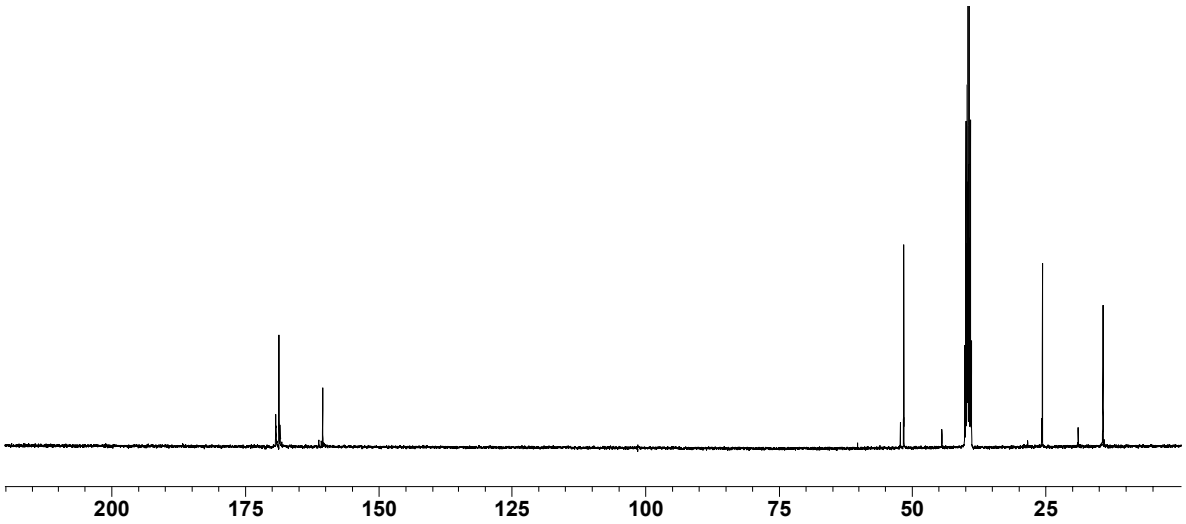
VI.2.5.2.1.- COMPLEJOS DE Pd(II)



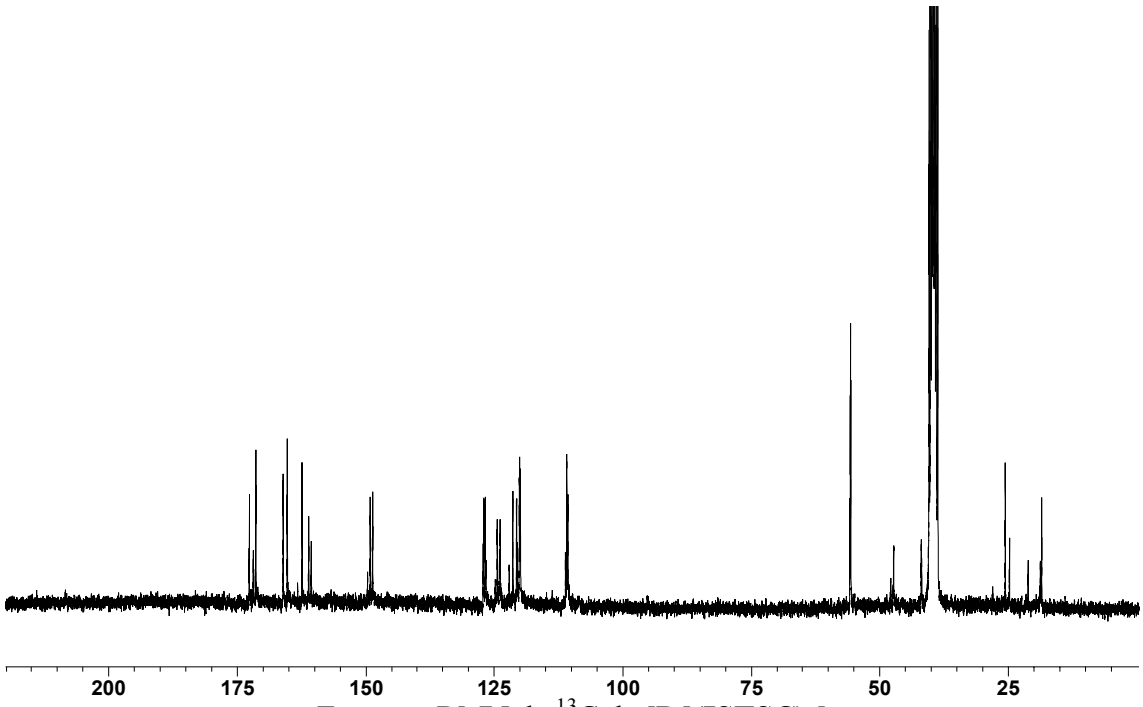
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(MATSC)$_2$]**



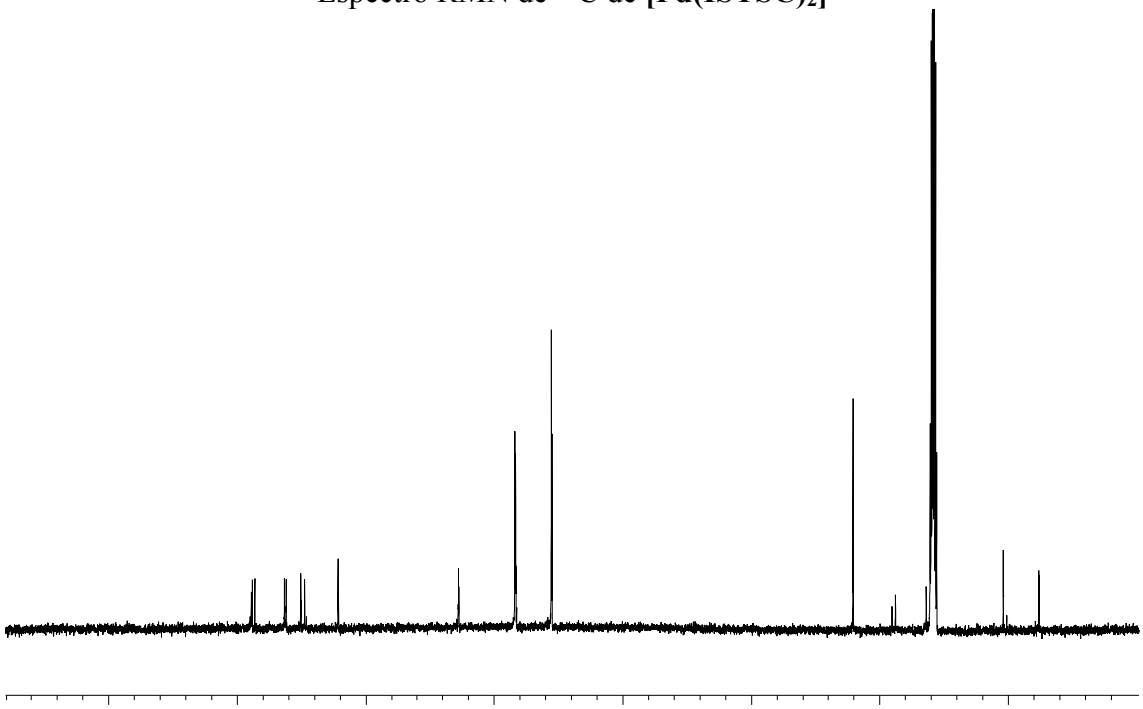
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(EBTSC)$_2$]**



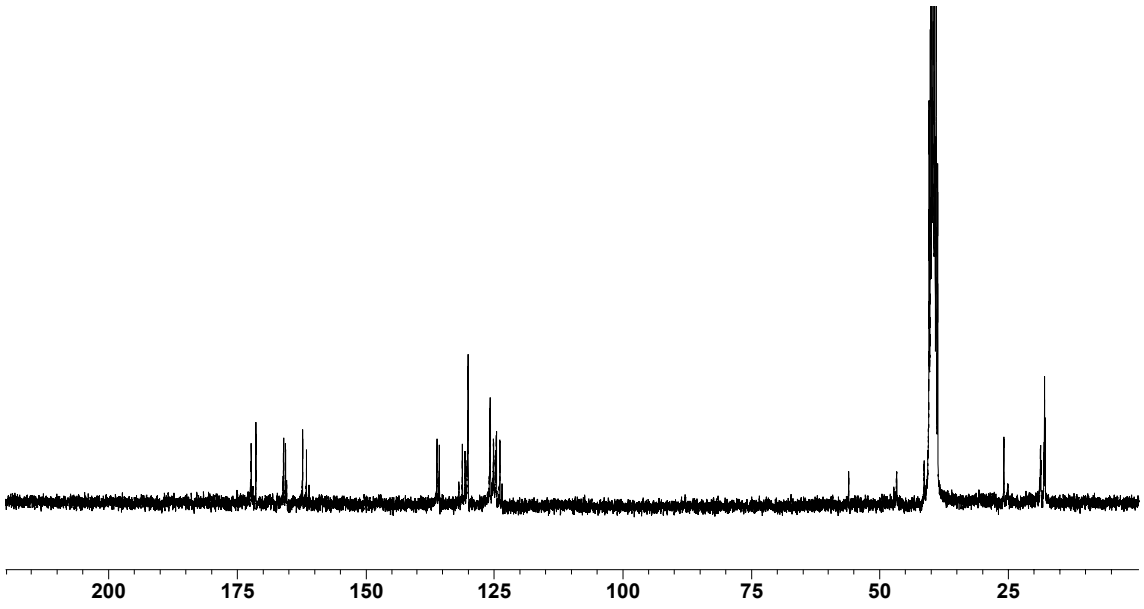
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(MAETSC)$_2$]**



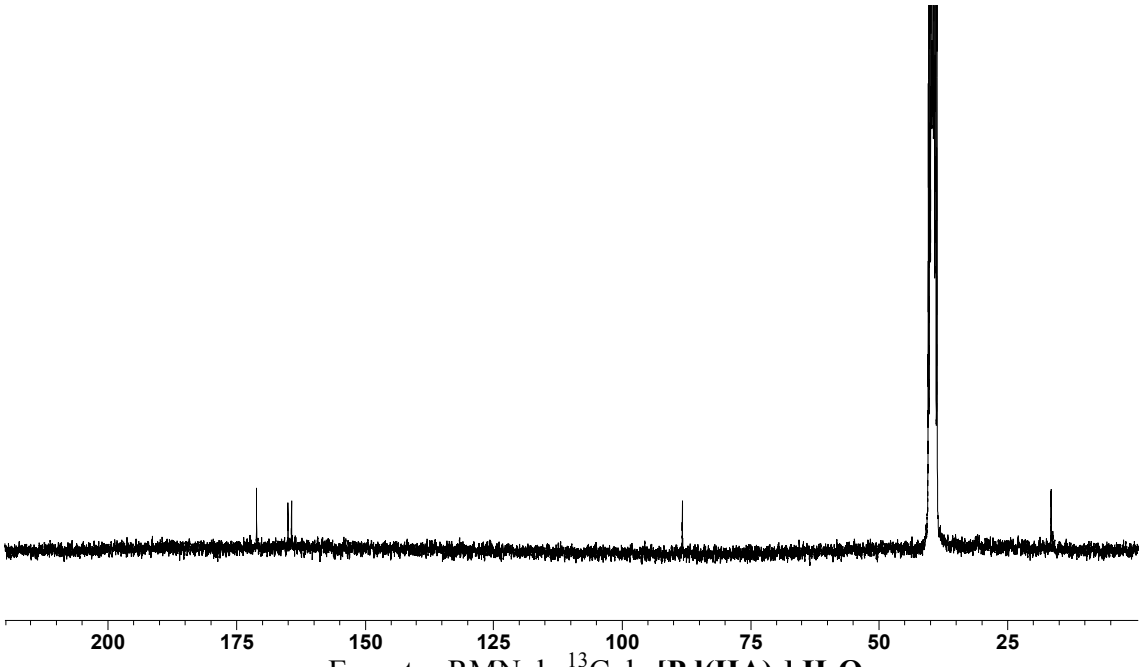
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(ISTSC)$_2$]**



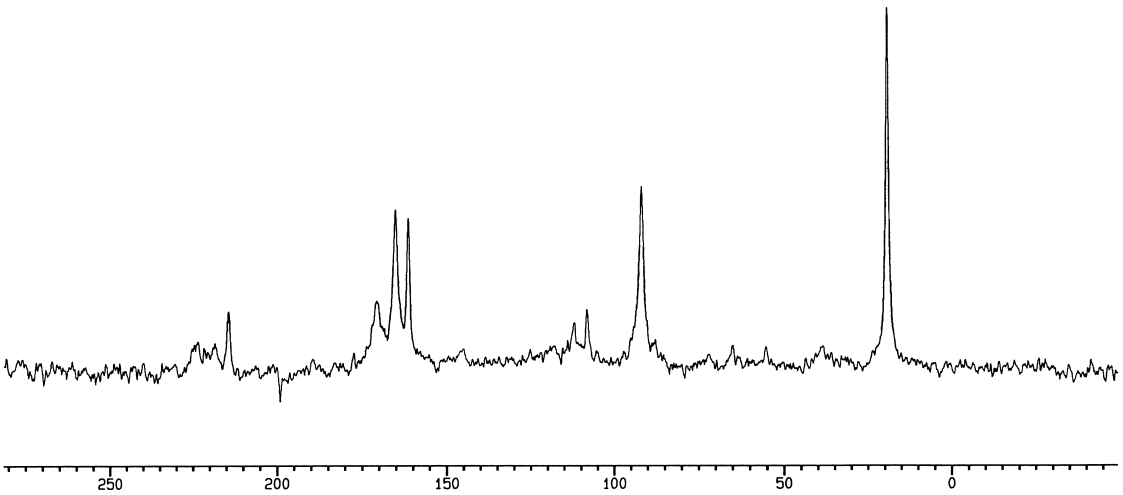
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(PSTSC)$_2$]**



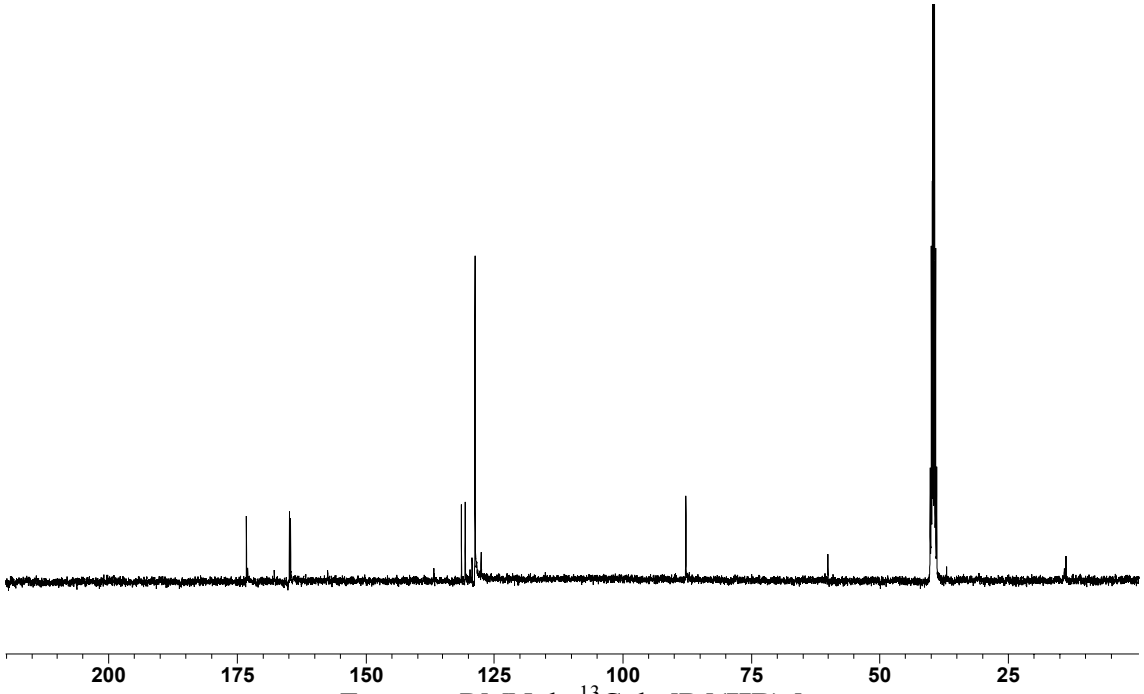
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(OAcTSC)$_2$]**



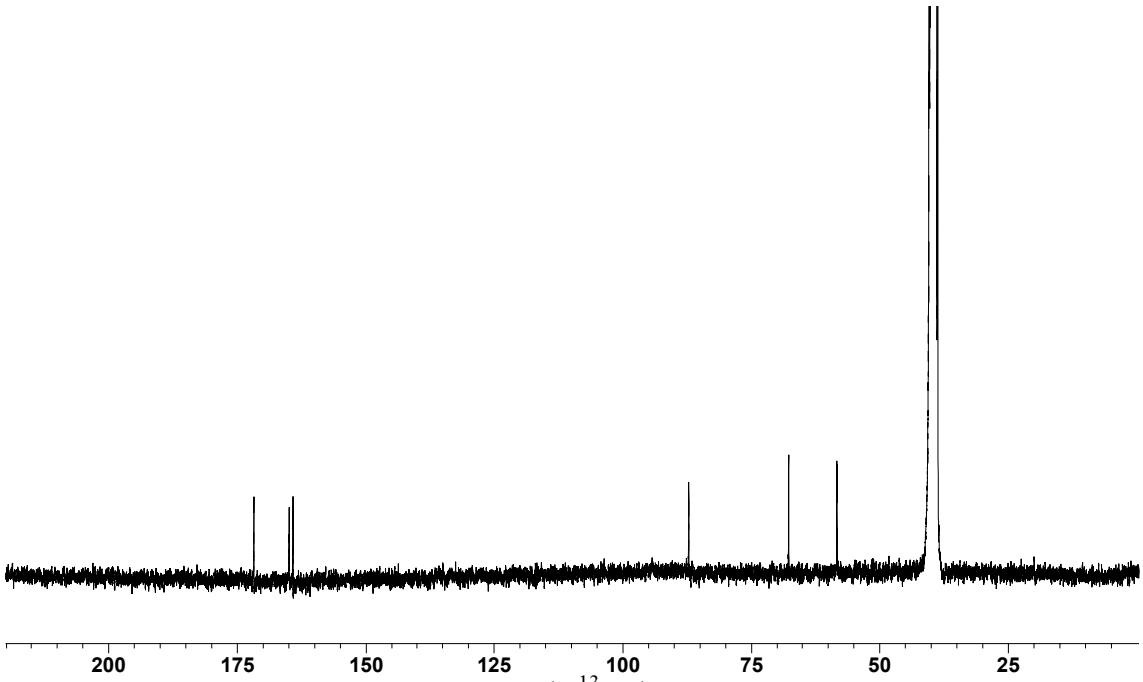
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(HA)$_2$]·H$_2$O**



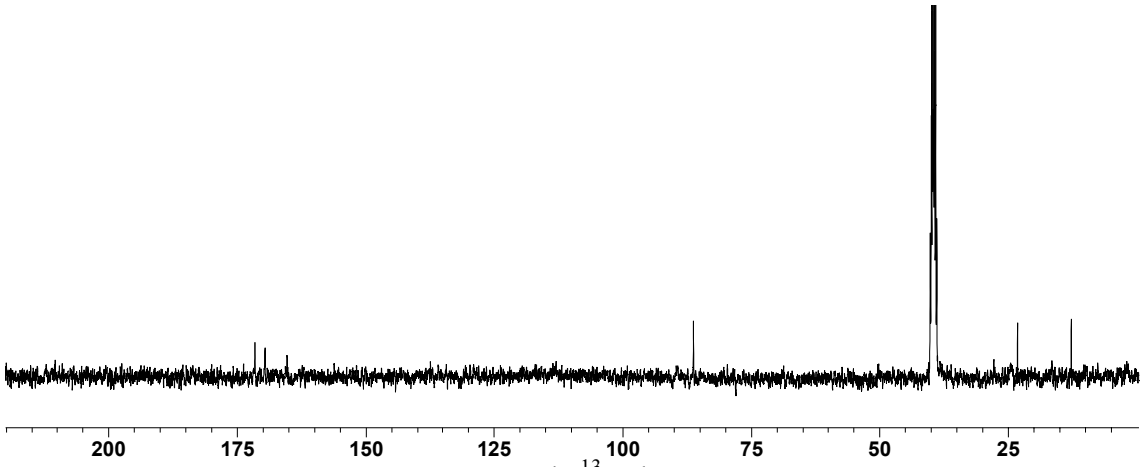
Espectro RMN de ^{13}C de sólidos para **[Pd(HA)$_2$]**



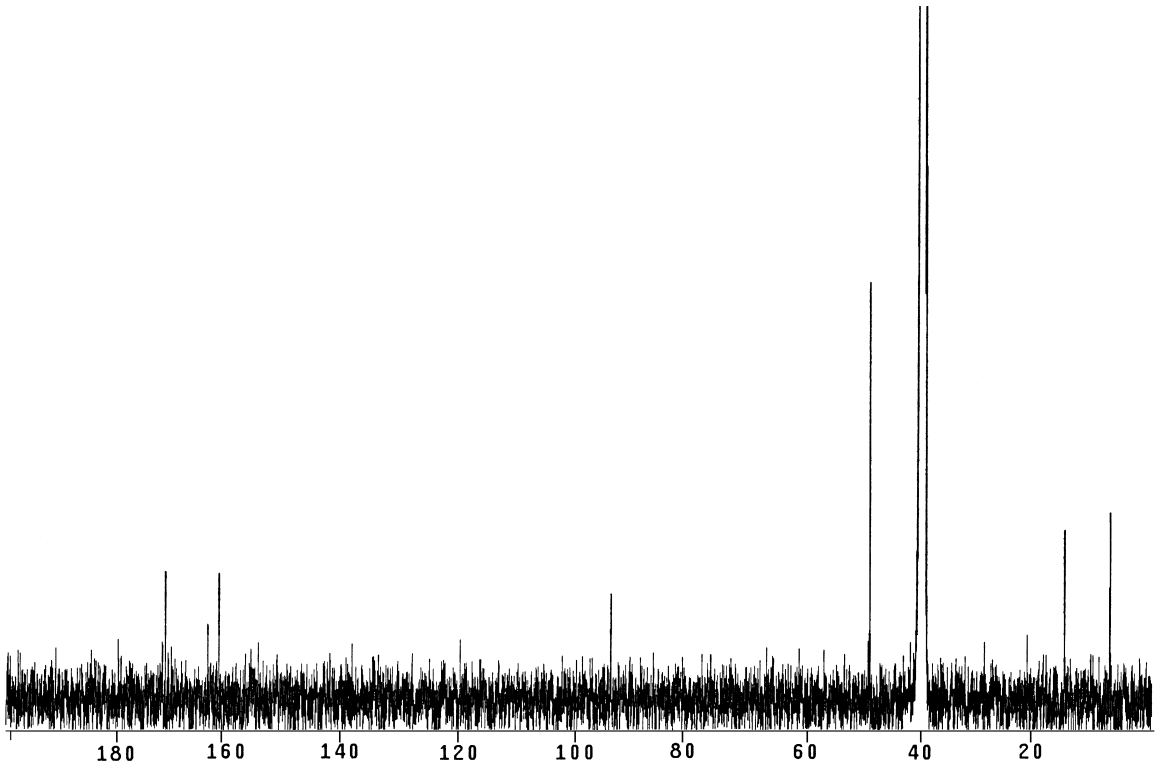
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(HB)$_2$]**



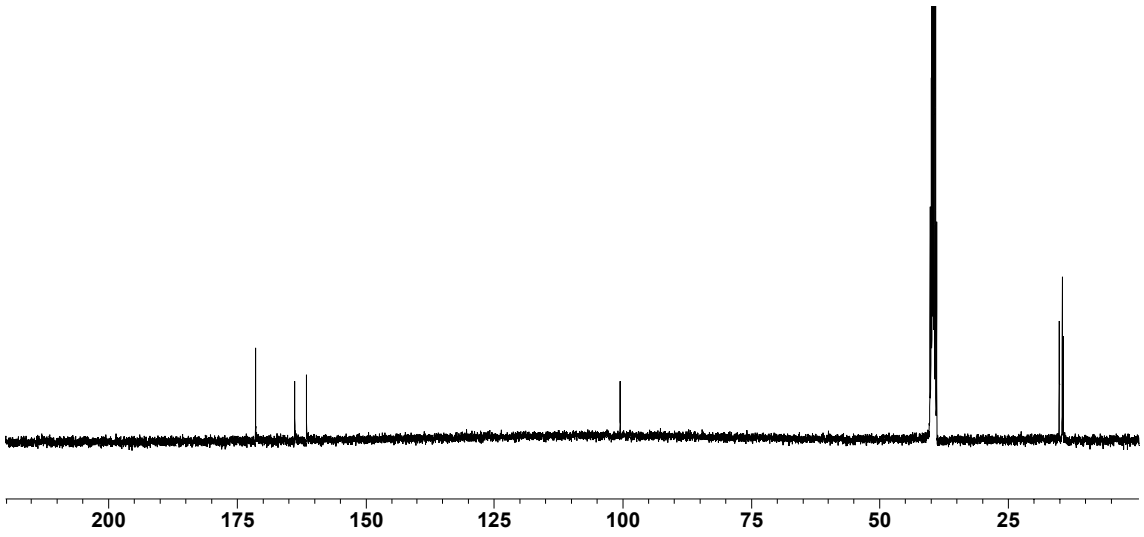
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(HX)$_2$]**



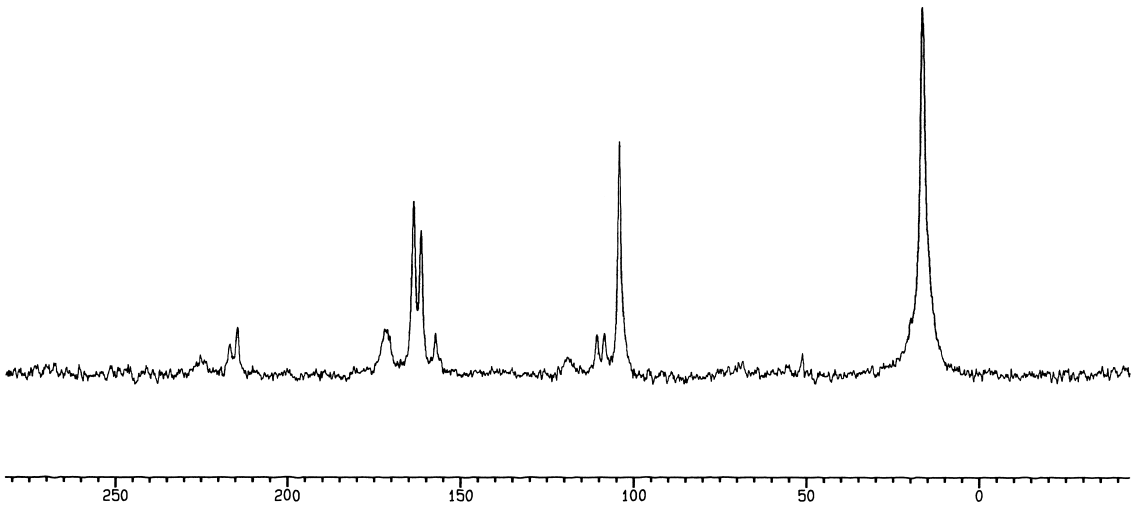
Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(HP)$_2$]**



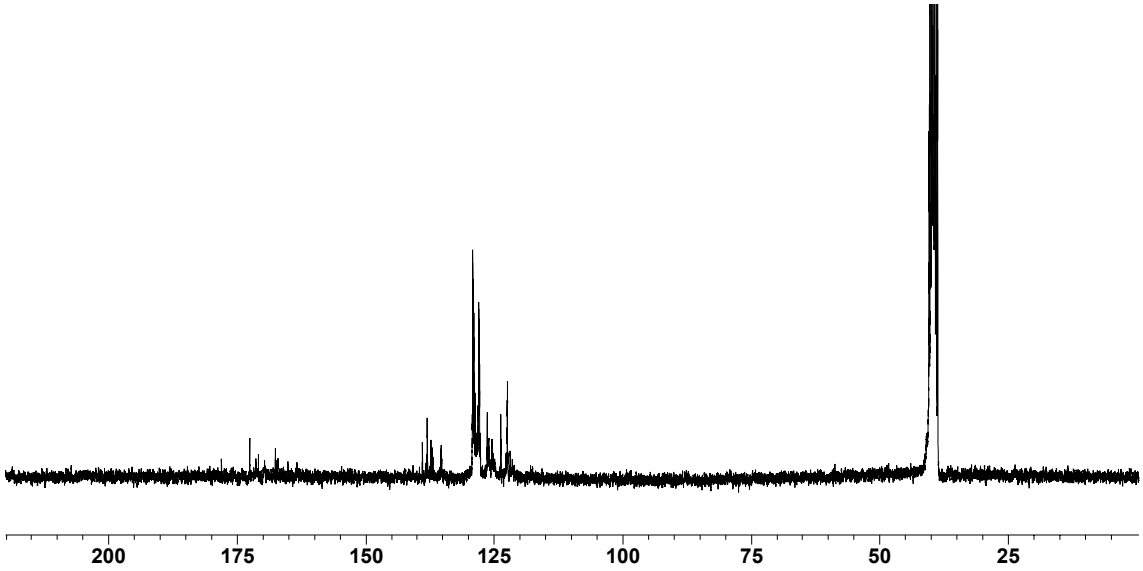
Espectro RMN de ^{13}C de **$[Pd(HE)_2]$**



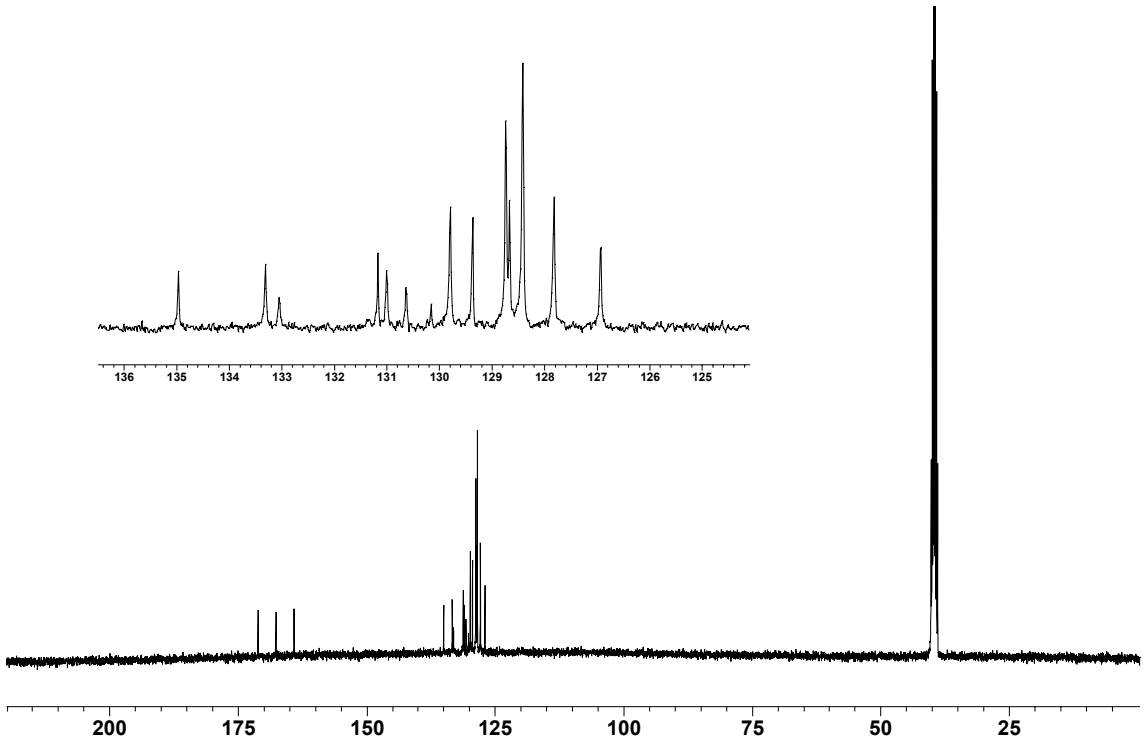
Espectro RMN de ^{13}C de **$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$**



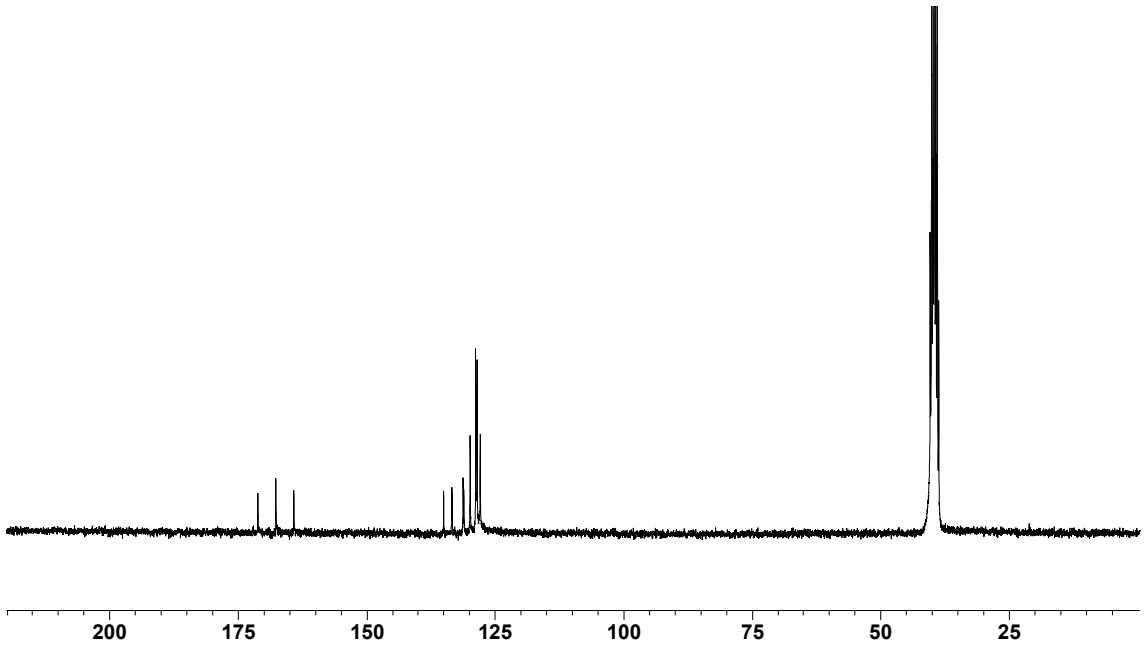
Espectro RMN de ^{13}C de sólidos para **$[Pd(HEE)_2]\cdot 2H_2O$**



Espectro RMN de ^{13}C de **$[Pd(HPAPTSC)_2]$**

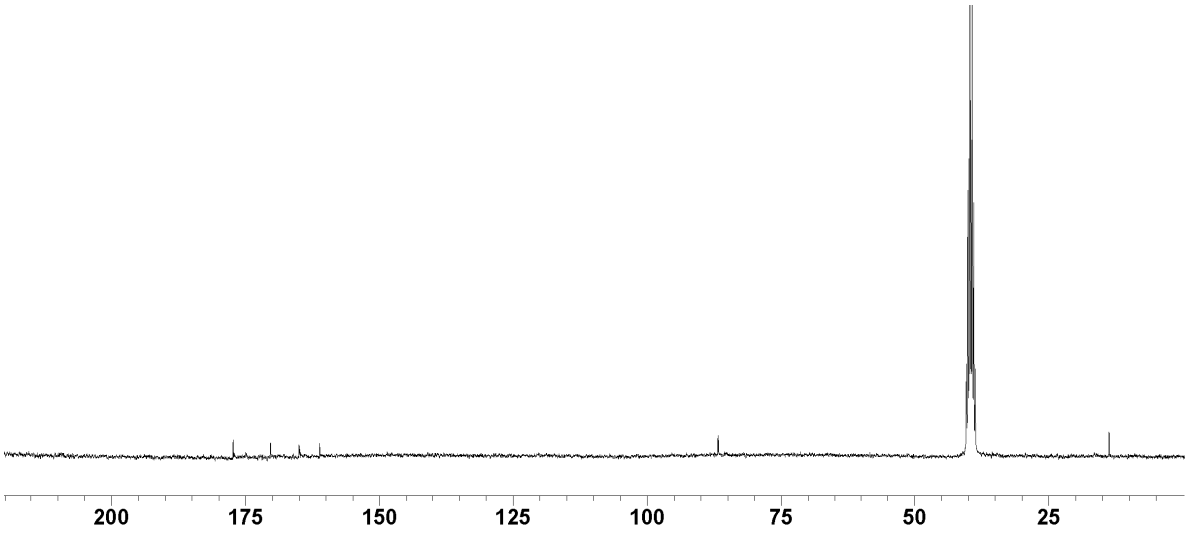


Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(HBAPTSC)$_2$]**

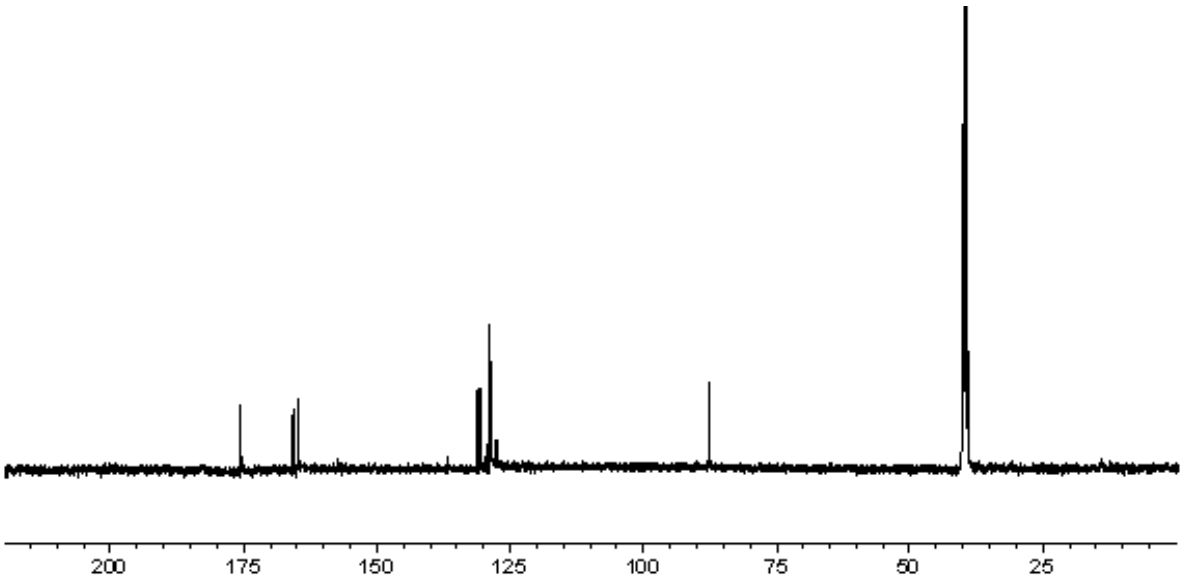


Espectro RMN de ^{13}C de **[Pd(BAPTSC)]**

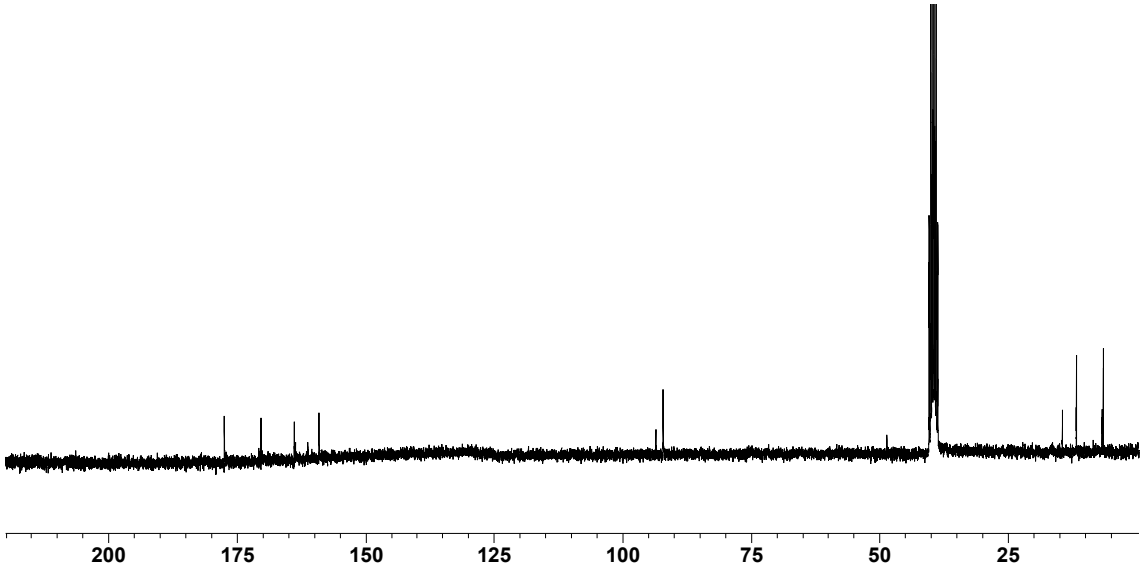
VI.2.5.2.2.- COMPLEJOS DE Pt(II)



Espectro RMN de ^{13}C para **$[Pt(HA)_2]$**



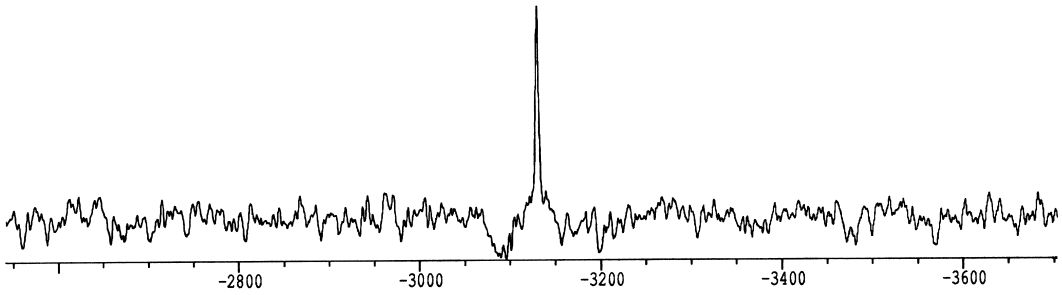
Espectro RMN de ^{13}C para **$[Pt(HB)_2]$**



Espectro RMN de ^{13}C para **[Pt(HEE)$_2$]**

VI.2.5.3.- RMN de ^{195}Pt

Espectro RMN de ^{195}Pt de **$[Pt(HB)_2]$**



Espectro RMN de ^{195}Pt de **$[Pt(HEE)_2]$**

