UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTADE DE FARMACIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

Química de coordinación de tiazolidín-4-onas funcionalizadas con anillos pirazina, frente a iones metálicos de los grupos X y XI

Iria Rodríguez González

Santiago de Compostela, Septiembre 2013

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Memoria presentada por la graduada Iria Rodríguez González para optar al Grado de Doctor en Química por la Universidad de Santiago de Compostela

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica

ALFONSO CASTIÑEIRAS CAMPOS E ISABEL GARCÍA SANTOS, PROFESORES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

HACEMOS CONSTAR,

Que el presente trabajo de investigación titulado: ***Química de coordinación de tiazolidín-4-onas funcionalizadas con anillos pirazina, frente a iones metálicos de los grupos X y XI***, fue realizado bajo nuestra dirección por la Graduada en Química Doña IRIA RODRÍGUEZ GONZÁLEZ en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y autorizamos su presentación como Tesis doctoral para la obtención del Grado de Doctor por parte de la interesada.

Santiago de Compostela, 12 de septiembre de 2013

Iria Rodríguez González

Alfonso Castiñeiras Campos

Isabel García Santos

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Agradecimientos

A los directores de este trabajo, los Drs. Alfonso Castiñeiras Campos e Isabel García Santos, por toda su ayuda y apoyo a lo largo de estos años y sobre todo, por haberme dado la oportunidad de pertenecer a este grupo de investigación, y muy especialmente también a Isabel, por haber confiado en mi desde el principio y tratarme siempre con mucho cariño.

A Marga por todos estos años dentro y fuera del departamento, por su ayuda desinteresada y por haber estado siempre ahí, incluso en la distancia.

A todo el departamento por haber hecho que me sintiese como en mi casa desde el primer día, destacando a las Drs. Mª Soledad García y Elena Labisbal por sus charlas y consejos.

A todos aquellos que con su ayuda y facilidades han contribuido de un modo u otro a la realización de este trabajo: a Manuel Saa y el Laboratorio de Análisis y Calidad Medioambiental Indrops, a la Dra. Matilde Fondo y al grupo de química organometálica: los Drs. José Manuel Vila y Mª Teresa Pereira y los doctorandos Brais, Paula y Marcelo.

A todos mis amigos.

A ti por estar siempre ahí, por tu positivismo y demostrarme que puedo llegar a donde yo quiera mientras crea en mi.

Y por último, destacar el apoyo incondicional que he tenido en todo momento de mis padres, gracias a los cuales soy quien soy.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

"Las ciencias tienen las raíces amargas, pero muy dulces sus frutos" (Aristóteles)

“Sólo aquellos que se arriesgan a ir muy lejos, pueden llegar a saber lo lejos que pueden ir” (T.S. Eliot)

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN 1

1. TIOSEMICARBAZONAS 3

1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS TIOSEMICARBAZONAS 3

1.2 CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS 4

2. TIAZOLIDÍN-4-ONAS 6

2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS TIAZOLIDÍN-4-ONAS 6

2.2 SÍNTESIS CONVENCIONAL DE TIAZOLIDÍN-4-ONAS 7

2.3 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE TIAZOLIDÍN-4-ONAS 10

2.4 ACTIVIDAD BIOLÓGICA 12

3. ANTECEDENTES 17

BIBLIOGRAFÍA 21

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO 27

CAPÍTULO 1

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS 31

1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 33

1.1.1 DISOLVENTES 33

1.1.2 REACTIVOS 33

1.2 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS 33

1.2.1 SÍNTESIS DE LAS TIOSEMICARBAZONAS UTILIZADAS 33

1.2.2 SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE LAS TIAZOLIDÍN-4-ONAS 36
1.2.2.1 SÍNTESIS DE HPzAm4DHotaz 37
1.2.2.2 SÍNTESIS DE PzAm4Motaz 39
1.2.2.3 SÍNTESIS DE PzAm4Eotaz 41
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS 42
1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO 42
1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 49
1.3.2.1 OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS 49
1.3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS 54
1.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS 55
1.3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X 56
1.3.2.4.1 Tiosemicarbazonas: HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E 57
1.3.2.4.2 Derivados de tiazolidín-4-onas: HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz, PzAm4Eotaz y (H_3PzAm4DHotaz)Br_2·H_2O 60
1.3.2.4.3 Pz124taztAc, (H134taztPz)Cl·H_2O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) 66
1.3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 73
1.3.2.6 ESPECTROSCOPIA DE RMN 75
1.3.2.6.1 Espectroscopia de RMN-^{1}H 75
1.3.2.6.2 Espectroscopia de RMN-^{13}C 77
BIBLIOGRAFÍA 80

CAPÍTULO 2

COMPLEJOS DEL GRUPO X 85

2.1 COMPLEJOS DE NÍQUEL 87
2.1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 87
2.1.1.1 DISOLVENTES 87

2.1.1.2 REACTIVOS 87
2.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 88
2.1.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz 88
2.1.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz 90
2.1.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz 92
2.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Ni^{II} 92
2.1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO 92
2.1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 98
2.1.3.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS 98
2.1.3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS 99
2.1.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS 100
2.1.3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X 103
2.1.3.2.4.1 Estructuras cristalinas derivadas de HPzAm4DHotaz 103
2.1.3.2.4.2 Estructuras cristalinas derivadas de PzAm4Motaz 111
2.1.3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 117
2.1.3.2.6 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA 120
2.1.3.2.7 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA 121
2.1.3.2.8 CONDUCTIVIDAD MOLAR 125

2.2 COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO 128
2.2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 128
2.2.1.1 DISOLVENTES 128
2.2.1.2 REACTIVOS 128
2.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 128
2.2.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz 129
2.2.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz 130
2.2.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz 131
2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd^{II} Y Pt^{II} 131
2.2.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO 131

2.2.3.2 ESTUDIOS DE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA 136
2.2.3.3 ESTUDIOS DE CATÁLISIS 138
2.2.3.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 141
2.2.3.4.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS 141
2.2.3.4.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS 142
2.2.3.4.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS 142
2.2.3.4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X 143
2.2.3.4.4.1 Estructuras cristalinas derivadas de HPzAm4DHotaz 144
2.2.3.4.4.2 Estructuras cristalinas derivadas de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz 148
2.2.3.4.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 152
2.2.3.4.6 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA 155
2.2.3.4.7 ESPECTROSCOPIA DE RMN 157
2.2.3.4.7.1 Espectroscopia de RMN-^{1}H 157
2.2.3.4.7.2 Espectroscopia de RMN-^{13}C 158
2.2.3.4.7.3 Espectroscopia de RMN-^{195}Pt 159
2.2.3.4.8 CONDUCTIVIDAD MOLAR 164
2.2.3.4.9 ESTUDIOS DE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA 164
2.2.3.4.9.1 Resultados 165
2.2.3.4.10 ESTUDIOS DE CATÁLISIS 168
2.2.3.4.10.1 Resultados 175
2.2.3.4.10.1.1 Mecanismo 178
BIBLIOGRAFÍA **179**

CAPÍTULO 3

COMPLEJOS DEL GRUPO XI 187

3.1 COMPLEJOS DE COBRE 189

3.1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 189
3.1.1.1 DISOLVENTES 189
3.1.1.2 REACTIVOS 189
3.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 190
3.1.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz 190
3.1.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz 194
3.1.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz 198
3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Cu^{II} 201
3.1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO 201
3.1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 211
3.1.3.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS 211
3.1.3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS 212
3.1.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS 213
3.1.3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X 216
3.1.3.2.4.1 Estructuras cristalinas con índice de coordinación 4 217
3.1.3.3.4.2 Estructuras cristalinas con índice de coordinación 5 219
3.1.3.3.4.3 Estructuras cristalinas de complejos dinucleares 235
3.1.3.2.4.4 Estructura cristalina polimérica de $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$ 249
3.1.3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 251
3.1.3.2.6 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA 258
3.1.3.2.7 ESPECTROSCOPIA DE RPE 265
3.1.3.2.8 PROPIEDADES MAGNÉTICAS 272
3.1.3.2.9 CONDUCTIVIDAD MOLAR 283

3.2 COMPLEJOS DE PLATA 286
3.2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 286
3.2.1.1 DISOLVENTES 286
3.2.1.2 REACTIVOS 286

3.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 287
3.2.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz 288
3.2.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz 288
3.2.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz 289
3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Ag^{I} 290
3.2.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO 290
3.2.3.2 ESTUDIOS DE LUMINISCENCIA 297
3.2.3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 297
3.2.3.3.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS 297
3.2.3.3.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS 298
3.2.3.3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS 299
3.2.3.3.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X 300
3.2.3.3.4.1 Estructura cristalina de $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ 300
3.2.3.3.4.2 Estructuras cristalinas de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ *y* $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ 307
3.2.3.3.4.3 Estructura cristalina de $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$ 317
3.2.3.3.4.4 Estructura cristalina de $\{[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ 320
3.2.3.3.4.5 Estructura cristalina de $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$ 323
3.2.3.3.4.6 Estructura cristalina de $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ 326
3.2.3.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 329
3.2.3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE RMN 332
3.2.3.3.6.1 Espectroscopia de RMN-^{1}H 332
3.2.3.3.6.2 Espectroscopia de RMN-^{13}C 333
3.2.3.3.6.3 Espectroscopia de RMN-^{31}P 334
3.2.3.3.7 CONDUCTIVIDAD MOLAR 335
3.2.3.3.8 ESTUDIOS DE LUMINISCENCIA 335
BIBLIOGRAFÍA **343**
CONCLUSIONES **351**

Introducción

1. TIOSEMICARBAZONAS **3**
1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS TIOSEMICARBAZONAS 3
1.2 CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS 4

2. TIAZOLIDÍN-4-ONAS **6**
2.1 CARACTERÍSCTICAS GENERALES DE LAS TIAZOLIDÍN-4-ONAS 6
2.2 SÍNTESIS CONVENCIONAL DE TIAZOLIDÍN-4-ONAS 7
2.3 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE TIAZOLIDÍN-4-ONAS 10
2.4 ACTIVIDAD BIOLÓGICA 12

3. ANTECEDENTES **17**

BIBLIOGRAFÍA **21**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1. TIOSEMICARBAZONAS

1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS TIOSEMICARBAZONAS

Las tiosemicarbazonas son derivados de las iminas (Figura 1) que se forman mediante una reacción de condensación entre una cetona o aldehído y una tiosemicarbazida[1].

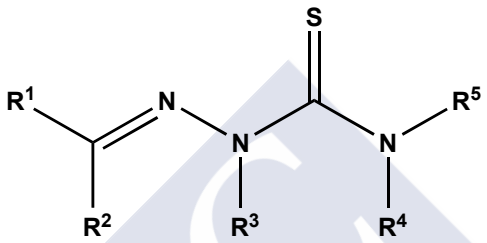
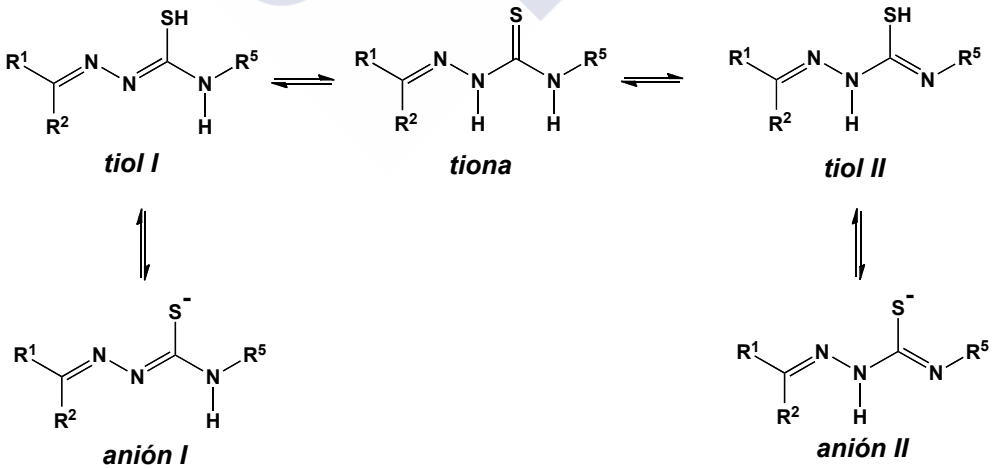


Figura 1

Las tiosemicarbazonas constituyen un tipo de sistemas químicos que desde finales del siglo XIX son objeto de especial interés investigador debido a su utilización como precursores en síntesis orgánica[2], como ligandos en química de coordinación[3] y por la elevada actividad biológica que presentan algunos de ellos o de sus derivados[4,5].



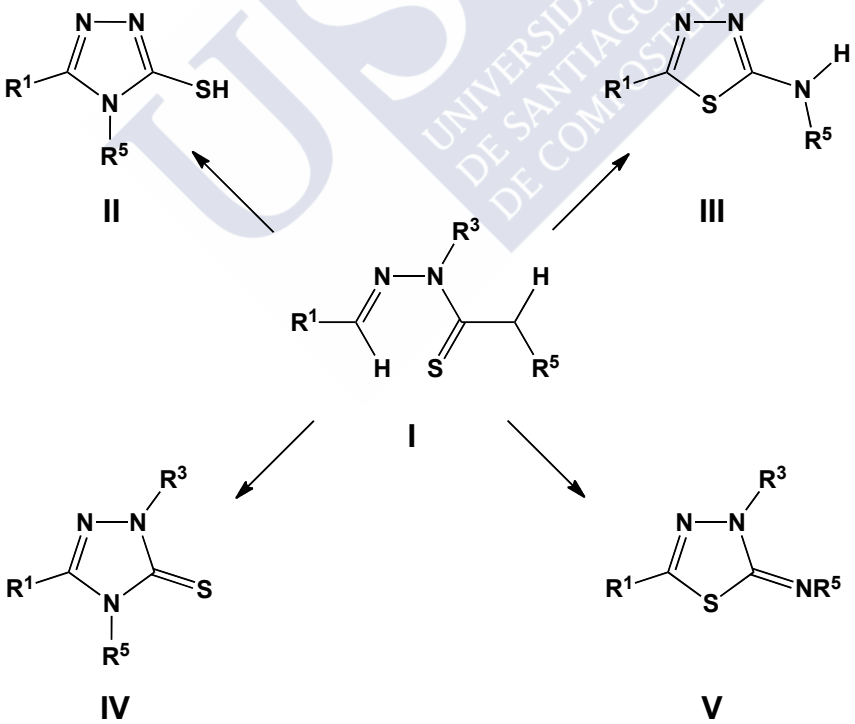
Esquema 1

Además de la planaridad y deslocalización electrónica que generalmente presentan las tiosemicarbazonas[6,7], una de las características más notables es el tautomerismo *tiona-tiol* (Esquema 1), responsable de su comportamiento químico.

Sobre esta base, y debido también al número de átomos dadores, a la deslocalización-π y a su flexibilidad configuracional, las tiosemicarbazonas poseen una extensa aplicación en la síntesis de importantes compuestos heterociclos y heterociclos fusionados, tales como los derivados de tiazol, tiazolina, tiazolidina, tiadiazol, oxodiazol y triazol, entre otros[2].

1.2 CICLACIÓN DE LAS TIOSEMICARBAZONAS

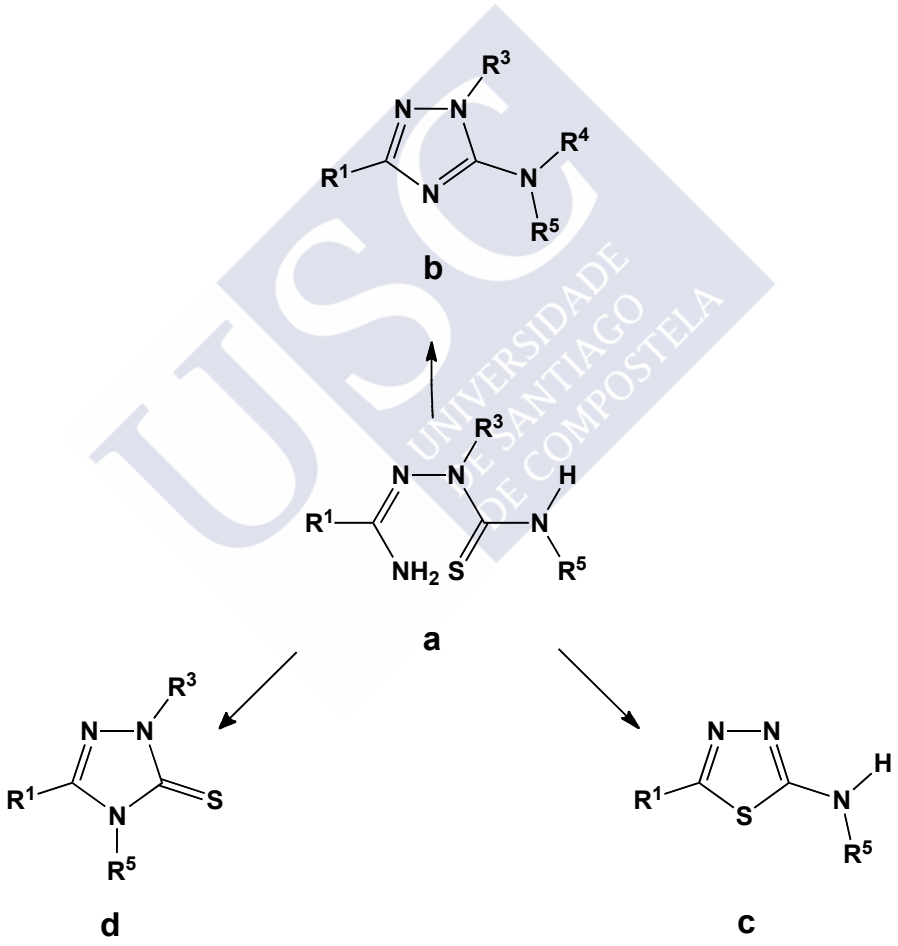
Las tiosemicarbazonas reaccionan con agentes ciclantes, tales como cloroacetato de etilo, 2-cloroacetoacetato de etilo o 2-bromoacetofenona, para dar derivados sustituidos de tiazolidona y tiazolina. Además, las tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos son igualmente substratos apropiados para la preparación de anillos heterocíclicos de cinco o seis miembros, que contienen dos heteroátomos cuando se tratan con agentes oxidantes u otros agentes ciclantes[8].



Esquema 2

La ciclación oxidativa de las tiosemicarbazonas (**I**) está influenciada por el carácter duro/blando del catión metálico, así como por su fuerza oxidante, y puede dar lugar a la formación de 1,2,4-triazol-3-tiol (**II**) donde R^2= -H; 1,3,4-tiadiazol-2-amina (**III**) donde R_2= -H; 1,2,4-triazolín-3-tiona (**IV**) ó 1,3,4-tiadiazolín-2-imina (**V**)[9], como se muestra en el Esquema 2.

La naturaleza de los grupos R es decisivo para la formación de los diferentes heterociclos. Así, por ejemplo, si R^2 es NH_2, se forman 1,2,4-triazol (**b**), 1,3,4-tiadiazolina (**c**) ó 1,2,4-triazol-3-tiona (**d**) (Esquema 3). Este proceso puede ser espontáneo o, en muchos casos, catalizado por iones metálicos, si bien, hasta la fecha, no se han podido elucidar los factores que gobiernan cada una de las rutas de síntesis[10,11,12,13].



Esquema 3

2. TIAZOLIDÍN-4-ONAS

2.1 CARACTERÍSCTICAS GENERALES DE LAS TIAZOLIDÍN-4-ONAS

Las 4-tiazolidinonas o tiazolín-4-onas son derivados de las tiazolidinas con un grupo carbonilo en la posición 4 (Figura 2, **A**). Este anillo constituye un núcleo importante, ya que pertenece a un grupo de heterociclos biológicamente activos, probablemente debido a la presencia de azufre, nitrógeno y oxígeno en su estructura. Los sustituyentes en las posiciones 2, 3, 5 pueden variar y, normalmente, desempeñan un papel crucial en la actividad biológica del compuesto, a pesar de que la mayor influencia sobre la estructura y propiedades se ejerce en función del grupo que se encuentra unido al átomo de carbono en la posición 2 (R^1 y/o R^2 en **B** o R^3 en **C**)[14,15,16,17,18,19], tal como se muestra en la Figura 2.

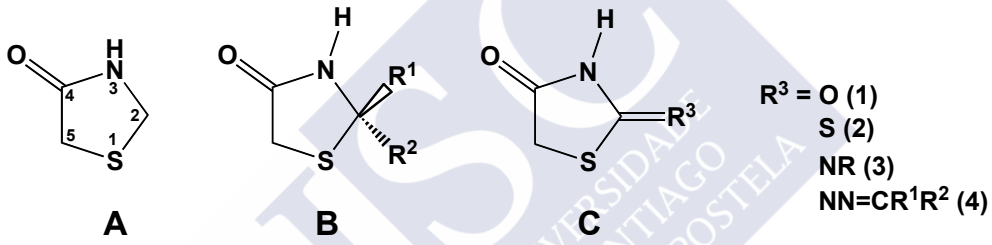


Figura 2

Cada grupo incluye alquilo o arilo (Figura 2, **B**), oxígeno (Figura 2, **C1**: 2,4-tiazolidinona), azufre (Figura 2, **C2**: rodanina), imino (Figura 2, **C3**: pseudotioglicolurea, aunque compuestos en los cuales los grupos alquilo y arilo sustituyen el átomo de hidrógeno se conocen como derivados de la 2-imino-4-tiazolidinona), los cuales poseen una actividad biológica importante[17,20,21,22,23,24,25,38] e hidrazino (Figura 2, **C4**: 4-oxo-2-tiazolidín-2-ilhidrazonas de aldehídos y cetonas). También pueden existir variaciones en los sustituyentes que se encuentran en el átomo de nitrógeno y del carbono metileno para las estructuras **B** y **C** de la Figura 2[26].

Las tiazolidinonas son, normalmente, sólidos que a menudo se descomponen antes de fundir, aunque la presencia de algún sustituyente sobre el nitrógeno provoca una disminución en su punto de fusión.

La conformación más usual del anillo tiazolidín-4-ona es de sobre o media silla, con el átomo de azufre desplazado del plano formado por los demás átomos, de modo que se minimizan las tensiones de enlace en el anillo. Debido a esto, se pueden producir efectos estéricos según los sustituyentes sobre el átomo de

nitrógeno y el átomo de carbono en posición 2, (Figura 2, **B**). Su estructura y conformación son esenciales a la hora de relacionarlo con su actividad biológica[27,28].

En este tipo de compuestos se tiene constancia de la formación de homosintones, mediante la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares del tipo N-H···O, que dan lugar a la formación de dímeros[29], producidos al unirse dos moléculas independientes vecinas de tiazolidín-4-ona, estableciéndose anillos octogonales, $R_2^2(8)$. De este modo, pueden originarse estructuras supramoleculares, o cadenas de anillos, mediante combinación de las unidades independientes de tiazolidín-4-ona. Las supramoléculas así formadas tienen una estructura próxima a la planaridad[30].

En el caso de que en R^3 exista un doble enlace, es posible la aparición de isomería (E y Z), y si el átomo de carbono que se une al anillo está fosforilado, la isomerización se produciría en disolución[31]. Así, la posibilidad de distinguir ambos isómeros y aislar alguno de ellos puede ser interesante debido a que probablemente sólo uno de ellos sea biológicamente activo.

2.2 SÍNTESIS CONVENCIONAL DE TIAZOLIDÍN-4-ONAS

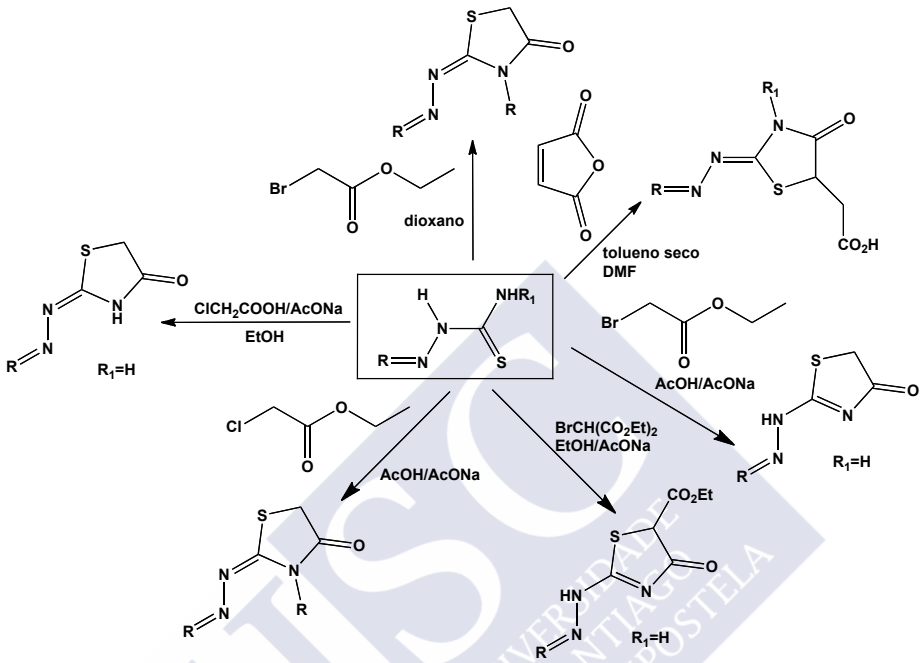
Existen diversos métodos de síntesis para la obtención de las tiazolidín-4-onas a partir de tiosemicarbazonas. El Esquema 4 muestra alguna de las rutas sintéticas empleadas para la preparación de estos compuestos[22,32,33,34,35,36,37,38,39,62,73].

Los métodos de síntesis para la obtención de las tiazolidinonas son muy variados[15] debido a que estos anillos se encuentran formando parte de una gran variedad de compuestos. Sin embargo, en la mayoría de los casos la formación del heterociclo implica un ataque de un azufre nucleófilo a un carbono imínico, seguido de una ciclación intramolecular con eliminación de agua.

Uno de los reactivos más usados para la síntesis de estos heterociclos es el ácido mercaptoacético, pudiendo así incorporarse el grupo carbonilo a una base de Schiff. Por tanto, uno de los procedimientos habituales para la formación de las tiazolidinonas consiste en la condensación de una amina y un aldehído y la posterior reacción con ácido tioglicólico, de manera que la formación del anillo implica una ciclación intramolecular[14,40,41].

En general, se cree que el último paso de la eliminación de la molécula de agua es determinante de la velocidad de reacción y, parece ser crítico para la obtención de 4-tiazolidinonas con altos rendimientos. Por lo tanto, se han desarrollado un gran número de estrategias para intentar eliminar el agua que se forma durante la reacción y así poder obtener el producto deseado con un alto

rendimiento. El enfoque más común para eliminar el agua del medio de reacción, se basa en la destilación azeotrópica usando un Dean Stark, usando benceno o tolueno como disolvente.



Esquema 4 *Síntesis para la obtención de tiazolidín-4-onas*

Alternativamente, se han utilizado varios desecantes como Na_2SO_4, agentes deshidratantes como DCC o HBTU y catalizadores de ácidos de Lewis como $ZnCl_2$ anhidro y $SnCl_2$, aumentando así el rendimiento de las 4-tiazolidinonas formadas. Sin embargo, la mayoría de estos protocolos presentan varios inconvenientes, destacando el uso de disolventes peligrosos, catalizadores caros, condiciones de reacción severas, procedimientos tediosos o la aparición de productos tóxicos. Por lo tanto, todos estos inconvenientes crean la necesidad de desarrollar un protocolo simple, suave y económico[40].

Recientemente, se ha centrado la atención en el concepto de química verde para la sostenibilidad del medio ambiente a largo plazo. Además la presión en contra del uso de algunos disolventes orgánicos o reactivos peligrosos para la realización de reacciones orgánicas, ha alarmado a los investigadores respecto a la salud, seguridad y medio ambiente y, con ello se ha emprendido la búsqueda de métodos ecológicos para la síntesis de moléculas biológicamente activas. En este sentido, las reacciones orgánicas en medio acuoso, todo ello relacionado con el uso de agua como disolvente en vez de disolventes orgánicos tóxicos, han ganado

una importancia significativa debido a ciertas ventajas, destacando el menor coste, mayor seguridad, menos contaminación ambiental, etc.

A pesar de que el agua ha sido usada como disolvente en un gran número de reacciones químicas, su aplicación en la síntesis orgánica es todavía limitada debido a que la mayoría de los sustratos orgánicos tienen una mala solubilidad en ella. Por lo tanto se han ideado una serie de estrategias para resolver este problema, entre las que se incluyen el uso de co-disolventes orgánicos, agentes auxiliares hidrófobos o moléculas surfactantes. En los últimos años, el surfactante catalizador combinado ha ocupado un lugar importante en el ámbito de la química orgánica moderna, ya que ayuda en la constitución de protocolos ambientalmente benignos. Entre los surfactantes catalizadores asistidos, el DBSA (ácido p-dodecilbencenosulfónico) se ha convertido en un agente tensoactivo eficiente, como ácido de Brönsted catalizador combinado, para realizar reacciones orgánicas sensibles al agua. Se obtienen buenos rendimientos, entre 60-90% en medio acuoso, a pesar del efecto adverso del agua en la formación de 4-tiazolidinonas. Esto se puede explicar sobre la base de la habilidad que tiene el DBSA para formar gotas de emulsión con sustratos orgánicos en fase acuosa, siendo el interior hidrofóbico y el exterior hidrofílico. Se cree que la reacción transcurre en el interior hidrofóbico del catalizador, ayudando en la eliminación de las moléculas de agua generadas durante el paso determinante de la velocidad de deshidratación y, consecuentemente formando, con buenos rendimientos, los productos deseados.

Finalmente, las tiazolidinonas pueden sintetizarse también usando derivados de cumarinas e isatín y aminas primarias y secundarias. La posterior ciclación se lleva a cabo usando ácido tioglicólico o cloruro de cloroacetilo. Además, en general la obtención de tiazolidín-4-onas es mucho más rápida utilizando métodos asistidos por microondas en vez de métodos de reflujo convencionales, ya que implica menores tiempos de reacción, temperaturas de reacción más bajas y generalmente mejores rendimientos. Así, los tiempos de 2 a 48 h en métodos convencionales, se reducen a 10 min utilizando radiación de microondas; las temperaturas pueden ser de 30 °C en lugar de la temperatura de reflujo, y los rendimientos aumentan entre el 20 % y el 30 % en la obtención de un mismo compuesto. Los rendimientos también se ven afectados por los diferentes sustituyentes y normalmente se mejoran con la disminución de la polaridad de dichos sustituyentes[42].

Parece claro que el desarrollo de rutas simples de síntesis, es una de las tareas más importantes en la preparación de estos compuestos orgánicos y las reacciones asistidas por microondas parecen ser una buena alternativa para la síntesis de estos ligandos tiazolidinonas[43,44,45,50-52].

2.3 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE TIAZOLIDÍN-4-ONAS

En estos últimos años se han desarrollado nuevos métodos para la obtención de derivados de tiazolidinonas. Estos métodos presentan diversos inconvenientes tales como tiempos de reacción muy largos, uso de disolventes con puntos de ebullición elevados, bajos rendimientos o uso de reactivos con alta toxicidad; lo cual limita su aplicación para la síntesis de moléculas complejas. Por lo tanto, es interesante alcanzar un proceso simple con disolventes más adecuados así como con un enfoque y una propuesta eficaz para la síntesis de tiazolidín-4-onas funcionalizadas[45].

En esta idea, desde hace pocos años, la síntesis asistida por microondas es un método utilizado con éxito por los químicos orgánicos, ya que no sólo permite obtener productos que son inalcanzables por otros métodos, sino que también permite obtener productos puros, los cuales no sería posible usando otros métodos actuales, ya que el producto deseado estaría impurificado con otros productos y su separación sería más difícil.

El diseño de un método sencillo para la obtención de moléculas orgánicas, junto con la dificultad de los químicos inorgánicos de conseguir nuevos complejos de alta nuclearidad se resuelve, a veces, utilizando una síntesis asistida por microondas. Además, en muchos casos, el proceso de purificación y la separación o el aislamiento del producto deseado se simplifica considerablemente con el uso de este método.

Por lo tanto, el uso de microondas ofrece una alternativa única para la síntesis de nuevos productos, ya que permite obtener temperaturas y presiones altas, generadas por el calentamiento de los reactivos y de las moléculas de disolvente mediante la radiación de microondas, lo que proporciona dos ventajas singulares:

(1) se transfiere energía a la mezcla de reacción en vez de al recipiente y,

(2) los componentes de reacción se calientan por igual en el medio de reacción.

Además, en general, si se requiere una alta temperatura, se puede utilizar un disolvente muy polar para alcanzarla rápidamente e incluso, se pueden utilizar disolventes con baja absorción porque, en la mayoría de los casos, uno o todos los componentes de la reacción absorben energía de microondas.

La transferencia de energía generada por irradiación con microondas se produce rápidamente, cada nanosegundo. La entrada de energía casi constante tiene lugar a una velocidad mayor que la velocidad de relajación molecular, que es del orden de 10^{-5} s. Por tanto las moléculas son capaces de relajarse totalmente y todas ellas estarán en un estado constante de desequilibrio en disolución[46]. De todas maneras, siempre es imprescindible hacer un análisis para encontrar las condiciones óptimas para cada reacción.

En función de lo expuesto anteriormente, la irradiación por microondas como "una alternativa de reacción no convencional"[47], ha sido aplicada en varias áreas de la química y de la tecnología para producir o destruir diversos materiales o compuestos, así como acelerar procesos químicos. Concretamente, este uso de hornos de microondas, ha recibido una gran atención en los últimos años para llevar a cabo síntesis orgánica debido a que presenta una serie de ventajas[45,48,49,50,51,52,53] tales como:

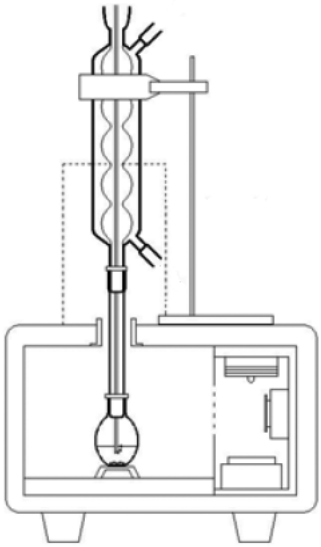


Figura 3 *Típico reactor de microondas para la síntesis de compuestos orgánicos y/u organometálicos*

- se logra un calentamiento rápido,
- la energía se acumula dentro de un material sin límites superficiales,
- ahorro energético debido a la ausencia de una necesidad de calentar el entorno,
- calefacción electromagnética, la cual no produce contaminación,
- no hay un contacto directo entre la fuente de energía y el material,
- elección de una temperatura de calefacción apropiada y posibilidad de ser automatizada,
- minimiza las reacciones secundarias y acelera la velocidad de las reacciones químicas,

- aumento de los rendimientos y obtención de productos más puros que en los métodos convencionales,
- uso fácil, seguro y de tiempos cortos,
- bajo coste, ya que se utiliza material de vidrio básico,
- técnica que ayuda a la mejora del medio ambiente, ya que es un paso hacia la química verde, además de un proceso de ahorro energético.

Todas estas características hacen que la síntesis mediante el método asistido por microondas, sea una buena opción al método convencional.

En general, el típico reactor usado para síntesis orgánica y/u organometálica descrito por Matsumura-Inoue *y col.* en 1994, se muestra en la Figura 3, siendo también posible la utilización de un horno microondas doméstico, donde se puede incorporar un refrigerante[48] para evitar la posible evaporación del disolvente.

2.4 ACTIVIDAD BIOLÓGICA

La química de las tiazolidín-4-onas ha despertado un gran interés, ya que constituyen el núcleo central de muchos fármacos con actividad biológica. El anillo tiazolidín-4-ona existe en la naturaleza, como el ácido *actithiazic* [(-) 2-(5-carboxipentil)tiazolidin-4-ona] (**Figura 4**), aislado de la cepa *Streptomyces* y el cual posee actividad in vitro contra *Mycobacterium tuberculosis*. También hay fármacos utilizados clínicamente como *Ralitoline* (Figura 5) utilizado como un potente anticonvulsivo, el *Etozoline* (Figura 6) usado como antihipertensivo o *Pioglitazona* (Figura 7) empleado como un agente hipoglucémico[15,17,54,55].

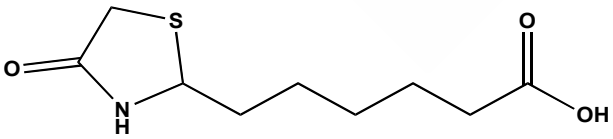


Figura 4 *Fórmula del ác. actithiazic o acidomicina*

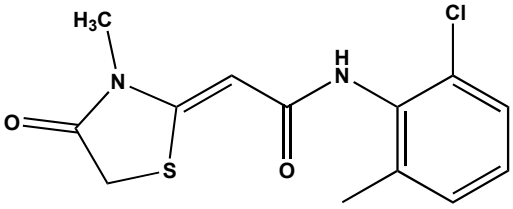


Figura 5 *Fórmula del Ralitoline*

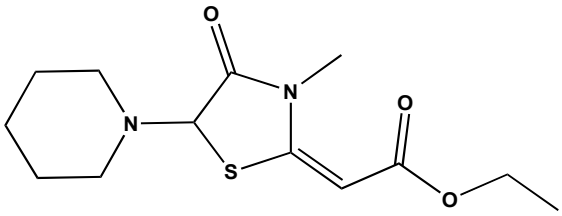


Figura 6 *Fórmula del Etozoline*

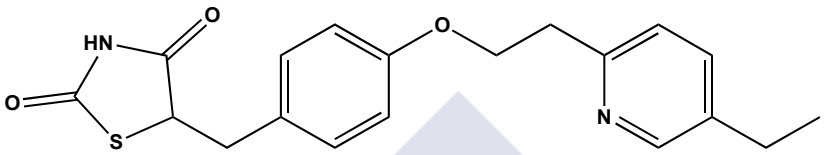


Figura 7 *Fórmula del Pioglitazona*

La estructura y diversidad terapéutica, junto con la viabilidad comercial de pequeñas moléculas han fascinado tanto la química orgánica como la médica[56]. Uno de los muchos objetivos de éstas es la de diseñar, sintetizar y producir moléculas que sean agentes terapéuticos humanos[31].

Concretamente los anillos de tiazolidín-4-ona poseen un gran interés en química como núcleo estructural en síntesis farmacéutica debido a su amplia actividad biológica tal como antimicrobiana, analgésica[57], antifungicida, antimalárica, herbicida[57], anticancerígena[58,59], antituberculosa[60,61], anticonvulsiva[62], antiinflamatoria[63], antioxidante[64], anti-HIV[65,66], antihepática[67], etc. A continuación, se muestran algunos ejemplos de dicha actividad farmacológica.

Actividad antitumoral

En 1969 se descubrió la actividad antitumoral del *cis*-diclorodiaminoplatino(II) (CDDP), y se observó que el correspondiente isómero *trans* no presentaba esta propiedad[68]. Este hecho resultó trascendental en la introducción de los compuestos de coordinación en la quimioterapia del cáncer. A partir de ahí, se comenzaron a hacer consideraciones acerca de la influencia de los factores estructurales y electrónicos sobre las propiedades de estos compuestos de coordinación[69].

El *cis*-platino es una de las sustancias más utilizadas en el tratamiento del cáncer de testículos, ovarios, cabeza, cuello o vejiga. Pero presenta también efectos colaterales que limitan su uso. Por ello existe un creciente interés en el desarrollo de complejos menos tóxicos y con mayor campo de aplicación.

Se sabe que la variación en la naturaleza del grupo amino tiene efectos en la actividad y en la toxicidad, especialmente en ligandos N-heterocíclicos como

imidazol, tiazol, bencimidazol y benzotiazol, los cuales poseen una menor toxicidad. Aunque algunos datos sugieren que el mecanismo de actuación del *cis*-platino puede producirse con otros complejos, las pruebas demuestran que siempre es el ADN el objetivo biológico principal[70].

Este hecho, unido al gran poder que presentan las tiosemicarbazonas como inhibidores de la ribonucleótido difosfato reductasa[71] (encima clave en la síntesis del ADN, ya que cataliza la conversión reductiva de los ribonucleótidos en desoxiribonucleótidos), han conducido a que los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} con tiosemicarbazonas y tiazolidín-4-onas sean objeto de numerosos estudios citotóxicos[72].

Actividad antiinflamatoria

En la década pasada, el descubrimiento y caracterización de la ciclooxigenasa (COX-2) ha facilitado el estudio de los procesos inflamatorios. Como consecuencia, se han desarrollado varios inhibidores selectivos de la COX-2. Dos diarilheterociclos: celecobix y rofecobixhan han sido recientemente comercializados en muchos países como potentes inhibidores selectivos de la COX-2. Cada novedosa NSAIDs (medicinas anti-inflamatorias no-esteroideas) es capaz de sortear los efectos adversos gastrointestinales asociados con la terapia tradicional, ya que estos inhiben la COX-2 mientras que “acogen” la COX-1 con sus beneficios[63].

De hecho, COX-1 y COX-2 tienen distintas funciones psicológicas y patológicas: la COX-1 es la forma constitutiva, responsable de la síntesis de las prostaglandinas citoprotectivas en el tracto gastrointestinal; la COX-2 es la forma inducible y de corta vida; se expresa en las células inflamatorias en respuesta a endotoxinas, citoquinas y mitógenos[63].

Actividad antibacteriana

Existen compuestos derivados de estos anillos que han mostrado actividad contra *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* o *Salmonella typhosa*.

De hecho, a partir de las tiazolidín-4-onas, se han sintetizado nuevos agentes antimicrobianos y se han introducido modificaciones de los fármacos ya existentes, conservando su acción fisiológica pero reduciendo su resistencia al agente patógeno. Esto es beneficioso debido a que los distintos modos de acción pueden evitar la resistencia del patógeno a los diferentes fármacos[17,73,74].

Actividad antimicrobial

Venlafaxine es una nueva clase de antidepresivo (SNRIs; inhibidores de recaptación de serotonina y norepinefrina), cuyo intermedio 1-[2-amino-1-(4-metoxi-fenil)-etil]-ciclohexano se ha utilizado para sintetizar 2,3-disustituídas-1,3-tiazolidín-4-onas por técnicas de irradiación de microondas. Estudios de la actividad farmacológica de las tiazolidín-4-onas, muestran una amplia actividad antimicrobiana y el intermedio usado para la síntesis de éstas presenta una amplia biodisponibilidad[56].

El péptidoglicano es un componente esencial de las paredes celulares de las bacterias gram-positivas y gram-negativas. Es conocido que las tiazolidín-4-onas pueden actuar como inhibidores de la bacteria enzimática Mur B, la cual es un precursor que actúa en la biosínteisis del péptidoglicano[75].

El desarrollo de nuevas terapias para el tratamiento de infecciones microbianas se ha convertido en una exigencia clínica. Por tanto, desde este punto de vista, las oxazolidinonas han atraído la atención como una nueva clase de antibióticos sintéticos con un único mecanismo relacionado con la inhibición de la síntesis de proteínas bacterianas, siendo el *Linezolid* uno de los compuestos que muestra un amplio espectro de actividad antibacteriana. Sin embargo, muestra efectos adversos como la inhibición de la monoamino oxidasa y la mielosupresión. Por esta razón, se obtienen nuevos compuestos heterocíclicos que contienen en su estructura una serie de unidades estructurales similares a las de *Linezolid* utilizados como nuevos compuestos antimicrobianos. En este sentido, se obtuvieron derivados de tiazolidinas, sustituyendo el átomo de oxígeno en el anillo de la oxazolidinona por un átomo más voluminoso como es el azufre, con el fin de alterar la geometría, polarizabilidad, estabilidad, liofilicidad y características estéricas y electrónicas de las moléculas. Por esta razón, surge el interés en la estructura molecular y electrónica de los derivados de las tiazolidín-4-onas, principalmente como potentes agentes antimicrobianos. Recientemente, se ha sido sintetizado el 5-3-PMTT (5-(3-piridil-metiliden)-tiazolidín-2-tiona-4-ona[76], cuyos estudios preliminares muestran resultados satisfactorios como eficiente antibiótico y con una actividad superior a la ampicilina, sustancia utilizada como referencia.

Actividad antiparasitaria

El *Toxoplasma Gondii* es una especie de protozoo parasitario capaz de infectar un gran número de células de vertebrados. Después de la invasión de la célula huésped, la forma de infección por *T. Gondii,* llamado trofozoíto, que está localizado en el citoplasma unido a la membraba de una vacuola conocida como parasitófora (PV), se multiplica en intervalos de 6 h. En humanos, el *T. Gondii* es el responsable de la toxoplasmosis, enfermedad que padecen los pacientes con AIDS (síndrome de inmunodeficiencia adquirida); entre el 18% y 25% de los pacientes con AIDS de USA sufren toxoplasmosis durante el curso de su enfermedad.

Además, la quimioterapia actual utilizada para combatir la toxoplasmosis implica efectos secundarios no deseados y no es eficaz en la eliminación del parásito que se ubica en el sistema nervioso central.

Estudios recientes usando hidroxiurea (HU) demostraron su eficacia in vitro eliminando los parásitos intracelulares *T. Gondii*, el *Trypanosoma cruzi* y el *Leishmania amazonensis*. HU actúa bloqueando la actividad de la enzima ribonucleótido reductasa, atrapándola en la fase G1/S del ciclo de la célula y así desactivando la síntesis del ADN. Sin embargo, la HU tiene poca afinidad por la ribonucleótido reductasa y un corto tiempo de vida en humanos. Por otro lado, las tiosemicarbazonas son inhibidoras de estos enzimas, siendo aproximadamente 1000 veces más potentes que la HU[39].

La actividad biológica de estas tiosemicarbazonas está relacionada con su capacidad para formar complejos con cationes metálicos, coordinándose a través de los átomos de azufre y nitrógeno azometino. Se ha demostrado que éstas presentan actividad frente a protozoos extracelulares como son el *Plasmodium falciparum*, *Trichomona vaginalis*, *T. cruzis*, entre otros; pero no hay estudios relacionados con sus propiedades biológicas contra el *T. Gondii* intracelular. Por tanto, se realizaron estudios con tiazolín-4-onas, porque además de presentar una estructura similar a las tiosemicarbazonas, son heterociclos biológicamente activos debido a su amplio espectro de actividad.

Actividad anti-HIV

El virus de la inmunodeficiencia humana (HIV-1) fue identificado en el desarrollo del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (AIDS). La transcriptasa reversa es una llave enzimática empaquetada dentro de la cápsula del virus HIV y juega un papel esencial en la replicación de éste. Combinaciones de inhibidores nucleosídicos y no nucleosídicos de la transcriptasa reversa e inhibidores de la proteasa, han sido clínicamente usadas en el tratamiento de la infección de HIV. El resultado de estas observaciones culminó en el descubrimiento de las tiazolidín-4-onas como una nueva clase de inhibidores no nucleosídicos altamente potentes, disminuyendo el dolor y la mortalidad de los pacientes a los que se les administra. La actividad depende en gran medida de los sustituyentes que se encuentren sobre el C1 y sobre el nitrógeno del pentaciclo. La introducción de un 2-yl-tiazol sobre dicho nitrógeno, produce un aumento importante de la actividad inhibidora. Su actividad farmacológica deriva de su capacidad quelatante con diferentes metales[77].

Actividad anticancerígena

El problema mundial del cáncer a comienzos del siglo XXI es de grandes dimensiones. El cáncer es una enfermedad devastadora caracterizada por el

crecimiento de las células malignas que podrían distinguirse claramente de las células normales por su límite de crecimiento. Los fármacos antiproliferativos y citotóxicos desempeñan un papel importante en el tratamiento del cáncer, utilizado sólo o en combinación con otros tratamientos como la cirugía, la radioterapia y la terapia biológica.

La importancia del grupo nitro en derivados de tiazolidinonas está confirmada y además se concluyó que la cuarta posición del anillo de aril sustituido desempeña un papel importante ya que es la responsable de la actividad antiproliferativa[78].

Por tanto, a la vista de que estas moléculas han demostrado tener un gran interés desde el punto de vista biológico, puede concluirse que dicha actividad en la mayoría de los casos está relacionada principalmente con los sustituyente en el N(3) y en el C(2) del anillo tiazolidinona. Dentro de este grupo, está demostrada la capacidad de algunos derivados imínicos de la tiazolidín-4-ona como grandes agentes antiinflamatorios[67]. En particular las 2-hidrazolil-4-tiazolidinas son una clase de compuestos que combinan las tiosemicarbazonas con las tiazolidinonas, dos importantes bloques de construcción con interesantes propiedades farmacológicas. La combinación de estos dos farmacóforos ha demostrado tener propiedades antimicrobianas, antivirales, antifúngicas y anti-Toxoplama *Gondii*[32].

3. ANTECEDENTES

El estudio de ligandos derivados de las tiazolidín-4-onas ha despertado un gran interés en los últimos años debido al estudio de su actividad biológica. Sin embargo, su química de coordinación está prácticamente inexplorada.

A pesar de que el anillo tiazolidín-4-ona tiene varios átomos dadores, la química de coordinación de estos compuestos está relacionada, principalmente, con los distintos sustituyentes del anillo. Así, la coordinación más probable de este heterociclo es a través del nitrógeno del anillo cuando el sustituyente es un hidrógeno y, por tanto, su coordinación normalmente implica la desprotonación de este nitrógeno[79,80,81,82,83].

También es posible la coordinación a través del oxígeno del grupo carbonilo, aunque este grupo es muy poco reactivo como demuestran las pocas estructuras cristalinas donde este átomo está coordinado[79,82,84,85].

Por último, destacar que la coordinación del átomo de azufre presente en el ciclo es muy poco habitual, aunque se pudo conseguir en el complejo 5-bencil-3-fenil-2-(2-piridil-κN)tiazolidín-4-ona-κS)-dicloropaladio(II)[86].

Recientemente, en el grupo en el que he desarrollado el presente trabajo de investigación, se ha publicado la síntesis y caracterización del (4-oxotiazolidín-2-

ilidene)picolinohidrazonamida (Figura 8) y su 3-metil derivado (Figura 9), con el fin de combinar la relevante actividad biológica de las tiazolidín-4-onas con la conocida actividad de las tiosemicarbazonas. Además, este trabajo muestra la química de coordinación de estos ligandos con sales metálicas tales como Pd^{II} y Pt^{II} [87].

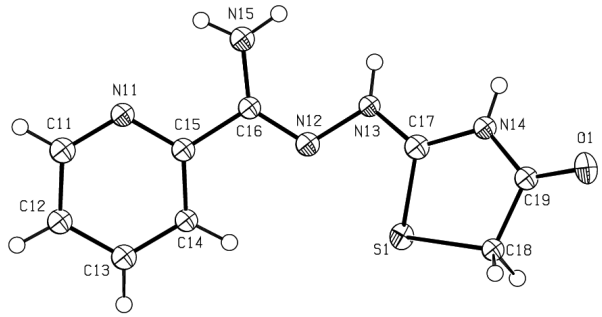


Figura 8 *Estructura molecular de HAm4DHotaz*

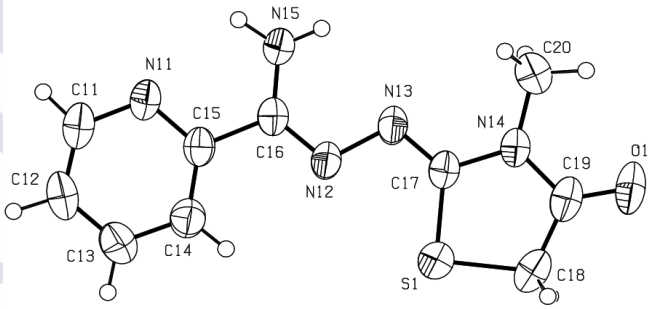


Figura 9 *Estructura molecular de Am4Motaz*

A pesar de que estos ligandos poseen un máximo de 7 átomos dadores pudiendo presentar una gran variedad coordinativa, la reacción frente a iones como Pd^{II} y Pt^{II}, ha demostrado que estos ligandos se comportan como bidentados NN o tridentados NNS. Si el ligando no tiene posibilidad de desprotonación, la tiazolidín-4-ona se comporta como bidentada NN, de manera que el anillo tiazolidínico no forma parte de la coordinación del átomo metálico (Figura 10).

Sin embargo, el hecho de que el ligando tenga posibilidad de desprotonación, además de la coordinación mencionada anteriormente, el N tiazolidínico puede coordinarse al metal de forma que actúa como tridentado aniónico NNN (Figura 11).

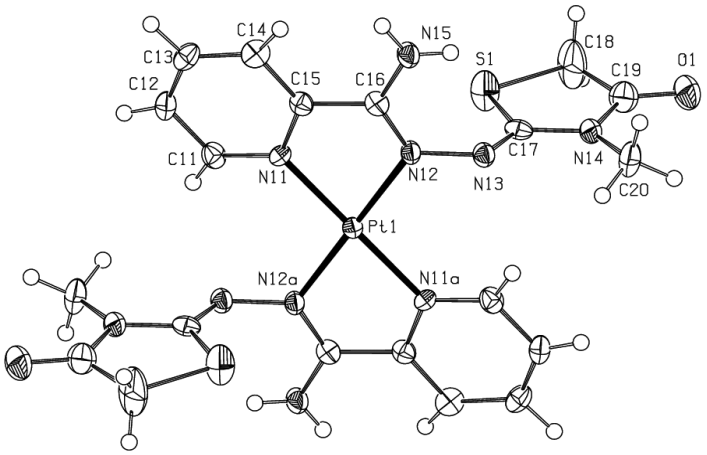


Figura 10 *Estructura molecular del catión $[Pt(Am4Motaz)_2]^{2+}$*

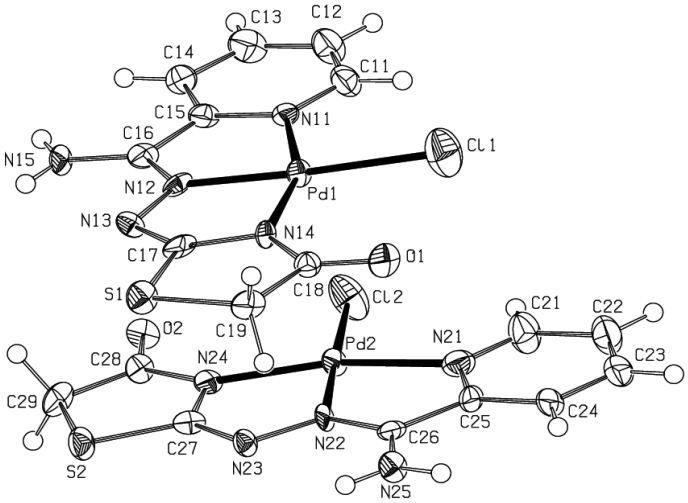


Figura 11 *Estructura molecular de [Pd(Am4DHotaz)Cl]*

En todos los complejos, el Pd^{II} y Pt^{II} como es habitual, presentan una geometría plano-cuadrada.

Por tanto, el hecho de que estos anillos estén relacionados con la existencia de actividad biológica de un gran número de moléculas, junto con el consabido hecho de que la coordinación al centro metálico incrementa en muchos casos

dicha actividad, hace que valga la pena el esfuerzo de intentar sintetizar complejos metálicos derivados de estos anillos de cinco miembros.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

BIBLIOGRAFÍA

[1] R. P. Tenorio, A. J. S. Góes, J. G. de Lima, A. R. de Faria, A. J. Alves, T. M. Aquino, *Quim. Nova*, **28**, (2005), 1030.

[2] A. A. Hassan, A. M. Shawky, H. S. Shehatta, *J. Heterocycl. Chem.*, **49**, (2012), 21.

[3] T. S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, (2009), 277.

[4] H. Beraldo, *Quim. Nova*, **27**, (2004), 461.

[5] G. Pelosi, *Open Cryst. J.*, **3**, (2010), 16.

[6] D. X. West, S. Padhye, P. B. Sonawane, *Struct. Bond*, **76**, (1991), 4.

[7] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, (2000), 197.

[8] A. P. Liesen, T. M. de Aquino, A. J. S. Góes, J. G. de Lima, A. R. de Faria, A. J. Alves, *Quim. Nova*, **31**, (2008), 369.

[9] M. Rubcic, D. Milic, G. Horvat, I. Dilovic, N. Galic, V. Tomisic, M. Cindric, *Dalton Trans.,* (2009), 9914.

[10] R. Noto, P. L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, (1996), 866.

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

[12] R. Noto, F. Buccheri, G. Cusmano, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocycl. Chem*., **28**, (1991), 1421.

[13] P. L. Meo, M. Gruttadauria, R. Noto, *Arkivoc*, (2005), 114.

[14] A. Verma, S. K. Saraf, *Eur. J. Med. Chem.,* **43**, (2008), 897.

[15] B. Devprakash, U. A. Bhoi, *J. Pharm. Research*, **4**, (2011), 2436.

[16] A. K. Jain, A. Vaidya, V. Ravichandran, S. K. Kashaw, *Bioorg. Med. Chem.*, **20**, (2012), 3378.

[17] M. Abhinit, M. Ghodke, N. A. Pratima, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **1**, (2009), 47.

[18] S. Jubie, B. Gowramma, K. M. Nitin, N. Jawahar, R. Kalirajan, S. Gomathy, S. Sankar, K. Elango, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, **1**, (2009), 32.

[19] F. M. Moghaddam, L. Hojabri, *J. Heterocycl. Chem.*, **44**, (2007), 35.

[20] D. R. S. Laurent, Q. Gao, D. Wu, M. H. Serrano-Wu, *Tetrahedron Lett.,* **45**, (2004), 1907.

[21] H.-L. Liu, Z. Li, T. Anthonsen, *Molecules*, **5**, (2000), 1055.

[22] R. P. Tenorio, C. S. Carvalho, C. S. Pessanha, J. G. Lima, A. R. Faria, A. J. Alves, E. J. T. Melo, A. J. S. Góes*, Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, (2005), 2575.

[23] V. V. Mulwad, A. A. Mir, H. T. Parmar, *Ind. J. Chem.*, **48B**, (2009), 137.

[24] B. Pan, R.-Z. Huang, S.-Q. Han, D. Qu, M.-L. Zhu, P. Wei, H.-J. Ying, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **20**, (2010), 2461.

[25] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Deardem, M. Hewitt, *Bioorg. Med. Chem.,* **16**, (2008), 3714.

[26] F. C. Brown, *Chem. Rev.*, **61**, (1961), 463.

[27] K. Jayalakshmi, M. Mahendra, S. C. Basappa, B. H. Doreswamy, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, K. S. Rangappa, *J. Chem. Cryst.,* **35,** (2005), 67.

[28] M. Mahendra, K. Jayalakshmi, S. C. Basappa, K. S. Rangappa, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, *Acta Cryst.,* **E61**, (2005), 2315.

[29] J. Imrich, M. Vilková, J. Cernák, *Acta Cryst.,* **C61**, (2005), 231.

[30] P. Delgado, J. Quiroga, J. Cobo, J. N. Low, C. Glidewell, *Acta Cryst.*, **C61**, (2005), 477.

[31] V. A. Koslov, I. L. Odinets, K. A. Lyssenko, S. G. Churusova, S. V. Yarovenko, P. V. Petrovskii, T. A. Mastryukova, *Heteroatom Chem.,* **16**, (2005), 159.

[32] C. Saiz, C. Pizzo, E. Manta, P. Wipf, S. G. Mahler, *Tetrahedron Lett.,* **50**, (2009), 901.

[33] S. A. Hhan, M. Yusuf, *Eur. J. Med. Chem.,* **44**, (2009), 2597.

[34] S. Bondock, W. Khalifa, A. A. Fadda, *Eur. J. Med. Chem.*, **42**, (2007), 948.

[35] T. M. Aquino, A. P. Liesen, R. E. A. Silva, V. T. Lima, C. S. Carvalho, A. R. Faria, J. M. Araújo, J. G. Lima, A. J. Alves, E. J. T. Melo, A. J. S. Góes, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, (2008), 446.

[36] N. A. M. M. Shmeiss, M. M. F. Ismail, A. M. Soliman, H. I. El-Diwani, *Molecules*, **5**, (2000), 1101.

[37] M.-H. Shih, F.-Y. Ke, *Bioorg. Med. Chem.,* **12**, (2004), 4633.

[38] A. Saeed, N. Abbas, U. Flörke, *J. Braz. Chem. Soc.,* **18**, (2007), 559.

[39] P. T. Romulo, S. C. Cristiane, C. S. Pessanha, J. G. Lima, A. R. Faria, A. J. Alves, E. J. T. Melo, A. J. S. Goes, *Bioorg. Med. Chem. Lett.,* **15**, (2005), 2575.

[40] D. Prasad, A. Preetam, M. Nath, *RSC Adv.*, **2**, (2012), 3133.

[41] N. Foroughifar, S. Ebrahimi, *Chin. Chem. Lett.*, **24**, (2013), 389.

[42] K. Öner, M. Karatepe, F. Karatas, J. Öner, I. Yilmaz, A. Cukurovali, *Cell. Biochem. Funct.*, **23**, (2004), 427.

[43] A. Bolognese, G. Correale, M. Manfra, A. Lavecchia, E. Novellino, V. Barone, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, (2004), 2809.

[44] D. Sriram, P. Yogeeswari, T. G. A. Kumar, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.*, **8**, (2005), 426.

[45] V. Tiwara, J. Meshram, P. Ali, *Der Pharm. Chem.*, **2**, (2010), 187.

[46] A. Pons-Balagué, M. J. Heras-Ojea, M. Ledezma-Gairaud, D. Reta-Mañeru, S. J. Teat, J. Sánchez-Costa, G. Aromí, E. C. Sañudo, *Polyhedron*, **52**, (2013), 781.

[47] R. J. Giguere, *Organic Synthesis: Theory and Application*, **1**, (1989), 103.

[48] O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, U. Ortiz Méndez, *Microwave-assisted synthesis of coordination and organometallic compounds in advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials*, (S. Grundas Ed.), InTech, Rijeka, Croatia, (2011), 345.

[49] G. Roussy, J. A. Pearce, *Foundations and industrial applications of microwave and radio frecuency fields,* Wiley, Chichester, (1995).

[50] K. V. G. C. Sekhar, V. S. Rao, A. S. Reddy, R. Sunandini, V. S. A. K. Satuluri, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, (2010), 1219.

[51] D. Visagaperumal, R. J. Kumar, R. Vijayaraj, N. Anbalagan, *Int. J. ChemTech Res.*, **1**, (2009), 1048.

[52] K. Mistry, K. R. Desai, *Indian J. Chem.*, **45B**, (2006), 1762.

[53] V. Tiwara, J. Meshram, P. Ali, *Der Pharm. Chem.*, **2**, (2010), 187.

[54] A. K. Jain, A. Vaidya, V. Ravichandran, S. K. Kashaw, *Bioorg. Med. Chem*., **20**, (2012), 3378.

[55] R. Dua, S. K. Sonwane, S. K. Srivastava, S. D. Srivastava. *J. Chem. Pharm. Res.*, **2**, (2010), 415.

[56] C. V. Kavitha, S. C. Basappa, S. N. Swamy, K. Mantelingu, S. Doreswamy, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, K. S. Rangappa, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, (2006), 2290.

[57] L. Aslop, A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donelly, J. M. Peach, J. T. Rider, *Inorg. Chim. Acta,* **358**, (2005), 2770.

[58] D. Havrylyuk, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, L. Zaprutko, A. Gzella, R. Lesyk, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, (2008), 1396.

[59] F. Herrera, J. C. Mayo, V. Martín, R. M. Sainz, I. Antolin, C. Rodríguez, *Cancer Lett.*, **211**, (2011), 47.

[60] B. A. Sobin, *J. Am. Chem. Soc.,* **74**, (1952), 2947.

[61] W. E. Grundy, A. I. Whitman, E. G. Rdzok, E. J. Rdzok, M. E. Harris, W. E. Sylvester, *Antibiot. Chemother.,* **2**, (1952), 399.

[62] N. Ergene, G. Capan, *Il Farmaco,* **49**, (1994), 449.

[63] M. G. Vigorita, R. Ottanà, F. Monforte, R. Maccari, M. T. Monforte, A. Trovato, M. F. Taviano, N. Miceli, G. Luca, S. Alcaro, F. Ortuso, *Bioorg. Med. Chem.*, **11**, (2003), 999.

[64] M.-H. Shih, F.-Y. Ke, *Bioorg. Med. Chem.*, **12**, (2004), 4633.

[65] R. K. Rawal, R. Tripathi, S. B. Katti, C. Pannecouque, E. Clercq, *Bioorg. Med. Chem.*, **15**, (2006), 1725.

[66] R. K. Rawal, A. Kumar, M. I. Siddiqi, S. B. Katti, *J. Mol. Model*, **13**, (2007), 155.

[67] Y. S. Prabhakar, R. K. Rawal, M. K. Gupta, V. R. Solomon, S. B. Katti, *Comb. Chem. High Throughput Screen,* **8**, (2005), 431.

[68] B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, (1969), 222.

[69] R. Cao, A. Contrera, *Rev. Cub. Farm.*, **19**, (1985), 399.

[70] F. Gümüs, I. Pumuk, T. Özden, S. Yildiz, N. Diril, E. Öksüzoglu, S. Gür, A. Özkul, *J. Inorg. Biochem.*, **94**, (2003), 255.

[71] K. C. Agrawal, A. J. Lin, B. A. Booth, J. R. Wheathon, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.*, **17**, (1974), 934.

[72] A. Papageorgiou, Z. Iakoviduv, D. Mourelatos, E. Mioglow, L. Boutis, A. Kotsis, D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, D. X. West, M. A. Demertzis, *Anticancer Res.,* **17**, (1997), 247.

[73] E. Tatar, I. Kücükgüzel, E. Clercq, F. Sahin, M. Gúllúce, *Arkivok*, **191**, 2008.

[74] K. V. G. C. Sekhar, V. S. Rao, A. S. Reddy, R. Sunandini, V. S. A. K. Satuluri, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, (2010), 1219.

[75] G. Küçükgüzel, A. Kocatepe, E. Clercq, F. Sahim, M. Güllüce, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, (2006), 353.

[76] A. Pirnau, V. Chis, O. Oniga, N. Leopold, L. Szabo, M. Baias, O. Cozar, *Vib. Spectrosc.*, **48**, (2008), 289.

[77] R. K. Rawal, Y. S. Prabhakar, S. B. Katti, E. Clerq, *Bioorg. Med. Chem.*, **13**, (2006), 6771.

[78] S. Chandrappa, S. B. B. Prasad, K. Vinaya, C. S. A. Kumar, N. R. Thimmegowda, K. S. Rangappa, *Invest. New Drugs*, **26**, (2008), 437.

[79] R. V. A. Murthy, B. V. R. Murthy, *Z. Kristallogr. Kristallgeom., Kristallchem.*, **144**, (1976), 259.

[80] H. Brombacher, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, **43**, (2004), 6054.

[81] J. S. Casas, E. E. Castellano, A. Macías, N. Playa, A. Sanchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vazquez-Lopez, *Polyhedron*, **20**, (2001), 1845.

[82] J. S. Casas, A. Macias, N. Playa, A. Sanchez, J. Sordo, J. M. Varela, *Polyhedron*, **11**, (1992), 2231.

[83] R. Zhang, J. Sun, C. Ma, *J. Coord, Chem.*, **59**, (2006), 1945.

[84] N. Playa, A. Macias, J. M. Varela, A. Sanchez, J. S. Casas, J. Sordo, *Polyhedron*, **10**, (1991), 1465.

[85] F. E. Smith, R. C. Hynes, J. Tierney, Y. Z. Zhang, G. Eng., *Can. J. Chem.*, **73**, (1995), 95.

[86] A. M. Mills, M. Lutz, G. P. F. van Strijdonck, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, A. L. Spek., *Acta Cryst.*, **C58**, (2002), 583.

[87] A. Castiñeiras, I. García-Santos, M. Saa, *Z. Allg. Chem.*, **634**, (2008), 2281.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Objetivos y plan de trabajo

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Los objetivos generales de la presente investigación se centran en tres:

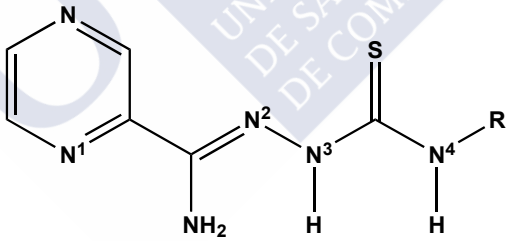
a) La síntesis de nuevos derivados de tiazolidín-4-onas, utilizando como precursores diversas tiosemicarbazonas derivadas de 2-cianopirazina.

b) Estudio del comportamiento coordinativo de las tiazolidín-4-onas preparadas, frente a diversas sales de los iones de los elementos de los grupos X y XI.

c) Estudio de las propiedades más relevantes de los compuestos representativos.

De acuerdo con estos objetivos, se ha desarrollado el siguiente plan de trabajo no secuencial en el tiempo:

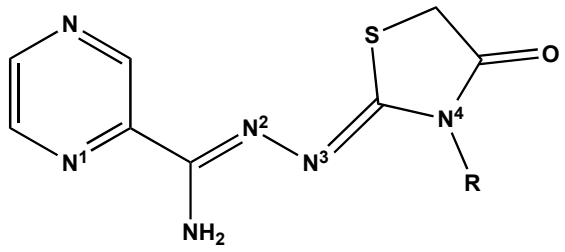
1. Síntesis, mediante método convencional de las siguientes tiosemicarbazonas: 2-pirazínformamida tiosemicarbazona (**HPzAm4DH**), 2-pirazínformamida ^{4}N-metiltiosemicarbazona (**HPzAm4M**) y 2-pirazínformamida ^{4}N-etiltiosemicarbazona (**HPzAm4E**), (Esquema 1).



R = H (HPzAm4DH), Me (HPzAm4M), Et (HPzAm4E)

Esquema 1

2. Síntesis, mediante método convencional y asistido por microondas, de las siguientes tiazolidín-4-onas: 2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (**HPzAm4DHotaz**), 4-metil-2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (**PzAm4Motaz**) y 4-etil-2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (**PzAm4Eotaz**), (Esquema 2).



R = H (HPzAm4DHotaz), Me (PzAm4Motaz), Et (PzAm4Eotaz)

Esquema 2

3. Síntesis, mediante métodos convencionales y asistido por microondas, de los complejos metálicos de Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{II} y Ag^{I}.

4. Caracterización de todos los compuestos obtenidos utilizando las siguientes técnicas:

- Análisis químico elemental.
- Determinación del punto de fusión.
- Determinación de la solubilidad y conductividad.
- Resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C.
- Resonancia magnética heteronuclear de ^{31}P y ^{195}Pt.
- Espectrometría de masas.
- Análisis estructural por difracción de rayos X de cristales únicos.
- Espectroscopia IR.
- Espectroscopia UV-visible.
- Espectroscopia de RPE.
- Medidas de susceptibilidad magnética.

5. Estudio de algunas propiedades significativas:

- Magnetismo.
- Actividad catalítica de los complejos de Pd^{II}.
- Actividad antitumoral de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} frente a las líneas celulares HeLa 229, A2780 y A2780*cis*.
- Estudio de las propiedades luminiscentes de los complejos de Ag^{I}.

Capítulo 1 Síntesis y caracterización de los ligandos

1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS **33**
1.1.1 DISOLVENTES 33
1.1.2 REACTIVOS 33

1.2 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS **33**
1.2.1 SÍNTESIS DE LAS TIOSEMICARBAZONAS UTILIZADAS 33
1.2.2 SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE LAS TIAZOLIDÍN-4-ONAS 36

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS **42**
1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO 42
1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS 49

BIBLIOGRAFÍA **80**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

1.1.1 DISOLVENTES

Dimetilsulfóxido-d_6 (MERCK)

Etanol (SCHARLAU)

Éter dietílico (PANREAC)

Metanol (SIGMA-ALDRICH)

Tolueno (PANREAC)

1.1.2 REACTIVOS

Acetato sódico (ALDRICH)

Ácido cloroacético (ALDRICH)

Sodio (PANREAC)

Tiosemicarbazida (ALDRICH)

Trietilamina (FLUKA)

2-cianopirazina (ALDRICH)

4-etil-3-tiosemicarbazida (ALDRICH)

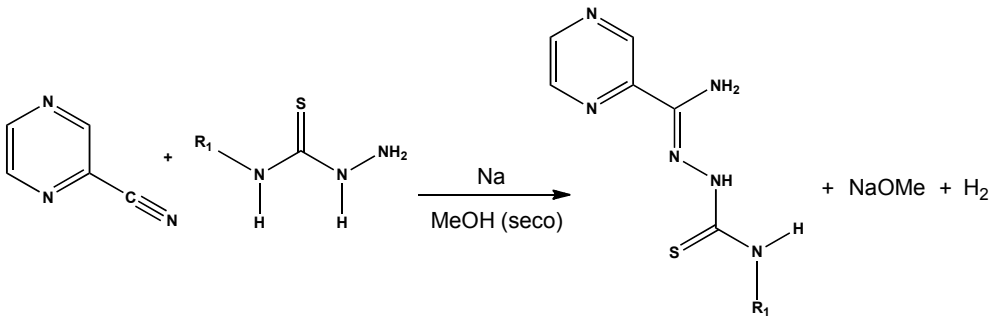
4-metil-3-tiosemicarbazida (ALDRICH)

1.2 SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

1.2.1 SÍNTESIS DE LAS TIOSEMICARBAZONAS UTILIZADAS

La síntesis general de tiosemicarbazonas se lleva a cabo mediante la condensación de aldehídos o cetonas con tiosemicarbazidas[1,2]. Las tiosemicarbazonas que se describen en este capítulo se sintetizaron utilizando un método previamente descrito en la bibliografía[3,4,5].

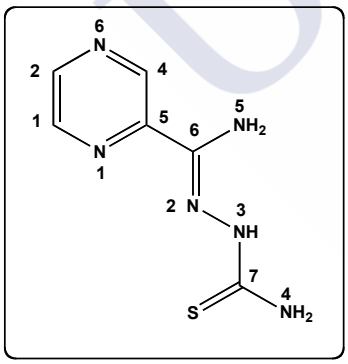
Las siguientes tiosemicarbazonas: 2-pirazínformamida tiosemicarbazona (HPzAm4DH), 2-pirazínformamida ^{4}N-metiltiosemicarbazona (HPzAm4M) y 2-pirazínformamida ^{4}N-etiltiosemicarbazona (HPzAm4E) se sintetizaron tal como se resume en el Esquema 1.1, en el cual se detalla el método general de obtención.



R_1 = H (**HPzAm4DH**)
R_1 = CH_3 (**HPzAm4M**)
R_1 = CH_2-CH_3 (**HPzAm4E**)

Esquema 1.1

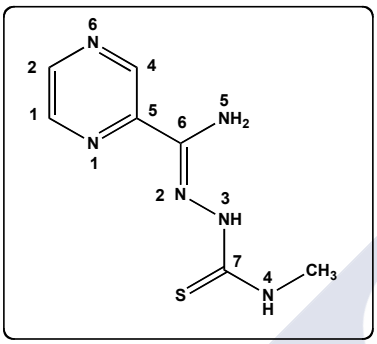
Síntesis de HPzAm4DH. Se disuelve la 2-cianopirazina (4.98 g, 47.43 mmol) en una disolución de sodio metal (0.221 g, 1.49 mmol) en metanol (100 ml), previamente secado con Mg/I_2[6]. Posteriormente, se añade lentamente y en pequeñas porciones la correspondiente tiosemicarbazida (4.34 g, 47.43 mmol). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 5 h y el sólido amarillo formado, primeramente se filtra y, a continuación, se recristaliza en metanol (30 ml) para su purificación. Rendimiento: 82 % (7.65 g).



Análisis elemental: C, 36.73; H, 4.11; N, 42.83; S, 16.34 %. Calc. para $C_6H_8N_6S$ (196.23): C, 36.62; H, 4.08; N, 42.14; S, 15.98 %. P. f.: 282 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3440-3161 ν(NH); 1648-1611 $\delta(NH_2)$; 1576-1516 ν(C=N)+ν(C=C); 1019 ν(NN); 856 ν(C-S). EM (IE): *m/z (%)* 196.0 (91) $[M]^+$, 179.0 (100) $[C_6H_5N_5S]^+$, 163.0 (46) $[C_6H_3N_4S]^+$, 106.0 (54) $[C_5H_4N_3]^+$, 79.0 (30) $[C_4H_3N_2]^+$, 52.0 (26) $[C_2N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 10.13 (1H, s, N3H); 9.67 (1H, s, H4); 8.66 (1H, d, H2); 8.60 (1H, m, H1); 7.99 (1H, sa, $N4H_2$); 7.96(1H, sa, $N4H_2$); 6.94 (2H, sa, $N5H_2$). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 176.9 (C7); 145.7 (C5); 144.6 (C2); 143.6 (C4); 142.4 (C1); 140.4 (C6).

Por evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente se obtienen cristales únicos de color amarillo en forma de prismas de *HPzAm4DH·H_2O*, adecuados para su análisis estructural por difracción de rayos X.

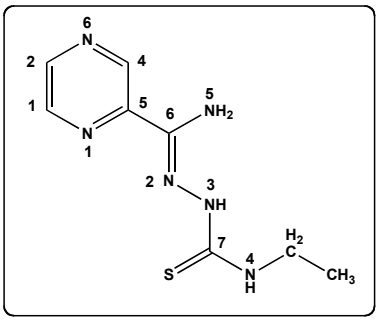
Síntesis de HPzAm4M. El método empleado es el mismo que se describe en el Esquema 1.1 y que se ha detallado para la síntesis de HPzAm4DH con la modificación de las cantidades de reactivos utilizadas, las cuales se muestran a continuación: 2-cianopirazina (8.82 g, 83.99 mmol), Na (0.338 g, 2.38 mmol), 4-metil-3-tiosemicarbazida (9.00 g, 83.99 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 80 % (14.16 g).



Análisis elemental: C, 39.87; H, 4.72; N, 40.00; S, 15.42 %. Calc. para $C_7H_{10}N_6S$ (210.26): C, 39.97; H, 4.79; N, 39.99; S, 15.25 %. P. f.: 210 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3461-3139 ν(NH); 1649 $\delta(NH_2)$; 1559-1510 ν(C=N)+ν(C=C); 1018 ν(NN); 862 ν(C-S). MS (IE): *m/z (%)* 210.0 (100) $[M]^+$, 193.0 (99) $[C_6H_8N_6S]^+$, 177.0 (96) $[C_7H_9N_6]^+$, 123.0 (27) $[C_5H_7N_4]^+$, 106.0 (57) $[C_5H_4N_3]^+$, 80.0 (26) $[C_4H_4N_2]^+$, 74.0 (39) $[C_2H_4NS]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 10.16 (1H, s, N3H); 9.70 (1H, s, H4); 8.66 (1H, d, H2); 8.60 (1H, d, H1); 8.43 (1H, s, N4H); 6.93 (2H, sa, N5H_2); 3.03 (3H, s, CH_3). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 177.5 (C7); 146.2 (C5); 145.1 (C2); 144.0 (C4); 143.2 (C1); 140.7 (C6); 31.2 (CH_3).

La lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente, permite aislar cristales únicos de color amarillo en forma de agujas de *HPzAm4M·2H_2O*, aptos para su determinación estructural por difracción de rayos X.

Síntesis de HPzAm4E. El método de obtención es el mismo descrito anteriormente para HPzAm4DH y HPzAm4M. A continuación, se muestran las cantidades de los reactivos de partida utilizados: 2-cianopirazina (9.70 g, 92.29 mmol), Na (0.385 g, 2.71 mmol), 4-etil-3-tiosemicarbazida (11.00 g, 92.29 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 86 % (16.20 g).



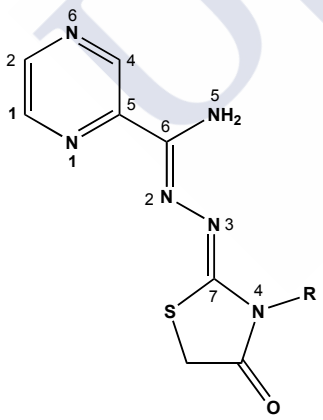
Análisis elemental: C, 42.84; H, 5.39; N, 37.47; S, 14.06 %. Calc. para $C_8H_{12}N_6S$ (224.28): C, 42.84; H, 5.39; N, 37.47; S, 14.29 %. P. f.: 189 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3442-3162 ν(NH); 1654 $\delta(NH_2)$; 1575-1505 ν(C=N)+ν(C=C); 1017 ν(NN); 858 ν(C-S). MS (IE): *m/z (%)* 223.9 (79) $[M]^+$, 207.0 (18) $[C_8H_9N_5S]^+$, 191.0 (20) $[C_6H_8N_6S]^+$, 123.0 (100)

$[C_5H_7N_4]^+$, 106.0 (77) $[C_5H_4N_3]^+$, 80.0 (42) $[C_4H_4N_2]^+$, 59.9 (53) $[CH_2NS]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 10.09 (1H, s, N3H); 9.68 (1H, d, H4); 8.65 (1H, d, H2); 8.60 (1H, m, H1); 8.50 (1H, t, N4H); 6.94 (2H, sa, N5H_2); 3.68 (2H, (parcialmente ocluida por el H_2O), CH_2); 1.13 (3H, t, CH_3). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 176.4 (C7); 146.2 (C5); 145.0 (C2); 143.9 (C4); 143.0 (C1); 140.8 (C6); 38.6 (CH_2); 15.2 (CH_3).

La evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente, permite aislar cristales únicos de color amarillo en forma de láminas de *HPzAm4E,* adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

1.2.2 SÍNTESIS DE LOS DERIVADOS DE LAS TIAZOLIDÍN-4-ONAS

La síntesis de los derivados de las tiazolidín 4-onas se lleva a cabo a partir de las tiosemicarbazonas descritas en el apartado anterior. Por tanto, los compuestos sintetizados son los siguientes: 2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (HPzAm4DHotaz), 4-metil-2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (PzAm4Motaz) y 4-etil-2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (PzAm4Eotaz), tal como se observa en el Esquema 1.2. Para ello, se han utilizado dos métodos de síntesis distintos: el método convencional y el método asistido por microondas, los cuales se describen a continuación para cada ligando.



R= H **(HPzAm4DHotaz)**
R= CH_3 **(PzAm4Motaz)**
R= CH_2-CH_3 **(PzAm4Eotaz)**

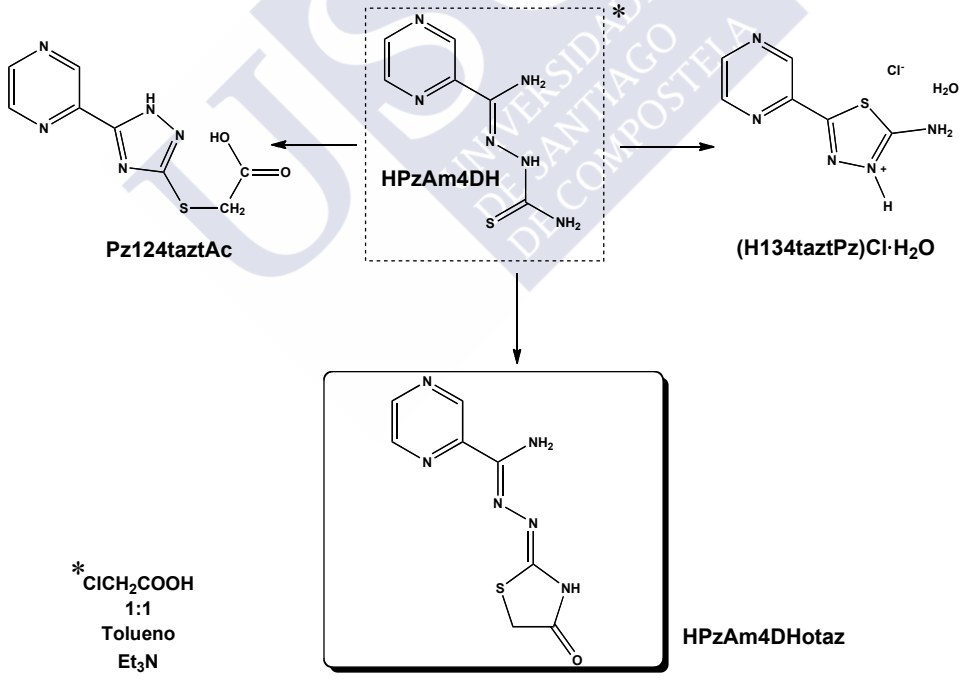
Esquema 1.2

1.2.2.1 SÍNTESIS DE HPzAm4DHotaz

Método convencional. El método de síntesis y el estudio de su reactividad se resumen en el Esquema 1.3 y se detalla a continuación.

Una suspensión de tiosemicarbazona HPzAm4DH (1.60 g, 8.15 mmol) en tolueno (75 ml) y con unas gotas de trietilamina se calienta levemente y se mantiene con agitación durante 1 h. Seguidamente, se añade lentamente una disolución de ácido cloroacético (0.77g, 8.15 mmol) en tolueno (25 ml). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 5 h y se obtiene un sólido de color blanco sucio que se separa por filtración. La recristalización en caliente del producto crudo en metanol y su posterior enfriamiento, ha permitido aislar el ligando *HPzAm4DHotaz*. Rendimiento: 77 % (1.48 g).

La lenta evaporación de las aguas madres procedentes de la recristalización en metanol del producto bruto, permite aislar cristales únicos incoloros en forma de aguja de *HPzAm4DHotaz*, marrones en forma de placa de *Pz124taztAc* y marrones en forma de prisma de *(H134taztPz)Cl·H_2O*, aptos para su estudio por difracción de rayos X. El Esquema 1.3 muestra todos los productos formados.



Esquema 1.3

HPzAm4DHotaz. Análisis elemental: C, 40.67; H, 3.41; N, 35.57; S, 13.57 %. Calc. para $C_8H_8N_6OS$ (236.25): C, 40.40; H, 3.35; N, 35.31; S, 13.62 %. P. f.: 255 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3428-3320 ν(NH); 1710 ν(C=O); 1612-1524 ν(C=N)+ν(C=C); 1023 ν(NN). MS (IE): *m/z (%)* 236.0 (83) $[M]^+$, 189.0 (91) $[C_7H_5N_6O]^+$, 163.0 (28) $[C_6H_3N_4S]^+$, 106.0 (44) $[C_5H_4N_3]^+$, 80.0 (100) $[C_4H_4N_2]^+$, 79.0 (43) $[C_4H_3N_2]^+$, 52.0 (89) $[C_2N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 11.7 (1H, sa, N4H); 9.25 (1H, s, H4); 8.71 (1H, d, H2); 8.67 (1H, d, H1); 6.45 (2H, sa, N5H_2); 3.85 (2H, s, CH_2). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 174.0 (C=O); 158.6 (C7); 151.5 (C6); 146.0 (C5); 145.6 (C1); 143.5 (C2); 142.8 (C4); 33.0 (CH_2).

Pz124taztAc. Análisis elemental: C, 40.50; H, 2.97; N, 29.52; S, 13.51 %. Calc. para $C_8H_7N_5O_2S$ (237.24): C, 40.69; H, 3.00; N, 29.09; S, 12.86 %. P. f.: 222 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3490 ν(OH, COOH); 3171ν(NH); 1719 ν(C=O); 1635 ν(C=N)+ν(C=C); 1019 ν(NN). MS (IE): *m/z (%)* 237.0 (8) $[M]^+$, 219.9 (4) $[C_8H_6N_5OS]^+$, 218.9 (16) $[C_8H_5N_5OS]^+$, 191.9 (24) $[C_7H_6N_5S]^+$, 178.9 (3) $[C_6H_5N_5S]^+$, 148.0 (14) $[C_6H_6N_5]^+$, 106.0 (74) $[C_5H_4N_3]^+$, 80.0 (4) $[C_4H_4N_2]^+$, 79.0 (18) $[C_4H_3N_2]^+$, 52.0 (12) $[C_2H_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.19 (1H, s, H4); 8.76 (1H, s, H2); 8.76 (1H, s, H1); 3.98 (2H, s, CH_2). No se observan señales para N3H y COOH (posible intercambio con el disolvente).

(H134taztPz)Cl·H_2O. Análisis elemental: C, 30.84; H, 3.45; N, 29.97; S, 13.72 %. Calc. para $C_6H_8N_5OSCl$ (233.70): C, 30.73; H, 3.48; N, 29.78; S, 13.64 %. P. f.: 227 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3500 ν(OH, H_2O); 3097 ν(NH); 1683 δ(NH_2); 1617-1561 ν(C=N)+ν(C=C); 1021 ν(NN). MS (IE): *m/z (%)* 180.1 (48) $[C_6H_6N_5S]^+$, 179.0 (100) $[C_6H_5N_5S]^+$, 137.0 (7) $[C_6H_5N_2S]^+$, 125.1 (5) $[C_5H_5N_2S]^+$, 106.0 (60) $[C_5H_4N_3]^+$, 92.0 (12) $[C_5H_5N_2]^+$, 80.0 (13) $[C_4H_4N_2]^+$, 79.0 (62) $[C_4H_3N_2]^+$, 51.9 (54) $[C_2N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.21 (1H, s, H4); 8.76 (1H, s, H2); 8.76 (1H, s, H1); 7.34 (1H, sa, N3H); 4.03 (2H, s, N4H_2).

Método asistido por microondas. Una mezcla de HPzAm4DH (1.60 g, 8.15 mmol) en tolueno (150 ml) se calienta levemente durante 15 min y posteriormente, se añade una disolución de ácido cloroacético (1.54 g, 16.30 mmol) disuelto en tolueno (50 ml) y con unas gotas de trietilamina. La disolución resultante contenida en un matraz de fondo redondo y con un embudo para evitar la evaporación, se somete a una irradiación por microondas de 360 W durante 1 h, tal como se observa en la Figura 1.1. Tras enfriamiento de la disolución, el precipitado amarillo se separa por filtración, se lava con metanol, se recristaliza y se aisla un sólido de color blancuzco correspondiente a *HPzAm4DHotaz*. Rendimiento: 96 % (1.74 g).

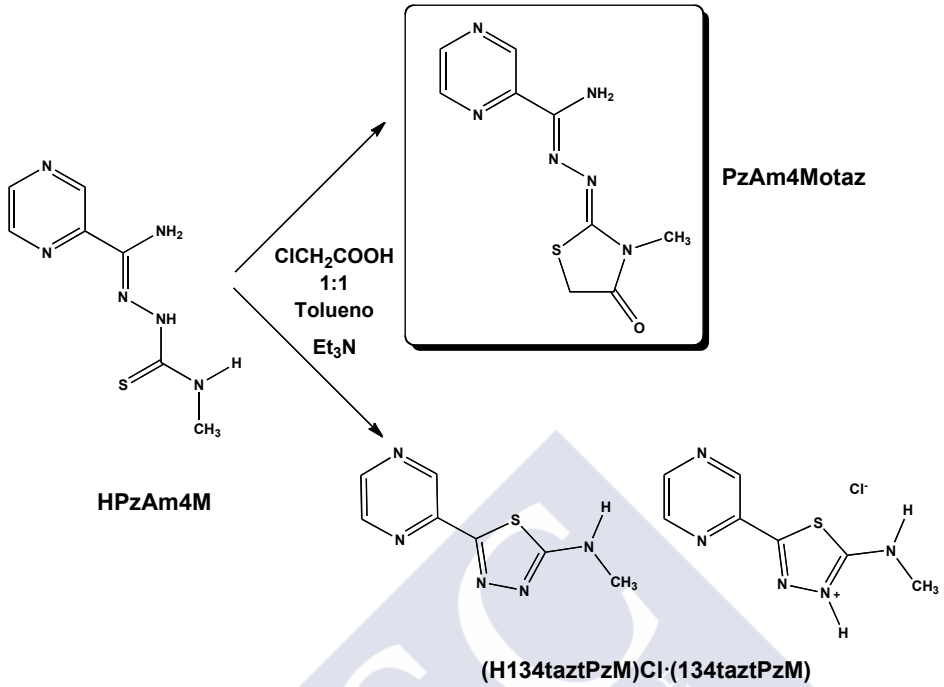
Figura 1.1 *Horno de microondas empleado en la síntesis*

1.2.2.2 SÍNTESIS DE PzAm4Motaz

Método convencional. La síntesis de PzAm4Motaz y el estudio de la reactividad se recogen en el Esquema 1.4, el cual se resume a continuación.

Una mezcla de HPzAm4M (1.61 g, 7.66 mmol) en tolueno (75 ml) con unas gotas de trietilamina se calienta levemente durante 1 h y seguidamente, se añade una disolución de ácido cloroacético (0.79 g, 7.66 mmol) disuelto en tolueno (25 ml). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 5 h y un sólido de color blancuzco se separa por filtración y se lava con metanol y éter dietílico. El producto crudo obtenido se recristaliza en metanol caliente y tras un posterior enfriamiento, se aisla un sólido amarillo correspondiente a *PzAm4Motaz*. Rendimiento: 53 % (1.00 g).

La lenta evaporación de las aguas madres procedentes de la recristalización del producto bruto, ha permitido aislar cristales amarillos en forma de placas de *PzAm4Motaz* y también una pequeña fracción de cristales amarillos en forma de prismas correspondientes al compuesto *(H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)*, cuya estructura se muestra en el Esquema 1.4. La poca cantidad de estos cristales obtenidos, sólo ha permitido su caracterización mediante difracción de rayos X.



Esquema 1.4

PzAm4Motaz. Análisis elemental: C, 43.38; H, 4.01; N, 33.61; S, 12.96 %. Calc. para $C_9H_{10}N_6OS$ (250.20): C, 43.19; H, 4.03; N, 33.58; S, 12.81 %. P. f.: 235 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3464-3315 ν(NH); 1714 ν(C=O); 1614-1523 ν(C=N)+ν(C=C); 1022 ν(NN). MS (IE): *m/z (%)* 250.0 (99) $[M]^+$, 177.0 (100) $[C_7H_9N_6]^+$, 106.0 (16) $[C_5H_4N_3]^+$, 80.0 (20) $[C_4H_4N_2]^+$, 79.0 (17) $[C_4H_3N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.27 (1H, s, H4); 8.72 (1H, d, H2); 8.69 (1H, d, H1); 6.80 (2H, sa, N5H_2); 3.91 (2H, s, CH_2); 3.22 (3H, s, CH_3). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 172.5 (C=O); 158.2 (C7); 152.8 (C6); 146.5 (C5); 145.9 (C1); 143.7 (C2); 143.2 (C4); 33.5 (CH_2); 29.8 (CH_3).

Método asistido por microondas. Una mezcla de HPzAm4M (1.68 g, 8.00 mmol) en tolueno (150 ml) con unas gotas de trietilamina se calienta levemente durante 15 min. A continuación, se añade una disolución de ácido cloroacético (1.51 g, 16.00 mmol) disuelto en tolueno (50 ml). La disolución resultante se somete a una irradiación por microondas de 360 W durante 45 min. Se obtiene un sólido amarillo, el cual se lava con metanol, se recristaliza y se aisla un sólido amarillo cristalino correspondiente a *PzAm4Motaz*. Rendimiento: 82 % (1.64 g).

1.2.2.3 SÍNTESIS DE PzAm4Eotaz

Método convencional. Tal como se describe en el Esquema 1.5, para la síntesis de este ligando se utilizaron diferentes disolventes con el objeto de poder caracterizar los productos secundarios de estas reacciones. Los resultados no fueron óptimos para este fin ya que, en ambas síntesis, fue aislado un producto secundario de color marrón cuya caracterización no ha sido posible.

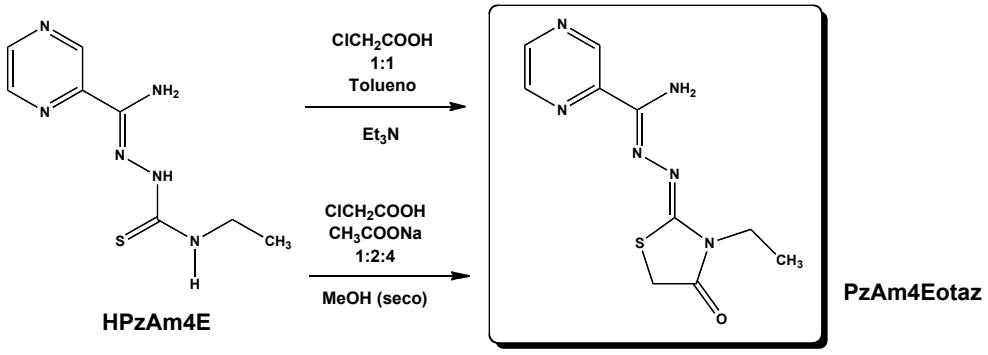
Síntesis en tolueno. Se añaden unas gotas de trietilamina a una disolución de HPzAm4E (2.24 g, 10.72 mmol) en tolueno (100 ml) y la mezcla se calienta levemente durante 1 h. A continuación, se añade una disolución de ácido cloroacético (1.01 g, 10.72 mmol) disuelto en tolueno (30 ml). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 5 h y en continua agitación durante un total de 24 h. Se obtiene un sólido amarillo-marrón, el cual primeramente, se separa por filtración y a continuación, se lava con metanol. El sólido aislado de color amarillo anaranjado corresponde a *PzAm4Eotaz*. Rendimiento: 60 % (1.71 g).

Síntesis en metanol. El método usado para esta síntesis es el descrito por Sharma *y col* para la síntesis de isoniazidotiazolidinonas[7]. Para ello, se añade acetato sódico (3.52 g, 42.88 mmol) a una disolución de HPzAm4E (2.24 g, 10.72 mmol) en metanol seco (80 ml). La mezcla se calienta levemente durante 30 min y posteriormente, se añade una disolución de ácido cloroacético (2.03 g, 21.44 mmol) en metanol seco (20 ml). La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 24 h. El sólido naranja obtenido, se separa por filtración y tras lavarlo con metanol se aisla un precipitado amarillo naranja correspondiente a *PzAm4Eotaz*. Rendimiento: 43 % (1.22 g).

Tal como se ha mencionado anteriormente, en ambas síntesis se ha podido aislar otro producto secundario cuya caracterización no ha sido posible.

PzAm4Eotaz. Análisis elemental: C, 31.80; H, 4.58; N, 45.44; S, 12.13 %. Calc. para $C_{10}H_{12}N_6OS$ (264.30): C, 31.84; H, 4.68; N, 44.91; S, 11.84 %. P. f.: 189 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3483-3338 ν(NH); 1710 ν(C=O); 1613-1524 ν(C=N)+ν(C=C); 1020 ν(NN). MS (IE): *m/z (%)* 264.0 (100) $[M]^+$, 189.0 (87) $[C_7H_5N_6O]^+$, 175.0 (29) $[C_8H_8N_5]^+$, 148.0 (9) $[C_6H_6N_5]^+$, 106.0 (25) $[C_5H_4N_3]^+$, 80.0 (39) $[C_4H_4N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.27 (1H, d, H4); 8.73 (1H, d, H2); 8.69 (1H, m, H1); 6.79 (2H, sa, N5H_2); 3.92 (2H, s, CH_2); 3.85 (2H, c, CH_2; Et); 1.17 (3H, t, CH_3; Et). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 172.2 (C=O); 157.5 (C7); 152.7 (C6); 146.4 (C5); 145.8 (C1); 143.7 (C2); 143.1 (C4); 38.0 (CH_2 (Et)); 32.5 (CH_2); 12.9 (CH_3(Et)).

La lenta evaporación de las aguas madres procedentes de la recristalización en metanol del producto bruto, permite aislar cristales únicos de color amarillo en forma de prisma correspondientes a *PzAm4Eotaz*.



Esquema 1.5

Método asistido por microondas. Se añaden unas gotas de trietilamina a una disolución de HPzAm4E (1.70 g, 8.08 mmol) en tolueno (150 ml). A continuación, se añade una disolución de ácido cloroacético (1.53 g, 16.16 mmol) disuelto en tolueno (50 ml). La disolución resultante se somete a una irradiación por microondas de 360 W durante 30 min. El sólido amarillo obtenido se lava con metanol, se recristaliza y se aisla un sólido amarillo cristalino que corresponde a *PzAm4Eotaz*. Rendimiento: 53 % (1.13 g).

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

Análisis químico

Esta técnica tiene como finalidad la determinación del contenido de C, H, N, y S de los compuestos. Para ello se utilizó un analizador CARLO ERBA EA 1108 de la Unidad de Análisis Elemental de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Determinación de los puntos de fusión

Los puntos de fusión de los diferentes compuestos se determinaron mediante un aparato BÜCHI.

Espectrometría de masas

Para la obtención de los espectros de masas de los ligandos sintetizados, se empleó la técnica de impacto electrónico (IE) utilizando un espectrómetro Micromass AUTOSPEC de la Unidad de Espectrometría de Masas y Proteómica de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro BRUKER IFS-66v con una resolución de 0.25 cm^{-1} y está equipado con un sistema de purga de vacío, tanto para el sistema óptico como para el comportamiento de la muestra y permite el alineamiento automático del interferómetro de Michelson con alta precisión. Dispone además de una serie de visores de haces y detectores que permiten un intervalo de registro de 4000 a 20 cm^{-1}. Como sistema de tratamiento de datos incluye el software OPUS NT.

También se ha utilizado un espectrofotómetro VARIAN FT-IR 670 con microscopio acoplado, configurado para trabajar en IR medio y lejano (7900-20 cm^{-1}) con una resolución de 0.10 cm^{-1} (0.07 no apodizada) y un interferómetro por movimiento neumático para una mayor transmisión. La relación: señal-ruido en 5 seg de 12000:1 con 75 % de atenuación del haz (sólo trasmite el 25 %) y la medida pico a pico con una resolución espectral de 4 cm^{-1}. Ambos espectrofotómetros de la Unidad de Espectroscopia Vibracional de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Las muestras se prepararon en pastillas de KBr para el IR medio, en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} y utilizando nujol entre polietileno para el IR lejano, en el intermedio 500-100 cm^{-1}.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se realizaron empleando los espectrofotómetros BRUKER DPX 250 (250 MHz) y BRUKER AMX 300 (300 MHz) de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Las muestras se disolvieron en DMSO-d_6 y los desplazamientos químicos de las señales están referidos al TMS, empleando la señal del disolvente como referencia interna. En todos los casos se utilizaron tubos de 5 mm de diámetro externo.

Las abreviaturas que se utilizan en la asignación de las señales son las siguientes: c (cuadruplete), d (doblete), m (multiplete), s (singlete), sa (señal ancha) y t (triplete). Esto se hace extensivo al resto de los capítulos.

Preparación de las disoluciones

Las disoluciones se prepararon utilizando como instrumento de pesada la balanza digital SARTORIUS, modelo 2642, con dispositivo de prepesada y sensibilidad de 0.05 mg.

Método asistido por microondas

Las reacciones en las que fue utilizado este método, se realizaron en un aparato de microondas SIEMENS HF 25M 2L2, de 1220 W y 2450 MHz de frecuencia.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales únicos, se realizó un análisis estructural a partir de datos de difracción de rayos X obtenidos con los difractómetros Bruker X8 Kappa APEXII[8] y SMART CCD-1000 de Bruker y los programas SMART/SAINT[9] (Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela).

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-Kα (λ= 0.71073 Å) o Cu-Kα (λ= 1.54184 Å), con la técnica de ω-scan, utilizando el paquete de programas SMART, se redujeron con el programa SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización y también de absorción por un método semiempírico (ψ-scan)[10] o empírico (SADABS)[11].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97[12] y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos pesados[13]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se calcularon sus posiciones geométricamente. En todos los casos, dichos átomos se incluyeron como contribuciones rígidas sobre los átomos a los que están unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1.2 superiores al del correspondiente átomo pesado. Los factores de dispersión atómica se tomaron de *International Tables of Crystallography*[14].

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas PLATON[15], DIAMOND[16] y MERCURY[17].

Tabla 1.1 Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E

Compuesto	HPzAm4DH·H_2O	HPzAm4M·$2H_2O$	HPzAm4E
Fórmula empírica	$C_6H_{10}N_6OS$	$C_7H_{14}N_6O_2S$	$C_8H_{12}N_6OS$
Peso molecular	214.26	246.30	224.30
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	1.71073	1.54184
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Dimen. celda unidad			
a / Å	5.608(2)	5.441(4)	20.610(2)
b / Å	11.026(2)	19.317(11)	5.811(3)
c / Å	15.655(4)	10.800(7)	9.105(8)
α / º	90	90	90
β / º	94.160(3)	94.288(6)	90
γ / º	90	90	90
Volumen / $Å^3$	965.4(5)	1131.9(13)	1090.9(13)
Z	4	4	4
Densidad calc. / Mg/m^3	1.474	1.445	1.366
Coeficiente absor. / mm^{-1}	0.314	2.564	2.469
F(000)	448	520	472
Tamaño del cristal / mm	0.28×0.16×0.16	0.72×0.08×0.08	0.56×0.40×0.04
Intervalo medidas de θ / º	2.26 / 25.86	4.48 / 72.95	4.29 / 72.85
Índices Límite / h,k,l	-6 / 6, -13 / 0, -19 / 0	-6 / 6, -23 / 0, 0 / 13	-25 / 0, 0 / 7, -11 / 0
Reflex. observadas / únicas	1938 / 1869	2378 / 2265	1168 / 1168
Total de medidas a θ / %	100.0	99.9	100.0
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.9515 / 0.9173	0.8212 / 0.2597	0.9077 / 0.3385
Datos / parámetros	1869 / 127	2265 / 146	1168 / 138
Calidad análisis sobre F^2	0.935	1.057	1.076
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1=0.0601, wR_2=0.1281	R_1=0.0438, wR_2=0.1234	R_1=0.0460, wR_2=0.1347
Índices R (datos totales)	R_1=0.2912, wR_2=0.1755	R_1=0.0583, wR_2=0.1328	R_1=0.0510, wR_2=0.1387
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.308 / -0.345	0.278 / -0.343	0.398 / -0.228

Tabla 1.2 Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4DHotaz, Pz124taztAc y (H134taztPz)Cl·H_2O

Compuesto	HPzAm4DHotaz	Pz124taztAc	(H134taztPz)Cl·H_2O
Fórmula empírica	$C_8H_8N_6OS$	$C_8H_7N_5O_2S$	$C_6H_8ClN_5OS$
Peso molecular	236.26	237.25	233.68
Temperatura / K	100	100	100
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	*C*2	*Pca*2_1	*P*2_1/*c*
Dimen. celda unidad			
a / Å	2.353(3)	14.259(9)	5.426(2)
b / Å	3.986(5)	5.024(3)	9.349(4)
c / Å	10.569(13)	13.509(7)	19.497(8)
α / °	90	90	90
β / °	101(7)	90	96(2)
γ / °	90	90	90
Volumen / $Å^3$	971.90(2)	967.83(10)	982.94(7)
Z	4	4	4
Densidad calc. / Mg/m^3	1.615	1.628	1.579
Coeficiente absor. / mm^{-1}	0.321	0.327	0.576
F(000)	488	488	480
Tamaño del cristal / mm	0.72×0.06×0.03	0.69×0.34×0.08	0.28×0.17×0.10
Intervalo medidas de θ / °	1.77 / 25.67	2.85 / 24.76	2.10 / 26.02
Índices Límite / h,k,l	-28 / 28, -4 / 4, 0 / 12	-15 / 0, -5 / 0, -11 / 15	-6 / 6, 0 / 11, 0 / 24
Reflex. observadas / únicas	5504 / 1832	6510 / 1363	15344 / 1935
Total de medidas a θ / %	25.67 / 100	24.76 / 100	26.02 / 99.6
Corrección de absorción	SADABS	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9904 / 0.8020	0.9743 / 0.8058	0.9447 / 0.8554
Datos / parámetros	1832 / 131	1363 / 146	1935 / 127
Calidad análisis sobre F^2	1.050	1.038	1.047
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1=0.0527, wR_2=0.1164	R_1=0.0267, wR_2=0.0575	R_1=0.0256, wR_2=0.0635
Índices R (datos totales)	R_1=0.0725, wR_2=0.1280	R_1=0.0326, wR_2=0.0606	R_1=0.0306, wR_2=0.0662
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.411 / -0.515	0.230 / -0.189	0.336 / -0.248

Tabla 1.3 Datos cristalinos y de refinamiento para PzAm4Motaz y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)

Compuesto	PzAm4Motaz	(H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)
Fórmula empírica	$C_9H_{10}N_6OS$	$C_{14}H_{15}N_{10}S_2Cl$
Peso molecular	250.29	422.93
Temperatura / K	100	100
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	*P*n	*P*$\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	10.771(7)	7.236(9)
b / Å	4.166(3)	11.580(12)
c / Å	12.311(8)	11.743(11)
α / º	90	73(4)
β / º	101	88(5)
γ / º	90	73(5)
Volumen / Å^3	541.28(6)	896.66(17)
Z	2	2
Densidad calc. / Mg/m^3	1.536	1.566
Coeficiente absor. / mm^{-1}	0.293	0.470
F(000)	260	436
Tamaño del cristal / mm	0.80×0.18×0.04	0.44×0.35×0.12
Intervalo medidas de θ / º	2.30 / 25.67	1.82 / 25.68
Índices Límite / h,k,l	-13 / 12, 0 / 5, -15 / 15	-8 / 8, -13 / 14, 0 / 14
Reflex. observadas / únicas	12641 / 1964	13906 / 3384
Total de medidas a θ / %	25.67 / 99.9	25.68 / 99.6
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9884 / 0.7996	0.9457 / 0.8198
Datos / parámetros	1964 / 155	3384 / 244
Calidad análisis sobre F^2	1.154	1.085
Índices R final [I > 2σ (I)]	R_1=0.0762, wR_2=0.2467	R_1=0.0761, wR_2=0.1851
Índices R (datos totales)	R_1=0.0829, wR_2=0.2524	R_1=0.0949, wR_2=0.1968
σ (I) pico / hueco / e Å^{-3}	1.786 / -0.439	1.448 / -0.675

Tabla 1.4 Datos cristalinos y de refinamiento para PzAm4Eotaz y $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2 \cdot H_2O$

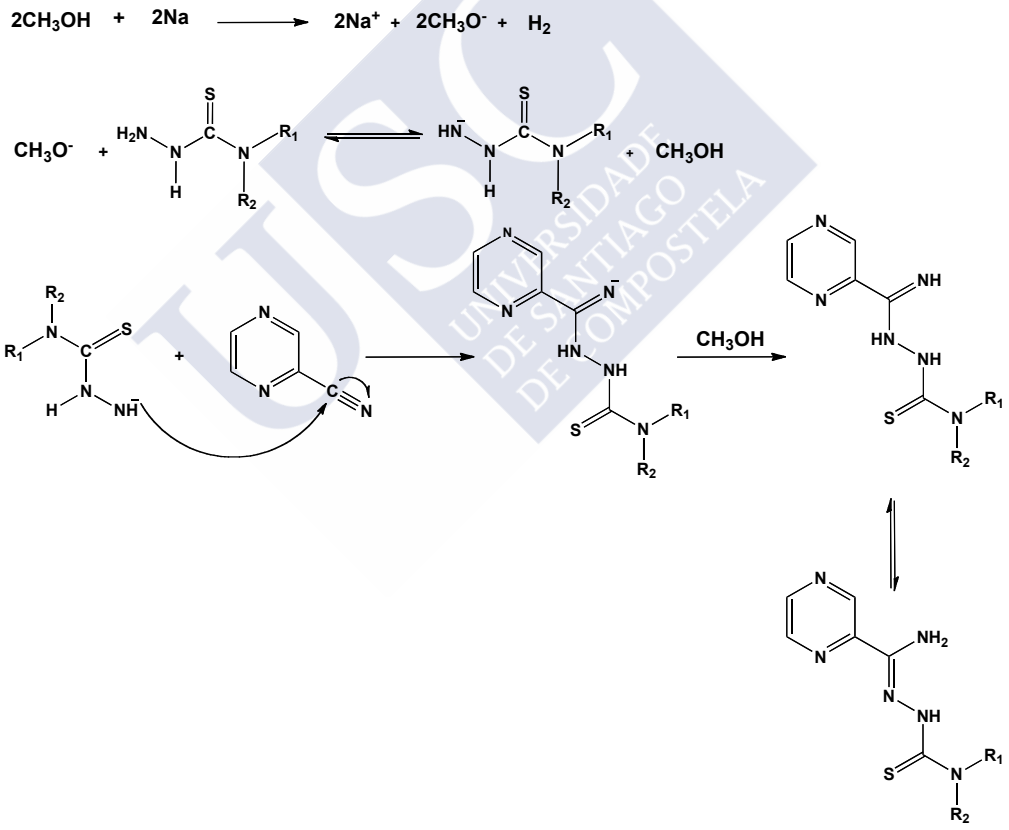
Compuesto	PzAm4Eotaz	$(H_3PzAm4DHotaz)Br_2 \cdot H_2O$
Fórmula empírica	$C_{10}H_{12}N_6OS$	$C_8H_{12}Br_2N_6O_2S$
Peso molecular	264.32	416.12
Temperatura / K	100(2)	100(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	*P*$\bar{1}$	*Pbca*
Dimen. celda unidad		
a / Å	7.854(6)	9.382(7)
b / Å	9.274(8)	12.008(9)
c / Å	9.471(8)	24.663(17)
α / º	66.055(5)	90
β / º	76.203(4)	90
γ / º	77.911(5)	90
Volumen / $Å^3$	607.34(9)	2778.4(4)
Z	2	8
Densidad calc. / Mg/m^3	1.445	1.990
Coeficiente absor. / mm^{-1}	0.265	5.993
F(000)	276	1632
Tamaño del cristal / mm	0.44 x 0.31 x 0.15	0.26 x 0.05 x 0.04
Intervalo medidas de θ / º	2.39 / 26.02	1.65 / 27.88
Índices Límite / h,k,l	-9/9, -10/11, 0/11	0/12, 0/15, 0/32
Reflex. observadas / únicas	10604 / 2387	26470 / 3314
Total de medidas a θ / %	26.02 / 99.4	27.88 / 100.0
Corrección de absorción	ψ-scan	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9613 / 0.8923	0.7955 / 0.3048
Datos / parámetros	2387 / 163	3314 / 172
Calidad análisis sobre F^2	1.042	1.083
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.0976$	$R_1 = 0.0419$, $wR_2 = 0.0803$
Índices R (datos totales)	$R_1 = 0.0638$, $wR_2 = 0.1049$	$R_1 = 0.0774$, $wR_2 = 0.0910$
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.280 / -0.274	0.826 / -0.607

1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.3.2.1 OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS

a) Formación de las tiosemicarbazonas

Las tiosemicarbazonas HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E se sintetizaron por reacción de 2-cianopirazina con la correspondiente tiosemicarbazida en una disolución de sodio en metanol, como se describió previamente para las tiosemicarbazonas derivadas de la piridínformamida[3-5]. El mecanismo se detalla en el Esquema 1.6.



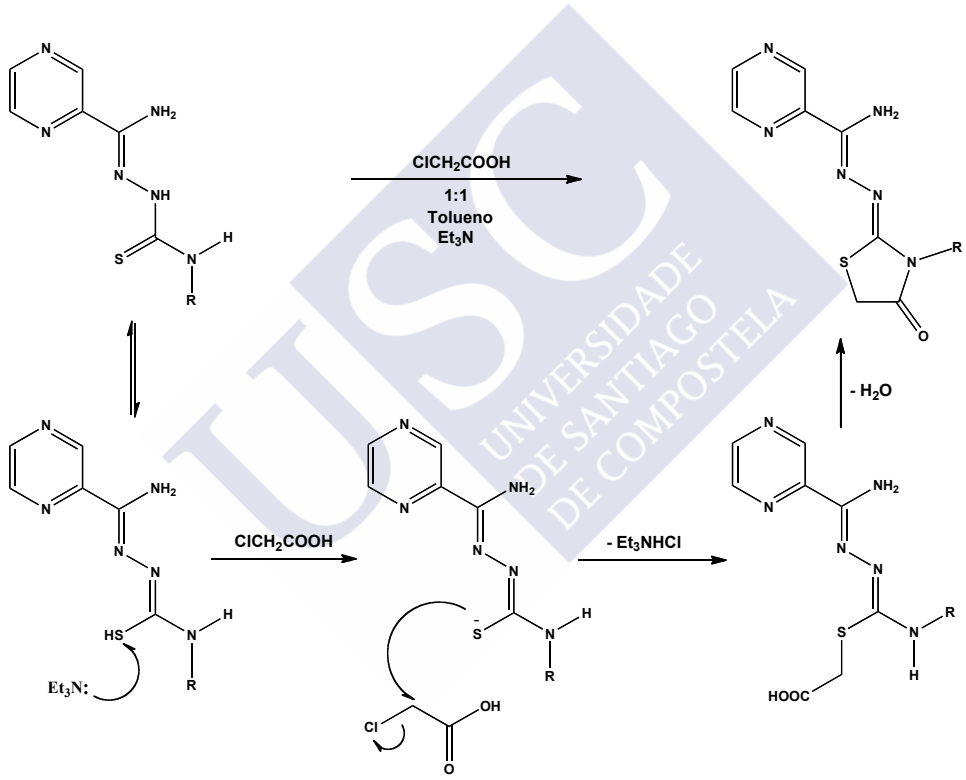
Esquema 1.6 *Síntesis de las tiosemicarbazonas*

b) Ciclación de las tiosemicarbazonas

Método convencional

La síntesis correspondiente a la reacción de cada una de las tiosemicarbazonas sintetizadas con ácido cloroacético, en presencia de trietilamina y a reflujo durante 5 horas, da lugar a la formación de varios compuestos que serán separados mediante sucesivas recristalizaciones.

b.1- Formación de los derivados de tiazolidín-4-onas



Esquema 1.7 *Síntesis de los ligandos tiazolidín-4-onas*

La obtención de HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz, implica un mecanismo de ciclación de las correspondientes tiosemicarbazonas sintetizadas HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E. El posible mecanismo, también descrito en otros compuestos similares en la bibliografía[18,19,20,21], se detalla en el Esquema 1.7.

Las principales etapas que se proponen son las siguientes:

1. Desprotonación de la tiosemicarbazona, a partir de su forma tiol por la presencia de trietilamina.

2. Ataque nucleofílico del átomo de azufre sobre el ácido cloroacético, con la consecuente formación de un intermedio derivado del ácido mercapto acético y liberación de trietilamonio, en forma de cloruro.

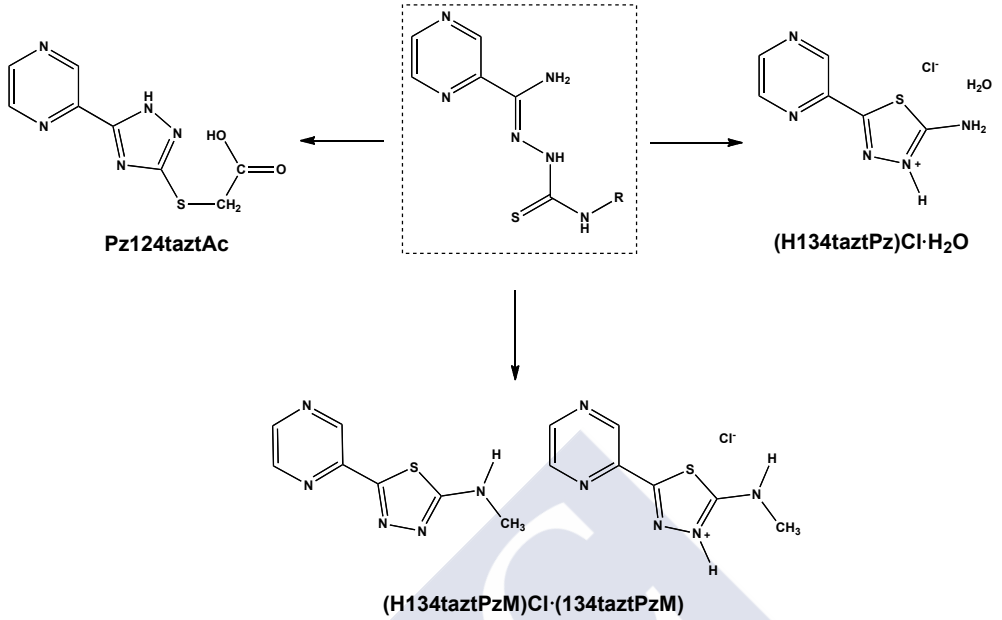
3. Ciclación intramolecular para formar el anillo tiazolidinona con la consecuente eliminación de una molécula de agua.

Estos compuestos se obtienen por recristalización en metanol de los productos crudos obtenidos en las síntesis en tolueno y corresponden en todos los casos al producto mayoritario. Tan solo en la síntesis de PzAm4Eotaz se utilizó otro método de síntesis descrito en la bibliografía[7], con el fin de caracterizar el o los productos minoritarios obtenidos. Aunque esta caracterización no ha sido posible, el hecho de que el tiempo de reacción sea mayor y además el rendimiento para esta síntesis sea menor, son los motivos de que este método no sea extensivo al resto de los ligandos.

b.2- Formación de otros productos secundarios

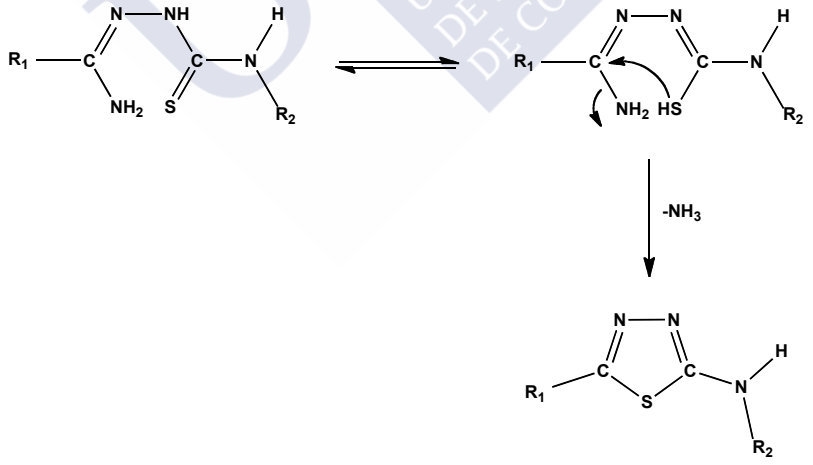
Es conocido el hecho de que las tiosemicarbazonas puedan sufrir procesos de ciclación formando distintos heterociclos de cinco y seis miembros. El procedimiento general implica una ciclación oxidativa, que depende de la estructura de la tiosemicarbazona de partida y de las condiciones adoptadas para llevar a cabo la reacción. La naturaleza de los grupos R es decisiva para la formación de los diferentes heterociclos. Concretamente las tiosemicarbazonas derivadas de HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E presentan un grupo NH_2 en el carbono azometino que puede conducir a la formación de 1,2,4-triazol-3-tiona, 1,2,4 triazol o 1,3,4-tiadiazol[22,23,24,25].

Por tanto, además de los derivados de tiazolidinonas descritos en el apartado anterior, se han formado otros productos minoritarios (Esquema 1.8), algunos de los cuales ha sido posible su caracterización mediante difracción de rayos X. Estos productos son la consecuencia de reacciones de ciclación intramolecular de la tiosemicarbazona de partida, las cuales pueden ser explicadas en base a que este tipo de ligandos, como se ha mencionado anteriormente, se consideran sustratos bastante habituales y adecuados para formar anillos de cinco miembros, tales como triazoles y tiadiazoles.



Esquema 1.8 *Productos secundarios obtenidos*

b.2.1- Formación de los derivados de 1,3,4-tiadiazol: (H134taztPz)Cl·H_2O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)



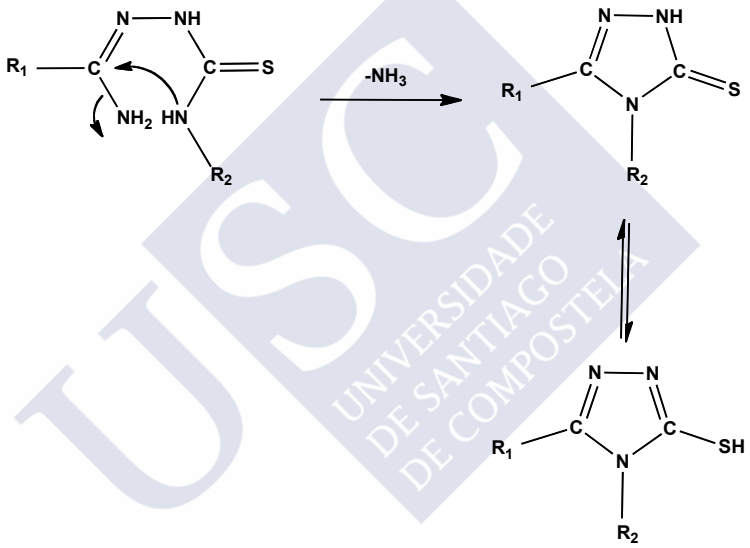
Esquema 1.9 *Mecanismo de ciclación propuesto para 1,3,4-tiadiazol*

El mecanismo que se sugiere para la formación de 1,3,4-tiadiazol se basa en el ataque nucleofílico del átomo de azufre al átomo del carbono azometino, con la

consecuente eliminación de una molécula de NH_3, tal como se describe en el Esquema 1.9. Los compuestos obtenidos son sales, donde los cloruros proceden del ácido cloroacético.

b.2.2- Formación del derivado de 1,2,4-triazol-3-tiona: Pz124taztAc

El mecanismo de ciclación propuesto para la formación de 1,2,4-triazol-3-tiona, tal como se sugiere en el Esquema 1.10, implica un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno tioamida N4 sobre el átomo de carbono azometino, con la posterior eliminación de una molécula de NH_3. Esta ciclación también se observó en los derivados de la 2-piridíntiosemicarbazona en presencia de Ag^{I} [26].



Esquema 1.10 *Mecanismo de ciclación propuesto para 1,2,4-triazol-3-tiona*

Posteriormente a la formación del anillo 1,2,4-triazol-3-tiona, tendría lugar un ataque nucleofílico, a partir del compuesto en su forma tiol, del átomo de azufre sobre el ácido cloroacético dando lugar a la formación de Pz124taztAc.

Síntesis por microondas. Comparación con la síntesis convencional

La síntesis por microondas se realiza con los mismos reactivos y disolvente que la síntesis convencional en tolueno, aunque la relación molar usada en este método, entre tiosemicarbazona y ácido cloroacético es 1:2 en comparación con la síntesis convencional.

Las principales diferencias entre la síntesis convencional y por microondas son:

- *Número de productos obtenidos.* Mientras que en la síntesis convencional se obtuvieron otros productos secundarios tales como derivados de triazol y tiadiazol, la síntesis por microondas conduce exclusivamente a la obtención del derivado de la tiazolidina.
- *Tiempos de reacción*, los cuales son menores en el método asistido por microondas ya que se utilizan tiempos entre 30 min y 1 h, mientras que en la síntesis convencional se necesitan al menos 5 h de reflujo fuerte y además agitación de 1 día.
- *Rendimiento.* Estos oscilan entre el 53 % y el 96 % en el método asistido por microondas y entre el 43 % y 77 % en el método convencional. Tan sólo en el ligando PzAm4Eotaz se obtiene un rendimiento ligeramente menor que en el método asistido por microondas, lo que podría ser debido al menor tiempo empleado en esta síntesis comparado con los otros dos ligandos.

Por tanto, podríamos concluir que, para la síntesis de ligandos derivados de tiazolidín-4-onas a partir de tiosemicarbazonas, el método asistido por microondas es más efectivo que el método convencional porque es más rápido, se obtiene un único producto y en general, se obtienen mejores rendimientos.

1.3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S de los compuestos sintetizados, tanto de las tiosemicarbazonas como de los derivados de tiazolidín-4-onas. Debido a que algunos de estos productos minoritarios fueron obtenidos en pequeña cantidad, no fue posible su caracterización utilizando todas las técnicas.

Los resultados experimentales de los análisis elementales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para los distintos compuestos expresado en %, se reflejan en la síntesis de cada ligando en el apartado 1.2. Además se especifican algunas de sus propiedades físicas, tales como el color y sus puntos de fusión.

Los valores experimentales obtenidos concuerdan, dentro de los márgenes de error, con los valores esperados según la formulación del compuesto.

Las tiosemicarbazonas de partida sintetizadas y los ligandos HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz son sólidos de color blancuzco o amarillo, estables al aire y a la luz. Los productos secundarios obtenidos por síntesis convencional derivados de los anillos triazol y tiadiazol: (H134taztPz)Cl·

H_2O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) y Pz124taztAc son de color marrón y también estables.

Las tiosemicarbazonas HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E presentan puntos de fusión que varían desde 282 ºC hasta 189 ºC, respectivamente, consecuencia de una disminución en la asociación molecular. La temperatura de descomposición, a pesar del aumento de su masa molecular, disminuye a medida que N4 se encuentra sustituido por una cadena más larga de átomos de carbono. Los ligandos HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz presentan el mismo comportamiento.

1.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas de los ligandos se obtuvieron mediante la técnica de impacto electrónico (IE) y los resultados se muestran en la síntesis de cada compuesto en el apartado 1.2.

IE es una técnica de ionización dura debido a que la muestra tiene que estar en fase gaseosa, para ello necesita un alto vacío y una temperatura elevada en la fuente de ionización. Para ionizar la muestra y fragmentarla, la energía utilizada proviene de la interacción de los electrones emitidos desde un filamento metálico calentado eléctricamente hasta la incandescencia.

Se utilizó esta técnica con los ligandos sintetizados porque es muy apropiada cuando se trabaja con compuestos de bajo peso molecular y que presenten estabilidad térmica elevada.

En las Figuras 1.2 y 1.3 se muestran a modo de ejemplo dos espectros de masas: la tiosemicarbazona HPzAm4E y su derivado de tiazolidín-4-ona PzAm4Eotaz. La fragmentación observada es análoga a ligandos derivados de la cianopiridina[21].

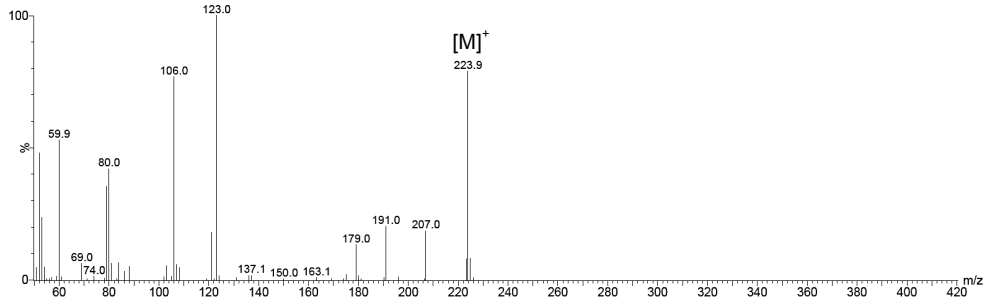


Figura 1.2 *Espectro de masas IE de HPzAm4E*

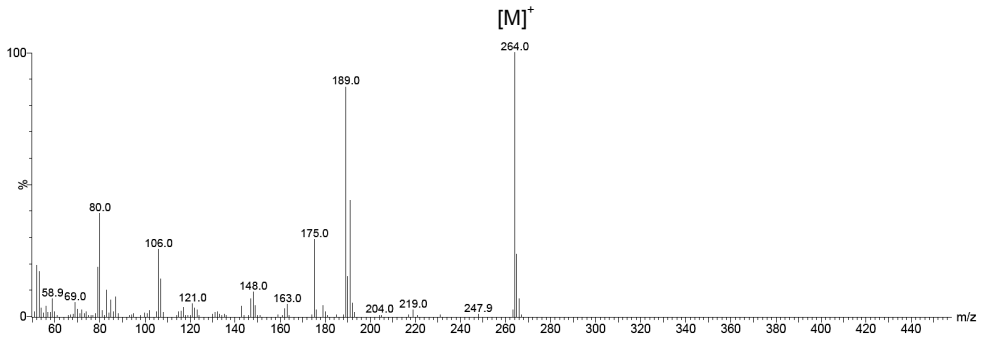


Figura 1.3 *Espectro de masas IE de PzAm4Eotaz*

Las características más destacadas en los espectros de estos ligandos son:

- Se observa el pico correspondiente al ion molecular en todos los espectros. Además, este pico presenta una elevada intensidad, lo que sugiere una elevada estabilidad de los ligandos.
- Tanto las tiosemicarbazonas como los derivados de las tiazolidín-4-onas presentan una fragmentación parecida, siendo común la pérdida de diferentes fragmentos con átomos de S o de N.
- El fragmento correspondiente a $[C_5H_4N_3]^+$ (*m/z* 106.0) aparece en todos ellos y, en ocasiones, con una abundancia relativamente elevada.
- La especie correspondiente al anillo de pirazina protonada (*m/z* 79.0) está presente también en todos los espectros.

1.3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han resuelto las estructuras cristalinas de HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$, HPzAm4E, HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz, todas obtenidas en metanol a partir de cristales únicos obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 1.2. Además, se incluye en este capítulo la estructura (H_3PzAm4DHotaz)Br_2·H_2O, la cual ha sido obtenida como producto de la reacción de HPzAm4DHotaz con $NiBr_2$·$3H_2O$ y debido a que corresponde a una sal de ligando se discute en este apartado.

Los datos cristalinos y de refinamiento más importantes de los compuestos que se discuten en este apartado, se recogen en las Tablas 1.1-1.4 en el apartado 1.3.1.

1.3.2.4.1 Tiosemicarbazonas: HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E

Se han resuelto las estructuras cristalinas de las tiosemicarbazonas HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 1.2.1. Las Figuras 1.4-1.6 muestran las estructuras cristalinas de las tiosemicarbazonas, cuyas distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 1.5.

Comparando las distancias de enlace de las tiosemicarbazonas HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E podemos observar que no existen diferencias significativas entre ellas. Todas las longitudes y ángulos de enlace están dentro de los rangos esperados[3-5,27,28,29,30,31,32,33].

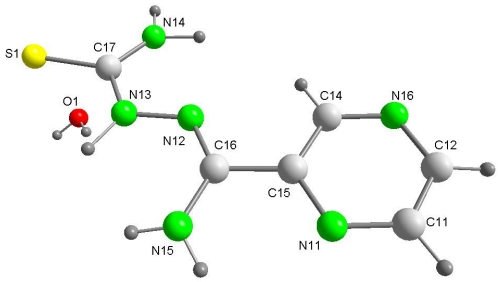


Figura 1.4 *Estructura molecular de HPzAm4DH*

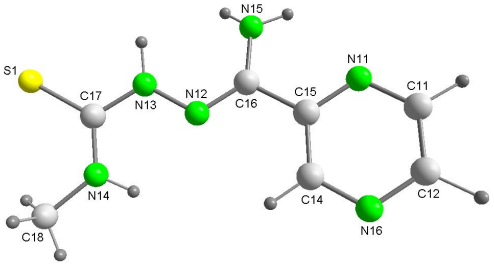


Figura 1.5 *Estructura molecular de HPzAm4M*

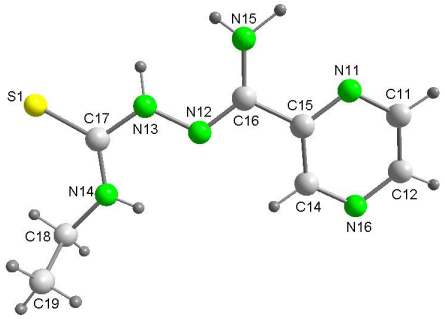


Figura 1.6 *Estructura molecular de HPzAm4E*

Las tiosemicarbazonas adoptan una disposición tipo **E** en torno al enlace C(17)-N(13), situándose el enlace C(17)-S en disposición *trans* al N(12)-N(13) y además este enlace N(12)-N(13) se encuentra en *cis* respecto al C(16)-N(15), alejándose así la cadena de tiosemicarbazona del anillo pirazínico, al igual que sucede en tiosemicarbazonas no- o mono-sustituidas sobre el N(4) tioamida[4,5].

En cuanto a sus longitudes de enlace, las distancias N(13)-C(17) y C(17)-N(14) se sitúan, respectivamente, en los intervalos 1.350-1.363 Å y 1.318-1.329 Å. En ambos casos, estas distancias de enlace son más cortas que las que cabría esperar para un enlace sencillo C(sp^2)-N, que sería de 1.446 Å, lo que es indicativo de un carácter parcial de doble enlace.

Tabla 1.5 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$, HPzAm4E

COMPUESTO	HPzAm4DH·H_2O	HPzAm4M·$2H_2O$	HPzAm4E
Distancias/Å			
S-C(17)	1.688(5)	1.693(2)	1.683(4)
N(12)-N(13)	1.380(5)	1.383(2)	1.385(4)
N(12)-C(16)	1.294(6)	1.294(3)	1.281(5)
N(13)-C(17)	1.357(6)	1.350(3)	1.363(5)
N(14)-C(17)	1.321(6)	1.329(3)	1.318(5)
Ángulos/º			
N(12)-C(16)-C(15)	114.0(5)	115.8(17)	116.2(3)
N(13)-C(17)-N(14)	115.6(5)	116.7(18)	116.1(3)
N(13)-C(17)-S	120.4(4)	120.1(15)	117.6(3)
N(14)-C(17)-S	124.0(4)	123.2(16)	126.3(3)
C(16)-N(12)-N(13)	118.8(4)	116.7(16)	116.2(3)
C(17)-N(13)-N(12)	116.9(4)	118.4(16)	119.2(3)

Las distancias de enlace C(16)-N(12), entre 1.281(5) y 1.294(6) Å, son mayores que las correspondientes a un enlace doble y las N(12)-N(13), en el intervalo 1.380(5)-1.385(4) Å, son menores que para un enlace simple. Este alargamiento y acortamiento, respectivamente, puede explicarse en base a la deslocalización de carga existente en la molécula.

El enlace C(17)-S oscila entre 1.683(4) y 1.693(2) Å, estas distancias se sitúan entre un enlace simple C-S (1.82 Å) y un doble enlace (1.56 Å), lo que es indicativo de la existencia de un carácter parcial de doble enlace y conjugación del sistema[34], al igual que sucedía con las distancias de enlace discutidas anteriormente.

En cuanto a los ángulos de enlace, los valores son similares entre sí, observándose pequeñas diferencias atribuidas al diferente volumen de los grupos unidos al nitrógeno N(14) tioamida.

Tabla 1.6 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		HPzAm4DH·H_2O		
N(13)-H(13A)...O(1)[1]	1.05	1.87	2.913(5)	169.8
N(14)-H(14A)...N(16)[2]	1.01	1.97	2.948(6)	163.4
N(14)-H(14B)...S(1)[3]	1.07	2.83	3.662(5)	135.3
N(15)-H(15A)...O(1)[1]	0.93	2.13	2.962(6)	149.2
N(15)-H(15B)...N(11)[4]	0.87	2.47	3.168(6)	137.3
O(1)-H(1A)...S(1)[5]	0.88	2.61	3.348(4)	141.5
[1] x-1, y, z [2] -x+1, y+½, -z+½ [3] -x+1, y-½, -z+½ [4] -x-1, -y, -z [5] -x+1, -y+1, -z				
		HPzAm4M·$2H_2O$		
N(13)-H(13A)...O(1)[1]	0.89	2.14	3.032(2)	175.3
N(14)-H(14A)...S(1)[2]	0.95	2.74	3.4360(19)	130.5
N(15)-H(15A)...O(1)[1]	0.89	2.06	2.936(2)	165.7
N(15)-H(15B)...N(11)[3]	0.84	2.60	3.288(3)	139.8
O(1)-H(1A)...O(2)	0.94	1.89	2.819(3)	170.9
O(1)-H(1B)...S(1)[4]	0.94	2.77	3.4771(19)	132.8
O(2)-H(2A)...N(16)[1]	0.93	2.04	2.912(3)	154.7
O(2)-H(2B)...S(1)	0.99	2.41	3.392(2)	172.8
[1] x+½, -y+½, z+½ [2] x-½, -y+½, z-½ [3] -x+3, -y+1, -z+1 [4] x+½, -y+½, z-½				
		HPzAm4E		
N(13)-H(13A)...N(16)[1]	0.89	2.14	3.032(2)	175.3
N(14)-H(14A)...S(1)[2]	0.95	2.74	3.4360(19)	130.5
N(15)-H(15A)...N(12)[3]	0.89	2.06	2.936(2)	165.7
N(15)-H(15A)...N(14)[3]	0.84	2.60	3.288(3)	139.8
[1] -x+1/2, y+1/2, z-1/2 [2] x, -y-1, z [3] -x+3, -y+1, -z+1 [4] -x+1/2, y, z-1/2				

La planaridad en la cadena tiosemicarbazona es evidente debido a que los planos formados por los átomos C(16)/N(12)/N(13)/C(17)/S(1)/N(14) para HPzAm4DH·H_2O, HPzAm4M·$2H_2O$ y HPzAm4E, presentan valores de rms de 0.0234, 0.0402 y 0.0512 Å, respectivamente, y además esta planaridad se conserva teniendo en cuenta el anillo pirazina, ya que forman ángulos de 3.61(0.27)º, 2.43(0.38)º y 13.52(0.27)º con la cadena.

En las estructuras cristalinas HPzAm4DH·H_2O y HPzAm4M·$2H_2O$ se pueden encontrar interacciones débiles intermoleculares (Tabla 1.6), donde están implicados los hidrógenos de N(13), N(14), N(15) y oxígenos de moléculas de agua con átomos de moléculas vecinas: azufre, nitrógenos N(1) y N(6) pirazínicos y

oxígenos de moléculas de agua. Por el contrario, HPzAm4E presenta menor número de enlaces de hidrógeno debido a la ausencia de moléculas de agua de cristalización y las interacciones se dan también entre los hidrógenos de N(13), N(14) y N(15) con S y con los nitrógenos N(16), N(12) y N(14) de moléculas vecinas.

1.3.2.4.2 Derivados de tiazolidín-4-onas: HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz, PzAm4Eotaz y (H_3PzAm4DHotaz)Br_2·H_2O

Se han resuelto las estructuras cristalinas de HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz, todas ellas han sido obtenidas en metanol a partir de cristales únicos obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 1.2.2. Además, se incluye la estructura (H_3PzAm4DHotaz)Br_2·H_2O, tal como se ha mencionado anteriormente. Las Figuras 1.7-1.10 muestran la representación de estas estructuras.

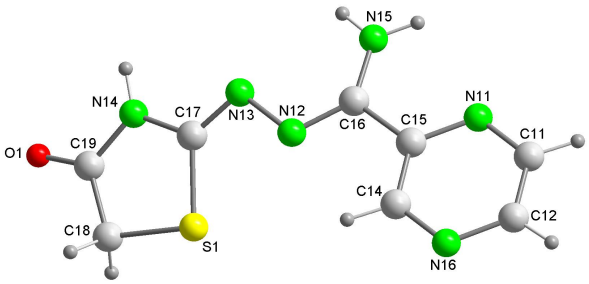


Figura 1.7 *Estructura molecular de HPzAm4DHotaz*

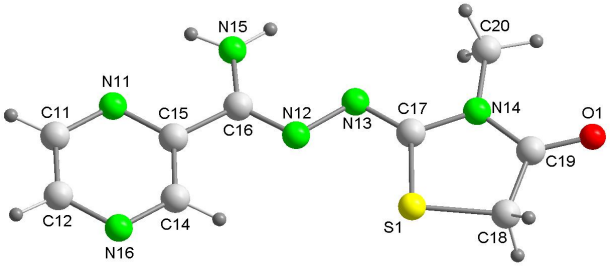


Figura 1.8 *Estructura molecular de PzAm4Motaz*

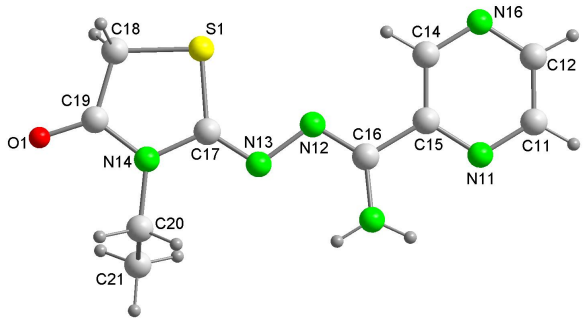


Figura 1.9 *Estructura molecular de PzAm4Eotaz*

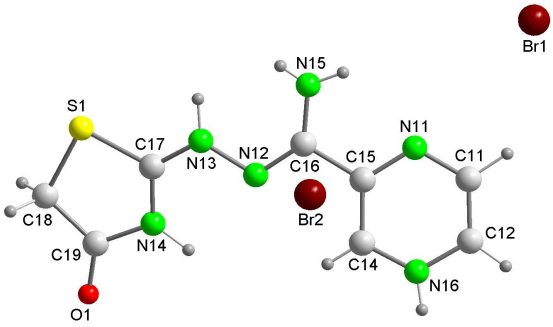


Figura 1.10 *Estructura molecular de (H_3PzAm4DHotaz)Br_2*

Las distancias y ángulos de enlace están de acuerdo con los valores esperados para el anillo oxotiazolidina[35,36,37,38,39]. La Tabla 1.7 recoge las distancias y ángulos de enlace más significativos para estos compuestos.

La comparación de las distancias de enlace de HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz con las tiosemicarbazonas de partida HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E respectivamente, muestra que la ciclación provoca un aumento de los enlaces N(12)-N(13) y C(17)-N(14), pero el enlace N(13)-C(17) disminuye con respecto a las tiosemicarbazonas debido al incremento en el carácter parcial de doble enlace. Estas distancias de enlace son similares a las encontradas en la bibliografía[21].

La formación del compuesto (H_3PzAm4DHotaz)Br_2·H_2O implica una doble protonación en el nitrógeno pirazínico y en el nitrógeno azometino respecto del ligando libre HPzAm4DHotaz, de manera que consigue su neutralidad con dos bromuros procedentes de la sal metálica. Esta doble protonación conlleva un acortamiento de las distancias N(12)-N(13), C(17)-N(14) y C(17)-S y un alargamiento de la distancia N(13)-C(17) con respecto a HPzAm4DHotaz.

En todas las estructuras el enlace C-S está en posición *cis* con respecto al grupo hidrazínico, mientras que en las tiosemicarbazonas de partida el enlace C=S está en posición *trans* al grupo N(12)-N(13), con lo cual la formación de estos

pentaciclos implica una rotación de 180º del grupo tioamida[40,41]. Esto ocurre en todos los casos excepto en $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$, donde la presencia de los contraiones bromuro parece obligar a una nueva rotación, por formación de enlace de hidrógeno N14-H···Br y, al igual que en la tiosemicarbazona de partida, los grupos C-S y N(12)-N(13) están en disposición *trans*.

En cuanto a los ángulos de enlace, el más afectado por la ciclación, como es obvio, corresponde al N(14)-C(17)-S, el cual decrece en todos los ligandos en torno a 11º con respecto a las tiosemicarbazonas libres debido a la tensión del pentaciclo formado. Sin embargo, los ángulos N(13)-C(17)-S y N(13)-C(17)-N(14) se incrementan entre 4 y 8º con la formación de la tiazolidín-4-ona.

Tabla 1.7 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz, PzAm4Eotaz y $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$

Compuesto	HPzAm4DHotaz	PzAm4Motaz	PzAm4Eotaz	$(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$
Distancias/Å				
S-C(17)	1.749(4)	1.758(8)	1.735(4)	1.760(2)
S-C(18)	1.811(4)	1.815(8)	1.814(4)	1.805(2)
O(1)-C(19)	1.231(5)	1.227(10)	1.220(5)	1.215(2)
N(12)-N(13)	1.421(5)	1.410(9)	1.396(5)	1.413(2)
N(12)-C(16)	1.301(5)	1.309(10)	1.296(5)	1.293(2)
N(13)-C(17)	1.288(5)	1.286(10)	1.305(5)	1.272(3)
N(14)-C(17)	1.379(5)	1.382(10)	1.354(5)	1.393(2)
N(14)-C(19)	1.356(5)	1.368(10)	1.389(6)	1.365(3)
N(15)-C(16)	1.331(5)	1.356(10)	1.337(5)	1.348(2)
C(18)-C(19)	1.501(6)	1.503(12)	1.510(6)	1.514(3)
N(14)-C(20)	----	1.454(10)	1.470(2)	1.470(2)
C(15)-C(16)	1.494(5)	1.472(11)	1.494(6)	1.485(3)
Ángulos/º				
C(19)-N(14)-C(17)	115.8(3)	124.0(7)	114.3(4)	116.88(16)
N(12)-C(16)-N(15)	128.3(4)	126.6(7)	130.3(4)	126.98(18)
N(12)-C(16)-C(15)	114.8(4)	115.4(6)	114.6(4)	116.78(17)
N(15)-C(16)-C(15)	116.8(4)	118.0(7)	115.1(4)	116.24(18)
N(13)-C(17)-N(14)	123.2(3)	122.3(7)	123.0(4)	121.95(17)
C(17)-S(1)-C(18)	91.16(19)	91.0(4)	90.6(2)	91.81(9)
N(13)-C(17)-S	124.3(3)	125.0(6)	121.7(3)	126.47(15)
N(14)-C(17)-S	112.5(3)	112.7(6)	115.2(3)	111.58(15)
C(19)-C(18)-S	107.0(3)	107.3(6)	107.3(3)	107.99(14)
O(1)-C(19)-N(14)	123.4(4)	123.7(8)	122.6(4)	124.07(19)
C(16)-N(12)-N(13)	113.0(3)	111.7(6)	113.8(3)	124.2(2)
C(17)-N(13)-N(12)	108.2(3)	109.5(6)	118.1(4)	111.37(15)
O(1)-C(19)-C(18)	124.1(4)	123.6(8)	125.1(4)	110.32(16)

Los anillos tiazolidínicos C(17)/S(1)/C(18)/C(19)/N(14) son prácticamente planos[42,43,44] como indican sus valores rms de 0.0431, 0.0422, 0.0117 y 0.0227 Å para HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz, PzAm4Eotaz y $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$, respectivamente, mientras que el plano C(16)/N(12)/N(13)/C(17)/S(1)/N(14) tiene un rms de 0.1246, 0.0093, 0,0059 y 0.0424 Å lo que indica planaridad en todos los casos excepto en HPzAm4DHotaz. La planaridad también se pone de manifiesto si se considera este esqueleto y el anillo tiazolidina C(17)/S(1)/C(18)/C(19)/N(14) como indican los ángulos entre ambos planos, con valores de 3.89º en HPzAm4DHotaz, 3.88º en PzAm4Motaz, 0.71º en PzAm4Eotaz y 1.20º en $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$. El plano del anillo pirazina en cada compuesto forma un ángulo de 29.40º, 4.82º, 6.37º y 19.10º con el plano formado por C(16)/N(12)/ N(13)/C(17)/S(1)/N(14). Los mayores ángulos observados en HPzAm4DHotaz y $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$ puede estar relacionado con la presencia de un N(4)-H y por tanto, con la existencia de un mayor número de enlaces de hidrógeno en estos compuestos.

Tabla 1.8 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz, PzAm4Eotaz y $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		HPzAm4DHotaz		
N(14)-H(14A)...N(13)[1]	0.81	2.15	2.951(5)	169.9
N(15)-H(15A)...O(1)[2]	0.85	2.26	2.970(4)	141.4
N(15)-H(15B)...N(11)[3]	0.86	2.26	3.092(5)	161.0
[1] –x+1/2, y+1/2, -z+1 [2] –x+1/2, y-1/2, -z+1 [3] –x+1, y, -z+1				
		PzAm4Motaz		
N(15)-H(15B)...O(1)[1]	0.88	2.69	3.416(9)	141.3
N(15)-H(15A)...N(16)[2]	0.88	2.22	3.018(9)	150.7
[1] x+1/2, -y+1, z-1/2 [2] x-1, -y+2, z-1/2				
		PzAmEotaz		
N(15)-H(15A)...N(16)[1]	0.86	2.35	3.058(2)	139.6
N(15)-H(15A)...N(11)	0.88	2.32	2.689(2)	105.0
N(15)-H(15A)...N(13)	0.86	2.30	2.630(2)	102.6
[1] x-1, y, z				
		$(H_3PzAm4DHotaz)Br_2{\cdot}H_2O$		
N(13)-H(13A)...Br(2)[1]	0.96	2.25	3.200(4)	172.2
N(14)-H(14A)...Br(1)[2]	0.95	2.46	3.368(4)	158.4
N(15)-H(15B)...Br(2)[1]	0.74	2.59	3.321(4)	168.3
N(16)-H(16)...O(2)[3]	0.85	1.82	2.649(5)	165.3
O(2)-H(2A)...Br(1)	0.82	2.45	3.269(3)	176.2
O(2)-H(2B)...Br(1)[4]	0.87	2.47	3.316(3)	163.4
[1] -x+3/2,y+1/2,z [2] x+1,y,z [3] -x+1,y-1/2,-z+1/2 [4] x-1/2,y,-z+1/2				

El empaquetamiento cristalino se caracteriza por la existencia de interacciones débiles intermoleculares. La Tabla 1.8 recoge los parámetros de enlaces de hidrógeno para estas estructuras.

El empaquetamiento molecular de HPzAm4DHotaz revela la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el grupo N(15)-H amino con el O(1) del grupo carbonilo y N(11) del anillo pirazínico y además entre N(14) del anillo tiazolidínico con N(13) azometino, en todos los casos de moléculas vecinas. Estas interacciones dan lugar a una doble cadena 1D en el plano *ca* (Figura 1.11).

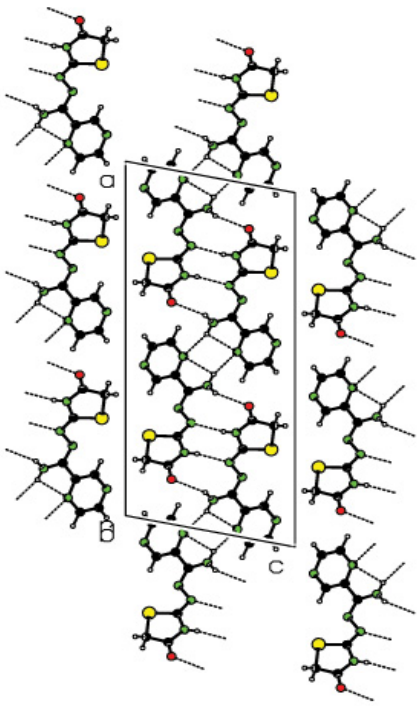
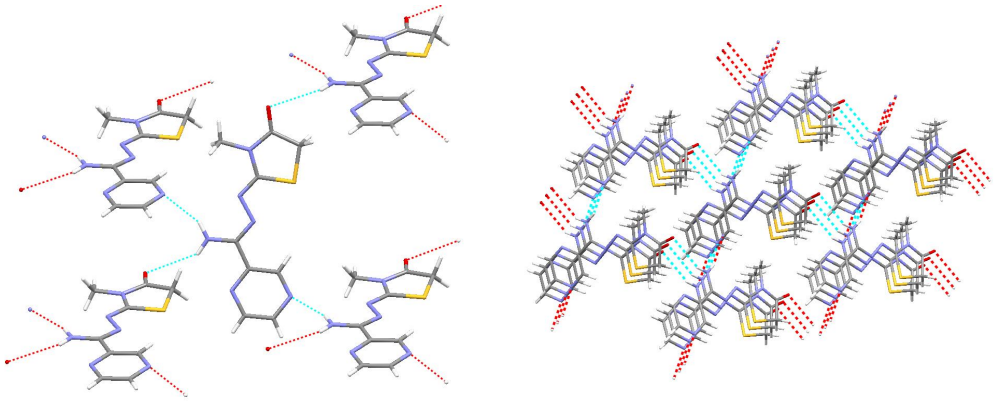


Figura 1.11 *Empaquetamiento molecular de HPzAm4DHotaz en el plano ca mostrando los enlaces de hidrógeno*

En la estructura cristalina de PzAm4Motaz se detectan interacciones de hidrógeno entre los dos hidrógenos del N(15) con el N(16) de la pirazina y con el oxígeno de la tiazolidina (Figura 1.12 **(a, b)**). Sin embargo, el empaquetamiento cristalino de PzAm4Eotaz genera cadenas infinitas 1D a lo largo del eje *b*, debido a la interacción de uno de los hidrógenos de N(15) con el N(16) de una molécula vecina (Figura 1.13). Además, esta estructura presenta interacciones intramoleculares entre el otro hidrógeno de N(15)-H con los nitrógenos N(11) pirazínico y N(13) azometino.



(a) **(b)**

Figura 1.12 *Empaquetamiento molecular de PzAm4Motaz mostrando los enlaces de hidrógeno*

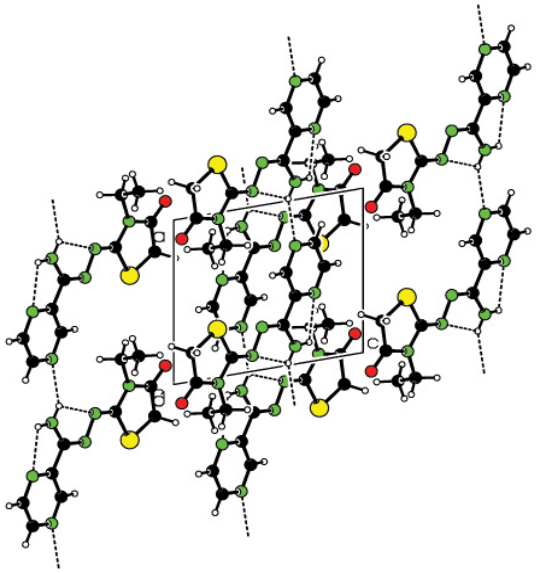
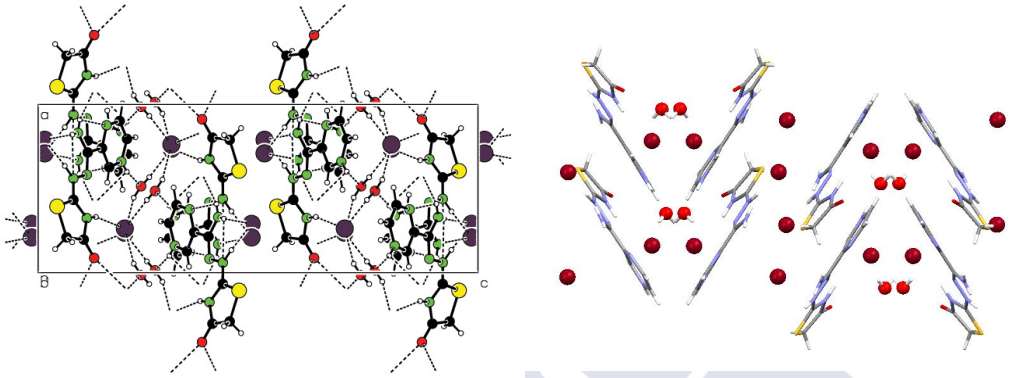


Figura 1.13 *Empaquetamiento molecular de PzAm4Eotaz a lo largo del eje b mostrando los enlaces de hidrógeno*

El compuesto $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2 \cdot H_2O$ presenta un mayor número de interacciones débiles debido a la doble protonación de los nitrógenos N(13) y N(16), a la presencia de una molécula de agua y a los iones bromuro. En la Figura 1.14 **(a)** se muestran las interacciones débiles entre los hidrógenos de N(13), N(14) y N(15) con bromuros de moléculas vecinas. Además, el N(16)-H(16) interacciona

débilmente con el oxígeno del H_2O de una molécula adyacente; este oxígeno también interacciona intermolecularmente con los bromuros que están como contraiones. Todas estas interacciones generan una estructura 2D como se muestra en la Figura 1.14 **(b)**, donde a lo largo del eje *a* se observa una capa de moléculas de agua y átomos de Br(1) insertadas entre los ligandos y una capa exterior de átomos de Br(2).



(a) **(b)**

Figura 1.14 *Empaquetamiento molecular de $(H_3PzAm4DHotaz)Br_2 \cdot H_2O$*

1.3.2.4.3 Pz124taztAc, (H134taztPz)Cl·H₂O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)

Se han resuelto las estructuras cristalinas de los productos minoritarios Pz124taztAc y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) obtenidos en metanol y (H134taztPz)Cl·H_2O obtenido en etanol a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 1.2.2. En las Figuras 1.15-1.17 se encuentran representadas en dichas estructuras y sus distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 1.9.

Una de las distancias características de los anillos tiadiazol y triazol es la distancia N(12)-N(13)[45,46,47,48], con valores aproximados de 1.37 Å en (H134taztPz)Cl·H_2O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) y ligeramente inferior (1.36 Å) en el derivado del triazol Pz124taztAc. Sin embargo, esta distancia es ligeramente superior, en torno a 1.40 Å, en HPzAm4DHotaz y PzAm4Motaz, lo que indica un mayor carácter de enlace simple en los derivados de la tiazolidina. Por el contrario, un mayor carácter de doble enlace es observado en la distancia N(13)-C(17) (1.28 Å) en los derivados de la tiazolidina con respecto a los anillos tiadiazol y triazol, que presenta distancias en torno a 1.32 Å.

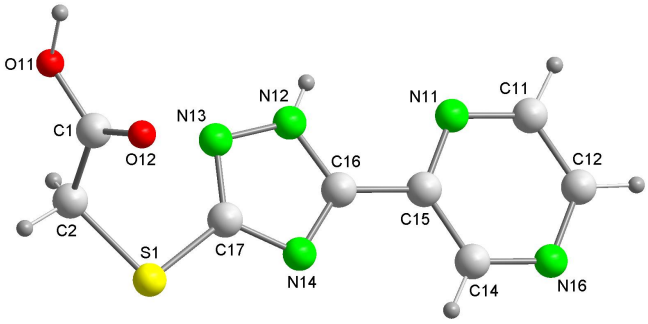


Figura 1.15 *Estructura molecular de Pz124taztAc*

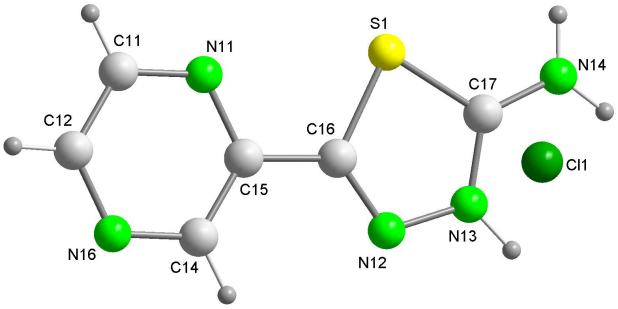
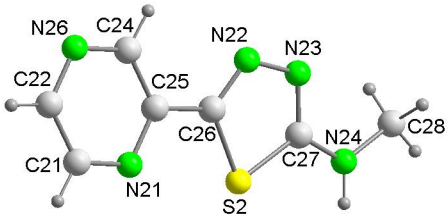


Figura 1.16 *Estructura molecular de (H134taztPz)Cl*



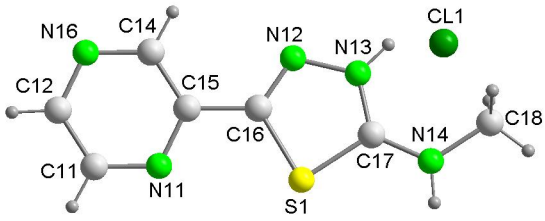


Figura 1.17 *Estructura molecular de (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)*

Tabla 1.9 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para Pz124taztAc, (H134taztPz)Cl·H_2O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)

Compuesto	Pz124taztAc	(H134taztPz)Cl·H_2O	(H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)
Distancias/*Å*			
S(1)-C(17)	1.751(3)	1.734(16)	1.737(5)/1.733(6)
S(1)-C(16)	---	1.749(16)	1.753(5)/1.757(5)
N(14)-C(18)	---	---	1.461(7)/1.442(7)
N(12)-N(13)	1.357(3)	1.373(18)	1.372(6)/1.378(6)
N(12)-C(16)	1.331(4)	1.293(2)	1.278(7)/1.287(7)
N(13)-C(17)	1.322(4)	1.334(2)	1.325(7)/1.317(7)
N(14)-C(17)	1.362(4)	1.314(2)	1.339(7)/1.356(7)
C(15)-C(16)	1.467(4)	1.467(2)	1.466(7)/1.477(7)
N(14)-C(16)	1.329(4)	---	---
S-C(2)	1.802(3)	---	---
C(1)-C(2)	1.502(4)	---	---
O(11)-C(1)	1.323(3)	---	---
O(12)-C(1)	1.205(4)	---	---
Ángulos/º			
C(15)-N(11)-C(11)	115.5(2)	116.13(14)	116.7(5)/115.7(5)
C(16)-N(12)-N(13)	111.2(3)	109.23(13)	110.8(4)/113.8(4)
C(17)-N(13)-N(12)	101.5(2)	116.63(13)	114.9(4)/110.8(4)
N(14)-C(17)-S	120.8(2)	124.16(13)	121.7(4)/120.9(4)
C(14)-N(16)-C(12)	115.7(3)	116.42(15)	116.6(5)/116.1(5)
N(11)-C(15)-C(16)	115.8(2)	114.26(14)	116.1(5)/117.0(5)
N(13)-C(17)-N(14)	115.1(2)	125.07(15)	126.2(5)/123.5(5)
N(11)-C(11)-C(12)	122.2(3)	121.77(16)	121.2(5)/122.5(5)
N(16)-C(14)-C(15)	121.5(3)	121.46(16)	121.4(5)/122.6(5)
C(17)-S(1)-C(18)	---	---	---
C(17)-S(1)-C(2)	98.51(14)	---	---
C(17)-S(1)-C(16)	---	86.97(8)	86.2(2)

Los anillos triazol y tiadiazol en las estructuras Pz124taztAc y (H134taztPz)Cl·H_2O son prácticamente planos[48], ya que poseen valores de rms de 0.0431 y 0.0035 Å y además, forman ángulos con el anillo de pirazina de 4.30º y 4.10º respectivamente, conservando la planaridad en todo el fragmento. Sin embargo, el fragmento que corresponde al ácido acético en la estructura Pz124taztAc, está colocado casi perpendicularmente al resto de la molécula como indica el ángulo de 79.31º que forma el anillo triazol con el plano C(17)/S(1)/C(2)/C(1). Esta torsión probablemente esté causada por la formación de enlaces de hidrógeno[49], de hecho el empaquetamiento molecular de Pz124taztAc, muestra como una molécula interacciona con otras dos moléculas distintas mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares a través de N(12) con N(16) de la pirazina y adicionalmente, el O(11)-H del ácido acético forma enlaces débiles con

el N(14) perteneciente al anillo tiazolidín de una molécula adyacente diferente. Además, el N(12)-H forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el N(11) de la pirazina (Figura 1.18).

En la Tabla 1.10 se recogen las distancias y ángulos de enlace de los principales enlaces de hidrógeno detectados.

Tabla 1.10 Enlaces de hidrógeno [Å,º] de los ligandos Pz124taztAc, (H134taztPz)Cl·H_2O y (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		Pz124taztAc		
O(11)-H(11A)...N(14)[1]	1.09	1.64	2.651(3)	153.0
N(12)-H(12A)...N(11)	0.75	2.49	2.785(3)	105.3
N(12)-H(12A)...N(16)[2]	0.75	2.35	2.918(3)	133.2
[1] -x+1/2, y, z+1/2 [2] -x+1, -y+1, z+1/2				
		(H134taztPz)Cl·H_2O		
N(13)-H(13A)...O(1)[1]	0.92	1.72	2.6316(18)	169.5
N(14)-H(14A)...Cl(1)[2]	0.89	2.28	3.1294(14)	158.8
N(14)-H(14B)...Cl(1)[3]	0.92	2.30	3.2151(14)	172.7
O(1)-H(1B)…Cl(1)[4]	0.81	2.31	3.0718(12)	156.6
O(1)-H(1B)...N(16)[5]	0.91	1.97	2.8329(19)	157.8
[1] -x+1, y-1/2, -z+1/2 [2] x+1, y, z [3] -x+2, y-1/2, -z+1/2 [4] x-1, y, z [5] x, -y+1/2, z+1/2				
		(H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)		
N(13)-H(13)...N(23)[1]	0.88	1.88	2.741(6)	166.6
N(13)-H(13)...N(22)[1]	0.88	2.68	3.521(6)	161.0
N(14)-H(14)...Cl(1)[2]	0.88	2.19	3.022(5)	158.5
N(24)-H(24)...Cl(1)	0.88	2.31	3.150(5)	158.9
[1] -x+2, -y, -z+1 [2] -x+2, -y, -z				

Un mayor número de enlaces de hidrógeno fueron encontrados en (H134tazt)Cl·H_2O debido a la presencia de un cloruro como contraión y una molécula de agua de cristalización. Así, los protones de los nitrógenos N(14) y del O(1) de la molécula de agua forman enlaces de hidrógeno con los cloruros de moléculas adyacentes y adicionalmente, el N(13) y O(1) actúan como dadores siendo los aceptores el O(1) y N(16) respectivamente; ambos pertenecientes a moléculas próximas (Figura 1.19).

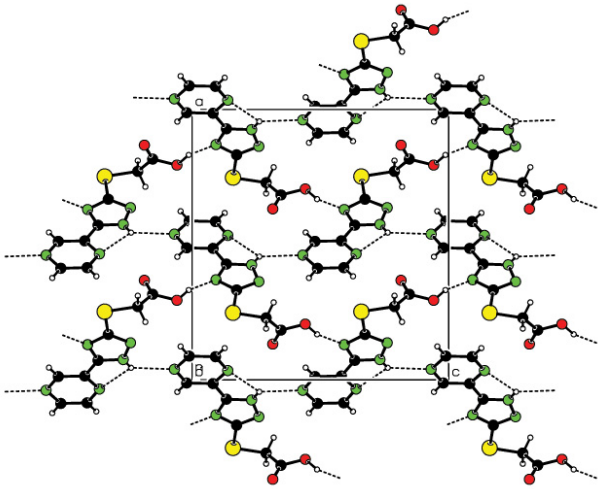


Figura 1.18 *Empaquetamiento molecular de Pz124taztAc mostrando los enlaces de hidrógeno a lo largo del plano ca*

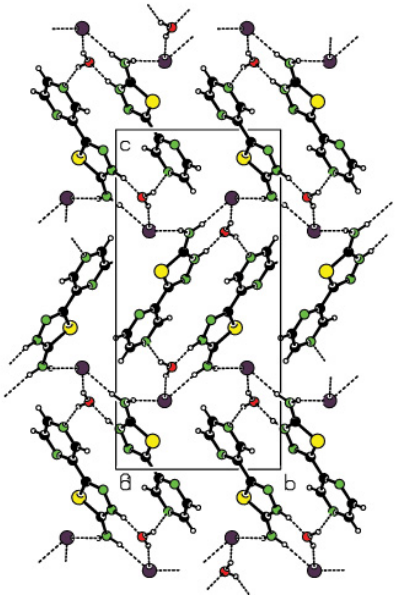


Figura 1.19 *Empaquetamiento molecular de (H134taztPz)Cl·H_2O mostrando los enlaces de hidrógeno a lo largo del plano bc*

El compuesto (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) contiene dos ligandos con anillos tiadiazol: uno neutro (134taztPzM) y otro protonado (H134taztPzM). La principal diferencia entre ellos se encuentra en la menor distancia N(12)-N(13) que posee H134taztPzM, indicativo de mayor multiplicidad de enlace en el ligando protonado; sin embargo, presenta un mayor carácter de doble enlace 134taztPzM en los enlaces N(13)-C(17) y S-C(17), como indican las menores distancias de

enlace observados en este ligando neutro. Además, en esta estructura, los anillos tiadiazol son también coplanares con valores de rms de 0.0027 y 0.0090 Å y forman ángulos con el anillo de pirazina de la misma molécula de 6.70 y 9.62º. Por el contrario, los planos formados por ambas moléculas, H134taztPzM y 134taztPzM, forman un ángulo de 40.80º, lo que indica una gran torsión entre ellos como se observa en la Figura 1.20.

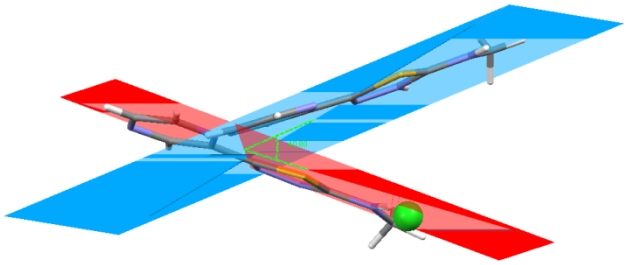
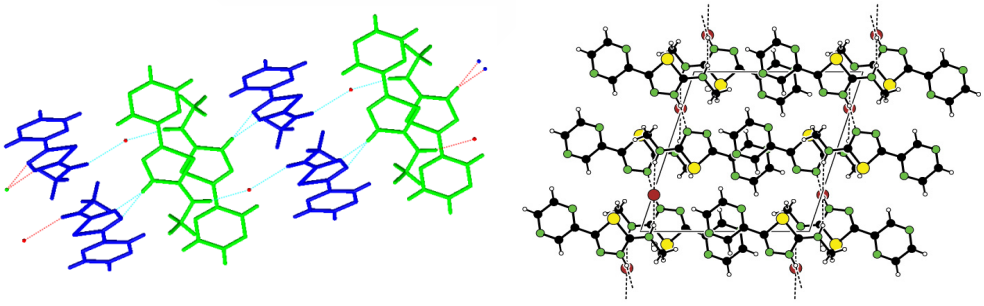


Figura 1.20 *Ángulo que forman los planos de las moléculas (H134taztPzM y 134taztPzM) en (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM)*

(H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) presenta enlaces de hidrógeno de manera que las moléculas (H134taztPzM) y (134taztPzM) están conectadas entre ellas vía enlace de hidrógeno, por un lado a través de los cloruros que interaccionan con N(14)-H y N(24)-H y por otro lado el N(13)-H que interacciona débilmente con N(22) y N(23) de moléculas vecinas, (Figura 1.21 **(a)**).



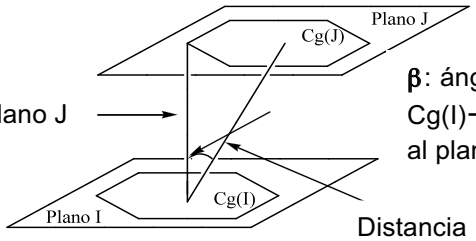
(a) **(b)**

Figura 1.21 *Empaquetamiento molecular de (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) mostrando los enlaces de hidrógeno y las interacciones π-π*

En (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM) debido a la presencia de anillos aromáticos, pueden establecerse interacciones no covalentes de apilamiento π-π. Estas interacciones aromáticas-aromáticas o π-π son importantes fuerzas intermoleculares no covalentes, similares al enlace de hidrógeno, y pueden contribuir al autoensamblaje o reconocimiento de estructuras moleculares donde los bloques están formados por moléculas aromáticas[50].

Del estudio de Janiak[50] sobre interacciones π-π de apilamiento molecular en compuestos con anillos piridínicos de estructuras del CSD (Cambridge Structural Database), podemos concluir que, para considerar una interacción de apilamiento, los anillos apilados deben de estar separados por distancias interplanares alrededor de 3.3-3.8 Å. Sin embargo, hay casos en los que se encuentran valores de distancia centroide-centroide relativamente grandes como consecuencia del desplazamiento de los anillos. El valor del ángulo **α** nos da información acerca del paralelismo de los anillos apilados, de modo que si toma un valor próximo a 0º se encuentran prácticamente paralelos. Los valores del ángulo de deslizamiento **β** (Figura 1.22), formado entre el vector que une los dos centroides y la normal a uno de los anillos piridínicos, suele oscilar entre 16-40º. Una correlación entre el ángulo de desplazamiento entre los planos y la distancia entre centroides, revela una menor tendencia al desplazamiento paralelo a distancias más cortas. El desplazamiento se mide con el ángulo formado entre el centro del anillo (centroide) y el anillo normal a uno de los planos de la piridina.

γ: ángulo entre el vector Cg(I)→Cg(J) y la normal al plano J



Distancia de Cg(I) al plano J

β: ángulo entre el vector Cg(I)→Cg(J) y la normal al plano I

Distancia entre centroides Cg(I) y Cg(J) de los anillos

α: ángulo diedro entre los planos I y J

Figura 1.22 *Parámetros de las interacciones de apilamiento molecular π-π*

Tabla 1.11 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] en (H134taztPzM)Cl·(134taztPzM).

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(1)[1]	3.867	3.535	3.535	0.0	23.9	23.9
Cg(1)···Cg(2)[2]	3.959	3.450	3.450	0.0	29.4	29.4
Cg(2)···Cg(2)[3]	3.682	3.349	3.340	0.0	24.6	24.6

[1]= 1-x, 1-y, -z [2]= 2-x, 1-y, -z [3]= 1-x, 1-y, 1-z

Centroides: Cg(1): N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15); Cg(2): N(21)/C(21)/C(22)/N(26)/C(24)/C(25)

Esta estructura cristalina presenta interacciones de apilamiento π-π (Tabla 1.11, Figura 1.21 **(b)**) donde participan los anillos pirazínicos N(1)/C(1)/C(2)/N(6)/ C(4)/C(5) de H134taztPzM y 134taztPzM, con distancias centroide-centroide de 3.68 y 3.87 Å, respectivamente. Además, los anillos pirazínicos de H134taztPzM y 134taztPzM presentan distancias centroide-centroide entre ellos de 3.96 Å, indicativo de una interacción débil tipo π-π.

1.3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se realiza un estudio de los ligandos por espectroscopia infrarroja, que nos permite identificar las bandas características de las tiosemicarbazonas y de los derivados de tiazolidín-4-onas. La comparación entre ellas nos permite comprobar la ciclación de los tiosemicarbazonas de partida y consecuentemente, la formación de los derivados de las tiazolidín-4-onas. Por otro lado, resultará útil, la comparación de las bandas de las tiazolidín-4-onas con los correspondientes complejos, para poder estudiar su coordinación en los siguientes capítulos. La asignación de las bandas más características aparece recogida en la síntesis de cada ligando en el apartado 1.2.

a) Tiosemicarbazonas

Las tiosemicarbazonas HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E presentan las bandas típicas de estos compuestos, ya que muestran las bandas correspondientes a los modos ν(NH)[3,4,51,52,53,54,55,56,57,58] en el intervalo 3461-3139 cm^{-1}, bandas asignables al modo ν(NN) en torno a 1018 cm^{-1} y las bandas ν(C=N)+ν(C=C)[59,60] en el intervalo 1576-1505 cm^{-1}. Además, aparece la banda característica debida a los enlaces tiona ν(C=S)[28] en torno a 860 cm^{-1} y la banda correspondiente al modo δ(NH_2)[51-58] en torno a 1640 cm^{-1}.

En la Figura 1.23 se representa, a modo de ejemplo, el espectro de IR de la tiosemicarbazona HPzAm4E, en donde se pueden apreciar claramente estas bandas características.

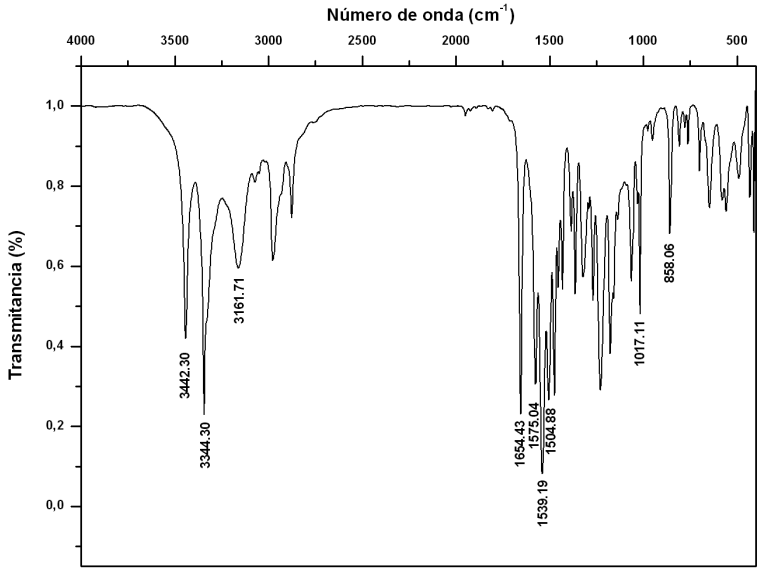


Figura 1.23 *Espectro IR del ligando HPzAm4E*

b) Ciclación de tiosemicarbazonas y formación de las tiazolidinonas

En la Figura 1.24 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR correspondiente a PzAm4Eotaz.

La ciclación de las tiosemicarbazonas y consecuente formación de las tiazolidín-4-onas HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz se pone de manifiesto con la disminución en el número de bandas correspondientes a ν(NH)[61,62] y el desplazamiento a frecuencias mayores de las bandas ν(C=N)+ν(C=C) y ν(NN). Sin embargo, el hecho más evidente que indica la ciclación y formación del anillo tiazolidinona, es la aparición de una nueva banda alrededor de 1710 cm^{-1} correspondiente a la vibración ν(C=O)[44,62,63].

La formación de Pz124taztAc y (H134taztPz)Cl·H_2O también implica la disminución del número de bandas correspondientes a ν(NH) y el desplazamiento a frecuencias mayores de las bandas ν(C=N)+ν(C=C). Pz124taztAc y (H134taztPz)Cl·H_2O presentan además una banda asignada al modo ν(OH) en torno a 3500 cm^{-1} que corresponde, respectivamente, al grupo acético y a la vibración del agua.

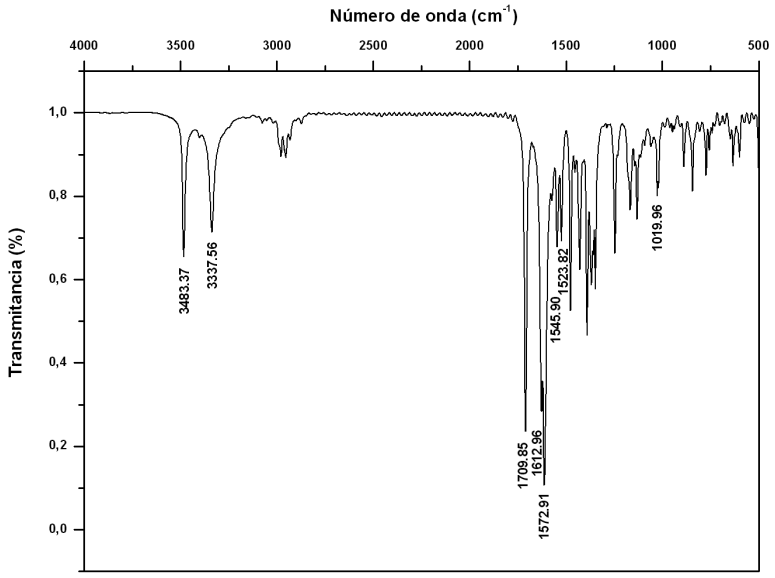


Figura 1.24 *Espectro IR del ligando HPzAm4Eotaz*

1.3.2.6 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se registraron los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C de los ligandos empleando DMSO-d_6 como disolvente. La numeración utilizada está de acuerdo con la mostrada en la síntesis de cada ligando en el apartado 1.2.

Esta técnica, siempre que la solubilidad lo permita, se utiliza con el objetivo de caracterizar los compuestos obtenidos y poder comparar estos desplazamientos con los complejos, los cuales serán estudiados en los capítulos siguientes.

1.3.2.6.1 Espectroscopia de RMN-^{1}H

a) Tiosemicarbazonas

Las tiosemicarbazonas presentan señales correspondientes a los hidrógenos pirazínicos[64,65,66,67,70] (H1, H2 y H4) en la zona comprendida entre 8.50-9.70 ppm típica de protones aromáticos, siendo H4 el que aparece a campo más bajo y H1 a campo más alto. Además, HPzAm4DH (Figura 1.25) presenta dos señales a 7.99 y 7.96 ppm correspondientes al grupo $N4H_2$, consecuencia de la no equivalencia de los dos átomos de hidrógeno sobre N4, que puede ser atribuida a la existencia de

una rotación impedida en torno al enlace C(7)-N(4)[4,5,67,65,68,69]. Además, HPzAm4M presenta una señal a 3.03 ppm perteneciente al grupo metilo y HPzAm4E posee una señal a 3.61 ppm y a 1.13 ppm correspondiente al grupo CH_2 y CH_3 respectivamente del grupo etilo.

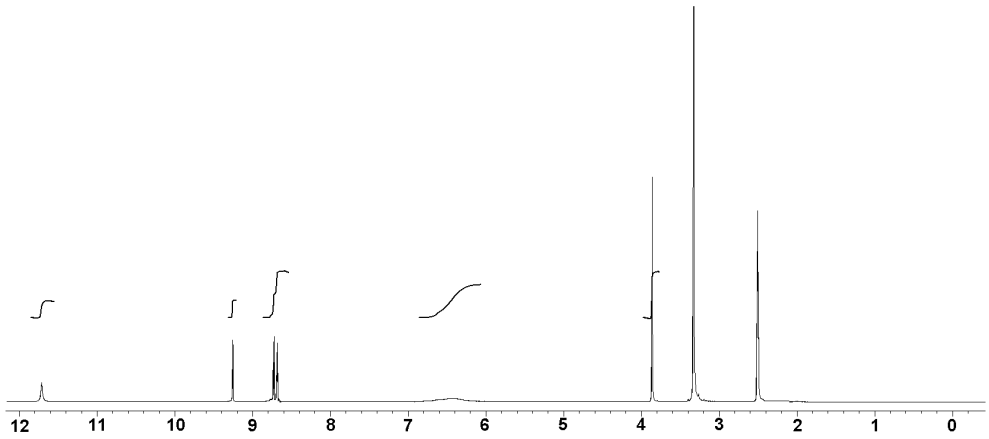


Figura 1.25 *Espectro RMN-^{1}H de HPzAm4DH*

b) Ciclación de tiosemicarbazonas y formación de las tiazolidinonas

La Figura 1.26 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de HPzAm4DHotaz.

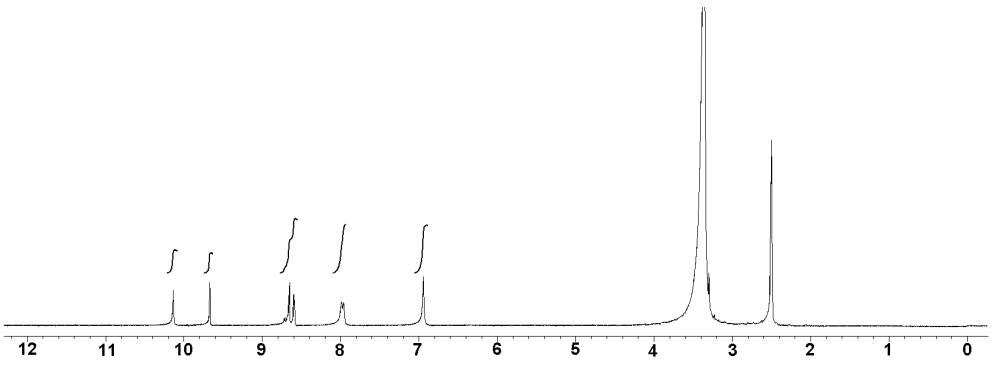


Figura 1.26 *Espectro RMN-^{1}H de HPzAm4DHotaz*

La ciclación de las tiosemicarbazonas se pone de manifiesto con la desaparición de los protones imínicos N3H y de los protones correspondientes al grupo tioamida $N4H_2$ para HPzAm4DHotaz y N4H para PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz. Además, la formación del anillo tiazolidina implica la aparición de una señal a 11.7 ppm correspondiente al protón tiazolidínico en HPzAm4DHotaz, una señal a 3.22 ppm del grupo metilo en PzAm4Motaz, una señal a 3.85 ppm y otra a 1.17 ppm, correspondiente al grupo etilo en PzAm4Eotaz.

Sin embargo, el hecho que indica claramente la ciclación y formación de la tiazolidinona, es la aparición de una señal a campo alto que corresponde al grupo metileno del pentaciclo formado. Este CH_2 aparece en el intervalo de 3.85-3.92 ppm típico para este tipo de anillos[21].

Además, el grupo $N5H_2$ aparece como una señal ancha entre 6.45 y 6.80 ppm, presentando un considerable ensanchamiento y también un significativo apantallamiento respecto a las tiosemicarbazonas de partida.

La ciclación de la tiosemicarbazona para la formación de (H134taztPz)Cl·H_2O se pone de manifiesto con un apantallamiento de la señal $N4H_2$ y desaparición de la señal $N5H_2$. Además, se observa una señal ancha a 7.34 ppm correspondiente a N3H que aparece más apantallada que el ligando de partida, esto podría deberse a que el protón esté involucrado en la formación de enlaces de hidrógeno.

En Pz124taztAc se observa una señal a 3.98 ppm correspondiente al grupo CH_2 del ácido acético y la no aparición de las señales correspondientes a N3H y COOH podría ser debido a un posible intercambio con los deuterios del disolvente.

1.3.2.6.2 Espectroscopia de RMN-^{13}C

a) Tiosemicarbazonas

En HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, los carbonos del anillo pirazínico (C1, C2, C4 y C5) aparecen en los intervalos 142-146 ppm, mientras que los carbonos del grupo tiocarbonilo (C7) aparecen a 176.9, 177.5 y 176.4 ppm respectivamente, siendo unas señales fácilmente asignables por la ausencia de otros picos en esa región del espectro. Las señales debidas al grupo C=N (C6) aparecen a 140.4, 140.7 y 140.8 ppm, ligeramente más apantalladas que las señales correspondientes al anillo pirazínico. Además, en HPzAm4M aparece una señal a 31.2 ppm correspondiente al grupo metilo y en HPzAm4E aparecen dos señales a 38.6 y 15.2 ppm correspondientes al grupo etilo.

La Figura 1.27 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de HPzAm4E. Las señales observadas en los espectros de ^{13}C aparecen en los rangos típicos encontrados en otras tiosemicarbazonas descritas en la bibliografía[4,67,68,70,71].

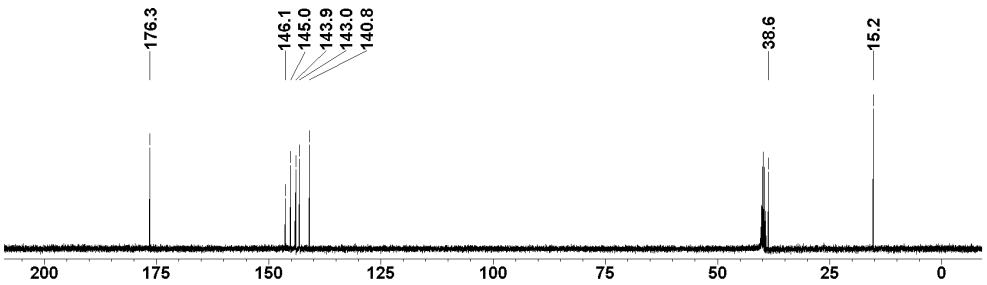


Figura 1.27 *Espectro RMN-^{13}C de HPzAm4E*

b) Ciclación de tiosemicarbazonas y formación de las tiazolidinonas

La Figura 1.28 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de PzAm4Eotaz.

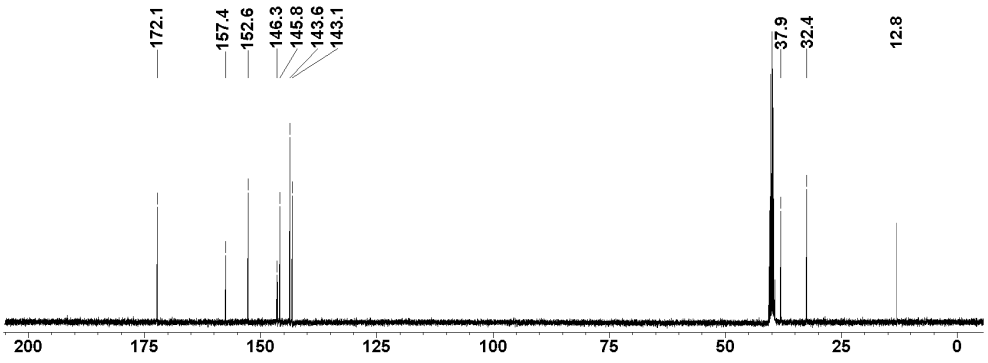


Figura 1.28 *Espectro RMN-^{13}C de PzAm4Eotaz*

La ciclación de las tiosemicarbazonas es evidente con la aparición de dos nuevas señales, una en torno a 33 ppm correspondiente al grupo metileno y otra a campo bajo en el intervalo de 172-178 ppm que corresponde al grupo C=O, siendo ésta la señal más desapantallada. Es importante destacar que la formación del anillo tiazolidinona también implica un considerable desplazamiento a campo alto, de casi 20 ppm, de la señal correspondiente al C7 respecto a las tiosemicarbazonas de partida, como consecuencia de la incorporación del grupo tiocarbonilo en el pentaciclo formado. Además, en los ligandos PzAm4Motaz y

PzAm4Eotaz se observa un desapantallamiento de las señales correspondientes a los carbonos del grupo metilo y etilo.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

BIBLIOGRAFÍA

[1] T. S. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, (2009), 977.

[2] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.*, **209**, (2000), 197.

[3] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. Van Meurs, A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, *Polyhedron*, **18**, (1999), 1919.

[4] A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, D. X. West, *Z. Naturforsch.*, **55**, (2000), 511.

[5] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, L. M. Fostiak, J. K. Swearingen, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, (2005), 728.

[6] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª Ed. Pergamon Press, Oxford, (1998).

[7] R. Sharma, D. P. Nagda, G. L. Talesara, *Arkivok*, **i**, (2006), 1.

[8] APEX2 Software, Bruker AXS Inc. V2.0-1, Madison, Wisconsin, USA, (2005).

[9] Bruker, SMART/SAINT, *Software de Control e Integración del Detector de Area,* Bruker Analytical x-ray Intruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, (1997).

[10] A. C. T. North, D. C. Phyllips, F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **A24**, (1968), 351.

[11] G. M. Sheldrick, *SADABS*, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1997.

[12] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.,* **A64**, (2008), 467.

[13] A. J. C. Wilson (Ed.) *International Tables for Crystallography*, **C**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, (1995).

[14] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **36**, (2003), 7.

[15] A. L. Spek, PLATON, *Herramienta de trabajo para múltiples aplicaciones cristalográficas*, Universidad de Utrecht, Holanda, (2000).

[16] K. Brandenburg, H. Putz, DIAMOND, Version 3.2, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, (2009).

[17] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodríguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, MERCURY CSD 2.0, New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **41**, (2008), 466.

[18] A. P. Liesen, T. M. de Aquino, A. J. S. Góes, J. G. de Lima, A. R. de Faria, A. J. Alves, *Quím. Nova*, **31**, (2008), 369.

[19] N. A. M. M. Shmeiss, M. M. F. Ismail, A. M. Soliman, H. I. El-Diwani, *Molecules*, **5**, (2000), 1101.

[20] A. Saeed, N. Abbas, U. Flörke, *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**, (2007), 559.

[21] A. Castiñeiras, I. García-Santos, M. Saa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **634**, (2008), 2281.

[22] R. Noto, F. Buccheri, G. Cusmano, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, (1991), 1421.

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

[24] R. Noto, P. L. Meo, M. Gruttadauria, G. Werber, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, (1996), 866.

[25] P. L. Meo, M. Gruttadauria, R. Noto, *Arkivoc*, **i**, (2005), 114.

[26] A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron*, **25,** (2006), 3653.

[27] I. García-Santos, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, (2001).

[28] R. Rodríguez Riobó, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, (2007).

[29] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, C. Maichle-Mösmer, J. Strähle, D. X. West, *Polyhedron*, **18**, (1999), 3695.

[30] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, A. E. Liberta, C. Maichle-Mösmer, M. M. Salberg, D. X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 965.

[31] E. Labisbal, A. Sousa-Pedrares, A. Castiñeiras, J. K. Swearingen, D. X. West, *Polyhedron*, **21**, (2002), 1553.

[32] F. M. Belicchi, F. G. Gasparri, P. Tarasconi, C. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989), 361.

[33] D. X. West, G. A. Bain, R. J. Butcher, J. P. Jasinski, Y. Li, R. Y. Pozdniakiv, J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Polyhedron*, **15**, (1996), 665.

[34] M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *Acta Cryst.*, **E61**, (2005), o-1417.

[35] M.-H. Shih, F.-Y. Ke, *Bioorg. & Med. Chem.*, **12**, (2004), 4633.

[36] L.-Z. Xu, K. Li, H. B. Song, Y.-W. Huang, K. Zhou, *Acta Cryst.*, **C51**, (1995), 2172.

[37] P. Delgado, J. Quiroga, J. Cobo, J. N. Low, C. Clidewell, *Acta Cryst.*, **C61**, (2005), 477.

[38] R. Ramachandra, M. Rani, S. Kabilan, *Acta Cryst.*, **E65**, (2009), 584.

[39] R. Ramachandra, M. Rani, S. Kabilan, *Bioorg. & Med. Chem.*, **19**, (2009), 2819.

[40] I. C. Mendes, L. R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N. L. Speziali, D. X. West, *J. Molec. Struct*., **559**, (2001), 335.

[41] L. H. Song, Y. Huang, K. Zhou, *Acta Cryst.*, **E61**, (2005), 1417.

[42] M. Mahendra, K. Jayalakshmi, S. C. Basappa, K. S. Rangappa, M. A. Sridhar, J. S. Prasad, *Acta Cryst.*, **E61**, (2005), 2315.

[43] J. Imrich, M. Vilkova, J. Cernak. *Acta Cryst.*, **C61**, (2005), 231.

[44] V. A. Kozlov, I. L. Odinets, K. A. Lyssenko, S. G. Churusova, S. V. Yarovenko, P. V. Petrovskii, T. A. Mastryukova, *Heteroatom Chem.,* **16**, (2005), 159.

[45] I. Wawrzycka, A. E. Koziol, K. G. Walesa, *Z. Kristallogr.*, **215**, (2000), 766.

[46] A. Mrozek, J. Karolak-Wojciechowska, P. Amiel, J. Barbe, *J. Mol. Struct.*, **524**, (2000), 151.

[47] F. Bentiss, M. Lagrenée, J. P. M. Wignacourt, E. M. Holt, *Polyhedron*, **21**, (2002), 403.

[48] Y.-T. Wang, R.-S. Xin, J.-G. Wang, *Z. Kristallogr.*, **225**, (2010), 751.

[49] R. I. Zubatyuk, S. V. Shishkina, L. I. Kucherenko, I. A. Mazur, O. V. Shishkin, *Struct. Chem.*, **19**, (2008), 407.

[50] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000), 3885.

[51] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **630**, (2004), 1096.

[52] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, (2005), 2011.

[53] E. Bermejo, A. Castiñeiras, L. M. Fostiak, I. García-Santos, J. K. Swearingen, D. X. West, *Polyhedron,* **23**, (2004), 2303.

[54] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Polyhedron,* **22**, (2003), 1147.

[55] A. Castiñeiras, I. García-Santos, E. Bermejo, K. A. Ketcham, D. X. West, A. K. El-Sawaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, (2002), 492.

[56] E. Bermejo, A. Castiñeiras, L. M. Fostiak, I. García, A. L. Llamas-Saíz, J. K. Swearingen, D. X. West, *Z. Naturforsch.*, **56**, (2001), 1297.

[57] L. M. Fostiak, I. García, J. K. Swearingen, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron,* **22**, (2003), 83.

[58] K. A. Ketchman, I. García, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron,* **21**, (2002), 859.

[59] D. X. West, C. S. Carlson, A. E. Liberta, J. P. Scovill, *Transition Met. Chem.*, **15**, (1990), 383.

[60] D. X. West, M. A. Lockwood, H. Gebremedhin, A. Castiñeiras, A. E. Liberta, *Polyhedron,* **12**, (1993), 1887.

[61] T. Bamgboye, O. A. Bamgboye, *Inorg. Chim. Acta.,* **105**, (1985), 223.

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

[63] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Dearden, M. Hewit, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, (2008), 3714.

[64] D. X. West, M. D. Owens, *Transition Met. Chem.*, **23**, (1998), 87.

[65] D. X. West, M. A. Lockwood, M. D. Owens, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **22**, (1997), 366.

[66] C. Maichle, A. Castiñeiras, R. Carballo, H. Gebremedhin, M. A. Lockwood, C. E. Ooms, T. J. Romack, D. X. West, *Transition Met. Chem.*, **20**, (1995), 228.

[67] D. X. West, M. A. Lockwood, A. Castiñeiras, *Transition Met. Chem.*, **22**, (1997), 447.

[68] A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, D. X. West, *Polyhedron*, **19,** (2000), 1873.

[69] K. A. Ketchman, J. K. Swearingen, A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, D. X. West, *Polyhedron*, **20,** (2001), 3625.

[70] D. X. West, M. A. Lockwood, A. E. Liberta, X. Chen, R. D. Willett, *Transition Met. Chem.*, **18**, (1993), 221.

[71] I. García, E. Bermejo, A. K. El Sawaf, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **21**, (2002), 729.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Capítulo 2 Complejos del grupo X

2.1 COMPLEJOS DE NÍQUEL **87**
2.1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 87
2.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 88
2.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE NÍQUEL 92

2.2 COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO **128**
2.2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 128
2.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 128
2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO 131

BIBLIOGRAFÍA **179**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los distintos complejos derivados de las tiazolidín-4-onas usando diferentes sales de los elementos del grupo X. El capítulo se divide en dos partes. En la primera se estudian los compuestos derivados de diversas sales de Ni^{II}, mientras que en la segunda se tratan los diferentes complejos de Pd^{II} y Pt^{II}.

2.1 COMPLEJOS DE NÍQUEL

2.1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

2.1.1.1 DISOLVENTES

Acetonitrilo (SIGMA-ALDRICH)

Dimetilformamida (PANREAC)

Dimetilsulfóxido-d_6 (MERCK)

Etanol absoluto (SCHARLAU)

Metanol (SIGMA-ALDRICH)

2.1.1.2 REACTIVOS

Acetato de níquel(II): $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (FLUKA)

Bromuro de níquel(II): $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ (MERCK)

Cloruro de níquel(II): $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (SCHERING-KALBAUM)

Ioduro de níquel(II): NiI_2 (ALDRICH)

Nitrato de níquel(II): $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (SCHERING-KALBAUM)

Perclorato de níquel(II): $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (FLUKA)

Trietilamina: Et_3N (FLUKA)

2.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

2.1.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz

La síntesis general para la obtención de estos complejos se lleva a cabo preparando una disolución de HPzAm4DHotaz en 35 ml de disolvente (CH_3OH o en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN 1:1, tal como se describe en la síntesis de cada complejo), a la cual se le añade lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica en 5 ml del mismo disolvente. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 2 h y tras 4 ó 5 días en continua agitación a temperatura ambiente, se aisla el sólido por gravedad.

La lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente ha permitido, en algunos casos, obtener cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos X.

Todos los compuestos se sintetizan en relación equimolar, excepto los complejos sintetizados a partir de: acetato de níquel, nitrato de níquel y perclorato de níquel, los cuales se obtienen en relación 2:1 entre el ligando y la sal metálica. Dentro de este grupo, debemos destacar que usando esta relación molar y a partir de las sales $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ y $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, se han podido obtener los complejos con la misma geometría: $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}1/2CH_3OH$ y $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}H_2O$, respectivamente, donde la única diferencia está en la molécula de cristalización.

A continuación, se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida y la caracterización de cada complejo de níquel obtenido.

[Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·1/2CH$_3$OH. HPzAm4DHotaz (30 mg, 0.12 mmol) en CH_3OH (35 ml), $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ (16 mg, 0.06 mmol) en CH_3OH (5 ml). Sólido marrón-naranja. Rendimiento: 39 % (34 mg). Análisis elemental: C, 36.49; H, 2.60; N, 30.94; S, 11.80 %. Calc. para $C_{16.5}H_{16}NiN_{12}O_{2.5}S_2$ (538.79): C, 36.31; H, 2.36; N, 30.88; S, 10.44 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3452-3243 ν(NH); 1630 ν(C=O); 1515 ν(C=N)+ν(C=C); 1032 ν(NN); 439, 404, 305 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 529.0 $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]^+$, 453.0 $[Ni(C_6H_6N_6)\text{-}2H]^+$. UV-vis ($\nu/cm^{-1}$): 28653, 20492, 11641. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$): 1.53.

[Ni(PzAm4DHotaz)Br]HPzAm4DHotaz·1/2CH$_3$OH. HPzAm4DHotaz (15 mg, 0.06 mmol) en CH_3OH (35 ml), $NiBr_2{\cdot}3H_2O$ (17 mg, 0.06 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón oscuro. Rendimiento: 10 % (4 mg). Análisis elemental: C, 31.65; H, 2.74; N, 26.85; S, 10.24 %. Calc. para $C_{17.5}H_{17}NiBrN_{12}O_{2.5}S_2$ (626.11): C, 31.97; H, 2.08; N, 26.42; S, 10.34 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3447-3240 ν(NH); 1697 ν(C=O); 1648-1560

ν(C=N)+ν(C=C); 1038 ν(NN); 452, 341 ν(M-N); 246 ν(M-Br). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 467.2 $[Ni(C_6H_8N_6)_2Br]^+$, 307.0 $[Ni(C_6H_8N_6)Br+4H]^+$, 149.0 $[Ni(C_5H_3N_2)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 28985, 21277, 12407. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 0.24.

[Ni(PzAm4DHotaz)Cl]HPzAm4DHotaz·1/2H$_2$O·1/2CH$_3$OH. HPzAm4DHotaz (25 mg, 0.11 mmol) en CH_3OH (35 ml), $NiCl_2·6H_2O$ (25 mg, 0.11 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón. Rendimiento: 21 % (13 mg). Análisis elemental: C, 33.55; H, 3.07; N, 28.46; S, 10.86 %. Calc. para $C_{16.5}H_{18}NiClN_{12}O_3S_2$ (590.67): C, 33.49; H, 1.72; N, 28.40; S, 8.87 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3450-3284 ν(NH); 1697 ν(C=O); 1649-1511 ν(C=N)+ν(C=C); 1038 ν(NN); 452 ν(M-N); 337 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 441.3 $[Ni(C_7H_7N_6O)_2+2H]^+$, 316.3 $[Ni(C_7H_6N_6OS)Cl]^+$, 251.1 $[Ni(C_7H_6N_6O)+2H]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 21669, 12669. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 30.8.

[Ni(HPzAm4DHotaz)Cl$_2$]·1/2CH$_3$CN. HPzAm4DHotaz (25 mg, 0.11 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (35 ml, 1:1), $NiCl_2·6H_2O$ (25 mg, 0.11 mmol) en 5 ml del mismo disolvente y unas gotas de trietilamina (Et_3N). Sólido marrón oscuro. Rendimiento: 93 % (38 mg). Análisis elemental: C, 27.45; H, 2.82; N, 23.53; S, 4.84 %. Calc. para $C_9H_{9.5}NiCl_2N_{6.5}OS$ (386.37): C, 27.98; H, 2.48; N, 23.56; S, 4.30 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3387 ν(NH); 1649 ν(C=O); 1519, 1468 ν(C=N)+ν(C=C); 1033 ν(NN); 450, 306 ν(M-N); 240, 232 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 353.3 $[Ni(C_7H_6N_6OS)Cl_2+H]^+$, 320.9 $[Ni(C_7H_6N_6O)Cl_2]^+$, 220.0 $[Ni(C_5H_3N_2)Cl_2]^+$, 105.0 $[(C_5H_3N_3)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 22321, 15198, 10438, 7657. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 2.41.

[Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$I$_2$]·CH$_3$OH·CH$_3$CN. HPzAm4DHotaz (15 mg, 0.06 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (35 ml, 1:1), NiI_2 (20 mg, 0.06 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón. Rendimiento: 31 % (17 mg). Análisis elemental: C, 26.59; H, 2.70; N, 21.22; S, 7.47 %. Calc. para $C_{19}H_{23}NiI_2N_{13}O_3S_2$ (858.10): C, 26.68; H, 2.53; N, 21.93; S, 6.17 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3453-3230 ν(NH); 1632 ν(C=O); 1532-1516 ν(C=N)+ν(C=C); 1033 ν(NN); 457, 303 ν(M-N); 226, 219 ν(M-I). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 533.0 $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2+2H]^+$, 381.2 $[Ni(C_6H_6N_6S)I]^+$, 292.9 $[Ni(HPzAm4DHotaz)-2H]^+$, 237.1 $[(HPzAm4DHotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 28901, 22026, 11186. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 6.82.

[Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·H$_2$O. HPzAm4DHotaz (25 mg, 0.10 mmol) en CH_3OH (35 ml), $Ni(NO_3)_2·6H_2O$ (12 mg, 0.05 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón. Rendimiento: 62 % (36 mg). Análisis elemental: C, 35.51; H, 2.98; N, 30.45; S, 11.69 %. Calc. para $C_{16}H_{16}NiN_{12}O_3S_2$ (549.21): C, 35.12; H, 2.95; N,

30.45; S, 11.72 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3427-3316 ν(NH); 1709 ν(C=O); 1633-1517 ν(C=N)+ν(C=C); 1023 ν(NN); 458, 405, 306 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 529.0 [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]$^+$, 237.0 [HPzAm4DHotaz]$^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 26881, 20408, 11710. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 1.24.

La recristalización del sólido obtenido en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN, tuvo como resultado la formación de unos cristales marrones en forma de prismas correspondientes a *[Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·2CH$_3$CN*, los cuales fueron adecuados para estudios por difracción de rayos X.

Por otro lado, la recristalización en etanol del sólido obtenido a partir de la lenta evaporación de las aguas madres, ha permitido aislar unos cristales marrones en forma de prismas correspondientes a *[Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$](NO$_3$)$_2$·EtOH·H$_2$O*, los cuales fueron adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

La reacción con $Ni(CH_3COO)_2·4H_2O$ permite aislar el compuesto $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]·$ $1/2CH_3OH$, el cual presenta la misma geometría que $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]·H_2O$ y donde la única diferencia está en las moléculas de cristalización.

[Ni(PzAm4DHotaz)(ClO$_4$)]HPzAm4DHotaz. HPzAm4DHotaz (30 mg, 0.12 mmol) en CH_3OH (35 ml), $Ni(ClO_4)_2·6H_2O$ (16 mg, 0.06 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón-naranja. Rendimiento: 20 % (16 mg). Análisis elemental: C, 30.04; H, 3.11; N, 24.73; S, 9.43 %. Calc. para $C_{16}H_{15}NiClN_{12}O_6S_2$ (629.63): C, 30.33; H, 3.24; N, 24.69; S, 9.53 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3420-3336 ν(NH); 1686 ν(C=O); 1655-1572 ν(C=N)+ν(C=C); 1032 ν(NN); 1097, 624 ν(M-ClO$_4^-$); 450, 304 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 529.1 [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]$^+$, 323.0 {[Ni(C$_6$H$_7$N$_6$)(ClO$_4$)]+2H}$^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 27778, 23257, 12005. Λ_m (Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}, DMF): 0.81.

La recristalización del sólido en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN permitió aislar unos cristales negros en forma de placas de *[Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO$_4$)·CH$_3$OH·H$_2$O*, aptos para su resolución estructural por difracción de rayos X. Análisis elemental: C, 28.11; H, 3.10; N, 24.58; S, 9.38 %. Calc. para $C_{17}H_{21}NiClN_{12}O_8S_2$ (679.74): C, 28.02; H, 3.16; N, 24.56; S, 9.52 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3335-3306 ν(NH); 1687 ν(C=O); 1571-1469 ν(C=N)+ν(C=C); 1093 ν(NN); 1094, 625 ν(M-ClO$_4^-$); 453, 304 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 529.1 [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]$^+$. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 101.3.

2.1.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz

El método empleado es el mismo que se describe en el apartado 2.1.2.1, pero variando el ligando utilizado.

La lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente ha permitido, en algunos casos, obtener cristales adecuados para su análisis estructural por difracción de rayos X.

Todos los compuestos se sintetizan en relación equimolar, excepto los complejos sintetizados a partir de acetato de níquel, nitrato de níquel y perclorato de níquel, para los cuales la relación utilizada entre el ligando y la sal metálica ha sido 2:1. Sin embargo, la reacción de PzAm4Motaz con las sales metálicas $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$, $NiCl_2{\cdot}6H_2O$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ y $Ni(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$, no ha permitido la obtención de los complejos correspondientes, ya que tan sólo se pudieron aislar los reactivos de partida, lo que podría estar relacionado con la imposibilidad de desprotonación del ligando.

A continuación se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida para la síntesis, así como la caracterización de cada complejo de níquel obtenido.

[Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·1/2CH$_3$OH·H$_2$O. PzAm4Motaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (35 ml, 1:1), $NiBr_2{\cdot}3H_2O$ (22 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón oscuro. Rendimiento: 10% (8 mg). Análisis elemental: C, 32.92; H, 3.42; N, 25.13; S, 9.59 %. Calc. para $C_{27.5}H_{34}NiBr_2N_{12}O_{4.5}S_3$ (1003.37): C, 32.92; H, 3.17; N, 25.39; S, 8.79 %. P. f.: 233 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3399-3312 ν(NH); 1645 ν(C=O); 1608-1593 ν(C=N)+ν(C=C); 1042 ν(NN); 444 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): baja solubilidad.

De la lenta evaporación de las aguas madres, se obtuvieron unos cristales amarillos en forma de agujas de *[Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3MeOH,* aptas para su estudio estructural mediante difracción de rayos X.

[Ni(PzAm4Motaz)$_2$I$_2$]·CH$_3$CN. PzAm4Motaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (35 ml, 1:1), NiI_2 (25 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón. Rendimiento: 96 % (30 mg). Análisis elemental: C, 28.13; H, 2.71; N, 21.32; S, 7.51 %. Calc. para $C_{20}H_{23}NiI_2N_{13}O_2S_2$ (854.11): C, 27.96; H, 2.61; N, 21.35; S, 6.92 %. P. f.: 229 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3464-3310 ν(NH); 1713 ν(C=O); 1641-1588 ν(C=N)+ν(C=C); 1042 ν(NN); 442 ν(M-N); 234, 227 ν(M-I). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 684.9 $[Ni(PzAm4Motaz)_2I]^+$, 557.0 $[Ni(PzAm4Motaz)_2\text{-}2H]^+$, 434.9 $[Ni(PzAm4Motaz)I]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 28985, 21978, 11571. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 47.2.

La lenta evaporación de las aguas madres permitió la formación de unas placas rojizas correspondientes a *[Ni(PzAm4Motaz)$_3$](I$_3$)$_2$·H$_2$O*, las cuales fueron adecuadas para su estudio estructural mediante difracción de rayos X.

2.1.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz

El método de obtención es el mismo descrito en los apartados 2.1.2.1 y 2.1.2.2 para los complejos con los ligandos HPzAm4DHotaz y PzAm4Motaz.

La reacción del ligando PzAm4Eotaz con las sales metálicas de níquel(II) no ha permitido obtener ninguno de los complejos esperados, ya que tan sólo se pudieron aislar los reactivos de partida, lo que puede estar relacionado con la imposibilidad de desprotonación del ligando, como sucede con alguno de los complejos derivados de PzAm4Motaz.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE NÍQUEL

2.1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

Análisis químico

Esta técnica tiene como finalidad la determinación del contenido de C, H, N, y S de los compuestos. Para ello se utilizó un analizador THERMO FINNIGAN FLASH EA 1112 de la Unidad de Análisis Elemental de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Determinación de los puntos de fusión

Los puntos de fusión de los diferentes compuestos se determinaron mediante un aparato BÜCHI.

Espectrometría de masas

Para la obtención de los espectros de masas de los complejos sintetizados, se utilizó la técnica de ionización por electrospray (ESI) utilizando un espectrómetro de masas Bruker Microtof *ESI-TOF* de la Unidad de Espectrometría de Masas y Proteómica de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Medidas de susceptibilidad magnética

Se determinaron los valores de susceptibilidad magnética y de momento magnético a temperatura ambiente (25 ºC) para algunos de los complejos de Ni^{II} sintetizados. La susceptibilidad magnética se llevó a cabo en un magnetómetro-susceptómetro PPMS (Physical Property Measurement System) Quantum Design, modelo SQUID de la Unidad de Magnetosusceptibilidad de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Espectroscopia electrónica

Los espectros de absorción electrónica en la región visible e infrarrojo cercano, se realizaron en fase sólida y se registraron utilizando un espectrofotómetro SHIMADZU UV-3101PC con dispositivo de reflectancia difusa, operando entre 200-1800 nm.

Medidas de conductividad molar

Las medidas de las conductividades molares se realizaron en un conductivímetro CRISON modelo MicroCM 2202. El disolvente utilizado DMF y la concentración de las disoluciones fue del orden de 10^{-3} M.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se realizaron empleando los espectrofotómetros BRUKER DPX 250 (250 MHz) y BRUKER AMX 300 (300 MHz) de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Las muestras se disolvieron en DMSO-d_6 y los desplazamientos químicos de las señales están referidos al TMS, empleando las señales del disolvente como referencia interna. En todos los casos se utilizaron tubos de 5 mm de diámetro externo.

Los complejos [Ni(PzAm4DHotaz)Cl]·HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH y [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz, a pesar de ser diamagnéticos, no se han podido obtener espectros aceptables, probablemente debido a su rápida evolución en disolución a compuestos octaédricos y, por tanto, paramagnéticos.

Preparación de las disoluciones

Las disoluciones se prepararon tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales únicos, se realizó un análisis estructural a partir de datos de difracción de rayos X obtenidos con los difractómetros Bruker X8 Kappa APEXII[1] y SMART CCD-1000 de Bruker y los programas SMART/SAINT[2] (Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela).

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-Kα (λ= 0.71073 Å) o Cu-Kα (λ= 1.54184 Å), con la técnica de ω-scan, utilizando el paquete de programas SMART, se redujeron con el programa SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización y también de absorción por un método semiempírico (ψ-scan)[3] o empírico (SADABS)[4].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97[5] y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos

pesados[6]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se calcularon sus posiciones geométricamente. En todos los casos, dichos átomos se incluyeron como contribuciones rígidas sobre los átomos a los que están unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1.2 superiores al del correspondiente átomo pesado. Los factores de dispersión atómica se tomaron de *International Tables of Crystallography*[7].

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas PLATON[8], DIAMOND[9] y MERCURY[10].

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 2.1 Datos cristalinos y de refinamiento para [Ni(PzAm4DHotaz)(PzAm4DH)]·$2H_2O$ y $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$

Compuesto	[Ni(PzAm4DHotaz)(PzAm4DH)]·$2H_2O$	$[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$
Fórmula empírica	$C_{14}H_{18}N_{12}NiO_3S_2$	$C_{18}H_{24}N_{14}NiO_{10}S_2$
Peso molecular	525.23	719.34
Temperatura / K	100(2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	*P*$\bar{1}$	*P*$\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	9.164(5)	10.170(2)
b / Å	10.545(5)	12.023(3)
c / Å	11.975(5)	13.271(3)
α / º	96.059(2)	72.379(8)
β / º	98.445(2)	67.639(8)
γ / º	109.827(2)	67.196(8)
Volumen / $Å^3$	1061.67(9)	1360.2(5)
Z	2	2
Densidad calc. / Mg/m^3	1.643	1.756
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.156	0.949
F(000)	540	740
Tamaño del cristal / mm	0.18 x 0.06 x 0.05	0.34 x 0.20 x 0.04
Intervalo medidas de θ / º	1.74 / 25.68	1.69 / 25.34
Índices Límite / h,k,l	-11/10, -12/12, 0/14	-11/12, -13/14, 0/15
Reflex. observadas / únicas	17530 / 3996	22430 / 4937
Total de medidas a θ / %	25.68 / 99.1	25.34 / 99.3
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9444 / 0.8189	0.9630 / 0.7385
Datos / parámetros	3996 / 284	4937 / 391
Calidad análisis sobre F^2	1.074	1.039
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0850$, $wR_2 = 0.2278$	$R_1 = 0.0498$, $wR_2 = 0.1121$
Índices R (datos totales)	$R_1 = 0.1432$, $wR_2 = 0.2668$	$R_1 = 0.0771$, $wR_2 = 0.1274$
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	4.744 / -0.749	2.083 / -0.892

Tabla 2.2 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot 2CH_3CN$ y $[Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4)\cdot CH_3OH\cdot H_2O$

Compuesto	$[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot 2CH_3CN$	$[Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4)\cdot CH_3OH\cdot H_2O$
Fórmula empírica	$C_{20}H_{20}N_{14}NiO_2S_2$	$C_{17}H_{21}ClN_{12}NiO_8S_2$
Peso molecular	611.33	679.74
Temperatura / K	100 (2)	110 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Dimen. celda unidad		
a / Å	9.6986(6)	8.922(19)
b / Å	10.0625(5)	9.558(2)
c / Å	25.6571(15)	28.960(6)
α / º	90	90
β / º	90.607(3)	92.443(4)
γ / º	90	90
Volumen / $Å^3$	2503.8(2)	2467.3(9)
Z	4	4
Densidad calc. / Mg/m^3	1.622	1.830
Coeficiente absor. / mm^{-1}	0.993	1.137
F(000)	1256	1392
Tamaño del cristal / mm	0.11 x 0.06 x 0.06	0.37 x 0.19 x 0.07
Intervalo medidas de θ / º	2.10 / 26.37	1.41 / 26.37
Índices Límite / h,k,l	-12/12, 0/12, 0/32	-11/11, 0/11, 0/36
Reflex. observadas / únicas	38035 / 5126	22438 / 5044
Total de medidas a θ / %	26.37 / 99.9	26.37 / 100.0
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9428 / 0.8986	0.9246 / 0.6783
Datos / parámetros	5126 / 352	5044 / 370
Calidad análisis sobre F^2	1.002	1.069
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1= 0.0326, wR_2 = 0.0667	R_1= 0.0406, wR_2 = 0.0972
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0526, wR_2 = 0.0738	R_1= 0.0580, wR_2 = 0.1067
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.435 / -0.351	1.488 / -0.672

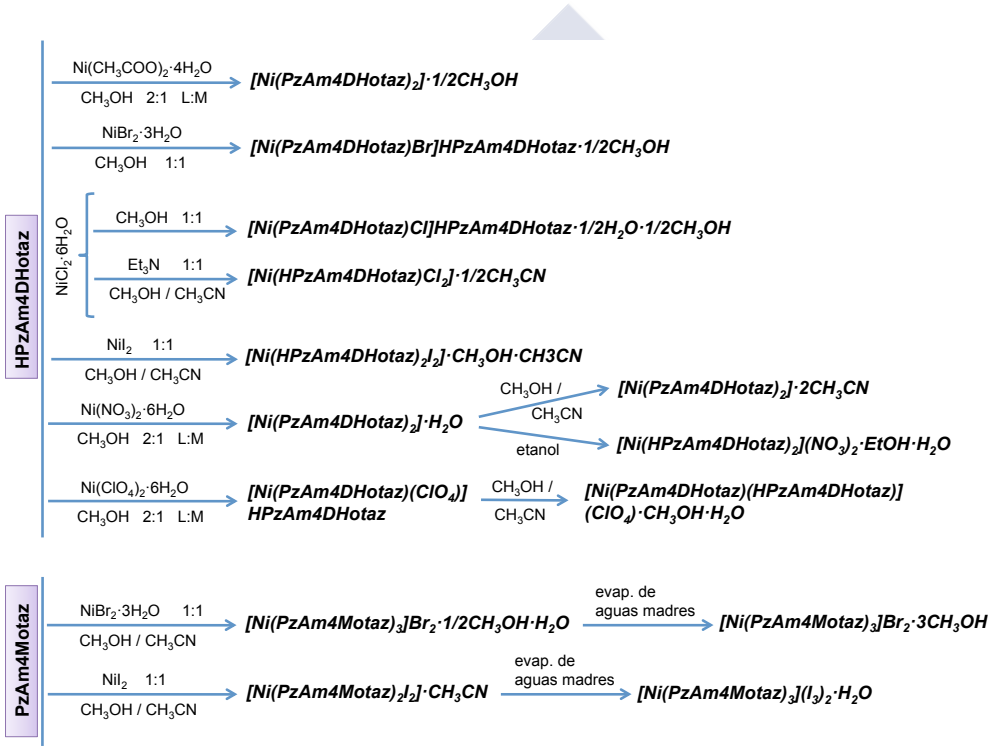
Tabla 2.3 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2 \cdot 3CH_3OH$ y $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$

Compuesto	$[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2 \cdot 3CH_3OH$	$[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$
Fórmula empírica	$C_{30}H_{42}Br_2N_{18}NiO_6S_3$	$C_{27}H_{32}I_6N_{18}NiO_4S_3$
Peso molecular	1065.53	1589.00
Temperatura / K	100(2)	100(2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Dimen. celda unidad		
a / Å	14.999(4)	23.891(17)
b / Å	15.429(4)	11.183(8)
c / Å	18.721(6)	18.562(13)
α / º	90	90
β / º	91.774(2)	106.618(9)
γ / º	90	90
Volumen / $Å^3$	4330.3(2)	4752(6)
Z	4	4
Densidad calc. / Mg/m^3	1.634	2.221
Coeficiente absor. / mm^{-1}	2.502	4.491
F(000)	2168	2984
Tamaño del cristal / mm	0.27×0.21×0.10	0.13×0.09×0.01
Intervalo medidas de θ / º	1.71 / 26.40	0.89 / 27.45
Índices Límite / h,k,l	-18 / 18, 0 / 19, 0 / 23	-30 / 29, 0 / 14, 0 / 24
Reflex. observadas / únicas	40479 / 8879	43126 / 10871
Total de medidas a θ / %	26.40 / 99.9	27.45 / 100.0
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.7880 / 0.5515	0.9565 / 0.5928
Datos / parámetros	8879 / 0 / 531	10871 / 8 / 500
Calidad análisis sobre F^2	1.040	1.069
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1=0.0564, wR_2=0.1310	R_1=0.0439, wR_2=0.2120
Índices R (datos totales)	R_1=0.1003, wR_2=0.1515	R_1=0.0939, wR_2=0.2122
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	3.227 / -1.054	5.780 / -4.714

2.1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1.3.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS

Se han obtenido una serie de complejos de Ni^{II} en función de los disolventes y las estequiometrías utilizadas. Además, también se han podido aislar compuestos cristalinos, a partir de la recristalización de los sólidos o de la evaporación de las aguas madres. El Esquema 2.1 muestra un resumen de los complejos obtenidos.



Esquema 2.1 *Síntesis de los complejos de Ni^{II}*

El esquema muestra que la síntesis con el ligando HPzAm4DHotaz permite la obtención de un mayor número de complejos, ya que este ligando forma complejos con todas las sales de Ni^{II} usadas, mientras que PzAm4Motaz forma complejos solamente con las sales $NiBr_2$ y NiI_2 y no fue posible la obtención de ningún complejo con PzAm4Eotaz. En primer lugar, el hecho de que se obtengan más complejos derivados de HPzAm4DHotaz puede estar relacionado con la

posibilidad que tiene este ligando de actuar tanto en su forma neutra como desprotonada y, precisamente en la mayoría de los complejos se encuentra en su forma desprotonada, en contraste con la única posibilidad que tienen PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz de actuar como ligandos neutros. En segundo lugar, teniendo en cuenta la similitud de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz, el hecho de que se pueda obtener algún complejo con PzAm4Motaz y no con PzAm4Eotaz puede ser debido a que el grupo etilo es más voluminoso que el metilo y es más complicado albergar a 3 ligandos en torno al centro metálico, como demuestran los complejos obtenidos derivados de PzAm4Motaz.

2.1.3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S de los compuestos sintetizados.

Los resultados experimentales de los análisis elementales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para los distintos compuestos expresado en %, se reflejan en la síntesis de cada complejo en el apartado 2.1.2. Además, se especifican algunas de sus propiedades físicas, tales como el color y sus puntos de fusión.

Los valores experimentales obtenidos concuerdan dentro de los márgenes de error, con los valores esperados según la formulación propuesta. Estos análisis ponen de manifiesto la existencia de moléculas de ligando y la existencia de los iones haluro de partida.

Estos complejos presentan la coloración típica de los complejos de Ni^{II}, ya que en su mayoría son sólidos marrones, los cuales además son estables al aire y a la luz.

La mayoría de los complejos de Ni^{II} presentan puntos de fusión elevados, especialmente aquellos sintetizados a partir del ligando HPzAm4DHotaz con puntos de fusión > 300 ºC. Los complejos sintetizados a partir de PzAm4Motaz presentan puntos de fusión inferiores, aproximadamente en torno a 230 ºC.

Todos los complejos presentan moléculas de cristalización, de manera que podrían estar implicadas en la formación de enlaces de hidrógeno y ser las responsables de que la mayoría de los complejos no fundan por debajo de 300 ºC.

2.1.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas de los complejos de níquel se obtuvieron mediante la técnica de ionización por electrospray (ESI), utilizando metanol como disolvente y los resultados se muestran en la síntesis de cada compuesto en el apartado 2.1.2.

ESI es una técnica que consiste en producir iones con cargas múltiples, permitiendo así que compuestos de alto peso molecular queden registrados con cargas múltiples en un rango m/z mucho menor.

Las muestras se deben de introducir en disolución, en nuestro caso todas se disolvieron en metanol y después pasan a través de un capilar, al cual se le aplica un alto potencial eléctrico. A la salida del capilar, la disolución se dispersa en forma de espray formando pequeñas gotas cargadas, las cuales se evaporan rápidamente, bien por un proceso de desorción del campo o por evaporación del disolvente, liberando moléculas protonadas a la fase gas. Los iones generados pueden estar protonados de forma múltiple, dando lugar a diferentes especies para una misma molécula.

El proceso de fragmentación de la mayoría de los complejos es similar al que presentan otros complejos sometidos a esta técnica[11,12,13,14,15,16,17,18,19]. Es importante señalar que la asignación de los picos en estos espectros es bastante complicada, debido a posibles uniones de distintos fragmentos de ligando, originándose especies complejas difíciles de identificar. También, existen casos en los que se observan picos tanto correspondientes al propio ligando como a especies procedentes de su fragmentación.

En función de la estequiometría y fragmentación observada, se han agrupado los complejos en tres grupos.

a) *Complejos tipo NiL_2*

En este tipo de complejos, $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot 1/2CH_3OH$ y $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot H_2O$, se ha podido asignar el pico correspondiente al ion molecular. A modo de ejemplo, la Figura 2.1 muestra el espectro del complejo $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot H_2O$, donde se puede observar tanto el pico correspondiente al ion molecular del complejo como el pico correspondiente al propio ligando.

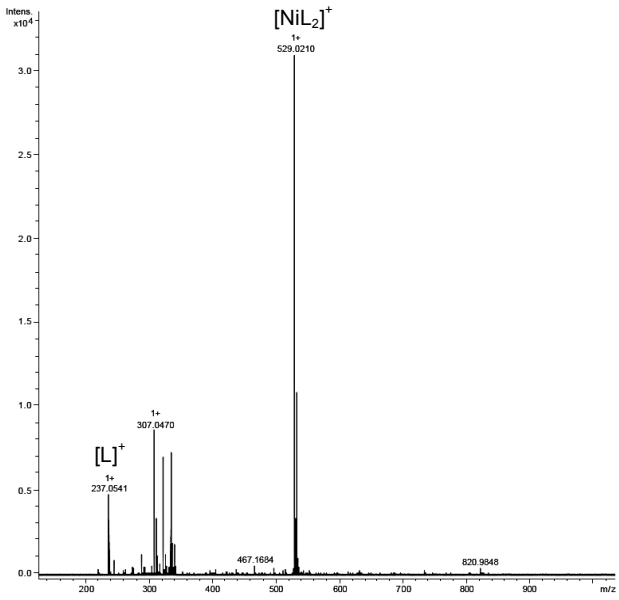


Figura 2.1 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·H$_2$O*

b) Complejos tipo NiL$_2$X y NiL$_2$X$_2$ (L=ligando neutro o desprotonado y X=contraión)

Se incluyen en este grupo los siguientes complejos: [Ni(PzAm4DHotaz)Br]HPzAm4DHotaz·1/2CH_3OH, [Ni(PzAm4DHotaz)Cl] HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH, [Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4)· $CH_3OH·H_2O$, [Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$I$_2$]·$CH_3OH·CH_3CN$, [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)] HPzAm4DHotaz y [Ni(PzAm4Motaz)$_2$I$_2$]·CH_3CN.

Todos estos espectros muestran señales correspondientes al fragmento [NiL$_2$]$^+$. Además, existen picos significativos que corresponden a los fragmentos [NiLX]$^+$, [NiL]$^+$ y [L]$^+$, donde L representa el ligando y X el anión. Tal fragmentación, con frecuencia implica la unión o pérdida de algunos átomos de hidrógeno en dichos fragmentos[11,12].

La Figura 2.2 muestra, a modo de ejemplo, el espectro del complejo [Ni(PzAm4Motaz)$_2$I$_2$]·CH_3CN, donde se pueden ver tanto el fragmento [NiL$_2$]$^+$, como fragmentos correspondientes a la pérdida del ligando y haluro.

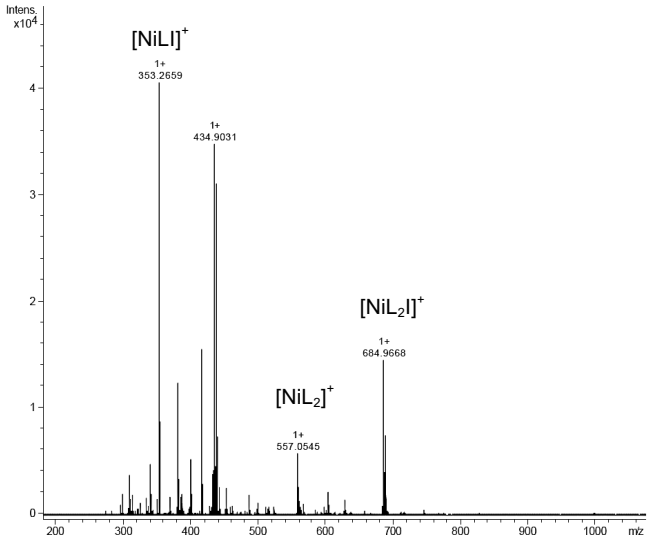


Figura 2.2 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de [Ni(PzAm4Motaz)$_2$I$_2$]·CH$_3$CN*

c) Complejo tipo NiLCl$_2$

Tan solo se ha obtenido el complejo [Ni(HPzAm4DHotaz)Cl$_2$]·1/2CH$_3$CN con esta estequiometría y su espectro se muestra en la Figura 2.3.

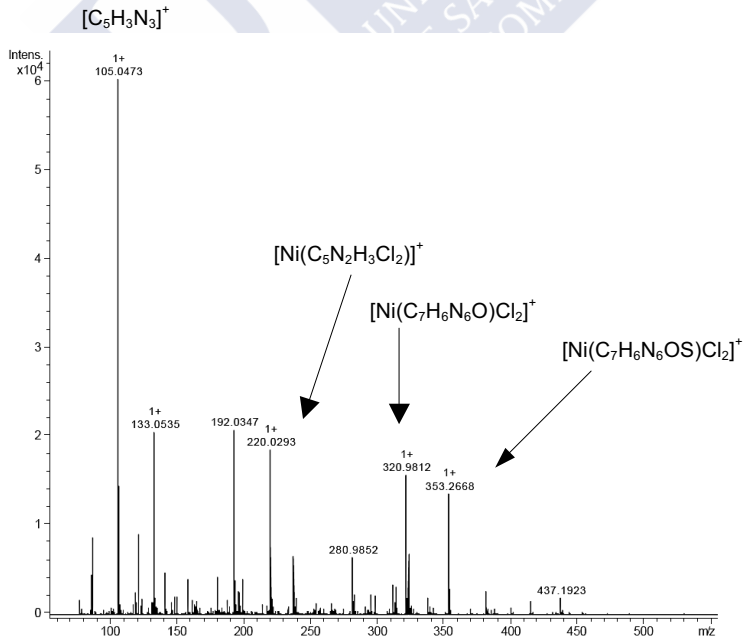


Figura 2.3 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de [Ni(HPzAm4DHotaz)Cl$_2$]·1/2CH$_3$CN*

El patrón de fragmentación es totalmente diferente a los complejos mencionados anteriormente, ya que los fragmentos observados corresponden principalmente a la ruptura del ligando en el complejo.

2.1.3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han resuelto las estructuras cristalinas de [Ni(PzAm4DHotaz)(PzAm4DH)]·$2H_2O$ obtenida en metanol, [Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$]$(NO_3)_2$·EtOH·H_2O obtenida en etanol y [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·$2CH_3CN$, [Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4)·CH_3OH·H_2O, [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br_2·$3CH_3OH$ y [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]$(I_3)_2$·H_2O obtenidas en una mezcla de metanol/acetonitrilo, a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.1.2.

Los datos cristalinos y de refinamiento más importantes de los compuestos que se discuten en este apartado, se recogen en las Tablas 2.1-2.3 del apartado 2.1.3.1.

2.1.3.2.4.1 Estructuras cristalinas derivadas de HPzAm4DHotaz

[Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·$2H_2O$

Se ha resuelto la estructura cristalina de [Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·$2H_2O$ obtenida en metanol, la cual se encuentra representada en la Figura 2.4 y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 2.4.

En esta estructura el átomo de níquel(II) está unido a dos ligandos distintos: una tiosemicarbazona (PzAm4DH) y una tiazolidín-4-ona (PzAm4DHotaz). Por un lado, PzAm4DHotaz actúa como tridentado aniónico NNN, coordinándose al átomo metálico a través de los átomos de nitrógeno pirazínico, azometino y tiazolidínico y, por otro lado, PzAm4DH actúa como tridentado aniónico NNS coordinándose al níquel(II) a través de los átomos de nitrógeno pirazínico, imínico y a través del azufre tiolato. Por tanto, el centro metálico presenta una geometría octaédrica distorsionada, donde cada ligando ocupa un plano *meridional*.

Las distancias y ángulos de enlace entre los átomos de la tiosemicarbazona son similares a los encontrados en otros complejos análogos derivados de 2-piridínformamida tiosemicarbazonas[11,12,41], donde el átomo de níquel(II) está unido a dos moléculas de tiosemicarbazona desprotonadas.

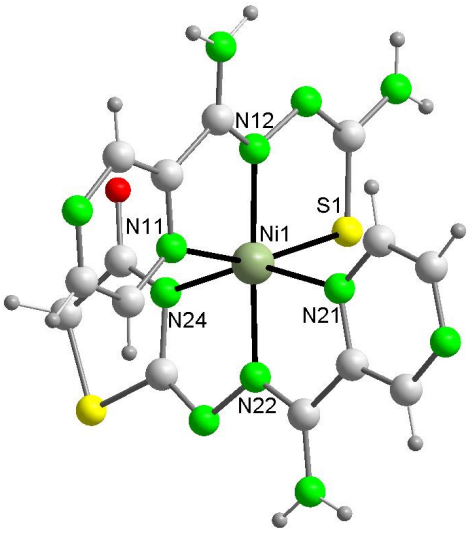


Figura 2.4 *Estructura molecular de [Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]*

La coordinación y desprotonación de la tiosemicarbazona (PzAm4DH) implica un acortamiento del enlace N(13)-C(17), con un valor de 1.351(12) Å, y un alargamiento del enlace C(17)-S respecto a la tiosemicarbazona libre, con un valor de 1.698(10) Å, lo que indica un aumento del carácter parcial de doble enlace en torno al primer enlace y un aumento del carácter de enlace simple en el enlace tiocarbonilo. La coordinación al centro metálico también modifica el ángulo N(13)-C(17)-N(14), el cual se incrementa ligeramente respecto al ligando libre, mientras que los ángulos de enlace C(16)-N(12)-N(13) y S(1)-C(17)-N(14) disminuyen ligeramente con la unión al átomo metálico.

En cuanto a las distancias de enlace al centro metálico, las distancias Ni-N(1) son mayores que las Ni-N(2) en ambos ligandos, como consecuencia de la mayor basicidad del nitrógeno azometino respecto al pirazínico. Si comparamos ambos ligandos, la distancia Ni-N(1) es ligeramente menor cuando este nitrógeno pertenece a la tiosemicarbazona (PzAm4DH), sin embargo, la distancia Ni-N(2) es inferior cuando este átomo corresponde al anillo del ligando derivado de la tiazolidín-4-ona (PzAm4DHotaz).

Los ángulos *trans* N(24)-Ni-N(21), N(11)-Ni-S(1) y N(22)-Ni-N(12), con valores de 154.3(3)º, 159.3(2)º y 169.1(3)º, respectivamente, evidencian claramente una considerable distorsión en la geometría octaédrica.

Los ligandos PzAm4DH y PzAm4DHotaz están colocados perpendicularmente entre ellos, ya que el ángulo entre los planos formado por los átomos C(16)-N(12)-N(13)-C(17)-S-N(14) de PzAm4DH y C(26)-N(22)-N(23)-C(27)-S-N(24) de PzAm4DHotaz es de 89.10(0.18)º. Además, los anillos pirazínicos y tiazolidínicos de la estructura son prácticamente planos, como indican los valores de rms que oscilan entre 0.0104 Å y 0.0162 Å.

Tabla 2.4 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para [Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·2H_2O

[Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·2H_2O			
Distancias/Å (PzAm4DH/PzAm4DHotaz)		*Ángulos/º*	
Ni-N(2)	2.011(7)/1.986(8)	N(22)-Ni-N(12)	169.1(3)
Ni-N(1)	2.115(8)/2.162(8)	N(22)-Ni-N(11)	96.8(3)
Ni-N(24)	2.125(8)	N(12)-Ni-N(11)	76.9(3)
Ni-S(1)	2.410(3)	N(22)-Ni-N(24)	78.5(3)
N(2)-N(3)	1.398(11)/1.407(10)	N(12)-Ni-N(24)	110.3(3)
N(2)-C(6)	1.301(12)/1.287(12)	N(11)-Ni-N(24)	91.7(3)
N(3)-C(7)	1.351(12)/1.292(12)	N(22)-Ni-N(21)	75.8(3)
N(4)-C(7)	1.337(12)/1.424(11)	N(12)-Ni-N(21)	95.0(3)
S(1)-C(7)	1.698(10)/1.743(10)	N(11)-Ni-N(21)	89.1(3)
		N(24)-Ni-N(21)	154.3(3)
		N(22)-Ni-S(1)	103.7(2)
		N(12)-Ni-S(1)	82.3(2)
		N(11)-Ni-S(1)	159.3(2)
		N(24)-Ni-S(1)	95.2(2)
		N(21)-Ni-S(1)	93.0(2)
		C(16)-N(12)-N(13)	117.0(8)
		N(14)-C(17)-S(1)	121.6(7)
		N(13)-C(17)-S(1)	124.2(7)
		N(24)-C(27)-S(2)	113.2(7)

El empaquetamiento cristalino (Figura 2.5) se caracteriza por la existencia de interacciones débiles intermoleculares. La Tabla 2.5 recoge los parámetros de enlaces de hidrógeno para estas estructuras.

Tabla 2.5 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·2H_2O

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
[Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·2H_2O				
N(14)-H(14B)…N(16)[1]	0.88	2.14	2.976(12)	157.6
N(15)-H(15ª)…O(1)[2]	0.88	2.10	2.965(12)	166.1
N(25)-H(25ª)…S(1)[3]	0.88	2.82	3.659(9)	159.7
N(25)-H(25B)…O(2)[3]	0.88	2.04	2.891(12)	163.1
O(2)-H(2ª)…N(25)[3]	1.02	2.12	2.891(12)	131.4
O(2)-H(2B)…O(3)[4]	0.84	2.62	3.366(11)	148.4

[1] x,y-1,z [2] -x+1,-y+1,-z [3] -x+1,-y+1,-z+1 [4] -x,-y+1,-z

Así, las moléculas de complejo están unidas mediante interacciones débiles a través de los hidrógenos de los N(5) y N(4) de la tiosemicarbazona, que se unen

a un oxígeno de un anillo tiazolidinona y a un N(16), ambos pertenecientes a moléculas vecinas diferentes. Además, el N(5)-H del ligando tiazolidínico está unido a un S de una molécula de tiosemicarbazona vecina. El empaquetamiento cristalino está reforzado también por la participación de las moléculas de agua en dichos enlaces de hidrógeno.

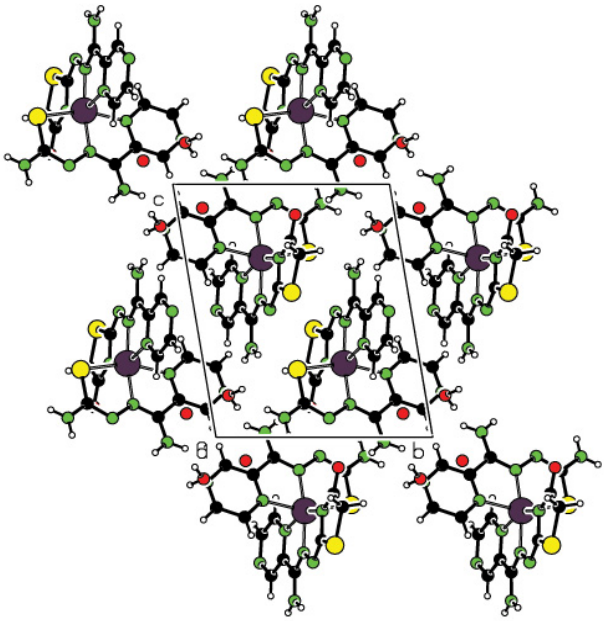


Figura 2.5 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Ni(PzAm4DH)(PzAm4DHotaz)]·2H_2O en el plano bc*

[Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$](NO$_3$)$_2$·EtOH·H$_2$O, [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·2CH$_3$CN y [Ni(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)](ClO$_4$)·CH$_3$OH·H$_2$O

Se ha resuelto la estructura cristalina [Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$](NO$_3$)$_2$·EtOH·H$_2$O obtenida en etanol y las estructuras cristalinas [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]·2CH$_3$CN y [Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO$_4$)·CH$_3$OH·H$_2$O obtenidas ambas en una mezcla de metanol/acetonitrilo, todas a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.1.2.1. Las Figuras 2.6-2.8 muestran estas estructuras cristalinas, cuyas distancias y ángulos de enlace se reflejan en la Tabla 2.6.

Todas las estructuras cristalinas presentan una geometría octaédrica, donde los ligandos actúan como tridentados NNN a través de los nitrógenos pirazínico,

azometino y tiazolidínico, y además, estos ligandos están en una disposición *meridional* debido a su fuerte tendencia a la planaridad, lo cual es característico para este tipo de ligandos.

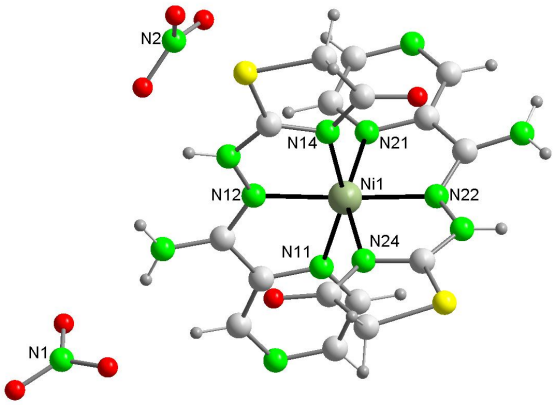


Figura 2.6 *Estructura molecular de [Ni(HPzAm4DHotaz)$_2$](NO$_3$)$_2$*

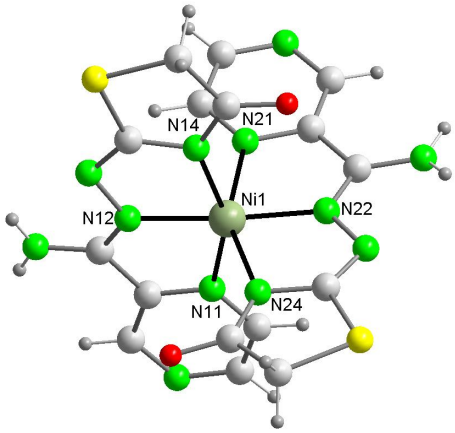


Figura 2.7 *Estructura molecular de [Ni(PzAm4DHotaz)$_2$]*

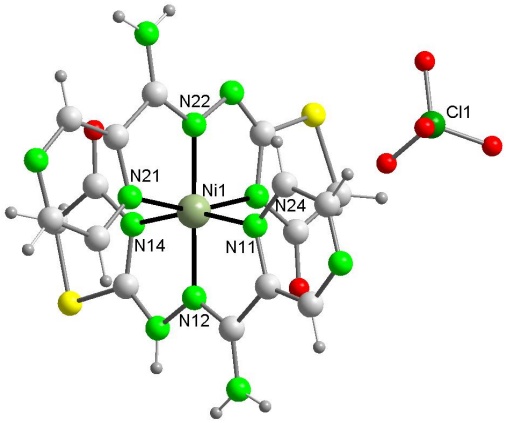


Figura 2.8 *Estructura molecular de [Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO$_4$)*

Tabla 2.6 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2{\cdot}EtOH{\cdot}H_2O$, $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}2CH_3CN$ y $[Ni(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)](ClO_4){\cdot}CH_3OH{\cdot}H_2O$

Compuesto	$[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2{\cdot}EtOH{\cdot}H_2O$	$[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}2CH_3CN$	$[Ni(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)](ClO_4){\cdot}CH_3OH{\cdot}H_2O$
Distancias/*Å*			*(HPzAm4DHotaz/PzAm4DHotaz)*
Ni-N(2)	2.004(4)/2.011(3)	2.002(19)/1.992(19)	1.874(3)/1.876(3)
Ni-N(4)	2.072(3)/2.066(4)	2.060(18)/2.105(17)	1.916(3)/1.930(3)
Ni-N(1)	2.101(4)/2.106(4)	2.106(18)/2.143(18)	1.956(3)/1.954(3)
C(6)-N(2)	1.295(5)/1.290(5)	1.299(3)/1.295(3)	1.301(4)/1.297(4)
N(2)-N(3)	1.381(5)/1.390(5)	1.405(2)/1.406(2)	1.400(4)/1.403(3)
N(3)-C(7)	1.336(6)/1.328(5)	1.302(3)/1.299(3)	1.298(4)/1.293(4)
C(7)-S	1.724(4)/1.727(4)	1.765(2)/1.765(2)	1.751(3)/1.738(3)
S-C(8)	1.800(5)/1.808(5)	1.806(3)/1.796(2)	1.812(4)/1.812(3)
C(8)-C(9)	1.514(7)/1.516(6)	1.532(3)1.521(3)	1.518(5)/1.525(4)
C(9)-N(4)	1.377(6)/1.375(6)	1.351(3)/1.341(3)	1.367(4)/1.346(4)
C(7)-N(4)	1.314(6)/1.330(5)	1.368(3)/1.374(3)	1.366(4)/1.383(4)
Ángulos/º			
N(12)-Ni(1)-N(22)	177.20(15)	170.87(7)	178.68(11)
N(12)-Ni(1)-N(24)	102.15(14)	111.73(7)	98.69(11)
N(22)-Ni(1)-N(24)	78.35(14)	76.95(7)	80.16(11)
N(12)-Ni(1)-N(14)	78.17(14)	77.36(7)	80.86(11)
N(22)-Ni(1)-N(14)	99.08(14)	104.94(7)	98.51(12)
N(24)-Ni(1)-N(14)	91.10(14)	97.14(7)	92.15(11)
N(12)-Ni(1)-N(11)	76.96(14)	76.63(7)	81.41(11)
N(22)-Ni(1)-N(11)	105.81(14)	100.53(7)	99.24(11)
N(24)-Ni(1)-N(11)	90.82(14)	93.85(7)	91.87(11)
N(14)-Ni(1)-N(11)	154.90(14)	153.94(7)	162.22(12)
N(12)-Ni(1)-N(21)	102.42(14)	94.92(7)	99.97(11)
N(22)-Ni(1)-N(21)	77.00(14)	76.33(7)	81.17(11)
N(24)-Ni(1)-N(21)	155.33(14)	153.27(7)	161.33(11)
N(14)-Ni(1)-N(21)	91.74(14)	90.40(7)	90.21(11)
N(11)-Ni(1)-N(21)	96.85(13)	90.30(7)	91.51(10)

En $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2{\cdot}EtOH{\cdot}H_2O$, la celda unidad contiene una molécula de complejo catiónico, dos nitratos que actúan como contraiones acompañados de una molécula de etanol y una molécula de agua. Este complejo posee dos ligandos neutros, pero la coordinación a través de los N tiazolidínicos implica la migración, respecto al ligando libre, de los protones de N(4) a N(3). Sin embargo, $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}2CH_3CN$ presenta dos ligandos desprotonados acompañados por dos moléculas de acetonitrilo y por último, $[Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4){\cdot}CH_3OH{\cdot}H_2O$ posee un ligando aniónico y otro neutro, de manera que, al igual que ocurría en $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2{\cdot}EtOH{\cdot}H_2O$, se

observa la migración del protón de N(4) a N(3) debido a la coordinación a este N(4). Este complejo consigue la neutralidad con un perclorato que actúa como contraión y además, el complejo también posee una molécula de metanol y una molécula de agua como moléculas de cristalización.

En cuanto a las distancias de enlace en los ligandos, la principal diferencia se encuentra en la distancia de enlace C(7)-S, la cual es menor en los ligandos neutros como se observa en $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2 \cdot EtOH \cdot H_2O$, que en los ligandos desprotonados como en $[Ni(PzAm4DHotaz)_2] \cdot 2CH_3CN$. Sin embargo, esto no sucede en $[Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4) \cdot CH_3OH \cdot H_2O$, ya que esta distancia es mayor en el ligando neutro que en el aniónico, lo cual nos permite deducir que la variación de esta distancia no depende exclusivamente de la desprotonación del ligando sino de la presencia de los contraiones y de los diferentes solvatos.

Las distancias Ni-N presentan valores muy similares para los tres complejos, aunque en todos los casos Ni-N(1) > Ni-N(4) > Ni-N(2) indicativo de una mayor fortaleza de enlace entre el Ni y el nitrógeno azometino. Cabe destacar que, $[Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4) \cdot CH_3OH \cdot H_2O$ presenta distancias Ni-N ligeramente inferiores a los otros dos complejos y además, estas distancias apenas difieren en el ligando neutro y en el desprotonado.

Respecto a los ángulos de enlace en torno al átomo metálico, cabe destacar que los ángulos *trans* N(12)-Ni(1)-N(22), N(14)-Ni(1)-N(11) y N(24)-Ni(1)-N(21) oscilan entre 177.20º y 153.27º, respectivamente. Esta desviación de los 180º ideales, debida probablemente a las limitaciones conformacionales de la molécula, es indicativo de una geometría octaédrica distorsionada. Este comportamiento es similar al encontrado en complejos de Ni con ligandos tridentados del tipo $[Ni(L)_2]$[20,21,22,23,24,25,26,27,28].

Los anillos pirazínicos y tiazolidínicos son prácticamente planos en todas las estructuras como indican sus valores de rms, que oscilan entre 0.0061 Å y 0.0467 Å. Además, en las tres estructuras los dos ligandos unidos al átomo metálico están dispuestos perpendicularmente, ya que los planos que forman sus átomos están girados entre sí casi 90º.

Estas estructuras cristalinas presentan una gran cantidad de enlaces de hidrógeno debido a la existencia de contraiones y de diferentes moléculas de solvato. Los principales enlaces de hidrógeno tienen lugar entre los hidrógenos de los nitrógenos N(5) y N(3) en caso de presencia de ligandos neutros, con los oxígenos de los contraiones y moléculas de cristalización. La Tabla 2.7 recoge los parámetros de los enlaces de hidrógeno para estas estructuras.

Tabla 2.7 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2{\cdot}EtOH{\cdot}H_2O$, $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}2CH_3CN$ y $[Ni(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)](ClO_4){\cdot}CH_3OH{\cdot}H_2O$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
$[Ni(HPzAm4DHotaz)_2](NO_3)_2{\cdot}EtOH{\cdot}H_2O$				
N(13)-H(13ª)…O(3)	0.79	1.96	2.728(5)	162.2
N(15)-H(15ª)…O(12)	0.73	2.25	2.969(5)	167.1
N(15)-H(15ᵇ)…O(3)	0.80	2.16	2.931(5)	163.6
N(23)-H(23ª)…O(13)[1]	0.77	2.05	2.765(5)	153.4
N(25)-H(25ª)…O(11)[1]	0.83	2.08	2.856(6)	154.1
N(25)-H(25ᵇ)…O(21)[2]	0.89	1.99	2.834(5)	159.1
O(10)-H(10)…O(1)[2]	1.09	1.86	2.878(5)	154.0
O(3)-H(3ª)…O(2)[3]	0.81	2.01	2.791(5)	163.0
O(3)-H(3ᵇ)…O(22)	0.82	1.97	2.734(5)	155.1
[1] x, y, z-1 [2] -x+1, -y+1, -z [3] -x+1, -y, -z+1				
$[Ni(PzAm4DHotaz)_2]{\cdot}2CH_3CN$				
N(15)-H(15ª)…O(2)[1]	0.89	1.98	2.862(2)	175.3
N(15)-H(15ᵇ)…N(1)[2]	0.83	2.61	3.115(3)	120.4
N(25)-H(25ª)…O(1)[3]	0.91	1.93	2.827(2)	168.8
N(25)-H(25ᵇ)…N(26)[4]	0.86	2.34	3.059(3)	141.6
[1] -x, -y+1, -z [2] x, -y+1/2, z-1/2 [3] -x+1, y-1/2, -z+1/2 [4] -x+1, y+1/2, -z+1/2				
$[Ni(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)](ClO_4){\cdot}CH_3OH{\cdot}H_2O$				
N(15)-H(15ª)…O(14)[1]	0.87	2.49	3.286(4)	152.8
N(15)-H(15ª)…O(12)[2]	0.87	2.64	3.168(4)	120.3
N(15)-H(15ᵇ)…N(26)[3]	0.93	2.30	3.032(4)	136.2
N(25)-H(25ª)…O(2)[4]	0.95	1.82	2.767(4)	175.1
N(25)-H(25ᵇ)…O(10)[4]	0.83	2.49	3.144(4)	135.9
O(10)-H(10)…O(3)[5]	0.91	1.90	2.797(4)	168.9
O(3)-H(3ª)…O(1)[6]	0.93	1.88	2.803(4)	171.3
O(3)-H(3ᵇ)…O(10)[4]	0.98	1.92	2.879(4)	163.2
[1] -x+1/2, y-1/2, -z+1/2 [2] x-1, y, z [3] x, y-1, z [4] x, y+1, z [5] -x+1, -y+1, -z [6] -x+1, -y+2, -z				

En todos los casos, estos enlaces de hidrógeno dan lugar a la formación de un autoensamblaje supramolecular como se muestra, a modo de ejemplo, en la Figura 2.9.

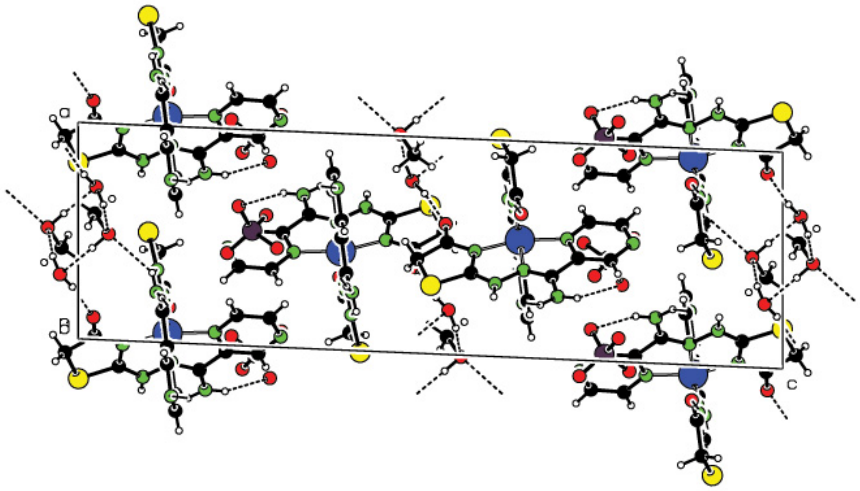


Figura 2.9 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Ni(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)](ClO_4)·CH_3OH·H_2O a lo largo del eje b*

2.1.3.2.4.2 Estructuras cristalinas derivadas de PzAm4Motaz

[Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3CH$_3$OH y [Ni(PzAm4Motaz)$_3$](I$_3$)$_2$·H$_2$O

Se han resuelto las estructuras cristalinas [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3MeOH y [Ni(PzAm4Motaz)$_3$](I$_3$)$_2$·H$_2$O, ambas obtenidas en una mezcla de metanol/acetonitrilo a partir de monocristales obtenidos según lo descrito en el apartado 2.1.2.2. Las Figuras 2.10 y 2.11 muestran la representación de estas estructuras.

En [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3MeOH y [Ni(PzAm4Motaz)$_3$](I$_3$)$_2$·H$_2$O el átomo de níquel(II) se encuentra hexacoordinado en una disposición octaédrica distorsionada, donde cada uno de los tres ligandos PzAm4Motaz coordinados al metal actúa como bidentado NN, a través de los nitrógenos pirazínico y azometino. La Tabla 2.8 recoge las distancias y ángulos de enlace más significativos para estos compuestos.

En ambos compuestos la celdilla unidad está formada por un átomo metálico unido a tres ligandos bidentados, y además, [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3MeOH presenta dos iones bromuro que actúan como contraiones y tres moléculas de metanol, mientras que, [Ni(PzAm4Motaz)$_3$](I$_3$)$_2$·H$_2$O, consigue la neutralidad con dos triyoduros y posee además una molécula de agua de cristalización.

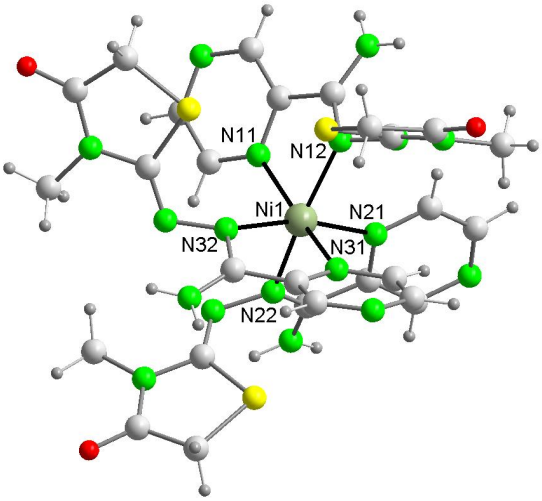


Figura 2.10 *Estructura del catión* $[Ni(PzAm4Motaz)_3]^+$

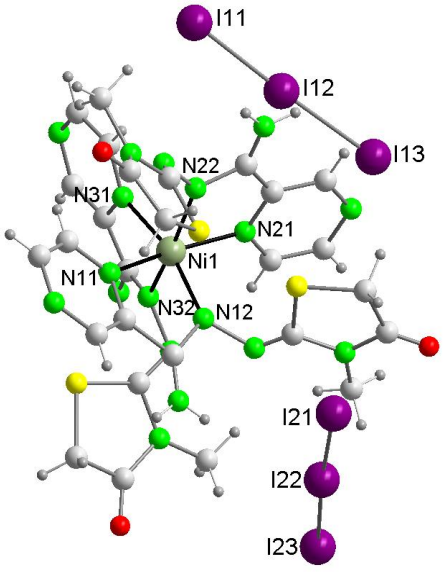


Figura 2.11 *Estructura molecular de* $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2$

La mayoría de las distancias de enlace en ambos compuestos varían al unirse al átomo metálico respecto al ligando libre, de lo que se deduce que, la coordinación implica cambios en la distribución de carga π y en la multiplicidad de enlace entre los átomos del ligando. Cabe destacar que, en el complejo $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$ sólo dos de los tres ligandos unidos presentan distancias similares.

Tabla 2.8 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2 \cdot 3CH_3OH$ y $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$

Compuesto	$[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2 \cdot 3CH_3OH$	$[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2 \cdot H_2O$
Distancias/*Å*		
Ni-N(2)	2.087(4)/2.072(4)/2.097(4)	2.014(4)/2.127(4)/2.088(5)
Ni-N(1)	2.083(4)/2.133(4)/2.087(4)	2.093(3)/2.083(3)/2.101(2)
C(6)-N(2)	1.304(6)/1.298(7)/1.301(6)	1.482(6)/1.422(6)/1.221(7)
N(2)-N(3)	1.420(6)/1.419(6)/1.424(6)	1.493(5)/1.406(6)/1.477(6)
N(3)-C(7)	1.267(7)/1.273(6)/1.271(7)	1.083(7)/1.110(6)/1.188(7)
C(7)-S	1.756(5)/1.753(5)/1.752(5)	1.829(5)/1.671(5)/1.793(5)
S-C(8)	1.811(6)/1.814(5)/1.800(6)	1.706(6)/1.925(5)/1.874(7)
C(8)-C(9)	1.500(8)/1.498(8)/1.493(8)	1.578(8)/1.525(6)/1.520(9)
C(9)-N(4)	1.368(8)/1.372(6)/1.376(7)	1.345(7)/1.288(7)/1.517(8)
C(7)-N(4)	1.388(7)/1.395(6)/1.390(7)	1.422(6)/1.465(6)/1.464(7)
C(9)-O	1.216(7)/1.217(6)/1.219(6)	1.109(7)/1.199(6)/1.189(7)
I(11)-I(12)	---	2.890(14)
I(12)-I(13)	---	2.956(15)
I(21)-I(22)	---	2.749(2)
I(22)-I(23)	---	3.141(9)
Ángulos/º		
N(12)-Ni-N(32)	102.76(16)	89.52(17)
N(12)-Ni-N(21)	89.47(16)	89.84(15)
N(32)-Ni-N(21)	165.99(16)	92.10(14)
N(12)-Ni-N(31)	91.98(16)	163.79(14)
N(32)-Ni-N(31)	78.01(16)	76.44(14)
N(21)-Ni-N(31)	94.97(16)	98.62(13)
N(12)-Ni-N(11)	77.84(16)	79.98(14)
N(32)-Ni-N(11)	92.61(16)	100.04(14)
N(21)-Ni-N(11)	96.69(16)	164.01(12)
N(31)-Ni-N(11)	164.41(17)	94.34(12)
N(12)-Ni-N(22)	163.17(16)	103.42(16)
N(32)-Ni-N(22)	92.20(16)	164.80(16)
N(21)-Ni-N(22)	76.76(16)	80.15(13)
N(31)-Ni-N(22)	98.73(16)	91.70(13)
N(11)-Ni-N(22)	94.00(16)	90.19(14)
C(4)-C(5)-C(6)	125.00(5)/124.10(5)/123.50(5)	115.10(3)/120.10(3)/129.40(3)
N(1)-C(5)-C(6)	114.70(4)/115.00(5)/115.30(4)	124.80(3)/119.80(3)/110.40(3)
N(3)-C(7)-S	128.10(4)/127.0(4)/127.5(4)	121.50(4)/136.30(4)/138.60(5)
N(4)-C(7)-S	111.90(4)/112.20(4)/111.80(4)	110.00(4)/109.00(3)/111.30(4)
N(2)-C(6)-C(5)	114.50(4)/114.70(5)/126.40(5)	100.80(4)/112.90(4)/120.90(5)
I(11)-I(12)-I(13)	---	177.68(14)
I(21)-I(22)-I(23)	---	169.70(3)

Con respecto a los ángulos de enlace, los ángulos *trans* N(32)-Ni-N(21), N(31)-Ni-N(11) y N(12)-Ni-N(22) en $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2{\cdot}3CH_3OH$ y N(12)-Ni-N(31), N(21)-Ni-N(11) y N(32)-Ni-N(22) en $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2{\cdot}H_2O$, oscilan entre 166º y 163º, por lo tanto, estos valores están alejados de la idealidad de los 180º, debido a las limitaciones conformacionales de la molécula de ligando y, lo que implica una geometría octaédrica distorsionada.

Los contraiones I_3^- en $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2{\cdot}H_2O$, poseen unos ángulos de enlace de 178(14)º y 170(3)º, indicando que son prácticamente lineales (Figura 2.12) y con distancias de enlace ligeramente distintas, que oscilan entre 2.75(2) Å y 3.14(9) Å, las cuales son similares a las que presentan dichos aniones en otros compuestos[29,30].

En ambos complejos, los anillos pirazínicos y tiazolidínicos son prácticamente planos, sin embargo, esto no ocurre en los esqueletos C(6)/N(2)/N(3)/C(7)/N(4)/S, ya que los valores de rms oscilan entre 0.29 Å y 0.32 Å. Además, en los tres ligandos unidos al centro metálico de ambos complejos, estos planos y los anillos pirazínicos del mismo ligando forman ángulos en torno a 85º, lo que indica que en cada uno de los ligandos unidos, el anillo pirazínico y tiazolidínico están dispuestos casi perpendicularmente.

Tabla 2.9 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2{\cdot}3CH_3OH$ y $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2{\cdot}H_2O$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
		$[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2{\cdot}3CH_3OH$		
N(15)-H(15A)...O(2)[1]	0.86	2.19	3.008(6)	158.5
N(15)-H(15B)...Br(1)[1]	0.86	2.59	3.359(4)	149.6
N(25)-H(25A)...Br(1)[2]	0.86	2.97	3.533(5)	125.3
N(25)-H(25B)...O(10)[3]	0.86	2.03	2.891(7)	175.2
N(35)-H(35A)...Br(1)	0.86	2.59	3.386(4)	154.4
N(35)-H(35B)…Br(2)[4]	0.86	2.56	3.391(4)	162.7
O(10)-H(10)…O(20)[5]	0.82	1.86	2.642(7)	160.2
O(20)-H(20)...Br(2)[6]	0.82	2.50	3.311(6)	168.0
[1] x+1/2, -y+1/2, z+1/2 [2] -x+1/2, y-1/2, -z+1/2 [3] -x+1, -y. –z+1 [4] x-1/2, -y+1/2, z-1/2 [5] -x+1, -y+1, -z+1 [6] -x+1/2, y+1/2, -z+3/2				
		$[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2{\cdot}H_2O$		
N(15)-H(15A)...O(1)[1]	0.88	2.37	3.18(5)	153.1
N(15)-H(15B)...I(22)	0.88	3.31	4.06(3)	143.9
N(25)-H(25A)...I(12)	0.88	3.10	3.74(5)	131.3
N(25)-H(25B)...O(4)	0.88	1.96	2.78(6)	155.6
N(35)-H(35A)...O(3)[2]	0.88	2.88	3.69(7)	154.0
O(4)-H(4A)…I(13)	1.06	2.81	3.53(3)	126.0
O(4)-H(4B)...N(25)	0.88	2.20	2.78(6)	123.4
[1] x, -y+1/2, z+1/2 [2] -x, y+1/2, -z+1/2				

Ambas estructuras cristalinas se caracterizan por la existencia de interacciones débiles intermoleculares, como se observa en las Figuras 2.12 y 2.13. Así, los grupos NH_2 amino en ambos complejos, interaccionan intermolecularmente con los oxígenos de los anillos tiazolidínicos y adicionalmente, en el complejo $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2{\cdot}3CH_3OH$ los iones bromuro presentan interacciones débiles con los grupos amino, moléculas de metanol y oxígenos de anillos tiazolidínicos. Además, ambos complejos presentan interacciones entre los grupos NH_2 amino y los contraiones presentes. El complejo $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2{\cdot}H_2O$ también posee interacciones entre el grupo amino y moléculas de agua de cristalización y a su vez éstas con iones triyoduro. Estas observaciones se muestran en la Tabla 2.9.

El complejo $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2{\cdot}3CH_3OH$ presenta interacciones π-π de apilamiento intermolecular[31] como se muestra en la Tabla 2.10. Estas interacciones tienen lugar entre los anillos pirazínicos N(1)/C(1)/C(2)/N(6)/C(4)/C(5) y los anillos tiazolidínicos S/N(7)/N(4)/C(9)/C(8) de moléculas distintas con distancias centroide-centroide de 3.750 y 3.904 Å. Además, una distancia centroide-centroide de 3.634 Å entre los anillos pirazínicos, revela también una interacción π-π entre ellos.

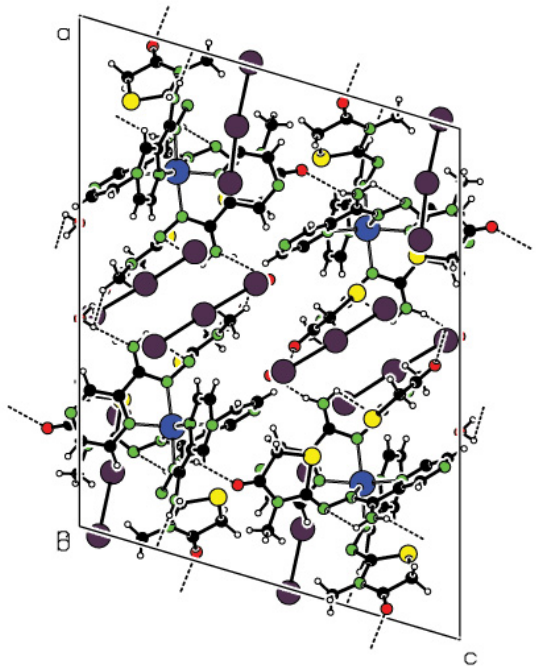


Figura 2.12 *Detalle del empaquetamiento cristalino de* $[Ni(PzAm4Motaz)_3](I_3)_2{\cdot}H_2O$*, a lo largo del eje b mostrando la casi linearidad de los* I_3^-

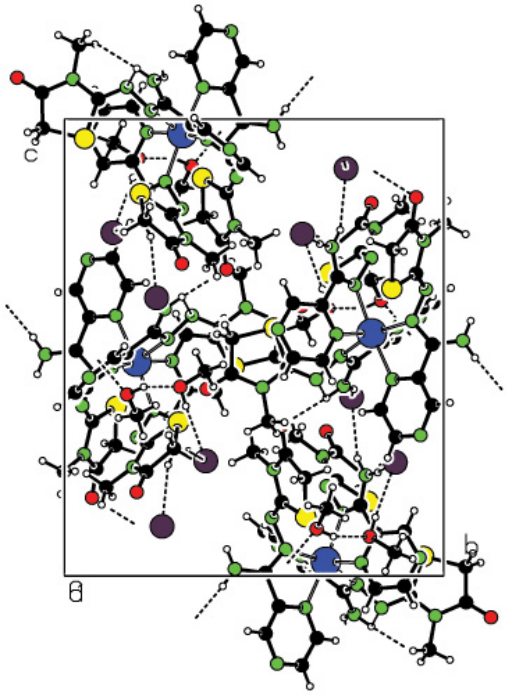


Figura 2.13 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3CH$_3$OH en el plano bc*

Tabla 2.10 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para [Ni(PzAm4Motaz)$_3$]Br$_2$·3CH$_3$OH

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(4)[1]	3.750(3)	3.691(2)	3.437(2)	23.3(2)	23.57	10.12
Cg(2)···Cg(3)[1]	3.904(3)	3.857(2)	3.601(2)	29.1(3)	22.72	8.95
Cg(3)···Cg(2)[1]	3.904(3)	3.601(2)	3.857(2)	29.1(3)	8.95	22.72
Cg(3)···Cg(3)[2]	3.634(3)	3.495(2)	3.494(2)	0.00	15.90	15.90
Cg(4)···Cg(1)[1]	3.750(3)	3.437(2)	3.691(2)	23.3(2)	10.12	23.57

[1]= x, y, z [2]= 1-x, -y, 1-z

Centroides: Cg(1): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(2): S(3)/N(37)/N(34)/C(39)/C(38); Cg(3): N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15); Cg(4): N(31)/C(31)/C(32)/N(36)/C(34)/C(35)

2.1.3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En el Capítulo 1, se ha descrito mediante espectroscopia infrarroja el estudio de los ligandos, tiosemicarbazonas y los derivados de las tiazolidín-4-onas fundamentalmente. Dicho estudio ha sido útil para identificar las bandas más características y nos permitirá hacer una comparativa con los complejos sintetizados y conocer:

- la presencia del ligando en los complejos, mediante la identificación y asignación de sus bandas características.
- los átomos dadores de los ligandos que se coordinan al metal, mediante las modificaciones que se producen en la posición de algunas bandas.
- la aparición de nuevas bandas en los complejos, que no estaban presentes en los ligandos de partida. Entre dichas bandas podemos citar principalmente, las bandas correspondientes a los grupos perclorato y las bandas metal-halógeno.

En primer lugar, analizaremos las bandas que aparecen en la región del IR medio, comprendido entre 4000-400 cm^{-1} y posteriormente, la zona correspondiente al IR lejano, entre 500-100 cm^{-1}. La asignación de las bandas más características aparece recogida en la síntesis de cada complejo en el apartado 2.1.2.

a) IR medio

El desplazamiento de las bandas ν(NH) en todos los complejos pone de manifiesto la coordinación de los ligandos HPzAm4DHotaz y PzAm4Motaz. La formación de los complejos también está corroborado con el desplazamiento a frecuencias menores de la vibración ν(C=O).

Por otro lado, la coordinación al centro metálico a través del nitrógeno pirazínico, produce un desplazamiento de las bandas ν(C=N)+ν(C=C), mientras que la banda ν(NN) se desplaza a frecuencias mayores[32], evidencia de la deslocalización e incremento del carácter parcial de doble enlace[33], en contraste con la pérdida de la densidad electrónica por donación.

La aparición de bandas a 1097 y 624 cm^{-1} para los complejos [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz y [Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4)·CH_3OH·H_2O, corroboran la presencia del grupo perclorato[34,35] en estos complejos.

En la Figura 2.14 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR correspondiente al compuesto [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz.

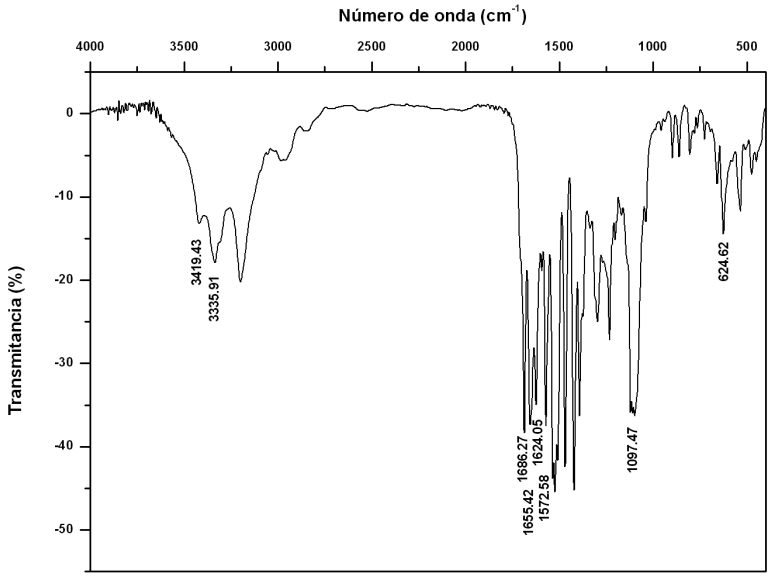


Figura 2.14 *Espectro de IR de [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz*

b) IR lejano

Las bandas más características en esta región, son las correspondientes a los enlaces metal-halógeno y metal-nitrógeno[19,36].

Las bandas M-$N_{pirazínico}$ se asignan en la región 272-240 cm^{-1} según los datos bibliográficos[37,38,39,40,41,42,43], aunque en muchas ocasiones no son observadas por ser mucho más débiles que las metal-halógeno y coincidir en la misma zona. Las restantes bandas, M-$N_{azometino}$ y M-$N_{tiazolidínico,}$ aunque también difíciles de asignar, aparecen en el intervalo 470-250 cm^{-1}, lo que indica la coordinación a dichos nitrógenos[43,44,45,46,47,48,49].

Para la asignación de las bandas metal-halógeno debemos de tener en cuenta que, en general, aparecen a frecuencias aproximadamente inferiores a 340 cm^{-1} y que existen algunos factores que afectan a su posición en el espectro[50,51,52,53,54]:

- *Número de coordinación del metal*: un aumento del número de coordinación viene acompañado de una disminución de la frecuencia de vibración.
- *Masa del metal*: cuando ésta aumenta, se produce una disminución en las frecuencias de vibración, aunque este caso no tiene lugar en los complejos sintetizados.

- *Masa del halógeno:* al aumentar la masa de éste, se produce una disminución en las frecuencias de vibración, como ocurre en todos aquellos complejos que presentan un halógeno en la esfera de coordinación.

En cuanto a la caracterización de dichas bandas, las bandas M-Cl están localizadas en un intervalo entre 400-200 cm^{-1}, las bandas M-Br en un intervalo 300-200 cm^{-1}, mientras que las bandas M-I aparecen en la región 200-100 cm^{-1}, lo que concuerda con los valores obtenidos en la bibliografía para otros complejos análogos con bandas M-halógenos terminales[51].

De acuerdo con lo descrito anteriormente, el compuesto plano-cuadrado [Ni(PzAm4DHotaz)Cl]HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH presenta una banda ν(M-Cl) a 337 cm^{-1}, mientras que [Ni(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·1/2CH_3CN, con índice de coordinación 5, presenta bandas a 240 y 232 cm^{-1}, indicativo de un aumento en el índice de coordinación. Las Figuras 2.15 y 2.16 muestran los desplazamientos de las bandas M-Cl como consecuencia del índice de coordinación.

Por otro lado, los compuestos [Ni(PzAm4DHotaz)Br]HPzAm4DHotaz·1/2CH_3OH con una banda ν(M-Br) a 246 cm^{-1} y, [Ni(HPzAm4DHotaz)$_2I_2$]·CH_3OH·CH_3CN y [Ni(PzAm4Motaz)$_2I_2$]·CH_3CN con ν(M-I) a 226 y 219 cm^{-1} para el primer complejo y, 234 y 227 cm^{-1} para el segundo complejo, muestran una disminución en las frecuencias de vibración como consecuencia del aumento en la masa del halógeno.

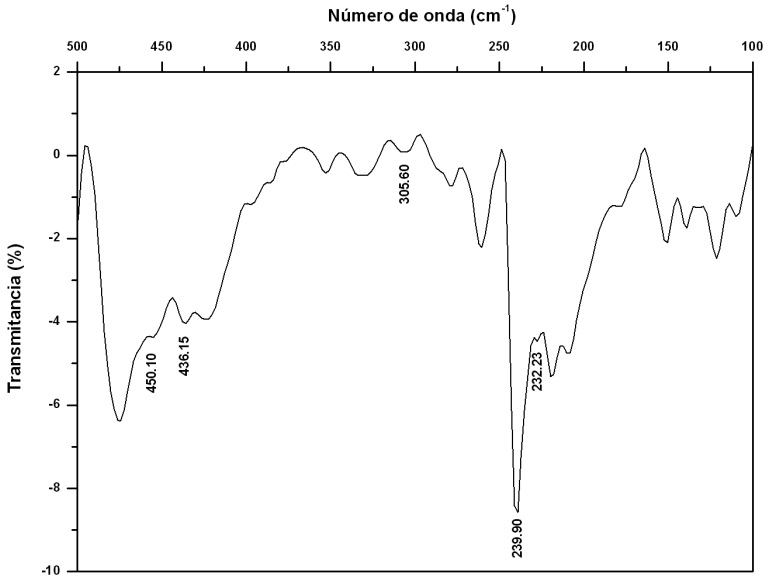


Figura 2.15 *Espectro IR de [Ni(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·1/2CH_3CN*

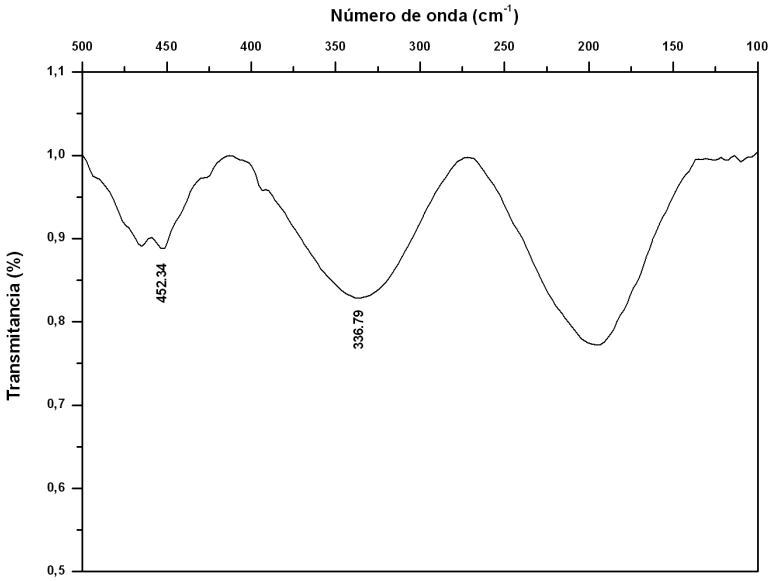


Figura 2.16 *Espectro IR de [Ni(PzAm4DHotaz)Cl] HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH*

2.1.3.2.6 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Para un sistema d^8 como el Ni^{II}, el valor de la contribución de espín al momento magnético μ es 2.83 MB, pero normalmente los valores observados son mayores debido a la contribución orbital derivada de la mezcla en el estado fundamental de estados excitados de baja energía bajo el operador espín-órbita, o directamente porque el estado fundamental está degenerado[55,56,57].

En general, el valor de μ a temperatura ambiente para complejos de níquel(II), no permite distinguir entre complejos tetraédricos y complejos pentacoordinados de alto y bajo espín. Normalmente, los momentos magnéticos para complejos tetraédricos y bipirámides trigonales son mayores, ya que poseen estados degenerados y para complejos piramidales cuadrados se espera también una mayor contribución orbital, ya que tienen un nivel de energía cerca del estado fundamental[56]. Para compuestos de Ni^{II} con entorno octaédrico, los valores de los momentos magnéticos efectivos a temperatura ambiente oscilan entre 2.8-3.5 MB[58].

Todos los complejos son paramagnéticos y por tanto, poseen 2 e^- desapareados, excepto los complejos [Ni(PzAm4DHotaz)Cl]HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH y [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz, los cuales son

diamagnéticos y, consecuentemente, se les ha asignado una geometría plano-cuadrada.

2.1.3.2.7 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los espectros electrónicos realizados por absorción UV-visible dan una información importante para la caracterización estructural de los complejos de Ni^{II}, ya que nos ayuda a conocer el índice y la geometría de coordinación del entorno metálico.

La asignación de los espectros electrónicos de los complejos de Ni^{II} se ha hecho en base a los diagramas de energía de Tanabe-Sugano, de acuerdo con el desdoblamiento de términos de la configuración d^8 [56,57,59,60].

Los complejos de Ni^{II} son compuestos coloreados debido a transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental ^3F[56,57,60].

Para los compuestos de Ni^{II}, el sistema d^8 favorece los complejos octaédricos, pero también tiende a formar complejos tetraédricos, plano-cuadrados y compuestos pentacoordinados de alto y bajo espín[60].

Por lo tanto, como se ha comprobado en el apartado 2.1.3.2.6 mediante las medidas magnéticas, todos los complejos de Ni^{II} obtenidos son paramagnéticos, excepto los compuestos [Ni(PzAm4DHotaz)Cl]HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH y [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz que presentan una geometría plano-cuadrada. A continuación, se discuten los diferentes complejos en función de índice de coordinación.

- *Complejos hexacoordinados*

En un sistema d^8 como el Ni^{II}, para un entorno octaédrico, según el diagrama de Tanabe-Sugano se esperan tres transiciones permitidas de espín: $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ (F) $\leftarrow {}^3A_{2g}$ y $^3T_{1g}$ (P) $\leftarrow {}^3A_{2g}$ en orden creciente de energía, dando lugar en los espectros electrónicos a bandas que frecuentemente aparecen en los intervalos 7000-13000, 11000-20000 y 19000-27000 cm^{-1} [56-60], respectivamente. La banda correspondiente a la transición $^3T_{1g}$ (P) $\leftarrow {}^3A_{2g}$ normalmente aparece oscurecida por bandas de transferencia de carga[11,12] y bandas de tránsitos electrónicos del ligando, por tanto, es difícil realizar correctamente su asignación.

Además, pueden aparecer otras bandas debidas a transiciones prohibidas de espín, como la transición $^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$, que suele aparecer entre 11000 y 15000 cm^{-1}, o por el acoplamiento espín-órbita entre los términos ^1E_g (D) y $^3T_{1g}$ (F)[56-61], que originan un desdoblamiento de la banda intermedia. Por otra parte, si se

produce una disminución de simetría como consecuencia de la existencia de diferentes átomos dadores en torno al átomo metálico, esto puede provocar desdoblamientos en los términos de menos energía, lo que puede originar bandas más anchas, aparición de hombros o incluso un mayor número de bandas[56-62].

En $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot 1/2CH_3OH$, $[Ni(HPzAm4DHotaz)_2I_2]\cdot CH_3OH\cdot CH_3CN$, $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot H_2O$ y $[Ni(PzAm4Motaz)_2I_2]\cdot CH_3CN$ se observan los tres tránsitos, lo que nos confirma una estructura octaédrica, tal como se ha encontrado en la bibliografía[20,24,27,63,64]. La banda correspondiente al tránsito $^3T_{1g}$ (P) ← $^3A_{2g}$ aparece en un rango mayor de energía, entre 28000-29000 cm^{-1}, debido probablemente a una combinación de bandas de transferencia de carga y bandas debidas a tránsitos electrónicos en el propio ligando.

En la Figura 2.17 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro UV-vis del complejo $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot H_2O$, donde se pueden ver los tres tránsitos electrónicos.

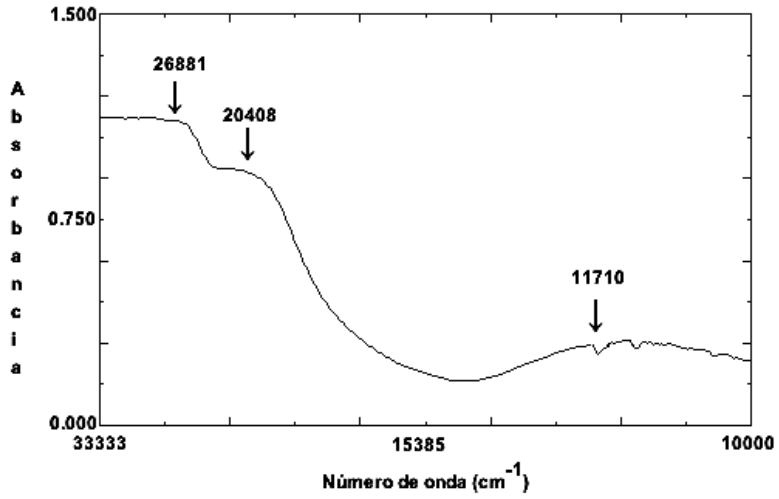


Figura 2.17 *Espectro UV-vis de $[Ni(PzAm4DHotaz)_2]\cdot H_2O$*

– *Complejos pentacoordinados*

Los compuestos pentacoordinados de Ni^{II} de alto espín suelen darse con elementos electronegativos como N y O y, en muchos casos con uno o dos iones haluro completando la esfera de coordinación del metal[57], como sucede en el complejo $[Ni(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot 1/2CH_3CN$. Existen dos tipos de geometrías en cuanto a la coordinación que puede presentar el metal: pirámide cuadrada y bipirámide trigonal, y la adopción de una u otra conformación estará muy condicionada por los requerimientos estéricos de los ligandos[57].

Los espectros electrónicos de los complejos de Ni^{II} con entorno piramidal cuadrado[56-60] se caracterizan por presentar una banda en el IR cercano entre 4000-9000 cm^{-1} ($^3B \leftarrow {}^3B_1$), una transición más intensa en la región 12000-18000 cm^{-1} ($^3E \leftarrow {}^3B^1$) con un hombro debido a la transición $^3B_2 \leftarrow {}^3B_1$, una banda débil a 17000-25000 cm^{-1} ($^3A_2$ (P) $\leftarrow {}^3B_1$) y una más intensa en la región 10000-29000 cm^{-1} (^3E (P) $\leftarrow {}^3B_1$).

En el caso de complejos con entorno bipiramidal trigonal de espín alto, se caracteriza por tener las siguientes bandas en orden creciente de energía[60,65]: La primera banda se sitúa entre 5000-9000 cm^{-1} ($^3E'' \leftarrow {}^3E'$), la segunda suele estar entre 10000-13000 cm^{-1} ($^3A'' + {}^3A_2'' \leftarrow {}^3E'$) y la siguiente transición está entre 13000-16000 cm^{-1} ($^3A_2' \leftarrow {}^3E'$). Las bandas que corresponden a transiciones entre $^3E'$ y los términos $^3E''$(P) y $^3A_2'$ (P) se localizan por encima de 20000 cm^{-1}, por lo que estarán solapadas con bandas de transferencia de carga y tránsitos electrónicos del ligando.

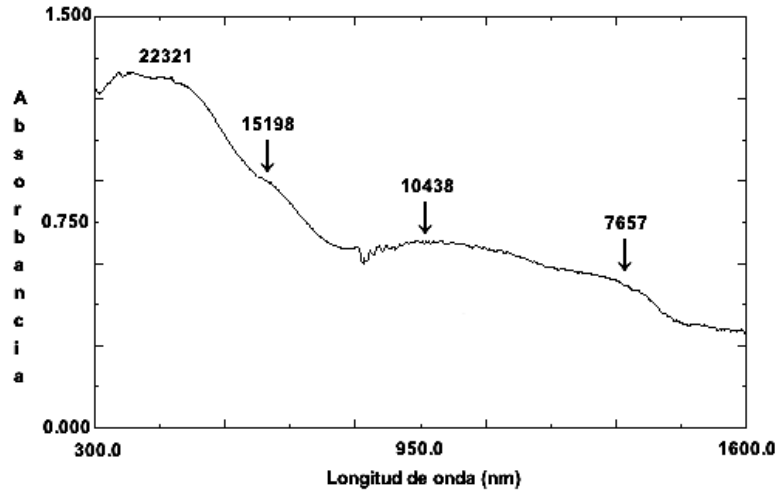


Figura 2.18 *Espectro UV-vis de [Ni(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·1/2CH_3CN*

El complejo [Ni(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·1/2CH_3CN, como se muestra en la Figura 2.18, presenta una banda de menor energía correspondiente a la transición $^3E'' \leftarrow {}^3E'$ a 7657 cm^{-1}, otra a 10438 cm^{-1} la cual puede ser debida a la transición $^3A'' + {}^3A_2'' \leftarrow {}^3E'$, otra a 15198 cm^{-1} correspondiente a la transición $^3A_2' \leftarrow {}^3E'$ y por último, una a 22321 cm^{-1} correspondiente a los términos $^3E''$ (P) y $^3A_2'$ (P). Aunque es difícil asignar la geometría exacta de este complejo, ya que las bandas aparecen en las dos posiciones límite para un entorno pentacoordinado de Ni^{II}, el complejo parece ajustarse mejor a una geometría bipirámide trigonal según las bandas de absorción, pero la geometría piramidal cuadrada estaría más favorecida

por la propia disposición de la molécula de tiazolidín-4-ona, al igual que sucede en otros complejos de níquel(II), como los derivados de la 2-formilpirimidina tiosemicarbazona[66].

– *Complejos plano-cuadrados*

Los compuestos de Ni^{II} de índice de coordinación cuatro son diamagnéticos, y por lo tanto, con geometría plano-cuadrada. En la Figura 2.19 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro UV-vis de [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz.

Estos complejos presentan tres bandas de absorción correspondientes a tres tránsitos permitidos de espín: $^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, $^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y $^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$. La transición de más alta energía aparece normalmente enmascarada por bandas de transferencia de carga y bandas de tránsitos electrónicos del ligando y es difícil de asignar.

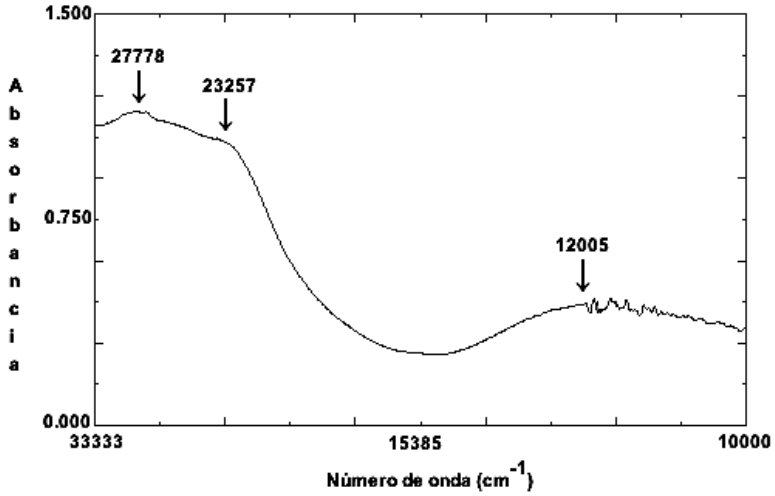


Figura 2.19 *Espectro UV-vis de [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz*

Los espectros UV-vis de [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz y [Ni(PzAm4DHotaz)Cl]HPzAm4DHotaz·1/2H_2O·1/2CH_3OH concuerdan con la geometría plano-cuadrada propuesta en el apartado 2.1.3.2.6, a partir de sus valores del momento magnético, aunque sólo en el complejo [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz se contempla la transición de más alta energía.

El espectro UV-vis de [Ni(PzAm4DHotaz)Br]HPzAm4DHotaz·1/2CH_3OH parece ajustarse a una geometría plano-cuadrada, aunque su momento magnético

es distinto de cero, por lo que parece existir una discordancia entre ambas técnicas, con lo cual es difícil asignar su geometría.

2.1.3.2.8 CONDUCTIVIDAD MOLAR

Los valores obtenidos para los complejos de níquel(II) se recogen en la síntesis de cada compuesto en el apartado 2.1.2.

La medida de la conductividad molar de los compuestos sintetizados es un método experimental de estudio, que nos permite conocer el comportamiento ionóforo de los complejos. Además, podemos determinar la existencia o no de especies iónicas, constituyendo una aportación más al conocimiento estructural de dichos complejos cuando no es posible hacer un análisis por difracción de rayos X.

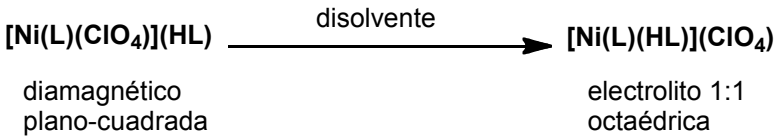
A la hora de seleccionar el disolvente adecuado para realizar la medida de la conductividad de los complejos, hay que tener en cuenta su constante dieléctrica, viscosidad, conductividad específica, facilidad de purificación y capacidad dadora hacia el ion metálico[67]. En consecuencia, se preferirá un disolvente con constante dieléctrica elevada, viscosidad baja y capacidad dadora nula o muy baja. En todo estudio de conductividad molar, ha de tenerse en cuenta no solamente la posibilidad de coordinación del disolvente, sino también, la existencia en disolución de equilibrios como los originados por el intercambio de ligando, solvólisis, etc., que pueden dar lugar a cambios en el tipo de electrolito[68].

Por razones de solubilidad de los complejos, se ha seleccionado dimetilformamida (DMF) como disolvente. Posee una constante dieléctrica de 36.7 y una viscosidad de 0.796 $g^{-1}\cdot cm^{-1}$, pero la principal desventaja es que posee una fuerte capacidad dadora, por lo que frecuentemente provoca desplazamientos de ligandos y puede variar el tipo de electrolito. Los estudios sobre la conductividad en DMF nos indican que, un valor en el intervalo de 65-90 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ corresponde a un electrolito 1:1, mientras que para un electrolito 2:1 el valor se encontrará en el intervalo 130-170 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ [68].

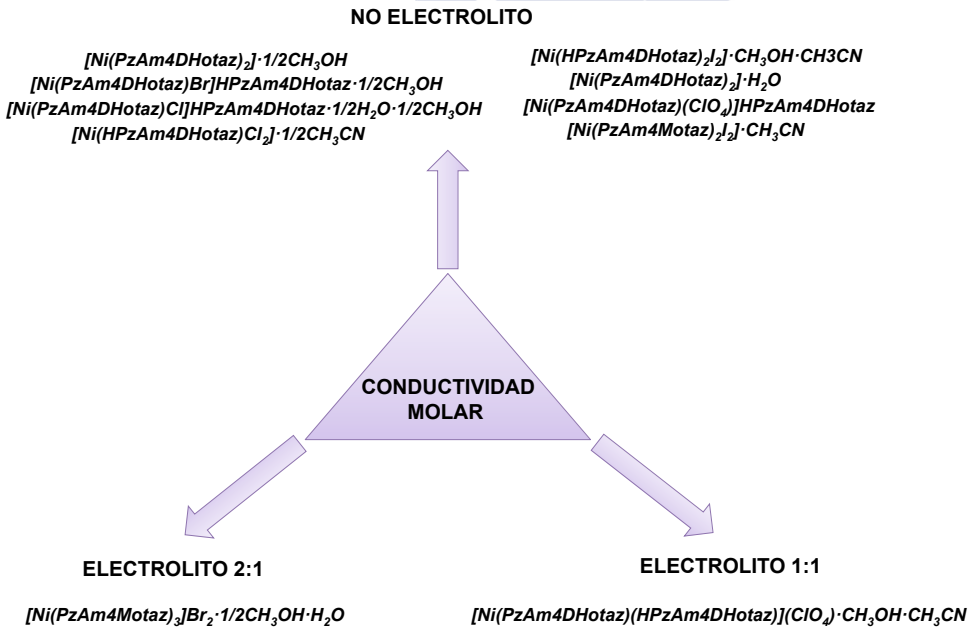
En el Esquema 2.2 se hace un resumen del tipo de electrolito que presentan los compuestos estudiados.

Todos los complejos poseen unos valores de conductividad acordes con la formulación propuesta. Se podría destacar que el sólido diamagnético y plano-cuadrado [Ni(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]HPzAm4DHotaz es no electrolito como corresponde, pero cuando se lleva a cabo la recristalización de este sólido, por ejemplo, en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN, da lugar, con el tiempo, a la formación de cristales [Ni(PzAm4DHotaz)(HPzAm4DHotaz)](ClO_4)$\cdot CH_3OH\cdot H_2O$, tal como se pudo comprobar por difracción de rayos X en el apartado 2.1.3.2.4.1. Este complejo, tal como debería, presenta una conductividad de 101.3 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$, correspondiente a electrolito 1:1. La formación de este complejo se puede razonar

como una reacción de solvólisis con el tiempo donde tiene lugar un desplazamiento del ligando de cristalización y del ion perclorato, tal como se describe a continuación:



Es importante destacar que esta reacción depende del tiempo, ya que las conductividades de ambos complejos, medidas en el momento de la disolución del compuesto, concuerdan perfectamente con su estructura en estado sólido.



Esquema 2.2 *Conductividad molar de los complejos de Ni^{II}*

En el caso del complejo $[Ni(PzAm4Motaz)_3]Br_2 \cdot 1/2CH_3OH \cdot H_2O$, no pudimos medir su conductividad al no disponer de la cantidad suficiente de dicho compuesto, pero por difracción de rayos X se ha demostrado que los aniones

bromuro actúan como contraiones y por tanto, el valor obtenido debería corresponder a un electrolito 2:1.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

2.2 COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los distintos complejos derivados de las tiazolidín-4-onas frente a las sales metálicas de paladio(II) y platino(II). Además, se estudiarán diversas propiedades de interés como son la citotoxicidad de estos compuestos "in vitro", empleando para ello las líneas celulares HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano), A2780 (células de carcinoma de ovario humano) y A2780*cis* (células de carcinoma de ovario humano resistentes a *cis*-platino). También, se llevará a cabo el estudio de su actividad catalítica.

2.2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

2.2.1.1 DISOLVENTES

Acetonitrilo (SIGMA-ALDRICH)

Agua destilada

Dimetilformamida (PANREAC)

Dimetilsulfóxido-d_6 (MERCK)

Metanol (SIGMA-ALDRICH)

2.2.1.2 REACTIVOS

Tetracloropaladato(II) potásico: K_2PdCl_4 (ABCR)

Tetracloroplatinato(II) potásico: K_2PtCl_4 (ABCR)

2.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

La síntesis general para la obtención de estos compuestos se lleva a cabo preparando una disolución del ligando en 30 ml de CH_3OH y, posteriormente, se añade lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica en 5 ml de H_2O. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 2 h y tras 4 ó 5 días en continua agitación a temperatura ambiente, se aisla un sólido mediante centrifugación.

La lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente ha permitido, en algunos casos, obtener cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos X.

Todos los compuestos se sintetizan en relación equimolar entre el ligando y la sal metálica.

A continuación, se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida y la caracterización de cada complejo de paladio y platino obtenido.

2.2.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz

[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H$_2$O. HPzAm4DHotaz (10 mg, 0.04 mmol), K_2PdCl_4 (14 mg, 0.04 mmol). Sólido marrón-rojizo. Rendimiento: 67 % (11 mg). Análisis elemental: C, 24.89; H, 2.09; N, 21.77; S, 8.30 %. Calc. para $C_8H_8ClN_6O_{1.5}PdS$ (386.13): C, 24.68; H, 2.09; N, 21.30; S, 8.11 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3431-3320 ν(NH); 1649 ν(C=O); 1532, 1472 ν(C=N)+ν(C=C); 1083 ν(NN); 452 ν(M-N); 345 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 289.9 $[Pd(C_6H_5N_5)Cl]^+$, 134.9 $[C_5H_5N_5]^+$, 98.5 $[C_6H_6N_6S]^{2+}$, 79.0 $[C_4H_3N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 9.22 (1H, s, H4); 8.95 (1H, m, H2); 8.64 (1H, m, H1); 8.51 (2H, sa, N5H$_2$); 4.10 (2H, s, CH$_2$). ^{13}C RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 175.8 (C=O); 160.0 (C7); 151.3 (C6); 150.6 (C5); 149.5 (C1); 144.8 (C2); 143.6 (C4); 37.9 (CH$_2$). UV-vis (ν/cm^{-1}): 37879, 28571, 21834, 18868. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 0.22.

La recristalización del sólido en DMSO permitió aislar unos cristales rojos en forma de agujas de *[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO*, aptos para su resolución estructural por difracción de rayos X.

[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl$_2$]·H$_2$O. HPzAm4DHotaz (10 mg, 0.04 mmol), K_2PtCl_4 (17 mg, 0.04 mmol). Sólido marrón oscuro. Rendimiento: 68 % (15 mg). Análisis elemental: C, 18.47; H, 1.94; N, 16.15; S, 6.16 %. Calc. para $C_8H_{13}ClN_6O_4PtS$ (520.25): C, 18.65; H, 1.64; N, 16.01; S, 6.40 %. P. f.: > 300 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3428-3322 ν(NH); 1655 ν(C=O); 1521, 1469 ν(C=N)+ν(C=C); 1054 ν(NN); 451, 441 ν(M-N); 322, 303 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 666.0 $[Pt(HPzAm4DHotaz)_2]^+$, 508.0 $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2+4H]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 11.81 (1H, sa, N4H); 9.10 (1H, s, H4); 8.93 (1H, d, H2); 8.87 (1H, d, H1); 8.45 (2H, sa, N5H$_2$); 4.03 (2H, s, CH$_2$). ^{13}C RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 178.4 (C=O); 175.2 (C7); 152.2 (C6); 151.9 (C5); 150.9 (C1); 145.6 (C2); 142.0 (C4); 37.3 (CH$_2$). ^{195}Pt NMR (DMSO-d$_6$, ppm): -2636.8, -2953.5, -3442.8. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37175, 28571, 22676, 15625. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 0.22.

La recristalización del sólido en DMSO permitió aislar unos cristales rojos en forma de agujas de *[Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO*, aptos para su resolución estructural por difracción de rayos X.

2.2.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz

[Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·H$_2$O·1/2CH$_3$OH. PzAm4Motaz (15 mg, 0.06 mmol), K_2PdCl_4 (19 mg, 0.06 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 80 % (22 mg). Análisis elemental: C, 25.28; H, 2.36; N, 19.65; S, 7.50 %. Calc. para $C_{9.5}H_{14}Cl_2N_6O_{2.5}PdS$ (461.64): C, 26.47; H, 2.17; N, 20.23; S, 8.15 %. P. f.: 294 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3400, 3309 ν(NH); 1722 ν(C=O); 1643-1532 ν(C=N)+ν(C=C); 1061 ν(NN); 469, 447 ν(M-N); 344, 313 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 392.8 [Pd(PzAm4Motaz)Cl]$^+$, 354.8 [Pd(PzAm4Motaz)+2H]$^+$, 163.0 $[C_6H_3N_4S]^+$, 137.0 $[C_5H_7N_5]^+$, 80.0 $[C_4H_4N_2]^+$, 78.7 $[C_4H_3N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 9.43 (1H, s, H4); 9.06 (1H, d, H2); 9.04 (1H, d, H1); 6.78 (2H, sa, N5H$_2$); 4.07 (2H, s, CH$_2$); 3.15 (3H, s, CH$_3$). ^{13}C RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 172.1 (C=O); 165.0 (C7); 156.7 (C6); 150.4 (C5); 145.4 (C1); 145.0 (C2); 143.1 (C4); 33.6 (CH$_2$); 29.6 (CH$_3$). UV-vis (ν/cm^{-1}): 37175, 26350, 22296, 16870. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 5.82.

La lenta evaporación de las aguas madres de este complejo permitió la formación de unos cristales naranjas en forma de agujas correspondientes a *[Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·2H$_2$O* y que son adecuadas para su estudio estructural mediante difracción de rayos X.

[Pt(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·3H$_2$O. PzAm4Motaz (15 mg, 0.06 mmol), K_2PtCl_4 (25 mg, 0.06 mmol). Sólido marrón. Rendimiento: 87 % (28 mg). Análisis elemental: C, 21.44; H, 2.27; N, 15.79; S, 6.02 %. Calc. para $C_9H_{16}Cl_2N_6O_4PtS$ (554.31): C, 22.18; H, 2.26; N, 15.75; S, 6.15 %. P. f.: 289 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3451, 3336 ν(NH); 1717 ν(C=O); 1644-1580 ν(C=N)+ν(C=C); 1036 ν(NN); 497, 481 ν(M-N); 339, 313 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 478.7 [Pt(PzAm4Motaz)Cl-2H]$^+$, 372.8 $[Pt(C_7H_9N_6)]^+$, 318.7 $[Pt(C_5H_7N_4)]^+$, 274.3 $[Pt(C_4H_3N_2)]^+$, 163.0 $[C_6H_3N_4S]^+$, 137.0 $[C_5H_7N_5]^+$, 80.0 $[C_4H_4N_2]^+$, 78.7 $[C_4H_3N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 9.33 (1H, s, H4); 9.26 (1H, m, H2); 8.98 (1H, m, H1); 6.96 (2H, sa, N5H$_2$); 3.92 (2H, s, CH$_2$); 3.23 (3H, s, CH$_3$). ^{13}C RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 172.7 (C=O); 158.5 (C7); 152.8 (C6); 146.2 (C5); 145.8 (C1); 143.8 (C2); 142.9 (C4); 32.5 (CH$_2$); 29.7 (CH$_3$). ^{195}Pt NMR (DMSO-d$_6$, ppm): -2604.2, -3039.7. UV-vis (ν/cm^{-1}): 38095, 28860, 22222, 15384. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 6.42.

2.2.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz

[Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]. PzAm4Eotaz (20 mg, 0.08 mmol), K_2PdCl_4 (25 mg, 0.08 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 84 % (28 mg). Análisis elemental: C, 27.20; H, 2.74; N, 19.03; S, 7.26 %. Calc. para $C_{10}H_{12}Cl_2N_6OPdS$ (441.63): C, 27.59; H, 2.72; N, 19.10; S, 7.37 %. P. f.: 282 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3425-3313 ν(NH); 1727 ν(C=O); 1642-1450 ν(C=N)+ν(C=C); 1059 ν(NN); 468, 406 ν(M-N); 347, 318 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 633.0 [Pd(PzAm4Eotaz)$_2$-2H]$^+$, 406.0 [Pd(PzAm4Eotaz)Cl]$^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 9.44 (1H, s, H4); 9.06 (1H, m, H2); 9.03 (1H, m, H1); 6.77 (2H, sa, N5H$_2$); 4.06 (2H, s, CH$_2$); 3.80 (2H, m, CH$_2$; Et); 1.18 (3H, t, CH$_3$; Et). ^{13}C RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 171.8 (C=O); 164.1 (C7); 156.5 (C6); 150.4 (C5); 145.5 (C1); 145.1 (C2); 143.1 (C4); 38.2 (CH$_2$ (Et)); 33.5 (CH$_2$); 12.1 (CH$_3$(Et)). UV-vis (ν/cm^{-1}): 36363, 27758, 23042, 15116. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 4.41.

La lenta evaporación de las aguas madres permitió aislar unos cristales naranjas en forma de placas de *[Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]*, aptas para su determinación estructural por difracción de rayos X.

[Pt(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]·6H$_2$O·CH$_3$OH. PzAm4Eotaz (20 mg, 0.08 mmol), K_2PtCl_4 (33 mg, 0.08 mmol). Sólido marrón oscuro. Rendimiento: 87 % (28 mg). Análisis elemental: C, 19.73; H, 4.22; N, 12.56; S, 4.78 %. Calc. para $C_{11}H_{28}Cl_2N_6O_8PtS$ (670.41): C, 19.30; H, 1.87; N, 12.91; S, 4.99 %. P. f.: 279 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3423, 3315 ν(NH); 1709 ν(C=O); 1605-1434 ν(C=N)+ν(C=C); 1128 ν(NN); 452, 428 ν(M-N); 352, 318 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 759.0 [Pt(PzAm4Eotaz)$_2$Cl]$^+$, 722.1 [Pt(PzAm4Eotaz)$_2$]$^+$, 495.0 [Pt(PzAm4Eotaz)Cl]$^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 9.36 (1H, s, H4); 9.27 (1H, m, H2); 9.00 (1H, m, H1); 6.96 (2H, sa, N5H$_2$); 3.95 (2H, s, CH$_2$); 3.87 (2H, c, CH$_2$; Et); 1.19 (3H, m, CH$_3$; Et). ^{13}C RMN (DMSO-d$_6$, ppm): 171.9 (C=O); 164.8 (C7); 157.8 (C6); 151.6 (C5); 146.2 (C1); 146.0 (C2); 143.1 (C4); 38.3 (CH$_2$ (Et)); 33.3 (CH$_2$); 12.1 (CH$_3$(Et)). ^{195}Pt NMR (DMSO-d$_6$, ppm): -2951.5, -3168.6, -3441.4. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37313, 27513, 21881, 15479. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 7.41.

2.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO Y PLATINO

2.2.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

Análisis químico

Esta técnica tiene como finalidad la determinación del contenido de C, H, N, y S de los compuestos. Para ello se utilizó un analizador THERMO FINNIGAN

FLASH EA 1112 de la Unidad de Análisis Elemental de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Determinación de los puntos de fusión

Los puntos de fusión de los diferentes compuestos se determinaron mediante un aparato BÜCHI.

Espectrometría de masas

Para la obtención de los espectros de masas de los complejos sintetizados, se utilizó la técnica descrita en el apartado 2.1.3.1.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Espectroscopia electrónica

Los espectros de absorción electrónica en la región visible e infrarrojo cercano, se registraron tal como se describe en el apartado 2.1.3.1.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

- *Resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C*

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se realizaron tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

- *Resonancia magnética heteronuclear*

Los espectros de RMN heteronuclear de ^{195}Pt se registraron en el espectrómetro VARIAN INOVA 500 (500MHz) de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela, usando como referencia externa Na_2PtCl_6 1M en H_2O. Las muestras se disolvieron en DMSO-d_6 y se utilizaron tubos de 5 mm de diámetro externo.

Medidas de conductividad molar

Las medidas de las conductividades molares se realizaron tal como se describe en el apartado 2.1.3.1.

Preparación de las disoluciones

Las disoluciones se prepararon tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales únicos, se realizó un análisis estructural a partir de datos de difracción de rayos X obtenidos con los difractómetros Bruker X8 Kappa APEXII[1] y SMART CCD-1000 de Bruker y los

programas SMART/SAINT[2] (Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela).

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-Kα (λ= 0.71073 Å) o Cu-Kα (λ= 1.54184 Å), con la técnica de ω-scan, utilizando el paquete de programas SMART, se redujeron con el programa SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización y también de absorción por un método semiempírico (ψ-scan)[3] o empírico (SADABS)[4].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97[5] y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos pesados[6]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se calcularon sus posiciones geométricamente. En todos los casos, dichos átomos se incluyeron como contribuciones rígidas sobre los átomos a los que están unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1.2 superiores al del correspondiente átomo pesado. Los factores de dispersión atómica se tomaron de *International Tables of Crystallography*[7].

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas PLATON[8], DIAMOND[9] y MERCURY[10].

Tabla 2.11 Datos cristalinos y de refinamiento para [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO

Compuesto	[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO	[Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO
Fórmula empírica	$C_{12}H_{19}N_6O_3S_3PdCl$	$C_{12}H_{19}N_6O_3S_3PtCl$
Peso molecular	533.36	622.05
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	*P*$\bar{1}$	*P*$\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	5.9540(8)	5.9442(4)
b / Å	13.9842(18)	14.0793(10)
c / Å	23.949(3)	23.9479(15)
α / º	92.382(8)	92.073(5)
β / º	97.007(8)	97.083(4)
γ / º	100.724(8)	100.769(4)
Volumen / Å^3	1940.4(4)	1950.3(2)
Z	4	4
Densidad calc. / Mg/m^3	1.826	2.119
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.443	7.679
F(000)	1072	1200
Tamaño del cristal / mm	0.21 x 0.03 x 0.02	0.30 x 0.06 x 0.03
Intervalo medidas de θ / º	0.86 / 26.02	1.47 / 26.02
Índices Límite / h,k,l	-7/7, -17/17, 0/29	-7/7, -17/17, 1/29
Reflex. observadas / únicas	43556 / 7586	37725 / 7692
Total de medidas a θ / %	26.02 / 99	26.02 / 99.9
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9717 / 0.7515	0.8023 / 0.2066
Datos / parámetros	7586 / 464	7692 / 469
Calidad análisis sobre F^2	1.037	1.110
Índices R final [I > 2 σ (I)]	R_1= 0.0561, wR_2 = 0.0860	R_1= 0.0655, wR_2 = 0.1613
Índices R (datos totales)	R_1= 0.1257, wR_2 = 0.1069	R_1= 0.0835, wR_2 = 0.1739
σ (I) pico / hueco / e Å^{-3}	0.915 / -0.911	7.251 / -3.166

Tabla 2.12 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 2H_2O$ y $[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]$

Compuesto	$[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 2H_2O$	$[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]$
Fórmula empírica	$C_9H_{14}N_6O_3SPdCl_2$	$C_{10}H_{12}N_6OSPdCl_2$
Peso molecular	463.62	441.62
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	5.0128(5)	6.7176(6)
b / Å	14.508(2)	8.7549(8)
c / Å	20.712(3)	12.9198(13)
α / º	90	96.754(7)
β / º	90.511(4)	100.782(7)
γ / º	90	101.416(6)
Volumen / Å^3	1506.2(3)	722.16(12)
Z	4	2
Densidad calc. / Mg/m^3	2.044	2.031
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.746	1.806
F(000)	920	436
Tamaño del cristal / mm	0.50 x 0.04 x 0.02	0.20 x 0.19 x 0.10
Intervalo medidas de θ / º	1.71 / 26.02	1.63 / 26.43
Índices Límite / h,k,l	-6/6, 0/17, 0/25	-8/8, -10/10, 0/16
Reflex. observadas / únicas	23674 / 2966	4566 / 2963
Total de medidas a θ / %	26.02 / 99.9	26.43 / 99.8
Corrección de absorción	ψ-scan	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9659 / 0.4755	0.8401 / 0.7140
Datos / parámetros	2966 / 199	2963 / 190
Calidad análisis sobre F^2	1.055	1.155
Índices R final [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0366, wR_2 = 0.0781	R_1= 0.0605, wR_2 = 0.1410
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0545, wR_2 = 0.0865	R_1= 0.0809, wR_2 = 0.1495
σ (I) pico / hueco / e Å^{-3}	0.864 / -1.097	1.659 / -1.238

2.2.3.2 ESTUDIOS DE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA

La evaluación de la actividad antitumoral de los diferentes compuestos sintetizados, se realiza en la Unidad de Evaluación de Actividades Farmacológicas de Compuestos Químicos de la Universidad de Santiago de Compostela.

Líneas celulares y condiciones de cultivo

Los estudios de citotoxicidad de los compuestos se llevaron a cabo en la línea celular HeLa 229 (células de carcinoma de cérvix humano) y en las líneas celulares A2780 y A2780*cis* (células de carcinoma de ovario humano). Las células HeLa 229 se cultivaron con medio de crecimiento (DMEM (Dulbeco Modified Eagle's Medium) suplementado con un 10 % de FBS (Fetal Bovine Serum) y L-Glutamina 2 mM y las células A2780 y A2780*cis* se cultivaron con medio de crecimiento (RPMI 1640 suplementado con un 10 % de FBS (Fetal Bovine Serum) y L-Glutamina 2 mM). Todas en una atmosfera de 95 % de aire y 5 % de CO_2, a una temperatura de 37 ºC.

Estudio de la citotoxicidad de los compuestos

Para la línea celular HeLa 229 (células de carcinoma de cérvix humano) y las líneas celulares A2780 y A2780*cis* (células de carcinoma de ovario humano), la inhibición del crecimiento celular inducida por los compuestos se evaluó usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación.

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 4-6 h en medio de crecimiento. Posteriormente, se añadieron los compuestos disueltos en DMSO o DMF manteniendo la misma proporción de DMSO o DMF en cada pocillo (1 %). Al cabo de 48 h (a 37 ºC y en una atmósfera de 5 % de CO_2/95 % de aire), se procedió a la fijación de las células a la placa con 10 μl de una solución de glutaraldehido al 11 %, manteniendo bajo agitación a temperatura ambiente durante 15 min. Una vez fijadas, se retira el medio y se lavan 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 0.1 g 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, a pH=6. Se mantuvo la placa bajo agitación durante 15 min a temperatura ambiente. 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 % en cada pocillo y se mantuvo bajo agitación durante 15 min a temperatura ambiente, para que la coloración fuese homogénea en cada pocillo.

Finalmente, se realizó una lectura de absorbancia de las placas a una longitud de onda de 595 nm (Tecan Ultra Evolution).

Todos los experimentos se realizaron con puntos por triplicado.

El rango de medida de absorbancia se valoró entre 1 punto (triplicado) que contenía 4000 células en DMEM, en ausencia de factores de crecimiento (se mantiene estable la concentración celular), y otro punto (triplicado) que contenía el medio de crecimiento habitual (que permite medir el crecimiento máximo a las 48 h).

Se incluyeron en todos los experimentos unos controles con el DMSO o DMF en el que van disueltos los compuestos, en el que se observó una inhibición del crecimiento celular del 8-10 % con respecto a un control en el que las células se encuentran en el medio de crecimiento habitual.

Análisis y expresión de los resultados

Los parámetros utilizados para la evaluación de los compuestos serán la **potencia inhibitoria** (la inversa de la IC_{50}) y la **eficacia** (expresada como % máximo de inhibición alcanzado por los compuestos).

Los datos se expresaron como el **% de inhibición del crecimiento** que se calculó en base a la fórmula:

$$\%inhibición = 100 - (\frac{AO \times 100}{AT})$$

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 el disolvente DMSO o DMF, dependiendo de los compuestos.

Se evaluó la potencia inhibitoria del *cis*platino (control) mediante el cálculo de las curvas concentración-% inhibición del mismo y se ajustó a la ecuación:

$$y = \frac{E_{\max}}{[1 + (\frac{IC_{50}}{x})^n]}$$

donde **y** es el efecto observado a una concentración **x**, $\mathbf{E_{max}}$ 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[69].

2.2.3.3 ESTUDIOS DE CATÁLISIS

Disolventes

Agua destilada

Diclorometano (PANREAC)

Dimetilformamida (PANREAC)

Bases

Carbonato de cesio: Cs_2CO_3 (FLUKA)

Carbonato potásico: K_2CO_3 (PANREAC)

Carbonato de sodio anhidro: Na_2CO_3 (PANREAC)

Reactivos

Ácido fenilborónico: $C_6H_7BO_2$ (ALDRICH)

Bromobenceno: C_6H_5Br (ALDRICH)

Clorobenceno: C_6H_5Cl (SIGMA-ALDRICH)

Iodobenceno: C_6H_5I (ALDRICH)

4'-Bromoacetofenona: C_8H_7BrO (ALDRICH)

4-Bromotolueno: C_7H_7Br (ALDRICH)

4'-Cloroacetofenona: C_8H_7ClO (ALDRICH)

4-Clorotolueno: C_7H_7Cl (ALDRICH)

4'-Iodoacetofenona: C_8H_7IO (ALDRICH)

4-Iodotolueno: C_7H_7I (ALDRICH)

1-Bromo-4-metoxobenceno: C_7H_7BrO (ALDRICH)

1-Bromo-4-nitrobenceno: $C_6H_4BrNO_2$ (ALDRICH)

1-Cloro-4-metoxobenceno: C_7H_7ClO (ALDRICH)

1-Cloro-4-nitrobenceno: $C_6H_4ClNO_2$ (ALDRICH)

1-Iodo-4-metoxobenceno: C_7H_7IO (ALDRICH)

1-Iodo-4-nitrobenceno: $C_6H_4INO_2$ (ALDRICH)

Desecante

Sulfato sódico anhidro: Na_2SO_4 (RIEDEL-DE HAËN)

Montaje de la reacción

Las reacciones de catálisis se llevan a cabo en un carrusel de tipo Radley de 12 posiciones, con un sistema de reacción en paralelo para una rápida y precisa comparación de las reacciones.

La Figura 2.20 muestra un esquema detallado de un carrusel de tipo Radley.

Figura 2.20 *Reactor empleado para llevar a cabo la catálisis*

El carrusel está compuesto por dos bloques separados entre sí unos 5 cm. El bloque inferior encaja en una placa calefactora-agitadora, a través de la cual se controla la velocidad de agitación y la temperatura de las reacciones. El bloque superior puede dar cabida hasta un total de 12 tubos de reacción, con un volumen de reacción de entre 3 y 25 ml. Este bloque está refrigerado por corriente de agua, además de poseer un adaptador para la entrada/salida de vacío y gas para cada uno de los 12 tubos de reacción.

Cada uno de los 12 tubos que encajan con el montaje descrito, van cerrados con un tapón a rosca, que contiene una válvula para controlar el flujo tanto de gas

como de vacío, además de un séptum para inyectar o extraer disolventes del tubo de reacción.

Protocolo de la reacción

Las reacciones se llevan a cabo en los tubos del carrusel y el protocolo de reacción es el siguiente:

- Se añade en el tubo 1 mmol del haluro de arilo correspondiente, 1.5 mmol de ácido fenilborónico, 2.0 mmol de la correspondiente base y 1 mol% de catalizador, en este caso [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O.
- Se cierra el tubo y se realizan 3 secuencias de vacío/nitrógeno.
- Se añade a través del séptum 3 ml de una mezcla de DMF/H_2O (2:1) bajo atmósfera de nitrógeno y se deja en agitación durante 24 h a 125 ºC.
- Pasado este tiempo, se retiran los tubos del carrusel de reacción y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente.
- Se diluye la disolución con 20 ml de H_2O y se extrae la fase acuosa con CH_2Cl_2 (3x10 ml).
- Se juntan las fases orgánicas y se lavan con H_2O (3x10 ml).
- Posteriormente, se separa y seca la parte orgánica con Na_2SO_4 y se elimina el disolvente en el rotavapor, obteniéndose el correspondiente residuo sólido.

Estudio de la conversión

Una vez obtenido el residuo sólido, se disuelve en una mínima cantidad de CH_2Cl_2 y los resultados son obtenidos por cromatografía de gases/espectrometría de masas, utilizando un cromatógrafo de gases HP6890 con inyector automático y detector de masas (EI-MS) y un cromatógrafo de gases HP6890 y detector FID, todos Agilent.

El grado de conversión obtenido de los distintos compuestos sintetizados, se realizó en el Laboratorio de Análisis y Calidad Medioambiental InDrops.

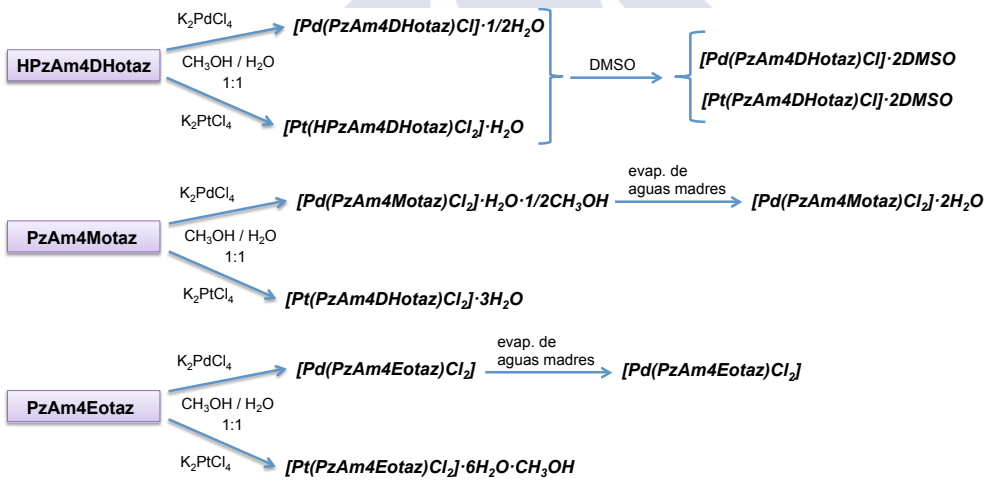
2.2.3.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.2.3.4.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS

Se han sintetizado una serie de compuestos de Pd^{II} y Pt^{II} mediante síntesis convencional, en la que se hacen reaccionar los distintos ligandos con las sales de paladio y platino, en relación molar 1:1 y una mezcla de metanol/agua.

Se han obtenido, en el caso de los complejos derivados de HPzAm4DHotaz, una serie de estructuras cristalinas a partir de la recristalización del sólido en DMSO. Además, de la evaporación de las aguas madres de los compuestos derivados de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz con sales de paladio, se han podido aislar $[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 2H_2O$ y $[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]$, respectivamente.

En el Esquema 2.3 se muestra un resumen de todos los compuestos obtenidos:



Esquema 2.3 *Síntesis de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II}*

La reacción de los distintos ligandos con K_2PdCl_4 y K_2PtCl_4 da lugar a la formación de monómeros tipo $[MLCl_2]$ en todos los casos, excepto en el complejo de Pd^{II} derivado de HPzAm4DHotaz, lo cual está relacionado con la posibilidad de desprotonación de este ligando y, por tanto, la posibilidad de formar complejos tipo [MLCl], donde L es el ligando desprotonado y tridentado. En el caso del complejo de Pt^{II} con el mismo ligando, se han podido obtener ambos complejos: tipo $[MLCl_2]$ con el ligando bidentado neutro y tipo [MLCl] con el ligando tridentado desprotonado.

Cabe destacar que la mayoría de los complejos de estos iones metálicos presentan moléculas de cristalización.

2.2.3.4.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S de los compuestos sintetizados.

Los resultados experimentales de los análisis elementales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para los distintos compuestos expresado en %, se reflejan en la síntesis de cada complejo en el apartado 2.2.2. Además se especifican algunas de sus propiedades físicas, tales como el color y sus puntos de fusión.

Los valores experimentales obtenidos concuerdan dentro de los márgenes de error, con los valores esperados según la formulación del compuesto. Estos análisis ponen de manifiesto la existencia del número de ligandos y de aniones cloruro coordinados al metal.

Estos complejos presentan la coloración típica de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II}, ya que en su mayoría son sólidos marrones, excepto $[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot H_2O\cdot 1/2CH_3OH$ y $[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]$ que son amarillos. Estos complejos son estables al aire y a la luz.

Los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} presentan puntos de fusión elevados, especialmente aquellos sintetizados a partir del ligando HPzAm4DHotaz, con puntos de fusión > 300 ºC. Los complejos sintetizados a partir de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz presentan puntos de fusión inferiores, aunque próximos a 300 ºC.

El hecho de que todos los compuestos sintetizados presenten moléculas de cristalización, excepto los complejos obtenidos a partir del ligando PzAm4Eotaz, podría explicar sus puntos de fusión tan elevados, ya que las moléculas de cristalización podrían participar en enlaces de hidrógeno.

2.2.3.4.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas de los complejos de paladio(II) y platino(II) se obtuvieron mediante la técnica de ionización por electrospray (ESI), utilizando metanol como disolvente y los resultados se muestran en la síntesis de cada compuesto en el apartado 2.2.2.

En la mayoría de los espectros podemos observar el pico del ion molecular, excepto en $[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]\cdot 1/2H_2O$. En los compuestos [Pd(PzAm4DHotaz)

Cl]·1/2H_2O, [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·H_2O·1/2CH_3OH y [Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]·3H_2O, los fragmentos observados corresponden principalmente a la ruptura del ligando.

En [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O, [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] y [Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·6H_2O·CH_3OH, los picos más significativos corresponden a los fragmentos $[ML_2Cl]^+$, $[ML_2]^+$ y $[MLCl]^+$, donde M representa al metal y L el ligando, siendo una fragmentación típica para los complejos derivados de la cianopiridina[48]. La Figura 2.21 muestra, a modo de ejemplo, el espectro del complejo [Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·6H_2O·CH_3OH, donde se pueden observar estos fragmentos.

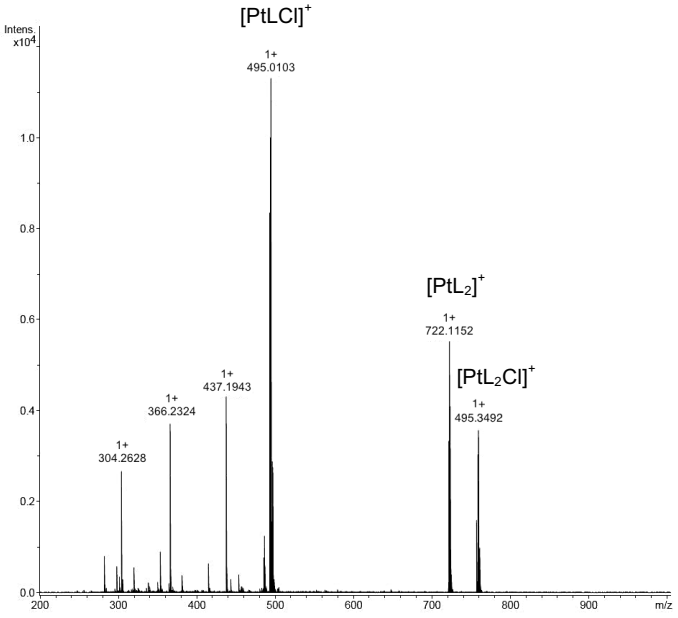


Figura 2.21 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de [Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·6H_2O·CH_3OH*

2.2.3.4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han resuelto las estructuras cristalinas de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO, obtenidas en DMSO, y [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·2H_2O y [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] obtenidas en una mezcla de metanol/agua, a partir de monocristales adecuados para difracción de rayos X, obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.2.2.

Los datos cristalinos y de refinamiento más importantes de los compuestos que se discuten en este apartado, se recogen en las Tablas 2.11 y 2.12 del apartado 2.2.3.1.

2.2.3.4.4.1 *Estructuras cristalinas derivadas de HPzAm4DHotaz*

[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO

Los complejos [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO se obtuvieron a partir de la recristalización de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O y [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O en DMSO, de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.2.2.1. Las Figuras 2.22 y 2.23 representan dichas estructuras y sus distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 2.13.

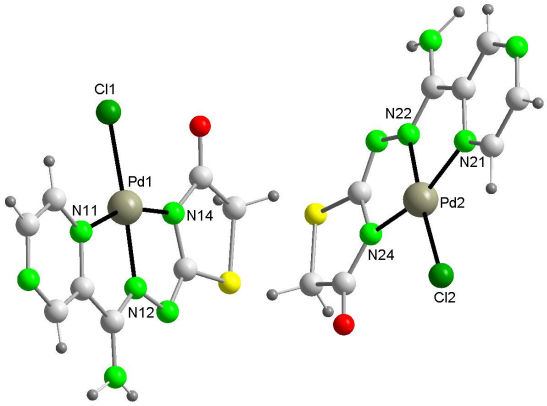


Figura 2.22 *Estructura molecular de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]*

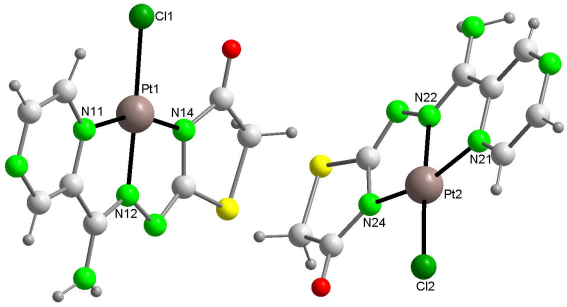


Figura 2.23 *Estructura molecular de [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]*

Ambas estructuras son isotípicas y la unidad asimétrica de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO contiene dos moléculas de complejo [M(PzAm4DHotaz)Cl] y cuatro moléculas de DMSO. El átomo metálico se encuentra en un entorno plano-cuadrado, unido a una molécula de ligando que actúa como tridentada aniónica NNN (nitrógenos pirazínico, azometino y tiazolidínico), estando la cuarta posición de coordinación ocupada por un cloruro.

Tabla 2.13 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO

Compuesto	[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO	[Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO
Distancias/Å		
M(1)-N(12)	1.927(6)	1.926(11)
M(1)-N(14)	2.006(5)	2.015(10)
M(1)-N(11)	2.035(5)	2.024(11)
M(1)-Cl(1)	2.301(19)	2.310(3)
M(2)-N(22)	1.933(5)	1.930(12)
M(2)-N(24)	2.019(6)	2.006(10)
M(2)-N(21)	2.030(6)	2.012(11)
M(2)-Cl(2)	2.302(18)	2.303(3)
Ángulos/º		
N(12)-M(1)-N(14)	79.8(2)	78.8(4)
N(12)-M(1)-N(11)	79.8(2)	80.8(4)
N(14)-M(1)-N(11)	159.6(2)	158.8(4)
N(12)-M(1)-Cl(1)	177.3(18)	177.9(3)
N(14)-M(1)-Cl(1)	102.6(16)	103.3(3)
N(11)-M(1)-Cl(1)	97.8(17)	98.0(3)
N(22)-M(2)-N(24)	80.1(2)	80.4(5)
N(22)-M(2)-N(21)	80.2(2)	80.6(4)
N(24)-M(2)-N(21)	160.2(2)	160.9(5)
N(22)-M(2)-Cl(2)	176.2(18)	176.7(3)
N(24)-M(2)-Cl(2)	102.7(16)	102.2(3)
N(21)-M(2)-Cl(2)	97.0(17)	96.8(3)

En cuanto a las distancias de enlace, podemos observar que las distancias M-N(1) y M-N(4) correspondientes al N pirazínico y N tiazolidínico respectivamente, son ligeramente mayores que la distancia M-N(2) correspondiente al N azometino que se encuentra en *trans* al M-Cl, lo que indica un enlace más fuerte (efecto *trans*). Las distancias M-Cl concuerdan con los valores encontrados para estos enlaces en otros complejos de paladio[48,70,71,72,73,74,75,76].

En cuanto a los ángulos de enlace, las limitaciones estructurales de la propia molécula de tiazolidín-4-ona hacen que los ángulos se desvíen de la idealidad de un entorno plano-cuadrado. Así, por ejemplo, los ángulos *trans* toman valores en torno a 177º para N(2)-M(1)-Cl(1) y 160º para N(4)-M(1)-N(11) en ambos compuestos.

Ambas estructuras cristalinas presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares. La Tabla 2.14 recoge los parámetros de enlaces de hidrógeno para estas estructuras. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 2.24 el

empaquetamiento cristalino, donde se observan estas interacciones débiles, en las cuales participan los enlaces N-H del grupo $N(5)H_2$ amino y los átomos de oxígeno y de azufre del DMSO de moléculas vecinas. También existen enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el N(5)H amino y el N azometino.

Tabla 2.14 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
	[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO			
N(15)-H(15A)…O(4)[1]	0.92	1.86	2.760(7)	0.80
N(15)-H(15A)…S(4)[1]	0.92	3.02	3.870(5)	0.80
N(15)-H(15B)…O(3)[2]	0.88	2.04	2.906(8)	0.87
N(15)-H(15B)…S(3)[2]	0.88	2.93	3.797(6)	0.87
N(15)-H(15B)…N(13)	0.88	2.53	2.791(7)	0.87
N(25)-H(25A)…O(6)[3]	0.97	1.85	2.797(7)	0.89
N(25)-H(25A)…S(6)[3]	0.97	2.83	3.662(6)	0.89
N(25)-(25B)…O(5)[2a,4b]	0.87	2.08	2.891(7)	0.84
N(25)-H(25B)…S(5)[2a,4b]	0.87	2.97	3.838(6)	0.84
N(25)-H(25B)…N(23)	0.87	2.40	2.794(8)	0.84
[1] –x+1, -y+1, -z [2] x+1, y, z [3] –x+1, -y+1, -z+1 [4] –x+2,- y+1, -z+1				
	[Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO			
N(15)-H(15A)…O(4)[1]	0.80	2.00	2.781(14)	165.9
N(15)-H(15A)…S(4)[1]	0.80	3.14	3.882(11)	153.9
N(15)-H(15B)…O(3)[2]	0.87	2.13	2.911(15)	165.3
N(15)-H(15B)…S(3)[2]	0.87	2.97	3.809(12)	165.9
N(15)-H(15B)…N(13)	0.87	2.35	2.779(15)	97.7
N(25)-H(25A)…O(6)[3]	0.89	1.96	2.803(14)	167.2
N(25)-H(25A)…S(6)[3]	0.89	3.02	3.677(11)	144.8
N(25)-(25B)…O(5)[2a,4b]	0.84	2.09	2.898(15)	155.0
N(25)-H(25B)…S(5)[2a,4b]	0.84	3.05	3.845(12)	173.9
N(25)-H(25B)…N(23)	0.84	2.50	2.793(15)	107.9
[1] –x+1, -y+1, -z [2] x+1, y, z [3] –x+1, -y+1, -z+1 [4] –x+2, -y+1, -z+1				

En ambas estructuras cristalinas debido a la presencia de anillos aromáticos, se pueden establecer interacciones no covalentes de apilamiento π-π. Estas interacciones aromáticas-aromáticas o π-π son importantes fuerzas intermoleculares no covalentes, similares al enlace de hidrógeno, y pueden contribuir al autoensamblaje o reconocimiento de estructuras moleculares donde los bloques están formados por moléculas aromáticas[31]. La explicación de los

parámetros utilizados en las interacciones de apilamiento molecular π-π, se detalla en el Capítulo 1 del apartado 1.3.2.4.3.

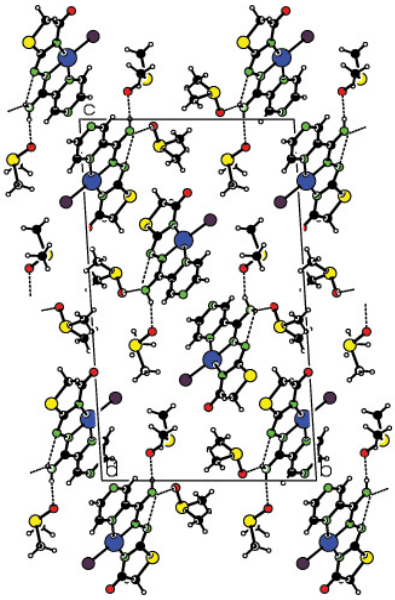


Figura 2.24 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO a lo largo del eje a*

Tabla 2.15 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO y [Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
		[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO				
Cg(1)···Cg(3)[1]	3.5567	3.261	3.248	2.79	24.04	23.54
Cg(2)···Cg(4)[1]	3.6063	3.291	3.280	3.19	24.55	24.14
Cg(3)···Cg(1)[2]	3.5567	3.248	3.261	2.79	23.54	24.04
Cg(3)···Cg(3)[3]	3.7208	3.291	3.291	0.00	27.82	27.82
Cg(4)···Cg(2)[2]	3.6063	3.280	3.291	3.19	24.14	24.55
Cg(4)···Cg(4)[3]	3.5086	3.217	3.217	0.02	23.52	23.52
		[Pt(PzAm4DHotaz)Cl]·2DMSO				
Cg(1)···Cg(3)[1]	3.5537	3.278	3.288	2.10	22.30	22.73
Cg(2)···Cg(4)[1]	3.5753	3.295	3.304	3.65	22.45	22.83
Cg(3)···Cg(1)[2]	3.5537	3.288	3.278	2.10	22.73	22.30
Cg(3)···Cg(3)[3]	3.7045	3.273	3.273	0.03	27.94	27.94
Cg(4)···Cg(2)[2]	3.5753	3.304	3.295	3.65	22.83	22.45
Cg(4)···Cg(4)[3]	3.5296	3.241	3.241	0.02	23.32	23.32

[1] = 1+x, y ,z; [2] = -1+x, y, z; [3] = 1-x, 1-y, -z

Centroides: Cg(1): M(1)/N(12)/N(13)/C(17)/N(14); Cg(2): M(2)/N(22)/N(23)/C(27)/N(24);Cg(3):N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15); Cg(4): N(21)/C(21)/C(22)/N(26)/C(24)/C(25)

Por lo tanto, estos complejos presentan interacciones π-π de apilamiento intermolecular como se muestra en la Tabla 2.15, donde participan los anillos pirazínicos N(1)/C(1)/C(2)/N(6)/C(4)/C(5) y el plano M/N(2)/N(3)/C(7)/N(4), con unas distancias centroide-centroide entre 3.5537 y 3.6063 Å. Los anillos pirazínicos de moléculas adyacentes presentan distancias centroide-centroide entre 3.5086 y 3.7208 Å, indicativo de interacciones π-π. Por otra parte, los valores de los ángulos diedros (α) se sitúan entre 0.00º y 3.65º, indicando una disposición prácticamente paralela de todos los planos implicados en este tipo de interacciones, tal como se aprecia en la Figura 2.24, mientras que los valores de β y γ, comprendidos entre 22.30º y 27.94º, revelan un ligero desplazamiento entre dichos planos.

2.2.3.4.4.2 *Estructuras cristalinas derivadas de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz*

[Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·2H$_2$O y [Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]

Se han resuelto las estructuras cristalinas de [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·2H_2O y [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2], obtenidas en una mezcla de metanol/agua con K_2PdCl_4 y utilizando como ligando PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz, respectivamente, a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 2.2.2. En las Figuras 2.25 y 2.26 se encuentran representadas dichas estructuras y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 2.16.

Estas estructuras son muy similares y presentan una geometría plano-cuadrada, donde ambos ligandos actúan como bidentados NN (nitrógenos pirazínicos y azometinos) y el resto de las posiciones de coordinación están ocupadas por dos aniones cloruro en una disposición *cis*.

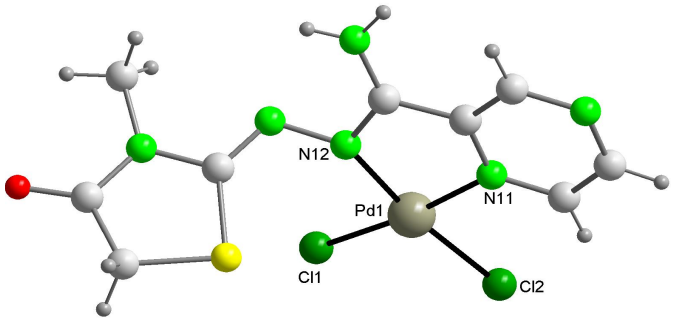


Figura 2.25 *Estructura molecular de [Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]*

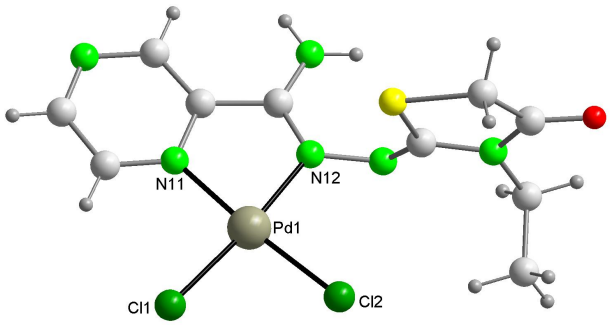


Figura 2.26 *Estructura molecular de [Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]*

Tabla 2.16 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para [Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·2H$_2$O y [Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]

Compuesto	[Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·2H$_2$O	[Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$]
Distancias/Å		
Pd(1)-N(11)	2.018(4)	2.018(7)
Pd(1)-N(12)	2.021(4)	2.025(7)
Pd(1)-Cl(2)	2.277(12)	2.278(2)
Pd(1)-Cl(1)	2.295(11)	2.292(2)
Ángulos/º		
N(11)-Pd(1)-N(12)	80.06(14)	79.60(3)
N(12)-Pd(1)-Cl(2)	172.40(10)	174.20(2)
N(11)-Pd(1)-Cl(2)	93.00(11)	94.60(2)
N(12)-Pd(1)-Cl(1)	95.53(10)	96.10(2)
N(11)-Pd(1)-Cl(1)	173.89(11)	175.60(2)
Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)	91.16(4)	89.72(8)

Las distancias Pd(1)-N(11) y Pd(1)-N(12) correspondientes al N pirazínico y N azometino, respectivamente, son muy similares y las distancias Pd-Cl en torno a 2.28 Å, concuerdan con los valores encontrados para estos enlaces en otros complejos de paladio[77,78,79].

Las propias limitaciones estructurales del ligando tiazolidín-4-ona hacen que los ángulos se desvíen de la idealidad de un entorno plano-cuadrado, así los ángulos *trans* presentan unos valores de 172.40(10)º para N(12)-Pd-Cl(2) y 173.89(11)º para N(11)-Pd-Cl(1) en [Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·2H$_2$O y 174.20(2)º y 175.60(2)º para los mismo ángulos en [Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$].

Una diferencia importante entre ambas estructuras se debe a la diferente conformación de los ligandos. Mientras en el complejo del derivado de metilo presenta un ángulo de torsión N(12)/N(13)/C(17)/S(1) de 0.84º, el del derivado de etilo es de -7.71º. Esto significa que la posición del anillo tiazolidina está invertido

en un complejo respecto al otro, lo que puede observarse en las Figuras 2.25 y 2.26 comparando la posición del azufre respecto al plano de coordinación.

Los anillos pirazínicos y tiazolidínicos son prácticamente planos en ambas estructuras con valores de rms que oscilan entre 0.0021 y 0.0396 Å. Además, los planos que forman los átomos del anillo pirazínico con los del anillo tiazolidínico están dispuestos perpendicularmente con un ángulo de 87.80(0.30)º en [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] y de 58.69(0.23)º en [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·2H_2O.

Tabla 2.17 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·2H_2O y [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
	[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·2H_2O			
N(15)-H(15A)…O(2)	0.86	2.15	2.905(5)	145.7
N(15)-H(15B)…Cl(1)[1]	0.86	2.42	3.257(4)	166.4
O(2)-H(2A)…O(1)[2]	0.85	1.95	2.792(4)	173.8
O(2)-H(2B)…O(3)	0.85	2.01	2.854(4)	172.5
O(3)-H(3A)…Cl(2)[1]	0.85	2.52	3.191(3)	137.5
O(3)-H(3B)…O(2)[3]	0.84	2.01	2.813(4)	159.9
[1] –x+3/2, -y+1/2, -z+1/2 [2] -x+2, -y, -z [3] x-1, y, z				
	[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]			
N(15)-H(15A)…N(13)	0.88	2.40	2.699(10)	100.0
N(15)-H(15A)…O(1)[1]	0.88	2.12	2.992(9)	168.9
N(15)-H(15B)…Cl(1)[2]	0.88	2.60	3.478(8)	174.5
[1] –x+1, -y+2, -z+1 [2] x, y+1, z				

Ambas estructuras cristalinas se caracterizan por la existencia de interacciones débiles intermoleculares e intramoleculares, como se observa en las Figuras 2.27 y 2.28. Así, los grupos N(5)H amino en ambos complejos interaccionan intermolecularmente con cloros de moléculas vecinas y adicionalmente, en [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·2H_2O las moléculas de agua presentan interacciones débiles con otras moléculas de agua, cloros y oxígenos de anillos tiazolidínicos y a mayores, en [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] los grupos N(5)H_2 amino interaccionan intermolecularmente con oxígenos de anillos tiazolidínicos. También existen enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el N(5)H amino y el N azometinos. Estas observaciones se muestran en la Tabla 2.17.

El compuesto [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] presenta interacciones no covalentes de apilamiento π-π, tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.2.4.3 y como se muestra en la Tabla 2.18, donde participan los anillos pirazínicos N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15) y el plano Pd(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12) con una distancia centroide-centroide de 3.6691 Å, indicativo de una interacción π-π. El

valor del ángulo diedro (α) es de 5.52º e indica que los planos apilados se disponen aproximadamente paralelos, mientras que los valores de β y γ, comprendidos entre 23.06º y 27.62º, revelan que existe un desplazamiento entre dichos planos. Por último, la estabilización del empaquetamiento cristalino se ve reforzado con interacciones Pd···π, CH···π y PdCl···π (Tabla 2.18).

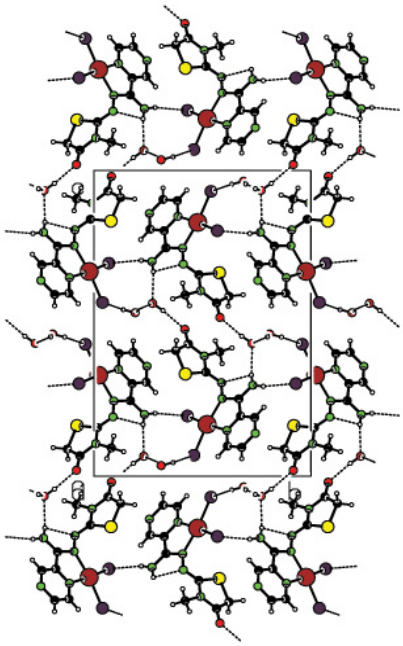


Figura 2.27 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Pd(PzAm4Motaz)Cl$_2$]·2H$_2$O en el plano bc*

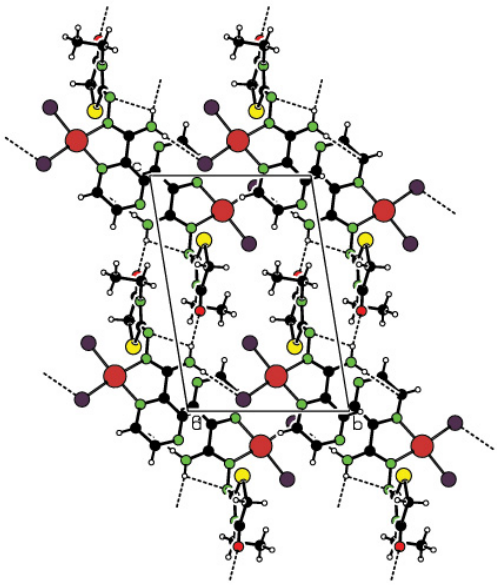


Figura 2.28 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Pd(PzAm4Eotaz)Cl$_2$] a lo largo del eje a*

Tabla 2.18 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
			[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]			
Cg(1)···Cg(3)[1]	3.6691	-3.2511	3.3760	5.52	23.06	27.62
Cg(3)···Cg(1)[2]	3.6691	3.3760	-3.2511	5.52	27.62	23.06
Pd···π	d[Cg(I)-Pd(J)]		d⊥[[Pd(J)···P(I)]		β	
Cg(3)···Pd(1)[2]	3.4430		-3.2560		18.99	
CH···π	d[H(I)-Cg(J)]	d⊥[H(I)···P(J)]		<[C-H(I)-Cg(J)]	d[C(I)···Cg(J)]	γ
C(18)-H(18A)···Cg(3)[3]	2.6700	2.6500		153.0	3.5831	7.78
PdCl···π	d[Cl(I)-Cg(J)]	d⊥[Cl(I)···P(J)]		<[Pd-Cl(I)-Cg(J)]	d[Pd(I)···Cg(J)]	γ
Pd(1)-Cl(1)···Cg(1)[1]	3.5981	-3.205		97.0	4.4867	27.04

[1] = 1+x, y ,z; [2] = -1+x, y, z; [3] = 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z

Centroides: Cg(1): Pd(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12); Cg(2): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(3):N(11)/C(11)/C(12)/ N(16)/C(14)/C(15)

2.2.3.4.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Como se ha mencionado en el apartado 2.1.3.2.5, se hará una comparación de las bandas de las tiazolidín-4-onas con las de los correspondientes complejos sintetizados, determinando la presencia de los ligandos en los mismos, observando qué átomos dadores de los ligandos se coordinan al metal, la aparición de nuevas bandas y la presencia de las bandas correspondientes al grupo metal-halógeno.

En primer lugar, analizaremos las bandas que aparecen en la región de IR medio, comprendido entre 4000-400 cm^{-1} y posteriormente, la zona correspondiente al IR lejano, entre 500-100 cm^{-1}. La asignación de las bandas más características aparece recogida en la síntesis de cada complejo en el apartado 2.2.2.

a) IR medio

Los espectros de IR de los ligandos y los complejos, contienen unas bandas debidas a la vibración ν(NH) comprendidas entre 3450-3300 cm^{-1}. El ligero desplazamiento de estas bandas a frecuencias menores, pone de manifiesto la coordinación de los ligandos a los iones metálicos. Además, se observa la banda ν(OH) en la mayoría de los complejos alrededor de 3550 cm^{-1}, debido a la presencia de moléculas de agua en estos complejos.

La banda fuerte debida a la vibración ν(C=O) aparece desplazada a frecuencias menores con respecto a los ligandos libres[48,80], excepto en $[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot H_2O\cdot 1/2CH_3OH$, $[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 3H_2O$ y $[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]$, que se desplaza ligeramente a frecuencias mayores, posiblemente debido a la desprotonación del ligando HPzAm4DHotaz y su diferente forma de coordinarse[48].

Por otro lado, la coordinación al centro metálico a través del nitrógeno pirazínico, produce un desplazamiento de las bandas ν(C=N)+ν(C=C), mientras que la banda ν(NN) se desplaza a frecuencias mayores[32], evidencia de la deslocalización e incremento del carácter parcial de doble enlace[33], en contraste con la pérdida de la densidad electrónica por donación.

En la Figura 2.29 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR correspondiente al compuesto $[Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]\cdot 6H_2O\cdot CH_3OH$.

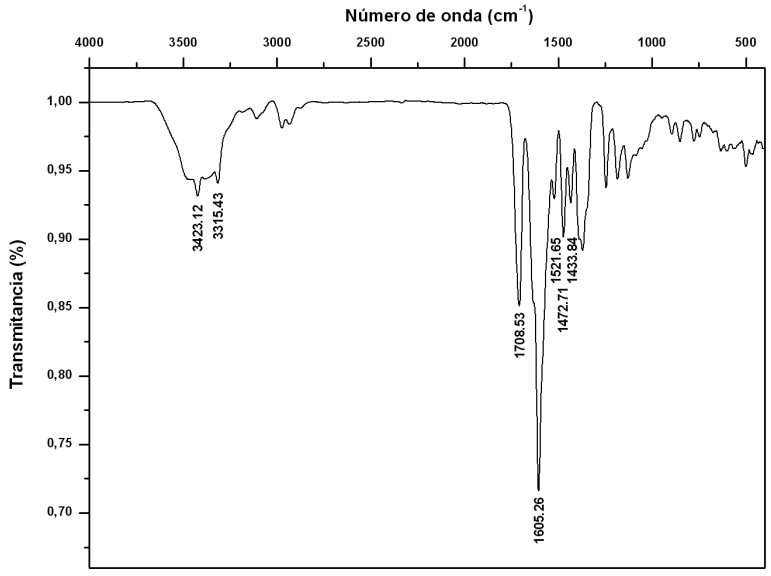


Figura 2.29 *Espectro IR de $[Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]\cdot 6H_2O\cdot CH_3OH$*

b) IR lejano

Como se ha mencionado en el apartado 2.1.3.2.5, las bandas más características en esta región, son las correspondientes a los enlaces metal-halógeno y metal-nitrógeno[19].

Las bandas M-$N_{pirazínico}$ se asignan en la región 272-240 cm^{-1} según los datos bibliográficos, aunque en muchas ocasiones no son observadas por ser mucho más débiles que las metal-halógeno y coincidir en la misma zona. Las restantes bandas, M-$N_{azometino}$ y M-$N_{tiazolidínico,}$ aunque también difíciles de asignar, aparecen en el intervalo 470-250 cm^{-1}, lo que indica la coordinación a dichos nitrógenos[43]. Por lo tanto, las bandas ν(M-N) en estos compuestos de Pd^{II} y Pt^{II} aparecen entre 497-313 cm^{-1}, como se refleja en la bibliografía[48,71,73,81,82].

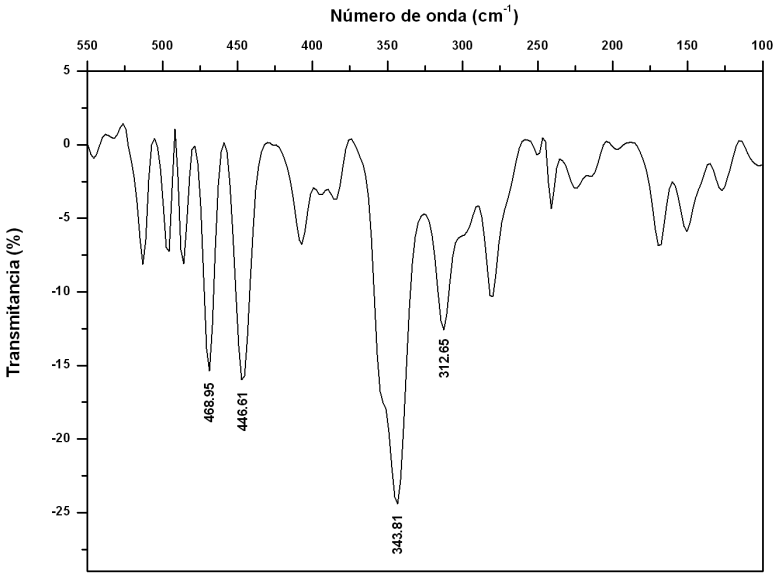


Figura 2.30 *Espectro IR de [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·H_2O·1/2CH_3OH*

Para la asignación de las bandas metal-halógeno debemos de tener en cuenta que, en general, aparecen a frecuencias aproximadamente inferiores a 340 cm^{-1} y, para halógenos terminales[51], las bandas M-Cl están localizadas en un intervalo entre 400-200 cm^{-1}. También debemos de tener en cuenta que existen algunos factores que afectan a su posición en el espectro, como se ha comentado en el apartado 2.1.3.2.5. En este caso, influye la masa del metal, ya que un aumento de ésta produce una disminución en las frecuencias de vibración.

En [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O aparece una banda ν(M-Cl) a 344 cm^{-1}, la cual es típica de compuestos con bandas metal-cloro según la bibliografía[48,71,73]. En cambio, se han encontrado dos bandas para cada complejo ν(M-Cl) a 322 y 303 cm^{-1}, 344 y 313 cm^{-1}, 340 y 313 cm^{-1}, 347 y 318 cm^{-1} y 352 y 318 cm^{-1} para [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O, [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·H_2O·1/2CH_3OH, [Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]·3H_2O, [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] y [Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·6H_2O·

CH_3OH, respectivamente, las cuales son típicas de compuestos plano-cuadrados donde los cloros se encuentran en disposición *cis* alrededor del centro metálico[48,51,83]. También se observa que estas bandas M-Cl aparecen desplazadas, en general, a frecuencias inferiores cuando el átomo metálico es el platino. Las Figuras 2.30 y 2.31 muestran los desplazamientos de las bandas M-Cl, en $[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot H_2O\cdot 1/2CH_3OH$ y $[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 3H_2O$, como consecuencia de la masa del metal.

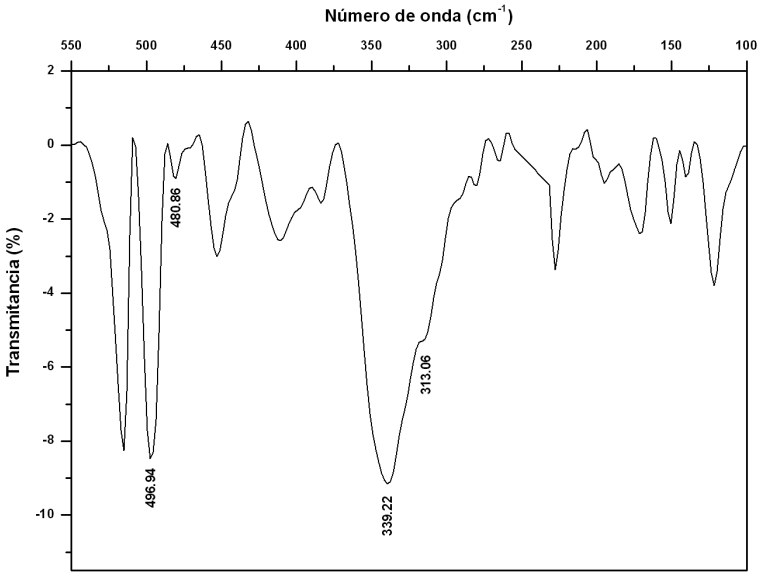


Figura 2.31 *Espectro IR de* $[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 3H_2O$

2.2.3.4.6 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Se ha realizado la asignación de los espectros electrónicos de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} mediante el uso de diagramas de energía de Tanabe-Sugano, de acuerdo con el desdoblamiento de términos de la configuración d^8 [56-60].

Los compuestos de paladio y platino son coloreados debido a las transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental ^3F[56-60]. Son compuestos diamagnéticos, con índice de coordinación 4 y, por tanto, plano-cuadrados. A partir de los espectros electrónicos realizados por absorción UV-visible, corroboramos la geometría plana-cuadrada en este tipo de compuestos.

Estos complejos pueden presentan tres bandas de absorción correspondientes a tres tránsitos permitidos de espín: $^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, $^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y $^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$. No obstante, estas transiciones d-d no siempre se observan con claridad, debido a que se encuentran oscurecidas por bandas de transferencia de carga[60,84].

Los espectros de los complejos de paladio(II) y platino(II) son similares a los espectros de los complejos de níquel(II) plano-cuadrados, aunque las bandas se desplazan a mayores energías y por tanto, el acoplamiento espín-órbita es más importante en estos metales más pesados[60].

En todos los espectros existen bandas por encima de 29000 cm^{-1}, probablemente debidas a transiciones intraligando n-π^* de la pirazina y transiciones π-π^* [85,86]. También se observa en todos los compuestos de Pd^{II} y Pt^{II} una banda intensa con un máximo entre 21800-23000 cm^{-1} correspondiente a la transición $^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, a la cual se le asigna una combinación de bandas de transferencia de carga L → M (TCLM), como son las $N_{(py)} \rightarrow M$ o $N_{(azom)} \rightarrow M$ y transiciones d-d[87,71]. La transición correspondiente a $^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$ se localiza entre 28500-26000 cm^{-1} y se le asigna una combinación de bandas de transferencia de carga M → L (TCML), n→π^* del ligando y transiciones d-d[71,72,88]. Por último, estos espectros presentan una banda de menor energía correspondiente a la transición $^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ en torno a 19000-15000 cm^{-1} asignable a bandas TCLM y bandas d-d[11].

En cualquier caso, los espectros obtenidos son concordantes con los resultados esperados para los complejos de paladio y platino con geometría plano-cuadrada y en la Figura 2.32 se muestra, a modo de ejemplo, las transiciones permitidas en el espectro UV-vis del compuesto [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O.

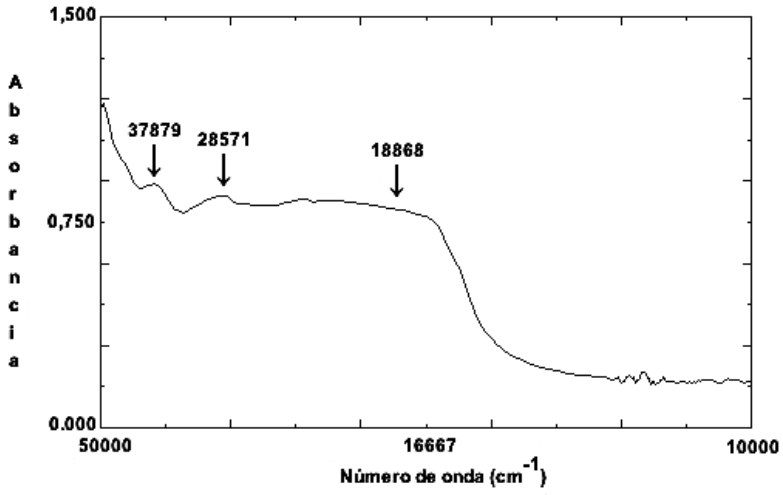


Figura 2.32 *Espectro UV-vis de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O*

2.2.3.4.7 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se registraron los espectros de RMN de ^{1}H, ^{13}C y ^{195}Pt de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} empleando DMSO-d_6 como disolvente. La numeración utilizada está de acuerdo con la mostrada en la síntesis de cada compuesto en el apartado 2.2.2.

Esta técnica se utilizó con el objetivo de caracterizar los compuestos obtenidos, observar los desplazamientos de las señales en los complejos respecto al ligando libre para determinar la posible coordinación y conocer cómo se encuentra el ligando en los complejos, es decir, si está neutro o desprotonado.

En la mayoría de los espectros de platino aparecen varias especies en disolución, y se intentó asignar las señales correspondientes a la especie mayoritaria. Esto sin embargo no ocurre en los complejos de paladio.

2.2.3.4.7.1 Espectroscopia de RMN-^{1}H

Los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} presentan un ligero desplazamiento de todas las señales, debido a la coordinación al centro metálico. Además, en el complejo [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O, la desaparición de la señal correspondiente al N4H, pone de manifiesto la desprotonación del ligando en dicho compuesto, como se puede observar en la Figura 2.33; mientras que en [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O, la aparición de esta señal a 11.81 ppm, demuestra que el ligando HPzAm4DHotaz se encuentra neutro en dicho complejo.

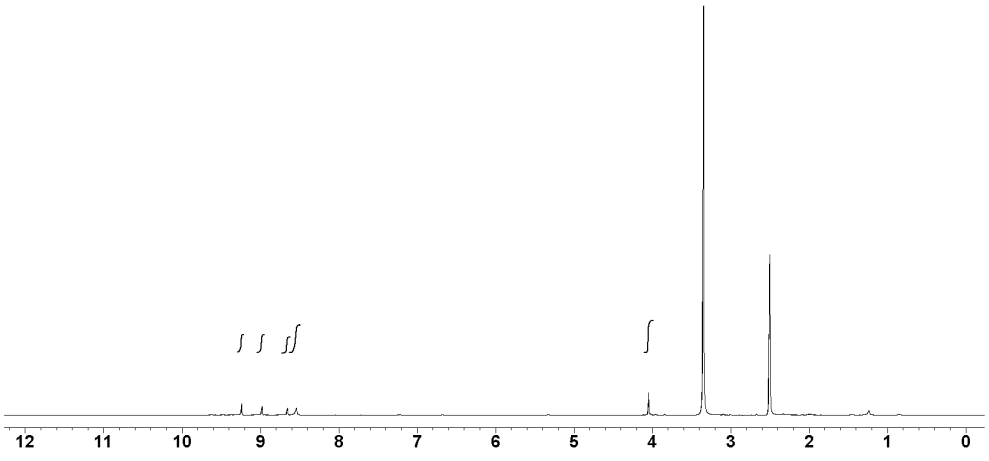


Figura 2.33 *Espectro RMN-^{1}H de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O*

La coordinación del ligando también implica un gran desapantallamiento de la señal correspondiente al grupo $N5H_2$, ya que se observa un desplazamiento desde 6.45 ppm en HPzAm4DHotaz hasta aproximadamente 8.50 ppm en los complejos de Pd^{II} y Pt^{II}.

Las señales de los protones pirazínicos aparecen entre 6.7-9.5 ppm, los cuales son desplazamientos normales para este tipo de protones, y los desplazamientos correspondientes a los protones del grupo metileno en el anillo tiazolidínico y a los protones del grupo metilo en PzAm4Motaz y al grupo etilo en PzAm4Eotaz, no experimentan un desplazamiento significativo en la coordinación.

2.2.3.4.7.2 Espectroscopia de RMN-^{13}C

En el espectro de RMN-^{13}C de [Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·$6H_2O$·CH_3OH aparecen varias especies en disolución, siendo asignada la mayoritaria.

La coordinación de HPzAm4DHotaz en [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·$1/2H_2O$ y [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O conlleva un desplazamiento a campo bajo de todas las señales, siendo más significativo en los carbonos C1 y C5 de la pirazina y en los carbonos C7 y grupo -CH_2 del anillo tiazolidina, lo cual puede ser debido a la coordinación de los distintos nitrógenos al centro metálico.

La coordinación de los ligandos en los complejos [Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·H_2O· $1/2CH_3OH$, [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2] y [Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·$6H_2O$·CH_3OH, conlleva un desplazamiento a campo bajo de los carbonos C5, C6 y C7, posiblemente debido a la coordinación de los nitrógenos pirazínico y azometinos; mientras que este desplazamiento apenas es significativo en [Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]·$3H_2O$.

La Figura 2.34 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2].

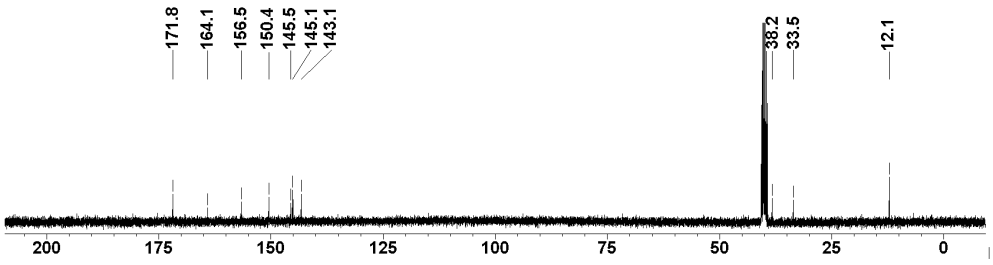


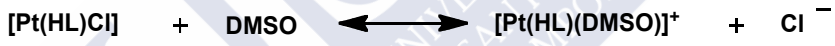
Figura 2.34 *Espectro RMN-^{13}C de [Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]*

2.2.3.4.7.3 Espectroscopia de RMN-^{195}Pt

El único isótopo de platino cuyo espín nuclear es distinto de cero y con una abundancia y sensibilidad razonable es el ^{195}Pt. La espectroscopia de RMN-^{195}Pt puede aportar datos acerca de la situación de los compuestos en disolución.

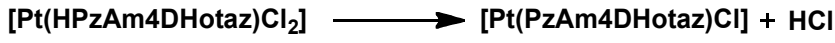
Al igual que en otros sistemas, el disolvente juega un papel muy importante en el desplazamiento químico de las señales correspondientes al ^{195}Pt. Si los disolventes se realizan en un disolvente polar, como el DMSO, las señales se desplazarán a frecuencias mayores con respecto a las señales obtenidas en disolventes apolares como cloroformo o diclorometano[89]. Dicho desplazamiento dependerá también del estado de oxidación del platino y de su entorno coordinativo[90]. Igualmente, el efecto *trans* de los ligandos es otro factor importante que puede determinar la posición de las señales[91].

Con frecuencia, los complejos de Pt^{II} también dan lugar a procesos de solvólisis en los que un ion Cl^- es desplazado de la esfera de coordinación del platino. Un proceso que, en relación con el disolvente, debe seguir el orden de capacidad dadora de Gutmann[92], de modo que en un disolvente tal como el DMSO, los complejos de tipo [Pt(HL)Cl] pueden experimentar una reacción de solvólisis como la que se indica a continuación, originando un apantallamiento de la señal de ^{195}Pt[48,93,94,95,96].



El espectro del complejo $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot H_2O$ presenta tres señales en DMSO: -2636.8, -2953.5 y -3442.8 ppm. Para un estudio más detallado del comportamiento de este compuesto en DMSO, se registraron espectros a distintos tiempos, tal como se muestra en la Figura 2.35.

Los espectros en función del tiempo no varían considerablemente. La señal más desapantallada, a -2636.8 ppm, podría ser asignada al propio compuesto $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]$. La señal que aparece a -2953.5 ppm podría ser debida al compuesto [Pt(PzAm4DHotaz)Cl] y su formación está corroborada con la cristalización de este complejo en el tubo de RMN y cuya estructura cristalina se discute en el apartado apartado 2.2.3.4.4.1 de rayos X. Este complejo corresponde a un átomo de Pt^{II} unido a un ligando tridentado NNN y su formación implica la pérdida de un cloruro con respecto al complejo de partida tal como se muestra a continuación:



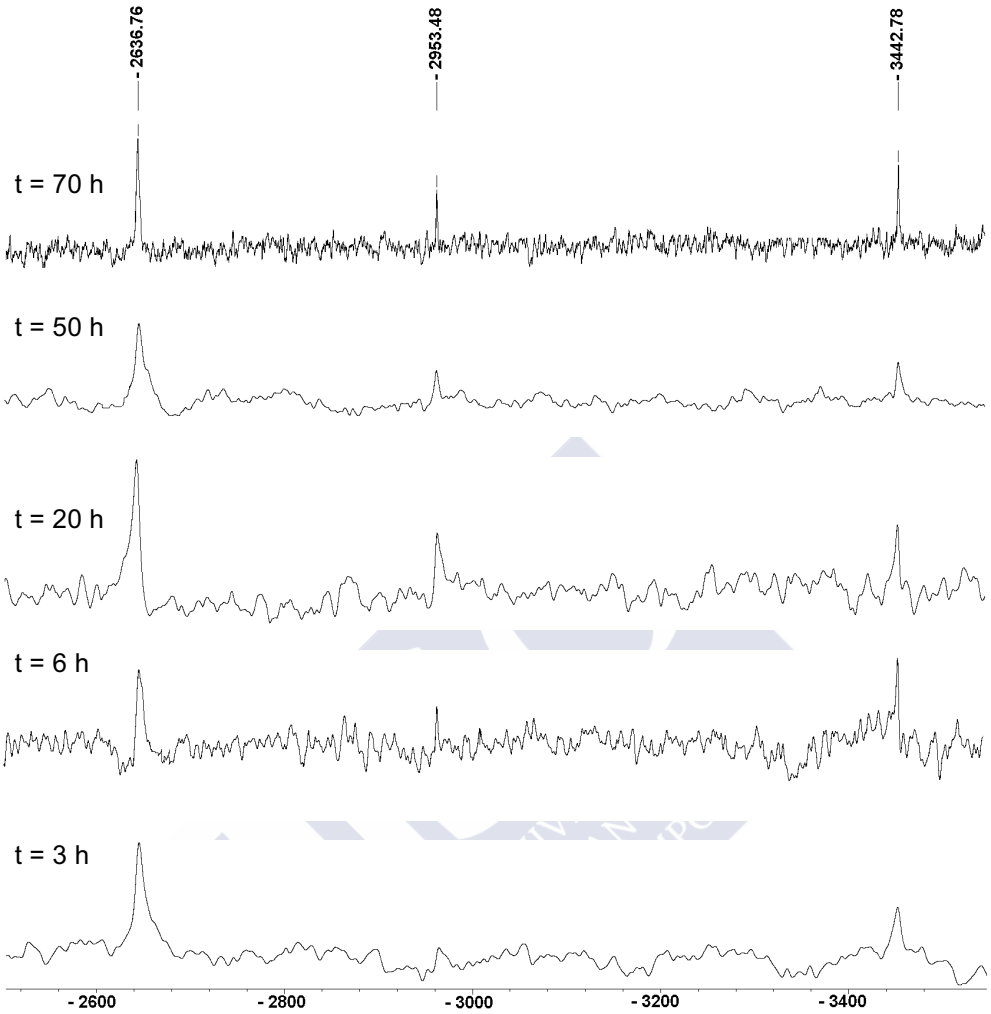


Figura 2.35 *Evolución con el tiempo del espectro de RMN-^{195}Pt de [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl$_2$]·H$_2$O en DMSO*

Además, esta señal a -2953 ppm es similar a la encontrado en el complejo de Pt^{II} con la tiosemicarbazona de partida, [Pt(PzAm4DH)Cl]·2/3H_2O (-3058 ppm)[12], con un entorno para el Pt^{II} NNSCl.

Y por último, la señal que aparece a -3442.8 ppm puede asignarse al *cis*-[$PtCl_2(DMSO)_2$], compuesto procedente de la solvólisis resultante de la ruptura del ligando bidentado y posterior sustitución por dos moléculas de DMSO:

[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl$_2$] + 2 DMSO ⟷ [Pt(DMSO)$_2$Cl$_2$] + HPzAm4DHotaz

La pérdida de ligandos en complejos de Pt^{II} y la formación de este compuesto *cis*-$[PtCl_2(DMSO)_2]$ es un hecho bastante común, tal como se recoge en la bibliografía[97,98,99].

El espectro de $[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 3H_2O$ (Figura 2.36), presenta dos señales: -2604.2 y -3039.7 ppm. Probablemente, la señal que aparece a -2604.2 ppm es debida al propio compuesto y la que aparece a campo alto (-3039.7 ppm) puede ser debida a un efecto de solvólisis, que provoca el desplazamiento del ion cloruro de la esfera de coordinación del átomo de platino.

$$[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2] + DMSO \longleftrightarrow [Pt(PzAm4Motaz)(DMSO)Cl]^+ + Cl^-$$

Estos valores son similares a otros complejos de Pt^{II} tanto con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-piridínformamida (HAm4DH y HAm4M)[11], como con tiazolidín-4-onas sintetizados a partir de ellas[48].

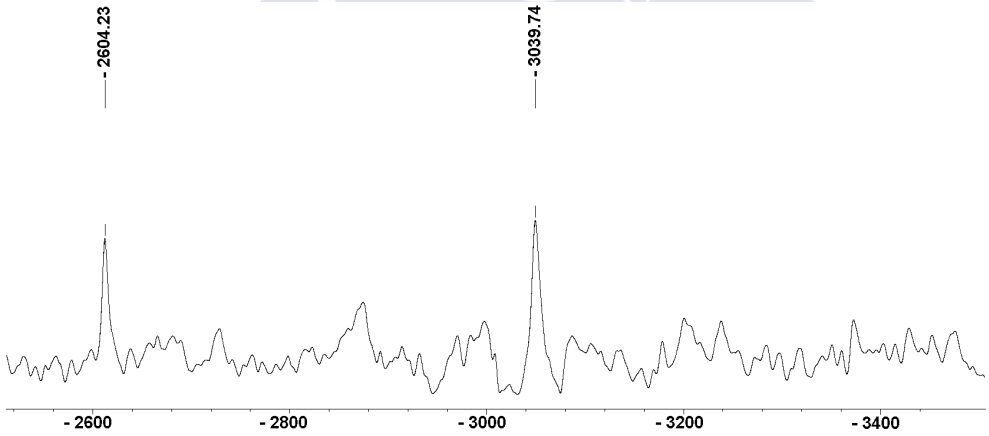


Figura 2.36 *Espectro de RMN-^{195}Pt de $[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 3H_2O$*

Por último, el espectro de ^{195}Pt de $[Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]\cdot 6H_2O\cdot CH_3OH$ muestra tres señales diferentes. La Figura 2.37 muestra la evolución de las señales con el tiempo. Este complejo no muestra señal en torno a -2600 ppm, por tanto, parece que el complejo como tal no está presente en disolución. Sin embargo, existen dos señales a -2951.4 y -3169.0 ppm. La pequeña separación entre ambas señales, aproximadamente 200 ppm, sugiere un entorno muy similar para el átomo de Pt^{II}. Una posible explicación podría estar relacionada con un efecto de solvólisis.

Teniendo en cuenta la bibliografía, la facilidad de disociación del ligando en disolución y los efectos de solvólisis típicos de los complejos de Pt^{II}, la señal a -2951.4 ppm podría asignarse a un efecto de solvólisis resultante de la ruptura de un enlace Pt-N, actuando así el ligando como monodentado, y por tanto, su sustitución por una molécula de DMSO. Este valor concuerda con los compuestos del tipo *cis*-[Pt(N-R)Cl_2(DMSO)] encontrados en la bibliografía[99,100]. Es importante destacar que esta señal es similar a la asignada al complejo [Pt(PzAm4DHotaz)Cl], sin embargo, no es posible para el derivado de PzAm4Eotaz, debido a la imposibilidad de este ligando de actuar como tridentado.

Este complejo presenta también una señal en torno a -3169.0 ppm, que podría ser debido también a un efecto de solvólisis pero, en este caso, a un desplazamiento en la esfera de coordinación del átomo de platino del ion cloruro por una molécula de DMSO. Este desplazamiento es similar a los encontrados en la bibliografía[99,100,101] en compuestos tipo *cis*-[Pt(N-R)$_2$Cl(DMSO)].

Y por último, la señal que aparece a -3441.4 ppm corresponde, probablemente, a la formación del producto de solvólisis, *cis*-[$PtCl_2(DMSO)_2$], tal como ocurre en [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O mencionado anteriormente, lo que concuerda una vez más con la facilidad de disociación que tienen estos ligandos en DMSO.

La evolución con el tiempo de este complejo nos muestra que, a las 3 h de haber sido preparada la muestra se aprecian dos señales, lo que nos indica la rápida ruptura del ligando en disolución, ya que las señales -2951.4 y -3441.4 ppm han sido asignadas a [Pt(L)Cl_2(DMSO)] y [$Pt(Cl)_2(DMSO)_2$], y por tanto corresponden a la ruptura de uno y dos enlaces Pt-N respectivamente.

El hecho de que la señal de -3169.0 ppm, asignada a $[Pt(L)Cl(DMSO)]^+$, no aparezca hasta pasadas las 20 h, puede ser debido a la menor concentración de este compuesto en disolución. Además, la señal más intensa, independientemente del tiempo, corresponde a [$Pt(Cl)_2(DMSO)_2$], de acuerdo con la rápida y fácil disociación o ruptura del ligando en DMSO.

Esto contrasta con el diferente comportamiento del complejo [Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]·$3H_2O$, ya que no hay evidencias de ruptura y/o disociación del ligando, aunque sí de una solvólisis que implica el intercambio del cloruro por una molécula de DMSO.

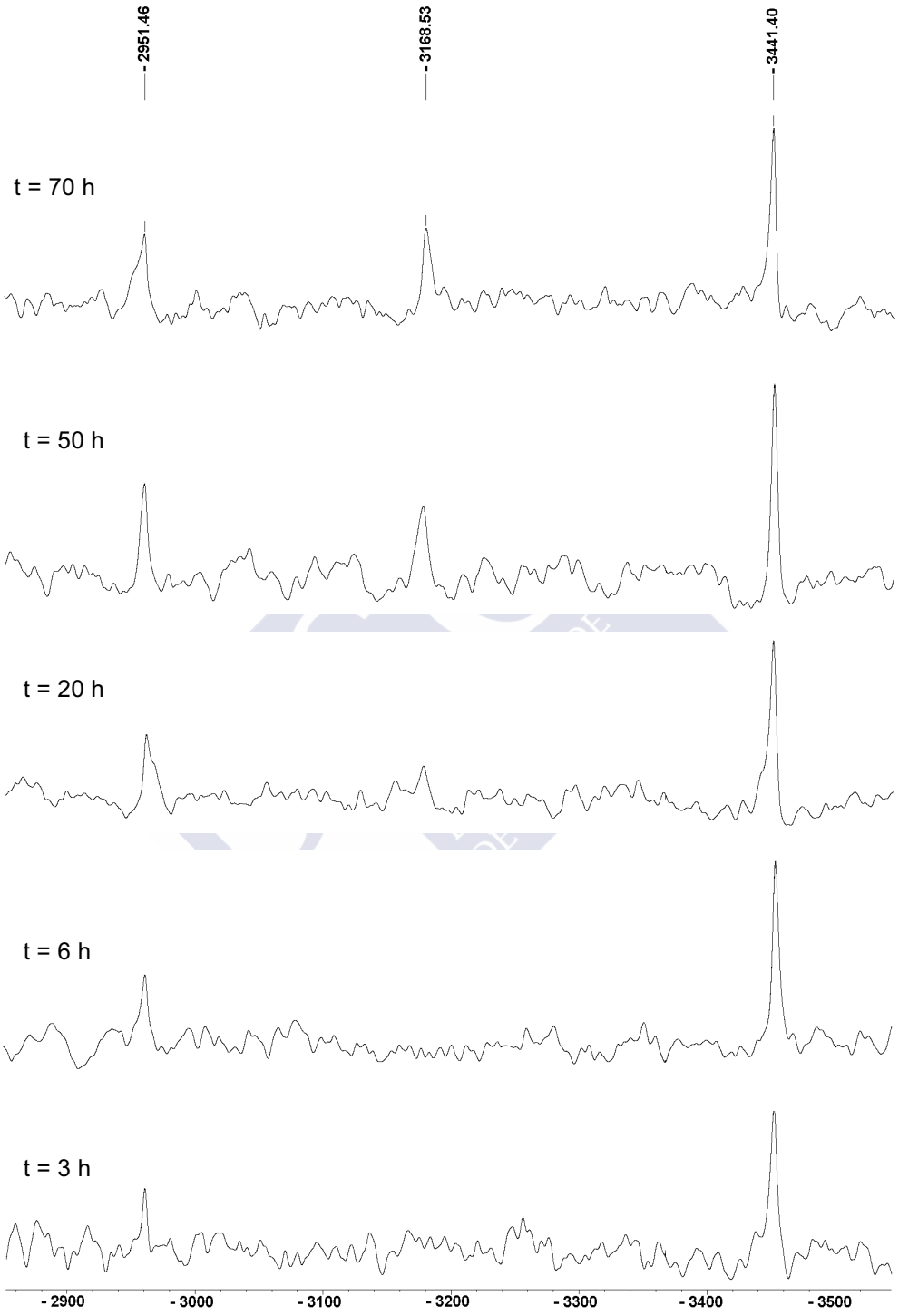


Figura 2.37 *Evolución con el tiempo del espectro de RMN-^{195}Pt de $[Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]\cdot 6H_2O\cdot CH_3OH$ en DMSO*

2.2.3.4.8 CONDUCTIVIDAD MOLAR

Los valores obtenidos para los complejos de paladio(II) y platino(II) se recogen en la síntesis de cada compuesto en el apartado 2.2.2.

Como se ha mencionado en el apartado 2.1.3.2.8, utilizamos dimetilformamida (DMF) como disolvente y los estudios sobre la conductividad en DMF nos indican que, un valor en el intervalo de 65-90 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ corresponde a un electrolito 1:1, mientras que para un electrolito 2:1 el valor se encontrará en el intervalo 130-170 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ [68].

Los valores de conductividades para los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} sintetizados están comprendidos entre 0.22-7.41 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ y se encuentran dentro de los valores esperados para compuestos no electrolitos. La pequeña conductividad puede deberse a la hidrólisis parcial de la DMF o a diferentes grados de solvólisis con parcial liberación de algún anión coordinado[102].

2.2.3.4.9 ESTUDIOS DE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Entre las diferentes clases de fármacos empleados en la actualidad para el tratamiento del cáncer, existe un grupo integrado por complejos inorgánicos, principalmente de platino[103].

El interés por este tipo de compuestos surge en 1969, con el descubrimiento por parte de B. Rosenberg y sus colaboradores de la actividad antitumoral del *cis*-diclorodiaminoplatino(II), habitualmente denominado *cis*-platino o *cis*-DDP[104]. Desde entonces, este complejo ha sido ampliamente utilizado como agente anticancerígeno, siendo especialmente efectivo en el tratamiento del cáncer de testículos, ovarios, cabeza, cuello o vejiga[105]. Sin embargo, a pesar de su efectividad, el hecho de que presente efectos colaterales importantes limita su uso y por ello, existe un creciente interés en el desarrollo de nuevos complejos de platino que sean menos tóxicos, más específicos y presenten un mayor campo de aplicación.

Se sabe que la variación en la naturaleza del grupo amino en el *cis*-platino puede tener un efecto significante en la actividad y toxicidad de estos complejos. De hecho, se ha comprobado que complejos con ligandos N-heterocíclicos como imidazol, tiazol, bencimidazol o benzotiazol poseen una menor toxicidad, al igual que los compuestos derivados de la sustitución de los grupos NH_3 del *cis*-platino por aminas cíclicas. Aunque algunos datos sugieren que el mecanismo del *cis*-platino puede producirse en otros compuestos, la mayoría de las pruebas demuestran que es el ADN el objetivo biológico primario de dicho compuesto de platino[106].

Este hecho, unido al gran poder de las tiosemicarbazonas como inhibidores de las ribonucleótido difosfato reductasa (enzima clave en la síntesis del ADN, ya que cataliza la conversión reductiva de los ribonucleótidos en desoxirribonucleótidos), han conducido a que los complejos de paladio(II) y platino(II) con tiosemicarbazonas sean objeto de numerosos estudios citotóxicos[107].

En este trabajo se ha realizado un estudio de la actividad citotóxica de los ligandos sintetizados y de sus complejos de Pd^{II} y Pt^{II}.

2.2.3.4.9.1 Resultados

Línea celular HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano)

Los ligandos HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz y sus complejos de Pd^{II} y Pt^{II} presentaron una inhibición del crecimiento celular poco elevada (≤ 50%), como se muestra en la Tabla 2.19, por lo que no fue posible realizar curvas de inhibición del crecimiento celular.

Tabla 2.19 Porcentaje de inhibición del crecimiento celular

Compuesto	Concentración (mM)	% inhibición del crecimiento celular
HPzAm4DHotaz	100	8±2
[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O	10	9±3
[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O	100	35±5
PzAm4Motaz	100	7±2
[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]·H_2O·1/2CH_3OH	50	26±3
[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]·3H_2O	50	14±5
PzAm4Eotaz	10	8±3
[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]	10	6±1
[Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]·6H_2O·CH_3OH	10	2±1

En la Tabla 2.20 se representa el valor de la eficacia y la potencia inhibidora para el *cis*-platino control.

Tabla 2.20 Eficacia y potencia inhibidora del crecimiento celular del *cis*-platino

Compuesto	Emáx (% inhibición)	IC_{50} (μM)
Cis-platino (control)	89±1	0.95±0.02

Líneas celulares A2780 y A2780*cis* (células de carcinoma de ovario humano)

Los ligandos HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz y sus complejos de Pd^{II} y Pt^{II} presentaron una inhibición del crecimiento celular poco elevada (≤ 50%), como se muestra en la Tabla 2.21, por lo que no fue posible realizar curvas de inhibición del crecimiento celular, excepto para el compuesto $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot H_2O$ (Tabla 2.22).

Tabla 2.21 Porcentaje de inhibición del crecimiento celular

Compuesto	A2780		A2780cis	
	Concentración (mM)	% inhibición del crecimiento celular	Concentración (mM)	% inhibición del crecimiento celular
HPzAm4DHotaz	100	1±1	100	5±1
$[Pd(PzAm4DHotaz)Cl]\cdot 1/2H_2O$	10	3±2	10	1±1
PzAm4Motaz	100	12±5	100	21±3
$[Pd(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot H_2O\cdot 1/2CH_3OH$	50	20±1	50	26±4
$[Pt(PzAm4Motaz)Cl_2]\cdot 3H_2O$	50	11±4	50	15±3
PzAm4Eotaz	10	18±3	10	1±1
$[Pd(PzAm4Eotaz)Cl_2]$	10	16±3	10	2±1
$[Pt(PzAm4Eotaz)Cl_2]\cdot 6H_2O\cdot CH_3OH$	10	23±4	10	11±3

Las Figuras 2.38 y 2.39 recogen las curvas obtenidas en el análisis de la inhibición del complejo $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot H_2O$ y del *cis*-platino, respectivamente, frente a las líneas celulares A2780 y A2780*cis*, donde se puede observar que dichas curvas se ajustan a una sigmoide.

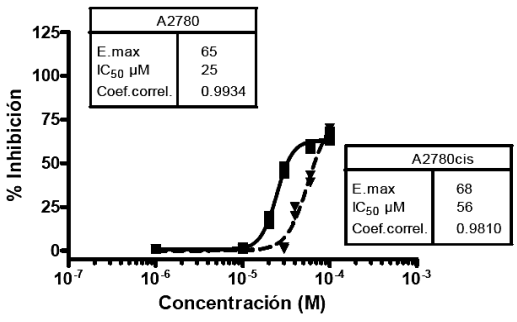


Figura 2.38 *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780 (■) y A2780cis (▼) inducida por el compuesto $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot H_2O$*

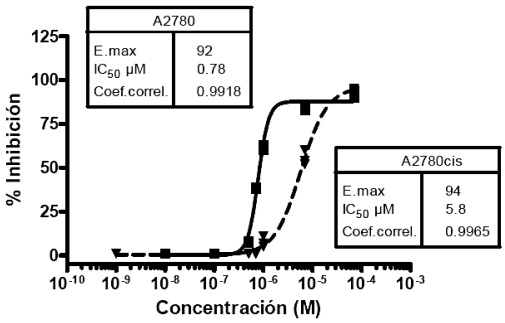


Figura 2.39 *Inhibición del crecimiento celular en la línea A2780 (■) y A2780cis (▼) inducida por el cis-platino*

El orden de eficacia y de potencia del compuesto evaluado, teniendo en cuenta los valores recogidos en la Tabla 2.22, es para el *cis*-platino >> [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O, tanto para A2780 como para A2780*cis*. De hecho el valor de la IC_{50} del [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O es mucho mayor que la del *cis*-platino, aunque la eficacia del complejo es tan sólo 1.4 veces menor que la del *cis*-platino.

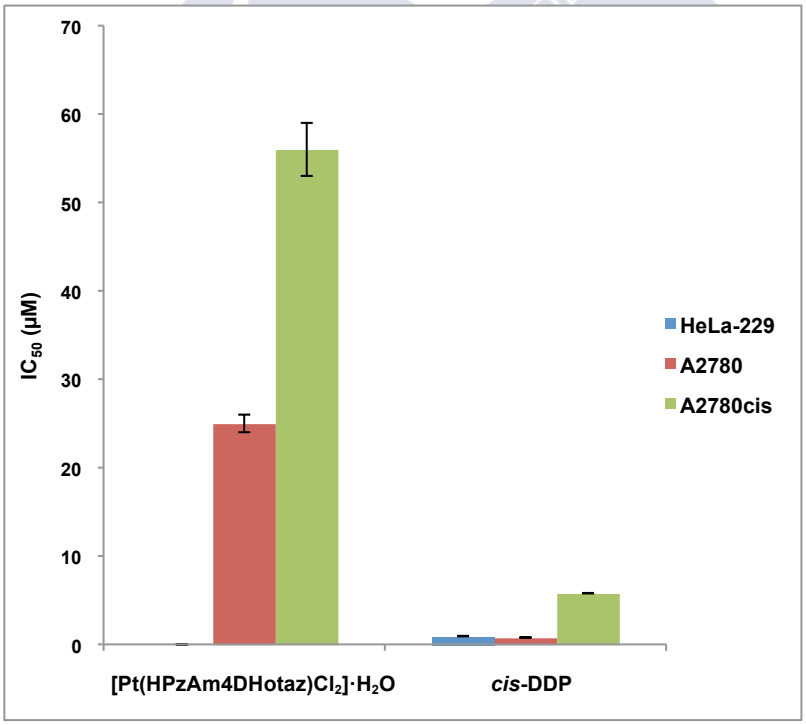


Figura 2.40 *Concentración a la cual se obtiene una inhibición del crecimiento del 50% (IC_{50}, µM) para [Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]·H_2O y para el cis-DDP en las distintas líneas celulares*

Tabla 2.22 Eficacia y potencia inhibidora del crecimiento celular

Compuesto	A2780		A2780cis	
	Emáx (% inhibición)	IC_{50} (μM)	Emáx (% inhibición)	IC_{50} (μM)
$[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot H_2O$	65±3	25±1	68±2	56±3
Cis-platino (control)	92±2	0.78±0.01	94±1	5.8±0.02

La Figura 2.40 muestra la representación de la IC_{50} para el complejo $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]\cdot H_2O$ y el *cis*-platino frente a las distintas líneas celulares.

2.2.3.4.10 ESTUDIOS DE CATÁLISIS

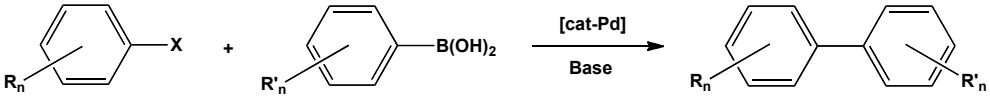
El enlace biarílico es el elemento estructural clave en numerosos compuestos naturales de diferente estructura, actividad biológica y origen biosintético, incluyendo policétidos, terpenos, lignanos, cumarinas, flavonoides, taninos, péptidos o alcaloides.

Muchos de estos productos son farmacológicamente activos, además de tener aplicaciones muy diversas, habiéndose usado como reactivos quirales, como huéspedes para la inclusión de compuestos o metales, como fase estacionaria en cromatografías quirales, como bases o también para cristales líquidos. Por ello, estos compuestos biarílicos, naturales y no naturales, constituyen actualmente objetivos sintéticos frecuentes[108].

Las numerosas estrategias de síntesis desarrolladas presentan casi siempre como paso clave el acoplamiento entre las dos partes aromáticas de la molécula con formación de un enlace carbono-carbono biarílico. La formación de este tipo de enlaces se lleva a cabo en la mayoría de los casos utilizando química organometálica. Uno de los procedimientos más utilizados para la formación de estos enlaces en biarilos asimétricos son los acoplamientos de Suzuki, utilizando paladio o níquel como catalizadores[109,110,111,112].

Reacción de Suzuki-Miyaura

Se conoce con el nombre de reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura (también referido como “acoplamiento Suzuki”), a la reacción orgánica de un derivado orgánico del ácido borónico (arilo o vinilo), como nucleófilo, con un haluro de arilo o vinilo, como electrófilo, catalizada por un complejo de paladio(0)[113,114] (Esquema 2.4).



Esquema 2.4 *Acoplamiento Suzuki de haluros de arilo*

La primera reacción de acoplamiento cruzado entre un ácido arilborónico y un haluro de arilo catalizada por paladio, fue descrita en 1981 por Suzuki y sus colaboradores[115], los cuales mostraron el efecto de varias bases en el acoplamiento de ácido fenilborónico con una serie de halobencenos.

Materiales de partida

Las reacciones de acoplamiento cruzado de organoboranos con haluros orgánicos o electrófilos relacionados, proporciona una de las metodologías más sencillas para la formación de diversos enlaces carbono-carbono. Las características de los organoboranos (alta reactividad en reacciones de acoplamiento cruzado, estabilidad, naturaleza no tóxica y tolerancia hacia grupos funcionales), con frecuencia aportan al acoplamiento de Suzuki una ventaja práctica sobre otros procesos de acoplamiento cruzado.

Últimamente se ha confirmado que cualquier tipo de enlaces carbono-boro $C(sp^3)$-B, $C(sp^2)$-B o C(sp)-B se emplean como acompañantes de acoplamiento cruzado en las reacciones de acoplamiento. De entre tales compuestos organoborados, los derivados alquinilboranos, no se utilizan en estas reacciones debido a que son ácidos de Lewis más fuertes y se hidrolizan fácilmente en presencia de la base.

Además de los haluros orgánicos, la reacción también se produce con pseudohaluros como triflatos (OTf, CF_3SO_3R) y con esteres de boro en lugar de ácidos borónicos. La reactividad relativa para los haluros orgánicos es R-I > R-OTf > R-Br >> R-Cl. Sin embargo, los haluros de arilo que contienen grupos sustituyentes que retiran carga electrónica son sustratos idóneos.

Las reacciones de acoplamiento cruzado presentan algunos inconvenientes destacando, entre otros, el que, a menudo, en la reacción se forman como subproductos, compuestos originados en procesos de autoacoplamiento.

Disolventes, bases y catalizadores

Generalmente se utilizan disolventes orgánicos tales como THF o éter etílico en presencia de Pd^{II} o Pd^0 como catalizadores, que son solubles en dichos disolventes.

La base utilizada usualmente es Na_2CO_3 pero a menudo no es efectiva con sustratos exigentes estéricamente. En tales casos se han utilizado $Ba(OH)_2$ o K_3PO_4, obteniéndose buenos rendimientos. Otras bases que se utilizan son: Cs_2CO_3, K_2CO_3, TlOH, KF y NaOH. Además, fluoruros como CsF y But_4NF pueden ser adecuados para sustratos sensibles a las bases. Es conocido que la base está implicada en la esfera de coordinación del paladio y la formación de Ar-PdL_2-OR a partir de Ar-PdL_2-X, acelera la etapa de transmetalación.

El catalizador utilizado más frecuentemente es $Pd(PPh_3)_4$ que presenta el inconveniente de que el grupo fenilo es incorporado a los productos finales dando otros derivados no deseados. Un ligando fosfina voluminoso como $P(o\text{-}MeOC_6H_4)_3$ es suficiente para retardar este tipo de reacciones secundarias y originar altos rendimientos de los productos deseados.

El catalizador utilizado más frecuentemente es $Pd(PPh_3)_4$ aunque presenta el inconveniente de que el grupo fenilo es incorporado a los productos finales dando otros derivados no deseados. Pero un ligando voluminoso como la fosfina, por ejemplo $P(o\text{-}MeOC_6H_4)_3$, puede retardar este tipo de reacciones secundarias y originar altos rendimientos de los productos deseados.

Otros compuestos de paladio utilizados son paladaciclos basados en fósforo, sin embargo, como los ligandos que contienen fósforo a menudo son sensibles al aire y al agua, se usan paladaciclos basados en otros elementos como N, O o S. Esto es un reto importante y ello ha motivado los estudios utilizando otros ligandos, incluso en condiciones aeróbicas.

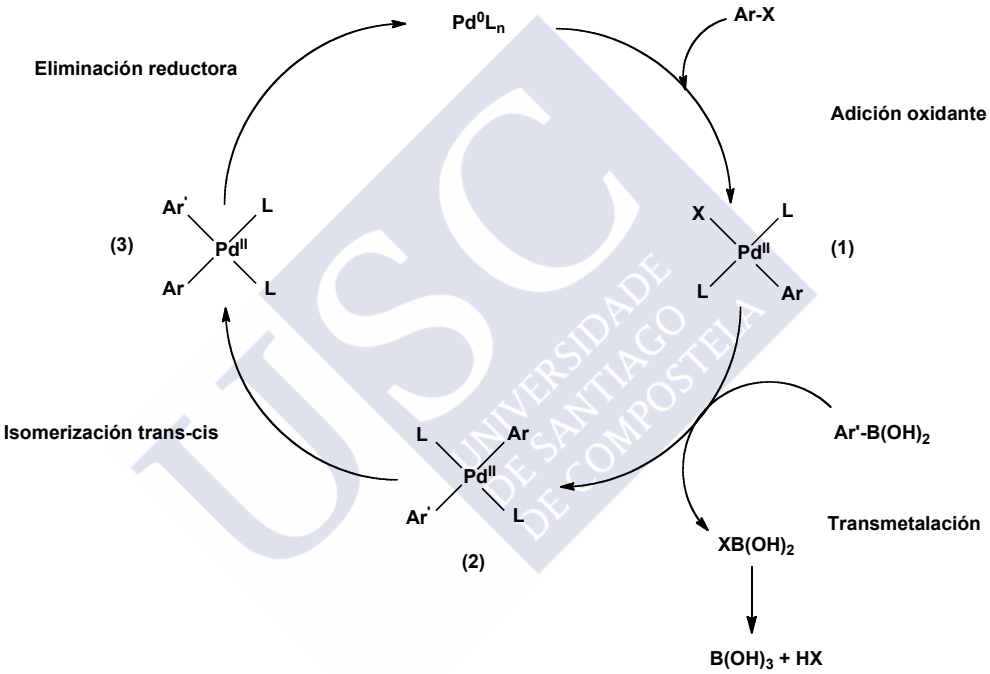
Particularmente, más recientemente se han empezado a utilizar tiosemicarbazonas funcionalizadas con heterociclos como ligandos, dado que son ligandos polidentados con cinco posiciones de coordinación (tres átomos de N, uno de S y un átomo dador del grupo funcional), debido a que ofrecen ciertas ventajas dado que pueden aportar una posición de coordinación adicional en el ligando, además de las dos típicas de la tiosemicarbazonas, la cual actúa como estabilizante en los procesos de la reacción, mejorando así la eficacia catalítica del complejo.

El mecanismo general aceptado para esta reacción se muestra en el Esquema 2.5[116,117].

Este mecanismo tiene lugar en las siguientes etapas:

- *Adición oxidante*. El complejo de Pd^0 experimenta una adición oxidante con el sustrato Ar-X para formar el complejo **(1)**. Se sabe que transcurre con retención de configuración con haluros vinílicos y con inversión en el caso de haluros bencílicos y alilos[118]. Por tanto, dicha adición produce, en primer lugar, un complejo *cis* que isomeriza rápidamente a un complejo de tipo *trans*[119].

- *Transmetalación*. El ácido fenilborónico reacciona con **(1)** para producir la transmetalación (intercambio metálico entre un metal, en este caso el boro, y un compuesto organometálico **(1)**) y formar un nuevo complejo **(2)**.
- *Isomerización trans-cis* para obtener el complejo **(3)**, el cual posee la conformación adecuada para que se produzca la eliminación reductora.
- *Eliminación reductora*. El producto de dicha eliminación es el biarilo (Ar-Ar') y se regenera el compuesto de paladio inicial. Transcurre con retención de configuración[120].

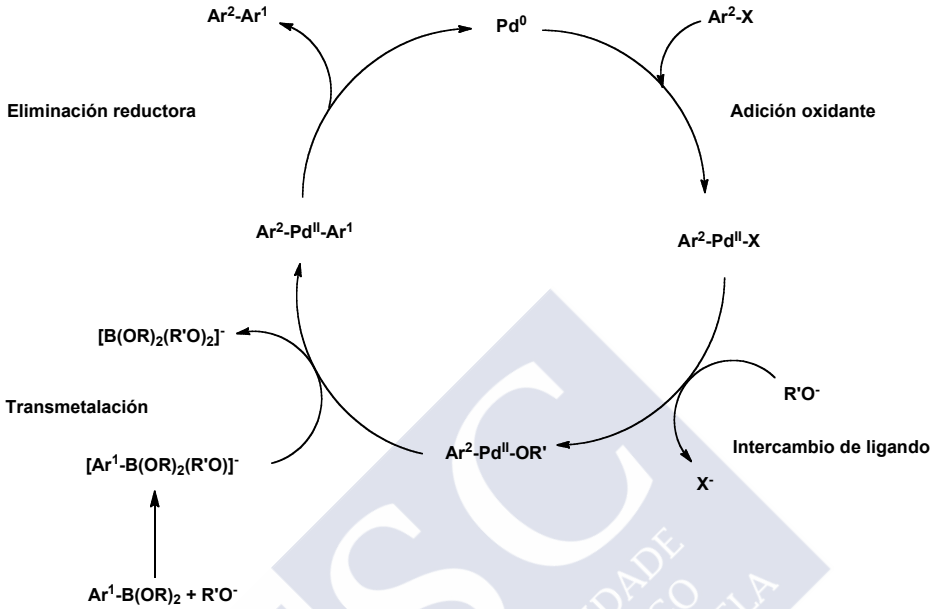


Esquema 2.5 *Mecanismo de la reacción de Suzuki*

La reacción de acoplamiento de ácidos borónicos con haluros de arilo, necesita de la presencia de una base cargada negativamente para aumentar el carácter nucleofílico de las especies organometálicas, facilitando así la transmetalación[117,121]. Las bases más utilizadas habitualmente son los carbonatos, fosfatos e hidróxidos en proporciones de 1.5-2.0 eq.

Comparando este nuevo ciclo (Esquema 2.6) con el ciclo general mostrado en el Esquema 2.5, se observa que existe una nueva etapa de intercambio de ligando o metátesis entre las etapas de adición oxidante y transmetalación. Como

resultado de esta nueva etapa se obtienen especies tipo Ar^2-Pd^{II}-OR', que posteriormente sufrirán la transmetalación más fácilmente.



Esquema 2.6 *Ciclo catalítico para la reacción de Suzuki utilizando como base* OH^-

Esta reacción va muy bien con bromoarenos y yodoarenos, siendo los clororarenos menos reactivos. Esto es un inconveniente puesto que son los precursores preferidos en la industria química, debido a que son baratos de producir en comparación con otros haluros de arilo. El problema con los cloruro de arilo es que presentan un enlace C-Cl significativamente más fuerte que los bromuro, y éstos a su vez, más fuerte que los yoduro de arilo. Consecuentemente, la adición oxidante de cloruros de arilo es mucho menos fácil que con los restantes haluros[122].

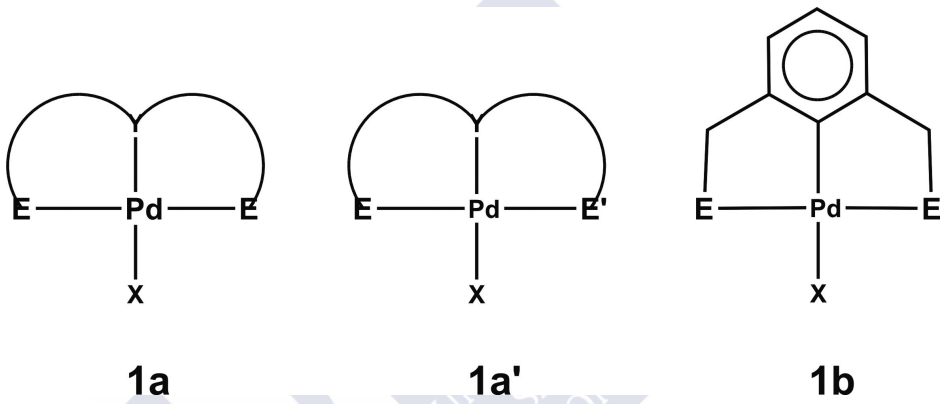
Los complejos de paladio(II) se utilizan, generalmente, en las reacciones de acoplamiento cruzado como precursores del catalizador, ya que generalmente son más estables que los de Pd^0, y éste se genera in situ[123].

Complejos de tipo pinza

En química, un ligando tipo pinza es una clase de agente quelatante que se une simultáneamente a tres posiciones adyacentes coplanares de un centro metálico en una configuración meridional[124]. La inflexibilidad de la interacción confiere alta estabilidad termodinámica a los complejos resultantes.

Los complejos de tipo pinza están constituidos por un centro metálico y por un ligando pinza que contiene en su estructura los átomos dadores adecuados, siendo por tanto, capaces de coordinarse de un modo tridentado para adquirir la disposición típica de una tenaza[125].

Los complejos tipo pinza de los metales de la mena del platino han encontrado aplicación como catalizadores y en una variedad de transformaciones, tales como activación de CO_2 y N_2, formación de enlaces C-X y adición oxidante de enlaces C-O y C-F, polimerización de alquenos y alquinos, deshidrogenación de alcanos y transferencia de hidrógeno[126,127,128,129]. Alternativamente, algunos complejos tipo pinza están investigándose actualmente como sensores e interruptores moleculares[130,131].



Esquema 2.7 *Representación esquemática de la arquitectura de los complejos tipo pinza*

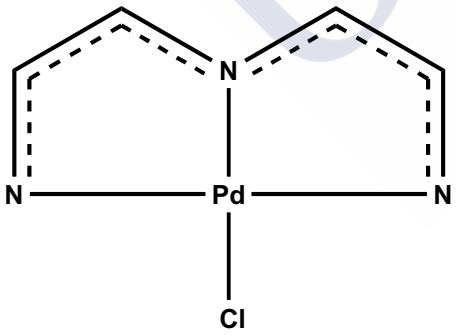
Los complejos de paladio cíclicos que presentan al menos un enlace C-Pd se denominan paladaciclos. En este sentido, los complejos tipo pinza de paladio son una subclase de esas especies que incluyen dos paladaciclos fundidos (Esquema 2.7). El tipo básico de estos complejos tiene una típica arquitectura ECE (Esquema 2.7, **1a**, Y = carbono), donde E es una clase versátil de especies usualmente neutras tales como NR_2, PR_2, SR y SeR. Esas especies neutras E con su espaciador, usualmente se conocen como brazos.

Una guía práctica para clasificar los diferentes ligandos pinza se basa en los tres átomos que coordinan al centro metálico, abreviado a ECE. Por ejemplo, el complejo **1b** con ligandos amino (E = NR_2), en el brazo debe denominarse un complejo NCN y con fosfinas (E = PR_2) un complejo PCP. El brazo estabiliza a los complejos tipo pinza y afecta fuertemente a las propiedades electrónicas de paladio.

Algunas aplicaciones catalíticas más recientes en que se investigan nuevas propiedades catalíticas, surgen del reemplazamiento del enlace C-Pd por otros con átomos isoelectrónicos como los enlaces Y-Pd, donde Y es Si o P. En algunos casos, el paladio está coordinado a un átomo de nitrógeno aromático neutro (Y = N) en lugar de a un carbono aniónico. El reemplazamiento del átomo de carbono en el enlace C-Pd por otro heteroátomo, con frecuencia mejora la actividad catalítica.

Otra importante estrategia para mejorar la actividad catalítica es aplicar dos átomos dadores diferentes en los brazos (EYE', Esquema 2.7, **1a'**) creando complejos de tipo pinza de paladio asimétricos. Sin embargo, los complejos tipo pinza usualmente utilizados se basan en un grupo arilo y brazos simétricos (Esquema 2.7, **1b**)[132].

El complejo [Pd(PzAm4DHotaz)Cl], cuya estructura molecular se estudió en páginas anteriores (apartado 2.2.3.4.4.1), puede considerarse como un complejo de paladio de tipo pinza NNN, ya que el ligando PzAm4DHotaz presenta una estructura plana, rígida, debido a la deslocalización electrónica a lo largo de toda la molécula, y con un átomo de N(sp^2) aniónico; por cuanto se ha monodesprotonado en la formación del complejo, en lugar de C(sp^2) aniónico. Como puede observarse en la estructura, en el complejo están presentes dos paladaciclos de cinco miembros. En este caso, los brazos están constituidos por dos átomos de nitrógeno que pertenecen a los anillos pirazina y tiazolidina, de modo que la arquitectura del complejo de tipo pinza puede representarse como se recoge en el Esquema 2.8.



Esquema 2.8 *Arquitectura del complejo tipo pinza [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]*

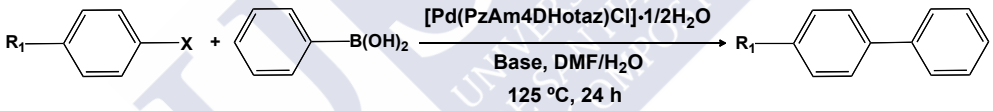
Por las anteriores consideraciones, se ha realizado un estudio de la actividad catalítica del complejo [Pd(PzAm4DHotaz)Cl] en la reacción de acoplamiento cruzado de haluros de arilo con ácido fenilborónico. En particular se estudió también la influencia de la base en el rendimiento de la reacción y la tolerancia del complejo de paladio NNN hacia los haluros aromáticos funcionalizados (cloruro, bromuro y yoduro) que, a menudo, son incompatibles con el paladio(0) como catalizador.

2.2.3.4.10.1 Resultados

La actividad catalítica depende de la naturaleza del haluro, siguiendo la secuencia Cl < Br < I y de la presencia de los grupos R_1 que retiren densidad electrónica del anillo arilo, aumentando el rendimiento del bifenilo formado[112]. Como R_1, se utilizan distintos grupos en función de sus propiedades electrónicas:

- Grupos activantes o aceptores de carga (R_1= -$COCH_3$ y -NO_2). Este tipo de sustituyentes, en principio, favorecen la reacción de Suzuki.
- Grupos no activantes (R_1= -CH_3 y -H). En principio, este tipo de grupos no favorecen tan bien el acoplamiento de Suzuki como los haluros de arilo activantes.
- Grupos desactivantes o dadores de carga (R_1= -OCH_3). En principio, los haluros de arilo con este tipo de sustituyentes son los que desfavorecen en mayor medida la reacción de Suzuki.

A continuación, se muestra en la Tabla 2.23 los reactivos de partida, las distintas bases utilizadas y los resultados obtenidos en la reacción que con carácter general se muestra en el Esquema 2.9.



Esquema 2.9 *Acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura*

Como se ha visto, la actividad catalítica de las reacciones de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura depende de varios factores tales como catalizador, tiempo y temperatura de trabajo, disolventes, bases, tipo de enlace C-B y naturaleza del haluro.

En nuestro estudio, una vez establecidas las condiciones óptimas en cuanto a tiempo, temperatura y disolventes y utilizando como organoborano el ácido fenilborónico, se han considerado tres variables: a) tipo de base: Na_2CO_3, K_2CO_3 y Cs_2CO_3; tipo de haluro: Cl, Br e I; c) tipo se sustituyente en *para* sobre el haluro de arilo: H, CH_3, OCH_3, $COCH_3$ y NO_2.

La optimización de la base es crucial en estas reacciones, ya que genera un compuesto intermedio con el Pd^{II} que experimenta la transmetalación con el ácido fenilborónico[113]. Un análisis minucioso de las conversiones obtenidas utilizando cada una de las bases seleccionadas permite asegurar que, como cabía esperar, la base más efectiva es Na_2CO_3 y la de menor efectividad Cs_2CO_3, teniendo un

comportamiento intermedio el K_2CO_3, si bien en algunos casos esta base es la más efectiva de las ensayadas (véase 10/12, 15/18, 40/42 y 43/45), de modo que se puede establecer la siguiente secuencia: $Cs_2CO_3 < K_2CO_3 < Na_2CO_3$.

Podemos decir en líneas generales que, el complejo de paladio [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O presenta una actividad catalítica que depende también de los sustituyentes en *para* de los haluros de arilo, incrementándose en este orden H < OCH_3 ≤ CH_3 < $COCH_3$ ≤ NO_2. Esto sugiere que la etapa limitante del catalizador en la velocidad de reacción, debe ser la adición oxidante del haluro de arilo en un proceso que implica intermedios de diarilpaladio[96].

Cuando se hace un análisis de la variación de la conversión para cada funcionalización de los haluros de arilo (cloruro, bromuro y yoduro) se observa que, dentro de lo esperado, en el acoplamiento de Suzuki, el enlace C-I fue más reactivo que el enlace C-Br y éste más reactivo que C-Cl, permitiendo así conversiones más elevadas, como sucede en el acoplamiento con yoduros de arilo aceptores de carga (entradas 25-27 y 34-36), donde la actividad catalítica oscila bastante dependiendo de la base utilizada; por ejemplo, utilizando Na_2CO_3, la conversión es del 100% tanto para haluros de arilo con -NO_2 como -$COCH_3$, pero si cambiamos la base por Cs_2CO_3 o K_2CO_3 las conversiones son mucho menores. Por el contrario, presentó una actividad catalítica mejor el acoplamiento de yoduros de arilo no activantes (entradas 16-18) y yoduros de arilo desactivantes (entradas 43-45), con conversiones comprendidas entre 73-100%, empleando cualquier base.

Por otro lado, como se puede observar en la Tabla 2.23, este complejo no cataliza satisfactoriamente el acoplamiento con haluros de arilo no activantes, con -H como sustituyente en *para* (entradas 1-9).

El TON (Turn Over Number) es el número de ciclos en los que interviene el catalizador antes de desactivarse. Está comprendido entre 7-10000 y es mayor para acoplamientos de haluros de arilo activantes (entradas 19-36), con un TON entre 100-10000; incluso se observa un TON de 9500 con sustratos ricos en electrones (entradas 43-45).

En conjunto, y visto los resultados comentados anteriormente, podemos concluir que, el complejo [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O empleado como catalizador, es estable en condiciones normales y se obtienen resultados satisfactorios para el acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura de haluros de arilo, tanto activantes como desactivantes, con números de TON elevados.

Tabla 2.23 Resultados obtenidos para la reacción de Suzuki catalizada por [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O

Reac.	R_1	X	Base	Conv.[a] (%)	TON[b]
1			K_2CO_3	0.6	60
2	H	Cl	Cs_2CO_3	0.07	7
3			Na_2CO_3	5	500
4			K_2CO_3	0.8	80
5	H	Br	Cs_2CO_3	0.5	50
6			Na_2CO_3	1.3	130
7			K_2CO_3	10	1000
8	H	I	Cs_2CO_3	13	1300
9			Na_2CO_3	17	1700
10			K_2CO_3	3	300
11	$-CH_3$	Cl	Cs_2CO_3	0.1	10
12			Na_2CO_3	0.3	30
13			K_2CO_3	7	700
14	$-CH_3$	Br	Cs_2CO_3	6	600
15			Na_2CO_3	24	2400
16			K_2CO_3	100	10000
17	$-CH_3$	I	Cs_2CO_3	80	8000
18			Na_2CO_3	95	9500
19			K_2CO_3	1	100
20	$-COCH_3$	Cl	Cs_2CO_3	3	300
21			Na_2CO_3	1	100
22			K_2CO_3	69	6900
23	$-COCH_3$	Br	Cs_2CO_3	15	1500
24			Na_2CO_3	76	7600
25			K_2CO_3	25	2500
26	$-COCH_3$	I	Cs_2CO_3	48	4800
27			Na_2CO_3	100	10000
28			K_2CO_3	14	1200
29	$-NO_2$	Cl	Cs_2CO_3	1	100
30			Na_2CO_3	15	1500
31			K_2CO_3	64	6400
32	$-NO_2$	Br	Cs_2CO_3	29	2900
33			Na_2CO_3	90	9000
34			K_2CO_3	47	4700
35	$-NO_2$	I	Cs_2CO_3	77	7700
36			Na_2CO_3	98	9800
37			K_2CO_3	0.1	10
38	$-OCH_3$	Cl	Cs_2CO_3	-	-
39			Na_2CO_3	0.9	90
40			K_2CO_3	14	1400
41	$-OCH_3$	Br	Cs_2CO_3	7	700
42			Na_2CO_3	1	100
43			K_2CO_3	95	9500
44	$-OCH_3$	I	Cs_2CO_3	73	7300
45			Na_2CO_3	83	8300

Condiciones de reacción: haluro de arilo (1 mmol), ác. fenilborónico (1.5 mmol), base (2.0 mmol), [Pd(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2H_2O (1 mol%), DMF (2 ml), H_2O (1 ml), 125 ºC. Tiempo de reacción = 24 h.

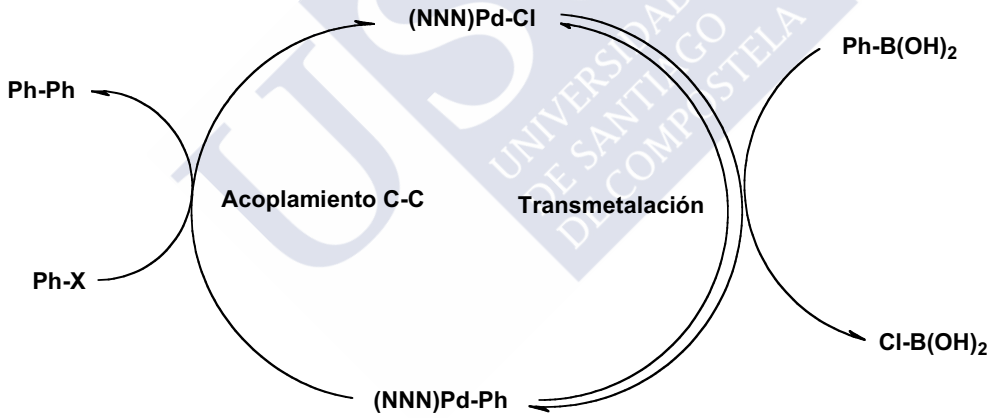
[a] Determinado por C. G.

[b] TON: Turn Over Number ((%conv.) x (mol sustrato)) x (mol catalizador)$^{-1}$

2.2.3.4.10.1.1 Mecanismo

En cuanto al mecanismo, en numerosas investigaciones sobre la catálisis del acoplamiento de Suzuki con paladaciclos, concluyen que en realidad el responsable de la catálisis es paladio coloidal (o paladio(0) soluble)[133,134,135]. Los paladaciclos son inicialmente reducidos y la catálisis se lleva a cabo vía el clásico ciclo Pd^{0}/Pd^{II}, expuesto en páginas anteriores. En algunos casos, un mecanismo basado en un ciclo Pd^{II}/Pd^{IV} se ha descartado[136,137]. Más recientemente, en alguna investigación se ha concluido que el catalizador probablemente está constituido por nanopartículas de paladio[138].

En nuestro caso, ninguna de las tres opciones parece constituir el mecanismo del proceso catalítico, dada la gran estabilidad del complejo tipo pinza, [Pd(PzAm4DHotaz)Cl] probado y que no se han detectado Pd^{0}, Pd^{IV} o nanopartículas de paladio. Por ello, en consonancia con sugerencias recientes de otros investigadores[139], se propone el ciclo catalítico mostrado en el Esquema 2.10, que implica una transmetalación reversible, seguida de una metátesis con el haluro de arilo, que estaría más favorecida en los enlaces C-X más débiles (C-Br y C-I), como se ha observado.



Esquema 2.10 *Mecanismo de acoplamiento de Suzuki con el catalizador propuesto para [Pd(PzAm4DHotaz)Cl] (NNN)Pd-Cl*

BIBLIOGRAFÍA

[1] APEX2 Software, Bruker AXS Inc. V2.0-1, Madison, Wisconsin, USA, 2005.

[2] Bruker, SMART/SAINT, *Software de Control e Integración del Detector de Area,* Bruker Analytical x-ray Intruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, (1997).

[3] A. C. T. North, D. C. Phyllips, F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **A24**, (1968), 351.

[4] G. M. Sheldrick, *SADABS*, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1997.

[5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.,* **A64**, (2008), 467.

[6] A. J. C. Wilson (Ed.) *International Tables for Crystallography*, **C**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, (1995).

[7] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **36**, (2003), 7.

[8] A. L. Spek, PLATON. *Herramienta de trabajo para múltiples aplicaciones cristalográficas*, Universidad de Utrecht, Holanda, (2000).

[9] K. Brandenburg, H. Putz, DIAMOND, Version 3.2, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, (2009).

[10] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, MERCURY CSD 2.0, New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **41**, (2008), 466.

[11] I. García-Santos, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, (2001).

[12] R. Rodríguez Riobó, *Tesis Doctoral*, Universidade de Santiago de Compostela, (2007).

[13] L. M. Fostiak, I. García, J. K. Swearingen, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron,* **22**, (2003), 83.

[14] E. Bermejo, A. Castiñeiras, L. M. Fostiak, I. García, A. L. Llamas-Saiz, J. K. Swearingen, D. X. West, *Z. Naturforsch*., **56**, (2001), 1297.

[15] A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, K. A. Ketcham, D. X. West, A. K. El-Sawaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **628**, (2002), 492.

[16] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **630**, (2004), 1096.

[17] A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, D. X. West, *Polyhedron,* **19**, (2000), 1873.

[18] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García, D. X. West, *Polyhedron,* **22**, (2003), 1147.

[19] E. Bermejo, A. Castiñeiras, L. M. Fostiak, I. García-Santos, J. K. Swearingen, D. X. West, *Polyhedron,* **23**, (2004), 2303.

[20] E. Viñuelas-Zaínos, F. Luna-Giles, P. Torres-García, A. Bernalte-García, *Polyhedron*, **28**, (2009), 4056.

[21] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, L. M. Fostiak, J. K. Swearingen, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631**, (2005), 728.

[22] M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, M. Martínez-Calvo, R. Pedrido, M. J. Romero, M. I. Fernández, M. Maneiro, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**, (2007), 807.

[23] T. S. Lobana, P. Kumari, G. Hundal, R. J. Butcher, *Polyhedron*, **29**, (2010), 1130.

[24] R. Takjoo, R. Centore, M. Hakimi, S. A. Beyramabadi, A. Morsali, *J. Inorg. Chim. Acta*, **371**, (2011), 36.

[25] M.-X. Li, D. Zhang, L.-Z. Zhang, J.-Y. Niu, B.-S. Ji, *Inorg. Chem. Commun.*, **13**, (2010), 1572.

[26] K. A. Ketcham, I. García, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **21**, (2002), 859.

[27] N. K. Singh, P. Tripathi, M. K. Bharty, A. K. Srivastava, S. Singh, R. J. Butcher, *Polyhedron*, **29**, (2010), 1939.

[28] S. Nandi, D. Bannerjee, J.-S. Wu, T.-H. Lu, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, J. Rivas, C. Sinha, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009), 3972.

[29] D. Schneider, A. Schier, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.*, (2004), 1995.

[30] R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **119**, (1985), 361.

[31] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000), 3885.

[32] D. X. West, T. Makeever, J. P. Scovill, D. L. Klayman, *Polyhedron*, **3**, (1984), 947.

[33] M. J. M. Campbel, *Coord. Chem. Rev.*, **15**, (1975), 279.

[34] B. J. Hathaway, A. E. J. Underhill, *J. Chem. Soc.*, (1961), 3091.

[35] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. Van der Meurs, A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, *Polyhedron*, **18**, (1999), 2919.

[36] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **631**, (2005), 2011.

[37] D. X. West, M. D. Owens, *Transition Met. Chem*., **23**, (1998), 87.

[38] D. X. West, M. A. Lockwood, M. D. Owens, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem*., **22**, (1997), 366.

[39] D. X. West, M. A. Lockwood, A. E. Liberta, X. Chen, R. D. Willet, *Transition Met. Chem*., **18**, (1993), 221.

[40] D. X. West, C. S. Carlson, A. E. Liberta, J. P. Scovill, *Transition Met. Chem.*, **15**, (1990), 383.

[41] K. A. Ketcham, I. García, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **21**, (2012), 859.

[42] N. K. Singh, P. Tripathi, M. K. Bharty, A. K. Srivastava, S. Singh, R. J. Butcher, *Polyhedron*, **29**, (2010), 1939.

[43] C. Rakhi, Shelly, *Res. J. Chem. Sci.*, **1**, (2011), 1.

[44] A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **628**, (2002), 492.

[45] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M. A. Demertzis, A. Papageorgiou, D. X. West, *Polyhedron*, **16**, (1997), 3625.

[46] D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, M. A. Demertzis, G. Valle, A. Papageorgiou, *J. Inorg. Biochem.*, **68**, (1997), 147.

[47] I. C. Mendes, L. R. Teixeira, R. Lima, T. G. Carneiro, H. Beraldo, *Transition Met. Chem*., **24**, (1999), 655.

[48] A. Castiñeiras, I. García-Santos, M. Saa, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **634**, (2008), 2281.

[49] A. L. Patel, M.J. Chaudhary, *Int. ChemTech. Res.*, **4**, (2012), 918.

[50] A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson, E. F. Bentley, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, London, (1970).

[51] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5ª ed., A Wiley-Interscience, (1997).

[52] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.,* (1964), 166.

[53] R. J. H. Clark, *Spectrochim. Acta*, **21**, (1965), 955.

[54] R. J. H. Clark, T. M. Dunn, *J. Chem. Soc.*, **1**, (1963), 1198.

[55] D. X. West, D. L. Huffman, J. S. Saleda, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem*., **16**, (1991), 565.

[56] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **5**, (1987).

[57] J. C. Bailar, H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, **3**, Pergamon Press, Oxford, (1975).

[58] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Elsevier, (1997).

[59] F. A. Cotton, *Advanced Inorganic Chemistry,* New York, 6ª Ed, (1999).

[60] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam, 2ª Ed., Elsevier, (1984).

[61] Z. Afrasiabi, E. Sinn, J. Chen, Y. Ma, A. L. Rheingold, L. N. Zakharov, N. Rath, S. Padhye, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, (2004)**, 271.**

[62] D. X. West, D. S. Galloway, *Transition Met. Chem.*, **13**, (1988), 410.

[63] A. H. Pathan, R. P. Bakale, G. N. Naik, C. S. Frampton, K. B. Gudasi, *Polyhedron,* **34**, (2012), 149.

[64] F. Kandemirli, T. Arslan, N. Karadayi, E. E. Ebenso, B. Köksoy, *J. Mol. Struct.*, **938**, (2009), 89.

[65] M. Mohan, P. Sharma, N. K. Jha, *Inorg. Chim. Acta*, **106**, (1985), 197.

[66] D. X. West, J. S. Saleda, A. E. Liberta, *Transition Met. Chem.*, **17**, (1992), 568.

[67] D. X. West, B. L. Mokijewski, H. Gebremedhin, T. J. Romack, *Transition Met. Chem.*, **17**, (1992), 384.

[68] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev*., **7**, (1971), 81.

[69] GraphPad Prism, Version 2.01, *GraphPad Software Inc.*, (1996).

[70] D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **17**, (1998), 3739.

[71] A. P. Rebolledo, M. Vieites, D. Gambino, O. E. Piro, E. E. Castellano, C. L. Zani, E. M. Souza-Fagundes, L. R. Teixeira, A. A. Batista, H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.*, **99**, (2005), 698.

[72] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castiñeiras, R. Domínguez, A. E. Liberta, C. Maichle-Mössmer, M. M. Salberg, D. X. West, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 965.

[73] K. S. O. Ferraz, L. Ferandes, D. Carrilho, M. C. X. Pinto, M. F. Leite, E. M. Souza-Fagundes, N. L. Speziali, I. C. Mendes, H. Beraldo, *Bioorg. Med. Chem.*, **17**, (2009), 7138.

[74] M. A. Ali, A. H. Mirza, R. J. Butcher, K. A. Crouse, *Transition Met. Chem.*, **31**, (2006),

[75] M. A. Demertzis, P. N. Yadav, D. Kovala-Demertzi, *Helvetica Chim. Acta*, **89**, (2006), 1959.

[76] R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Acta Cryst.*, **E61**, (2005), 2376.

[77] N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, S. González-Montiel, M. G. Rodríguez-Méndez, M. E. Páez-Hernández, C. A. Galán-Vidal, *Polyhedron*, **26**, (2007), 4825.

[78] A. Bacci, M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Pelagatti, S. Ugolotti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), 2179.

[79] A. Visnjevac, L. Tusek-Bozic, M. Majeric-Elenkov, Z. Hamersak, H. Kooijman, E. De Clercq, B. Kojic-Prodic, *Polyhedron*, **21**, (2002), 2567.

[80] P. Vicini, A. Geronikaki, M. Incerti, F. Zani, J. Dearden, M. Hewit, *Bioorg. Med. Chem.*, **17**, (2008), 3714.

[81] M. S. Bakkar, M. Y. Siddiqi, M. S. Monshi, *Synthesis Reactivity Inorg. Metal-Org. Chem.*, **33**, (2003), 1157.

[82] S. A. Khan, M. Yusuf, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, (2009), 2270.

[83] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardía, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, (2005), 2763.

[84] N. N. Greenwood, A. Eamshaw, *Chemistry of the Elements*, 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, (1997).

[85] D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, J. R. Miller, C. Papadopoulou, C. Dodorou, G. Filousis, *J. Inorg. Biochem.*, **86**, (2001), 555.

[86] D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, M. A. Demertzis, M. Coluccia, *J. Inorg. Biochem.*, **78**, (2000), 347.

[87] D. Kovala-Demertzi, M. A. Demertzis, P. N. Yadav, A. Castiñeiras, D. X. West, *Transition Met. Chem.*, **24**, (1999), 642.

[88] D. De Filippo, F. Devillanova, E. F. Trogu, G. Verani, C. Preti, P. Viglino, *Can. J. Chem.*, **51**, (1973), 1172.

[89] R. K. Harris, B. M. Mann, *NMR and the periodic table*, Academia Press, New Cork, (1978).

[90] P. Tsiveriotis, N. Hadjiliadis, G. Stavropoulos, *Inorg. Chim. Acta*, **261**, (1997), 83.

[91] L. G. Marzilli, Y. Hayden, M. D. Reily, *Inorg. Chem*., **25**, (1986), 974.

[92] R. J. Pugmire, D. M. J. Grant, *Am. Chem. Soc.*, **90**, (1968), 687.

[93] E. Bermejo, A. Castiñeiras, I. García-Santos, L. Gómez-Rodríguez, P. Sevillano, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**, (2007), 2255.

[94] K. R. Koch, *J. Coord. Chem.*, **22**, (1990), 289.

[95] L. M. Fostiak, I. García, J. K. Swearingen, E. Bermejo, A. Castiñeiras, D. X. West, *Polyhedron*, **22**, (2003), 83.

[96] A. Castiñeiras, N. Fernández-Hermida, I. García-Santos, L. Gómez-Rodríguez, *Dalton Trans.*, **41**, (2012), 13486.

[97] L. G. Marzilli, Y. Hayden, M. D. Reily, *Inorg. Chem.*, **25**, (1986), 974.

[98] L. B. Kumbhare, U. Singh, B. G. Singh, A. Wadawale, G. Kedarnath, S. S. Zade, K. I. Priyadarsini, V. K. Jain, *Inorg. Chim. Acta*, **374**, (2011), 69.

[99] D. Urankar, A. Pevec, J. Kosmrlj, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011), 1921.

[100] S. J. S. Kerrison, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977), 861.

[101] T. Al-Allaf, P.Casta, R. Turpin, S. Wimmer, *Transition Met. Chem.*, **17**, (1992), 579.

[102] G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual,* University Science Books, USA, 3ª Ed., (1998).

[103] F. R. Hartley, *Chemistry of the Platinum Group Metals: recent developments*, Elsevier, New York (1991).

[104] B. Rosenberg, L. Vancamp, J. E. Troska, V. H. Mansour, *Nature*, **222**, (1969), 385.

[105] J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, (2002).

[106] F. Gümüs, I. Pamuk, T. Özden, S. Yiliz, N. Diril, E. Öksüzoglu, S. Gür, A. Özkul, *J. Inorg*. *Biochem.*, **94**, (2003), 255.

[107] A. Papageorgiou, Z. Iakoviduv, D. Mourelatos, E. Mioglou, L. Boutis, A. Kotsis, D. Kovala-Demertzi, A. Domopoulou, D. X. West, M. A. Demertzis, *Anticancer Res.*, **17**, (1997), 247.

[108] G. Brimgmann, R. Walter, A. R. Wemch, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, (1990), 977.

[109] S. Datta, D. K. Seth, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *Inorg. Chim. Acta*, **377**, (2011), 120.

[110] P. Paul, S. Datta, S. Halder, R. Acharyya, F. Basuli, R. J. Butcher, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. Castiñeiras, M. G. B. Drew, S. Bhattacharya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **34**, (2011), 62.

[111] I. D. Kostas, G. A. Heropoulos, D. Kovala-Demertzi, P. N. Yadav, J. P. Jasinski, M. A. Demertzis, F. J. Andreadaki, G. Vo-Thanh, A. Petit, A. Loupy, *Tetrahedron Lett.*, **47**, (2006), 4403.

[112] I. D. Kostas, F. J. Andreadaki, D. Kovala-Demertzi, C. Prentjas, M. A. Demertzis, *Tetrahedron Lett.*, **46**, (2005), 1967.

[113] M. E. Hanhan, Y. Senemoglu, *Transition Met. Chem.*, **37**, (2012), 109.

[114] D. Kovala-Demertzi, N Kourkoumelis, K. Derlat, J. Michalak, F. J. Andreadaki, I. D. Kostas, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, (2008), 1562.

[115] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synthetic Commun.*, **11**, (1981), 513.

[116] M. E. Mowery, P. DeShong, *J. Org. Chem.*, **64**, (1999), 1684.

[117] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, (1995), 2457.

[118] J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.*, **10**, (1977), 434.

[119] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics*, **17**, (1998), 954.

[120] B. H. Ridgway, K. A. Woerpel, *J. Org. Chem.*, **63,** (1998), 458.

[121] A. Suzuki, *J. Org. Chem.*, **576**, (1999), 147.

[122] R. B. Bedford, *Chem. Commun.*, (2003), 1787.

[123] H. Yan, P. Chellan, T. Li, J. Mao, K. Chibale, G. S. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **54**, (2013), 154.

[124] D. Morales-Morales, C. Jensen (Eds), *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Sci., Amsterdam, (2007).

[125] D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quim. Mex.*, **48**, (2004), 338.

[126] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.*, **103**, (2003), 1759.

[127] J. T.Singleton, *Tetrahedron Lett.*, **59**, (2003), 1837.

[128] K. J. Szabo, *Synlett*, **6**, (2006), 811.

[129] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwing, *Science*, **307**, (2005), 1080.

[130] M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature*, **406**, (2000), 970.

[131] M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, (2001), 3750.

[132] N. Selander, K. J. Szabo, *Chem. Rev.*, **111**, (2011), 2048.

[133] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A*: Chem., **198**, (2003), 317.

[134] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, **348**, (2006), 609.

[135] M. Weck, C. W. Jones, *Inorg. Chem.*, **46**, (2007), 1865.

[136] E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, (2004), 2239.

[137] J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, (2007), 6514.

[138] J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech, *Chem. Eur. J.*, **14**, (2008), 7969.

[139] D. Olsson, O. F. Wendt, *Organomet. Chem.*, **694**, (2009), 3112.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Capítulo 3 Complejos del grupo XI

3.1 COMPLEJOS DE COBRE **189**
3.1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 189
3.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 190
3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE 201

3.2 COMPLEJOS DE PLATA **286**
3.2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS 286
3.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS 287
3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE PLATA 290

BIBLIOGRAFÍA **343**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Este capítulo está dedicado al estudio de los complejos obtenidos en las reacciones entre los ligandos seleccionados y diversas sales de los elementos del grupo XI. Realmente, las reacciones con las sales de Au^{III} y Au^{I} han dado lugar a especies que no han podido ser caracterizadas por los métodos utilizados en la presente investigación y por ello, aquí solamente se estudian los compuestos de cobre y plata. Consecuentemente, el capítulo se divide en dos partes. La primera se dedicará a los complejos de cobre(II), mientras que la segunda a los complejos de plata(I).

3.1 COMPLEJOS DE COBRE

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los distintos complejos derivados de las tiazolidín-4-onas usando diferentes sales de cobre(II). Además, se realizará un análisis del comportamiento magnético de aquellos complejos cuya estructura cristalina presenta más de un átomo de cobre.

3.1.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

3.1.1.1 DISOLVENTES

Acetonitrilo (SIGMA-ALDRICH)

Dimetilformamida (PANREAC)

Metanol (SIGMA-ALDRICH)

3.1.1.2 REACTIVOS

Acetato de cobre(II): $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (FLUKA)

Bromuro de cobre(II): $CuBr_2$ (ALDRICH-CHEMIE)

Cloruro de cobre(II): $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK)

Nitrato de cobre(II): $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (MERCK)

Perclorato de cobre(II): $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (ALDRICH)

3.1.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

La síntesis de los complejos de cobre(II) se ha llevado a cabo utilizando dos métodos distintos: un método convencional y un método asistido por microondas. A continuación, se describen de forma general estos dos métodos.

Método convencional. La síntesis general para la obtención de estos complejos se llevó a cabo preparando una disolución de ligando en 30 ml de disolvente (CH_3OH o en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN, 1:1, tal como se describe en la síntesis de cada complejo), a la cual se le añade lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica en 5 ml del mismo disolvente. La disolución resultante se mantiene a reflujo durante 2 h y en algún caso, se continúa la agitación durante 3 días. Finalmente, se aisla el sólido por filtración o si es muy fino se centrifuga.

Todos los compuestos se sintetizan en relación equimolar, excepto los complejos sintetizados a partir de $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$, los cuales son sintetizados en relación 1:1 y 2:1 entre el ligando y la sal metálica.

Método asistido por microondas. La síntesis general para la obtención de estos complejos se lleva a cabo preparando una disolución de ligando en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN (40 ml, 1:1), a la cual se le añade lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica en 5 ml del mismo disolvente. La disolución resultante, contenida en un matraz de fondo redondo y con un embudo para evitar la evaporación, se somete a una irradiación por microondas de 360 W durante 3 min. Tras enfriamiento de la disolución, el sólido cristalino es separado por filtración.

A continuación, se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida y la caracterización de cada complejo de cobre obtenido.

3.1.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz

Reacción de HPzAm4DHotaz con $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$

En esta reacción, además de los dos métodos descritos anteriormente, se varían los disolventes y relaciones molares, con el objeto de poder caracterizar el producto secundario formado en algunas de estas reacciones. Los resultados no son óptimos para este fin ya que, tanto por el método convencional como por el método asistido por microondas, se aisla un producto secundario de color marrón cuya caracterización no ha sido posible.

Método convencional.

Síntesis en metanol. HPzAm4DHotaz (50 mg, 0.21 mmol) en MeOH (30 ml), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (42 mg, 0.21 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón.

[Cu(HPzAm4DHotaz)(OAc)$_2$]. Rendimiento: 13 % (11 mg). P. f.: > 300 ºC. Análisis elemental: C, 34.57; H, 3.14; N, 20.16; S, 7.69 %. Calc. para $C_{12}H_{14}CuN_6O_5S$ (417.54): C, 34.03; H, 2.54; N, 20.78; S, 8.09 %. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3419, 3309 ν(NH); 1654 ν(C=O); 1632 $\nu_a(CO_2^-)$; 1573-1520 ν(C=N)+ν(C=C); 1396 $\nu_s(CO_2^-)$; 1040 ν(NN); 538 ν(M-O); 479, 465, 261 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* baja solubilidad. UV-vis (ν/cm^{-1}): 28571, 20921, 15384. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\parallel}$: 2.19, $g_{\perp}$: 2.07, G: 2.71. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 1.83.

Síntesis en metanol/acetonitrilo. Se sintetizan dos compuestos con distinta relación molar, en relación 1:1 y 2:1, entre el ligando y la sal metálica.

1:1. HPzAm4DHotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (17 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón cuya caracterización no es posible.

La evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente, permite la formación de cristales verdes en forma de agujas de *[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2 \cdot 2H_2O$*, adecuadas para un análisis estructural por difracción de rayos X. Rendimiento: 24 % (15 mg).

2:1. HPzAm4DHotaz (40 mg, 0.16 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (17 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón-anaranjado.

[Cu(PzAm4DHotaz)$_2$]. Rendimiento: 29 % (26 mg). P. f.: 259 ºC. Análisis elemental: C, 35.99; H, 2.64; N, 31.47; S, 12.01 %. Calc. para $C_{16}H_{14}CuN_{12}O_2S_2$ (534.03): C, 35.81; H, 2.77; N, 31.16; S, 11.83 %. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3443, 3305 ν(NH); 1629 ν(C=O); 1570-1518 ν(C=N)+ν(C=C); 1021 ν(NN); 454, 403, 258 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 833.0 $[Cu_2(PzAm4DHotaz)_3]^+$, 534.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)_2]^+$, 298.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 20704, 13263, 7949. RPE (CH_3OH, 120K): g_3: 2.25, g_2: 2.10, g_1: 2.04, R: 0.40, G: 3.66. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 2.34.

Método convencional a Tª ambiente. Se prepara una disolución de HPzAm4DHotaz (45 mg, 0.19 mmol) en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), a la cual se le añade una disolución de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (38 mg, 0.19 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. La disolución resultante se mantiene durante 2 días en continua agitación y se aisla un sólido verde por centrifugación correspondiente a *[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2 \cdot 2H_2O$*, el cual fue descrito anteriormente por el método convencional y en relación 1:1. Rendimiento: 33 % (47 mg).

Método asistido por microondas. HPzAm4DHotaz (104 mg, 0.446 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (40 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (89 mg, 0.446 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

En esta síntesis se aislan dos productos: un sólido marrón cuya caracterización no es posible y, un sólido verde cristalino que corresponde a *[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O*, el cual también se obtiene, tal como se describe previamente, a partir de la lenta evaporación de las aguas madres en la síntesis de metanol/acetonitrilo en relación 1:1. Rendimiento: 43 % (141 mg).

[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O. Sólido verde cristalino. P. f.: 248 ºC. Análisis elemental: C, 31.96; H, 3.22; N, 22.36; S, 8.53 %. Calc. para $C_{20}H_{24}Cu_2N_{12}O_8S_2$ (751.71): C, 31.76; H, 3.06; N, 22.05; S, 8.21 %. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3422-3305 ν(NH); 1653 ν(C=O); 1631 $\nu_a(CO_2^-)$; 1574-1519 ν(C=N)+ν(C=C); 1421 $\nu_s(CO_2^-)$; 1042 ν(NN); 538 ν(M-O); 481, 463, 274, 230 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 712 $[[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2\text{-}3H]^+$, 366.2 $[Cu_2(CH_3COO)_4]^+$, 298.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 21834, 14535. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\|}$: 2.20, $g_{\perp}$: 2.06, G: 3.33. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 2.86.

Reacción de HPzAm4DHotaz con $CuBr_2$. Formación del complejo *[Cu(PzAm4DHotaz)Br].*

Método convencional. HPzAm4DHotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuBr_2$ (19 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón-verdoso. Rendimiento: 60 % (20 mg).

Método asistido por microondas. HPzAm4DHotaz (50 mg, 0.21 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (40 ml, 1:1), $CuBr_2$ (47 mg, 0.21 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido verde cristalino. Rendimiento: 80 % (64 mg).

[Cu(PzAm4DHotaz)Br]. Análisis elemental: C, 25.37; H, 1.86; N, 22.19; S, 8.47 %. Calc. para $C_8H_7BrCuN_6OS$ (378.69): C, 25.75; H, 1.90; N, 21.48; S, 8.18 %. P. f.: 260 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3417 ν(NH); 1650 ν(C=O); 1583, 1541 ν(C=N)+ν(C=C); 1033 ν(NN); 481, 463, 344, 219 ν(M-N); 276 ν(M-Br). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 676.9 $[Cu_2Br(PzAm4DHotaz)_2]^+$, 298.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 36496, 28736, 21142, 14085. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\|}$: 2.20, $g_{\perp}$: 2.05, G: 4.00. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 11.2.

Reacción de HPzAm4DHotaz con $CuCl_2\cdot 2H_2O$. Formación del complejo *[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2CH$_3$OH.*

Método convencional. HPzAm4DHotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuCl_2\cdot 2H_2O$ (14 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido verde oscuro. Rendimiento: 34 % (10 mg).

Método asistido por microondas. HPzAm4DHotaz (100 mg, 0.42 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (40 ml, 1:1), $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ (72 mg, 0.42 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido verde oscuro. Rendimiento: 86 % (127 mg).

[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2CH₃OH. Análisis elemental: C, 29.15; H, 2.59; N, 23.99; S, 9.15 %. Calc. para $C_{8.5}H_9ClCuN_6O_{1.5}S$ (350.26): C, 29.49; H, 2.49; N, 23.32; S, 8.84 %. P. f.: 233 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3418 ν(NH); 1651 ν(C=O); 1542 ν(C=N)+ν(C=C); 1037 ν(NN); 481, 463, 350, 219 ν(M-N); 325 ν(M-Cl). MS (ESI-MS^+): *m/z* 632.9 $[Cu_2Cl(PzAm4DHotaz)_2]^+$, 298.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 36101, 26455, 21108, 14368. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\|}$: 2.22, $g_{\perp}$: 2.05, G: 4.40. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$): 3.55.

Reacción de HPzAm4DHotaz con $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$. Formación de los complejos *[Cu(PzAm4DHotaz)(NO₃)]ₙ* y *[[Cu(NO₃)(PzAm4DHotaz)(H₂O)₂]·[Cu(NO₃)(PzAm4DHotaz)(H₂O)]]·2H₂O*, *dependiendo del método y del disolvente utilizado*.

Método convencional.

Síntesis en metanol. HPzAm4DHotaz (40 mg, 0.17 mmol) en CH_3OH (30 ml), $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (41 mg, 0.17 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón correspondiente a *[Cu(PzAm4DHotaz)(NO₃)]ₙ*. Rendimiento: 71 % (44 mg).

La evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales marrones en forma de prismas de *[Cu(PzAm4DHotaz)(NO₃)]ₙ*, aptos para un estudio estructural mediante difracción de rayos X.

Síntesis en metanol/acetonitrilo. HPzAm4DHotaz (40 mg, 0.17 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (41 mg, 0.17 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente permite la formación de cristales verdes en forma de prismas correspondientes a *[[Cu(NO₃)(PzAm4DHotaz)(H₂O)₂]·[Cu(NO₃)(PzAm4DHotaz)(H₂O)]]·2H₂O*, aptos para un estudio estructural mediante difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. HPzAm4DHotaz (97 mg, 0.41 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (60 ml, 1:1), $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (99 mg, 0.41 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido verde cristalino correspondiente a *[Cu(PzAm4DHotaz)(NO₃)]ₙ*, obtenido también en metanol mediante síntesis convencional. Rendimiento: 91 % (140 mg).

[Cu(PzAm4DHotaz)(NO₃)]ₙ. Análisis elemental: C, 26.63; H, 1.96; N, 27.18; S, 8.89 %. Calc. para $C_8H_7CuN_7O_4S$ (360.79): C, 26.72; H, 1.92; N, 27.00; S, 8.98 %. P. f.: 261 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3451-3352 ν(NH); 1651 ν(C=O); 1541, 1519 ν(C=N)+ν(C=C); 1385 $\nu(NO_3^-)$; 1034 ν(NN); 536 ν(M-O); 481, 461, 229

ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 596.7 $[Cu_2(PzAm4DHotaz)_2]^+$, 298.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 36765, 21277, 14388. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\|}$: 2.19, $g_{\perp}$: 2.06, G: 3.17. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 60.6.

Reacción de HPzAm4DHotaz con $Cu(ClO_4)_2·6H_2O$. Formación de complejos *[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)],* con diferentes moléculas de cristalización dependiendo del método.

Método convencional. HPzAm4DHotaz (60 mg, 0.25 mmol) en CH_3OH (30 ml), $Cu(ClO_4)_2·6H_2O$ (94 mg, 0.25 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón correspondiente a *[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]·1/2CH_3OH*. Rendimiento: 12 % (14 mg).

Método asistido por microondas. HPzAm4DHotaz (100 mg, 0.42 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (60 ml, 1:1), $Cu(ClO_4)_2·6H_2O$ (157 mg, 0.42 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón cristalino correspondiente a *[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]·1/2CH_3OH·1/2CH_3CN*. Rendimiento: 41 % (75 mg).

[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]·1/2CH_3OH·1/2CH_3CN. Análisis elemental: C, 26.24; H, 2.43; N, 20.94; S, 7.37 %. Calc. para $C_8H_7CuN_7O_4S$ (434.78): C, 25.56; H, 2.40; N, 20.48; S, 6.80 %. P. f.: 257 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550, 3416 ν[(OH)+(NH)]; 1695 ν(C=O); 1617, 1558 ν(C=N)+ν(C=C); 1109, 628 ν[(ClO_4^-) +ν(NN)]; 539 ν(M-O); 462, 452, 230 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 298.0 $[Cu(PzAm4DHotaz)]^+$, 270.0 $[Cu(C_7H_7N_6S)]^+$, 184.0 $[Cu(C_5H_5N_4)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37594, 29412, 21097, 14535. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\|}$: 2.21, $g_{\perp}$: 2.06, G: 3.50. Λ_m (DMF, Ohm^{-1}·cm^2·mol^{-1}): 55.4.

3.1.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz

Los métodos empleados son los mismos que se describen en el apartado 3.1.2.1.

Todos los complejos se sintetizan en relación equimolar, excepto por síntesis convencional con $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$ y $Cu(ClO_4)_2·6H_2O$, en la cual se utiliza también una relación molar 2:1 entre el ligando y la sal metálica.

A continuación, se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida y la caracterización de cada complejo de cobre obtenido.

Reacción de PzAm4Motaz con $Cu(CH_3COO)_2·H_2O$. Formación de *[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH_3CN.*

Para la síntesis de estos complejos se utilizan diferentes relaciones molares y un método de síntesis a temperatura ambiente, con el objeto de poder caracterizar el producto secundario formado en algunas de estas reacciones. Los resultados no son óptimos para este fin ya que, en ambos métodos, se aisla un producto secundario de color marrón cuya caracterización no ha sido posible.

***Método convencional*.**

1:1. PzAm4Motaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ (16 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. La evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente, permite la formación, por un lado un sólido marrón, el cual no es posible caracterizar y, por otro, unos cristales verdes en forma de placas que corresponden a *[Cu(μ-OAc)$_2$ (PzAm4Motaz)]$_2$·2*CH_3CN. Rendimiento: 3 % (2 mg).

2:1. PzAm4Motaz (40 mg, 0.16 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ (16 mg, 0.08 mmol) en 5 ml de igual disolvente. Sólido marrón, cuya caracterización no ha sido posible.

Método convencional a Tª ambiente. Se prepara una disolución de PzAm4Motaz (50 mg, 0.20 mmol) en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), a la cual se le añade una disolución de $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ (40 mg, 0.20 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. La disolución resultante se mantiene durante 1 día en continua agitación y se aisla un sólido verde por filtración que corresponde a *[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2*CH_3CN y cuya estructura coincide con el cristal obtenido por el método convencional 1:1 y por microondas. Rendimiento: 21 %. La disolución filtrada se concentra mediante evaporación lenta y se obtiene también un precipitado marrón, cuya caracterización no ha sido posible.

Método asistido por microondas. PzAm4Motaz (104 mg, 0.42 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (75 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}H_2O$ (83 mg, 0.42 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Esta reacción da lugar a un sólido marrón, cuya caracterización no es posible y unos cristales verdes correspondientes a *[Cu(μ-AcO)$_2$ (PzAm4Motaz)]$_2$·2*CH_3CN, aptos para su determinación estructural por difracción de rayos X. Rendimiento: 20 % (77 mg).

[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH_3CN. Análisis elemental: C, 38.09; H, 4.05; N, 20.73; S, 6.78 %. Calc. para $C_{30}H_{38}Cu_2N_{14}O_{10}S_2$ (945.94): C, 37.65; H, 4.09; N, 20.49; S, 6.61 %. P. f.: 224 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3478, 3346 ν(NH); 1716 ν(C=O); 1613 $\nu_a(CO_2^-)$; 1546-1526 ν(C=N)+ν(C=C); 1430 $\nu_s(CO_2^-)$; 1025 ν(NN); 486 ν(M-O); 262 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 563.1 $[Cu(PzAm4Motaz)_2]^+$, 313.0 $[Cu(PzAm4Motaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37594, 30487, 25000, 13661. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$): 2.23.

Reacción de PzAm4Motaz con $CuBr_2$. Formación del complejo *[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]·Br* con diferentes moléculas de cristalización.

Método convencional. PzAm4Motaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuBr_2$ (18 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón correspondiente a *[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·CH$_3$OH*. Rendimiento: 26 % (17 mg).

La evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales verdes en forma de agujas de *[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br* que son adecuados para su análisis estructural por difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Motaz (100 mg, 0.40 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuBr_2$ (89 mg, 0.40 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón que corresponde a *[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·2CH$_3$OH*. Rendimiento: 52 % (180 mg).

[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·CH$_3$OH. Análisis elemental: C, 27.56; H, 3.90; N, 20.30; S, 7.74 %. Calc. para $C_{10}H_{22}Br_2CuN_6O_6S$ (828. 01): C, 27.71; H, 2.45; N, 20.54; S, 7.76 %. P. f.: 255 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3404, 3278 ν(NH); 1711 ν(C=O); 1625-1549 ν(C=N)+ν(C=C); 1033 ν(NN); 485, 434 ν(M-N); 258 ν(M-Br). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 563.1 $[Cu(PzAm4Motaz)_2]^+$, 313.0 $[Cu(PzAm4Motaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37594, 29412, 18535. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 53.8.

Reacción de PzAm4Motaz con $CuCl_2\cdot 2H_2O$. Formación de *[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)].*

Método convencional. PzAm4Motaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuCl_2\cdot 2H_2O$ (14 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales en forma de agujas verdes de *[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)]*, aptas para su estudio por difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Motaz (100mg, 0.40 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (35 ml, 1:1), $CuCl_2\cdot 2H_2O$ (68mg, 0.40 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Se obtienen unos cristales verdes en forma de agujas correspondientes a *[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)]*, al igual que en el método convencional. Rendimiento: 53 % (32 mg).

[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)]. Análisis elemental: C, 28.10; H, 2.62; N, 21.84; S, 8.33 %. Calc. para $C_{36}H_{40}Cl_8Cu_4N_{24}O_4S_4$ (1538.92): C, 28.15; H, 1.51; N, 21.12; S, 8.65 %. P. f.: 202 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3345 ν(NH); 1715 ν(C=O); 1655-1573 ν(C=N)+ν(C=C); 1044 ν(NN), 446 ν(M-N); 320, 297 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 734.9 $[Cu_2Cl_3(PzAm4Motaz)_2]^+$, 348.0 $[CuCl(PzAm4Motaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 38462, 29940, 21097, 12626. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 55.5.

Reacción de PzAm4Motaz con $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Formación del complejo *$[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3) \cdot CH_3OH$.*

Método convencional. PzAm4Motaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (19 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales rojos en forma de placas de *$[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3) \cdot CH_3OH$*, aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Motaz (101 mg, 0.40 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (70 ml, 1:1), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (98mg, 0.40 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido verde cristalino que corresponde al mismo producto que se obtiene por el método convencional. Rendimiento: 64 % (186 mg).

$[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3) \cdot CH_3OH$. Análisis elemental: C, 31.69; H, 3.36; N, 27.23; S, 8.90 %. Calc. para $C_{19}H_{24}CuN_{14}O_9S_2$ (720.15): C, 31.43; H, 3.33; N, 27.47; S, 8.65 %. P. f.: 191 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3348 ν(NH); 1730 ν(C=O); 1649-1571 ν(C=N)+ν(C=C); 1429, 1384, 1316 $\nu(NO_3^-)$; 1055 ν(NN); 486 ν(M-O); 446, 227 ν(M-N). MS (ESI-MS^+): *m/z* 313.0 $[Cu(PzAm4Motaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37594, 29412, 20492, 12500. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\parallel}$: 2.21, $g_{\perp}$: 2.06, G: 3.50. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 112.9.

Reacción de PzAm4Motaz con $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Formación de *$[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$*.

Método convencional. PzAm4Motaz (40 mg, 0.16 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (30 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente, permite la formación de cristales verdes en forma de placas de *$[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$*, adecuados para su caracterización por difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Motaz (100 mg, 0.40 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (70 ml, 1:1), $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (148 mg, 0.40 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido verde cristalino correspondiente a *$[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$,* que también se obtiene por el método convencional. Rendimiento: 36 % (116 mg).

$[Cu(PzAm4Motaz)_2 \cdot (H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$. Análisis elemental: C, 28.47; H, 2.96; N, 21.84; S, 8.00 %. Calc. para $C_{19}H_{23.5}Cl_2CuN_{12.5}O_{11}S_2$ (801.51): C, 28.35; H, 3.11; N, 21.77; S, 7.37 %. P. f.: 175 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3483, 3318 ν(NH); 1727 ν(C=O); 1646-1582 ν(C=N)+ν(C=C); 1119, 631 $\nu(ClO_4^-)$; 1053 ν(NN); 471 ν(M-O); 447, 230 ν(M-N). MS (ESI-MS^+): *m/z* 313.0 $[Cu(PzAm4Motaz)]^+$, 562.0 $[Cu(PzAm4Motaz)_2\text{-}2H]^+$. UV-vis ($\nu/cm^{-1}$): 36496, 30675, 22807, 12500. RPE (CH_3OH, 120K): g_{iso}: 2.09. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 137.1.

3.1.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz

El método empleado es el mismo que se describe en el apartado 3.1.2.1.

A continuación, se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida y la caracterización de cada complejo obtenido.

Reacción de PzAm4Eotaz con $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

Al igual que en el ligando PzAm4Motaz, se elaboran varias síntesis modificando el método, las relaciones molares y la temperatura, con el objeto de poder caracterizar el producto secundario formado en algunas de estas reacciones. Los resultados no son óptimos para este fin, ya que siempre se aisla un sólido de color marrón cuya caracterización no ha sido posible.

Método convencional. PzAm4Eotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (15 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido marrón cuya caracterización no ha sido posible.

Método asistido por microondas. PzAm4Eotaz (102 mg, 0.39 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (60 ml, 1:1), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (77 mg, 0.39 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Se obtienen unos cristales verdes en forma de prismas de *$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$*, los cuales son aptos para su estudio por difracción de rayos X. Rendimiento: 27 % (101 mg).

Además, un sólido marrón, que no es posible su caracterización, se aisla en la evaporación lenta de las aguas madres.

$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$. Análisis elemental: C, 39.46; H, 4.35; N, 20.13; S, 6.58 %. Calc. para $C_{32}H_{42}Cu_2N_{14}O_{10}S_2$ (974.00): C, 38.95; H, 4.25; N, 19.82; S, 6.22 %. P. f.: 184 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3480, 3353 ν(NH); 1715 ν(C=O); 1617 $\nu_a(CO_2^-)$; 1606-1524 ν(C=N)+ν(C=C); 1431 $\nu_s(CO_2^-)$; 1020 ν(NN); 465 ν(M-O); 261 ν(M-N). MS (ESI-MS^+): *m/z* 591.1 $[Cu(PzAm4Eotaz)_2]^+$, 327.0 $[Cu(PzAm4Eotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 36496, 29412, 25510, 13928. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$): 2.00.

Reacción de PzAm4Eotaz con $CuBr_2$. Obtención de cristales *$[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$* y *$[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]$* dependiendo del método de síntesis.

Método convencional. PzAm4Eotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuBr_2$ (17 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales marrones en forma de prismas de *$[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$,* aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Eotaz (51 mg, 0.19 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (60 ml, 1:1), $CuBr_2$ (98 mg, 0.19 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Cristales azules en forma de placas de *[Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]*. Rendimiento: 45 % (42 mg).

[Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]. Análisis elemental: C, 24.63; H, 2.48; N, 17.23; S, 6.57 %. Calc. para $C_{10}H_{12}Br_2CuN_6OS$ (487.66): C, 24.67; H, 2.45; N, 16.91; S, 6.57 %. P. f.: 183 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 1758 ν(C=O); 1690, 1586 ν(C=N)+ν(C=C); 1035 ν(NN); 453 ν(M-N); 292, 275 ν(M-Br). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 407.9 $[CuBr(PzAm4Eotaz)]^+$, 327.0 $[Cu(PzAm4Eotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 36496, 29940, 20492, 14717. RPE (CH_3OH, 120K): $g_{\|}$: 2.19, $g_{\perp}$: 2.05, G: 3.80. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 46.3.

Reacción de PzAm4Eotaz con $CuCl_2\cdot 2H_2O$. Formación de *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$Cl]Cl·H$_2$O* y *[Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$* dependiendo del método de síntesis.

Método convencional. PzAm4Eotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $CuCl_2\cdot 2H_2O$ (13 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La lenta evaporación a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales verdes en forma de agujas de *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$Cl]Cl·H$_2$O*, aptos para su estudio por difracción rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Eotaz (50 mg, 0.19 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (60 ml, 1:1), $CuCl_2\cdot 2H_2O$ (32 mg, 0.19 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Cristales marrones en forma de agujas de *[Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$*, aptos para la resolución de su estructura por difracción de rayos X. Rendimiento: 36 % (54 mg).

[Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$. Análisis elemental: C, 30.12; H, 3.03; N, 21.08; S, 8.04 %. Calc. para $C_{20}H_{24}Cl_4Cu_2N_{12}O_2S_2$ (797.51): C, 30.53; H, 3.17; N, 21.13; S, 7.77 %. P. f.: 195 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3403, 3309 ν(NH); 1724 ν(C=O); 1644-1587 ν(C=N)+ν(C=C); 1047 ν(NN); 460, 240 ν(M-N); 294 ν(M-Cl). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 760.9 $[Cu_2Cl_3(PzAm4Eotaz)_2]^+$, 362.0 $[CuCl(PzAm4Eotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 37594, 29412, 21834, 11286. RPE (CH_3OH, 120K): g_{iso}: 2.09. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 25.6.

Reacción de PzAm4Eotaz con $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$. Formación del complejo *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(NO$_3$)](NO$_3$)·xCH$_3$OH.*

Método convencional. PzAm4Eotaz (20 mg, 0.08 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ (18 mg, 0.08 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La evaporación lenta a temperatura ambiente de las aguas madres, permite la formación de cristales negros en forma de prismas de *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(NO$_3$)] (NO$_3$)*, aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Método asistido por microondas. PzAm4Eotaz (101 mg, 0.40 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (70 ml, 1:1), $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (98 mg, 0.40 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Cristales negros de *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(NO$_3$)](NO$_3$)·CH$_3$OH*. Rendimiento: 64 % (186 mg).

[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(NO$_3$)](NO$_3$)·CH$_3$OH. Análisis elemental: C, 33.71 ; H, 3.77; N, 26.21; S, 8.57 %. Calc. para $C_{20}H_{21}CuN_{14}O_9S_2$ (748.21): C, 33.88; H, 3.55; N, 26.60; S, 6.53 %. P. f.: 191 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3350, 3463-3331 ν[(OH)+(NH)]; 1726 ν(C=O); 1647-1567 ν(C=N)+ν(C=C); 1439, 1384, 1246 $\nu(NO_3^-)$; 1055 ν(NN); 556 ν(M-O); 475, 294 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 591.1 $[Cu(PzAm4Eotaz)_2]^+$, 327.0 $[Cu(PzAm4Eotaz)]^+$. UV-vis (ν/cm^{-1}): 38462, 28409, 21097, 12346. RPE (CH_3OH, 120K): g_2: 2.18, g_1: 2.04. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$): 122.8.

Reacción de PzAm4Eotaz con $Cu(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$. Formación del complejo *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO$_4$)](ClO$_4$)·CH$_3$OH*.

Método convencional. PzAm4Eotaz (40 mg, 0.16 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (30 ml, 1:1), $Cu(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$ (28 mg, 0.16 mmol) en 5 ml del mismo disolvente.

La evaporación lenta de las aguas madres a temperatura ambiente, permite la formación de cristales verdes en forma de placas de *[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO$_4$)] (ClO$_4$)·CH$_3$OH,* aptos para su estudio por difracción de rayos X. Rendimiento: 39 % (49 mg).

Método asistido por microondas. PzAm4Eotaz (40 mg, 0.16 mmol) en CH_3OH/CH_3CN (60 ml, 1:1), $Cu(ClO_4)_2{\cdot}6H_2O$ (28 mg, 0.16 mmol) en 5 ml del mismo disolvente. Sólido cristalino verde. Rendimiento: 67 % (42 mg).

[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO$_4$)](ClO$_4$)·CH$_3$OH. Análisis elemental: C, 30.64; H, 3.43; N, 20.42; S, 7.79 %. Calc. para $C_{21}H_{28}Cl_2CuN_{12}O_{11}S_2$ (823.11): C, 30.84; H, 3.29; N, 20.03; S, 7.69 %. P. f.: 208 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3350, 3360 ν[(OH)+(NH)]; 1726 ν(C=O); 1647-1566 ν(C=N)+ν(C=C); 1146, 1121, 1109, 1083, 636 $\nu(ClO_4^-)$; 1055 ν(NN); 497 ν(M-O); 472, 462, 295 ν(M-N). MS (ESI-MS$^+$): *m/z* 591.1 $[Cu(PzAm4Eotaz)_2]^+$. 327.0 $[Cu(PzAm4Eotaz)]^+$, UV-vis (ν/cm^{-1}): 37594, 28735, 21459, 13828. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$): 146.3.

3.1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE

3.1.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

Análisis químico

Esta técnica tiene como finalidad la determinación del contenido de C, H, N, y S de los compuestos. Para ello se utilizó un analizador THERMO FINNIGAN FLASH EA 1112 de la Unidad de Análisis Elemental de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Determinación de los puntos de fusión

Los puntos de fusión de los diferentes compuestos se determinaron mediante un aparato BÜCHI.

Espectrometría de masas

Para la obtención de los espectros de masas de los complejos sintetizados, se utilizó la técnica descrita en el apartado 2.1.3.1 del Capítulo 2.

No se pudo registrar el espectro del complejo [Cu(HPzAm4DHotaz)$(OAc)_2$] por presentar baja solubilidad.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo fueron registrados de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Espectroscopia electrónica

Los espectros de absorción electrónica en la región visible e infrarrojo cercano, fueron registrados tal como se describe en el apartado 2.1.3.1 del Capítulo 2.

Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

Los espectros de RPE fueron obtenidos a 120 K, en un equipo Bruker EMX, de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela, que trabaja a frecuencias de microondas entre 9400 y 9800 MHz (Banda X). Dispone de un electroimán que barre desde 50 hasta 14300 Gauss y está equipado con dos accesorios de temperatura variable, de rangos 450 K hasta 110 K (N_2 líquido) y desde 200 K hasta 4 K (He líquido).

Los espectros son procesados con los programas WIN-EPR y OriginPro 6.1.

Dada la complejidad de los espectros de [Cu(μ-$OAc)_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·$2CH_3CN$, [Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·$4H_2O$·CH_3OH, [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[$CuCl_2$(PzAm4Motaz)], [Cu(μ-$OAc)_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·$2CH_3CN$ y [Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO_4)](ClO_4)·CH_3OH, la interpretación de dichos espectros no fue posible.

Propiedades magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética de las muestras fueron realizadas por el Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona, con un susceptómetro Quantum Design SQUID MPMS-XL, trabajando en el rango de 2-300 K bajo campos magnéticos de 500 G (2-30 K) y 10000 G (30-300 K). Las medidas de magnetización a 2 K entre 0 y 50000 G se realizaron con el mismo susceptómetro. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de Tablas de Pascal. El ajuste fue llevado a cabo minimizando la función $R = \Sigma(\chi_M T_{exp} - \chi_M T_{cal})^2 / \Sigma(\chi_M T_{exp})^2$.

Medidas de conductividad molar

Las medidas de las conductividades molares fueron realizadas tal como se describe en el apartado 2.1.3.1 del Capítulo 2.

Preparación de las disoluciones

Las disoluciones fueron preparadas tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Método asistido por microondas

Las reacciones en las que se ha utilizado este método, se realizaron en un microondas SIEMENS HF 25M 2L2, de 1220 W y 2450 MHz de frecuencia.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales únicos, se realizó un análisis estructural a partir de datos de difracción de rayos X obtenidos con los difractómetros Bruker X8 Kappa APEXII[1] y SMART CCD-1000 de Bruker y los programas SMART/SAINT[2] (Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela).

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-Kα (λ= 0.71073 Å) o Cu-Kα (λ= 1.54184 Å), con la técnica de ω-scan, utilizando el paquete de programas SMART, se redujeron con el programa SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización y también de absorción por un método semiempírico (ψ-scan)[3] o empírico (SADABS)[4].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97[5] y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos pesados[6]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se calcularon sus posiciones geométricamente. En todos los casos, dichos átomos se incluyeron como contribuciones rígidas sobre los átomos a los que están unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1.2 superiores al del correspondiente átomo pesado. Los factores de dispersión atómica se tomaron de *International Tables of Crystallography*[7].

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas PLATON[8], DIAMOND[9] y MERCURY[10].

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 3.1 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2 \cdot 2H_2O$ y $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2] \cdot [Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)] \cdot 2H_2O$

Compuesto	$[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2 \cdot 2H_2O$	$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2] \cdot [Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)] \cdot 2H_2O$
Fórmula empírica	$C_{20}H_{24}CuN_{12}O_8S_2$	$C_{16}H_{24}Cu_2N_{14}O_{13}S$
Peso molecular	751.71	811.69
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	*C*2/*c*	*P*$\bar{1}$
Dimen. Celda unidad		
a / Å	17.101 (4)	7.2626 (11)
b / Å	9.563 (2)	13.846 (2)
c / Å	17.575 (4)	14.627 (2)
α / °	90	83.545 (2)
β / °	107.714 (3)	81.399 (2)
γ / °	90	81.367 (2)
Volumen / $Å^3$	2737.9 (11)	1431.7 (4)
Z	4	2
Densidad calc. / Mg/m^3	1.824	1.883
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.777	1.721
F(000)	1528	824
Tamaño del cristal / mm	0.32 x 0.08 x 0.05	0.34 x 0.25 x 0.15
Intervalo medidas de θ / °	2.43 / 26.01	1.49 / 26.02
Índices Límite / h,k,l	-21/20, 0/11, 0/21	-8/8, -16/17, 0/18
Reflex. Observadas / únicas	11849 / 2688	16042 / 5598
Total de medidas a θ / %	26.01 / 99	26.02 / 99.6
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.9164 / 0.6001	0.7823 / 0.5922
Datos / parámetros	2688 / 199	5598 / 424
Calidad análisis sobre F^2	1.026	1.048
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0423$, $wR_2 = 0.0830$	$R_1 = 0.0365$, $wR_2 = 0.0820$
Índices R (datos totales)	$R_1 = 0.0744$, $wR_2 = 0.0950$	$R_1 = 0.0534$, $wR_2 = 0.0895$
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.727 / -0.604	0.506 / -0.531

Tabla 3.2 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$ y $[Cu(\mu\text{-}AcO)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$

Compuesto	$[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$	$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$
Fórmula empírica	$C_8H_7CuN_7O_4S_2$	$C_{30}H_{38}Cu_2N_{14}O_{10}S_2$
Peso molecular	360.81	945.94
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Dimen. celda unidad		
a / Å	9.6161 (3)	8.91113 (4)
b / Å	8.0340 (3)	21.4670 (10)
c / Å	15.8108 (6)	10.5284 (5)
α / °	90	90
β / °	101.669 (2)	102.637 (2)
γ / °	90	90
Volumen / $Å^3$	1169.23 (7)	1965.28 (16)
Z	4	2
Densidad calc. / Mg/m^3	2.003	1.599
Coeficiente absor. / mm^{-1}	2.032	1.261
F(000)	724	972
Tamaño del cristal / mm	0.25 x 0.16 x 0.07	0.13 x 0.11 x 0.05
Intervalo medidas de θ / °	2.16 / 28.28	1.90 / 26.37
Índices Límite / h,k,l	-12/12, 0/10, 0/21	-11/11, 0/26, 0/13
Reflex. observadas / únicas	22192 / 2971	21751 / 4005
Total de medidas a θ / %	28.28 / 100.0	26.37 / 100.0
Corrección de absorción	SADABS	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.8709 / 0.6306	0.9396 / 0.8532
Datos / parámetros	2971 / 190	4005 / 262
Calidad análisis sobre F^2	1.046	1.024
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0237$, $wR_2 = 0.0541$	$R_1 = 0.0404$, $wR_2 = 0.0812$
Índices R (datos totales)	$R_1 = 0.0293$, $wR_2 = 0.0564$	$R_1 = 0.0671$, $wR_2 = 0.0915$
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.429 / -0.437	0.642 / -0.514

Tabla 3.3 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$

Compuesto	$[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$	$[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$
Fórmula empírica	$C_{18}H_{20}Br_2CuN_{12}O_2S_2$	$C_{36}H_{40}Cl_8Cu_4N_{24}O_4S_4$
Peso molecular	723.94	1538.92
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	8.2479 (12)	8.5598 (7)
b / Å	11.7385 (17)	10.1843 (8)
c / Å	16.225 (2)	17.3045 (14)
α / º	71.319 (5)	91.521 (5)
β / º	81.427 (5)	97.423 (4)
γ / º	80.164 (6)	109.068 (4)
Volumen / $Å^3$	1458.7 (3)	1410.0 (2)
Z	2	1
Densidad calc. / Mg/m^3	1.648	1.812
Coeficiente absor. / mm^{-1}	3.669	2.079
F(000)	718	772
Tamaño del cristal / mm	0.20 x 0.07 x 0.03	0.40 x 0.03 x 0.02
Intervalo medidas de θ / º	1.85 / 23.30	1.19 / 25.68
Índices Límite / h,k,l	-8/9, -12/13, 0/18	-10/10, -12/12, 0/21
Reflex. observadas / únicas	28597 / 4116	31801 / 5351
Total de medidas a θ / %	23.30 / 97.6	25.68 / 99.7
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.8979 / 0.5273	0.9596 / 0.4902
Datos / parámetros	4116 / 335	5351 / 363
Calidad análisis sobre F^2	1.006	1.179
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1= 0.0673, wR_2 = 0.1449	R_1 = 0.0324, wR_2 = 0.0710
Índices R (datos totales)	R_1= 0.1337, wR_2 = 0.1620	R_1 = 0.0469, wR_2 = 0.0764
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.662 / -0.654	0.630 / -0.530

Tabla 3.4 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$ y $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1/2CH_3CN$

Compuesto	$[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$	$[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1/2CH_3CN$
Fórmula empírica	$C_{19}H_{24}Cu_4N_{14}O_9S_2$	$C_{19}H_{23.50}Cl_2CuN_{12.50}O_{11}S_2$
Peso molecular	720.18	801.56
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Tetragonal
Grupo espacial	*P*$\bar{1}$	*P4/ncc*
Dimen. celda unidad		
a / Å	11.0443 (6)	20.0728 (16)
b / Å	11.7893 (5)	20.0728 (16)
c / Å	12.6560 (6)	15.5459 (13)
α / º	68.451 (2)	90
β / º	88.249 (2)	90
γ / º	68.028 (2)	90
Volumen / $Å^3$	1410.41 (12)	6263.7 (9)
Z	2	8
Densidad calc. / Mg/m^3	1.696	1.700
Coeficiente absor. / mm^{-1}	0.999	1.077
F(000)	738	3264
Tamaño del cristal / mm	0.22 x 0.14 x 0.07	0.40 x 0.23 x 0.04
Intervalo medidas de θ / º	1.74 / 25.68	2.03 / 26.02
Índices Límite / h,k,l	-13/13, -12/14, 0/15	0/17, 0/24, 0/19
Reflex. observadas / únicas	42628 / 5317	43248 / 3096
Total de medidas a θ / %	25.68 / 99.1	26.02 / 100.0
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.9334 / 0.8102	0.9582 / 0.6725
Datos / parámetros	5317 / 406	3096 / 218
Calidad análisis sobre F^2	1.058	1.034
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1= 0.0361, wR_2= 0.0809	R_1= 0.0457, wR_2= 0.1005
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0538, wR_2= 0.0892	R_1= 0.0788, wR_2= 0.1118
σ (I) pico/hueco / e $Å^{-3}$	0.606 / -0.480	0.461 / -0.586

Tabla 3.5 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$

Compuesto	$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$	$[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$
Fórmula empírica	$C_{32}H_{42}Cu_2N_{14}O_{10}S_2$	$C_{20}H_{22}Br_2CuN_{12}O_2S_2$
Peso molecular	974.00	749.98
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	9.2245 (9)	8.1532 (11)
b / Å	21.8463 (21)	11.8900 (16)
c / Å	10.8088 (10)	16.484 (2)
α / º	90	71.303 (8)
β / º	108.373 (5)	80.921 (8)
γ / º	90	74.130 (8)
Volumen / $Å^3$	2067.2 (3)	1451.6 (3)
Z	2	2
Densidad calc. / Mg/m^3	1.565	1.716
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.201	3.691
F(000)	1004	746
Tamaño del cristal / mm	0.30 x 0.13 x 0.11	0.14 x 0.10 x 0.08
Intervalo medidas de θ / º	1.86 / 26.37	1.86 / 25.68
Índices Límite / h,k,l	-11/10, 0/27, 0/13	-9/9, -13/14, 0/20
Reflex. observadas / únicas	26457 / 4240	20721 / 5450
Total de medidas a θ / %	26.37 / 100.0	25.68 / 98.9
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.8792 / 0.7145	0.7567 / 0.6261
Datos / parámetros	4240 / 271	5450 / 352
Calidad análisis sobre F^2	1.065	0.958
Índices R final [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0686, wR_2= 0.1458	R_1= 0.0831, wR_2= 0.2059
Índices R (datos totales)	R_1= 0.1124, wR_2= 0.1633	R_1= 0.1367, wR_2= 0.2363
σ (I) pico/hueco / e $Å^{-3}$	0.954 / -0.920	2.032 / -1.811

Tabla 3.6 Datos cristalinos y de refinamiento para [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2] y [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$

Compuesto	[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]	[Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$
Fórmula empírica	$C_{10}H_{12}Br_2CuN_6OS$	$C_{20}H_{24}Cl_4Cu_2N_{12}O_2S_2$
Peso molecular	487.68	797.51
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
Dimen. celda unidad		
a / Å	7.2994 (6)	8.5148 (10)
b / Å	8.8470 (8)	10.7738 (13)
c / Å	24.3963 (19)	15.6494 (18)
α / º	90	90
β / º	90	90.312 (6)
γ / º	90	90
Volumen / Å^3	1575.5 (2)	1435.6 (3)
Z	4	2
Densidad calc. / Mg/m^3	2.056	1.845
Coeficiente absor. / mm^{-1}	6.597	2.045
F(000)	948	804
Tamaño del cristal / mm	0.27 x 0.07 x 0.04	0.18 x 0.05 x 0.05
Intervalo medidas de θ / º	1.67 a 24.75	2.30 a 26.45
Índices Límite / h,k,l	-8/8, -10/10, -28/28	-10/10, 0/13, 0/19
Reflex. observadas / únicas	32343 / 2668	21851 / 2894
Total de medidas a θ / %	24.75 / 98.5	26.45 / 97.8
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.7783 / 0.2689	0.9046 / 0.7097
Datos / parámetros	2668 / 301	2894 / 190
Calidad análisis sobre F^2	1.073	1.018
Índices R final [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0722, wR_2= 0.1513	R_1= 0.0362, wR_2= 0.0706
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0880, wR_2= 0.1576	R_1= 0.0589, wR_2= 0.0792
σ (I) pico/hueco / e Å^{-3}	0.983 / -1.788	0.495 / -0.556

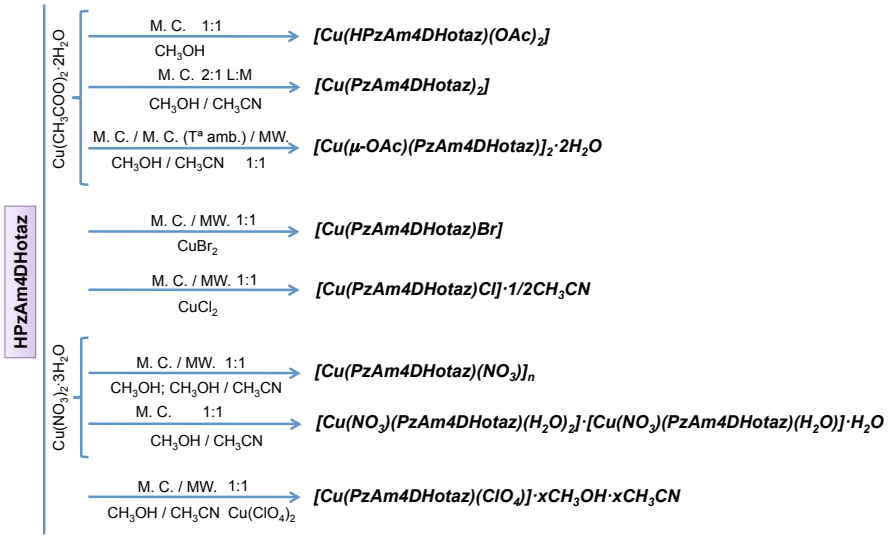
Tabla 3.7 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl{\cdot}H_2O$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4){\cdot}CH_3OH$

Compuesto	$[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl{\cdot}H_2O$	$[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$	$[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4){\cdot}CH_3OH$
Fórmula empírica	$C_{20}H_{26}Cl_2CuN_{12}O_3S_2$	$C_{20}H_{24}CuN_{14}O_8S_2$	$C_{21}H_{28}Cl_2CuN_{12}O_{11}S_2$
Peso molecular	681.09	716.19	823.11
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
Dimen. celda unidad			
a / Å	8.1244 (12)	11.686 (2)	8.4709 (4)
b / Å	11.956 (2)	11.819 (2)	34.2234 (19)
c / Å	16.082 (2)	12.748 (3)	11.5311 (6)
α / °	70.854 (9)	68.544 (2)	90
β / °	82.055 (9)	86.940 (3)	109.249 (3)
γ / °	75.277 (9)	66.994 (2)	90
Volumen / $Å^3$	1424.7 (4)	1500.1 (5)	3156.0 (3)
Z	2	2	4
Densidad calc. / Mg/m^3	1.588	1.586	1.732
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.148	0.936	1.071
F(000)	698	734	1684
Tamaño del cristal / mm	0.34 x 0.09 x 0.03	0.39 x 0.32 x 0.23	0.30 x 0.20 x 0.03
Intervalo medidas de θ / °	1.34 a 26.02	1.73 a 25.35	1.19 a 26.37
Índices Límite / h,k,l	-9/9, -13/14, 0/19	-13/14, -12/14, 0/15	-10/9, 0/42, 0/14
Reflex. observadas / únicas	39815 / 5503	16734 / 5490	32714 / 6463
Total de medidas a θ / %	26.02 / 98.1	25.35 / 99.8	26.37 / 100.0
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.9664 / 0.6962	0.8134 / 0.7115	0.9686 / 0.7394
Datos / parámetros	5503 / 361	5490 / 406	6463 / 442
Calidad análisis sobre F^2	1.069	1.079	1.069
Índices R final [I > 2σ (I)]	R_1= 0.0579, wR_2= 0.1501	R_1= 0.0293, wR_2= 0.0767	R_1= 0.0705, wR_2 = 0.1581
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0881, wR_2= 0.1701	R_1= 0.0327, wR_2= 0.0786	R_1= 0.0983, wR_2 = 0.1720
σ (I) pico/hueco / e $Å^{-3}$	1.802 / -0.829	0.842 / -0.359	2.033 / -1.054

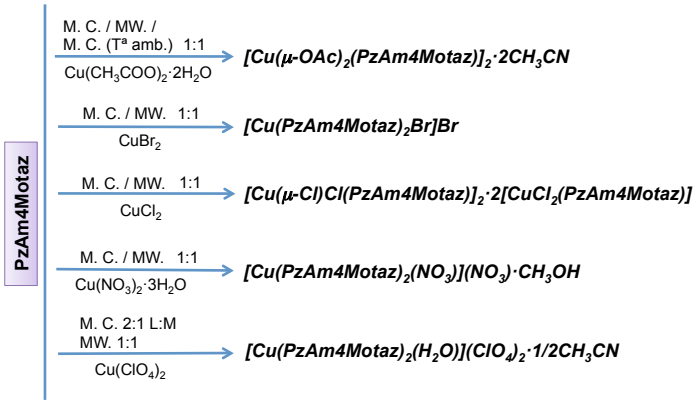
3.1.3.2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.3.2.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS

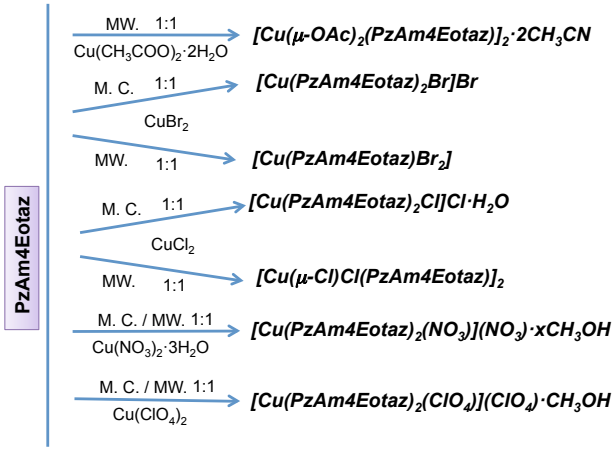
Se han sintetizado una serie de complejos de Cu^{II} usando dos métodos distintos: una síntesis convencional (M. C.) y una síntesis asistida por microondas (MW.). El resumen se muestra en los Esquemas 3.1-3.3:



Esquema 3.1 *Síntesis de los compuestos de Cu^{II} derivados de HPzAm4DHotaz*



Esquema 3.2 *Síntesis de los compuestos de Cu^{II} derivados de PzAm4Motaz en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN*



Esquema 3.3 *Síntesis de los compuestos de Cu^{II} derivados de PzAm4Eotaz en una mezcla de CH_3OH/CH_3CN*

En vista de los complejos obtenidos, es difícil generalizar y predecir los compuestos que se van a formar. En algunos casos, los compuestos sintetizados dependen de la relación molar, del método de síntesis e incluso del disolvente, aunque en otros casos se forma siempre el mismo compuesto independientemente de los factores mencionados anteriormente. Sin embargo, es importante destacar que la síntesis de microondas, permite obtener siempre complejos cristalinos y con rendimientos, en la mayoría de los casos, muy superiores al método convencional y además, a veces, nos permite obtener complejos que no son posibles mediante una síntesis convencional.

3.1.3.2.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S de los compuestos sintetizados.

Los resultados experimentales de los análisis elementales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para los distintos compuestos expresados en %, se reflejan en la síntesis de cada complejo en el apartado 3.1.2. Además, se especifican algunas de sus propiedades físicas, tales como el color y sus puntos de fusión.

Los valores experimentales obtenidos concuerdan dentro de los márgenes de error, con los valores esperados según la formulación del compuesto. Estos análisis ponen de manifiesto, según el caso, la existencia de una o varias

moléculas de ligando, moléculas de disolvente de cristalización, la existencia de los aniones de partida, etc.

En general, todos los compuestos de cobre obtenidos son sólidos marrones o sólidos cristalinos verdes, como cabría esperar para compuestos de Cu^{II} [11] y además son estables al aire y a la luz.

Los complejos de cobre derivados de HPzAm4DHotaz presentan puntos de fusión más elevados, en un rango comprendido entre 230 ºC y > 300 ºC. Los complejos derivados de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz presentan puntos de fusión inferiores, en general, por debajo de 200 ºC.

3.1.3.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas de los complejos de cobre disueltos en metanol, se obtuvieron mediante la técnica de ionización por electrospray (ESI), comentada en el apartado 2.1.3.2.3 del Capítulo 2. Los resultados se muestran en la síntesis de cada compuesto en el apartado 3.1.2.

Según el número de átomos metálicos, clasificamos los complejos en dos grupos:

a) Complejos mononucleares. Los fragmentos más característicos de estos complejos son los siguientes:

1. Ion molecular, presente en el complejo $[Cu(PzAm4DHotaz)_2]$.

2. Fragmentos CuL, CuLX y CuL_2 (L= neutro o desprotonado).

Los complejos mononucleares [CuLX], $[Cu(HL)X_2]$ y [Cu(HL)X]X presentan típicamente fragmentos tipo $[CuL]^+$ y $[CuLX]^+$, que corresponden a la pérdida de uno o dos haluros. Los complejos $[CuL_2X]X$, además de los mencionados, suelen presentar un fragmento $[CuL_2]^+$, que concuerda con la existencia de dos ligandos unidos al centro metálico presentes en el complejo.

Además, se han podido observar otros fragmentos significativos, tal como se muestra en el apartado 3.1.2.

La Figura 3.1 muestra, a modo de ejemplo, el espectro del complejo $[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]$, donde se pueden ver tanto el fragmento $[CuL]^+$, como el fragmento $[CuLX]^+$correspondiente a la pérdida de un haluro.

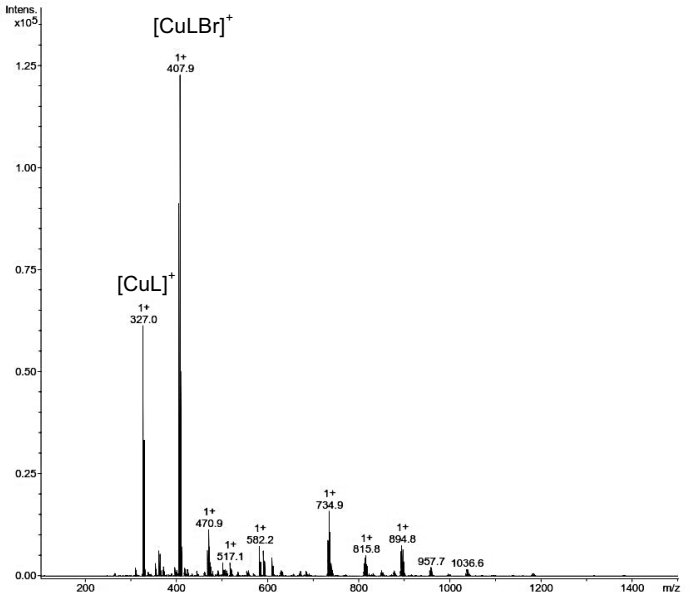


Figura 3.1 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de [Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]*

b) Complejos con más de un átomo metálico

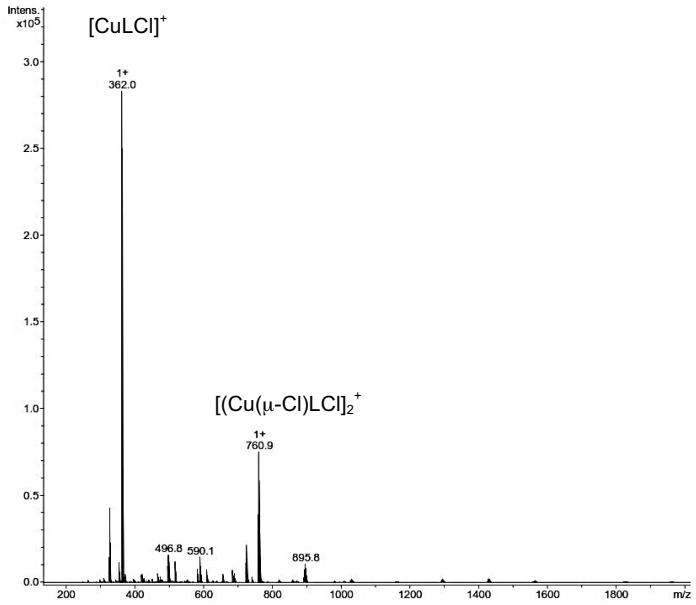


Figura 3.2 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$*

En los dímeros $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$, $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]_2$, se ha podido asignar el pico correspondiente al ion molecular, aunque también se pueden observar picos asignados a fragmentos con un sólo átomo de cobre presentes también en compuestos mononucleares.

A modo de ejemplo, la Figura 3.2 muestra el espectro del complejo $[Cu(\mu\text{-}Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]_2$, donde se puede ver el pico correspondiente a la molécula y un pico correspondiente a la pérdida de haluros.

Sin embargo, la fragmentación observada en los dímeros $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$, no muestra ningún pico que demuestre la existencia de dos átomos de cobre, tal como revela su estructura cristalina (apartado 3.1.3.2.4.3), aunque se observan fragmentos $[CuL]^+$ y $[CuL_2]^+$. La Figura 3.3 muestra, a modo de ejemplo, el espectro del complejo $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$, donde se puede ver dicha fragmentación.

Por último, mencionar que el polímero $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$, presenta fragmentos $[CuL]^+$ y $[Cu_2L_2]^+$. Además, otros fragmentos son observados en todos los complejos tal como se menciona en el apartado 3.1.2.

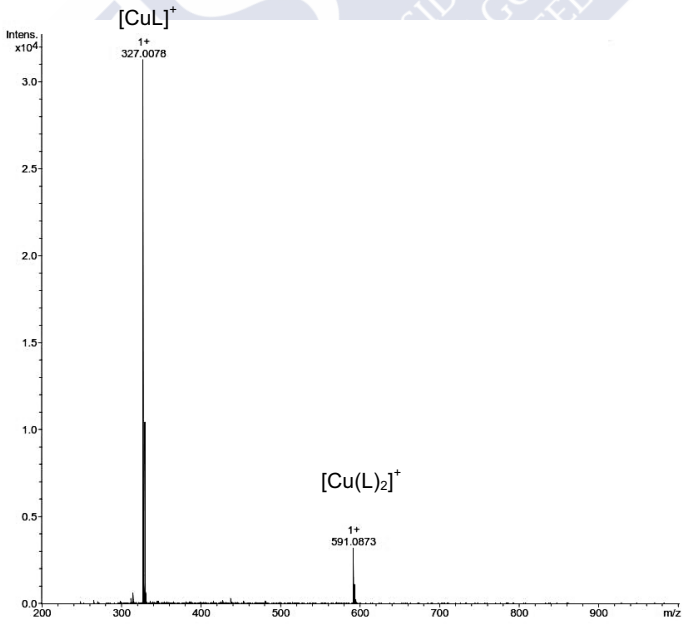


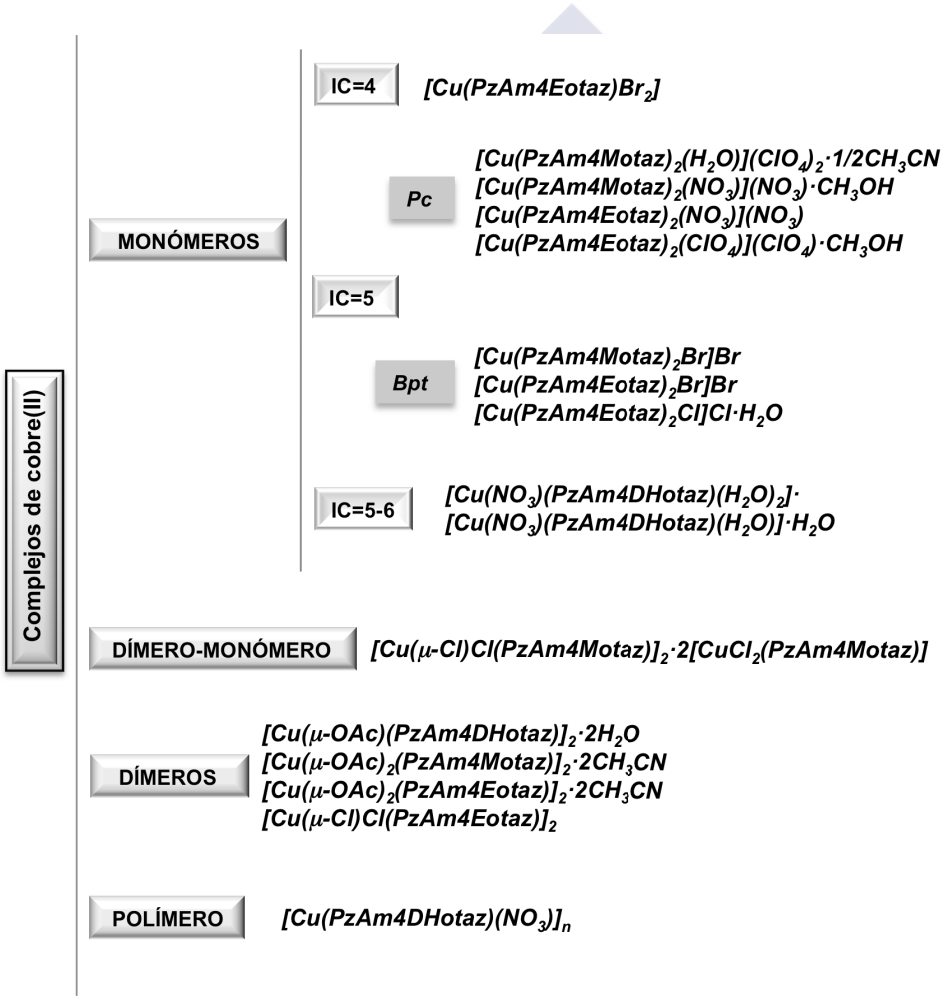
Figura 3.3 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$*

3.1.3.2.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han resuelto un total de 15 estructuras cristalinas, mediante un estudio por difracción de rayos X.

Los datos cristalinos y de refinamiento más importantes de los compuestos que se discuten en este apartado, se recogen en las Tablas 3.1-3.7 del apartado 3.1.3.1.

Las estructuras cristalinas obtenidas, se pueden clasificar en función del número de átomos de cobre tal como se muestra en el Esquema 3.4:



Esquema 3.4 *Estructuras cristalinas de* Cu^{II}

3.1.3.2.4.1 Estructuras cristalinas con índice de coordinación 4

[Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]

Se ha resuelto la estructura cristalina [Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$], obtenida en la síntesis por microondas de una reacción de PzAm4Eotaz con CuBr$_2$,, a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.2.3. En la Figura 3.4 se encuentra representada dicha estructura y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.8.

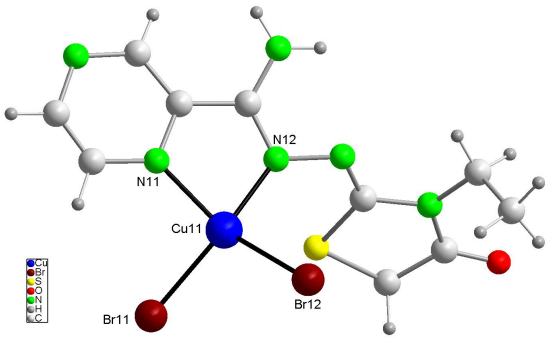


Figura 3.4 *Estructura molecular de [Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]*

Se probaron varios cristales de [Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$] debido a la incertidumbre respecto a la determinación de la celdilla unidad y el grupo espacial correctos. Los cristales presentan más de una red de difracción, es decir, son maclas no-merohédricas. En el cristal medido, se observaron dos redes principales que se indexaron con el programa CELL_NOW. La indexación se realizó contemplando las dos redes simultáneamente y la reducción de los datos utilizando el programa TWINABS, con las reflexiones de la red principal (mayoritaria en un 86 % aprox.) corregidas de absorción.

La incertidumbre de una celdilla ortorrómbica o monoclínica, el grupo espacial correcto es el ortorrómbico ($P2_12_12_1$), con beta próximo a 90º (macla pseudo-merohédrica), se resolvió confirmando que el grupo espacial correcto es el ortorrómbico ($P2_12_12_1$).

La resolución de la estructura y su refinamiento presentó problemas debido a que las moléculas del complejo están completamente desordenadas dentro de la propia estructura en $P2_12_12_1$, por lo que se construyó la segunda posición desordenada de la molécula que solapa consigo misma. La ocupación de ambas orientaciones está refinada y resulta un valor final del 71.3(3) % para la ocupación

mayoritaria (de Cu(11) a C(111)) y su complementario del 28.7(3) % para la minoritaria (de Cu(21) a C(211)).

Además, la estructura es una macla racémica, que también se ha refinado simultáneamente empleando las instrucciones TWIN y BASF. El valor final del parámetro de Flack es de 0.52(5), indicando que hay una proporción similar de ambas estructuras enantioméricas.

Este compuesto de Cu^{II} presenta una geometría plano-cuadrada distorsionada, donde el ligando PzAm4Eotaz actúa como bidentado neutro NN (nitrógenos pirazínico y azometino) y las posiciones de coordinación restantes están ocupadas por dos bromuros.

Tabla 3.8 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]

[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]			
Distancias/Å		*Ángulos/º*	
Cu(11)-N(12)	1.966(12)	N(12)-Cu(11)-N(11)	80.9(5)
Cu(11)-N(11)	2.024(10)	N(12)-Cu(11)-Br(11)	163.7(4)
Cu(11)-Br(11)	2.367(4)	N(11)-Cu(11)-Br(11)	95.6(4)
Cu(11)-Br(12)	2.368(4)	N(12)-Cu(11)-Br(12)	95.8(4)
		N(11)-Cu(11)-Br(12)	145.9(4)
		Br(11)-Cu(11)-Br(12)	95.77(15)

Las distancias Cu(11)-N(11) y Cu(11)-N(12) correspondientes al N pirazínico y N azometino, respectivamente, son similares y las distancias Cu-Br en torno a 2.37 Å, concuerdan con los valores encontrados para estos enlaces en otros complejos de cobre con esta geometría[12,13].

Tabla 3.9 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]		
N(15)-H(15A)…Br(11)[1]	0.88	2.59	3.331(14)	142.1
N(15)-H(15B)…Br(12)[2]	0.88	2.74	3.542(14)	152.3
[1] x, y-1, z [2] x-1/2, -y+1/2, -z				

Las propias limitaciones estructurales del ligando tiazolidín-4-ona hacen que los ángulos se desvíen de la idealidad de un entorno plano-cuadrado, así los ángulos *trans* presentan unos valores de 163.7(4)º para N(12)-Cu-Br(11) y 145.9(4)º para N(11)-Cu-Br(12), observándose claramente la distorsión que presenta dicha estructura.

Esta estructura cristalina está estabilizada por interacciones débiles intermoleculares como se muestra en la Tabla 3.9. Así, el enlace N-H del grupo N(5)-H_2 amino forma enlaces de hidrógeno con los bromo terminales de moléculas vecinas formando cadenas lineales a lo largo del eje *b*, como se muestra en la Figura 3.5.

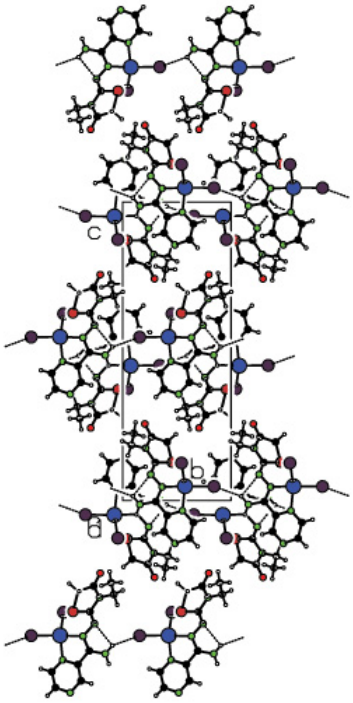


Figura 3.5 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2] en el plano bc*

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3.1.3.2.4.2 Estructuras cristalinas con índice de coordinación 5

- *Geometría piramidal cuadrada distorsionada*

a) [Cu(PzAm4Motaz)$_2$(H_2O)](ClO_4)$_2$·1/2CH_3CN

La estructura cristalina de [Cu(PzAm4Motaz)$_2$(H_2O)](ClO_4)$_2$·1/2CH_3CN se ha obtenido de la lenta evaporación de las aguas madres en una mezcla de metanol/acetonitrilo, a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.2.2. La Figura 3.6 muestra esta estructura, cuyas distancias y ángulos de enlace se reflejan en la Tabla 3.10.

La unidad asimétrica está formada por un monómero de Cu^{II}, por dos aniones perclorato y media molécula de CH_3CN de cristalización. El monómero posee un índice de coordinación 5, ya que el átomo metálico está coordinado a dos ligandos PzAm4Motaz, que actúan como bidentados neutros NN, a través de los nitrógenos pirazínico y azometino y, también está coordinado a una molécula de agua.

Dos posibles geometrías son conocidas para complejos con número de coordinación cinco, bipirámide trigonal (*bpt*) y piramidal cuadrada (*pc*), que pueden ser evaluadas mediante el parámetro estructural de Addison τ[14,15,16]. Éste se define como $\boldsymbol{\tau=(\beta-\alpha)/60}$, siendo β y α los dos ángulos mayores en un entorno pentacoordinado para el metal. Cuando el valor del índice de trigonalidad τ es 0, la geometría se considera una pirámide cuadrada, mientras que si es 1, se trata de bipirámide trigonal.

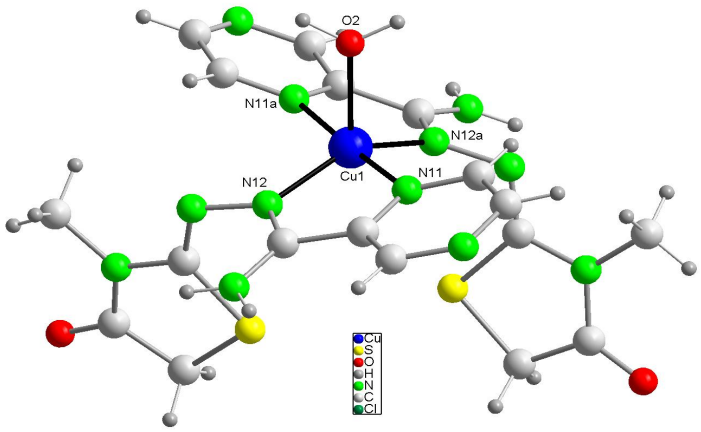


Figura 3.6 *Estructura del catión $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)]^+$*

Este compuesto presenta un valor de τ de 0.47, que aún siendo éste un valor intermedio entre las dos geometrías ideales, está más próximo a una geometría piramidal cuadrada distorsionada, de forma que la posición apical está ocupada por una molécula de agua, como demuestra la distancia de enlace más larga Cu(1)-O(2) de 2.179(3) Å y la base de la pirámide la forman los nitrógenos de ambos ligandos, con distancias Cu(1)-N(11) y Cu(1)-N(12) de 2.017(3) y 1.956(3) Å.

La distorsión en el poliedro de coordinación mencionada anteriormente, expresada mediante el parámetro τ, también se pone de manifiesto en los ángulos basales que oscilan entre 80.26(11)º y 100.73(11)º y en los ángulos en *trans* N(12)-

Cu(1)-N(12a) y N(11)-Cu(1)-N(11a) con valores de 148.08(17)º y 176.47(16)º, los cuales difieren de los valores ideales de 90º y 180º, respectivamente.

El plano basal presenta un rms de 0.3000 Å, indicativo de una gran desviación de la planaridad y donde el átomo de cobre está situado a una distancia de 0.2380 Å por debajo de dicho plano. Además, esta desviación de la planaridad también se observa en el plano formado por los átomos C(16)-N(12)-N(13)-C(17)-S(1)-N(14), ya que presenta un rms de 0.2922 Å, de manera que está orientado perpendicularmente al plano basal, formando un ángulo de 78.94(0.06)º y al plano de la pirazina, formando un ángulo de 89.17(0.10)º.

Tabla 3.10 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)\cdot 1/2CH_3CN$

$[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)\cdot 1/2CH_3CN$			
Distancias/Å		*Ángulos/º*	
Cu(1)-N(12)[1]	1.956(3)	N(12)[1]-Cu(1)-N(12)	148.08(17)
Cu(1)-N(12)	1.956(3)	N(12)[1]-Cu(1)-N(11)	100.73(11)
Cu(1)-N(11)	2.017(3)	N(12)-Cu(1)-N(11)	80.26(11)
Cu(1)-N(11)[1]	2.017(3)	N(12)[1]-Cu(1)-N(11)[1]	80.26(11)
Cu(1)-O(2)	2.179(3)	N(12)-Cu(1)-N(11)[1]	100.73(11)
		N(11)-Cu(1)-N(11)[1]	176.47(16)
		N(12)[1]-Cu(1)-O(2)	105.96(8)
		N(12)-Cu(1)-O(2)	105.96(8)
		N(11)-Cu(1)-O(2)	88.23(8)
		N(11)[1]-Cu(1)-O(2)	88.23(8)

[1] x+1/2, y-1/2, -z+1/2

El empaquetamiento cristalino se caracteriza por la existencia de interacciones débiles intermoleculares (Tabla 3.11). Así, el grupo $N(5)H_2$ y las moléculas de agua interaccionan débilmente con los oxígenos del grupo perclorato y del grupo carbonilo del anillo tiazolidínico y, éste último a su vez, también forma enlaces de hidrógeno con moléculas de H_2O vecinas, dando lugar a un entramado tridimensional (Figura 3.7), donde se observa que mediante enlaces de hidrógeno los complejos forman dos tipos de cavidades de diámetro 4.54 y 5.22 Å. En la primera de las cavidades se acomodan las moléculas de acetonitrilo independientes y la segunda cavidad permanece vacía dando lugar a la formación de huecos a lo largo del eje *c*.

Dadas las anteriores características de la estructura cristalina, este compuesto puede considerarse como un polímero de coordinación poroso o un andamiaje metal-orgánico (MOFs), con capacidad de almacenar pequeñas moléculas como el acetonitrilo o gases como CO_2 u otros. Las características

cristalográficas del compuesto, nos han impedido profundizar en el estudio de las propiedades de este material poroso.

Tabla 3.11 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)\cdot 1/2CH_3CN$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
	$[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)\cdot 1/2CH_3CN$			
O(2)-H(2)…O(1)[2]	0.94	1.96	2.823(3)	152.5
N(15)-H(15A)…O(12)[3]	0.88	2.07	2.947(4)	173.3
N(15)-H(15B)…O(1)[4]	0.88	2.09	2.958(4)	167.6

[1] x+1/2, y-1/2, -z+1/2 [2] –x, y-1/2, -z+1/2 [3] x-1/2, y+1/2, -z [4] x+1/2, -y+1, -z

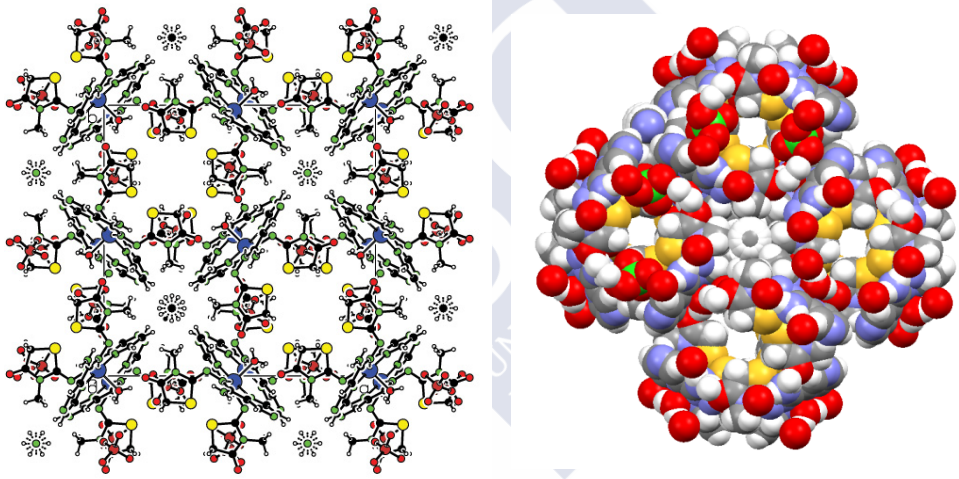


Figura 3.7 *Red tridimensional de $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1/2CH_3CN$ mostrando las cavidades y los huecos formados en el plano ab*

b) $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$

Estos compuestos cristalinos de Cu^{II} se han obtenido de la lenta evaporación de las aguas madres en una mezcla de metanol/acetonitrilo, a partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en los apartados 3.1.2.2 y 3.1.2.3. En las Figuras 3.8-3.10 se encuentran representadas dichas estructuras y las distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 3.12. Dada la similitud de las estructuras, las discutiremos conjuntamente.

Estos complejos de cobre monoméricos presentan índice de coordinación 5, donde el átomo metálico central está coordinado a dos ligandos bidentados neutros NN (nitrógenos pirazínico y azometino), ocupando las posiciones ecuatoriales, mientras que la quinta posición la ocupa un oxígeno procedente de un anión nitrato o perclorato en posición apical, formando una geometría pirámidal cuadrada distorsionada, tal como indica el parámetro Addison τ[14-16] de 0.30, 0.28 y 0.17 para $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$, respectivamente.

La distancia Cu-O apical, en torno a 2.401 Å, es superior en todos los casos a las distancias Cu-N que forman la base de la pirámide, entre 1.979(16) Å y 2.022(2) Å, lo cual es típico del efecto *Jahn-Teller* presente en los complejos de Cu^{II}.

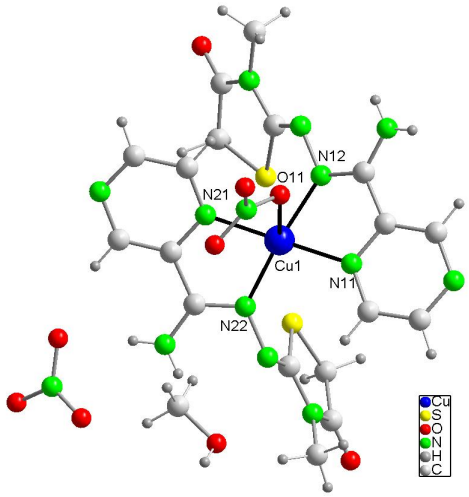


Figura 3.8 *Estructura molecular de* $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$

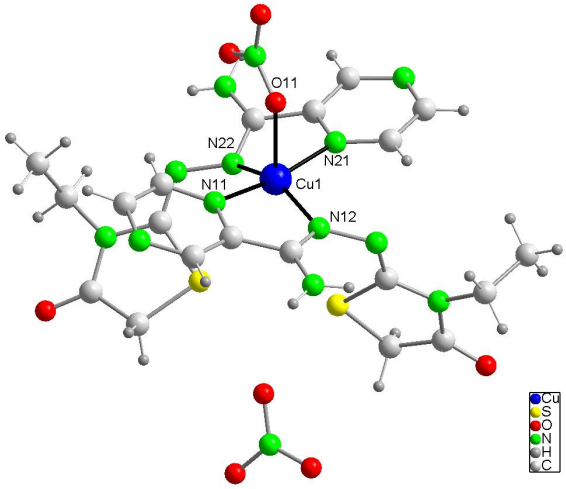


Figura 3.9 *Estructura molecular de* $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$

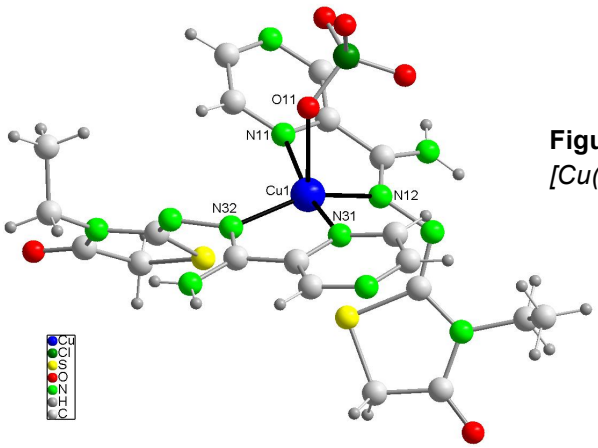


Figura 3.10 *Estructura del catión* $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)]^+$

Tabla 3.12 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$

$[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3O$		$[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$		$[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$	
		Distancias/Å			
Cu(1)-N(22)	1.976(2)	Cu(1)-N(22)	2.005(16)	Cu(1)-N(32)	1.982(5)
Cu(1)-N(21)	1.993(2)	Cu(1)-N(21)	1.999(16)	Cu(1)-N(31)	2.001(4)
Cu(1)-N(11)	1.994(2)	Cu(1)-N(11)	2.002(16)	Cu(1)-N(11)	1.987(5)
Cu(1)-N(12)	2.022(2)	Cu(1)-N(12)	1.979(16)	Cu(1)-N(12)	1.965(5)
Cu(1)-O(11)	2.419(2)	Cu(1)-O(11)	2.332(16)	Cu(1)-O(11)	2.453(4)
		Ángulos/º			
N(22)-Cu(1)-N(21)	80.88(9)	N(22)-Cu(1)-N(21)	80.88(9)	N(32)-Cu(1)-N(31)	81.59(18)
N(22)-Cu(1)-N(11)	101.87(9)	N(22)-Cu(1)-N(11)	101.87(9)	N(32)-Cu(1)-N(11)	104.55(18)
N(21)-Cu(1)-N(11)	170.55(9)	N(21)-Cu(1)-N(11)	170.55(9)	N(31)-Cu(1)-N(11)	164.21(18)
N(22)-Cu(1)-N(12)	151.48(9)	N(22)-Cu(1)-N(12)	151.48(9)	N(32)-Cu(1)-N(12)	153.98(19)
N(21)-Cu(1)-N(12)	101.68(9)	N(21)-Cu(1)-N(12)	101.68(9)	N(31)-Cu(1)-N(12)	99.66(18)
N(11)-Cu(1)-N(12)	80.28(9)	N(11)-Cu(1)-N(12)	80.28(9)	N(11)-Cu(1)-N(12)	81.28(18)
N(22)-Cu(1)-O(11)	129.71(9)	N(22)-Cu(1)-O(11)	129.71(9)	N(32)-Cu(1)-O(11)	94.97(18)
N(21)-Cu(1)-O(11)	86.36(9)	N(21)-Cu(1)-O(11)	86.36(9)	N(31)-Cu(1)-O(11)	82.35(17)
N(11)-Cu(1)-O(11)	84.97(9)	N(11)-Cu(1)-O(11)	84.97(9)	N(11)-Cu(1)-O(11)	82.63(17)
N(12)-Cu(1)-O(11)	78.73(9)	N(12)-Cu(1)-O(11)	78.73(9)	N(12)-Cu(1)-O(11)	111.00(18)

La distorsión de la geometría de *pc,* definida por el parámetro τ, viene dada por los valores de los ángulos basales, alejados de la idealidad de los 90º, como se puede comprobar en los ángulos *cis*, que oscilan entre 80º y 82º y en los ángulos *trans*, difiriendo de la idealidad de los 180º, que oscilan entre 151º y 171º, posiblemente debido a la tensión del ligando. Esto concuerda también con la desviación de la planaridad de los átomos que forman el plano basal y con la gran

torsión que presenta el anillo tiazolidínico respecto al resto de la molécula, de hecho en $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$ se observa una torsión de 56.64(0.15)º.

Tabla 3.13 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
	$[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$			
N(15)-H(15A)…O(23)[1]	0.83	2.44	3.242(3)	163.9
N(15)-H(15A)…O(21)[1]	0.83	2.51	2.940(3)	113.3
N(15)-H(15B)…O(11)[2]	0.81	2.24	3.021(3)	161.8
N(15)-H(15B)…O(13)[2]	0.81	2.58	3.153(3)	129.1
N(25)-H(25A)…O(12)[3]	0.82	2.08	2.886(3)	166.4
N(25)-H(25B)…O(22)	0.84	2.11	2.935(3)	166.3
N(25)-H(25B)…O(21)	0.84	2.45	2.944(3)	118.6
O(10)-H(10)…O(13)[3]	0.82	2.07	2.881(3)	169.5
[1] x, y+1, z-1 [2] –x+1, -y+2, -z [3] –x+1, -y+1, -z+1				
	$[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)$			
N(15)-H(15A)…O(11)[1]	0.86	2.08	2.853(2)	149.0
N(15)-H(15B)…O(21)[2]	0.82	2.04	2.820(2)	159.1
N(25)-H(25A)…O(22)[3]	0.79	2.54	3.053(2)	123.6
N(25)-H(25B)…O(12)[4]	0.92	1.94	2.844(2)	167.6
N(25)-H(25B)…O(13)[4]	0.92	2.63	3.257(2)	126.4
[1] –x+2, -y, -z+1 [2] –x+1, -y, -z+1 [3] –x+1, -y+1, -z [4] –x+2, -y+1, -z				
	$[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$			
N(15)-H(15A)…O(13)[1]	0.86	2.14	2.790(7)	131.8
N(15)-H(15B)…O(12)[2]	0.86	2.20	3.036(6)	162.6
N(35)-H(35A)…O(24)[3]	0.86	2.35	2.993(8)	132.3
N(35)-H(35B)…O(2)[4]	0.86	1.96	2.791(6)	162.6
O(10)-H(10)…O(11)	0.82	2.28	2.861(9)	127.8
[1] –x+2, -y, -z+1 [2] x+1, y, z [3] x, -y+1/2, z-1/2 [4] x-1, -y+1/2, z-1/2				

Las estructuras cristalinas se caracterizan por la existencia de interacciones débiles intermoleculares, recogidas en la Tabla 3.13. El empaquetamiento cristalino de las tres estructuras cristalinas muestra interacciones débiles, donde participan los enlaces N-H del grupo $N(5)-H_2$ de ambos ligandos con los átomos de oxígeno de los grupos NO_3^- y ClO_4^-. Adicionalmente, la presencia de metanol como molécula de cristalización incrementa este tipo de interacciones en $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$. A modo de ejemplo, en la Figura 3.11 se muestra el empaquetamiento creado por estas interacciones en $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$.

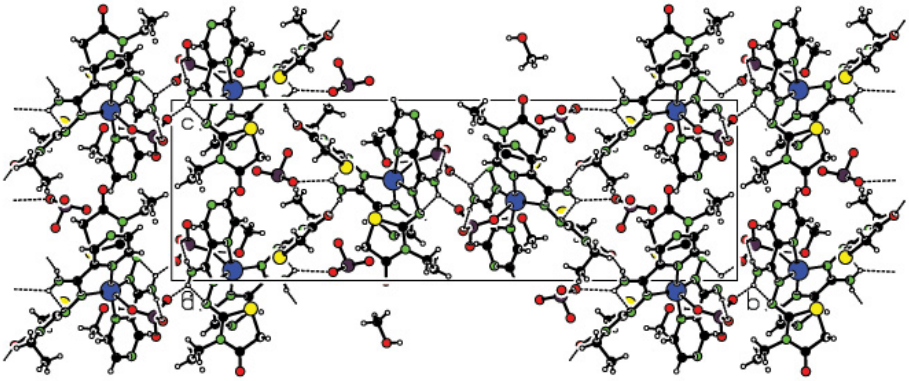


Figura 3.11 *Detalle del empaquetamiento cristalino de $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$ en el plano bc*

c) $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$

Este complejo cristalino de Cu^{II} se ha obtenido a partir de la lenta evaporación de las aguas madres en una mezcla de metanol/acetonitrilo, según lo descrito en el apartado 3.1.2.1. En la Figura 3.12 se encuentra representada dicha estructura y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.14.

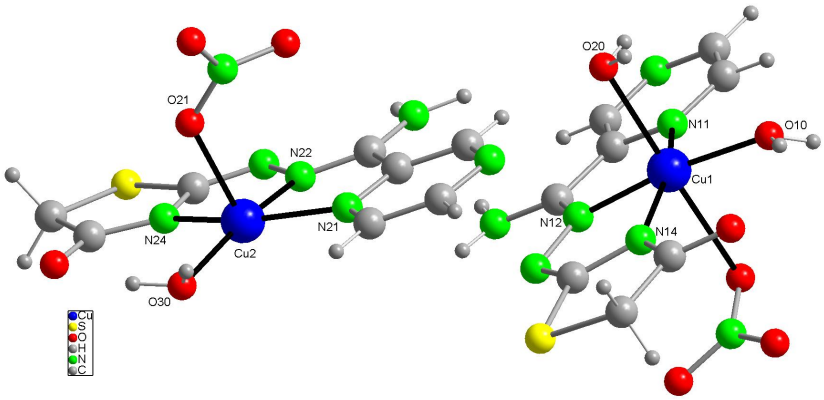


Figura 3.12 *Estructura molecular de $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$*

Tabla 3.14 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$

$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$			
Distancias/Å			
$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]$		*$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$*	
Cu(1)-N(12)	1.924(3)	Cu(2)-N(22)	1.929(3)
Cu(1)-N(14)	1.936(3)	Cu(2)-N(24)	1.950(2)
Cu(1)-O(10)	1.986(3)	Cu(2)-O(30)	1.969(2)
Cu(1)-N(11)	2.040(3)	Cu(2)-N(21)	2.034(3)
Cu(1)-O(20)	2.381(3)	Cu(2)-O(21)	2.318(2)
Cu(1)-O(11)	3.428(11)		
Ángulos/º			
N(12)-Cu(1)-N(14)	79.31(11)	N(22)-Cu(2)-N(24)	79.25(11)
N(12)-Cu(1)-O(10)	172.13(10)	N(22)-Cu(2)-O(30)	167.32(10)
N(14)-Cu(1)-O(10)	98.72(10)	N(24)-Cu(2)-O(30)	94.51(10)
N(12)-Cu(1)-N(11)	80.87(10)	N(22)-Cu(2)-N(21)	79.77(10)
N(14)-Cu(1)-N(11)	159.30(11)	N(24)-Cu(2)-N(21)	159.01(11)
O(10)-Cu(1)-N(11)	100.12(10)	O(30)-Cu(2)-N(21)	105.96(10)
N(12)-Cu(1)-O(20)	94.15(9)	N(22)-Cu(2)-O(21)	108.75(10)
N(14)-Cu(1)-N(20)	94.27(9)	N(24)-Cu(2)-O(21)	95.36(10)
O(10)-Cu(1)-O(20)	93.59(9)	O(30)-Cu(2)-O(21)	82.66(9)
N(11)-Cu(1)-O(20)	93.06(9)	N(21)-Cu(2)-O(21)	91.87(9)
N(12)-Cu(1)-O(11)	81.32(9)		
N(14)-Cu(1)-O(11)	98.21(9)		
O(10)-Cu(1)-O(11)	91.49(8)		
N(11)-Cu(1)-O(11)	72.83(9)		
O(20)-Cu(1)-O(11)	165.66(7)		

La unidad asimétrica de este compuesto contiene dos monómeros distintos, con distinto entorno y con distinto índice de coordinación: $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]$ y $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$ y posee además, una molécula de agua de cristalización. Por un lado, el monómero $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$, presenta un índice de coordinación cinco donde el átomo de Cu^{II} está unido a un ligando PzAm4DHotaz tridentado monoaniónico NNN (a través de los nitrógenos pirazínico, azometino y tiazolidínico) y al oxígeno de una molécula de agua, ocupando las cuatro posiciones ecuatoriales y, la posición apical está ocupada por otro oxígeno procedente del grupo nitrato; de manera que la geometría corresponde a una pirámide cuadrada distorsionada, tal como indica el parámetro Addison τ[14-16] de 0.14.

La distorsión en el poliedro de coordinación también se evidencia en la desviación de los 90º ideales de los ángulos basales que oscilan entre 79.25(11)º y 105.96(10)º y de los ángulos cuyos átomos están en *trans*, N(21)-Cu(2)-N(24) y O(30)-Cu(2)-N(22), con valores de 159.01(11)º y 167.32(10)º, que también difieren

de los 180º ideales, lo que puede ser debido, posiblemente, a la tensión del propio ligando. La distancia Cu-O apical con un valor de 2.318(2) Å es considerablemente superior a las distancias entre el metal y los átomos que forman el plano basal comprendidas entre 1.929 Å y 2.034 Å, como corresponde a complejos de Cu^{II} con *efecto Jahn-Teller*.

Por otro lado, $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]$ posee un átomo de Cu^{II} hexacoordinado a un ligando también tridentado PzAm4DHotaz en disposición *merc*, a dos moléculas de agua y a un anión nitrato monodentado. Por tanto, el centro metálico posee una geometría octaédrica distorsionada por efecto *Jahn-Teller* como cabría esperar para un ion d^9 como es el Cu^{II} [17,18]. Esta elongación por efecto *Jahn-Teller* se observa en las dos distancias Cu-O, con valores de 3.428(11) Å y 2.381(3) Å, que corresponden a Cu-O del anión nitrato y de una molécula del agua, respectivamente. Estas distancias son relativamente más largas que las distancias que se encuentran en el plano ecuatorial Cu-N (que varían entre 1.924-2.040 Å), y Cu-O con un valor de 1.986(3) Å. Esta última distancia es 0.4 Å más corta que la Cu-O apical y revela claramente la elongación de este octaedro debido al efecto *Jahn-Teller*.

La distorsión de la geometría octaédrica también se pone de manifiesto en los valores observados de los ángulos de enlace en torno al átomo metálico, destacando los ángulos en *trans* O(20)-Cu(1)-O(11), O(10)-Cu(1)-N(12) y N(11)-Cu(1)-N(14) con valores de 165.66(7)º, 172.13(10)º y 159.30(11)º, respectivamente, los cuales difieren de los 180º ideales, lo cual puede ser debido probablemente a las limitaciones conformacionales de la molécula.

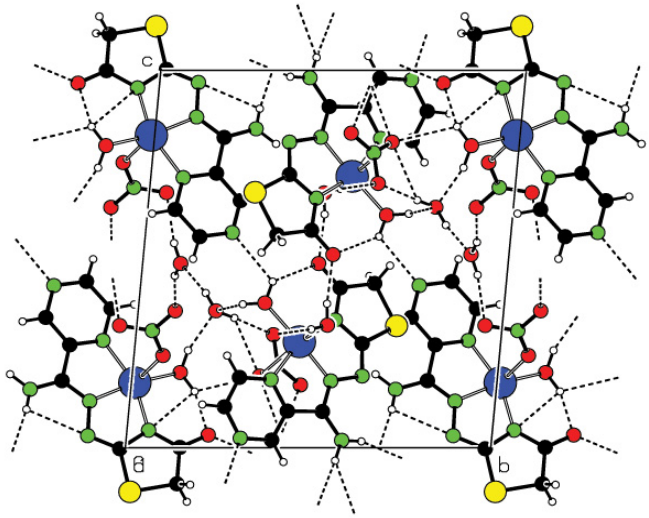


Figura 3.13 *Detalle del empaquetamiento cristalino de $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$ en el plano bc mostrando los enlaces de hidrógeno*

El ángulo que forma el plano de la pirazina N(1)-C(1)-C(2)-N(6)-C(4)-C(5) con la cadena C(6)-N(2)-N(3)-C(7)-S en $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]$ y $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$ es de 3.11(0.14)º y 7.21(0.13)º, respectivamente, y a su vez, estos planos de la cadena y los correspondientes anillos tiazolidín-4-ona, forman entre ellos ángulos de 0.18(0.14)º y 5.13(0.11)º, respectivamente, indicativo de la planaridad en todo el ligando.

En esta estructura cristalina, además de los enlaces débiles típicos del ligando, la existencia del agua, tanto como ligando, como molécula de cristalización, da lugar a un autoensamblaje supramolecular debido a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, tal como se muestra en la Figura 3.13.

En estas interacciones débiles participan, además de las moleculas de H_2O, los enlaces N-H del grupo $N(5)H_2$ amino, los oxígenos de los grupos NO_3^- y del anillo tiazolidínico y el N(6) pirazínico.

Tabla 3.15 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$				
$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]$				
O(10)-H(10A)…O(1)	0.91	2.26	2.965(3)	133.7
O(10)-H(10A)…N(26)[1]	0.91	2.41	2.986(3)	121.3
O(10)-H(10B)…O(40)[2]	0.87	2.00	2.712(3)	138.6
O(20)-H(20A)…O(1)[1]	0.82	1.90	2.708(3)	169.8
O(20)-H(20B)…O(13)[3]	0.72	2.12	2.801(3)	161.6
O(20)-H(20B)…O(12)[3]	0.72	2.61	3.085(3)	125.6
N(15)-H(15A)…O(2)[4]	0.81	2.01	2.785(3)	161.2
N(15)-H(15B)…O(12)[5]	0.92	2.30	3.216(4)	177.3
N(15)-H(15B)…O(11)[5]	0.92	2.43	3.074(3)	127.7
$[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$				
O(30)-H(30A)…O(2)	0.95	1.90	2.816(3)	160.8
O(30)-H(30A)…O(11)[6]	0.95	2.51	2.976(3)	110.2
O(30)-H(30B)…O(40)[7]	0.91	1.83	2.712(3)	162.5
N(25)-H(25A)…N(16)[8]	0.81	2.15	2.951(4)	168.1
N(25)-H(25B)…O(20)	0.95	2.61	3.539(3)	167.2
O(40)-H(40A)…O(50)	0.89	1.79	2.671(4)	169.0
O(40)-H(40B)…O(13)[3]	0.86	1.91	2.771(3)	177.0
O(40)-H(40B)…O(11)[3]	0.86	2.44	2.979(3)	121.6
O(50)-H(50A)…O(22)[9]	0.82	1.95	2.756(4)	170.3
O(50)-H(50B)…O(23)[10]	0.98	1.81	2.745(4)	157.5

[1] –x+1, -y+1, -z+1 [2] x-1, y, z [3] x+1, y, z [4] –x, -y+2, -z [5] –x, -y+1, -z [6] x, y+1, z [7] x-1, y+1, z
[8] –x+1, -y+1, -z [9] –x+1, -y+1, -z+1, [10] x, y-1, z

Así, los distintos monómeros están conectados por enlaces de hidrógeno de forma que en estas interacciones débiles participan, además de las moléculas de H_2O, los enlaces N-H del grupo $N(5)H_2$ amino, los oxígenos de los grupos NO_3^- y del anillo tiazolidínico y el N(6) pirazínico. La Tabla 3.15 recoge los parámetros de enlaces de hidrógeno para estas estructuras.

Los monómeros se alinean a lo largo del eje *b*, tal como se muestra en la Figura 3.14, formando cadenas alternas de $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]$ y de $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]$ con las moléculas de agua distribuidas entre ellos.

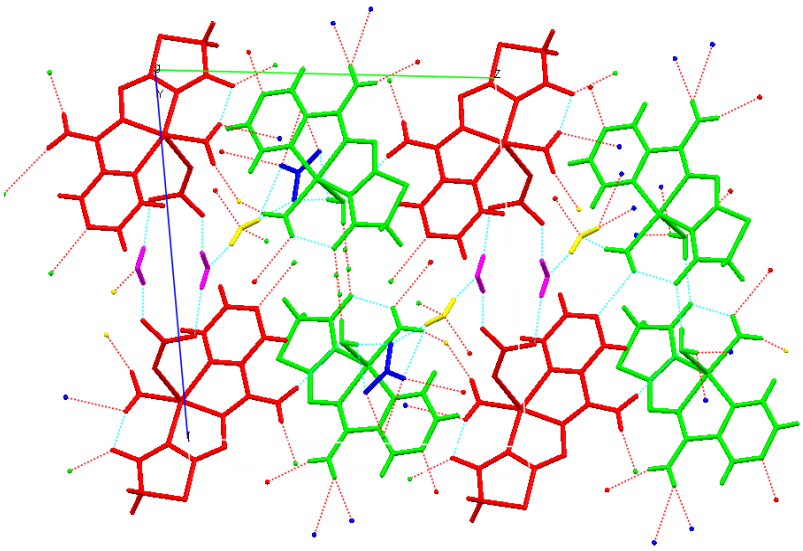


Figura 3.14 *Detalle del empaquetamiento cristalino de $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$ a lo largo del eje b*

La presencia de anillos aromáticos y de los anillos quelatos que se forman con la coordinación al Cu^{II}, permiten establecer interacciones no covalentes de apilamiento π-π[24]. Los principales parámetros se muestran en la Tabla 3.16.

Así, se establecen estas interacciones de apilamiento π-π entre los anillos quelatos Cu(2)/N(22)/N(23)/C(27)/N(24) y entre los anillos tiazolidínicos con el anillo pirazina y con los anillos quelatos Cu(2)/N(22)/N(23)/C(27)/N(24) y Cu(2)/N(21)/C(25)/C(26)/N(22), con distancias centroide-centroide entre 3.338 Å y 3.934 Å. Además, existen interacciones entre el átomo de Cu(2) con un anillo tiazolidín de una molécula similar, con una distancia de 3.53 Å y el anillo está desplazado

unos 21.64º del Cu(2). Por último, la estabilización del empaquetamiento cristalino se ve reforzado con interacciones CH···π, CO···π y NO···π (Tabla 3.16).

Tabla 3.16 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para $[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)_2]\cdot[Cu(NO_3)(PzAm4DHotaz)(H_2O)]\cdot H_2O$

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(5)[1]	3.934	- 3.240	3.532	9.74	26.11	34.54
Cg(2)···Cg(4)[2]	3.773	- 3.439	- 3.283	6.88	29.52	24.29
Cg(3)···Cg(3)[2]	3.692	- 3.256	- 3.256	0.00	28.11	28.11
Cg(3)···Cg(4)[2]	3.338	- 3.284	- 3.302	3.85	8.49	10.32
Cg(4)···Cg(2)[2]	3.773	- 3.283	- 3.439	6.88	24.29	29.52
Cg(4)···Cg(3)[2]	3.338	- 3.302	- 3.284	3.85	10.32	8.49
Cg(5)···Cg(1)[1]	3.934	3.532	- 3.240	9.74	34.54	26.11
[1] = x, y ,z; [2] = -x, 2-y, -z						
Cg···Me	d[Cg(I)-Me(J)]	d⊥[Me(J)···P(I)]			β	
Cg(4)···Cu(2)[2]	3.528	- 3.279			21.64	
[2] = -x, 2-y, -z						
CH···π	d[H(I)-Cg(J)]	d⊥[H(J)···P(I)]	<(CH(I)-Cg(J))	d[C(I)-Cg(J)]	<(CH(I)-π)	γ
C(28)-H(28B)···Cg(2)[2]	2.810	- 2.790	128	3.516	43	7.49
[2] = -x, 2-y, -z						
YX···π	d[X(I)-Cg(J)]	d⊥[X(J)···P(I)]	<(YX(I)-Cg(J))	d[Y(I)-Cg(J)]	<(YX(I)-π)	γ
C(29)-O(2)···Cg(6)[1]	3.225	- 3.189	110	3.832	12.60	8.56
N(1)-O(12)···Cg(7)[2]	3.817	- 3.314	65	3.482	10.28	29.76
N(1)-O(12)···Cg(8)[2]	3.283	- 3.251	73	3.156	9.59	8.01
N(1)-O(12)···Cg(6)[3]	3.970	2.933	98	3.373	10.00	9.08
N(1)-O(13)···Cg(8)[2]	3.605	-3.172	59	3.156	5.89	28.37
N(2)-O(22)···Cg(2)[4]	3.147	3.022	97	3.534	3.81	16.20
N(2)-O(22)···Cg(5)[4]	3.369	3.071	110	3.980	8.91	24.30
[1] = x, 1+y ,z; [2] = x, y, z; [3] = -1+x, y, z; [4] = x, y, z						

Centroides: Cg(1): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(2): Cu(2)/N(21)/C(25)/C(26)/N(22); Cg(3): Cu(2)/N(22)/N(23)/C(27)/N(24); Cg(4): S(2)/C(27)/N(24)/C(29)/C(28); Cg(5): N(21)/C(21)/C(22)/N(26)/C(24)/C(25); Cg(6): N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15); Cg(7): Cu(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12); Cg(8): Cu(1)/N(12)/N(13)/C(17)/N(14)

- Geometría bipiramidal trigonal distorsionada

[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br, [Cu(PzAm4Eotaz)$_2$Br]Br y [Cu(PzAm4Eotaz)$_2$Cl]Cl·H$_2$O

Los complejos de Cu^{II} de formulación general $[Cu(L)_2X]X$ se han obtenido de la lenta evaporación de las aguas madres en una mezcla de metanol/acetonitrilo, a

partir de monocristales obtenidos de acuerdo con lo descrito en los apartados 3.1.2.2 y 3.1.2.3. En las Figuras 3.15-3.17 se encuentran representadas dichas estructuras y las distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 3.17. Dada la similitud de las estructuras, las discutiremos conjuntamente.

Estos complejos de Cu^{II} son especies monoméricas, donde el átomo metálico central se encuentra pentacoordinado a dos ligandos que actúan como bidentados neutros NN (nitrógenos pirazínico y azometino) y la quinta posición está ocupada por un anión bromuro o cloruro, dependiendo de la estructura cristalina.

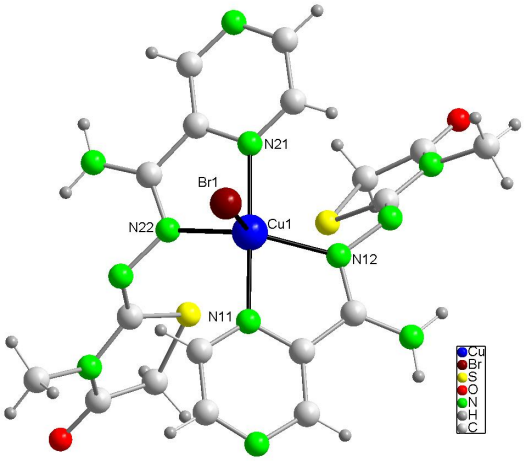


Figura 3.15 *Estructura del catión* $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]^+$

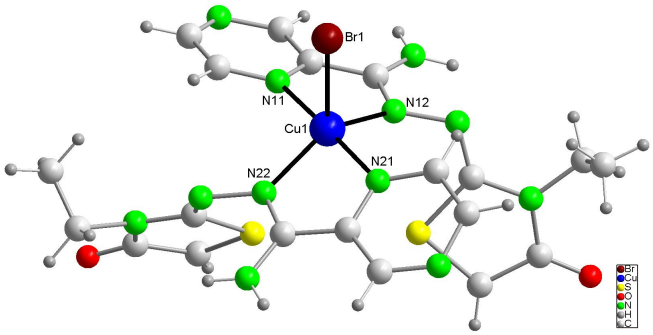


Figura 3.16 *Estructura del catión* $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]^+$

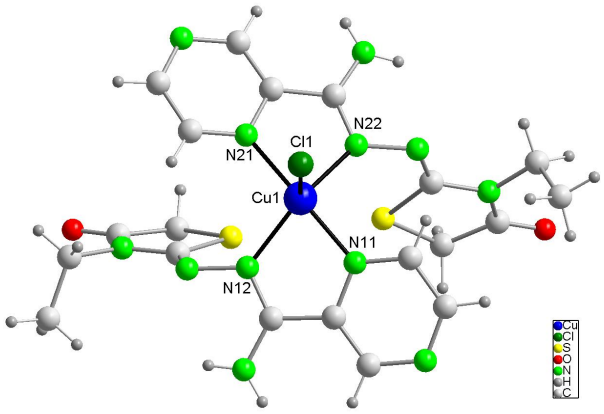


Figura 3.17 *Estructura del catión $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]^+$*

El parámetro de Addison τ[14-16] para $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl\cdot H_2O$ es de 0.61, 0.59 y 058, respectivamente, indicando una geometría bipirámide trigonal distorsionada. Teniendo en cuenta los ángulos de enlace, las posiciones apicales de la bipirámide trigonal que corresponde a los dos nitrógenos pirazínicos, con valores para los ángulos N(11)-Cu-N(21) que oscilan entre 175º y 178º y el plano de la *bpt* que está ocupada por dos nitrógenos azometinos N(2) y un haluro (Figura 3.18) con ángulos que oscilan entre 80º y 141º bastante alejados de la idealidad de los 120º para una geometría *bpt* regular, es indicativo de la distorsión mencionada anteriormente.

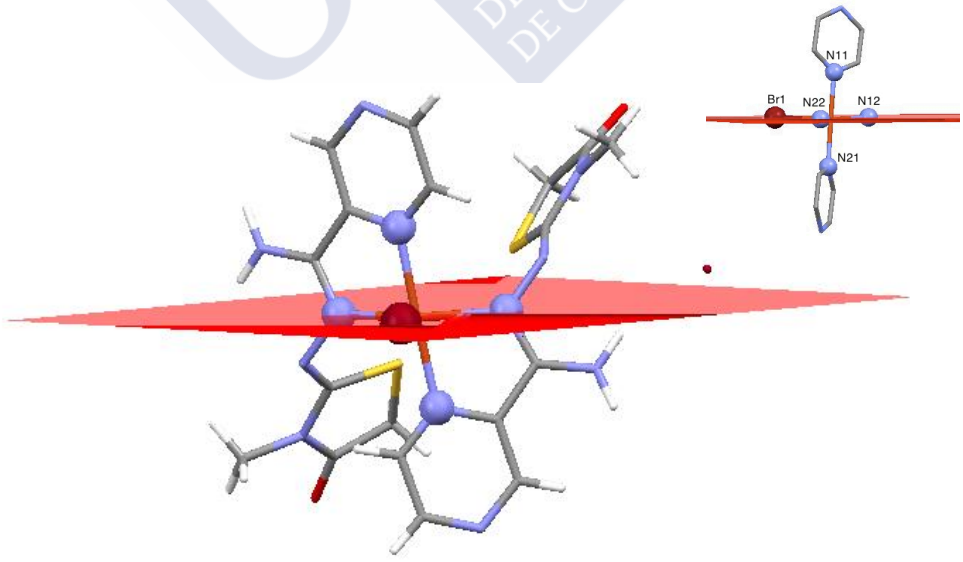


Figura 3.18 *Estructura de $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$ mostrando el plano basal de la bpt*

Destacamos también que los ligandos no son planos, sobre todo en $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl·H_2O$, ya que la pirazina y la cadena C(6)-N(2)-N(3)-C(7)-S(1)-N(4) forman ángulos de aproximadamente 73º, aunque en $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$ este ángulo es de 7.43(1.19)º, lo que indica una mayor planaridad del ligando en este complejo.

Tabla 3.17 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl·H_2O$

	$[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$	$Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$	$Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl·H_2O$
		Distancias/Å	
Cu(1)-N(11)	1.980(7)	1.994(7)	1.974(4)
Cu(1)-N(22)	1.989(8)	2.015(8)	2.038(4)
Cu(1)-N(21)	1.997(7)	2.001(8)	1.983(4)
Cu(1)-N(12)	2.002(7)	2.023(8)	2.030(4)
Cu(1)-X(1)	2.573(17)	2.553(15)	2.419(13)
		Ángulos/º	
N(11)-Cu(1)-N(22)	97.8(3)	98.7(3)	97.4(15)
N(11)-Cu(1)-N(21)	177.8(3)	176.1(3)	175.1(15)
N(22)-Cu(1)-N(21)	80.5(3)	80.2(3)	80.5(15)
N(11)-Cu(1)-N(12)	79.7(3)	80.5(3)	80.1(16)
N(22)-Cu(1)-N(12)	141.1(3)	140.9(3)	140.4(16)
N(21)-Cu(1)-N(12)	100.8(3)	97.9(3)	98.7(16)
N(11)-Cu(1)-X(1)	88.5(2)	91.3(2)	94.3(11)
N(22)-Cu(1)-X(1)	104.7(2)	112.5(2)	105.7(11)
N(21)-Cu(1)-X(1)	93.3(2)	92.6(2)	90.5(11)
N(12)-Cu(1)-X(1)	114.0(2)	106.6(2)	113.9(12)
X = -Br, -Cl			

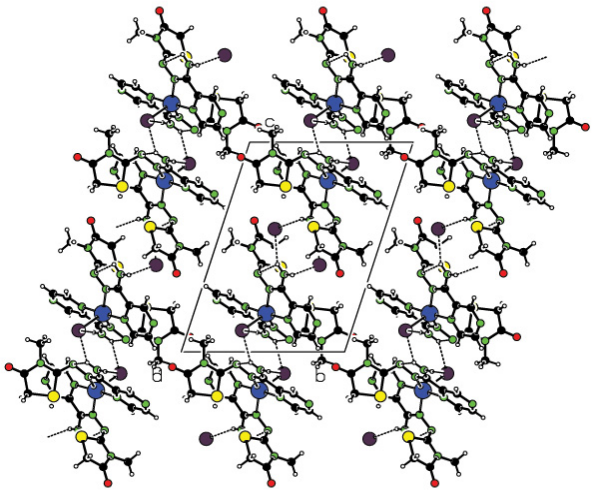


Figura 3.19 *Detalle del empaquetamiento cristalino de $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$ en el eje a*

Todas las estructuras cristalinas muestran interacciones débiles, tal como se muestra en la Tabla 3.18, donde participan los enlaces N-H de los grupos N(5)-H_2 amino con los halógenos, tanto el que está coordinado como el que está fuera de la esfera de coordinación. Adicionalmente, la presencia de una molécula de H_2O de cristalización en $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl\cdot H_2O$ posibilita un mayor número de enlaces de hidrógeno, concretamente con el oxígeno del anillo tiazolidínico y el anión Cl^-, dando como resultado en todos los casos un empaquetamiento cristalino por enlaces de hidrógeno tal como se muestra en la Figura 3.19.

Tabla 3.18 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl\cdot H_2O$

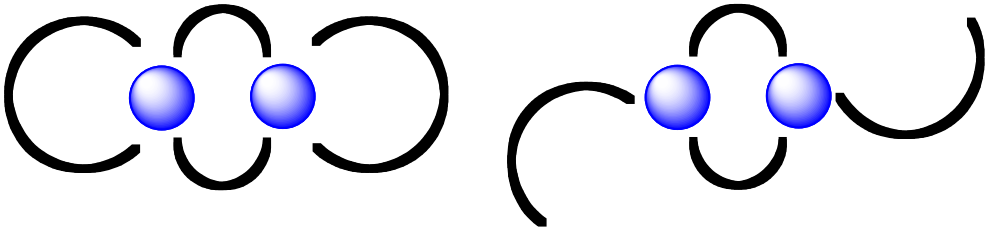
D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		$[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br$		
N(15)-H(15A)…Br(1)[1]	0.88	2.66	3.378(8)	139.3
N(15)-H(15B)…Br(1)[2]	0.88	2.50	3.350(7)	163.4
N(25)-H(25A)…Br(2)	0.88	2.59	3.395(8)	151.9
N(25)-H(25B)…Br(2)[3]	0.88	2.52	3.353(8)	157.5
[1] -x, -y+1, -z [2] x-1, y, z [3] –x+1, -y+1, -z+1				
		$[Cu(PzAm4Eotaz)_2Br]Br$		
N(15)-H(15A)…Br(2)[1]	0.88	2.55	3.315(8)	146.1
N(15)-H(15B)…Br(2)[2]	0.88	2.52	3.360(7)	158.9
N(25)-H(25A)…Br(1)[3]	0.88	2.68	3.377(8)	137.1
N(25)-H(25B)…Br(1)[4]	0.88	2.53	3.393(9)	165.6
[1] -x+1, -y+1, -z [2] x, y-1, z [3] –x+2, -y, -z+1 [4] x+1, y, z				
		$Cu(PzAm4Eotaz)_2Cl]Cl\cdot H_2O$		
N(15)-H(15A)…Cl(1)[1]	0.86	2.44	3.290(4)	169.7
N(15)-H(15B)…Cl(1)[2]	0.84	2.64	3.220(4)	127.3
N(25)-H(25A)…Cl(2)[3]	0.85	2.38	3.214(4)	166.1
N(25)-H(25B)…Cl(2)[4]	0.85	2.45	3.191(4)	146.3
O(3)-H(3A)…Cl(2)[3]	0.92	2.25	3.164(4)	171.9
O(3)-H(3A)…O(2)[4]	0.92	2.02	2.934(6)	173.2
[1] x+1, y, z [2] –x+1, -y+1, -z+1 [3] x-1, y, z [4] -x+1, -y+1, -z				

3.1.3.2.4.3 Estructuras cristalinas de complejos dinucleares

Los complejos dinucleares se pueden clasificar como[20]:

- Dímeros cíclicos
- Dímeros acíclicos

Esta clasificación se ha realizado en función de la coordinación del ligando y de los grupos, acetato y cloruro, que actúan como puente, tal como se representa en el Esquema 3.5.



Dímero cíclico **Dímero acíclico**

Esquema 3.5

La mayoría de los dímeros obtenidos son cíclicos debido a la presencia de varios átomos dadores en el ligando y por tanto, forman anillos quelato al coordinarse al átomo metálico. Sin embargo, el hecho de que los ligandos actúen como monodentados en $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y en $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$, nos permite clasificar estos complejos como dímeros acíclicos.

a) Dímeros con μ-acetato:

a.1) Dímero cíclico $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$

Este complejo de Cu^{II} se obtuvo a partir de la lenta evaporación de las aguas madres a partir de la reacción de HPzAm4DHotaz con $Cu(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ en una mezcla de metanol/acetonitrilo, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.2.1. En la Figura 3.20 se encuentra representada dicha estructura y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.19.

En este compuesto, los ligandos HPzAm4DHotaz actúan como tridentados desprotonados NNN a través de los nitrógenos pirazínico, azometino y tiazolidínico, y los ligandos acetato actúan como monodentados puente. Cada átomo metálico de Cu^{II} se encuentra pentacoordinado, ya que está unido a los tres átomos de nitrógeno del ligando y a dos átomos de oxígeno de dos grupos acetato distintos, uno en posición axial y otro en posición apical. La geometría para este complejo se describe como piramidal cuadrada, tal como nos indica su valor de τ[14-16] de 0.29.

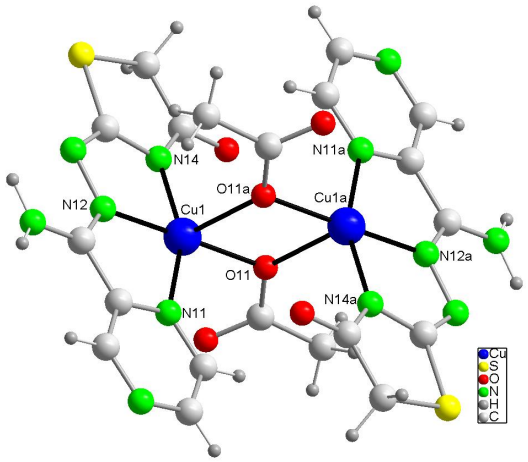


Figura 3.20 *Estructura molecular de [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$*

Tabla 3.19 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O

[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O			
Distancias/Å		*Ángulos/º*	
Cu(1)-N(12)	1.924(3)	N(12)-Cu(1)-O(11)	174.36(13)
Cu(1)-O(11)	1.936(3)	N(12)-Cu(1)-N(14)	79.26(13)
Cu(1)-N(14)	1.986(3)	O(11)-Cu(1)-N(14)	105.47(12)
Cu(1)-N(11)	2.040(3)	N(12)-Cu(1)-N(11)	79.30(13)
Cu(1)-O(11)^1	2.381(3)	O(11)-Cu(1)-N(14)	96.40(12)
Cu(1)-Cu(1)^1	3.428(11)	N(14)-Cu(1)-N(11)	157.17(13)
O(11)-O(11)^1	2.661(5)	N(12)-Cu(1)-O(11)^1	100.74(12)
		O(11)-Cu(1)-O(11)^1	75.32(11)
		N(14)-Cu(1)-O(11)^1	103.74(12)
		N(11)-Cu(1)-O(11)^1	87.90(12)
		Cu(1)-O(11)-Cu(1)^1	104.68(11)

^{1} –x+1/2, -y+1/2, -z

Como es frecuente en complejos de cobre(II) con geometría *pc*, la distancia con respecto a la posición apical, ocupada por el oxígeno de un puente acetato [Cu(1)-O(11)^1= 2.381(3) Å], es mayor que las distancias de enlace en la base, que están en torno a 1.9 - 2.0 Å.

La distorsión hacia *pc* se observa también en los valores de los ángulos *cis* como se observa en la Tabla 3.19, los cuales se alejan de la idealidad de 90º. El valor del ángulo Cu-O-Cu de 104.58(11)º, da lugar a una distancia Cu···Cu de 3.428(11) Å que es mayor que la suma de los radios de van der Waals para dos átomos[19], indicando que no hay interacción entre los dos átomos de Cu^{II}.

La planaridad del ligando se refleja en el ángulo de 2.25(0.20)º que forman el plano de la pirazina N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15) (con un rms promedio de 0.0054 Å) con la cadena C(16)-N(12)-N(13)-C(17)-S(1) (con un rms promedio de 0.0090 Å), y el de 1.59(0.21)º que forman los planos de la cadena con el anillo tiazolidín-4-ona (con un rms promedio de 0.0113 Å). El átomo de cobre está situado a una distancia de 0.0326(0.0016) Å por encima del plano basal de la pirámide (con un valor de rms de 0.0900 Å), y este plano forma un ángulo en torno a 8º, tanto con el plano de la pirazina como con la cadena C(16)-N(12)-N(13)-C(17)-N(14).

El empaquetamiento cristalino se caracteriza por la existencia de interacciones débiles intermoleculares. La Tabla 3.20 recoge los parámetros de enlaces de hidrógeno para esta estructura.

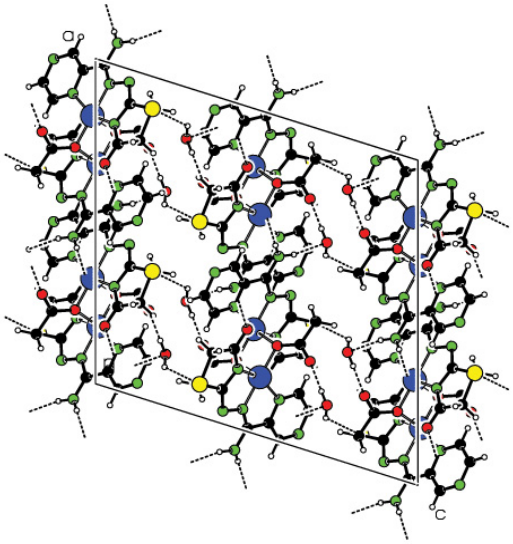


Figura 3.21 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O en el plano ca*

Tabla 3.20 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O				
N(15)-H(15A)…O(2)[1]	0.97	1.96	2.893(4)	161.1
N(15)-H(15B)…O(1)[2]	0.82	2.11	2.933(4)	174.8
O(2)-H(20A)…O(12)[3]	0.89	1.82	2.709(4)	173.5
O(2)-H(20B)…S(1)[4]	0.85	2.81	3.408(3)	129.0

[1] –x+1, -y+1, -z [2] –x+1, -y+1, -z+1 [3] –x, -y+1, -z [4] –x+1, y-1, z

Así, las moléculas de complejo están conectadas entre sí mediante interacciones débiles a través de las moléculas de agua de cristalización, donde cada molécula de agua interacciona con tres moléculas distintas del dímero, como se refleja en la Figura 3.21.

a.2) Dímeros acíclicos: [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN y [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN

Ambos complejos se han obtenido en una mezcla de metanol/acetonitrilo usando, respectivamente, el método convencional y la síntesis asistida por microondas de acuerdo con lo descrito en los apartados 3.1.2.2 y 3.1.2.3. En las Figuras 3.22 y 3.23 se encuentran representadas dichas estructuras y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.21. Dada la similitud de estas estructuras, se discutirán conjuntamente.

Ambas estructuras cristalinas son centrosimétricas, con el centro de simetría localizado entre los dos átomos de cobre y están formadas por unidades dinucleares acíclicas [Cu(μ-OAc)$_2$(L)]$_2$, con estructura de tipo *paddle wheel* y dos moléculas libres de CH$_3$CN. El core [Cu(μ-OAc)$_2$(L)]$_2$ está formado por cuatro ligandos acetato *(syn-syn)*, que actúan como bidentados puentes entre los dos átomos de cobre y un N pirazínico procedente del ligando. Así, cada átomo de Cu^{II} está pentacoordinado por cuatro oxígenos de cuatro grupos acetato, que ocupan las posiciones ecuatoriales y un nitrógeno pirazínico procedente del ligando que ocupa la posición apical, resultando una geometría piramidal cuadrada como indica el parámetro Addison τ[14-16] de 0.002 para [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$· 2CH$_3$CN y 0.006 para [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN.

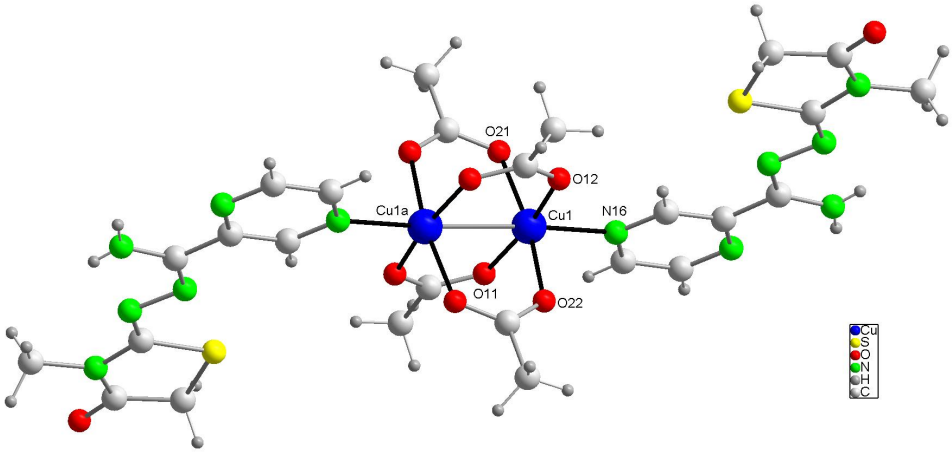


Figura 3.22 *Estructura molecular de [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$*

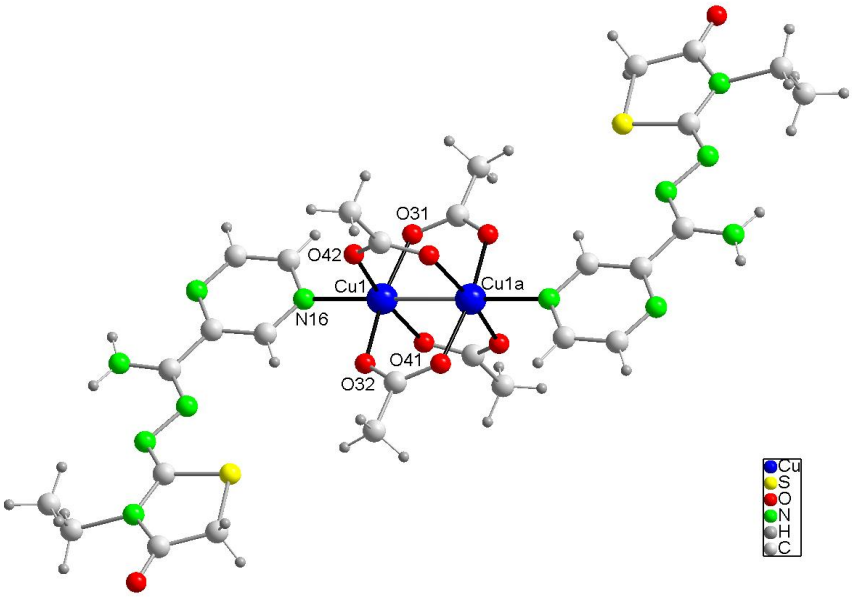


Figura 3.23 *Estructura cristalina de [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$*

Las distancias de enlace Cu-O se encuentran en el rango comprendido entre 1.962(2)-1.977(2) Å para ambos complejos. Las distancias Cu-N pirazínico son mayores que las distancias basales, ya que presentan valores de 2.171(2) Å y 2.188(4) Å, respectivamente, debido probablemente a que estos nitrógenos son los que ocupan los vértices de la pirámide cuadrada. La separación Cu···Cu de aproximadamente 2.62 Å para ambos compuestos, es similar a la distancia observada en otros carboxilatos dinucleares de cobre con estructura de *paddle-wheel* (en el rango de 2.6 Å y 2.7 Å)[20,21,22,23].

La distorsión en el poliedro de coordinación se pone de manifiesto en los ángulos basales en disposición *cis*, los cuales se alejan ligeramente de la idealidad de los 90º. De la misma forma, los ángulos cuyos átomos están en *trans*, en torno a 169º, también ponen de manifiesto dicha distorsión, la cual podría ser debida a la tensión del ligando cuando se coordina al átomo metálico.

Los ligandos conservan prácticamente la planaridad en el complejo y están prácticamente en el mismo plano de los dos acetatos del plano basal de la pirámide, pero casi perpendiculares a los otros dos acetatos que ocupan las posiciones apicales, ya que la pirazina forma un ángulo con estos acetatos de 82.26(0.07)º y 77.88(0.11)º, en [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN y [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN, respectivamente.

Tabla 3.21 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$

$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$		$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$	
	Distancias/Å		
Cu(1)-O(21)	1.962(2)	Cu(1)-O(31)	1.964(3)
Cu(1)-O(22)	1.966(2)	Cu(1)-O(32)	1.965(4)
Cu(1)-O(11)	1.966(2)	Cu(1)-O(41)	1.968(4)
Cu(1)-O(12)	1.977(2)	Cu(1)-O(42)	1.971(4)
Cu(1)-N(16)	2.171(2)	Cu(1)-N(16)	2.188(4)
Cu(1)-Cu(1)[1]	2.6129(7)	Cu(1)-Cu(1)[1]	2.6202(12)
	Ángulos/º		
O(21)-Cu(1)-O(11)	88.90(9)	O(31)-Cu(1)-O(41)	88.47(16)
O(21)-Cu(1)-O(22)	168.93(9)	O(41)-Cu(1)-O(42)	168.83(14)
O(11)-Cu(1)-O(22)	90.26(9)	O(31)-Cu(1)-O(42)	89.82(15)
O(21)-Cu(1)-O(12)	90.38(9)	O(32)-Cu(1)-O(41)	90.23(15)
O(11)-Cu(1)-O(12)	169.03(9)	O(31)-Cu(1)-O(32)	169.18(14)
O(22)-Cu(1)-O(12)	88.35(9)	O(32)-Cu(1)-O(42)	89.38(15)
O(21)-Cu(1)-N(16)	98.14(9)	O(41)-Cu(1)-N(16)	98.08(15)
O(11)-Cu(1)-N(16)	94.51(9)	O(31)-Cu(1)-N(16)	97.06(14)
O(22)-Cu(1)-N(16)	92.93(9)	O(42)-Cu(1)-N(16)	93.08(15)
O(12)-Cu(1)-N(16)	96.42(9)	O(32)-Cu(1)-N(16)	93.77(14)
[1] –x+1, -y, -z+1		[1] -x+1, -y, -z+2	

Las dos estructuras cristalinas se caracterizan por la existencia de interacciones débiles, como se puede observar en la Tabla 3.22.

Tabla 3.22 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$		
N(15)-H(15A)…N(21)[2]	0.88	2.54	3.204(4)	132.2
N(15)-H(15B)…O(22)3	0.74	2.33	3.023(3)	157.7
N(15)-H(15A)…N(11)	0.88	2.40	2.720(3)	101.8
N(15)-H(15B)…N(13)	0.74	2.34	2.604(3)	104.2
[1] -x+1, -y, -z+1 [2] –x+1/2, y+1/2, -z+1/2 [3] x-1/2, -y+1/2, z-1/2				
		$[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$		
N(15)-H(15A)…O(42)[2]	0.88	2.29	3.077(5)	148.1
N(15)-H(15B)…N(1)[3]	0.88	2.62	3.226(7)	127.2
[1] -x+1, -y, -z+2 [2] x-1/2, -y+1/2, z-1/2 [3] –x+1/2, y+1/2, -z+3/2				

El empaquetamiento cristalino muestra que los dímeros están conectados entre sí a través de uno de los N(5)-H que interacciona débilmente con uno de los oxígenos del grupo acetato y, a través del otro N(5)-H se mantienen unidos con la molécula de acetonitrilo N(1). Adicionalmente, $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$ presenta enlaces intramoleculares entre los N(5)-H con los N pirazínico N(11) y azometino N(13). La Figura 3.24 muestra los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares presentes en la estructura.

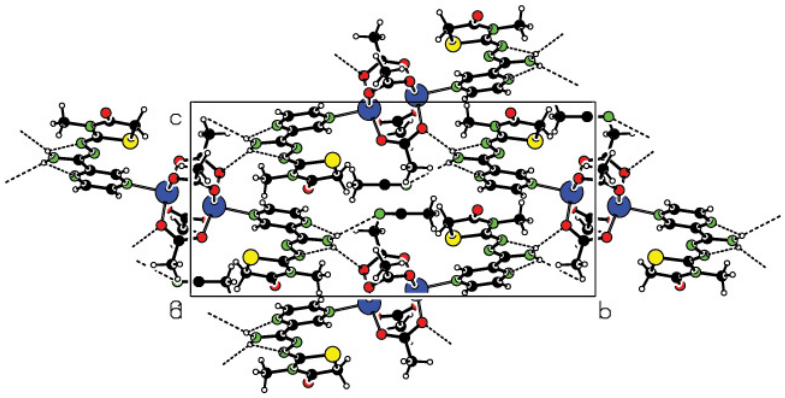


Figura 3.24 *Detalle del empaquetamiento cristalino de $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$ en el plano bc, mostrando los enlaces intra- e intermoleculares*

El compuesto $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$ presenta interacciones no covalentes de apilamiento π-π[24]. La explicación de los parámetros utilizados en las interacciones de apilamiento molecular π-π se describe en el apartado 3.3.2.4.3 del Capítulo 3.

La Tabla 3.23 muestra las principales distancias y ángulos para estas interacciones. Los anillos pirazínicos N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15) y tiazolidínicos S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18) más próximos poseen una distancia centroide-centroide de 3.8198 Å, indicativo de una interacción débil π-π. El valor del ángulo diedro (α) es de 5.39º, indicando que los planos apilados se disponen aproximadamente paralelos, mientras que los valores de β y γ, comprendidos entre 21.75º y 24.83º, revela que existe un desplazamiento entre dichos planos.

Estas moléculas están también conectadas por interacciones débiles CO···π, entre dicho CO del anillo tiazolidina y el plano de un anillo tiazolidínico vecino, siendo la distancia C-O···π de 3.5751 Å.

Tabla 3.23 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	$d_\perp$[Cg(I)···P(J)]	$d_\perp$[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(2)[1]	3.8198	-3.4667	3.5480	5.395	21.75	24.83
Cg(2)···Cg(1)[1]	3.8198	3.5480	-3.4667	5.395	24.83	21.75
CO···π	d[O(I)-Cg(J)]	<(CO(I)-Cg(J))	d[C(I)-Cg(J)]	$d_\perp$[O(I)···Cg(J)]	<(CO(I)-π)	γ
C(19)-O(1)···Cg(2)[1]	3.5751	77	3.5130	-3.467	1.37	14.12

[1]= x, y, z [2]= 1-x, -y, 1-z

Centroides: Cg(1): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(2): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18)

Estas interacciones π-π no están presentes en el complejo $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$, lo que puede ser debido a la mayor voluminosidad del grupo etilo.

b) Dímeros cíclicos con μ-cloruro:

$[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$

La lenta evaporación de las aguas madres de una reacción de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz con $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, en una mezcla de metanol/acetonitrilo, dio lugar a la formación de cristales correspondientes a $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$, de acuerdo con lo descrito en los apartados 3.1.2.2 y 3.1.2.3.

En las Figuras 3.25 y 3.26 se encuentran representadas dichas estructuras y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.24.

La unidad asimétrica de $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$ corresponde a un dímero, donde cada átomo de cobre está unido a un ligando bidentado, a un cloro terminal y a dos cloros que actúan como puentes entre los dos centros metálicos. Sin embargo, $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$, además del dímero descrito anteriormente, consta de dos monómeros donde el átomo de cobre está unido a un ligando bidentado y a dos cloros terminales. Por tanto, el índice de coordinación del cobre en los dímeros es 5, entorno CuN_2Cl_3, y en los monómeros es 4, entorno CuN_2Cl_2.

Las estructuras cristalinas dinucleares contienen dos cloros puente y los ligandos correspondientes se coordinan al centro metálico a través de los nitrógenos pirazínico y azometino, estableciendo así un anillo quelato de cinco

miembros, con un valor del ángulo de mordedura de aproximadamente 79º. El entorno de coordinación $CuCl_3N_2$ se completa con un cloruro terminal.

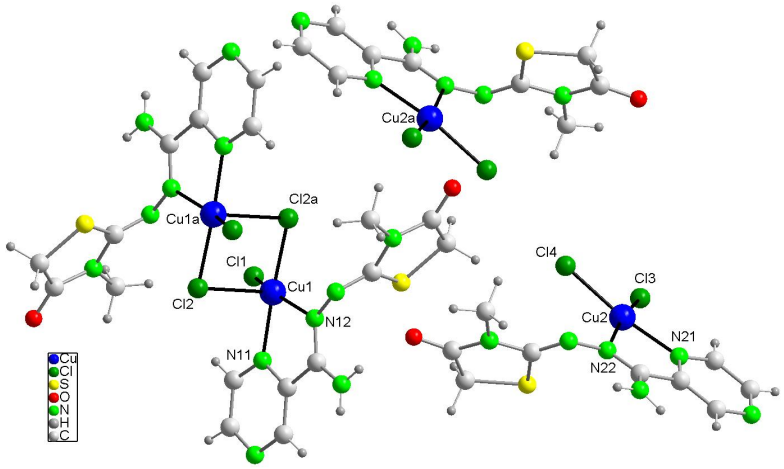


Figura 3.25 *Estructura molecular de [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]₂·2[CuCl₂(PzAm4Motaz)]*

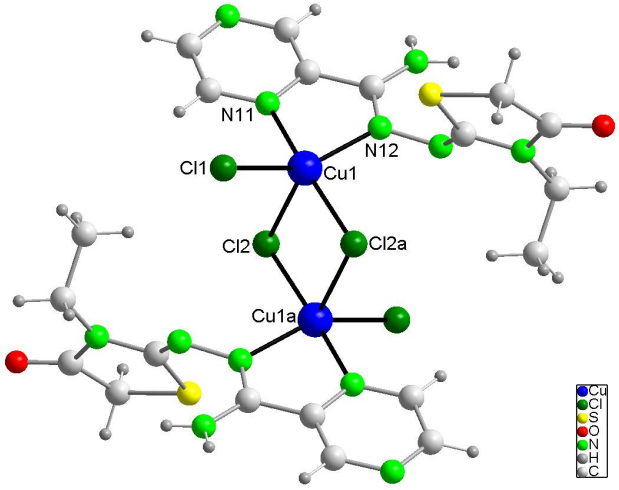


Figura 3.26 *Estructura molecular de [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]₂*

Si consideramos el core $CuCl_3N_2$ en las unidades diméricas, los parámetros Addison τ[14-16] de 0.36 y 0.37 en ambos complejos, corresponden a una geometría piramidal cuadrada distorsionada, donde la base de la pirámide estaría formada

por los dos nitrógenos del ligando, un cloro terminal y un cloro puente, el cual es compartido por el plano basal de los dos átomos de cobre.

La distancia Cu-Cl terminal (2.2607(8) Å), como cabría esperar, es más pequeña que las distancias Cu-Cl puente, aunque la diferencia con la Cu-Cl puente que ocupa la base de la pirámide es pequeña (2.2705(7) Å). Sin embargo, existe una diferencia significativa con la Cu-Cl puente apical (2.6178(8) Å) causado por una distorsión del efecto *Jahn-Teller* típica del Cu^{II} [25].

La distancia Cu···Cu es de aproximadamente 3.46 Å y está dentro del rango para dímeros de Cu^{II} con puentes cloro[26].

El core CuN_2Cl_2 de los monómeros corresponde a una geometría plano-cuadrada, también típica del Cu^{II}, pero la distorsión es evidente tal como indican los valores de los ángulos *trans* en torno a 166º y de los ángulos *cis*, que oscilan entre 79 y 95º.

Tabla 3.24 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$

	$[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2$	*$[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$*	*$[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$*	
		Distancias/Å		
Cu(1)-N(12)	1.990(2)	2.010(3)	Cu(2)-N(22)	1.993(2)
Cu(1)-N(11)	2.044(2)	2.016(3)	Cu(2)-N(21)	2.028(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.2607(8)	2.2744(9)	Cu(2)-Cl(4)	2.2030(8)
Cu(1)-Cl(2)[1]	2.2705(7)	2.2498(9)	Cu(2)-Cl(3)	2.2484(8)
Cu(1)-Cl(2)	2.6178(8)	2.6460(9)		
Cu(1)-Cu(1)[1]	3.4720(8)	3.4588(8)		
Cl(2)-Cu(1)[1]	2.2705(7)	2.2498(9)		
Cl(2)-Cl(2)[1]	3.4586(13)	3.4875(16)		
		Ángulos/º		
N(12)-Cu(1)-N(11)	78.46(9)	79.02(11)	N(22)-Cu(2)-N(21)	79.14(9)
N(12)-Cu(1)-Cl(1)	151.76(7)	150.00(8)	N(22)-Cu(2)-Cl(3)	165.75(7)
N(11)-Cu(1)-Cl(1)	92.49(7)	91.99(8)	N(21)-Cu(2)-Cl(4)	93.27(7)
N(12)-Cu(1)-Cl(2)[1]	94.95(7)	96.09(8)	N(22)-Cu(2)-Cl(3)	95.59(7)
N(11)-Cu(1)-Cl(2)[1]	173.16(7)	172.11(8)	N(21)-Cu(2)-Cl(3)	166.81(7)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)[1]	94.21(3)	95.26(3)	Cl(3)-Cu(2)-Cl(4)	94.2630)
N(12)-Cu(1)-Cl(2)	98.96(7)	107.01(8)		
N(11)-Cu(1)-Cl(2)	89.48(7)	85.10(8)		
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	107.73(3)	100.56(3)		
Cl(2)[1]-Cu(1)-Cl(2)	89.78(3)	90.48(3)		
Cu(1)[1]-Cl(2)-Cu(1)	90.22(3)	89.52(3)		
	[1] –x+2, -y+1, -z	[1] –x+1, -y+1, -z	[1] –x+2, -y+1, -z	

Las distancias Cu-N (pirazínico y azometino) están en torno a 2.0 Å y son similares tanto en el monómero como en el dímero.

El plano basal de la pirámide en $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$, con rms de 02428 Å y 0.2997 Å, respectivamente, forma un ángulo de aproximadamente 14.00º con el anillo de pirazina en ambos complejos y, los átomos de Cu están situados a una distancia de 0.2423 Å y 0.2144 Å por encima y debajo de dicho plano, respectivamente.

En cuanto a los dos monómeros que forman parte del complejo $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$, el centro metálico presenta un entorno plano-cuadrado distorsionado, donde el cobre está unido a una molécula de ligando bidentado neutro NN (nitrógenos pirazínico y azometino) formando así un anillo quelato de cinco miembros y, a dos átomos de cloro terminales.

Las distancias Cu(1)-N(21) y Cu(1)-N(22) correspondientes al N pirazínico y N azometino, tienen valores de 2.028(2) Å y 1.993(2) Å, respectivamente, y las distancias Cu-Cl terminales son de 2.20(8) Å y 2.25(8) Å.

Las propias limitaciones estructurales del ligando tiazolidín-4-ona hacen que los ángulos se desvíen de la idealidad de un entorno plano-cuadrado, así los ángulos *trans* presentan unos valores de 165.7(7)º para N(21)-Cu-Cl(4) y 166.8(7)º para N(22)-Cu-Cl(3), observándose claramente la distorsión que presenta dicha estructura.

Por otro lado, en $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2$, el ángulo que forma el plano de los átomos de la pirazina N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15), con un valor de rms de 0.0095 Å, con la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17)/S(1) y un rms de 0.2699 Å es de 83.54º, y a su vez esta cadena forma un ángulo con el anillo tiazolín (rms de 0.03809 Å) de 7.91º, por lo que el propio ligando presenta una gran torsión debido a la coordinación de uno de los nitrógenos de la cadena y del anillo pirazínico al cobre. Lo mismo sucede en $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$, donde la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17)/S(1) forma con el anillo pirazínico (rms de 0.0118 Å) un ángulo de 62.84º, y éste a su vez, forma un ángulo de 72.31º con el anillo tiazolidínico, mostrándose la gran torsión de nuevo del ligando, debido a la geometría que presenta el dímero.

Estas estructuras son estabilizadas por interacciones débiles, como se observa en la Tabla 3.25 donde se recogen los parámetros de enlaces de hidrógeno para estas estructuras.

Como se refleja en las Figuras 3.27 y 3.28, el enlace N-H del grupo N(5)-H_2 amino forma enlaces de hidrógeno con los Cl^- terminales en ambos dímeros y también interacciona intramolecularmente con el oxígeno tiazolidínico del monómero, en el caso de $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ e intermolecularmente con el oxígeno tiazolidínico del propio dímero en $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$, siempre de moléculas vecinas. Por otro lado, en las moléculas de

monómero interaccionan el enlace N-H del grupo N(5)-H_2 amino con uno de los Cl^- terminales y con uno de los oxígenos tiazolidínicos del dímero, formando así redes cristalinas.

Tabla 3.25 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[$CuCl_2$(PzAm4Motaz)] y [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]$_2$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[$CuCl_2$(PzAm4Motaz)]				
N(15)-H(15A)…Cl(1)[1]	0.79	2.61	3.372(2)	162.0
N(15)-H(15B)…O(2)	0.81	2.16	2.962(3)	170.8
N(25)-H(25A)…Cl(4)[1]	0.88	2.50	3.274(2)	146.4
N(25)-H(25B)…O(1)[1]	0.83	2.12	2.903(3)	156.7
[1] x-1, y, z				
[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]$_2$				
N(15)-H(15A)…O(1)[1]	0.88	2.21	3.058(4)	163.1
N(15)-H(15B)…Cl(1)[2]	0.84	2.65	3.378(3)	146.0
[1] –x, -y+2, -z [2] x-1, y, z				

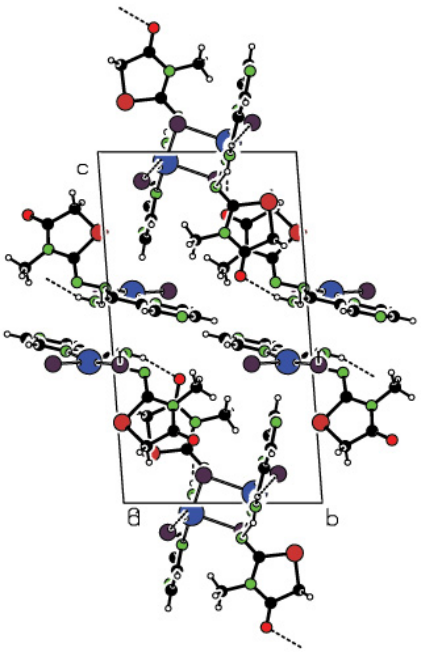


Figura 3.27 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[$CuCl_2$(PzAm4Motaz)] en el plano bc*

En la estabilización de $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ intervienen interacciones intermoleculares de apilamiento $\pi\text{-}\pi$[24] (Tabla 3.26) establecidas entre los anillos quelato de cinco miembros, formados por el monómero de dos unidades distintas, con distancia centroide-centroide de 3.45 Å. Por otra parte, el valor del ángulo diedro (α) se sitúa en 0º, indicando una disposición totalmente paralela entre los planos que intervienen en la interacción, mientras que los ángulos de deslizamiento β y γ son de 21.65º, indicando un ligero desplazamiento entre ambos planos.

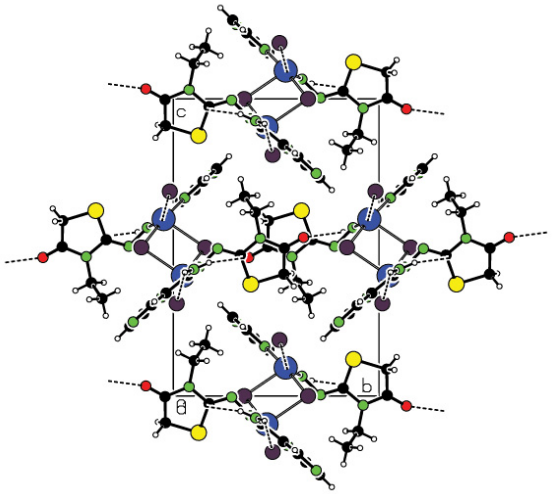


Figura 3.28 *Detalle del empaquetamiento cristalino de* $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]_2$ *a lo largo del eje a*

Tabla 3.26 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(5)···Cg(5)[1]	3.4508	3.2073	3.2073	0	21.65	21.65
[1]= -x, -y, 1-z						
CO···π	d[O(I)-Cg(J)]	<(CO(I)-Cg(J))	d[C(I)-Cg(J)]	d⊥[C(I)···Cg(J)]	<(CO(I)-π)	γ
C(29)-O(2)···Cg(2)[1]	3.9805	136	4.9280	3.642	55.02	23.78
C(29)-O(2)···Cg(3)[2]	3.4259	99	3.8065	-2.980	38.23	29.58
C(29)-O(2)···Cg(4)[1]	3.7180	139	4.6956	3.651	53.58	10.92
[1]= 1-x, 1-y, -z [2]= x, y, z						
Centroides: Cg(2): Cu(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12); Cg(3): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(4): N(11)/C(11)/C(12)/ N(16)/C(14)/C(15); Cg(5): Cu(2), N(21), C(25), C(26), N(22)						

También existen interacciones CO···π que contribuyen a la estabilización del empaquetamiento cristalino donde están implicados el grupo CO del anillo tiazolidínico del monómero con los planos pirazínico, tiazolidínico y el formado por los átomos Cu(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12), todos del dímero, siendo las distancias

C-O···π de aproximadamente 3.7081 Å y el valor del ángulo γ revela un moderado deslizamiento entre los planos que participan en la interacción.

3.1.3.2.4.4 Estructura cristalina polimérica de [Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$

El compuesto [Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$ se obtiene a partir de la lenta evaporación de las aguas madres en una reacción de HPzAm4DHotaz con Cu(NO$_3$)$_2$·3H$_2$O en metanol, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.2.1. En la Figura 3.29 se encuentra representada dicha estructura y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.27.

En este complejo de cobre(II) el ligando PzAm4DHotaz actúa como tridentado monoaniónico NNN, a través de los nitrógenos pirazínico, azometino y tiazolidínico respecto a un átomo de cobre, y como monodentado a través del oxígeno del grupo carbonilo con respecto a otro átomo de Cu. Por tanto, este oxígeno del grupo carbonilo es el que actúa como puente entre los centros metálicos, destacando que la coordinación a través de este oxígeno es muy poco habitual. Además, está coordinado también a un grupo nitrato que actúa como monodentado presentando asi el cobre un índice de coordinación 5 y formando una cadena polimérica a lo largo del eje *b*.

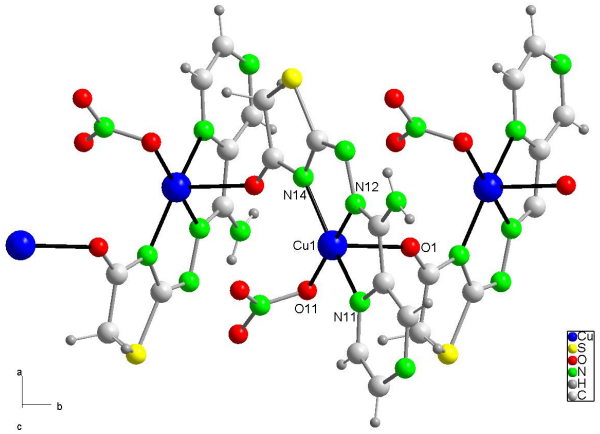


Figura 3.29 *Detalle de la estructura polimérica [Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$*

Los máximos ángulos basales para calcular el parámetro τ[14-16] corresponden a β=N(12)-Cu(1)-O(11) y α= N(14)-Cu(1)-N(11), con valores de 176.72(6)º y 156.48(6)º, respectivamente. El valor de τ es 0.34 resulta acorde con una geometría piramidal cuadrada distorsionada, donde la base de la pirámide está ocupada por tres átomos de nitrógeno correspondientes a una molécula de ligando

y un oxígeno del grupo nitrato, mientras que la posición apical la ocupa un átomo de oxígeno perteneciente al carbonilo de otra molécula de ligando.

La distorsión en el poliedro de coordinación, también es observada en la desviación de 90º de los ángulos basales, que oscilan entre 79.33(6)º y 103.00º y, en los ángulos cuyos átomos están en *trans*, N(12)-Cu(1)-O(11) y N(14)-Cu(11)-N(11), con valores de 176.72(6)º y 156.48(6)º, respectivamente, los cuales difieren del valor ideal de 180º, posiblemente debido a la tensión del ligando.

La distancia del metal al oxígeno apical es considerablemente superior a las distancias entre el metal y los átomos que forman el plano basal, lo que puede ser debido al efecto *Jahn-Teller* característico de los complejos de Cu^{II}. Así, las distancias del Cu a cada uno de los átomos de la base de la pirámide N(11), N(12), N(14), O(11) están entre 1.9297(14) Å y 2.0411(14) Å y la distancia Cu-O apical es de 2.3319(12) Å.

Tabla 3.27 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$

$[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$			
Distancias/Å		*Ángulos/º*	
Cu(1)-N(12)	1.9297(14)	N(12)-Cu(1)-N(14)	79.33(6)
Cu(1)-N(14)	1.9674(14)	N(12)-Cu(1)-O(11)	176.72(6)
Cu(1)-O(11)	1.9786(12)	N(14)-Cu(1)-O(11)	102.68(5)
Cu(1)-N(11)	2.0411(14)	N(12)-Cu(1)-N(11)	79.34(6)
Cu(1)-O(1)[1]	2.3319(12)	N(14)-Cu(1)-N(11)	156.48(6)
		O(11)-Cu(1)-N(11)	98.21(5)
		N(12)-Cu(1)-O(1)[1]	98.31(5)
		N(14)-Cu(1)-O(1)[1]	103.00(5)
		O(11)-Cu(1)-O(1)[1]	83.81(5)
		N(11)-Cu(1)-O(1)[1]	89.80(5)

[1] –x+1, y+1/2, -z+1/2

El ángulo que forma el plano de los átomos de la pirazina N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15), con un valor de rms de 0.0479 Å, con la cadena C(16)-N(12)-N(13)-C(17)-N(14)-S(1) y un rms de 0.0224 Å es de 10.85(0.08)º. Además, el plano de la cadena y del anillo de tiazolidín-4-ona, con un rms de 0.0329 Å, forman un ángulo entre ellos de 1.71(0.09)º, lo que es indicativo de la planaridad en todo el ligando y, el plano basal de la pirámide, con rms de 0.0684 Å, forma un ángulo de 8.08(0.07)º con el anillo de pirazina y un ángulo de 3.74(0.07)º con el plano de la cadena, lo que indica planaridad del ligando y del plano de coordinación.

El empaquetamiento cristalino en el plano *bc* muestra cadenas unidas por interacciones débiles (Tabla 3.28, Figura 3.30), en donde participan los enlaces N-H del grupo N(15)-H_2 y los átomos de O del grupo nitrato de moléculas vecinas.

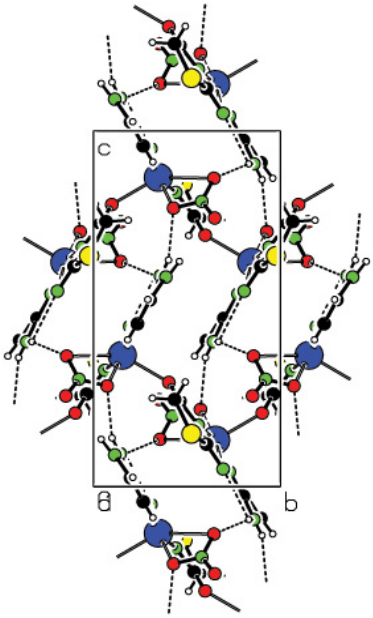


Figura 3.30 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$ en el eje a*

Tabla 3.28 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para [Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
		[Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$		
N(15)-H(15A)…O(11)^1	0.86	2.41	3.2343(9)	1579.2
N(15)-H(15B)…O(12)^2	0.78	2.31	3.0050(2)	150.0

^{1} –x+1, -y+1, -z+1 ^{2} –x, -y+1, -z

3.1.3.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Como ya se ha mencionado en el Capítulo 2, se ha descrito mediante espectroscopia infrarroja el estudio de los ligandos, tiosemicarbazonas y los derivados de las tiazolidín-4-onas fundamentalmente (Capítulo 1). Esta técnica ha sido útil para identificar las bandas más características y nos permitirá hacer, en este caso, una comparativa con los complejos sintetizados y conocer de nuevo:

- la presencia del ligando en los complejos, mediante la identificación y asignación de sus bandas características.
- los átomos dadores de los ligandos que se coordinan al metal, mediante las modificaciones que se producen en la posición de algunas bandas.
- la aparición de nuevas bandas en los complejos, que no estaban presentes en los ligandos de partida. Entre dichas bandas podemos citar principalmente, las bandas correspondientes a los grupos acetato, nitrato, perclorato y las bandas metal-halógeno.

En primer lugar, analizaremos las bandas que aparecen en la región del IR medio, comprendido entre 4000-400 cm^{-1} y posteriormente, la zona correspondiente al IR lejano, entre 500-100 cm^{-1}. La asignación de las bandas más características aparece recogida en la síntesis de cada complejo en el apartado 3.1.2.

a) IR medio

En la Figura 3.31 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro IR correspondiente al compuesto $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$.

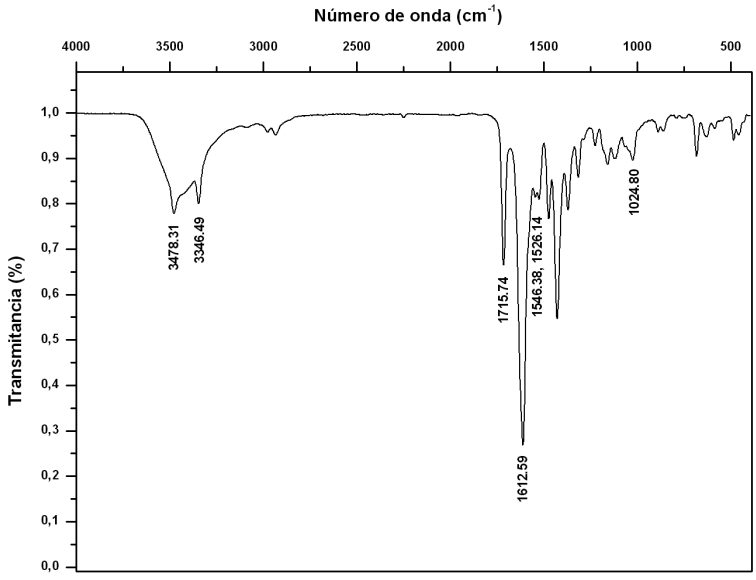


Figura 3.31 Espectro IR medio de $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$

El ligero desplazamiento a frecuencias menores de las bandas debidas a la vibración ν(NH) en todos los complejos, pone de manifiesto la coordinación de los ligandos a los iones metálicos. Además, se observa la banda ν(OH)[27,28] en algunos de los complejos en torno a 3550 cm^{-1}, lo que sugiere la presencia de moléculas de agua o de metanol de cristalización en estos complejos.

La banda fuerte debida a la vibración ν(C=O) aparece desplazada a frecuencias menores con respecto al ligando libre en los complejos derivados de HPzAm4DHotaz, mientras que en los complejos derivados de PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz, se desplaza ligeramente a frecuencias mayores. Esto puede ser debido, posiblemente, a la desprotonación del ligando HPzAm4DHotaz y su diferente forma de coordinarse.

Por otro lado, la coordinación al centro metálico a través del nitrógeno pirazínico, produce un desplazamiento de las bandas ν(C=N)+ν(C=C), mientras que la banda ν(NN) se desplaza a frecuencias mayores. En los compuestos [Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]·1/2CH_3OH·1/2CH_3CN y [Cu(PzAm4Motaz)$_2$(H_2O)](ClO_4)$_2$·1/2CH_3CN, esta banda ν(NN) aparece solapada por la banda ν(ClO_4^-).

La asignación de las bandas de los grupos acetato se ha hecho en base a los estudios de Deacon y Phillips[29], los cuales se basan en la diferencia de las bandas (Δ) correspondientes a los modos de tensión asimétrica ν_a(CO_2^-) y simétrica ν_s(CO_2^-) de este grupo en compuestos de los que se conocía su estructura cristalina, llegando a la conclusión de que:

- cuando el grupo acetato actúa como contraión, la diferencia de las posiciones de las bandas se sitúa entre 164 y 171 cm^{-1}.
- complejos con acetatos monodentados poseen valores de $\Delta[\nu_a(CO_2^-)-\nu_s(CO_2^-]$ mucho mayores que los complejos iónicos, normalmente por encima de 200 cm^{-1}.
- en los complejos que presentan bandas correspondientes a grupos acetato con Δ menores de 150 cm^{-1}, el grupo acetato debe comportarse como ligando quelato o como bidentado puente, aunque virtualmente todos los complejos con Δ entre 150 y 200 cm^{-1} deben contener acetatos de estos dos tipos.
- los valores de Δ para complejos con acetatos puente suelen ser mayores que los complejos con acetatos bidentado quelato y se acercan a los valores de los iónicos.

En torno a 1600 y 1400 cm^{-1} se localizan las bandas correspondientes a los modos de tensión asimétrica ν_a(CO_2^-) y simétrica ν_s(CO_2^-) del grupo acetato[30,31], respectivamente, siendo difícil su asignación debido a que coinciden en la misma zona que las bandas ν(C=N)+ν(C=C). Se ha hecho una asignación para los

compuestos [Cu(HPzAm4DHotaz)$(OAc)_2$], [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·$2H_2O$, [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·$2CH_3CN$ y [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·$2CH_3CN$, donde la diferencia de las posiciones de las bandas $\Delta\nu=[\nu_a(CO_2^-)-\nu_s(CO_2^-)]$ es 235, 210, 183 y 175 cm^{-1}, respectivamente.

Por tanto, el valor de 210, 183 y 175 cm^{-1} para $\Delta\nu=[\nu_a(CO_2^-)-\nu_s(CO_2^-)]$ calculado en [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·$2H_2O$, [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·$2CH_3CN$ y [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·$2CH_3CN$, indica una coordinación de los acetatos como ligandos bidentados puente. Esta coordinación concuerda con otras estructuras encontradas en la bibliografía[20,32] y está corroborada con las estructuras cristalinas discutidas en rayos X (apartado 3.1.3.2.4.3).

El valor de la diferencia de las posiciones de las bandas de 235 cm^{-1} para [Cu(HPzAm4DHotaz)$(OAc)_2$], indica una coordinación de los acetatos como ligandos monodentados. Por último, el valor de 210 cm^{-1} para [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·$2H_2O$, con una situación intermedia entre los compuestos anteriores, indica una coordinación del acetato como monodentado puente, tal como muestra su estructura cristalina discutida en rayos X (apartado 3.1.3.2.4.3).

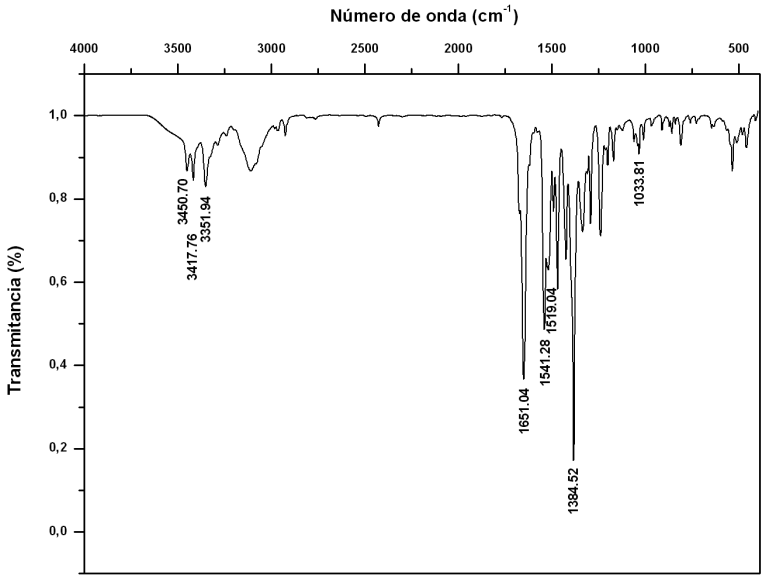


Figura 3.32 Espectro IR medio de [Cu(PzAm4DHotaz)$(NO_3)]_n$

La aparición de la banda $\nu(NO_3^-)$[33,34,35] a 1384 cm^{-1} para [Cu(PzAm4DHotaz)$(NO_3)]_n$, [Cu(PzAm4Motaz)$_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$ y [Cu(PzAm4Eotaz)$_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$ y de las bandas $\nu(ClO_4^-)$[36,37,38] en torno a

1100 y 630 cm^{-1} para $[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]\cdot 1/2CH_3OH\cdot 1/2CH_3CN$, $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1/2CH_3CN$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$, corroboran la presencia de estos iones en dichos compuestos, siendo difícil asignar la coordinación de estos grupos mediante esta técnica. Con frecuencia, éstas pueden sufrir un desdoblamiento[39,20,35,39] tal como se observa en la banda en torno a 1100 cm^{-1} del grupo perclorato en $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4)\cdot CH_3OH$ y de las bandas del grupo nitrato en $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3)\cdot CH_3OH$.

Las Figuras 3.32 y 3.33 muestran los espectros de $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$ y $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1/2CH_3CN$, donde se señalan las bandas típicas de estos compuestos y se pueden observar las bandas correspondientes al grupo nitrato y perclorato.

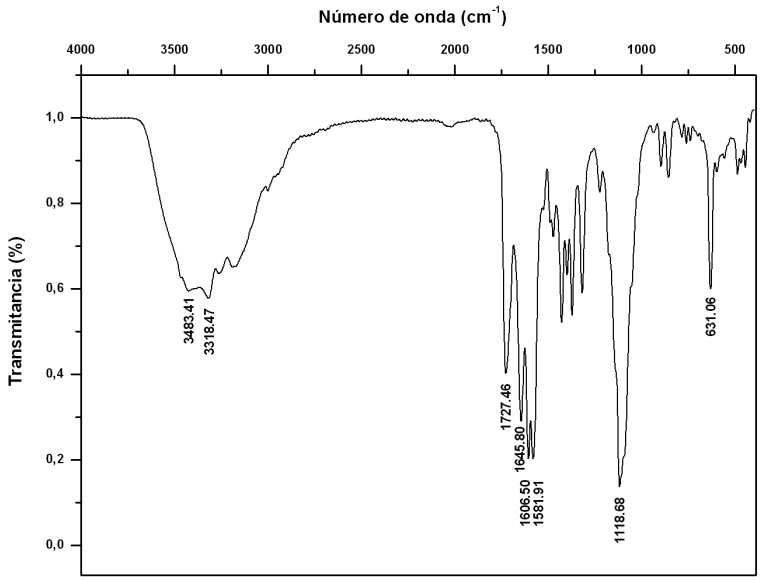


Figura 3.33 Espectro IR medio de $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2\cdot 1/2CH_3CN$

b) IR lejano

Las bandas más características en esta región, son las correspondientes a los enlaces metal-halógeno, metal-nitrógeno y metal-oxígeno.

Las bandas M-$N_{pirazínico}$ se asignan en la región 290-240 cm^{-1} según los datos bibliográficos[49], aunque en muchas ocasiones no son observadas por ser mucho más débiles que las metal-halógeno y coincidir en la misma zona. Las

restantes bandas, M-$N_{azometino}$ y M-$N_{tiazolidínico,}$ aunque también difíciles de asignar, aparecen en el intervalo 480-220 cm^{-1}, indicando la coordinación a dichos nitrógenos[40,41,42,43,44,49,50,52] y concuerdan con los intervalos encontrados en la bibliografía para los compuestos de Cu^{II}.

Se ha asignado la banda ν(M-O) correspondiente a la coordinación de la molécula de agua o a la coordinación de los distintos aniones, que en general, se ha localizado en torno a 500 cm^{-1}, pero no es posible decidir a que tipo de vibraciones de tensión corresponde.

Como se ha comentado en el Capítulo 2, para la asignación de las bandas metal-halógeno debemos de tener en cuenta que, en general, aparecen a frecuencias aproximadamente inferiores a 340 cm^{-1} y, para halógenos terminales[46], las bandas M-Cl están localizadas en un intervalo entre 400-200 cm^{-1}, las bandas M-Br en un intervalo 300-200 cm^{-1} y, por otro lado, las bandas metal-halógeno puente aparecen a frecuencias inferiores en relación a las bandas halógeno terminales. También debemos de tener en cuenta que existen algunos factores que afectan a su posición en el espectro[45,46]. En este caso, influye la masa del metal y el número de coordinación, que va acompañado de una disminución en las frecuencias de vibración.

De acuerdo con lo descrito, los compuestos con índice de coordinación 4 [Cu(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2CH_3OH, [Cu(PzAm4DHotaz)Br] y [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2], con bandas ν(M-Cl) a 325 cm^{-1}, ν(M-Br) a 276 cm^{-1} y, 292 y 275 cm^{-1}, respectivamente, muestran una disminución en las frecuencias de vibración como consecuencia del aumento en la masa del halógeno.

Por otro lado, comparando el complejo con índice de coordinación 4 [Cu(PzAm4DHotaz)Br], cuya banda ν(M-Br) a 276 cm^{-1}, con el complejo pentacoordinado [Cu(PzAm4Motaz)Br]Br·4H_2O·CH_3OH, con una banda a 258 cm^{-1}, se observa una disminución en las frecuencias de vibración como consecuencia del aumento en el índice de coordinación.

Por ultimo, las bandas ν(M-Cl) puente para [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$· 2[$CuCl_2$(PzAm4Motaz)] y [Cu(μ-Cl)(PzAm4Motaz)Cl]$_2$ aparecen a 320 y 297 cm^{-1} y 294 cm^{-1}, respectivamente, mostrando una disminución en las frecuencias de vibración con respecto a la banda M-Cl terminal en [Cu(PzAm4DHotaz)Cl]· 1/2CH_3OH.

Las Figuras 3.34-3.36 muestran los desplazamientos de las bandas M-Cl y M-Br como consecuencia del aumento en la masa del halógeno y del aumento en el índice de coordinación.

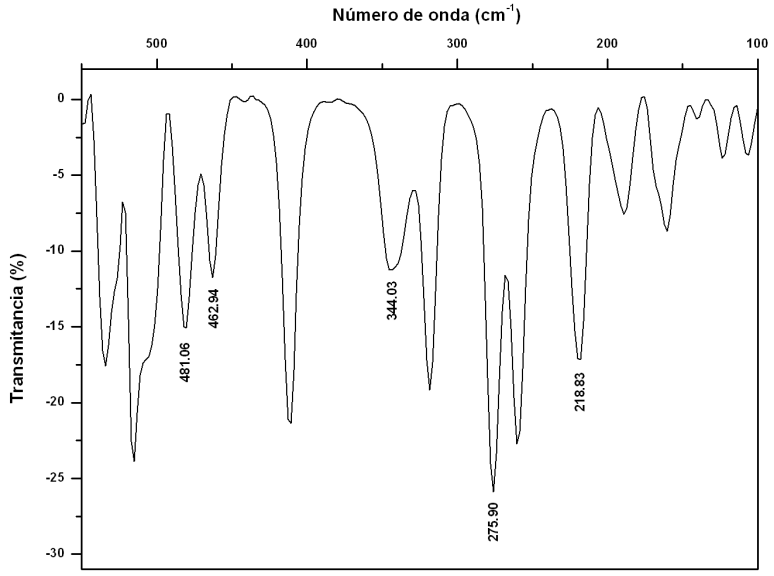


Figura 3.34 *Espectro IR lejano de [Cu(PzAm4DHotaz)Br]*

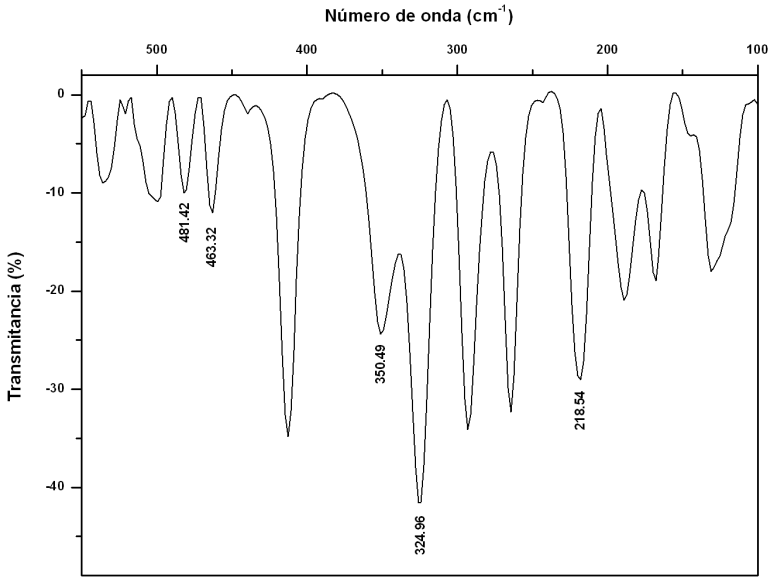


Figura 3.35 *Espectro IR lejano de [Cu(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2CH$_3$OH*

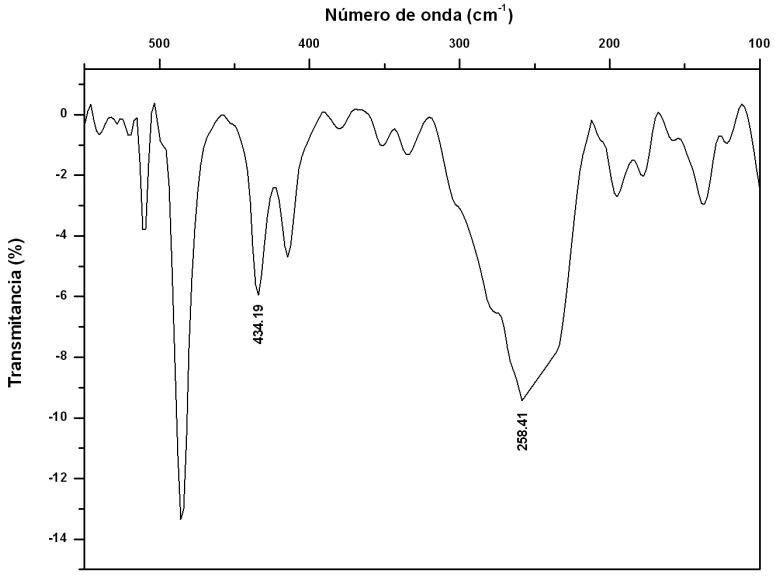


Figura 3.36 *Espectro IR lejano de [Cu(PzAm4Motaz)Br]Br·4H_2O·CH_3OH*

3.1.3.2.6 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Los espectros electrónicos pueden dar información importante para la caracterización estructural de los complejos de Cu^{II}, ya que nos pueden ayudar a conocer el índice de coordinación del átomo metálico y la geometría de coordinación que presenta el compuesto.

Los complejos de Cu^{II} son generalmente coloreados debido a la presencia de transiciones electrónicas d-d entre el estado fundamental y los estados excitados[47], que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental ^2D del ion libre, según la geometría del campo. Se trata de un ion d^9, siendo así estereoquímicamente flexible y proporcionando una de las mejores oportunidades para la observación del efecto *Jahn-Teller*. Como consecuencia, los complejos de este metal presentan frecuentemente geometrías altamente distorsionadas[47], lo que originan diferencias significativas en las longitudes y ángulos de enlace con respecto a la geometría regular. Esto hace que la interpretación detallada de su espectro electrónico de absorción sea un poco complicada.

En estos espectros se observan varios tipos de bandas. Por una parte, se observan las bandas debidas a transiciones d-d, que son las asociadas al ion central, influenciado por la presencia de los ligandos y, por otra parte, las bandas

de transferencia de carga (TC), asociadas a transiciones electrónicas entre el ion central y los ligandos, y las debidas a transiciones intraligando, que aparecerán en la región UV del espectro. Las bandas que se observan en la región del visible suelen ser las transiciones d-d permitidas por la mezcla de orbitales d y p o por la existencia de acoplamiento vibrónico, aunque ambos efectos pueden coexistir y potenciar el carácter permitido de una transición[58]. Las transiciones d-d tienen lugar por debajo de 20000 cm^{-1} (500 nm) y las transiciones de transferencia de carga y las internas de ligando ocurren habitualmente entre 20000-30000 cm^{-1} (500-333 nm). La intensidad de las bandas observadas depende de la facilidad con la que se produce la transición, así las de transferencia de carga (LMTC o MLTC) suelen ser mucho más intensas que las transiciones d-d, debido a que las primeras están permitidas por las reglas de selección[47]. Un resumen de los rangos donde pueden ocurrir todas estas transiciones se refleja en la Figura 3.37.

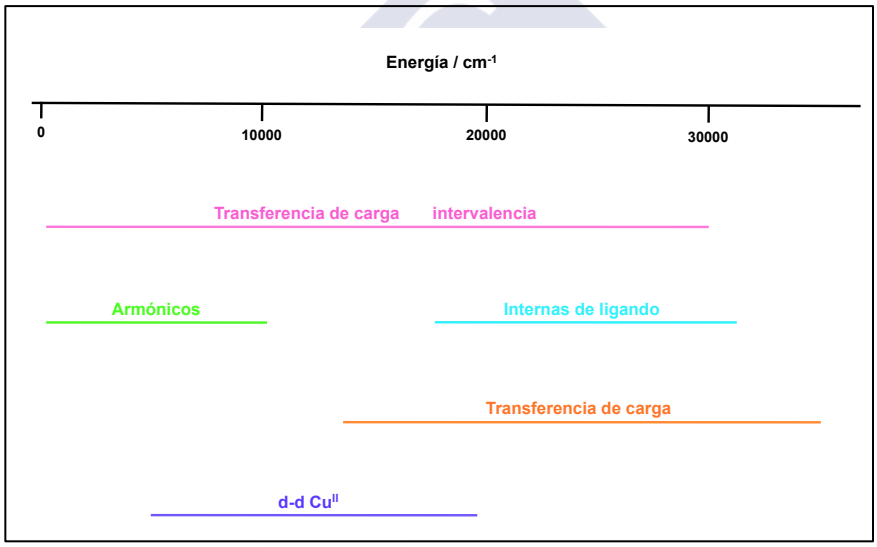


Figura 3.37 *Rangos de energía para los distintos tipos de transiciones en el* Cu^{II}

En función de la geometría, los complejos de Cu^{II} presentan diferencias en sus espectros electrónicos. En la Figura 3.38, se muestran los rangos que corresponden a las transiciones electrónicas para un cromóforo CuN_x.

A continuación, mostramos un esquema (Esquema 3.6) de los distintos complejos agrupados según el índice de coordinación. Por tanto, se hará un estudio de estos compuestos en función del número de coordinación y si es posible intentaremos asignar la posible geometría. Para ello, se tendrá en cuenta las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos X.

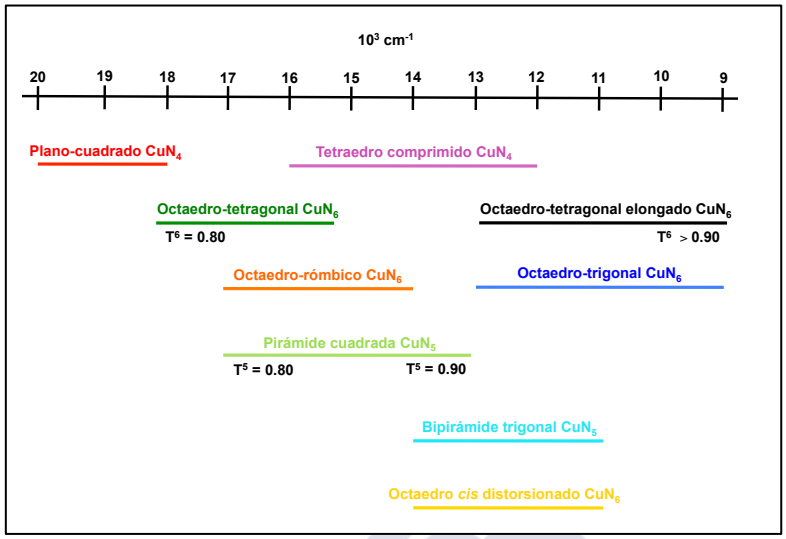


Figura 3.38 *Intervalos de energía para las transiciones d-d para diferentes cromóforos CuN_x*

6

[Cu(PzAm4DHotaz)$_2$]

4

[Cu(HPzAm4DHotaz)(OAc)$_2$]
[Cu(PzAm4DHotaz)Br]
[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2CH$_3$CN
[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO$_4$)]·1/2CH$_3$OH·1/2CH$_3$CN
[Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]

ÍNDICES DE COORDINACIÓN

5

[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O
[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN
[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN
[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Eotaz)]$_2$
[Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·CH$_3$OH
[Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$
[Cu(PzAm4Motaz)$_2$(NO$_3$)](NO$_3$)·CH$_3$OH
[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(NO$_3$)](NO$_3$)·CH$_3$OH
[Cu(PzAm4Motaz)$_2$(H$_2$O)](ClO$_4$)$_2$·1/2CH$_3$CN
[Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO$_4$)](ClO$_4$)·CH$_3$OH

5 - 4

[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)]

Esquema 3.6

a) Complejos con índice de coordinación 6

Los complejos de Cu^{II} con índice de coordinación seis, presentan como geometría más frecuente la octaédrica distorsionada. La separación de energía

entre los niveles energéticos t_{2g} y e_g en un octaedro regular está alrededor de 18000 cm^{-1} (555 nm) para un cromóforo CuN_6 o alrededor de 13000 cm^{-1} (770 nm) para un cromóforo CuO_6. Una distorsión del octaedro con elongación tetragonal produce el siguiente esquema energético de los orbitales d: d_{xz}, $d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$. Esto da lugar a la presencia de tres transiciones: $^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$, $^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$, $^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$, que normalmente presentan energías similares y provocando así, una banda ancha que engloba a las tres transiciones[47].

De hecho, el espectro de reflectancia difusa para el complejo [Cu(PzAm4DHotaz)$_2$] (Figura 3.39) presenta una banda a 20740 cm^{-1} asignable a una banda de transferencia de carga y, dos bandas anchas sobre 13263 cm^{-1} y 7949 cm^{-1}debidas a transiciones d-d correspondientes a los tránsitos típicos de una geometría octaédrica distorsionada por efecto *Jahn-Teller*[48].

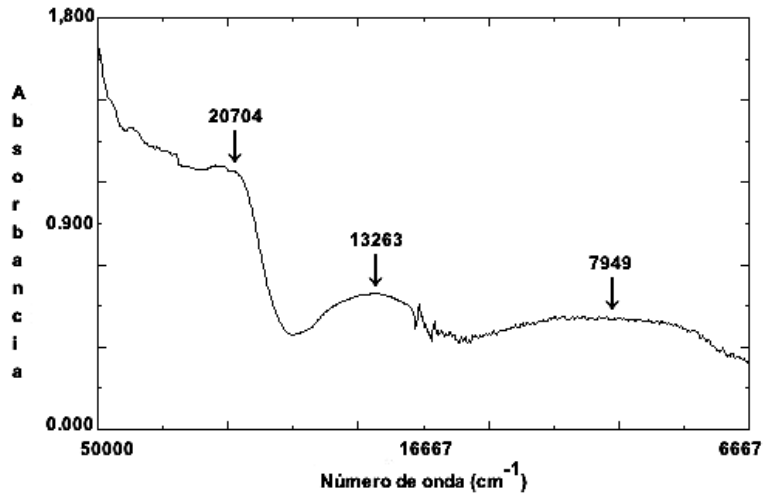


Figura 3.39 *Espectro UV-vis de [Cu(PzAm4DHotaz)$_2$]*

b) Complejos con índice de coordinación 5

Los complejos de Cu^{II} con índice de coordinación cinco, pueden presentar dos geometrías: piramidal cuadrada *(pc)* y bipirámide trigonal *(bpt)*. Para un cromóforo CuN_5 con geometría *bpt* regular, se encuentran varios máximos desde 10500 cm^{-1} (950 nm) hasta 14600 cm^{-1} (680 nm), con las bandas de mayor intensidad a bajas energías. Sin embargo, para un complejo con geometría *pc*, los máximos se extienden desde 11400 cm^{-1} (880 nm) hasta 15000 cm^{-1} (680 nm), pero con las bandas de mayor intensidad a más alta energía[47].

Todos los espectros con índice de coordinación 5, excepto [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O, presentan una banda ancha d-d asimétrica entre 14000-11000 cm^{-1}, que se podría asignar a los tránsitos $^2A[(dx^2\text{-}y^2)^1] \rightarrow {}^2A[(dz^2)^1]$ y $^2A[(dx^2\text{-}y^2)^1] \rightarrow {}^2A[(dxy)^1]$, $^2A[(dxz)^1]$ y $^2A[(dyz)^1]$, y por tanto, a una geometría *pc*[49,50]. Sin embargo, el hecho de que el complejo [Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·CH$_3$OH presente una banda a mayor energía, a 18535 cm^{-1}, nos hace proponer una geometría *bpt* para este compuesto[51].

Por otro lado, los espectros muestran unas bandas sobre 37000 cm^{-1} y 29000 cm^{-1}, probablemente debidas a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ de la pirazina y $n \rightarrow \pi^*$ del ligando, respectivamente[52,53]. Los complejos [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O y [Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$ presentan una transición sobre 21000 cm^{-1} debida a bandas de transferencia de carga M → L (TCML)[54], mientras que esa misma banda corresponde en [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)] y [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$ a una transición Cl → M[49].

Por último, [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN y [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN presentan un hombro sobre 25000 cm^{-1} característico en dímeros de acetato de cobre, el cual no es observado en monómeros análogos[28].

En la Figura 3.40 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro UV-vis del complejo [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN y en las Figuras 3.41 y 3.42 las distintas transiciones observadas para [Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·CH$_3$OH con geometría *bpt* y para [Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO$_4$)](ClO$_4$)·CH$_3$OH con geometría *pc*.

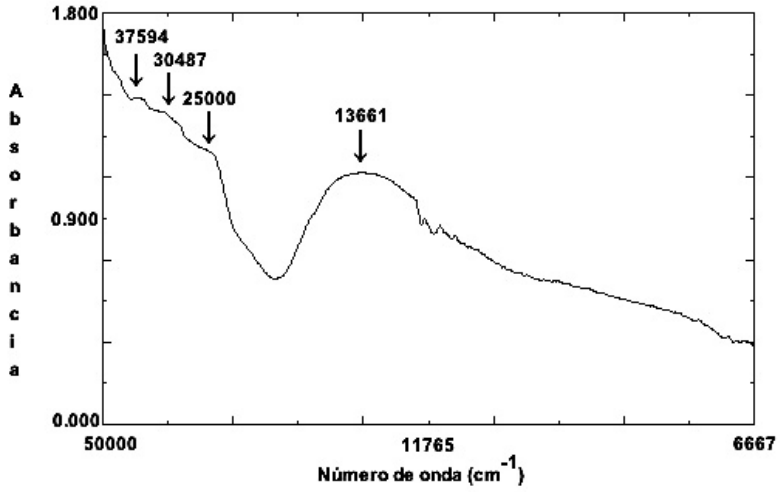


Figura 3.40 *Espectro UV-vis de Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN*

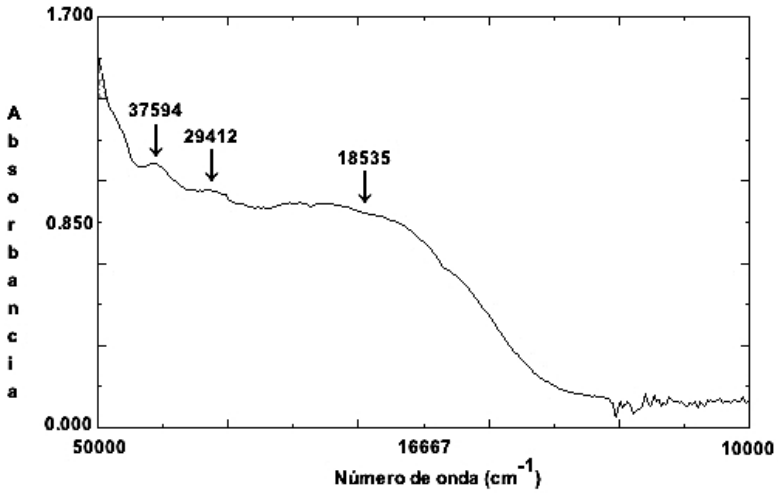


Figura 3.41 *Espectro UV-vis de [Cu(PzAm4Motaz)$_2$Br]Br·4H$_2$O·CH$_3$OH*

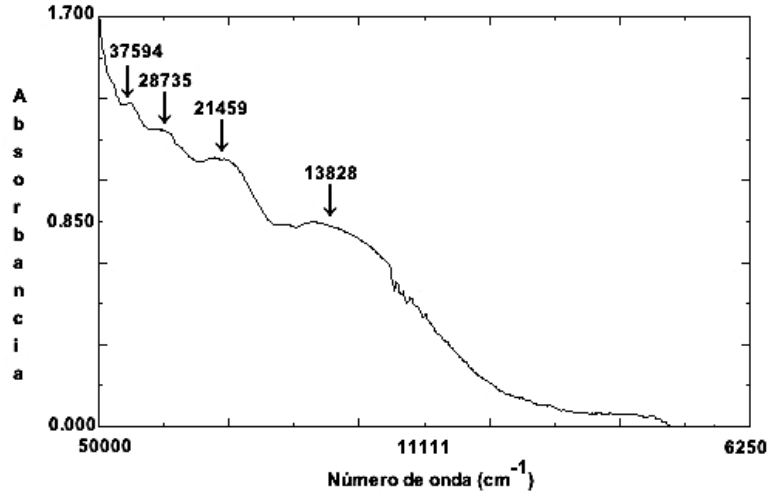


Figura 3.42 *Espectro UV-vis de [Cu(PzAm4Eotaz)$_2$(ClO$_4$)](ClO$_4$)·CH$_3$OH*

c) Complejos con índice de coordinación 4

Los complejos de Cu^{II} con índice de coordinación cuatro, pueden presentar geometrías tetraédricas, pseudotetraédricas y plano-cuadradas. En complejos plano-cuadrados, donde el cromóforo es CuN_4, se observan bandas entre 18000 cm^{-1} (555 nm) y 21000 cm^{-1} (475 nm). En complejos cuyo cromóforo es $Cu_2N_2O_2$, las bandas de absorción pueden aparecer a energías tan altas como

20000 cm^{-1}, aunque tambien presentan bandas muy anchas entre 13000 cm^{-1} (770 nm) y 20000 cm^{-1} (500 nm)[47].

Los espectros de los complejos mononucleares [Cu(HPzAm4DHotaz)$(OAc)_2$], [Cu(PzAm4DHotaz)Br], [Cu(PzAm4DHotaz)Cl]·1/2CH_3OH, [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2] y [Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]·1/2CH_3OH·1/2CH_3CN presentan espectros de reflectancia difusa similares, con una banda ancha entre 14000 cm^{-1} y 15000 cm^{-1} que engloba las transiciones d-d. También, las bandas en torno a 36500 cm^{-1} y 29000 cm^{-1} probablemente debidas a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ de la pirazina y $n \rightarrow \pi^*$ del ligando[52,55]. Y por ultimo, la banda en torno a 21000 cm^{-1} debida probablemente a bandas de transferencia de carga M → L (TCML)[54,56].

Por otro lado, el espectro UV-vis del complejo [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2] es distinto al espectro de los otros monómeros, probablemente debido a la diferente geometría que presenta, ya que [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2] tiene una geometría plano-cuadrada distorsionada, según datos cristalográficos comentados en el apartado 3.1.3.2.4.1, y por tanto, el resto de los complejos podrían presentar una geometría tetraédrica distorsionada. En las Figuras 3.43 y 3.44, se muestran los espectros de reflectancia difusa de los complejos [Cu(PzAm4DHotaz)Br] y [Cu(PzAm4Eotaz)Br_2], donde se observa claramente esa diferencia.

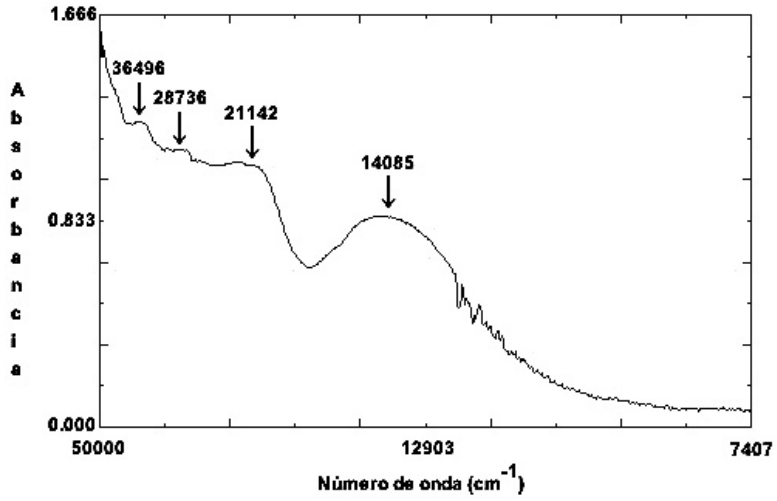


Figura 3.43 *Espectro UV-vis de [Cu(PzAm4DHotaz)Br]*

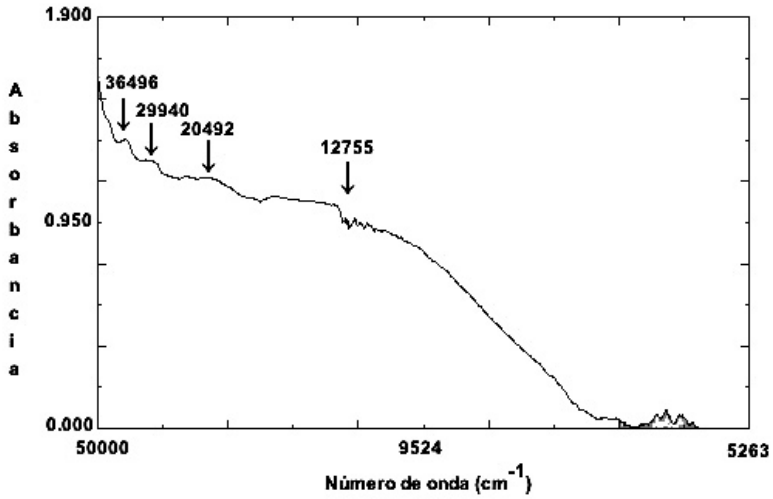


Figura 3.44 *Espectro UV-vis de [Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]*

3.1.3.2.7 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE) es muy adecuada para conocer el entorno geométrico del ion Cu^{II} y además, un complemento de otras técnicas espectroscópicas.

Esta técnica se basa en la absorción de ondas electromagnéticas (normalmente en el dominio de las microondas), por parte de sistemas paramagnéticos sometidos a la acción de un campo magnético externo, H. Es una técnica extraordinariamente selectiva ya que, en el caso de un material diamagnético impurificado, únicamente es sensible a los sistemas paramagnéticos existentes[57].

Los principales parámetros que pueden ser estudiados por esta técnica son[57,58,59]:

a) La anisotropía del tensor g

b) La estructura hiperfina

c) La estructura superfina

d) El desdoblamiento a campo nulo o estructura fina

El Cu^{II} con configuración d^9, tiene un espín efectivo de S=1/2, asociado a un momento angular m_s= ± ½ provocando un estado de espín doblemente

degenerados en ausencia de un campo magnético[60]. La separación entre estos estados degenerados aumenta en presencia de un campo magnético. Si igualamos la separación entre estos dos niveles degenerados a un cuanto de energía, a través de la condición de frecuencia de Bohr, podemos obtener la condición básica de resonancia para un electrón libre:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g \cdot \mu_\beta \cdot H$$

En esa ecuación, h es la constante de Plank, cuyo valor es $6.6256 \cdot 10^{-27}$ erg·s, ν es la frecuencia real medida en 109 s^{-1}, g es la constante giromagnética cuyo valor para el cromo(II) es 1.9797, μ_β es el magnetón de Bohr cuyo valor es $9.274 \cdot 10^{-21}$ erg·G^{-1} y H es el campo magnético externo medido en gauss (G) y se obtiene a partir del espectro.

Para el Cu^{II} existe acoplamiento espín-órbita, ocasionado por la interacción entre el momento magnético del electrón (debido al espín) y el campo magnético generado por su órbita alrededor del núcleo (L: momento angular orbital del electrón)[61]. La interacción total es:

$$E = (2.0023S + L)H$$

La degeneración orbital se pierde por el campo cristalino y el momento orbital angular, se dice que se anula para el estado fundamental de los complejos de cobre(II). El acoplamiento espín-órbita mezcla el estado fundamental con algunos momentos angulares de ciertos estados excitados, lo que se refleja en la modificación del factor g de desdoblamiento de Landé.

Se utilizó un marcador de cromo(II), a partir del cual se calculó la frecuencia real con la que se realizó el espectro según la ecuación fundamental de la resonancia de espín electrónico[57,58]:

El valor de g para el electrón libre es igual a 2.0023 y resulta modificado por efectos de acoplamiento espín-órbita. En algunos complejos de cobre la anisotropía puede ser total, con una interacción diferente en las tres direcciones del espacio, conociéndose como una señal rómbica, con los tres componentes del factor g distintos. Sin embargo, existen numerosos complejos con estructura cuadrada, piramidal cuadrada o bipiramidal cuadrada, la mayor parte de las veces interviniendo la distorsión por efecto *Jahn-Teller*, en la que se observa la denominada señal axial con dos valores coincidentes: $g_x = g_y = g_\perp$ (perpendicular al eje del campo magnético) y un valor distinto, $g_z = g_\parallel$ (paralelo al eje magnético).

El valor de g es la principal información que nos da esta técnica, así que una vez obtenida la frecuencia real, se calcularon los valores de g para los distintos complejos, obteniendo los valores de H a partir de los espectros y utilizando la ecuación anterior.

A partir del valor de g se puede conocer:

- El entorno en que se encuentra el electrón desapareado.

- La distorsión respecto a la geometría regular prevista.

En la práctica, los espectros RPE[47] se presentan como la primera derivada y son diferentes según las señales sean rómbicas o axiales, según se muestra en la Figura 3.45.

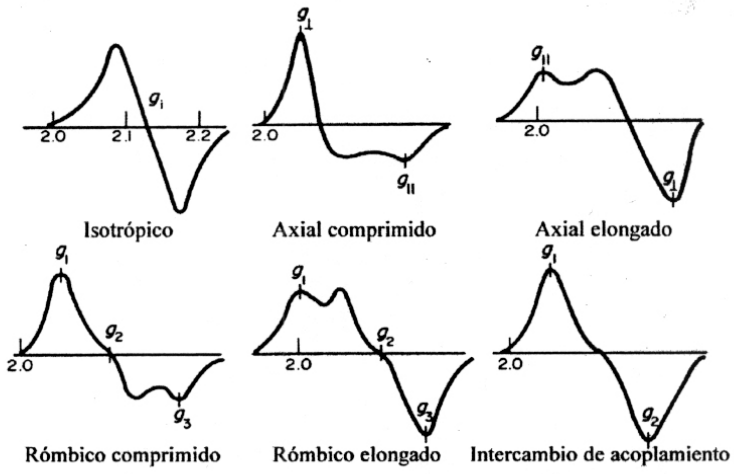


Figura 3.45 *Diferentes espectros de RPE para complejos de Cu^{II}*

Para un octaedro regular el valor de g es isotrópico y es mayor que el valor de 2.0023 que corresponde al electrón libre. El parámetro g está influenciado por factores como el enlace covalente y la deslocalización electrónica de los átomos del ligando al ion Cu^{II} y donde $g_x = g_y = g_z$. Los valores típicos para el factor g isotrópico oscilan entre 2.10 y 2.13.

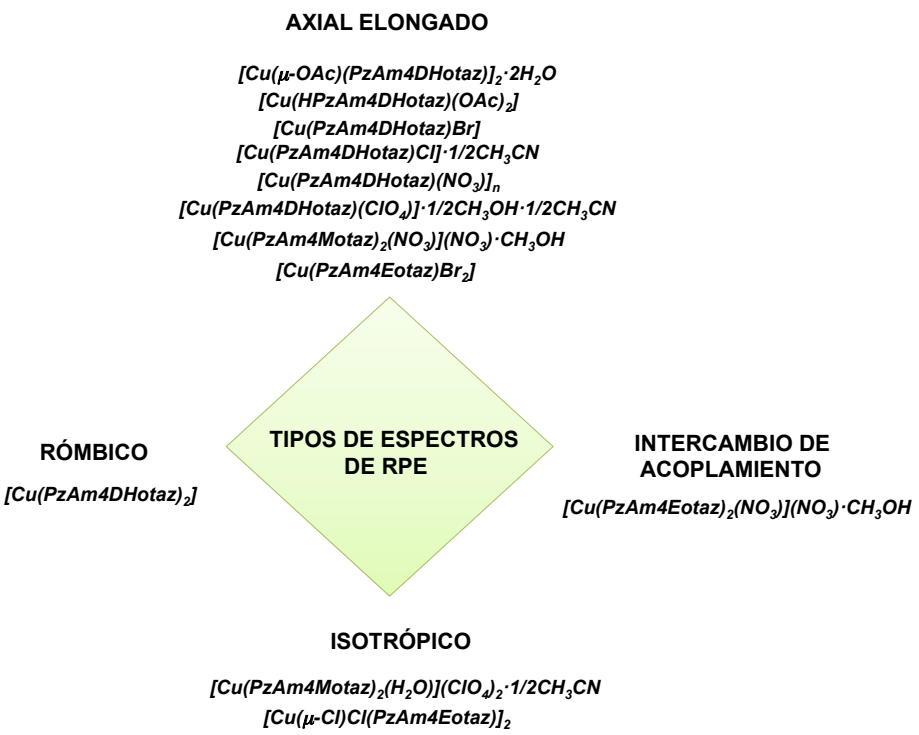
Para sistemas axiales se pueden distinguir entre las estructuras elongada ($g_x = g_y < g_z$) y comprimida ($g_x = g_y > g_z$), no sólo por la forma de los espectros que se muestran en la Figura 3.45, sino también por los valores numéricos del factor g. Por tanto, g dependerá de si el estado fundamental es dx^2-y^2 o dz^2. En el primer caso, $g_{\|} > g_{\perp} > 2.00$ y en el segundo caso $g_{\perp} > g_{\|} \approx 2.00$. Además, la interacción de acoplamiento entre dos centros metálicos según Hathaway[62], viene dado por el parámetro geométrico G, mediante la expresión $G = (g_{\|} - 2.0023)/(g_{\perp} - 2.0023)$ para un espectro axial, y para un espectro rómbico $G = (g_3 – 2.0023)/(g_{\perp} - 2.0023)$, donde $g_{\perp} = (g_1 + g_2)/2$. Si $G > 4$, la interacción de intercambio es despreciable y si $G < 4$, existe una considerable interacción entre los centros de cobre[52,63].

Para un entorno rómbico[48,64] las expresiones del factor g son más complicadas y se observan tres factores g, si todos los ejes moleculares están

alineados paralelamente. Son sistemas donde $g_3 > g_2 > g_1$ y $g_x \neq g_y \neq g_z$. El radio R indica el estado base del complejo según la expresión $R = (g_2 - g_1)/(g_3 - g_2)$. Si $R > 1$ el estado base es predominantemente dz^2 y si $R < 1$ el estado fundamental es preferentemente $dx^2\text{-}y^2$.

Los espectros de RPE se registraron como disoluciones "congeladas", donde todas las moléculas están orientadas al azar pero fijas en el espacio y a una temperatura de 120 K. Al estar registradas a esta temperatura, puede que algunas interacciones no se aprecien, comparando con espectros de muestras policristalinas[65].

Al analizar los espectros obtenidos para los complejos de Cu^{II} estudiados por esta técnica, se aprecia que la mayor parte de los mismos son de tipo axial. Así mismo, algunos de los compuestos investigados presentan espectros de tipo isotrópico o rómbico, como se comentarán a continuación. En el Esquema 3.7 se hace un resumen de los distintos tipos de espectros de RPE obtenidos para los compuestos estudiados.



Esquema 3.7

Los espectros obtenidos para los compuestos polinucleares $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$ y $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$, así como los correspondientes a los complejos monoméricos $[Cu(HPzAm4DHotaz)(OAc)_2]$, $[Cu(PzAm4DHotaz)Br]$, $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3){\cdot}CH_3OH$, $[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]{\cdot}1/2CH_3OH$, $[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]{\cdot}1/2CH_3OH{\cdot}1/2CH_3CN$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]$, son de tipo axial elongado, y poseen valores de g comprendidos entre $g_{\parallel}$ = 2.22 – 2.19 y $g_{\perp}$ = 2.07 – 2.05. Estos valores de g, siendo $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2.00$, son concordantes con un estado fundamental $dx^2\text{-}y^2$ para el Cu^{II}, de manera que el electrón desapareado se encontraría ocupando dicho orbital. Este estado fundamental es el que cabría esperar para complejos pentacoordinados con geometría *pc* o compuestos con distorsión tetragonal o plano-cuadrada distorsionada[66], siendo estas geometrías acordes con las propuestas para los distintos compuestos. Por otro lado, los compuestos $[Cu(PzAm4DHotaz)Br]$, $[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]{\cdot}1/2CH_3OH{\cdot}1/2CH_3CN$ y $[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]{\cdot}1/2CH_3OH$ presentan una geometría plano-cuadrada/ tetraédrica y $[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]$ plano-cuadrada distorsionada deducida por su estructura cristalina. El hecho de que los RPE presenten un aspecto axial elongado es debido a la distorsión de dichas estructuras. Además, comentar que el valor de G para todos los compuestos es G < 4, por tanto, existirá una débil interacción entre los entornos metálicos de Cu o de los distintos monómeros, excepto para $[Cu(PzAm4DHotaz)Br]$ y $[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]{\cdot}1/2CH_3OH$, donde G > 4 y por tanto, el intercambio es despreciable. En las Figuras 3.46 y 3.47 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de los compuestos $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]$.

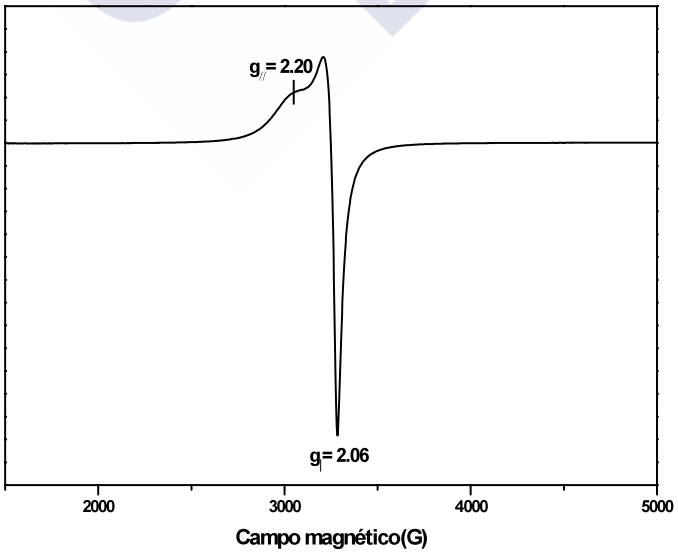


Figura 3.46 *Espectro RPE de* $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$

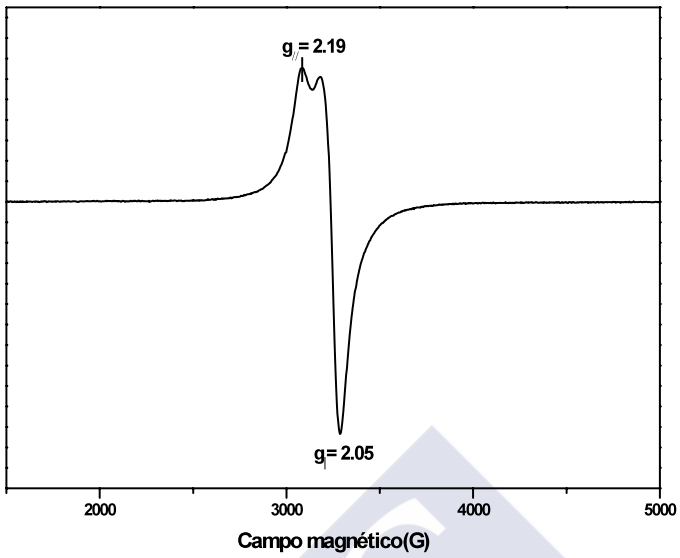


Figura 3.47 *Espectro RPE de [Cu(PzAm4Eotaz)Br$_2$]*

El espectro del compuesto [Cu(PzAm4DHotaz)$_2$] es de tipo rómbico con anisotropía total y tres valores estimados de g, g_1 = 2.04, g_2 = 2.10 y g_3 = 2.25, donde R < 1, y por tanto, indica nuevamente un estado fundamental dx^2-y^2 para el Cu^{II}. El valor de G < 4, indica también, una pequeña interacción entre los centros metálicos del monómero. Este tipo de espectro se muestra en la Figura 3.48.

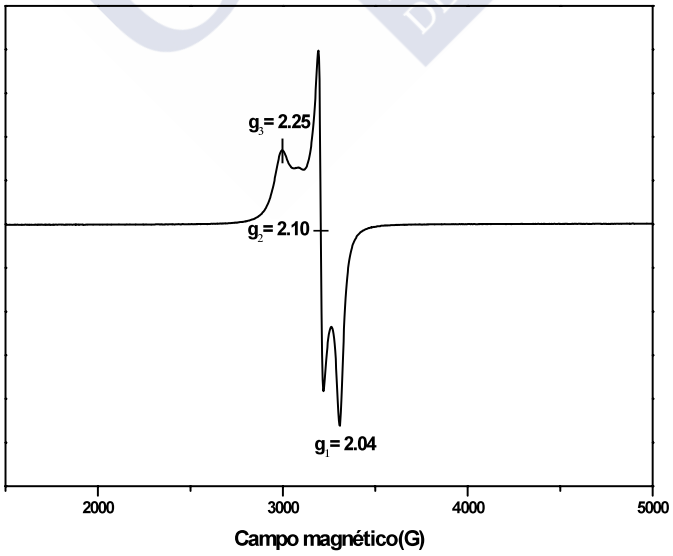


Figura 3.48 *Espectro RPE de [Cu(PzAm4DHotaz)$_2$]*

Para $[Cu(\mu\text{-}Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]_2$ y $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$, los espectros RPE son de tipo isotrópico, con un valor de $g_{iso} = 2.09$. La Figura 3.49 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$.

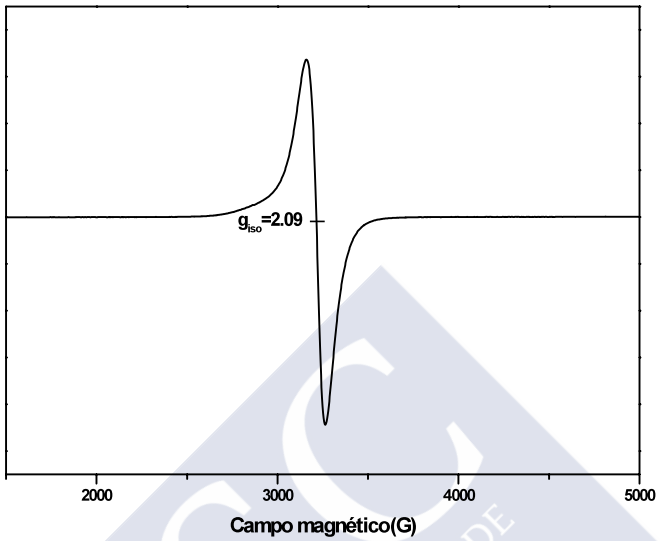


Figura 3.49 *Espectro RPE de $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 1/2CH_3CN$*

Finalmente, el espectro RPE obtenido para $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3) \cdot CH_3OH$ es de tipo intercambio de acoplamiento, como se muestra en la Figura 3.50, donde los valores de g no son útiles[47].

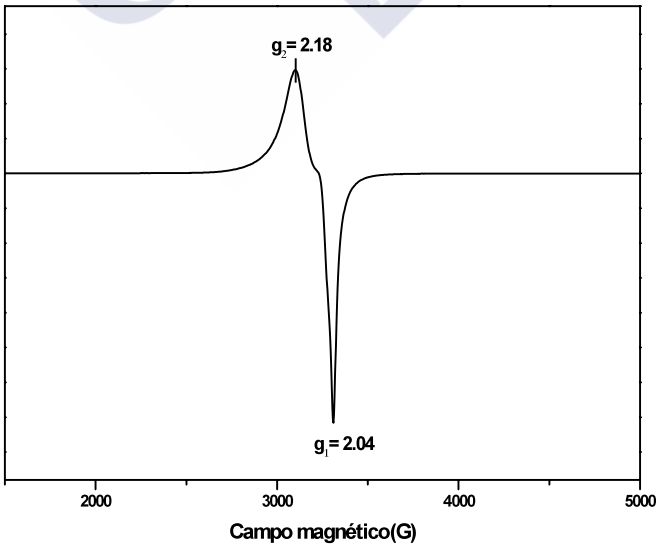


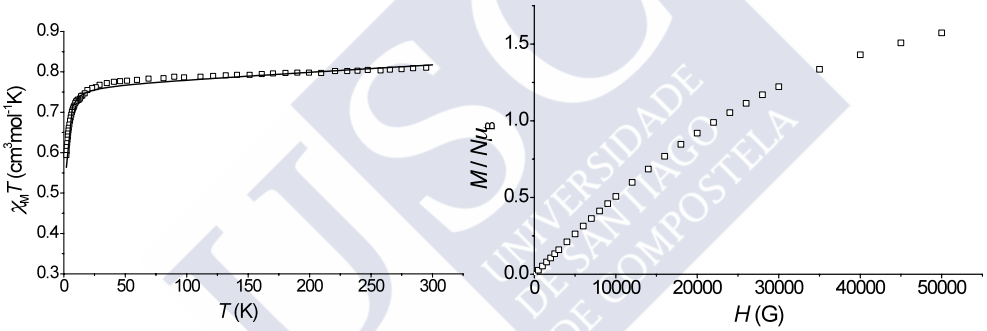
Figura 3.50 *Espectro RPE de $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3) \cdot CH_3OH$*

3.1.3.2.8 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Las medidas de susceptibilidad magnética aportan información acerca del acoplamiento que existe entre los centros metálicos de los compuestos y, si ese acoplamiento existente es ferromagnético o antiferromagnético. Las medidas se realizan de compuestos policristalinos a temperatura variable, ya que conocemos la estructura cristalina de dichos compuestos discutidos en difraccción de rayos X en el apartado 3.1.3.2.4.

Las propiedades magnéticas de $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$, $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$, $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$, $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$, $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]_2$, se estudiaron en el rango de temperaturas 2-300 K.

La representación gráfica de $\chi_M T$ *versus* T para $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$ se muestra en la Figura 3.51 **(a)**.



(a) **(b)**

Figura 3.51 ***(a)*** *Representación de $\chi_M T$ vs T para $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.* ***(b)*** *Representación de $M/N\mu_B$ vs H a 2 K para $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2{\cdot}2H_2O$*

En la gráfica se observa que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 0.8 $cm^3{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K$, muy próximo al que cabría esperar para 2 iones Cu^{II} con un valor de g = 2 (0.75 $cm^3{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K$). Dicho valor decrece muy suavemente al descender la temperatura hasta *ca.* 20 K. Por debajo de esta temperatura, el descenso es bastante brusco. Este comportamiento está de acuerdo con un acoplamiento antiferromagnético intramolecular débil, lo cual también se pone de manifiesto por medidas de magnetización a campo variable (0-50000 G) a T = 2 K. La magnetización reducida $M/N\boldsymbol{\mu_B}$ tiende a 1.5 a 50000 G, lo que indica un estado fundamental mezcla de S = 1 y S = 0 (Figura 3.51 **(b)**).

Los datos experimentales de la curva $\chi_M T$ *vs* T se ajustaron mediante la ecuación de Bleaney-Bowers[67], modificada para el paramagnetismo independiente de la temperatura (*TIP*):

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\mu_\beta^2}{K} x \frac{\exp(y)}{1+3\exp(y)} + TIPxT \qquad \textbf{Ecuación 1} \qquad \text{con } y = \frac{J}{KT}$$

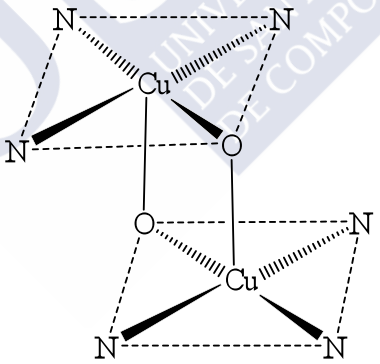
donde los símbolos tienen su significado habitual.

El mejor ajuste de los datos se muestra en la Tabla 3.29.

Tabla 3.29 Parámetros obtenidos por ajuste de mínimos cuadrados de los datos magnéticos (Ecuaciones 1, 2, 3 y 4)

Complejos	J / cm^{-1}	g	J' / cm^{-1}	TIP / cm^3·mol^{-1}	R^a
[Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O	-1.2	2.02	-	1.8 x10^{-4}	8.0 x 10^{-5}
[Cu(PzAm4DHotaz)(NO$_3$)]$_n$	-0.13	2.11	-	50 x10^{-6}	2.0 x 10^{-7}
[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN	-334	2.07	-	3.0 x10^{-5}	2.0 x 10^{-5}
[Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]$_2$·2[CuCl$_2$(PzAm4Motaz)]	-2.9	2.17	-	1.5 x10^{-4}	1.1 x 10^{-4}
[Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN	-331.6	2.11	-	1.2 x10^{-4}	2.0 x 10^{-5}
[Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$	7.2	2.13	-0.8	-	4.0 x 10^{-6}

[a] R es el factor de correlación definido como $\Sigma(\chi_M T_{exp} - c_M T_{cal})^2 / \Sigma(\chi_M T_{exp})^2$



Esquema 3.8 *Representación esquemática del entorno de coordinación del complejo dinuclear [Cu(μ-OAc)(PzAm4DHotaz)]$_2$·2H$_2$O, mostrando la disposición del core Cu$_2$O$_2$*

Los resultados obtenidos se compararon con los previamente descritos en la literatura. En este caso, el compuesto es un complejo dinuclear de Cu^{II}, con dos ligandos acetato actuando como monodentados puente. La geometría en el entorno de los átomos de Cu es *pc* distorsionada (τ = 0.3), con uno de los átomos de oxígeno de un puente acetato en posición axial y otro en posición apical. Por lo

tanto, $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2 \cdot 2H_2O$ muestra un core Cu_2O_2 con una disposición ecuatorial-apical (Esquema 3.8), que sería el camino de intercambio magnético.

Las propiedades magnéticas para compuestos dinucleares de cobre con un core Cu_2O_2 en los que ambos átomos de oxígeno se hallan en el plano ecuatorial, se han estudiado exhaustivamente desde el punto de vista experimental y teórico. Dichos estudios se han llevado a cabo para compuestos de cobre con puentes fenoxo, hidroxo o alcoxo[68,69].

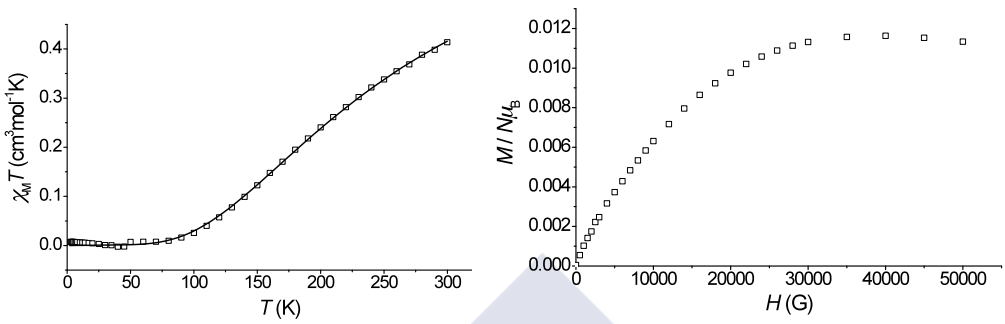
Tabla 3.30 Comparación de algunos parámetros magnetoestructurales (datos promedio) para complejos dinucleares con ligando acetato puente monodentado, conteniendo un core $Cu(\mu\text{-}OAc)_2Cu$ ecuatorial-apical (Esquema 3.8)

Complejos[b]	$Cu\text{-}O_{eq}$	$Cu\text{-}O_{ax}$	Cu-O-Cu / º	J[c] / cm^{-1}	Ref.
$[Cu_2L^1(OAc)_2]$	1.978	2.512	96.9	-2.66	70,71
$[Cu_2L^2(OAc)_2]\cdot H_2O\cdot EtOH$	1.952	2.55	99.15	+1.26	72
$[Cu_2L^3(OAc)_2]$	1.976	2.577	96	-3.02	73
$[Cu_2L^4(OAc)]_2$	2.003	2.665	96.3	-3.68	73
$[Cu_2L^5(OAc)]_2$	1.955	2.490	95.34	-1.0	74
$[Cu_2L^6(OAc)]_2$	1.935	2.286	101.4	d	75
$[Cu_2L^7(OAc)]_2$	1.922	2.282	101.94	d	75
$[Cu_2L^8(OAc)]_2$	1.978	2.508	103.39	-0.56	76
$[Cu_2L^9(OAc)]_2$	1.967	2.465	97.65	-1.19	76
$[Cu_2L^{10}(OAc)]_2$	2.031	2.431	97.73	+2.85	77
$[Cu_2L^{11}(OAc)]_2$	1.961	2.399	102.22	-0.39	78
$[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2\cdot 2H_2O$	1.936	2.381	104.68	-1.2	Este trabajo

[b] ligandos L^x (x = 1 - 11) son bases de Schiff tridentadas; [c] valores referidos al Hamiltoniano $H = -\Sigma J_{ij} S_i S_j$; [d] valor de J no descrito, constante de Weiss (θ, en K) = -1.41 para $[Cu_2L^5(OAc)]_2$ y +0.46 para $[Cu_2L^6(OAc)]_2$

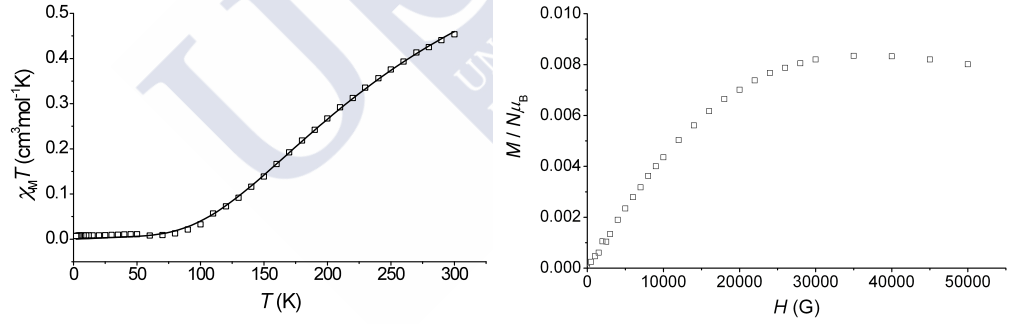
Los estudios para compuestos con la disposición basal-apical que se muestra en el Esquema 3.8 son mucho más limitados. En este caso el orbital magnético es el $dx^2\text{-}y^2$ y, consecuentemente, la interacción entre los orbitales magnéticos de los 2 átomos de cobre debería ser nula en un entorno de *pc* ideal. Dado que los entornos de los átomos de cobre no son perfectos (τ = 0.3), sería de esperar una pequeña interacción magnética, tal como ocurre. El valor de J y el ligero acoplamiento antiferromagnético están de acuerdo con los datos encontrados en la literatura para compuestos dinucleares de cobre, con un core Cu_2O_2 basal-apical procedente de un doble puente acetato monodentado (Tabla 3.30)[70,71,72,73,74,75,76,77,78]. Sin embargo, se debe hacer notar que para este tipo de core aún no se ha descrito ninguna correlación clara entre distancias Cu-O y/o ángulos Cu-O-Cu y los valores de *J*.

Una representación gráfica de $\chi_M T$ *versus* T para [Cu(μ-OAc)$_2$ (PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN y [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN se muestra en las Figuras 3.52 **(a)** y 3.53 **(a)**, respectivamente.



(a) **(b)**

Figura 3.52 ***(a)*** *Representación de $\chi_M T$ vs T para [Cu(μ-OAc)$_2$ (PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.* ***(b)*** *Representación de M/Nμ_B vs H a 2 K para [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN*



(a) **(b)**

Figura 3.53 ***(a)*** *Representación de $\chi_M T$ vs T para [Cu(μ-OAc)$_2$ (PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.* ***(b)*** *Representación de M/Nμ_B vs H a 2 K para [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Eotaz)]$_2$·2CH$_3$CN*

La forma de ambas curvas es muy semejante. De este modo, en los dos casos el valor de $\chi_M T$ a 300 K es próximo a 0.5 cm^3·mol^{-1}·K (0.44 cm^3·mol^{-1}·K para [Cu(μ-OAc)$_2$(PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN, y 0.49 cm^3·mol^{-1}·K para [Cu(μ-OAc)$_2$ (PzAm4Motaz)]$_2$·2CH$_3$CN), valor bastante menor del que cabría esperar para 2 iones Cu^{II} magnéticamente independientes con un valor de g = 2 (0.75 cm^3·mol^{-1}·

K). Además, las curvas presentan una disminución acusada al descender la temperatura, alcanzando un valor próximo a cero a 50 K, valor que se mantiene básicamente constante entre 2 y 50 K. Este comportamiento está de acuerdo con un acoplamiento antiferromagnético intramolecular. Dicho comportamiento antiferromagnético se confirma por medidas de magnetización a campo variable (0-50000 G) a T = 2 K. La magnetización reducida $M/N\mu_B$ tiende a 0 a 50000 G, lo que está de acuerdo con un estado fundamental S = 0 en ambos casos (Figuras 3.51 **(b)** y 3.52 **(b)**), sugiriendo un fuerte acoplamiento antiferromagnético a baja temperatura, que convierte al sistema en diamagnético.

Los datos experimentales de la curva $\chi_M T$ *vs* T se ajustaron con la Ecuación 1 y el mejor ajuste de los datos da los parámetros que se indican en la Tabla 3.29. Nuevamente, los datos se compararon con aquellos previamente publicados.

Se debe hacer notar que $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ son compuestos dinucleares de cobre(II), donde los centros metálicos se encuentran en un entorno de pirámide cuadrada prácticamente perfecta (τ = 1.67 x 10^{-3} para $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$ y τ = 5.83 x 10^{-3} para $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2{\cdot}2CH_3CN$), con el átomo de nitrógeno pirazínico ocupando siempre la posición apical. Por lo tanto, en ambos compuestos, los átomos de cobre se encuentran puenteados por cuatro ligandos acetato, actuando como bidentados quelatos, en un modo *syn-syn*. Los átomos de oxígeno de dichos acetatos siempre ocupan posiciones ecuatoriales. Dado que la geometría en el entorno de los átomos de cobre es *pc*, el orbital magnético es el $dx^2\text{-}y^2$, por lo cual los 4 acetatos participan en la interacción de canje magnético.

Este tipo de interacción magnética está bien descrita en la literatura, puesto que el propio acetato de cobre(II) monohidratado es en realidad, un compuesto dinuclear de Cu^{II} con 4 puentes acetato (Figura 3.54)[79,80], tal como los dos que aquí se describen.

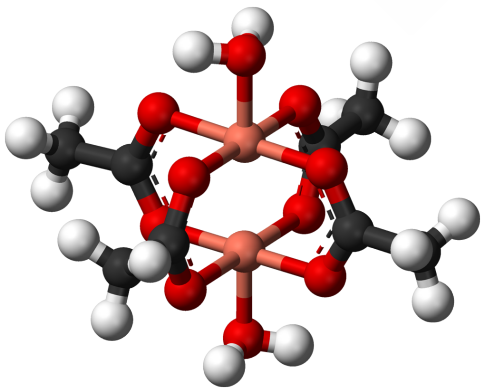
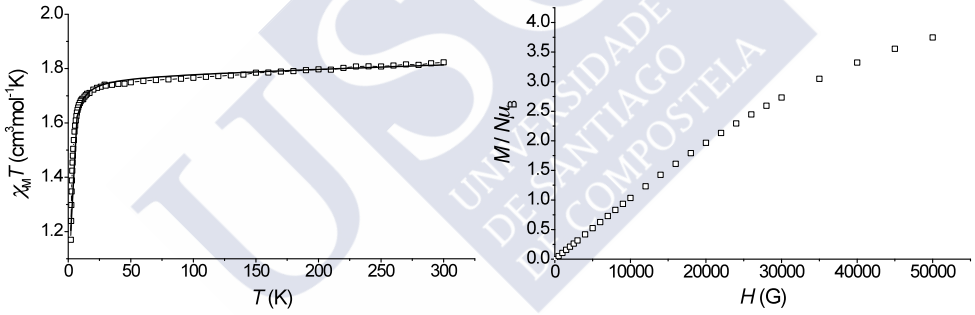


Figura 3.54 *Estructura cristalina para* $[Cu_2(\mu\text{-}CH_3COO)_4(H_2O)_2]$

Dicho acetato posee también un fuerte acoplamiento antiferromagnético[81], con un valor de J = -298 cm^{-1}. El valor de J en este tipo de acetato-complejos depende del número de acetatos puente, siendo máxima para los compuestos con 4 acetatos puente, y de la distancia Cu···Cu[82]. El valor de J incrementa proporcionalmente a la distancia Cu···Cu. En el presente trabajo, las distancias Cu···Cu en $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2 \cdot 2CH_3CN$ son próximas a los 2.6 Å [2.6129(7) Å y 2.6202(7) Å, respectivamente] y, por lo tanto, los valores de J deberían situarse en torno a los 300 cm^{-1} [82], tal como ocurre. Debido a ello, estos datos están de acuerdo con lo esperado y no merecen mayor consideración.

Una representación gráfica de $\chi_M T$ *versus* T para $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$ se pueden ver en la Figura 3.55 **(a)**. En ella se observa que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de 1.82 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ y que dicho valor decrece muy suavemente al descender la temperatura hasta *ca.* 12 K. Por debajo de esta temperatura el descenso es más acusado.



(a) **(b)**

Figura 3.55 ***(a)*** *Representación de $\chi_M T$ vs T para $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.* ***(b)*** *Representación de $M/N\mu_B$ vs H a 2 K para $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$*

En este caso, el compuesto está formado realmente por dos tipos de complejos: uno de tipo dinuclear, con puentes cloro, y otros de tipo mononuclear. Teniendo esto en cuenta, el comportamiento de la curva de $\chi_M T$ *versus* T está de acuerdo con la presencia de dos unidades de complejo mononuclear y una unidad de complejo dinuclear, con un acoplamiento antiferromagnético intramolecular débil entre los átomos de cobre. Este comportamiento, también se pone de manifiesto en las medidas de magnetización a campo variable (0-50000 G) a 2 K: la

magnetización reducida $M/N\mu_B$ tiende a 3.75 a 50000 G (Figura 3.55 **(b)**), lo que está de acuerdo con la suma de dos estados fundamentales S = 0.5, correspondientes a cada uno de los monómeros, y un estado fundamental mezcla de S = 1 y S = 0 para el compuesto dinuclear.

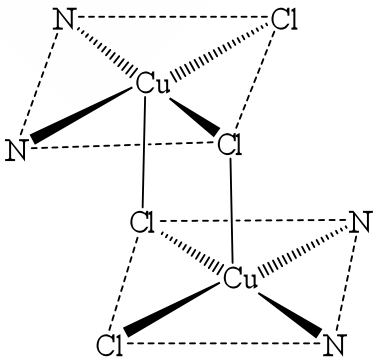
Los datos experimentales de la curva $\chi_M T$ *vs* T se ajustaron con una ecuación derivada de la Ecuación 1, que contempla la presencia de 2 moléculas de monómero por molécula de dímero (Ecuación 2):

$$\chi_M T = \frac{Ng^2\mu_\beta^2}{K} x\left[\frac{2\exp(y)}{1+3\exp(y)} + \frac{2}{3}S(S+1)\right] + TIPxT \qquad \textbf{Ecuación 2}$$

con S = ½ $\quad y = \dfrac{J}{KT}$

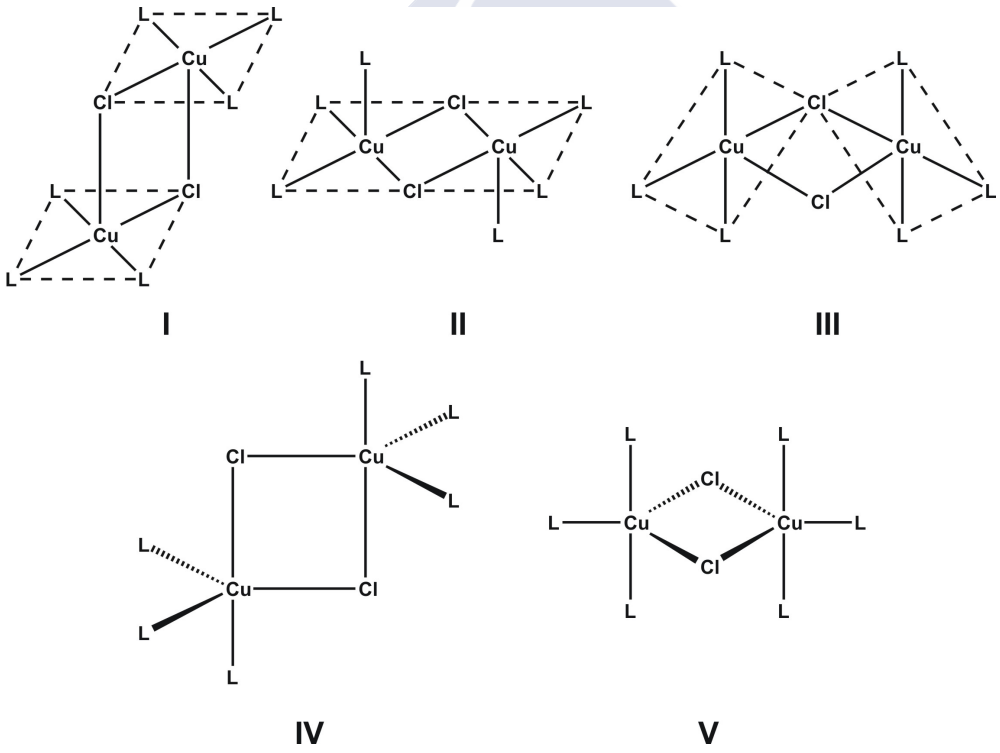
El mejor ajuste de los datos con esta ecuación genera los parámetros que se indican en la Tabla 3.29. Nuevamente, los datos se compararon con aquellos previamente publicados.

Tal como se ha comentado, en la celda unidad existen un complejo dinuclear $[Cu_2(PzAm4Motaz)_2Cl_4]$ y dos unidades de complejo mononuclear $[Cu(PzAm4Motaz)Cl_2]$. Para el complejo $[Cu_2(PzAm4Motaz)_2Cl_4]$, la geometría en el entorno de los átomos de cobre es *pc* distorsionada (τ = 0.36). En dichas pirámides de base cuadrada, uno de los átomos de cloro puente ocupa la posición apical, mientras que el otro átomo de cloro puente se halla en posición basal. Por lo tanto, $[Cu_2(PzAm4Motaz)_2Cl_4]$ muestra un core Cu_2Cl_2 con una disposición ecuatorial-apical (Esquema 3.9), que es el camino de intercambio magnético.



Esquema 3.9 *Representación esquemática del entono de coordinación del complejo dinuclear [Cu(μ-Cl)Cl(PzAm4Motaz)]₂· 2[CuCl₂(PzAm4Motaz)], mostrando la disposición del core Cu_2Cl_2*

El signo y la magnitud de la constante de acoplamiento J para dímeros $Cu(\mu\text{-}Cl)_2Cu$ pentacoordinados depende principalmente de φ, del ángulo del puente Cu-Cl-Cu, y de R, la distancia Cu-Cl en dicho puente, de la naturaleza de los ligandos terminales y de la distorsión de la geometría de coordinación[83]. La geometría *pc* para esos dímeros es la usual, pero puede existir una distorsión hacia *bpt*. Para la geometría *pc* se han caracterizado experimentalmente tres disposiciones diferentes: a) dos *pc* compartiendo una arista lateral y las pirámides invertidas con los planos basales paralelos (Esquema 3.10, **I**); b) dos *pc* compartiendo una arista basal con las bases coplanares (Esquema 3.10, **II**) y dos *pc* que también comparten una arista lateral pero con los planos basales perpendiculares entre si (Esquema 3.10, **III**). Para la geometría *bpt* menos común, existen dos disposiciones: a) cuando las dos *bpt* comparten una arista lateral dando un dímero axial-ecuatorial (Esquema 3.10, **IV**) y b) cuando comparten una arista ecuatorial para dar un dímero ecuatorial-ecuatorial (Esquema 3.10, **V**).



Esquema 3.10 *Disposiciones en dímeros $Cu(\mu\text{-}Cl)_2Cu$ en relación con la geometría de coordinación*

Los compuestos tipo **I** usualmente presentan pequeñas constantes de acoplamiento ferro- o antiferromagnéticas y las del tipo **II** presentan un comportamiento antiferromagnético cuando existen iones haluro como ligandos

terminales y ferromagnético en presencia de dadores por nitrógeno. Únicamente los complejos del tipo III presentan acoplamiento ferromagnético. En cuanto a los complejos que presentan un entorno *bpt*, los del tipo **IV** suelen ser antiferromagnéticos y los del tipo **V**, ferromagnéticos[84]. Por otra parte, se observó que cuando la relación θ/R es inferior a 32.6 °/Å o superior a 34.8 °/Å la interacción es preferentemente antiferromagnética, mientras que para valores de θ/R entre esos límites el acoplamiento es ferromagnético[85].

En el caso de $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2 \cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$, θ/R es 41.15, con lo cual la interacción debería ser antiferromagnética, tal como ocurre (J = -2.9 cm^{-1}). Además, el valor de J debería ser pequeño en cualquier caso, tal como se observa en este compuesto y los demás descritos[85]: el orbital magnético es el $dx^2\text{-}y^2$ y, tal como ocurría para $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2 \cdot 2H_2O$, la interacción entre los orbitales magnéticos de los 2 átomos de cobre debería ser nula en un entorno de *pc* ideal. La excelente concordancia entre los datos experimentales y el ajuste teórico, así como el pequeño valor de J observado, están de acuerdo con que, en este caso, la interacción magnética parece transcurrir fundamentalmente a través de una interacción de tipo π* entre los orbitales $dx^2\text{-}y^2$ de ambos centros metálicos y los orbitales p de los átomos de cloro apicales[86].

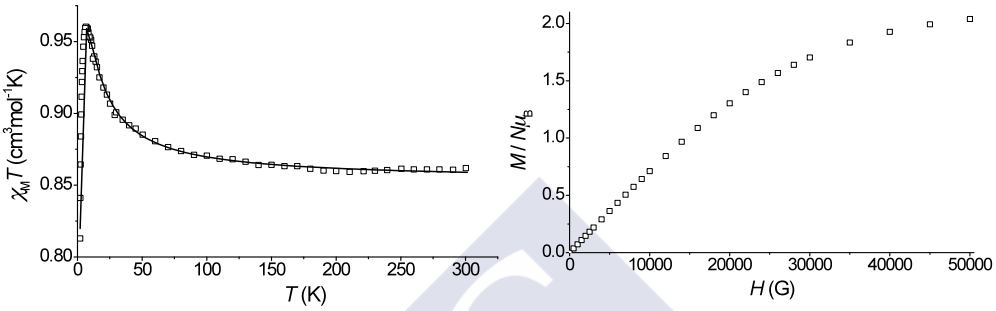
Una representación gráfica de $\chi_M T$ *versus* T para $[Cu(\mu\text{-}Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]_2$ se muestra en la Figura 3.56 **(a)**. Dicha representación muestra que el valor de $\chi_M T$ a 300 K (0.86 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$) es ligeramente superior al esperado para dos iones cobre(II) no acoplados con g = 2 (0.75 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$). Este valor aumenta al disminuir la temperatura hasta alcanzar un máximo a 6 K, para luego decrecer con la temperatura. Así, el comportamiento observado está de acuerdo con la presencia de especies dinucleares de cobre(II) con acoplamiento ferromagnético intramolecular, atribuyéndose el decrecimiento en $\chi_M T$ a baja temperatura a interacciones interdinucleares antiferromagnéticas (J'), y/o al desdoblamiento a campo nulo (ZFS) del estado fundamental.

Este acoplamiento ferromagnético se ve corroborado por medidas de magnetización a campo variable y a 2 K (Figura 3.56 **(b)**), donde la magnetización reducida $M/N\boldsymbol{\mu_B}$ tiende a 2.0 a 50000 G, lo que sugiere un estado fundamental S = 1.

Los datos experimentales de la curva $\chi_M T$ *vs* T se ajustaron mediante la ecuación de Bleaney-Bowers[67], basada en el Hamiltoniano de espín $H = -JS_1S_2$, modificada para las interacciones intermoleculares (Ecuación 3):

$$\chi_M T = \frac{Ng^2\mu_\beta^2 TF(J,T)}{KT - J'F(J,T)} \qquad \textbf{Ecuación 3} \qquad \text{con} \quad F(J,T) = \frac{2}{3 + \exp^{-J/kT}}$$

donde los símbolos tienen su significado habitual y el mejor ajuste de los datos se muestra en la Tabla 3.29.

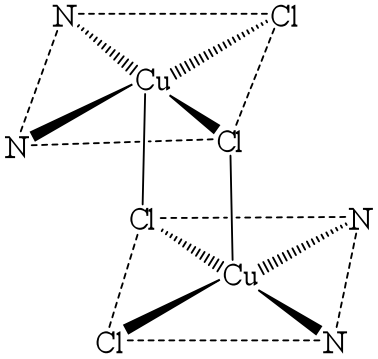


(a) **(b)**

Figura 3.56 ***(a)*** *Representación de $\chi_M T$ vs T para [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.* ***(b)*** *Representación de M/Nμ_B vs H a 2 K para [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$*

Los datos obtenidos se compararon con aquellos previamente publicados. El complejo [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$ presenta dos iones cloruro actuando como puentes. La geometría en el entorno de los átomos de cobre es *pc* distorsionada (τ = 0.37). En dichas pirámides de base cuadrada, uno de los átomos de cloro puente ocupa la posición apical, mientras que el otro átomo de cloro puente se halla en posición basal. Por lo tanto, [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$ muestra un core Cu_2Cl_2 con una disposición ecuatorial-apical (Esquema 3.11), que es el camino de intercambio magnético.

De acuerdo con lo expuesto en páginas anteriores, en [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$ θ/R es 33.8, con lo cual la interacción debería ser ferromagnética, tal como ocurre (J = 7.2 cm^{-1}). Además, el valor de J debería ser pequeño en cualquier caso, tal como se observa en este compuesto y los demás descritos[86]: el orbital magnético es el dx^2-y^2 y la interacción entre los orbitales magnéticos de los 2 átomos de cobre debería ser nula en un entorno de *pc* ideal. La excelente concordancia entre los datos experimentales y el ajuste teórico, así como el pequeño valor de J observado, están de acuerdo con que, en este caso, el acoplamiento magnético parece transcurrir fundamentalmente a través de una interacción de tipo π^* entre los orbitales dx^2-y^2 de ambos centros metálicos y los orbitales p de los átomos de cloro[86].



Esquema 3.11 *Representación esquemática del entorno de coordinación del complejo dinuclear [Cu(μ-Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]$_2$*

Una representación gráfica de $\chi_M T$ *versus* T para [Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]$_n$ se muestra en la Figura 3.57.

El producto $\chi_M T$ es 0.43 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ por ion Cu^{II}, valor que es ligeramente superior que el que se espera para un sistema no acoplado de espín S = 0.5 (0.375 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$, g = 2.0). Dicha curva $\chi_M T$ desciende al disminuir la temperatura, alcanzando un valor de 0.4 $cm^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$ a 2 K. Este comportamiento está de acuerdo con un sistema con un débil acoplamiento antiferromagnético.

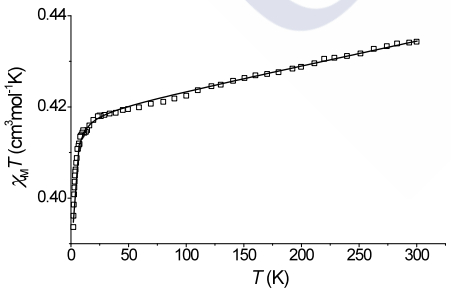


Figura 3.57 *Representación de $\chi_M T$ vs T para [Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]$_n$: □: datos experimentales; línea sólida: mejor ajuste.*

[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]$_n$ es una cadena uniforme y, por lo tanto, los datos magnéticos se ajustaron con la expresión de la susceptibilidad magnética para iones isotrópicos acoplados con S = ½ en cadenas antiferromagnéticas lineales (Ecuación 4)[87,88]:

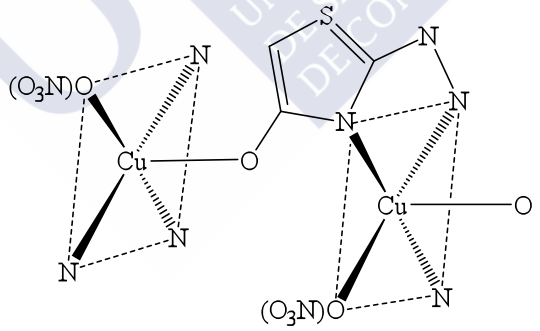
$$\chi_M = (Ng^2\mu_\beta^2/kT)\frac{0.25+0.074975x+0.075235x^2}{1.0+0.9931x+0.172135x^2+0.757825x^3}$$ **Ecuación 4**

donde x = |*J*|/*kT*, derivada del Hamiltoniano

$$H = J\sum_i (S_i^z S_{i+1}^z + S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)$$

El mejor ajuste de los datos experimentales se muestra en la Tabla 3.29 y se puede observar que el acoplamiento entre los centros Cu^{II} es prácticamente nulo.

El estudio estructural del compuesto pone de manifiesto que el entorno de los átomos de cobre es de *pc* distorsionada (τ = 0.34), dado que la distancia Cu(1)-O(12) (2.66 Å) es demasiado larga para considerarse un auténtico enlace de coordinación y más bien debería considerarse como una interacción de segundo orden. Así, el ligando utiliza 3 átomos de N para ocupar 3 posiciones basales de la pirámide y un átomo de oxígeno para ocupar la posición apical de una pirámide adyacente (Esquema 3.12). La restante posición basal es ocupada por un átomo de oxígeno de un grupo nitrato. Por lo tanto, la única vía de intercambio magnético es un fragmento OCN del ligando que se encuentra en posición basal-apical. Cabe destacar que, ésta es la primera vez que se analiza este ligando como transmisor de la interacción magnética entre dos centros metálicos. En este caso particular, dada la disposición de puente basal-apical que adopta, la interacción magnética transmitida es muy pequeña, tal como cabría esperar.



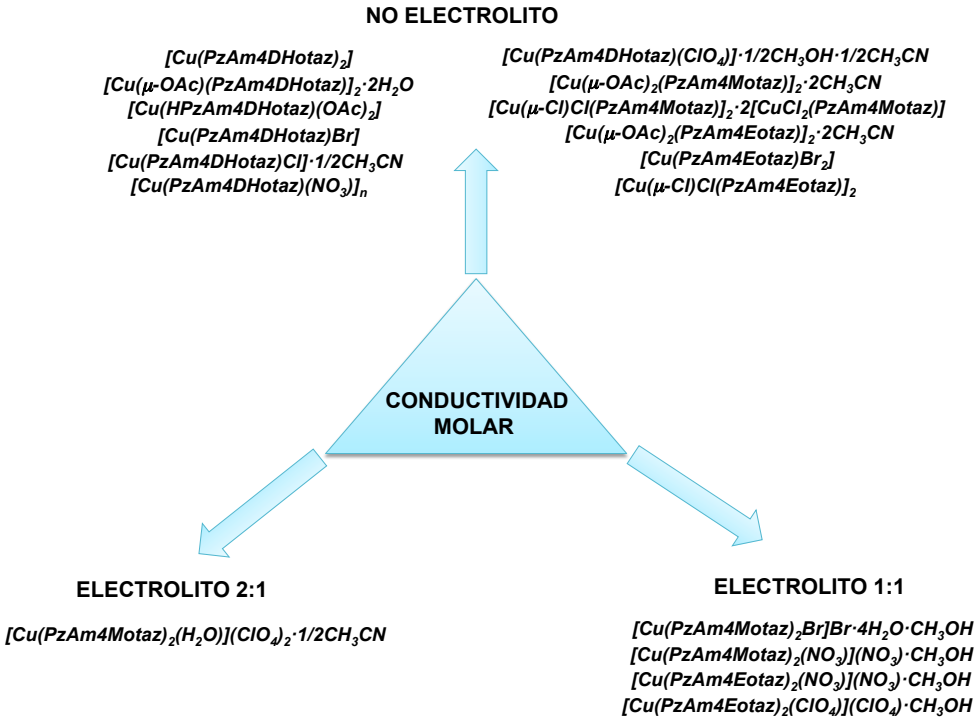
Esquema 3.12 *Representación esquemática del entorno de coordinación del polímero lineal [Cu(PzAm4DHotaz)(NO3)]n*

3.1.3.2.9 CONDUCTIVIDAD MOLAR

Los valores obtenidos para los complejos de cobre(II) se recogen en la síntesis de cada compuesto en el apartado 3.1.2.

Como se ha mencionado en el apartado 2.1.3.2.7 del Capítulo 2, utilizamos dimetilformamida (DMF) como disolvente y los estudios sobre la conductividad en DMF nos indican que, un valor en el intervalo de 65-90 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ corresponde a un electrolito 1:1, mientras que para un electrolito 2:1 el valor se encontrará en el intervalo 130-170 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ [89].

En el Esquema 3.13 se hace un resumen del tipo de electrolito que presentan los compuestos estudiados.



Esquema 3.13

Los valores de conductividad para los dímeros $[Cu(\mu\text{-}OAc)(PzAm4DHotaz)]_2\cdot 2H_2O$, $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Motaz)]_2\cdot 2CH_3CN$ y $[Cu(\mu\text{-}OAc)_2(PzAm4Eotaz)]_2\cdot 2CH_3CN$ alrededor de 2.00 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ y para los complejos $[Cu(HPzAm4DHotaz)(OAc)_2]$, $[Cu(PzAm4DHotaz)_2]$, $[Cu(PzAm4DHotaz)Br]$ y $[Cu(PzAm4DHotaz)Cl]\cdot 1/2CH_3OH$ comprendidos entre 1.83–11.2 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$ se encuentran dentro de los valores esperados para compuestos no electrolitos. Por otro lado, los compuestos $[Cu(PzAm4DHotaz)(NO_3)]_n$, $[Cu(PzAm4DHotaz)(ClO_4)]\cdot 1/2CH_3OH\cdot 1/2CH_3CN$, $[Cu(\mu\text{-}Cl)Cl(PzAm4Motaz)]_2\cdot 2[CuCl_2(PzAm4Motaz)]$, $[Cu(PzAm4Eotaz)Br_2]$ y $[Cu(\mu\text{-}Cl)(PzAm4Eotaz)Cl]_2$, presentan unos valores comprendidos entre 25.6-60.6 $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$, valores intermedios entre no

electrolito y electrolito 1:1, lo que podría ser debido a posibles desplazamientos entre los distintos aniones y las moléculas de disolvente[90].

El complejo $[Cu(PzAm4Motaz)_2Br]Br{\cdot}4H_2O{\cdot}CH_3OH$ posee un valor de conductividad de 53.8 $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$, a pesar de que es un valor un poco bajo, se asigna a un electrolito 1:1 debido a la proximidad al rango para ser considerado electrolito 1:1.

En el caso de los compuestos $[Cu(PzAm4Motaz)_2(NO_3)](NO_3){\cdot}CH_3OH$, $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(NO_3)](NO_3){\cdot}CH_3OH$ y $[Cu(PzAm4Eotaz)_2(ClO_4)](ClO_4){\cdot}CH_3OH$, el valor de conductividad debería de corresponder a un electrolito 1:1, por el contrario, presentan valores de 112.9, 122.8 y 146.3 $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$, respectivamente, intermedios entre electrolitos 1:1 y 2:1, por lo que existe, posiblemente, un desplazamiento del anión fuera de la esfera de coordinación por efecto de las moléculas de disolvente, como se muestra a continuación:

$$[Cu(L)_2X]X + DMF \longleftrightarrow [Cu(L)_2(DMF)]^+X + X^-$$

L = PzAm4Motaz o PzAm4Eotaz X = NO_3^- o ClO_4^-

El compuesto cristalino $[Cu(PzAm4Motaz)_2(H_2O)](ClO_4)_2{\cdot}1/2CH_3CN$ presenta una conductividad de 137.1 $Ohm^{-1}{\cdot}cm^2{\cdot}mol^{-1}$, correspondiente a un electrolito 2:1, por lo tanto, concuerda con su estructura cristalina discutida en el apartado 3.1.3.2.4.2.

3.2 COMPLEJOS DE PLATA

En este apartado se describe la síntesis y caracterización de los distintos complejos derivados de las tiazolidín-4-onas frente a diferentes sales de plata(I). Además de la caracterización de todos los complejos obtenidos mediante técnicas habituales, se realizará un análisis de su comportamiento luminiscente.

3.2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

3.2.1.1 DISOLVENTES

Agua destilada

Dimetilsulfóxido-d_6 (MERK)

Metanol (UV-IR-HPLC-HPLC isocrático) (PANREAC)

Metanol (SIGMA-ALDRICH)

3.2.1.2 REACTIVOS

Acetato de plata(I): $Ag(CH_3COO)$ (FLUKA)

Cianuro de plata(I): AgCN (ALDRICH)

Cloruro de plata(I): AgCl (ALDRICH)

Dicianoargentato(I) potásico: $KAg(CN)_2$ (ALDRICH)

Lactato de plata(I): $Ag(CH_3CH(OH)CO_2)$ (ALDRICH)

Nitrato de plata(I): $AgNO_3$ (ANALEMA)

Óxido de plata(I): Ag_2O

Perclorato de plata(I): $AgClO_4$ (UEMRON)

Tiocianato de plata(I): AgSCN (ALDRICH)

Trifenilfosfina: PPh_3 (SIGMA-ALDRICH)

Trifluoroacetato de plata(I): $Ag(C_2F_3O_2)$ (SIGMA-ALDRICH)

3.2.2 SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

Los complejos de plata(I) se han sintetizado a partir de dos métodos distintos: un método convencional y un método asistido por microondas. A continuación, se describen de forma general estos dos métodos.

Método convencional a Tª ambiente (sin reflujo). La síntesis general para la obtención de estos complejos se lleva a cabo preparando una disolución de ligando en CH_3OH (30 ml), a la cual se le añade lentamente una disolución de la correspondiente sal metálica en H_2O (5 ml). La disolución resultante se guarda en ausencia de luz. Al cabo de unos días, el sólido o cristal obtenido en las aguas madres se aisla por filtración.

En algunos casos, la lenta evaporación de las aguas madres a temperatura ambiente y en ausencia de luz, ha propiciado la obtención de cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos X.

Los compuestos se han sintetizado en distintas relaciones molares, 1:1, 1:2 y 2:1 metal:ligando, pero en la mayoría de los casos, la formación de estos compuestos es independiente de la estequiometría utilizada.

La reacción de los ligandos con las sales metálicas: $Ag(CH_3COO)$, $KAg(CN)_2$, AgCN, AgCl, $Ag(CH_3CH(OH)CO_2)$, Ag_2O, $Ag(C_2F_3O_2)$ y AgSCN, no permitió obtener ningún complejo, ya que tan sólo se pudieron aislar los reactivos de partida.

Método asistido por microondas. La síntesis general para la obtención de estos complejos se lleva a cabo preparando una disolución de ligando en CH_3OH (30 ml), a la cual se le añade una disolución de la correspondiente sal metálica en H_2O (5 ml) y la cantidad correspondiente de PPh_3, en relación estequiométrica 1:1:1. La disolución resultante contenida en un matraz de fondo redondo provisto de un embudo para evitar la evaporación, se somete a una irradiación por microondas de 360 W durante 2 min. Tras el enfriamiento de la disolución, un sólido se separa por filtración y la disolución resultante se guarda en ausencia de luz.

Sólo ha sido posible la obtención y caracterización del complejo $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$, debido a que en el resto de los casos, se aislaron los reactivos de partida, cristales sin ligando coordinado o productos difíciles de caracterizar.

De nuevo, la reacción de los ligandos con las sales metálicas: $Ag(CH_3COO)$, $KAg(CN)_2$, AgCN, AgCl, $Ag(CH_3CH(OH)CO_2)$, Ag_2O, $Ag(C_2F_3O_2)$ y AgSCN, no permitió obtener ninguno de los complejos, ya que tan sólo se pudieron aislar los reactivos de partida.

A continuación, se detallan las cantidades utilizadas de los reactivos de partida y la caracterización de cada complejo de plata obtenido.

3.2.2.1 COMPLEJOS DERIVADOS DE HPzAm4DHotaz

Método convencional a Tª ambiente (sin reflujo).

{[Ag_5(PzAm4DHotaz)$_4$](NO_3*)·*CH_3OH*·3*H_2O*}$_n$*. HPzAm4DHotaz (5 mg, 0.02 mmol), $AgNO_3$ (7 mg, 0.04 mmol). Agujas prismáticas amarillas. Rendimiento: 32 % (11 mg). Análisis elemental: C, 24.34; H, 2.35; N, 21.50; S, 7.88 %. Calc. para $C_{33}H_{38}Ag_5N_{25}O_{11}S_4$ (1628.47): C, 24.25; H, 2.29; N, 21.05; S, 7.55 %. P. f.: 246 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3550 ν(OH); 3439, 3331 ν(NH); 1632 ν(C=O); 1573-1515 ν(C=N)+ν(C=C); 1385 $\nu(NO_3^-)$; 1019 ν(NN); 484-425 ν(Ag-N); 304 ν(Ag-S). MS (ESI-MS^+): *m/z* 792.8 $[Ag_3(PzAm4DHotaz)_2+H]^+$, 686.9 $[Ag_2(PzAm4DHotaz)_2]^+$, 579.0 [Ag(HPzAm4DHotaz)(PzAm4DHotaz)]$^+$, 344.9 [Ag(PzAm4DHotaz)+H]$^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.23 (1H, d, H4); 8.69 (1H, d, H2); 8.65 (1H, s, H1); 7.19 (2H, sa, N5H_2). No se observa señal para CH_2 (solapada con el agua del DMSO). Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 21.7.

[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4*)]$_n$*. HPzAm4DHotaz (13 mg, 0.05 mmol), $AgClO_4$ (11 mg, 0.05 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 80 % (15 mg). Análisis elemental: C, 21.66; H, 1.82; N, 18.95; S, 7.23 %. Calc. para $C_8H_8AgClN_6O_5S$ (443.57): C, 21.58; H, 1.85; N, 18.36; S, 7.08 %. P. f.: 205 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3428, 3322 ν(NH); 1710 ν(C=O); 1655-1523 ν(C=N)+ν(C=C); 1143, 1111, 1088, 636, 628 $\nu(ClO_4^-)$; 1022 ν(NN); 416, 254 ν(Ag-N); 369 ν(Ag-O); 316 ν(Ag-S). MS (ESI-MS^+): *m/z* 343.0 [Ag(PzAm4DHotaz)]$^+$, 237.1 [HPzAm4DHotaz+H]$^+$, 106.0 $[C_5H_4N_3]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 11.7 (1H, sa, N4H); 9.26 (1H, m, H4); 8.75 (1H, m, H2); 8.69 (1H, m, H1); 6.57 (2H, sa, N5H_2); 3.88 (2H, s, CH_2). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): No se observa señal para (C=O); 159.0 (C7); 152.0 (C6); 146.1 (C5); 145.9 (C1); 143.8 (C2); 143.2 (C4); 33.4 (CH_2). Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 58.1.

3.2.2.2 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Motaz

Método convencional a Tª ambiente (sin reflujo).

[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3*)]$_n$*. PzAm4Motaz (13 mg, 0.05 mmol), $AgNO_3$ (9 mg, 0.05 mmol). Prismas amarillos. Rendimiento: 86 % (15 mg). Análisis elemental: C, 25.19; H, 2.58; N, 22.85; S, 7.47 %. Calc. para $C_{18}H_{20}Ag_2N_{14}O_8S_2$ (840.34): C, 25.48; H, 2.12; N, 22.02; S, 7.22 %. P. f.: 218 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3466-3307 ν(NH); 1713 ν(C=O); 1630-1522 ν(C=N)+ν(C=C); 1425, 1399, 1384, 1318 $\nu(NO_3^-)$; 1022 ν(NN); 495-435 ν(Ag-N); 336 (Ag-ONO_2); 302 ν(Ag-S). MS (ESI-MS^+): *m/z* 777.6 $[Ag_2(PzAm4Motaz)_2(NO_3)]^+$, 714.5 $[Ag_2(PzAm4Motaz)_2\text{-}2H]^+$, 608.8 $[Ag(PzAm4Motaz)_2]^+$, 358.8 [Ag(PzAm4Motaz)]$^+$, 251.0 [PzAm4Motaz-H]$^+$, 163.0 $[C_6H_3N_4S]^+$, 137.0 $[C_5H_7N_5]^+$, 78.7 $[C_4H_3N_2]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.25 (1H, d, H4); 8.73 (1H, d, H2); 8.65 (1H, s, H1); 6.91 (2H, sa, N5H_2); 3.90 (2H, s, H10); 3.10

(3H, s, CH_3). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 172.3 (C=O); 158.1 (C7); 153.0 (C6); 146.3 (C5); 145.8 (C1); 143.9 (C2); 143.4 (C4); 32.6 (CH_2); 29.8 (CH_3). Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 97.7.

[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]$_n$. PzAm4Motaz (5 mg, 0.02 mmol), $AgClO_4$ (4 mg, 0.02 mmol). Agujas amarillas. Rendimiento: 23 % (2.1 mg). Análisis elemental: C, 23.02; H, 2.43; N, 17.90; S, 6.83 %. Calc. para $C_9H_{10}AgClN_6O_5S$ (457.61): C, 23.66; H, 2.12; N, 17.85; S, 6.85 %. P. f.: 214 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3466, 3319 ν(NH); 1714 ν(C=O); 1630-1523 ν(C=N)+ν(C=C); 1142, 1116, 1088, 636, 629 $\nu(ClO_4^-)$; 1022 ν(NN); 492, 479, 430, 247, 235 ν(Ag-N); 307 ν(Ag-S). MS (ESI-MS^+): *m/z* 609.0 $[Ag(PzAm4Motaz)_2]^+$, 358.9 $[Ag(PzAm4Motaz)]^+$, 251.1 $[PzAm4Motaz-H]^+$. ^1H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.29 (1H, d, H4); 8.77 (1H, d, H2); 8.70 (1H, d, H1); 6.94 (2H, sa, $N5H_2$); 3.94 (2H, s, H10); 3.23 (3H, s, CH_3). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 172.4 (C=O); 158.1 (C7); 153.0 (C6); 146.3 (C5); 145.9 (C1); 143.9 (C2); 143.4 (C4); 32.7 (CH_2); 29.8 (CH_3). Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 86.1.

Método asistido por microondas.

{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)}$_n$. PzAm4Motaz (10 mg, 0.04 mmol), PPh_3 (10 mg, 0.04 mmol), $AgClO_4$ (8 mg, 0.04 mmol). Placas incoloras. Rendimiento: 38 % (11 mg). Análisis elemental: C, 45.05; H, 3.50; N, 11.67; S, 4.45 %. Calc. para $C_{27}H_{25}AgClN_6O_5PS$ (719.85): C, 45.21; H, 3.80; N, 11.57; S, 4.29 %. P. f.: 200 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3466, 3319 ν(NH); 1715 ν(C=O); 1630-1524 ν(C=N)+ν(C=C); 1144, 1121, 1109, 1093, 636, 627 $\nu(ClO_4^-)$; 695 $\nu(P\text{-}C_{Ph})$; 1024 ν(NN); 489, 266, 226 ν(Ag-N); 119 ν(Ag-PPh_3). MS (ESI-MS^+): *m/z* 631.1 $[Ag(PPh_3)_2]^+$, 369.0 $[Ag(PPh_3)]^+$. ^1H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.30 (1H, m, H4); 9.79 (1H, d, H2); 8.70 (1H, m, H1); 7.58-7.42 (15H, m, PPh_3); 6.99 (2H, sa, $N5H_2$); 3.87 (2H, s, H10); 3.23 (3H, s, CH_3). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 163.3 (C=O); 151.3 (C7); 147.1 (C6); 141.4 (C5); 140.9 (C1); 139.4 (C2); 138.9 (C4); 130.9-127.3 (18C, PPh_3); 45.0 (CH_2); 42.6 (CH_3). ^{31}P RMN (DMSO-d_6, ppm): 15.65, 12.23 (d); {$^1J(^{31}P\text{-}^{107}Ag)$= 691 Hz}. Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 67.9.

3.2.2.3 COMPLEJOS DERIVADOS DE PzAm4Eotaz

Método convencional a Tª ambiente (sin reflujo). La reacción del ligando PzAm4Eotaz con $AgNO_3$ dio lugar a distintos complejos utilizando aparentemente las mismas condiciones de síntesis, ya que se obtuvo el compuesto *{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)·H_2O}$_n$* y dos complejos distintos *[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]$_n$*, los cuales se diferencian en el diferente modo de coordinación que presentan los ligandos.

[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]$_n$. PzAm4Eotaz (30 mg, 0.11 mmol), $AgNO_3$ (19 mg, 0.11 mmol). Placas amarillas. Rendimiento: 59 % (29 mg). PzAm4Eotaz (15 mg, 0.06 mmol), $AgNO_3$ (20 mg, 0.12 mmol). Placas amarillas. Rendimiento: 65 % (33

mg). Análisis elemental: C, 27.66; H, 2.79; N, 22.58; S, 7.38 %. Calc. para $C_{10}H_{12}AgN_7O_4S$ (434.18): C, 27.32; H, 2.43; N, 22.15; S, 7.38 %. P. f.: 190 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3484, 3338 ν(NH); 1710 ν(C=O); 1610-1522 ν(C=N)+ν(C=C); 1427, 1384, 1348 $\nu(NO_3^-)$; 1026 ν(NN); 467, 427, 388, 227 ν(Ag-N); 352 ν(Ag-ONO_2). MS (ESI-MS^+): *m/z* 635.1 $[Ag(PzAm4Eotaz)_2]^+$, 373.0 $[Ag(PzAm4Eotaz)]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.28 (1H, m, H4); 8.76 (1H, d, H2); 8.69 (1H, m, H1); 6.88 (2H, sa, N5H_2); 3.93 (2H, s, CH_2); 3.85 (2H, c, CH_2; Et); 1.18 (3H, t, CH_3; Et). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 172.1 (C=O); 157.4 (C7); 152.8 (C6); 146.1 (C5); 146.0 (C1); 143.8 (C2); 143.3 (C4); 38.0 (CH_2 (Et)); 32.6 (CH_2); 12.9 (CH_3(Et)). Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 59.5.

{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$. PzAm4Eotaz (15 mg, 0.06 mmol), $AgClO_4$ (0.024 mg, 0.12 mmol). Agujas amarillo pálido. Rendimiento: 74 % (36 mg). Análisis elemental: C, 25.21; H, 2.48; N, 17.23; S, 6.65 %. Calc. para $C_{10}H_{12}AgClN_6O_5S$ (471.62): C, 25.47; H, 2.56; N, 17.82; S, 6.80 %. P. f.: 219 ºC. IR (KBr, ν_{max}/cm^{-1}): 3483-3335 ν(NH); 1710 ν(C=O); 1628-1524 ν(C=N)+ν(C=C); 1178, 1166, 1143, 1132, 1116, 1086, 636, 631 $\nu(ClO_4^-)$; 1026 ν(NN); 472, 423, 392, 265, 231 ν(Ag-N). 299 ν(Ag-S). MS (ESI-MS^+): *m/z* 373.0 $[Ag(PzAm4Eotaz)]^+$. ^{1}H RMN (DMSO-d_6, ppm): 9.29 (1H, d, H4); 8.77 (1H, d, H2); 8.70 (1H, m, H1); 6.91 (2H, sa, N5H_2); 3.94 (2H, s, CH_2); 3.86 (2H, c, CH_2; Et); 1.18 (3H, t, CH_3; Et). ^{13}C RMN (DMSO-d_6, ppm): 172.1 (C=O); 157.4 (C7); 152.8 (C6); 146.2 (C5); 145.8 (C1); 143.8 (C2); 143.4 (C4); 38.0 (CH_2 (Et)); 32.6 (CH_2); 12.9 (CH_3(Et)). Λ_m (DMF, $Ohm^{-1}\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$): 79.5.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE PLATA

3.2.3.1 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ESTUDIO

Análisis químico

Esta técnica tiene como finalidad la determinación del contenido de C, H, N, y S de los compuestos. Para ello se utilizó un analizador THERMO FINNIGAN FLASH EA 1112 de la Unidad de Análisis Elemental de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Determinación de los puntos de fusión

Los puntos de fusión de los diferentes compuestos se determinaron mediante un aparato BÜCHI.

Espectrometría de masas

Para la obtención de los espectros de masas de los complejos sintetizados, se utilizó la técnica descrita en el apartado 2.1.3.1 del Capítulo 2.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

- Resonancia magnética nuclear de ^{1}H y ^{13}C

Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C se realizaron tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

- Resonancia magnética heteronuclear

Los espectros de RMN heteronuclear de ^{31}P se registraron en el espectrómetro VARIAN INOVA 500 (500 MHz) de la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela, usando como referencia externa H_3PO_4 85%. Las muestras se disolvieron en DMSO-d_6 y se utilizaron tubos de 5 mm de diámetro externo.

Medidas de conductividad molar

Las medidas de las conductividades molares se realizaron tal como se describe en el apartado 2.1.3.1 del Capítulo 2.

Preparación de las disoluciones

Las disoluciones se prepararon tal como se describe en el Capítulo 1 del apartado 1.3.1.

Método asistido por microondas

Las reacciones en las que fue utilizado este método, se realizaron en un microondas SIEMENS HF 25M 2L2, de 1220 W y 2450 MHz de frecuencia.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales únicos, se realizó un análisis estructural a partir de datos de difracción de rayos X obtenidos con los difractómetros Bruker X8 Kappa APEXII[1] y SMART CCD-1000 de Bruker y los programas SMART/SAINT[2] (Unidad de Difracción de Rayos X de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela).

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-Kα (λ= 0.71073 Å) o Cu-Kα (λ= 1.54184 Å), con la técnica de ω-scan, utilizando el paquete de programas SMART, se redujeron con el programa SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización y también de absorción por un método semiempírico (ψ-scan)[3] o empírico (SADABS)[4].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97[5] y se refinaron en F^2 utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos

pesados[6]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o se calcularon sus posiciones geométricamente. En todos los casos, dichos átomos se incluyeron como contribuciones rígidas sobre los átomos a los que están unidos, con valores de los parámetros térmicos isotrópicos 1.2 superiores al del correspondiente átomo pesado. Los factores de dispersión atómica se tomaron de *International Tables of Crystallography*[7].

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas PLATON[8], DIAMOND[9] y MERCURY[10].

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tabla 3.31 Datos cristalinos y de refinamiento para $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ y $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$

Compuesto	$\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$	$[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$
Fórmula empírica	$C_{33}H_{38}Ag_5N_{25}O_{11}S_4$	$C_{18}H_{20}Ag_2N_{14}O_8S_2$
Peso molecular	1628.47	840.34
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Dimen. celda unidad		
a / Å	19.8966 (13)	10.0282 (11)
b / Å	8.3266 (7)	10.2016 (11)
c / Å	29.509 (2)	13.0234 (13)
α / º	90	86.085 (7)
β / º	91.185 (5)	86.457 (6)
γ / º	90	89.040 (6)
Volumen / $Å^3$	4887.7 (6)	1326.6 (2)
Z	4	2
Densidad calc. / Mg/m^3	2.213	2.104
Coeficiente absor. / mm^{-1}	2.224	1.709
F(000)	3192	832
Tamaño del cristal / mm	0.27 x 0.06 x 0.02	0.21 x 0.14 x 0.10
Intervalo medidas de θ / º	1.02 / 27.45	1.57 / 25.68
Índices Límite / h,k,l	-25/25, 0/10, 0/38	-12/12, -12/12, 0/15
Reflex. observadas / únicas	48679 / 11170	24942 / 4996
Total de medidas a θ / %	27.45 / 100.0	25.68 / 99
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máx. / mín.	0.9569 / 0.5850	0.8477 / 0.7154
Datos / parámetros	11170 / 694	4996 / 397
Calidad análisis sobre F^2	1.021	1.144
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0567$, $wR_2 = 0.1509$	$R_1 = 0.1005$, $wR_2 = 0.3054$
Índices R (datos totales)	$R_1 = 0.0568$, $wR_2 = 0.1511$	$R_1 = 0.1182$, $wR_2 = 0.3155$
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	1.618 / -2.491	7.638 / -2.097

Tabla 3.32 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$

Compuesto	$[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$	$\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$
Fórmula empírica	$C_9H_{10}AgClN_6O_5S$	$C_{27}H_{25}AgClN_6O_5PS$
Peso molecular	457.61	719.88
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	*Pbca*	$P2_1/c$
Dimen. celda unidad		
a / Å	13.154 (6)	15.5380 (6)
b / Å	9.746 (5)	9.0322 (3)
c / Å	22.453 (11)	21.1699 (10)
α / º	90	90
β / º	90	105.109 (2)
γ / º	90	90
Volumen / $Å^3$	2878 (2)	2868.3 (2)
Z	8	4
Densidad calc. / Mg/m^3	2.112	1.667
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.768	0.974
F(000)	1808	1456
Tamaño del cristal / mm	0.24 x 0.08 x 0.02	0.11 x 0.10 x 0.05
Intervalo medidas de θ / º	1.81 / 27.45	1.99 / 26.39
Índices Límite / h,k,l	0/13, 0/12, 0/28	-19/18, 0/11, 0/26
Reflex. observadas / únicas	9722 / 3093	22353 / 5896
Total de medidas a θ / %	27.45 / 93.9	26.39 / 99.9
Corrección de absorción	SADABS	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.9655 / 0.6764	0.9529 / 0.9004
Datos / parámetros	3093 / 209	5896 / 379
Calidad análisis sobre F^2	1.020	1.063
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1= 0.0388, wR_2 = 0.0696	R_1= 0.0456, wR_2 = 0.0857
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0388, wR_2 = 0.0697	R_1= 0.0760, wR_2 = 0.0982
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.514 / -0.304	0.942 / -0.622

Tabla 3.33 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ y $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$

Compuesto	$[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$	$\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$
Fórmula empírica	$C_{10}H_{12}AgN_7O_4S$	$C_{10}H_{14}AgN_7O_5S$
Peso molecular	434.20	452.21
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$C2$
Dimen. celda unidad		
a / Å	11.1984 (6)	11.4943 (8)
b / Å	10.7735 (6)	13.3305 (7)
c / Å	12.3041 (7)	10.2140 (7)
α / º	90	90
β / º	110.297 (4)	102.600 (3)
γ / º	90	90
Volumen / $Å^3$	1392.27 (13)	1527.35 (17)
Z	4	4
Densidad calc. / Mg/m^3	2.071	1.967
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.632	1.497
F(000)	864	904
Tamaño del cristal / mm	0.20 x 0.10 x 0.10	0.40 x 0.28 x 0.15
Intervalo medidas de θ / º	1.94 / 26.31	2.04 / 26.39
Índices Límite / h,k,l	-13/13, 0/13, 0/15	-14/14, -16/16, 0/12
Reflex. observadas / únicas	15877 / 2834	11471 / 1632
Total de medidas a θ / %	26.31 / 100.0	26.39 / 100.0
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.8538 / 0.7360	0.8066 / 0.5858
Datos / parámetros	2834 / 209	1632 / 220
Calidad análisis sobre F^2	1.031	1.117
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0179$, $wR_2 = 0.0397$	$R_1 = 0.0180$, $wR_2 = 0.0426$
Índices R (datos totales)	$R_1 = 0.0207$, $wR_2 = 0.0406$	$R_1 = 0.0185$, $wR_2 = 0.0428$
σ (I) pico / hueco / e $Å^{-3}$	0.459/ -0.318	0.272 / -0.457

Tabla 3.34 Datos cristalinos y de refinamiento para $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ y $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$

Compuesto	$[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$	$\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$
Fórmula empírica	$C_{10}H_{12}AgN_7O_4S$	$C_{10}H_{12}AgClN_6O_5S$
Peso molecular	434.20	471.64
Temperatura / K	100 (2)	100 (2)
Longitud de onda / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	*P*$\bar{1}$	*Pbca*
Dimen. celda unidad		
a / Å	10.0582 (18)	13.0284 (5)
b / Å	11.125 (2)	9.7279 (3)
c / Å	12.975 (2)	24.7831 (8)
α / º	84.934 (2)	90
β / º	83.912 (2)	90
γ / º	84.740 (2)	90
Volumen / Å^3	1433.1 (4)	3140.98 (18)
Z	4	8
Densidad calc. / Mg/m^3	2.012	1.995
Coeficiente absor. / mm^{-1}	1.586	1.623
F(000)	864	1872
Tamaño del cristal / mm	0.20 x 0.20 x 0.06	0.18 x 0.06 x 0.03
Intervalo medidas de θ / º	1.58 / 27.55	2.27 / 26.02
Índices Límite / h,k,l	-12/13, -14/14, 0/16	0/16, 0/12, 0/30
Reflex. observadas / únicas	18146 / 6559	39119 / 3062
Total de medidas a θ / %	27.55 / 99.0	26.02 / 99.4
Corrección de absorción	ψ-scan	ψ-scan
Transmisión máx. / mín.	0.9109 / 0.7318	0.9529 / 0.7588
Datos / parámetros	6559 / 424	3062 / 217
Calidad análisis sobre F^2	1.027	1.027
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R_1= 0.0273, wR_2 = 0.0598	R_1= 0.0479, wR_2 = 0.0965
Índices R (datos totales)	R_1= 0.0387, wR_2 = 0.0643	R_1= 0.0913, wR_2 = 0.1127
σ (I) pico / hueco / e Å^{-3}	0.546 / -0.695	0.924 / -0.973

3.2.3.2 ESTUDIOS DE LUMINISCENCIA

Los espectros UV-vis de los ligandos y sus complejos se registraron utilizando un espectrofotómetro JASCO V-630, empleando metanol (UV-IR-HPLC-HPLC isocrático) como disolvente, en concentraciones de 10^{-4} M y a temperatura ambiente.

Los espectros de emisión de fluorescencia y excitación de dichos compuestos en metanol, a una concentración de 10^{-4} M y temperatura ambiente, se registraron utilizando un espectrofotómetro JASCO FP-8300.

Las medidas se realizaron por triplicado, se promediaron y posteriormente, se registraron los espectros de emisión. Todos los espectros se midieron utilizando cubetas Hellma Analytics de cuarzo de 10 mm.

3.2.3.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

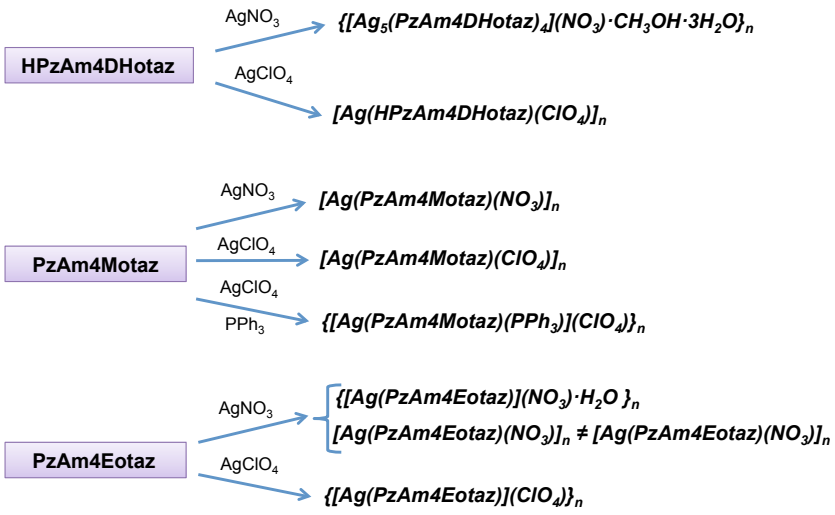
3.2.3.3.1 SÍNTESIS DE COMPLEJOS

Se han sintetizado una serie de complejos de Ag^{I} a temperatura ambiente, excepto el polímero $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ que fue obtenido mediante una síntesis asistida por microondas.

La formación de los distintos complejos se resume en el Esquema 3.14. Todos ellos se pudieron caracterizar mediante difracción de rayos X excepto $[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$.

La mayoría de los complejos fueron sintetizados en relación molar metal:ligando 1:1 y 2:1, aunque en muchos casos el complejo formado no depende de la relación molar usada e incluso a veces, se pudieron obtener distintos complejos utilizando, aparentemente, las mismas condiciones. De hecho, en la síntesis de PzAm4Eotaz con $AgNO_3$ fueron aislados tres complejos distintos: dos isómeros de coordinación $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ y un polímero distinto $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$, el cual presenta una molécula de H_2O de cristalización y un nitrato como contraión.

También se han intentado sintetizar complejos incorparando fosfinas pero, tan sólo se ha podido caracterizar el polímero $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$.



Esquema 3.14 *Síntesis de los complejos de Ag*^{I}

3.2.3.3.2 ANÁLISIS ELEMENTAL Y PROPIEDADES FÍSICAS

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S de los compuestos sintetizados.

Los resultados experimentales de los análisis elementales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para los distintos compuestos expresado en %, se reflejan en la síntesis de cada complejo en el apartado 3.2.2. Además, se especifican algunas de sus propiedades físicas, tales como el color y sus puntos de fusión.

Los valores experimentales obtenidos concuerdan dentro de los márgenes de error, con los valores esperados según la formulación del compuesto.

En general, todos los compuestos de plata caracterizados son sólidos cristalinos, excepto $[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$ que es amorfo. Son todos compuestos amarillos, excepto $[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}$ que es incoloro. Además, a pesar de que son protegidos de la luz cuando están en disolución, una vez filtrados son estables al aire y a la luz.

Todos los complejos de plata presentan puntos de fusión en un rango comprendido entre 190 ºC y 219 ºC, excepto $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$, cuyo punto de fusión es de 246 ºC. También cabe destacar que, este complejo es el único que presenta moleculas de cristalización, y por tanto, estas moléculas podrían participar en enlaces de hidrógeno y ser los responsables de su mayor temperatura de fusión.

3.2.3.3.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas de los complejos de plata disueltos en metanol, se obtuvieron mediante la técnica de ionización por electrospray (ESI) comentada en el apartado 2.1.3.2.2 del Capítulo 2. Los resultados se muestran en la síntesis de cada compuesto en el apartado 3.1.2.

La mayoría de los polímeros poseen fragmentos correspondientes a $[AgL]^+$ y $[AgL_2]^+$. Además, algunos complejos presentan fragmentos con más de un átomo de plata, como $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ que posee picos correspondientes a unidades diméricas como $[Ag_2L_2]^+$ y $[Ag_2L_2(NO_3)]^+$ y $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ que posee un fragmento correspondiente a $[Ag_3L_2]^+$.

En la Figura 3.58 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro del polímero $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, en el que observa, además de los fragmentos mencionados, la fragmentación del propio ligando.

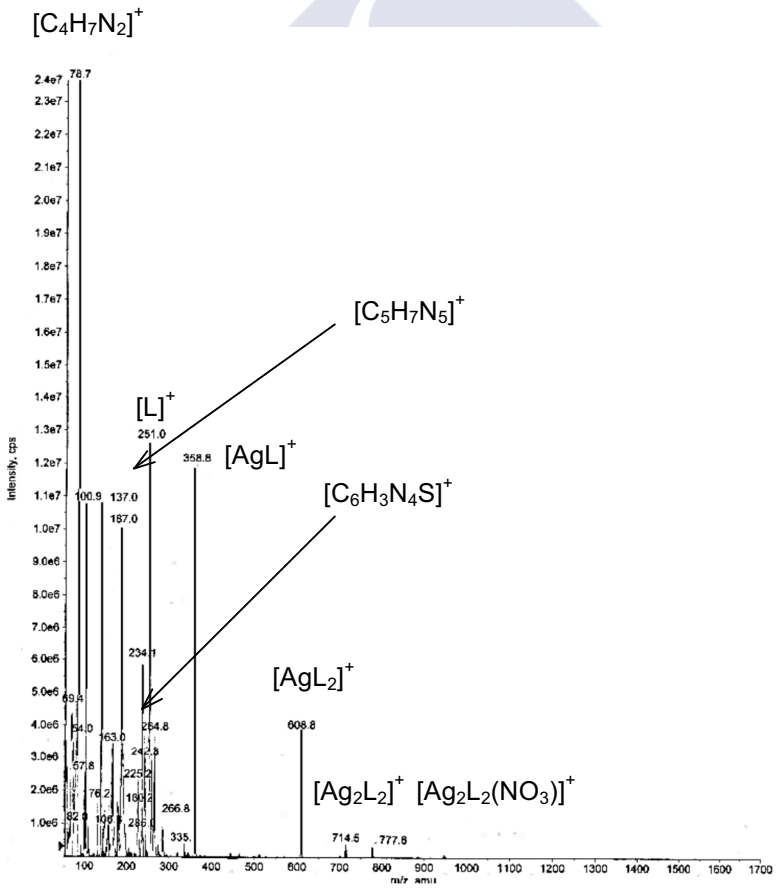


Figura 3.58 *Espectro de masas ESI-MS$^+$ de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$*

Los fragmentos más representativos del compuesto {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)}$_n$ son $[Ag(PPh_3)]^+$ y $[Ag(PPh_3)_2]^+$, como se puede observar en otros complejos de plata con ligandos PPh_3[91].

3.2.3.3.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han resuelto un total de 8 estructuras cristalinas, mediante un estudio por difracción de rayos X.

Los datos cristalinos y de refinamiento más importantes de los compuestos que se discuten en este apartado, se recogen en las Tablas 3.31-3.34 del apartado 3.1.3.1.

3.2.3.3.4.1 Estructura cristalina de {[Ag_5(PzAm4DHotaz)$_4$](NO_3)·CH_3OH·$3H_2O$}$_n$

Se ha resuelto la estructura del polímero {[Ag_5(PzAm4DHotaz)$_4$](NO_3)·$CH_3OH·3H_2O$}$_n$ obtenido en una mezcla de metanol/agua, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2.1. En la Figura 3.59 se encuentra representada dicha estructura y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.35.

La unidad asimétrica de {[Ag_5(PzAm4DHotaz)$_4$](NO_3)·$CH_3OH·3H_2O$}$_n$ consta de: un clúster pentanuclear de Ag^I con cuatro ligandos desprotonados PzAm4DHotaz, un grupo nitrato como contraión y una molécula de metanol y tres de agua, ambas de cristalización.

En dicho clúster (Esquema 3.15), dos de los ligandos actúan como pentadentados a través de los nitrógenos: N(1) pirazínico, N(2) y N(3) azometinos y N(4) tiazolidínico y del azufre tiolato; y los otros dos ligandos, actúan como tetradentados a través de los nitrógenos N(2) y N(3) azometinos, N(4) tiazolidínico y N(6) pirazínico el cual es el que actúa como puente para formar las cadenas poliméricas. En todos los ligandos, los nitrógenos N(2), N(3) y N(4) están unidos a diferentes átomos de plata, de manera que cada ligando está unido a tres átomos de plata.

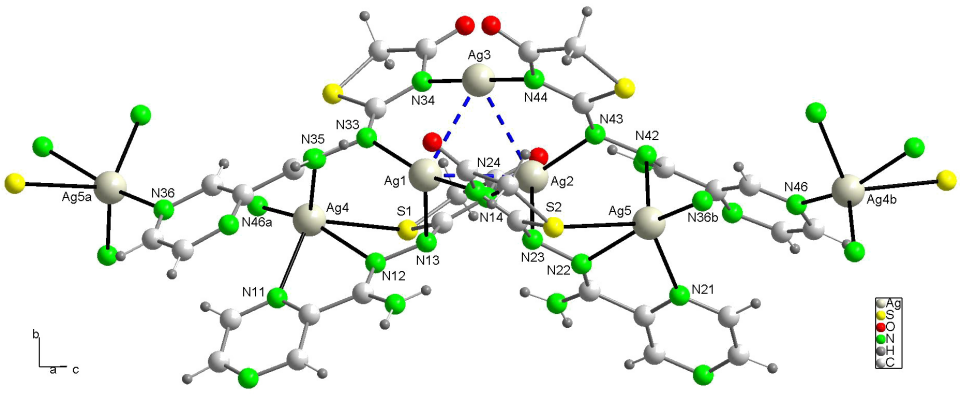
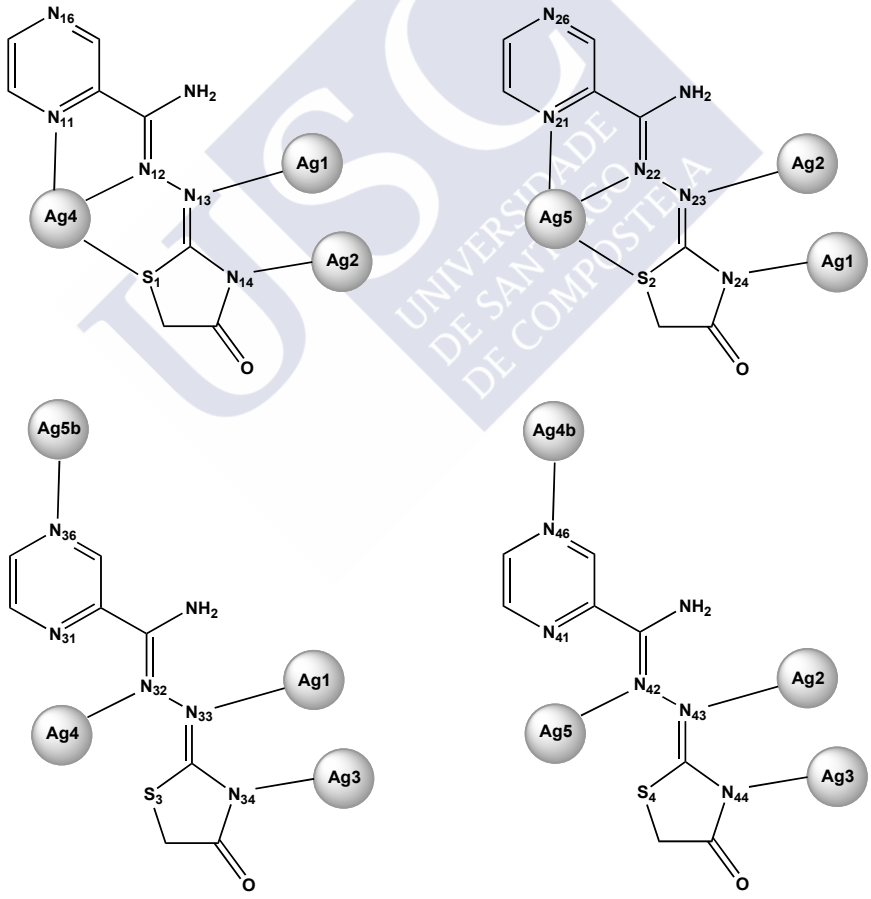


Figura 3.59 *Estructura polimérica del catión $[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4]^+$*



Esquema 3.15 *Modos de coordinación de los 4 ligandos presentes en el clúster $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$*

Tabla 3.35 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$

$\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(24)	2.128(5)	N(24)-Ag(1)-N(33)	158.7(2)
Ag(1)-N(33)	2.129(5)	N(24)-Ag(1)-N(13)	115.8(17)
Ag(1)-N(13)	2.607(4)	Ag(3)-Ag(1)-Ag(2)	85.3(16)
Ag(1)-Ag(3)	2.940(7)	N(14)-Ag(2)-N(43)	57.9(14)
Ag(1)-Ag(2)	3.121(6)	N(14)-Ag(2)-N(23)	153.7(19)
Ag(1)-Ag(4)	4.523(7)	N(43)-Ag(2)-N(23)	115.8(2)
Ag(2)-N(14)	2.130(6)	N(24)-Ag(1)-N(33)	88.7(17)
Ag(2)-N(43)	2.241(4)	Ag(3)-Ag(2)-Ag(1)	58.0(14)
Ag(2)-N(23)	2.438(6)	N(44)-Ag(3)-N(34)	179.0(16)
Ag(2)-Ag(3)	2.938(7)	Ag(2)-Ag(3)-Ag(1)	64.1(17)
Ag(2)-Ag(5)	4.436(6)	N(46)[1]-Ag(4)-N(12)	152.6(15)
Ag(3)-N(44)	2.020(4)	N(46)[1]-Ag(4)-N(32)	121.8(15)
Ag(3)-N(34)	2.100(5)	N(12)-Ag(4)-N(32)	85.0(16)
Ag(4)-N(46)[1]	2.246(4)	N(46)[1]-Ag(4)-N(11)	107.06(15)
Ag(4)-N(12)	2.323(4)	N(12)-Ag(4)-N(11)	68.7(15)
Ag(4)-N(32)	2.415(5)	N(32)-Ag(4)-N(11)	102.1(16)
Ag(4)-N(11)	2.480(5)	N(46)[1]-Ag(4)-S(1)	99.1(10)
Ag(4)-S(1)	2.927(15)	N(12)-Ag(4)-S(1)	62.41(11)
Ag(5)-N(36)[2]	2.237(5)	N(32)-Ag(4)-S(1)	111.3(12)
Ag(5)-N(22)	2.331(5)	N(11)-Ag(4)-S(1)	116.3(11)
Ag(5)-N(21)	2.485(5)	N(36)[2]-Ag(5)-N(22)	159.7(19)
Ag(5)-N(42)	2.540(4)	N(36)[2]-Ag(5)-N(21)	114.6(18)
Ag(5)-S(2)	2.886(14)	N(22)-Ag(5)-N(21)	67.9(18)
		N(36)[2]-Ag(5)-N(42)	111.8(16)
		N(22)-Ag(5)-N(42)	87.2(17)
		N(21)-Ag(5)-N(42)	97.0(15)
		N(36)[2]-Ag(5)-S(2)	99.6(13)
		N(22)-Ag(5)-S(2)	65.3(13)
		N(21)-Ag(5)-S(2)	122.6(12)
		N(42)-Ag(5)-S(2)	111.8(10)

[1] x, -y+1/2, z-1/2 [2] x, -y+1/2, z+1/2

En la Figura 3.60 se puede observar que, los átomos de plata: Ag(1), Ag(2) y Ag(3), poseen distancias Ag(1)-Ag(3), Ag(1)-Ag(2) y Ag(2)-Ag(3) con valores de 2.940(7) Å, 3.121(6) Å y 2.938(7) Å, respectivamente, formando un triángulo prácticamente isósceles, aunque los ángulos Ag(3)-Ag(1)-Ag(2) de 85.3(16)º, Ag(3)-Ag(2)-Ag(1) de 58.0(14)º y Ag(2)-Ag(3)-Ag(1) de 64.1(17)º, como se observa en la Tabla 3.35, son indicativos de una considerable distorsión en el triángulo isósceles.

Además estas tres distancias son mayores que la distancia Ag-Ag metálica (2.889 Å)[92], pero más cortas que la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de plata (3.44 Å)[93], lo que sugiere argentofilia o existencia de interacciones Ag-Ag[94].

Los otros dos átomos de plata: Ag(4) y Ag(5), se encuentran alejados de este triángulo, y sus distancias más próximas Ag-Ag corresponden a Ag(1)-Ag(4) y Ag(2)-Ag(5) con valores de 4.523(7) Å y 4.436(6) Å, respectivamente, lo que descarta cualquier interacción argentofílica[95].

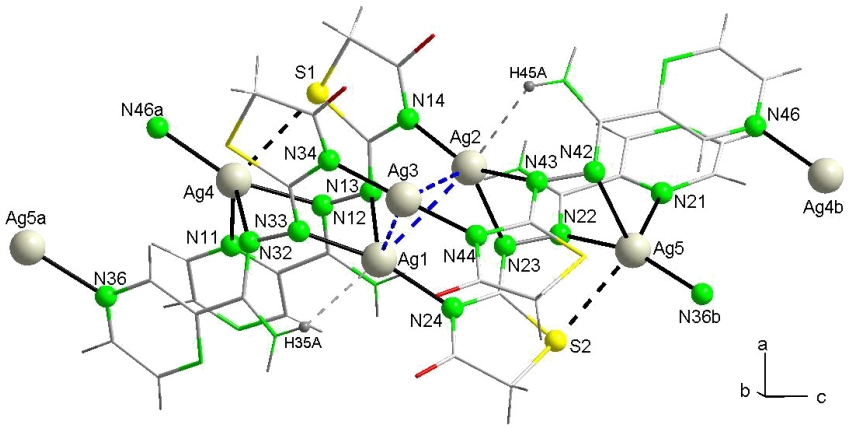


Figura 3.60 *Estructura del catión $[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4]^+$ mostrando la coordinación de los distintos centros metálicos*

Por lo tanto, teniendo en cuenta las interacciones Ag-Ag, tal como se observa en la Figura 3.60, Ag(1) y Ag(2) poseen índice de coordinación 5, ya que estos átomos metálicos están unidos a tres átomos de nitrógeno de tres ligandos distintos mencionados anteriormente y, a sus dos átomos de plata vecinos ormando así el triángulo isósceles. Por tanto Ag(3), además de a Ag(1) y Ag(2), está unida a dos nitrógenos N(4) tiazolidínicos de dos ligandos distintos, adoptando así una geometría tetraédrica distorsionada. Por otro lado, Ag(4) y Ag(5) se encuentran coordinados a dos nitrógenos N(1) y N(2) y al azufre del ligando pentadentado, completando su índice de coordinación cinco con un N(2) y con el nitrógeno N(6) de una pirazina, ambos de moléculas vecinas diferentes.

Como ya hemos comentado en el apartado 3.1.3.2.4.3 para la descripción de las estructuras cristalinas de Cu^{II}, se conocen con número de coordinación cinco dos posibles geometrías: bipirámide trigonal (*bpt*) y piramidal cuadrada (*pc*), las cuales están definidas en función del parámetro de Addison τ[14-16]. En este caso, dado que los valores de τ oscilan entre 0.51-0.75, como se observa en la Tabla

3.36, todos los átomos con índice de coordinación 5: Ag(1), Ag(2), Ag(4) y Ag(5) presentan una geometría bipirámide trigonal distorsionada.

Tabla 3.36 Grado de distorsión del poliedro de coordinación τ para $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$

	β	α	Δ	τ
Ag(1)	158.7(2)	115.8(17)	42.9	0.71
Ag(2)	153.7(19)	115.8(2)	37.9	0.63
Ag(4)	152.6(15)	121.8(15)	30.8	0.51
Ag(5)	159.7(19)	114.6(18)	45.1	0.75

Las distancias Ag(2)-N(4) y Ag(1)-N(4) y las distancias Ag(1)-N(3) y Ag(2)-N(3) son mayores en los ligandos que actúan como pentadentados. Por el contrario, las distancias Ag(4)-N(2) y Ag(5)-N(2) son mayores en los ligandos que actúan como tetradentados.

El triángulo isósceles distorsionado formado por Ag(1)/Ag(2)/Ag(3) forma con respecto a los planos de coordinación N(13)/N(24)/N(33) y N(14)/N(23)/N(43) ángulos de 86.49(0.36)º y 87.30(0.33)º, respectivamente. Por otro lado, los anillos pirazínicos y tiazolidínicos en los cuatro ligandos son prácticamente planos (con rms que oscila entre 0.0185 y 0.0155 Å, respectivamente) pero ambos anillos, tiazolidínico y pirazínico de ligandos vecinos, se disponen casi perpendicularmente en vista del ángulo diedro que forman de aproximadamente de 71º.

Tabla 3.37 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
		$\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$		
N(15)-H(15B)...O(6)[1]	0.88	2.12	2.971(8)	162.9
N(25)-H(25B)...O(5)[2]	0.88	2.13	2.977(7)	162.4
N(35)-H(35A)...O(6)[3]	0.88	2.39	3.087(8)	136.7
N(35)-H(35B)...O(2)[4]	0.88	2.49	3.050(7)	122.6
N(45)-H(45B)...O(10)	0.88	2.18	2.863(7)	133.7
O(10)-H(10)...S(3)[5]	0.84	2.86	3.663(5)	160.1
O(5)-H(5B)...O(3)	0.97	1.89	2.784(7)	151.7
O(6)-H(6A)...N(35)[6]	0.98	2.38	3.087(8)	128.3
O(6)-H(6A)...O(2)[6]	0.98	1.87	2.678(7)	138.3
O(7)-H(7A)...N(31)[4]	0.98	2.64	3.123(8)	110.7
O(7)-H(7B)...S(2)[7]	0.98	2.70	3.662(6)	166.0

[1] x, -y+1/2, z-1/2 [2] x, y-1, z [3] x, -y+3/2, -z-1/2 [4] -x, -y+1, -z [5] -x+1, -y+1, -z [6] x, -y+3/2, z+1/2 [7] x, y+1, z

El empaquetamiento cristalino se caracteriza por la existencia de interacciones débiles intermoleculares (Tabla 3.37), lo que da lugar a un entramado de enlaces de hidrógeno originando una estructura 2D en el plano *ca*, como se puede observar en la Figura 3.61, donde los grupos N(5)-H_2 amino interaccionan débilmente con las moléculas de agua, de metanol y del O(2) tiazolidínico. Adicionalmente estas moléculas de agua se mantienen unidas por dichos enlaces a los complejos a través del O(3) tiazolidínico, un grupo amino y del N(31) pirazínico y además, las moléculas de agua O(7) y de metanol interaccionan débilmente con los S(3) y S(2) del anillo tiazolidínico, formando cadenas finitas a lo largo del eje *c*.

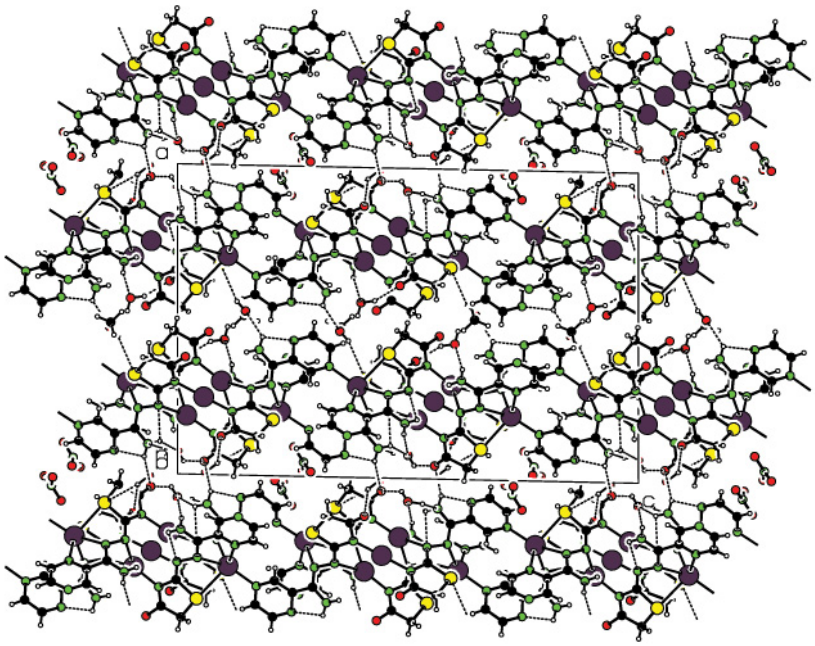


Figura 3.61 *Detalle del empaquetamiento cristalino en* $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ *en el plano ca*

En la estructura se observan también distancias relativamente cortas entre los átomos de hidrógeno unidos a N(35) y N(45) y los centros metálicos Ag(1) y Ag(2), respectivamente, con valores para H···Ag de 2.513 y 2.564 Å, notoriamente inferiores a la suma de los radios de van der Waals de ambos elementos (3.15 Å)[96,97] y para los ángulos N-H···Ag de 125.9 y 126.9º. Tales interacciones pueden considerarse como débiles interacciones agósticas, es decir, aquellas en las que un átomo de hidrógeno está unido covalentemente y simultáneamente a un átomo de carbono o nitrógeno y a un átomo de un metal de transición. La interacción agóstica implica tres centros y dos electrones.

Las interacciones agósticas y los enlaces de hidrógeno son fundamentalmente diferentes, puesto que los enlaces de hidrógeno formalmente pueden designarse como de tres centros y cuatro electrones y la geometría ideal es lineal. En contraste, la geometría en la interacción agóstica es en forma de T. Por consiguiente, la interacción agóstica es una manifestación de la acidez de Lewis del átomo metallico[98].

La Figura 3.62 muestra la proyección a lo largo del eje *b*, es decir las cadenas poliméricas a lo largo del eje *c* y la distribución de los átomos de Ag donde se puede observar que Ag(1), Ag(2) y Ag(3) forman un triángulo y a ambos lados, se encuentran más alejados los átomos de Ag(4) y Ag(5).

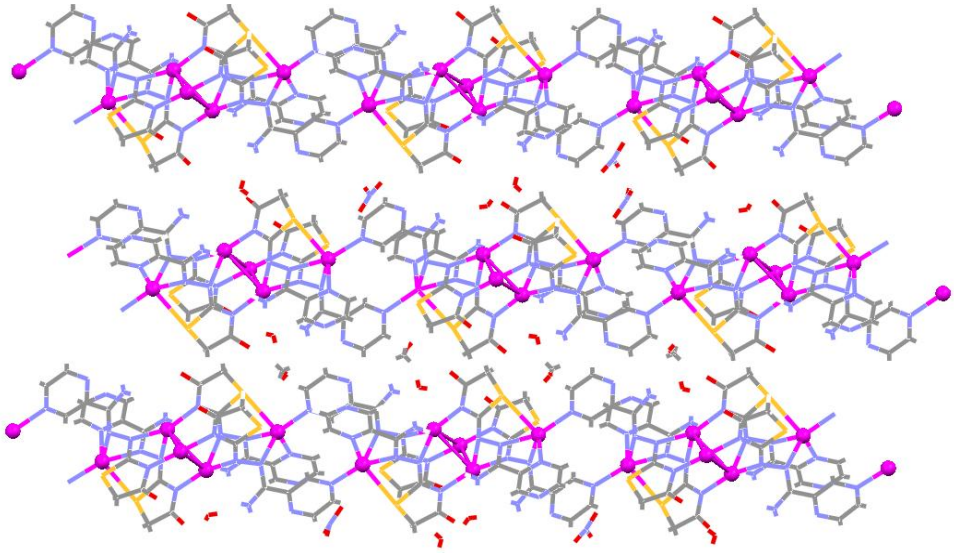


Figura 3.62 *Vista del polímero* $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ *a lo largo del eje b*

Cada cadena polimérica se encuentra separada de sus vecinas, por un lado, mediante todos los grupos nitratos y moléculas de agua, y por otro lado, mediante las moléculas de metanol y restantes moléculas de agua, como se puede observar en la Figura 3.63, de manera que son estos contraiones y moléculas de cristalización las que mantienen unidas estas cadenas infinitas. Además, la Figura 3.63 muestra también el apilamiento de dichas cadenas a lo largo del eje *c*.

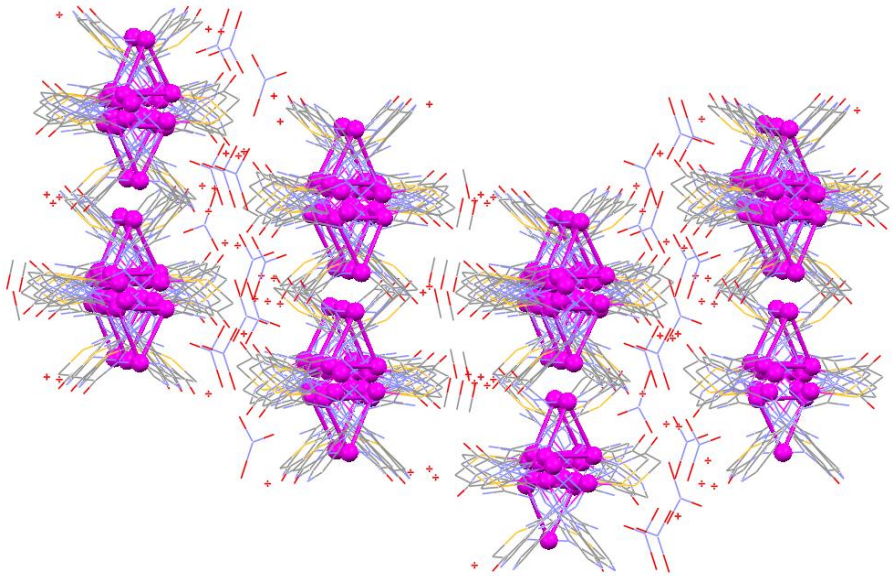


Figura 3.63 *Estructura en 3D del polímero* $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ *a lo largo del eje c*

3.2.3.3.4.2 Estructuras cristalinas de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ *y* $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$

Se han resuelto las estructuras de los polímeros de plata $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$, obtenidos en una mezcla de metanol/agua, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2. En las Figuras 3.64-3.66 se encuentran representadas dichas estructuras y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las Tablas 3.38-3.40.

Las unidades asimétricas de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ presentan dos átomos de Ag^I, Ag(1) y Ag(2), donde cada uno está unido a dos ligandos PzAm4Motaz que actúan como tridentados NNS a través de los nitrógenos: N(1) pirazínico, N(2) azometino y azufre tiazolidínico; a un nitrato monodentado y a un nitrógeno N(6) pirazínico de un ligando vecino, de modo que el número de coordinación de cada átomo de plata es cinco.

Por el contrario, la unidad asimétrica de $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ está constituida por un monómero, es decir, consta de un átomo de Ag^I, un ligando PzAm4Motaz y un grupo perclorato. Cada átomo de Ag^I se encuentra pentacoordinado, ya que está unido a un ligando PzAm4Motaz que actúa como

tridentado NNS a través de los nitrógenos N(1) pirazínico, N(2) azometino y azufre tiazolidínico; a un perclorato monodentado y a un nitrógeno N(6) pirazínico del ligando vecino, formando así cadenas poliméricas. Los fragmentos de estas cadenas se muestran en las Figuras 3.64-3.66, donde se pueden observar los entornos de coordinación de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$, respectivamente.

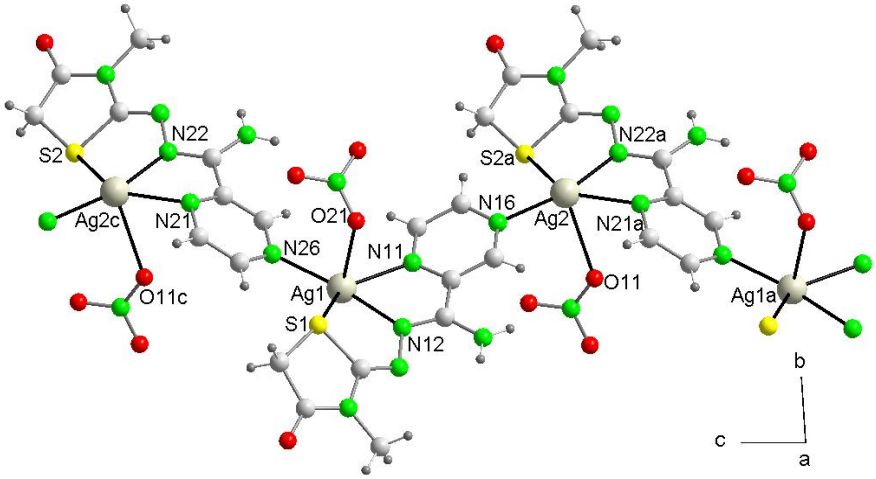


Figura 3.64 *Estructura polimérica de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$*

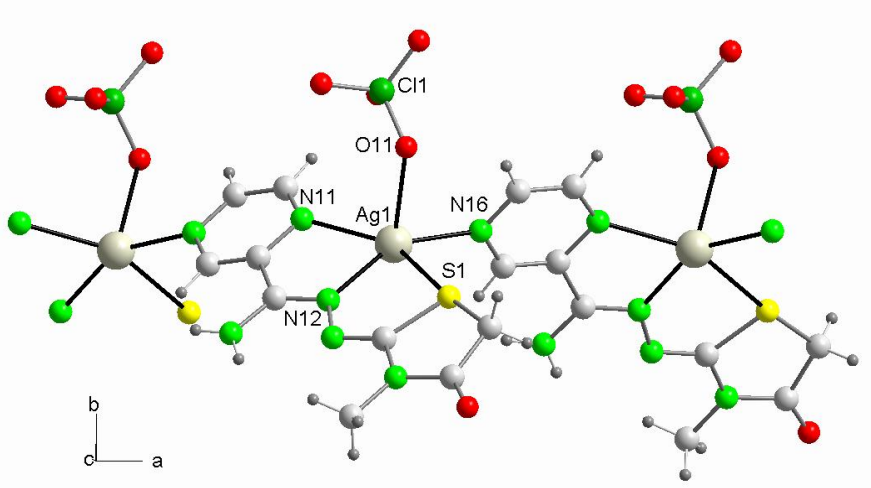


Figura 3.65 *Estructura polimérica de $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$*

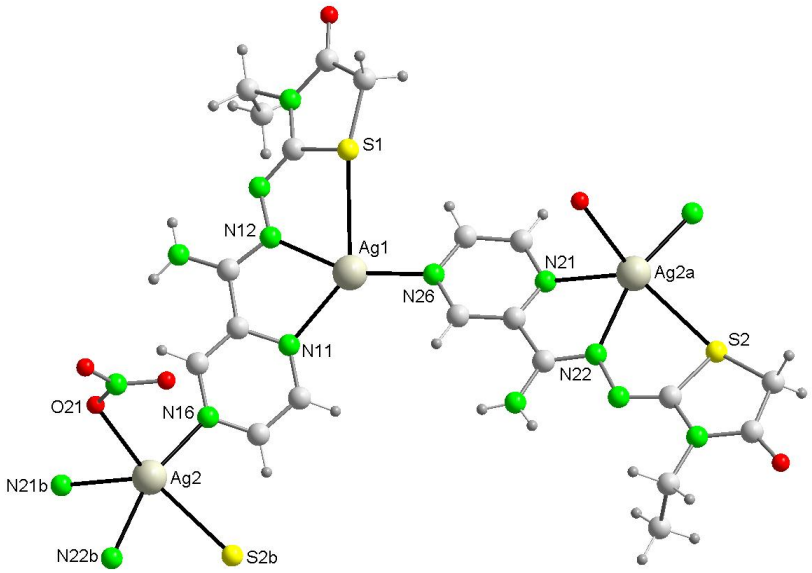


Figura 3.66 *Estructura polimérica de [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$*

Claramente, en las tres estructuras el ligando actúa como puente entre dos centros metálicos, de modo que se comporta como un ligando tridentado NNS frente a un átomo de plata y utiliza el segundo átomo de nitrógeno pirazínico N(6) para unirse al átomo de plata vecino más próximo.

Las distancias Ag-N en [Ag(PzAm4Motaz)(NO$_3$)]$_n$ y [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$ varían entre 2.252(13) y 2.376(14) Å y 2.184(2) y 2.368(2) Å, respectivamente, siendo mayor la distancia Ag-N(1) pirazínico en ambos complejos. Estas distancias son similares a las encontradas en otros clusters que contienen ligandos tiosemicarbazonas[99].

Por otro lado, las distancias Ag-S en torno a 2.95 Å para [Ag(PzAm4Motaz)(NO$_3$)]$_n$, son similares a las encontradas en el compuesto {[Ag$_5$(PzAm4DHotaz)$_4$](NO$_3$)·CH$_3$OH·3H$_2$O}$_n$ discutido anteriormente en el apartado 3.2.3.3.4.1. Sin embargo, estas distancias en [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$ son ligeramente diferentes ya que poseen valores de 3.0024(8) y 2.8831(8) Å.

El anión, nitrato o perclorato, está coordinado a la plata en los tres polímeros a través de un oxígeno, con distancias Ag-O que varían entre 2.501(2) y 2.674(4) Å siendo, en la mayoría de los casos, mayor cuando el anión es el grupo nitrato.

Las distancias Ag-Ag en [Ag(PzAm4Motaz)(NO$_3$)]$_n$, tal como se muestran en la Figura 3.67, son 3.033(3) y 3.056(3) Å, mayores que la distancia Ag-Ag metálica (2.889 Å)[92], pero más cortas que la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de plata (3.44 Å)[93], lo que sugiere la existencia de interacciones Ag-Ag[94].

Por el contrario, estas distancias en $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ son considerablemente superiores a la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de plata, descartando por tanto, interacciones argentofílicas.

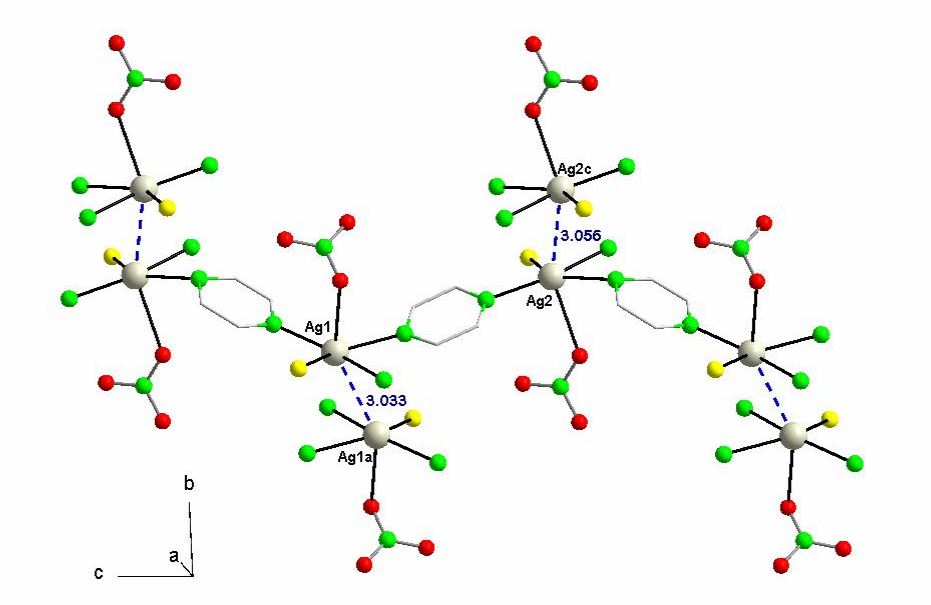


Figura 3.67 Entorno de coordinación de *$[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ mostrando las interacciones Ag-Ag*

Todos los compuestos presentan índice de coordinación cinco, donde los valores del parámetro de Addison τ[14-16] para $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ son: Ag(1) 0.49 y 0.35 y para Ag(2) 0.38 y 0.39, respectivamente; y para $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ es 0.19, por lo tanto, los átomos de Ag^I presentan una disposición piramidal cuadrada distorsionada. Pero si consideramos las interacciones Ag-Ag en $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, cada átomo de plata presenta una geometría octaédrica distorsionada, como indican sus ángulos *trans* N(6)-Ag-N(2) con valores de 159.1(5)º y 159.9(5)º para Ag(1) y Ag(2), respectivamente.

En los tres compuestos cristalinos, el anillo pirazínico (rms aproximado de 0.0165 Å), el anillo tiazolidín (rms aproximado de 0.0400 Å) y la cadena C(5)/C(6)/N(2)/N(3)/C(7) (rms aproximado de 0.0590 Å) son prácticamente planos. Sin embargo, los ángulos diedros entre el anillo pirazínico y la cadena C(5)/C(6)/N(2)/N(3)/C(7) y, entre dicha cadena y el anillo tiazolidín son aproximadamente 41.40º y 2.60º para $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, 9.22(0.26)º y 2.94(0.24)º para $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y aproximadamente 18.00º y 15.00º para $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$, respectivamente, indicativo de ausencia de

planaridad del ligando y de una mayor torsión, con respecto a la cadena mencionada, del anillo pirazíno en todos los casos.

Tabla 3.38 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$

$[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(26)	2.252(13)	N(26)-Ag(1)-N(12)	159.10(5)
Ag(1)-N(11)	2.321(13)	S(1)-Ag(1)-Ag(1)[1]	106.91(10)
Ag(1)-N(12)	2.354(13)	N(11)-Ag(1)-S(1)	129.80(3)
Ag(1)-O(21)	2.613(13)	N(12)-Ag(1)-O(21)	85.90(4)
Ag(1)-S(1)	2.953(4)	N(26)-Ag(1)-O(21)	85.10(4)
Ag(1)-Ag(1)[1]	3.033(2)	N(12)-Ag(1)-O(21)	85.90(4)
Ag(2)-N(16)	2.229(13)	N(26)-Ag(1)-N(11)	126.80(5)
Ag(2)-N(22)[2,4]	2.305(12)	N(11)-Ag(1)-N(12)	70.30(5)
Ag(2)-N(21)[2,4]	2.376(14)	N(11)-Ag(1)-O(21)	82.30(4)
Ag(2)-O(11)	2.625(15)	N(26)-Ag(1)-S(1)	94.20(3)
Ag(2)-S(2)[2,4]	2.956(4)	N(12)-Ag(1)-S(1)	65.10(3)
Ag(2)-Ag(2)[3]	3.056(3)	O(21)-Ag(1)-S(1)	72.80(3)
		N(26)-Ag(1)-Ag(1)[1]	125.50(3)
		O(21)-Ag(1)-Ag(1)[1]	148.90(3)
		N(11)-Ag(1)-Ag(1)[1]	74.40(3)
		N(12)-Ag(1)-Ag(1)[1]	67.10(3)
		S(1)-Ag(1)-Ag(1)[1]	106.91(10)
		N(16)-Ag(2)-N(21)[2]	129.00(5)
		N(16)-Ag(2)-N(22)[2]	159.90(5)
		N(21)[2]-Ag(2)-S(2)[2]	137.20(3)
		N(22)[2]-Ag(2)-N(21)[2]	71.00(5)
		N(16)-Ag(2)-O(11)	88.70(5)
		N(22)[2]-Ag(2)-O(11)	98.80(5)
		N(21)[2]-Ag(2)-O(11)	69.40(4)
		N(16)-Ag(2)-S(2)[2]	93.00(4)
		N(22)[2]-Ag(2)-S(2)[2]	66.90(3)
		O(11)-Ag(2)-S(2)[2]	109.70(4)
		N(16)-Ag(2)-Ag(2)[3]	105.40(4)
		N(22)[2]-Ag(2)-Ag(2)[3]	80.60(3)
		N(21)[2]-Ag(2)-Ag(2)[3]	73.20(3)
		O(11)-Ag(2)-Ag(2)[3]	140.40(3)
		S(2)[2]-Ag(2)-Ag(2)[3]	106.35(10)

[1] –x+2, -y, -z [2] x, y, z-1 [3] –x+2, -y+1, -z-1 [4] x, y, z+1

Tabla 3.39 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$

$[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag-N(16)	2.211(4)	N(16)-Ag-N(12)	151.67(14)
Ag-N(12)	2.261(4)	N(16)-Ag-N(11)	128.04(12)
Ag-N(11)	2.297(4)	N(12)-Ag-N(11)	74.01(14)
Ag-O(11)	2.537(3)	N(16)-Ag-O(11)	90.28(13)
Ag-S(1)	2.931(14)	N(12)-Ag-O(11)	107.14(13)
		N(11)-Ag-O(11)	94.06(12)
		N(16)-Ag-S(1)	91.56(10)
		N(12)-Ag-S(1)	68.99(12)
		N(11)-Ag-S(1)	140.39(8)
		O(11)-Ag-S(1)	83.91(8)

Tabla 3.40 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$

$[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(26)	2.184(2)	N(26)-Ag(1)-N(12)	158.68(8)
Ag(1)-N(12)	2.249(2)	N(26)-Ag(1)-N(11)	130.31(8)
Ag(1)-N(11)	2.362(2)	N(12)-Ag(1)-N(11)	71.00(8)
Ag(1)-O(11A)[1]	2.674(4)	N(26)-Ag(1)-O(11A)[1]	78.03(12)
Ag(1)-S(1)	3.002(8)	N(12)-Ag(1)-O(11A)[1]	114.14(13)
Ag(1)-Ag(1)[2]	3.506(6)	N(11)-Ag(1)-O(11A)[1]	72.01(11)
Ag(1)-Ag(2)	7.137(10)	N(26)-Ag(1)-S(1)	91.75(6)
Ag(2)-N(16)	2.280(2)	N(12)-Ag(1)-S(1)	66.96(6)
Ag(2)-N(22)[3]	2.368(2)	N(11)-Ag(1)-S(1)	137.81(5)
Ag(2)-N(21)[3]	2.501(2)	O(11A)[1]-Ag(1)-S(1)	129.53(12)
Ag(2)-S(2)[3]	2.883(8)	N(16)-Ag(2)-N(22)[3]	160.90(8)
Ag(2)-O(21)	2.501(2)	N(16)-Ag(2)-N(21)[3]	120.20(8)
Ag(2)-Ag(2)[4]	4.402(7)	N(22)[3]-Ag(2)-N(21)[3]	70.19(8)
Ag(2)-Ag(2)[5]	6.698(12)	N(16)-Ag(2)-O(21)	93.42(8)
		N(22)[3]-Ag(2)-O(21)	105.12(8)
		N(21)[3]-Ag(2)-O(21)	75.28(7)
		N(16)-Ag(2)-S(2)[3]	93.95(6)
		N(22)[3]-Ag(2)-S(2)[3]	69.37(6)
		N(21)[3]-Ag(2)-S(2)[3]	133.67(5)
		O(21)-Ag(2)-S(2)[3]	137.20(6)

[1] –x+1, -y+1, -z+1 [2] –x+1, -y+1, -z [3] x, y, z-1 [4] -x+2, -y+1, -z-1 [5] –x+1, -y+1, -z-1

Tabla 3.41 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
		$[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$		
N(15)-H(15A)...O(2)[1]	0.86	2.14	2.874(18)	143.4
N(15)-H(15B)...O(13)[2]	0.86	2.11	2.945(19)	162.9
N(15)-H(15B)...O(11)[2]	0.86	2.64	3.240(2)	128.3
N(25)-H(25A)...O(1)[3]	0.86	2.26	3.007(18)	145.8
N(25)-H(25B)...O(23)[4]	0.86	1.95	2.808(19)	172.6
N(25)-H(25B)...O(21)[4]	0.86	2.66	3.179(19)	120.4
[1] –x+2, -y, -z [2] x, y, z-1 [3] –x+2, -y+1, -z-1 [4] x, y, z+1				
		$[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$		
N(15)-H(15A)...O(1)[1]	0.86	2.17	2.837(5)	134.0
N(15)-H(15B)...O(14)[2]	0.86	2.19	2.988(6)	153.6
[1] x-1/2, -y-1/2, -z [2] –x+1/2, y-1/2, z				
		$[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$		
N(15)-H(15A)...O(2)[1]	0.87	2.16	2.863(3)	137.3
N(15)-H(15B)...O(23)[2]	0.86	2.23	3.082(3)	169.4
N(15)-H(15B)...O(21)[2]	0.86	2.39	3.019(3)	129.7
N(15)-H(25A)...O(13)[3]	0.86	2.05	2.899(3)	169.9
N(15)-H(25A)...O(11A)[3]	0.86	2.58	3.162(5)	126.3
N(25)-H(25B)...O(1)[4]	0.81	2.33	3.008(3)	141.5
[1] x-1, y+1, z-1 [2] -x+1, -y+1, -z-1 [3] x+1, y, z-1 [4] x+1, y-1, z				

El empaquetamiento cristalino en los tres polímeros (Tabla 3.41), está caracterizado por la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares, donde toman parte los enlaces $N(5)H_2$ amino como aceptores y como dadores los átomos de oxígeno tiazolidínicos y de los grupos nitrato y perclorato.

A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 3.68, una proyección en el plano *ca* de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, donde se puede observar que el entramado de enlaces de hidrógeno origina una estructura en 3D.

La Figura 3.69 muestra una visión en el plano *ba* de este polímero $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ donde, a lo largo del eje *b*, se muestran capas de dímeros de Ag(1) y Ag(2), es decir, cadenas infinitas donde están intercalados dímeros de Ag(1) (en rosa) y dímeros de Ag(2) (en verde), con distancias Ag(1)-Ag(1) y Ag(2)-Ag(2) muy similares y, a lo largo del eje *a*, se muestran las unidades diméricas de Ag(1) y de Ag(2) colocadas paralelamente entre ellas.

La Figura 3.70 muestra la red cristalina de $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ en el plano *bc*, donde se observan cadenas infinitas en *zig-zag*.

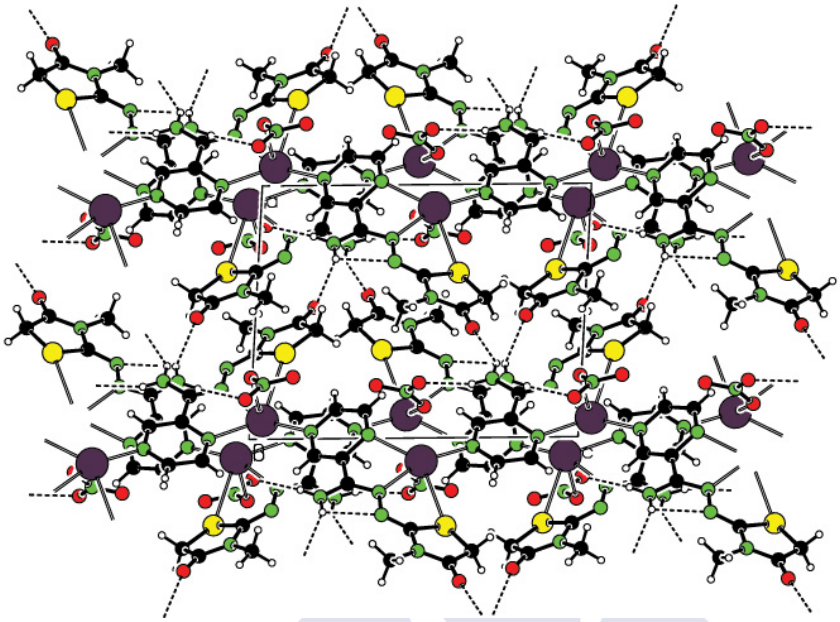


Figura 3.68. *Detalle del empaquetamiento cristalino en $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ en el plano ca*

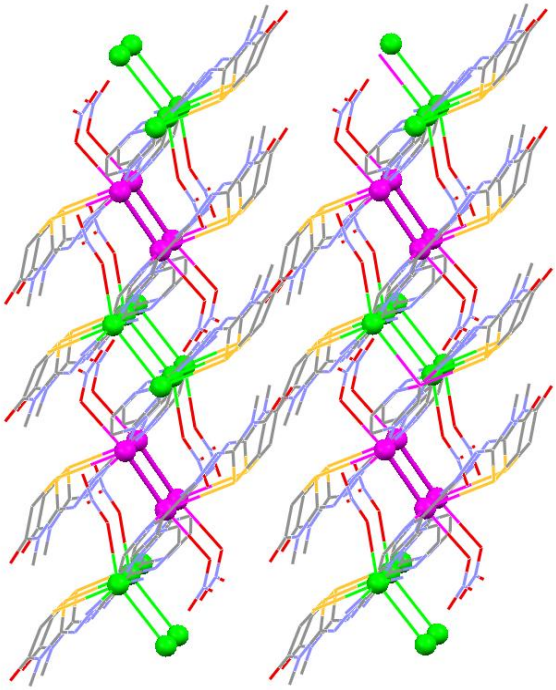


Figura 3.69 *Estructura del polímero $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ en el plano ba*

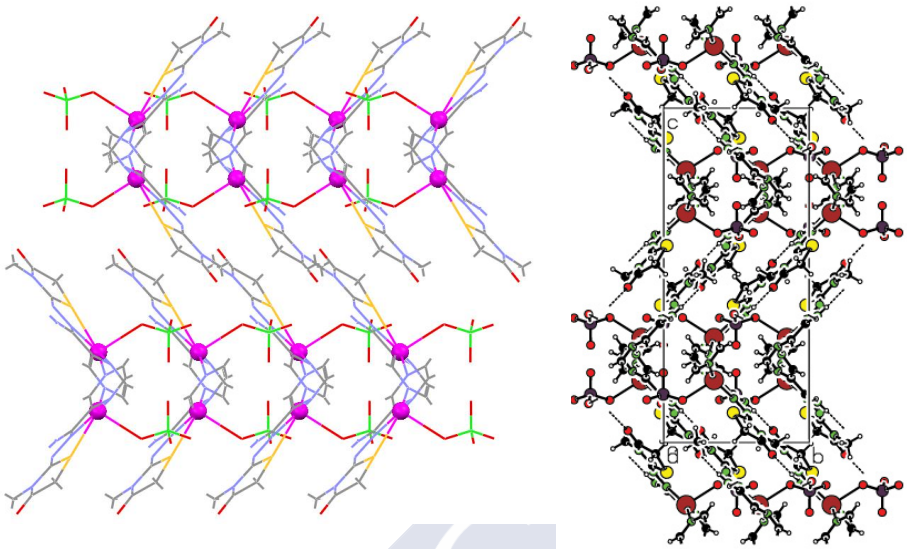


Figura 3.70 *Empaquetamiento cristalino de [Ag(PzAm4Motaz)(ClO$_4$)]$_n$ en el plano bc*

Tabla 3.42 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] del polímero [Ag(PzAm4Motaz)(NO$_3$)]$_n$

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(1)[1]	3.966	- 2.744	2.743	0.00	46.23	46.23
Cg(2)···Cg(2)[2]	3.914	3.495	3.495	0.00	26.74	26.74
Cg(3)···Cg(3)[3]	3.996	- 3.398	3.399	0.00	31.73	31.73
Ag···π	d[Ag(J)-Cg(I)]		d⊥[Cg(J)···P(I)]		β	
Ag(1)···Cg(1)[1]	2.908		- 2.763		18.20	
CH···π	d[H(I)-Cg(J)]	d⊥[H···P(I)]	<(CH(I)-Cg(J))		γ	
C(21)-H(21)···Cg(3)[4]	2.91	2.86	125		10.90	
NO···π	d[O(I)-Cg(J)]	d⊥[N(I)···Cg(J)]	<(NO(I)-Cg(J))		γ	
N(1)-O(12)···Cg(4)[5]	3.466	- 3.035	125.2		28.91	
N(2)-O(22)···Cg(5)[5]	3.233	3.123	106.1		14.98	

[1] = 2-x, -y, -z [2] = 3-x, -y, -z [3] = 1-x, 1-y, 1-z [4] = 2-x, 1-y, 1-z [5] = x, y, z

Centroides: Cg(1): Ag(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12); Cg(2): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(3): S(2)/C(27)/N(24)/C(29)/C(28); Cg(4): N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15)/Cg(5)/N(21)/C(21)/C(22)/N(26)/C(24)/C(25)

La estructura tridimensional de [Ag(PzAm4Motaz)(NO$_3$)]$_n$ (Figura 3.71) es estabilizada, adicionalmente, mediante interacciones de apilamiento π-π intermoleculares, como se muestran en la Tabla 3.42, donde participan el plano Ag(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12) y los anillos tiazolidínicos S/C(7)/N(4)/C(9)/C(8) con unas distancias centroide-centroide de 3.966, 3.914 y 3.996 Å. El valor del ángulo

diedro (α) es de 0.00º, indicando que los planos apilados se disponen paralelamente, mientras que los valores de β y γ, con un valor medio de 34.90º, revela la existencia de un desplazamiento entre dichos planos.

También existen interacciones Ag···π, donde la distancia entre el centroide Ag(1)/N(11)/C(15)/C(16)/N(12) y el catión de plata es de 2.91 Å. Por otro lado, estas moléculas están también conectadas por interacciones débiles CH···π a 2.91 Å entre los anillos tiazolidínicos y los C(21)-H(21) de los anillos pirazínicos y por NO···π a una distancia media de 3.35 Å entre los anillos pirazínicos y los N-O de los grupos nitrato.

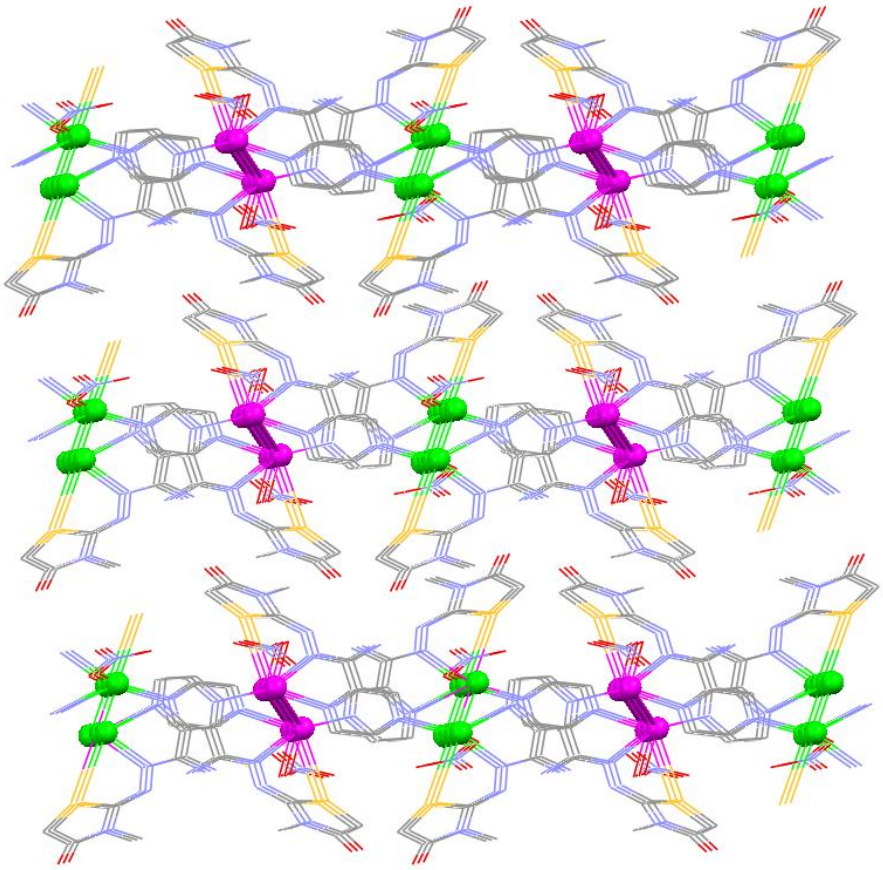


Figura 3.71. *Estructura en 3D de [Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]$_n$ a lo largo del eje b*

3.2.3.3.4.3 Estructura cristalina de {[Ag(PzAm4Eotaz)](NO₃)· H₂O}ₙ

Se ha resuelto la estructura cristalina del polímero de plata {[Ag(PzAm4Eotaz)](NO$_3$)·H$_2$O}$_n$, obtenido en una mezcla de metanol/agua, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2.3. En la Figura 3.72 se muestra la estructura de este polímero y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.43.

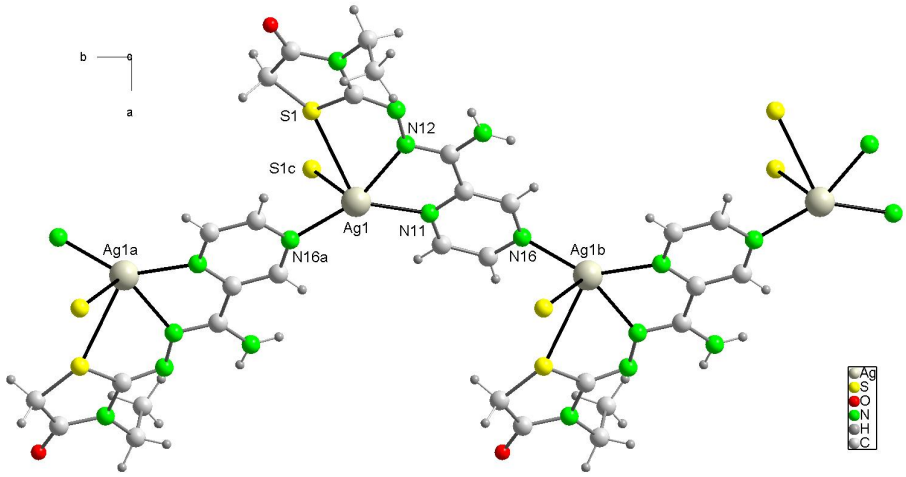


Figura 3.72 *Fragmento del catión {[Ag(PzAm4Eotaz)]$^+$}$_n$*

La unidad asimétrica de {[Ag(PzAm4Eotaz)](NO$_3$)·H$_2$O}$_n$ consta de un átomo de Ag^I, un ligando PzAm4Eotaz que actúa como tetradentado NNNS puente a través de los nitrógenos: N(11) y N(16) pirazínicos, N(12) azometino y S(1) tiolato, un grupo NO_3^- como contraión y una molécula de H_2O de cristalización. Cada átomo de Ag^I está unido, por un lado a N(11), N(12) y S(1) de un ligando, y por otro lado, a N(16) y S(1a) de ligandos vecinos distintos, mostrando así un entorno pentacoordinado, como se muestra en la Figura 3.73. Por tanto, el parámetro de Addison τ[14-16] es de 0.03, lo que conlleva a una geometría piramidal cuadrada.

Las distancias Ag-N están comprendidas entre 2.214(3) y 2.350(3) Å, que junto con Ag-S(1) forman el plano basal, mientras que el vértice de la pirámide cuadrada corresponde a Ag-S(1a), siendo ésta la distancia más larga.

El polímero {[Ag(PzAm4Eotaz)](NO$_3$)·H$_2$O}$_n$ presenta en la parte central puentes sulfuro con un core Ag(μ-S$_2$)Ag[100,101,109], formando así anillos Ag_2S_2 de 4 miembros, con distancias Ag-S desiguales de 3.0251(10) y 2.953(10) Å y ángulos Ag(1)-S(1)-Ag(1)^2 y S(1)-Ag(1)-S(1)^2 de 85.56(3)º y 73.34(3)º, respectivamente,

resultando como núcleo central un paralelogramo romboide, como se muestra en la Figura 3.74.

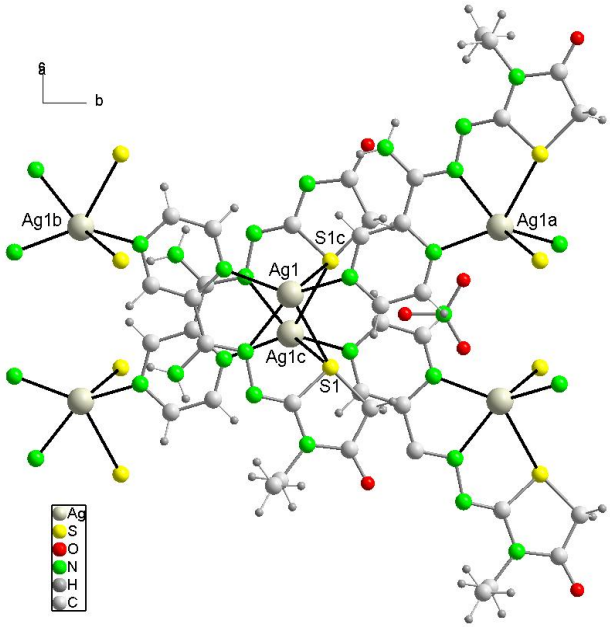


Figura 3.73 *Fragmento de la estructura de* $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\}_n$, *donde se observa la geometría de coordinación y el metalociclo* Ag_2S_2

La distancia Ag-Ag es de 4.061(5) Å, mayor que la distancia Ag-Ag metálica[92] y que la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de plata[93], descartando, por tanto, interacciones argentofílicas.

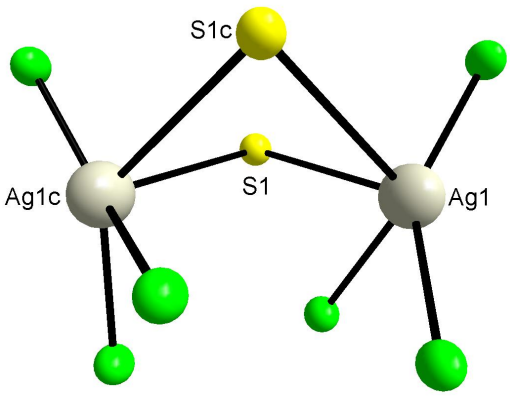


Figura 3.74 *Metalociclo* $Ag(\mu\text{-}S_2)Ag$ *en* $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$

Tabla 3.43 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$

{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO$_3$)·H$_2$O}			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(16)^1	2.214(3)	N(16)^1-Ag(1)-N(11)	141.28(10)
Ag(1)-N(11)	2.286(3)	N(16)^1-Ag(1)-N(12)	142.87(10)
Ag(1)-N(12)	2.350(3)	N(11)-Ag(1)-N(12)	70.95(3)
Ag(1)-S(1)	2.9532(10)	N(16)^1-Ag(1)-S(1)	91.63(4)
Ag(1)-S(1)^2	3.0251(10)	N(11)-Ag(1)-S(1)	126.49(4)
Ag(1)-Ag(1)^2	4.0606(5)	N(12)-Ag(1)-S(1)	64.70(4)
		N(16)^1-Ag(1)-S(1)^2	86.38(3)
		N(11)-Ag(1)-S(1)^2	97.43(3)
		N(12)-Ag(1)-S(1)^2	111.17(5)
		S(1)-Ag(1)-S(1)^2	73.34(3)
		Ag(1)-S(1)-Ag(1)^2	85.56(3)

^{1} –x+3/2, y+1/2, -z+1 ^{2} –x+1, y, -z+1

En este polímero, los anillos pirazínico y tiazolidínico (rms de 0.0205 y 0.0316 Å, respectivamente) y la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17) (rms de 0.0530 Å) son prácticamente planos, sin embargo, los ángulos diedros de la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17) con el anillo pirazínico y tiazolidín son de 8.49(0.31)º y 5.17(0.30)º, respectivamente, y entre ambos anillos de 11.21(0.15)º, lo cual indica una cierta torsión de estos anillos con respecto a la cadena.

Tabla 3.44 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO$_3$)·H$_2$O}$_n$				
N(15)-H(15A)...O(1)^1	0.85	2.31	2.978(4)	135.2
N(15)-H(15B)...O(2)^2	0.83	2.10	2.923(4)	170.4
O(2)-H(2A)...O(22)	0.96	1.94	2.777(4)	143.5
O(2)-H(2B)...O(12)^3	0.85	1.96	2.802(4)	175.2

^{1} –x+1/2, y-1/2, -z ^{2} x+1/2, y-1/2, z ^{3} –x, y, -z+1

El empaquetamiento cristalino de $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$ está organizado por diversas interacciones de enlace de hidrógeno clásico, como se refleja en la Tabla 3.44, que implica a los grupos N(5)-H_2 amino y al grupo O-H de las moléculas de agua, que actúan como dadores y los oxígenos del grupo nitrato y del anillo tiazolidínico que actúan como aceptores. De esta forma, estas interacciones crean una asociación supramolecular en 3D. La Figura 3.75 muestra el empaquetamiento cristalino en el plano *ca*.

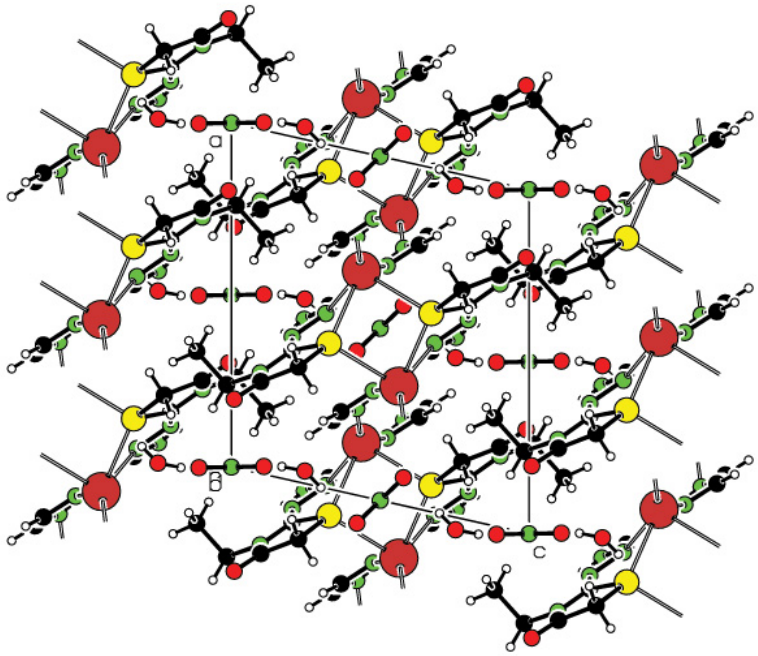


Figura 3.75 *Detalle del empaquetamiento cristalino de* $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](NO_3)\cdot H_2O\}_n$ *en el plano ca*

3.2.3.3.4.4 *Estructura cristalina de* $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$

Se ha resuelto la estructura cristalina del polímero de plata $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$, obtenido en una mezcla de metanol/agua, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2.3. En la Figura 3.76 se muestra la estructura de este polímero y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.45.

La unidad asimétrica consta de un átomo de Ag^{I}, de un ligando PzAm4Eotaz que actúa como tridentado triple puente NNN a través de los nitrógenos: N(11) y N(16) pirazínicos y N(12) azometino y de un NO_3^- monodentado. El átomo metálico de plata presenta un índice de coordinación 4, ya que está unido a N(11), N(16) y N(12) procedentes de distintos ligandos vecinos y al grupo NO_3^-, formando así cadenas poliméricas. Por tanto, el entorno de coordinación de la plata se puede describir como tetraédrica distorsionada, donde los ángulos de enlace que se observan en la Tabla 3.45 demuestran una gran distorsión en su geometría.

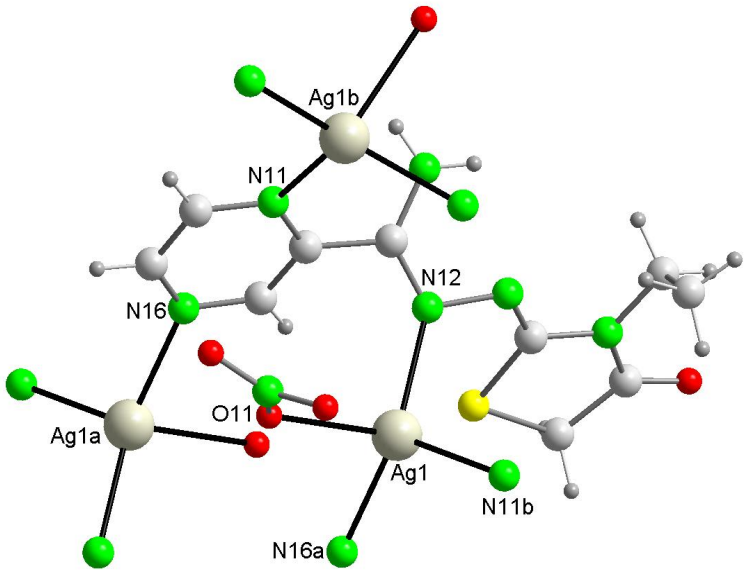


Figura 3.76 *Estructura molecular de [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$*

Tabla 3.45 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$

[Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(12)	2.3048(16)	N(12)-Ag(1)-N(16)^1	139.32(5)
Ag(1)-N(16)^1	2.3178(15)	N(12)-Ag(1)-N(11)^2	105.63(5)
Ag(1)-N(11)^2	2.4389(15)	N(16)^1-Ag(1)-N(11)^2	106.65(5)
Ag(1)-O(11)	2.5282(14)	N(12)-Ag(1)-O(11)	103.04(5)
Ag(1)-Ag(1)^1	4.8325(4)	N(16)^1-Ag(1)-O(11)	86.68(5)
Ag(1)-Ag(1)^2	5.6850(3)	N(11)^2-Ag(1)-O(11)	112.57(5)
Ag(1)-Ag(1)^3	5.6850(3)		
Ag(1)-Ag(1)^4	9.1176(4)		

^{1} –x+2, -y+1, -z ^{2} –x+2, y+1/2, -z+1/2 ^{3} –x+2, y-1/2, -z+1/2 ^{4} x, -y+1/2, z-1/2

Las distancias Ag-N se encuentran entre 2.30 y 2.44 Å, distancias similares a otros complejos con núcleo de coordinación AgN_3 encontrados en la bibliografía[102]. El anión nitrato monodentado posee una distancia Ag-O de 2.53(14) Å.

Las distancias Ag-Ag en este polímero son superiores a la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de plata (3.44 Å)[93], descartando interacciones Ag-Ag.

El anillo pirazínico (rms de 0.0116 Å), el anillo tiazolidín (rms de 0.0286 Å) y la cadena C(15)/C(16)/N(12)/N(13) (rms de 0.0245 Å) son casi planos y los ángulos diedros del anillo pirazínico con la cadena C(15)/C(16)/N(12)/N(13) y, el de esta cadena con el anillo tiazolidín son de aproximadamente 38.00º, indicando una gran torsión en ambos anillos.

Dentro de la estructura cristalina (Tabla 3.46), el polímero interacciona con cadenas vecinas mediante enlaces intermoleculares de hidrógeno, donde participan los grupos N(15)-H_2 amino y los átomos de oxígeno tiazolidínico y del grupo nitrato, como se observa en la Figura 3.77.

Tabla 3.46 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
		$[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$		
N(15)-H(15A)...O(12)[1]	0.87	2.10	2.938(2)	159.6
N(15)-H(15B)...O(1)[2]	0.84	2.26	3.069(2)	162.1

[1] –x+2, y-1/2, -z+1/2 [2] -x+1, y-1/2, -z+1/2

Adicionalmente, este entramado supramolecular está reforzado por interacciones de apilamiento π-π intermoleculares, como se muestran en la Tabla 3.47, donde participan el plano de los anillos tiazolidínicos con distancias centroide-centroide de 3.6917 Å. El valor del ángulo diedro (α) es de 0.00º, indicando que los planos apilados se disponen paralelamente, mientras que los valores de β y γ, con un valor de 14.72º, revela que existe un ligero desplazamiento entre dichos planos.

Tabla 3.47 Parámetros de las interacciones de apilamiento [Å,º] para $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$

Centroides	d[Cg(I)-Cg(J)]	d⊥[Cg(I)···P(J)]	d⊥[Cg(J)···P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(1)[1]	3.6917	-3.5705	-3.55705	0.00	14.72	14.72
NO···π	d[O(I)-Cg(J)]	<(NO(I)-Cg(J))	d[N(I)-Cg(J)]	d⊥[O(I)···Cg(J)]	<(NO(I)-π)	γ
N(1)-O(13)···Cg(1)[2]	2.9198	127	3.7922	2.889	39.55	8.36
N(1)-O(13)···Cg(2)[3]	3.2988	83	3.3894	3.020	16.77	23.74

[1]= 1-x, 1-y, -z [2]= 2-x, -1/2+y, 1/2-z [3]= x, y, z

Centroides: Cg(1): S(1)/C(17)/N(14)/C(19)/C(18); Cg(2): N(11)/C(11)/C(12)/N(16)/C(14)/C(15)

Por otro lado, estas moléculas también están conectadas por interacciones débiles NO···π entre los anillos pirazínicos y tiazolidínicos y los N-O de los grupos nitrato con una distancia media de aproximadamente 3.1093 Å.

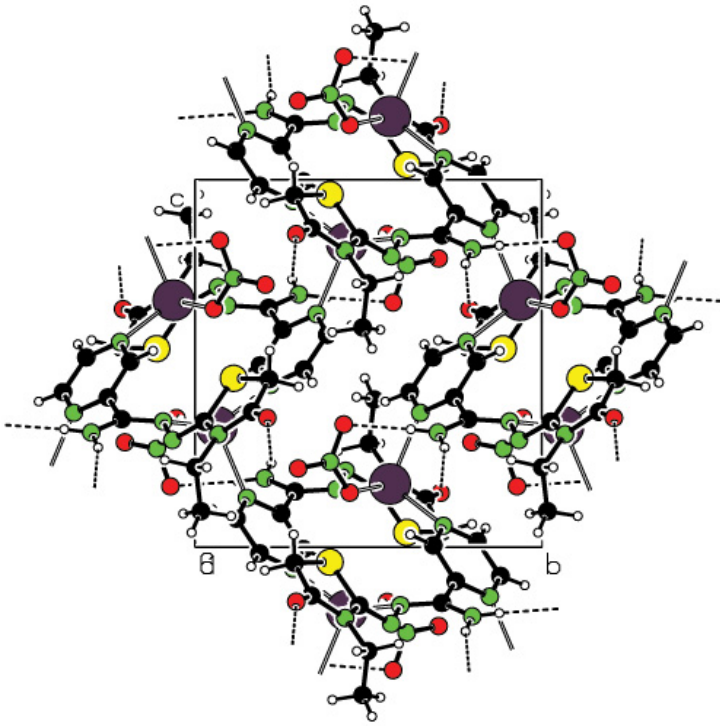


Figura 3.77 *Detalle del empaquetamiento cristalino de [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$ en el plano bc, mostrando los enlaces N-H···O$_{tiazolidínico}$ y enlaces N-H···O$_{nitrato}$*

3.2.3.3.4.5 Estructura cristalina de {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$

Se ha resuelto la estructura cristalina y molecular del polímero de plata {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$, obtenido en una mezcla de metanol/agua, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.1.2.3. En la Figura 3.78 se muestra su estructura cristalina y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.48.

La unidad asimétrica de {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$ consta de un átomo de Ag^I, de un ligando PzAm4Eotaz y de un grupo ClO$_4^-$ como contraión. A diferencia del polímero [Ag(PzAm4Eotaz)(NO$_3$)]$_n$ anteriormente comentado en el apartado 3.2.3.3.4.4, el ligando, en este caso, actúa como tetradentado doble puente NNNS a través de los nitrógenos: N(11) y N(16) pirazínicos, N(12) azometino y S(1) tiolato, de forma que N(11) y N(12) se coordinan a una Ag^I y, S(1) y N(16) a otra Ag^I distinta.

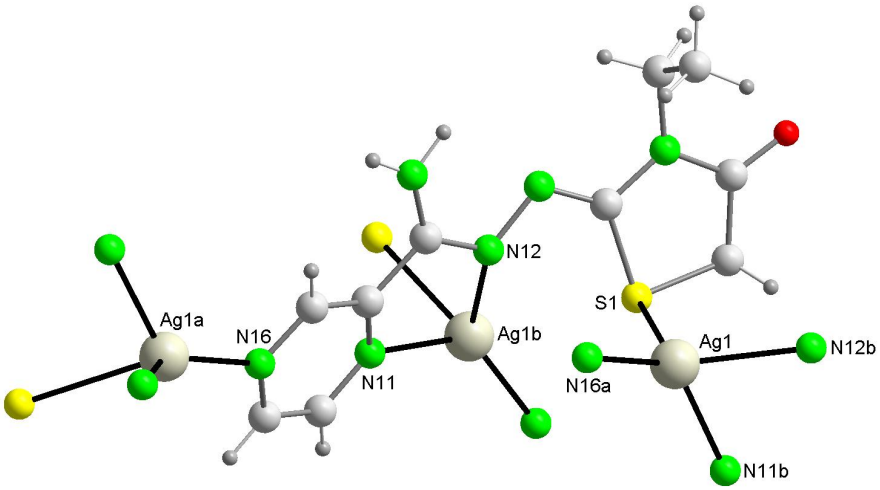


Figura 3.78 *Estructura molecular de {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$*

Tabla 3.48 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$

{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(16)^1	2.195(4)	N(16)^1-Ag(1)-N(11)^2	129.63(17)
Ag(1)-N(11)^2	2.307(4)	N(16)^1-Ag(1)-N(12)^2	137.97(10)
Ag(1)-N(12)^2	2.375(5)	N(11)^2-Ag(1)-N(12)^2	71.26(16)
Ag(1)-S(1)	2.778(16)	N(16)^1-Ag(1)-S(1)	116.71(13)
		N(11)^2-Ag(1)-S(1)	90.47(12)
		N(12)^2-Ag(1)-S(1)	96.12(12)

^{1} –x+1, y+1/2, -z+1/2 ^{2} –x+1/2, y+1/2, z

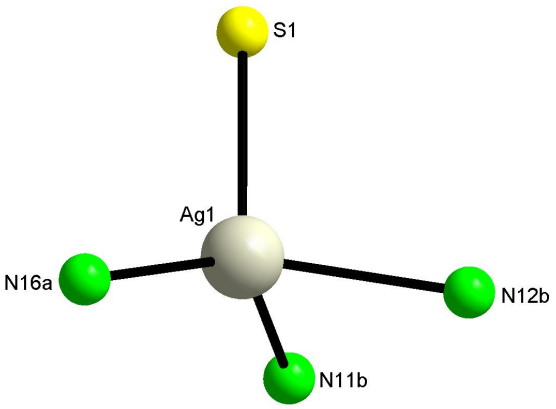


Figura 3.79 *Representación de la geometría de coordinación del átomo de Ag^I en {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO$_4$)}$_n$*

Por tanto, el índice de coordinación de la plata es cuatro, con un entorno piramidal trigonal distorsionado, donde la base la forman los átomos de nitrógeno y la posición apical el átomo de azufre (Figura 3.79).

Las distancias Ag-N se encuentran entre 2.195(4) y 2.307(4) Å y son similares a las encontradas en otros complejos de plata con ligandos heterocíclicos[103,104,105]. Por otro lado, la distancia Ag-S es de 2.7784(16) Å, también similar a la encontrada en otros complejos polinucleares de Ag^{I} [104,105,106,107,108].

El plano basal formado por los átomos N(11), N(12), N(14) (rms de 0.0000 Å), los anillos pirazínico y tiazolidín (rms de 0.0134 y 0.0280 Å, respectivamente) y la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17)/S(1)/N(14) (rms de 0.0685 Å), son planos. El átomo de Ag^{I} se encuentra a 1.4728(0.0031) Å por debajo de dicho plano basal y este plano forma un ángulo diedro con respecto a la cadena y al anillo pirazínico de 50.62(0.13)º y 16.58(0.28)º, respectivamente. A su vez, la cadena descrita anteriormente presenta una considerable torsión, de 34.26(0.15)º con el anillo pirazínico pero, de apenas 4º con el anillo tiazolidín.

El empaquetamiento cristalino se caracteriza por presentar enlaces de hidrógeno intermoleculares (Figura 3.80), como refleja la Tabla 3.49, donde participan los grupos N(15)-H_2 amino y los átomos de oxígeno tiazolidínico y del grupo perclorato, dando lugar a una organización supramolecular tridimensional.

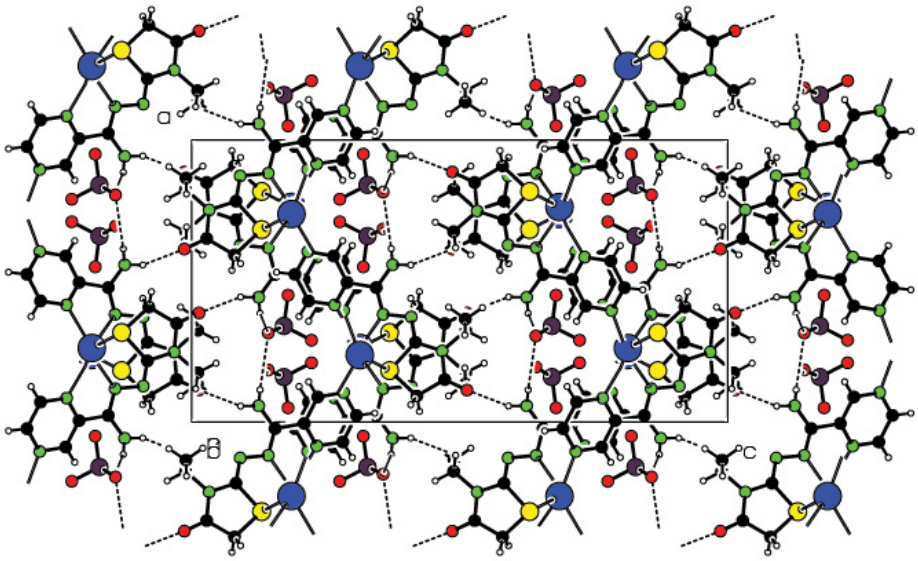


Figura 3.80 *Detalle del empaquetamient*o cristalino *de {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO₄)}ₙ en el plano ca*

Tabla 3.49 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
		$\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$		
N(15)-H(15A)...O(13)[1]	0.79	2.51	3.089(6)	131.2
N(15)-H(15A)...O(12)[2]	0.79	2.52	3.254(6)	155.9
N(15)-H(15B)...O(1)[3]	0.91	2.08	2.929(6)	153.9

[1] –x, y-1/2, -z+1/2 [2] x+1/2, y, -z+1/2 [3] x+1/2, -y+1/2, -z+1

3.2.3.3.4.6 Estructura cristalina de $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$

Se ha resuelto la estructura cristalina y molecular del polímero de plata $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$, obtenido en una mezcla de metanol/agua, de acuerdo con lo descrito en el apartado 3.2.2.2. En la Figura 3.81 se muestra la estructura de este polímero y las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en la Tabla 3.50.

Tabla 3.50 Distancias [Å] y ángulos [º] de enlace más significativos para $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$

$\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$			
Distancias/Å		Ángulos/º	
Ag(1)-N(11)	2.326(4)	N(11)-Ag(1)-P(1)	139.67(9)
Ag(1)-P(1)	2.367(11)	N(11)-Ag(1)-N(12)	70.23(12)
Ag(1)-N(12)	2.408(3)	P(1)-Ag(1)-N(12)	149.61(9)
Ag(1)-N(16)	2.555(3)	N(11)-Ag(1)-N(16)	86.14(11)
		P(1)-Ag(1)-N(16)	102.69(8)
		N(12)-Ag(1)-N(16)	80.90(11)

La unidad asimétrica de $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ consta de un átomo de Ag^I, un ligando PzAm4Motaz, un ligando PPh_3 y un grupo ClO_4^- como contraión. Por tanto, el átomo de Ag^I se encuentra tetracoordinado a un ligando que actúa como bidentado NN a través de los nitrógenos: N(11) pirazínico y N(12) azometino, al fósforo del ligando PPh_3 y a un nitrógeno N(16) pirazínico del ligando vecino, formando así cadenas poliméricas. El entorno coordinativo se muestra en la Figura 3.82.

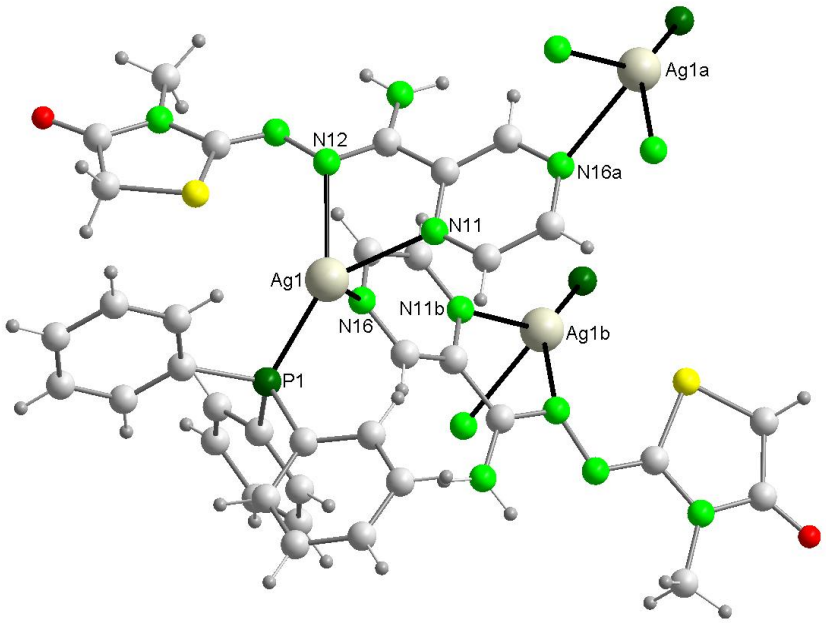


Figura 3.81 *Estructura molecular del catión* $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)]^+\}_n$

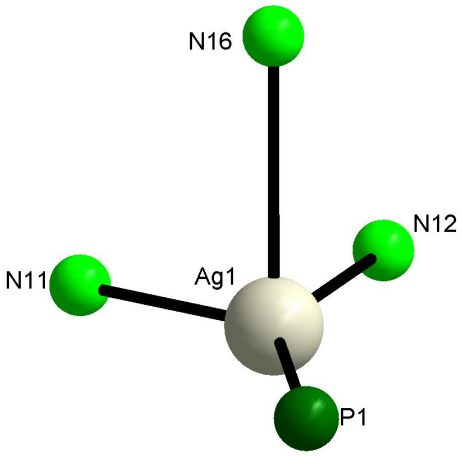


Figura 3.82 *Representación de la geometría de coordinación del átomo de* Ag^I *en* $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$

El átomo central de plata presenta una geometría piramidal trigonal distorsionada, donde el plano basal lo forman los átomos de nitrógeno N(11), N(12) y el átomo de fósforo y la posición apical está ocupada por N(16). La distorsión en el poliedro de coordinación se evidencia en los ángulos basales, que oscilan entre 102.69(8)º y 149.61(9)º y en los ángulos formados por el átomo N(16) apical y el

plano basal, con valores entre 70.23(12)º y 86.14(11)º, los cuales difieren de los valores ideales de 90º y 120º, respectivamente.

Las distancias Ag(1)-N varían entre 2.326(4) y 2.555(3) Å y la distancia Ag(1)-P(1) es de 2.367(11) Å y es similar a la encontrada en otros complejos de plata con tiosemicarbazonas[109-111,113].

El plano basal formado por N(11)/N(13)/P(1) forma con el plano de la pirazina y la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17) ángulos de 50.77(0.11)º y 32.27(0.20)º, respectivamente. La flexibilidad del ligando PzAm4Eotaz es evidente en este polímero ya que, el anillo pirazínico y tiazolidínico se encuentran casi ortogonales a la cadena C(16)/N(12)/N(13)/C(17) y a un anillo fenilo, respectivamente, formando ángulos de 76.01(0.21)º y 78.13(0.13)º. Los anillos fenilos pertenecientes a la PPh_3, forman ángulos entre ellos de 86.20(0.14)º, 81.69(0.14)º y 56.69(0.11)º.

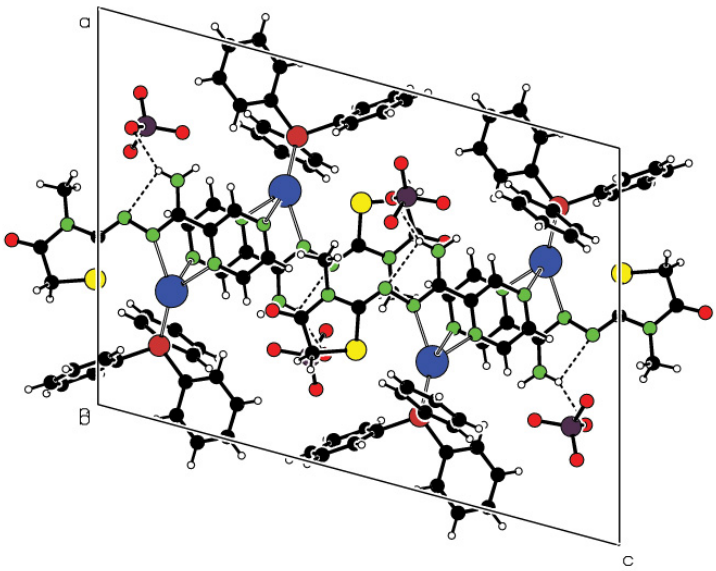


Figura 3.83 *Detalle del empaquetamiento cristalino de* $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ *en el plano ca, mostrando los enlaces* $N\text{-}H\cdots O_{perclorato}$ *y* $N\text{-}H\cdots N(13)$

Tabla 3.51 Enlaces de hidrógeno [Å,º] para $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
		$\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$		
N(15)-H(15A)...O(11)[1]	0.88	2.21	3.012(5)	150.9
[1] –x+1, y+1/2, -z+1/2				

El empaquetamiento cristalino está determinado por la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares, como se muestra en la Tabla 3.51, donde el grupo N(5)-H amino interacciona con un oxígeno del grupo perclorato no coordinado, (Figura 3.83) dando como resultado una estructura en capas en 2D.

3.2.3.3.5 ESPETROSCOPIA INFRARROJA

Como ya se ha mencionado anteriormente en el apartado 3.1.3.2.5, esta técnica nos permitirá conocer:

- la presencia del ligando en los complejos mediante la identificación y asignación de sus bandas características.
- los átomos dadores de los ligandos que se coordinan al metal, mediante las modificaciones que se producen en la posición de algunas bandas.
- la aparición de nuevas bandas en los complejos que no estaban presentes en los ligandos de partida. Entre dichas bandas podemos citar principalmente, las bandas correspondientes a la fosfina y a los grupos nitrato y perclorato.

En primer lugar, analizaremos las bandas que aparecen en la región del IR medio, comprendido entre 4000-400 cm^{-1} y posteriormente, la zona correspondiente al IR lejano, entre 500-100 cm^{-1}. La asignación de las bandas más características aparece recogida en la síntesis de cada complejo en el apartado 3.2.2.

a) IR medio

Las bandas debidas a la vibración ν(NH) experimentan un ligero desplazamiento en todos los complejos, poniendo de manifiesto la coordinación de los ligando al ion metálico. Además, se observa una banda ν(OH) a 3550 cm^{-1} en $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$, acorde con la presencia de las moléculas de cristalización en este complejo.

La banda fuerte debida a la vibración ν(C=O) apenas sufre desplazamiento en los complejos, excepto en $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$, donde se observa un desplazamiento a frecuencias inferiores. Por otro lado, la coordinación al centro metálico a través del nitrógeno pirazínico, apenas produce un desplazamiento de las bandas ν(C=N)+ν(C=C) y la banda ν(NN).

La aparición de la banda intensa $\nu(NO_3^-)$[110,111,112] a 1384 cm^{-1} en $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$, y de las bandas $\nu(ClO_4^-)$[110] en torno a 1100 y 630 cm^{-1} para $[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$, {[Ag(PzAm4Motaz)

$(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ y $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$, corroboran la presencia de estos grupos en dichos compuestos, siendo difícil asignar su coordinación mediante esta técnica.

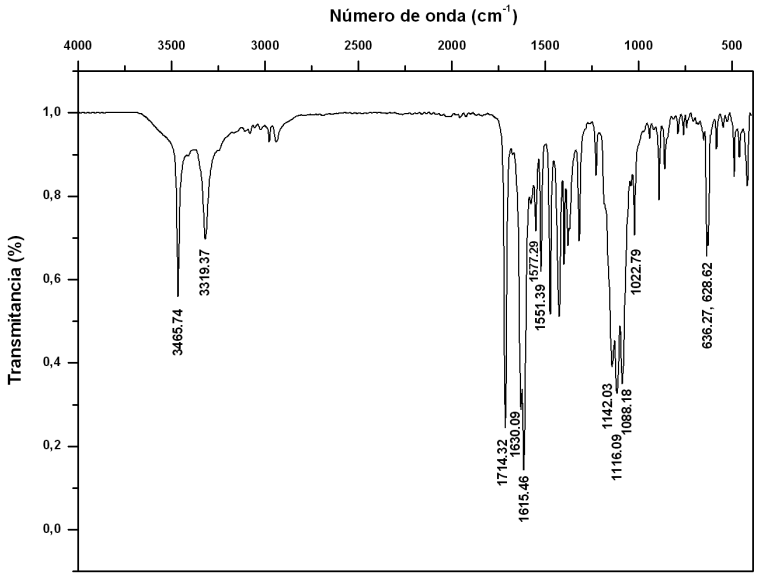


Figura 3.84 *Espectro IR medio de $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$*

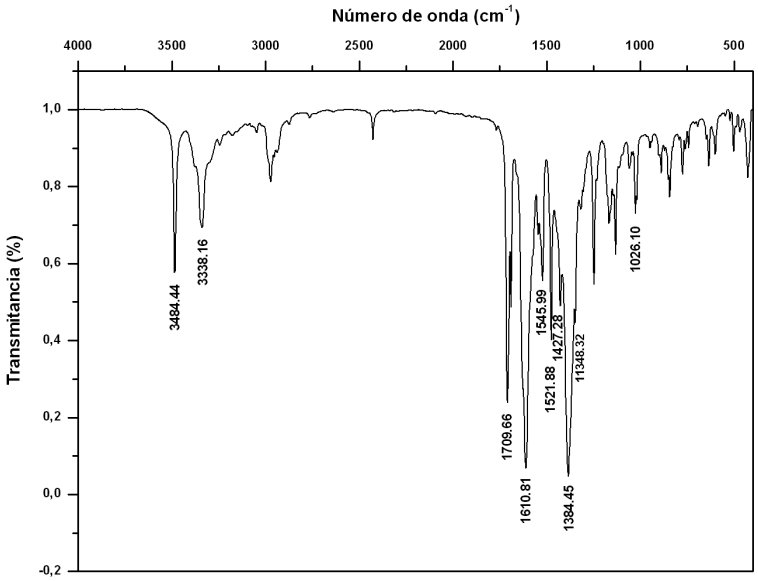


Figura 3.85 *Espectro IR medio de $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$*

Las Figuras 3.84 y 3.85 muestran el espectro de los compuestos $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ y $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$ donde se puede apreciar, respectivamente, las bandas intensas de los grupos nitrato y perclorato.

En $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ aparece una banda adicional en torno a 1095 y 695 cm^{-1}, la cual corresponde a la banda característica $\nu(P\text{-}C_{Ph})$[110,111,113,114] y que corrabora la presencia de fosfina en el complejo.

b) IR lejano

Las bandas más características en esta región son las correspondientes a los enlaces metal-nitrógeno, metal-azufre y metal-oxígeno. La Figura 3.86 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, donde se pueden observar las bandas típicas de este compuesto.

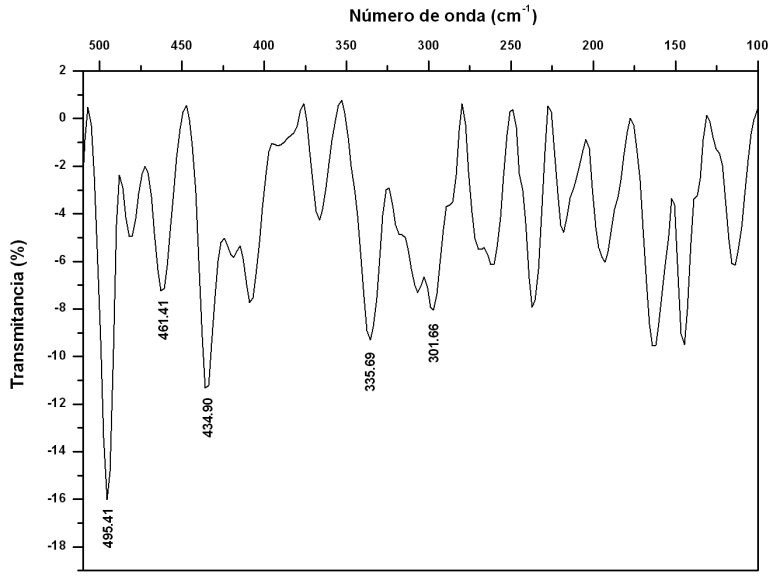


Figura 3.86 *Espectro IR lejano de $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$*

Las bandas ν(Ag-N) correspondientes a la coordinación de los nitrógenos, suelen aparecer en la región comprendida entre 495 y 200 cm^{-1} y concuerdan con los intervalos encontrados en la bibliografía para compuestos de Ag^I derivados de tiosemicarbazonas[115,99,110].

Los complejos $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$, $[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$

y {[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)}$_n$, presentan una banda en torno a 300 cm^{-1}, la cual puede ser asignada a la vibración ν(Ag-S), indicando la participación de este átomo en la coordinación[99,110].

La coordinación de los grupos nitrato y perclorato ha sido comprobada por las bandas 369, 336 y 352 cm^{-1} en [Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]$_n$, [Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]$_n$ y {[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)}$_n$, respectivamente, las cuales han sido asignadas a ν(Ag-O)[115]. Adicionalmente, la banda a 119 cm^{-1} presente en {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)}$_n$ puede ser asignada a la banda de vibración ν(Ag-P)[116].

3.2.3.3.6 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se registraron los espectros de RMN de ^1H, ^{13}C y ^{31}P de los complejos de Ag^I empleando DMSO-d_6 como disolvente. La numeración utilizada está de acuerdo con la mostrada en la síntesis de cada compuesto en el apartado 3.2.2.

3.2.3.3.6.1 Espectroscopia de RMN-^1H

La coordinación al centro metálico implica un ligero desplazamiento de todas las señales en los complejos de Ag^I, siendo destacable un desapantallamiento de la señal correspondiente al grupo $N5H_2$ en todos los complejos.

Además, la desaparición de la señal correspondiente a N4H en {[Ag_5(PzAm4DHotaz)$_4$](NO_3)·CH_3OH·$3H_2O$}$_n$, corrobora la desprotonación del ligando en dicho compuesto, mientras que la presencia de esta señal a 11.7 ppm en [Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]$_n$ verifica la presencia de HPzAm4DHotaz como ligando neutro.

Las señales de los protones pirazínicos aparecen en un rango comprendido entre 8.7-9.3 ppm, los cuales son desplazamientos normales para este tipo de protones. Los desplazamientos correspondientes a los protones del grupo metileno del anillo tiazolidínico, del grupo metilo en PzAm4Motaz y del grupo etilo en PzAm4Eotaz, no experimentan un desplazamiento significativo con la coordinación al centro metálico.

Los protones correspondientes al grupo PPh_3 en el complejo {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)}$_n$ aparecen entre 7.4-7.6 ppm, rango característico de este grupo tal como se refleja en la bibliografía[110,113,114]. En la Figura 3.87 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)}$_n$.

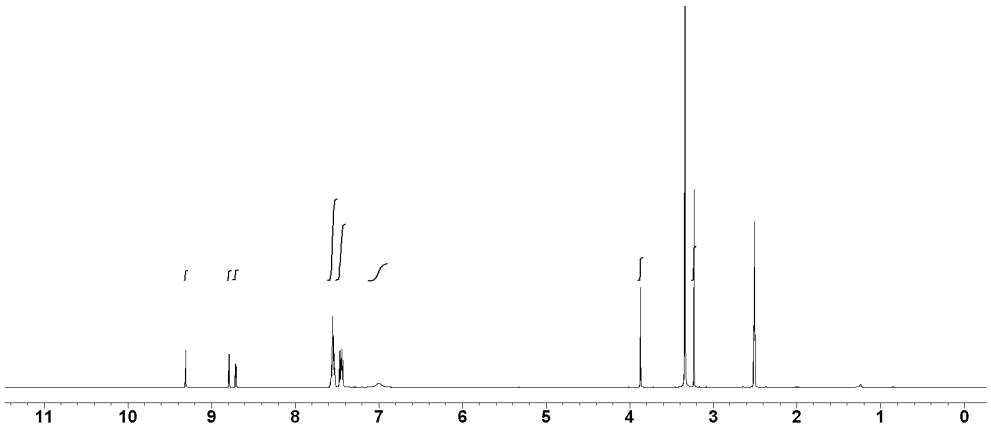


Figura 3.87 *Espectro RMN-^{1}H de {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh$_3$)](ClO$_4$)}$_n$*

3.2.3.3.6.2 Espectroscopia de RMN-^{13}C

La coordinación de los ligandos en los complejos no implica un desplazamiento muy significativo de las señales excepto en {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh$_3$)](ClO$_4$)}$_n$, donde se observa un desplazamiento de todas las señales a campo bajo. Además, los carbonos correspondientes al grupo PPh$_3$ en este complejo (Figura 3.88) aparecen en el rango típico de 131-127 ppm según datos bibliográficos[91,104].

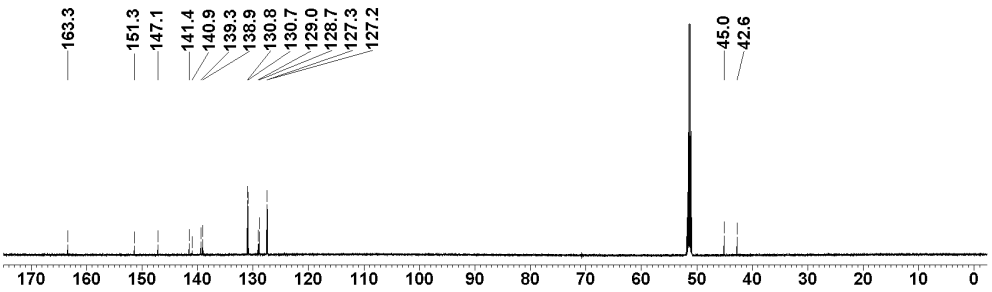


Figura 3.88 *Espectro RMN-^{13}C de {[Ag(PzAm4Motaz)(PPh$_3$)](ClO$_4$)}$_n$*

3.2.3.3.6.3 Espectroscopia de RMN-^{31}P

El complejo $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ muestra dos señales a 12.23 y 15.65 ppm (Figura 3.89). Ambas señales corresponden a un doblete debido a un acoplamiento del ^{31}P con el isótopo ^{107}Ag, lo que corrabora dicha unión en disolución. El valor de dicho acoplamiento es de 691 ppm, el cual es similar a otros acoplamientos ^{107}Ag-^{31}P encontrado en otros complejos derivados de plata(I) y trifenilfosfina[117,].

Aunque el acoplamiento ^{109}Ag-^{31}P no es observado, se puede calcular a partir de la siguiente ecuación[118], donde $\gamma(^{109}Ag)$ es 1.2445 rad/$T^{-1}\cdot s^{-1}$ y $\gamma(^{107}Ag)$ es 1.0825 rad/$T^{-1}\cdot s^{-1}$:

$$^{1}J(^{109}Ag,P) = \frac{\gamma(^{109}Ag)}{\gamma(^{107}Ag)}\,^{1}J(^{107}Ag,P) \qquad \textbf{Ecuación 5}$$

Por tanto, el valor ^{109}Ag-^{31}P calculado sería de 794 ppm, también similar a otros complejos encontrados en la bibliografía donde dicho acoplamiento es observado[117].

El hecho de que una señal correspondiente a PPh_3 libre (-3.64 ppm) no sea observada y tampoco una señal próxima a 30 ppm correspondiente al óxido de trifenilfosfina, formado por la oxidación de la trifenilfosfina liberada, concuerda claramente con una única especie en disolución con un enlace Ag-P.

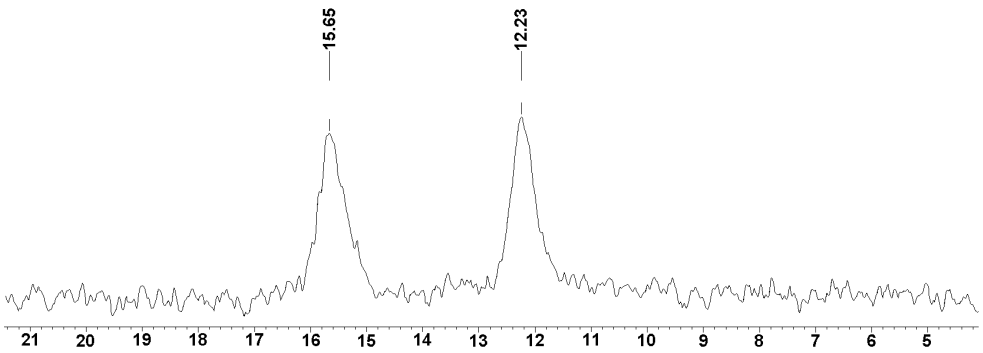


Figura 3.89 *Espectro RMN-^{31}P de $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$*

3.2.3.3.7 CONDUCTIVIDAD MOLAR

Los valores obtenidos para los complejos de plata(I) se recogen en la síntesis de cada compuesto en el apartado 3.2.2.

Como se ha mencionado en el apartado 2.1.3.2.7 del Capítulo 2, utilizamos dimetilformamida (DMF) como disolvente y los estudios sobre la conductividad en DMF nos indican que, un valor en el intervalo de 65-90 $Ohm^{-1}\cdot cm^{2}\cdot mol^{-1}$ corresponde a un electrolito 1:1, mientras que para un electrolito 2:1 el valor se encontrará en el intervalo 130-170 $Ohm^{-1}\cdot cm^{2}\cdot mol^{-1}$ [89].

Los valores de conductividad para $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ y $\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$ son respectivamente 67.9 y 79.5 $Ohm^{-1}\cdot cm^{2}\cdot mol^{-1}$, los cuales corresponden a electrolitos 1:1, tal como muestran sus estructuras cristalinas, como se ha demostrado en el apartado 3.2.3.3.4. Sin embargo, a pesar de que el compuesto $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ es electrolito 1:1, el valor de conductividad relativamente bajo de 21.7 $Ohm^{-1}\cdot cm^{2}\cdot mol^{-1}$ puede explicarse en base a una posible coordinación en disolución del grupo nitrato.

Por otro lado, a pesar de que los complejos $[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$, $[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$, $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ y $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$ deberían ser no electrolitos, los valores de conductividad en torno a 58.0 $Ohm^{-1}\cdot cm^{2}\cdot mol^{-1}$ para los dos primeros y 97.7 y 86.1 $Ohm^{-1}\cdot cm^{2}\cdot mol^{-1}$ para $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ y $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$, indican que los complejos son electrolito 1:1, pero en vista de sus estructuras cristalinas, estos valores anómalos se asocian con su comportamiento en disolución, y por tanto, podrían estar relacionados con una reacción de solvólisis, donde el disolvente desplaza a un grupo nitrato o perclorato tal como se muestra a continuación:

$$[Ag(L)X] + DMF \longleftrightarrow [Ag(L)(DMF)]^{+} + X^{-}$$

L = HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz, PzAm4Eotaz

$X = NO_3^-, ClO_4^-$

3.2.3.3.8 ESTUDIOS LUMINISCENTES

La luminiscencia es la emisión de luz por cualquier sustancia sin la necesidad de una alta temperatura para la incandescencia, y tiene lugar desde un estado electrónicamente excitado. La luminiscencia se divide formalmente en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. En estados excitados singletes, el electrón en el orbital excitado está apareado con el segundo electrón en el orbital del estado elemental.

Consecuentemente, el retorno de dicho electrón al estado fundamental está permitido por espín y tiene lugar rápidamente emitiendo un fotón. Las velocidades de emisión de la fluorescencia son típicamente de 10^8 s^{-1}, de modo que el tiempo de vida típico de la fluorescencia es de cerca de 10 ns (10×10^{-9} s). La fosforescencia es la emisión de luz desde un estado excitado en donde el electrón en el orbital excitado tiene la misma orientación de espín que el electrón en el estado fundamental (estado triplete). Las transiciones al estado fundamental están prohibidas por espín y las velocidades de emisión son lentas ($10^3 – 10^0$ s^{-1}), de modo que los tiempos de vida de la fosforescencia son típicamente de mili-segundos a segundos.

La última década ha sido testigo de una serie de avances en química, biología, informática, óptica, física y microelectrónica que han tenido una gran repercusión tanto en investigación como en el desarrollo de la industria farmacéutica y agroquímica alrededor del mundo. En el corazón de esta revolución está el desarrollo de sondas ópticas para la actividad biológica, es decir, sondas capaces de ser introducidas en la célula viva en donde pueden actuar como reporteros para la función celular. La sofistificación del desarrollo de la sonda ha progresado a un nivel donde existen miles de estas moléculas que emiten luz – fluorescente, bioluminiscente, quimioluminiscente – que pueden ser dirigidas con precisión a membranas, compartimientos y segundos mensajeros. Estas sondas en muchos casos han desplazado a los radioisótopos como herramientas de investigación estándar y proporcionan destacadas mejoras en velocidad y facilidad de detección fluorescente[119,120,121]. Otras aplicaciones actuales de los materiales fluorescentes son su uso como agentes blanqueadores fluorescentes (abrillantadores ópticos), en ensayos no destructivos, en la inspección fluorescente por partículas magnéticas, en ciencias forenses, en arte, en ciencias de los alimentos, en la detección de falsificaciones, como las de los billetes[128], etc.

Las sustancias fluorescentes (fluoróforos) contienen típicamente varios grupos aromáticos combinados, o moléculas planas o cíclicas con varios enlaces π[122]. Además esta fluorescencia puede incrementarse o disminuir, según la necesidad, cuando estos ligandos orgánicos se coordinan a un centro metálico y de ahí el reciente estudio de las propiedades fluorescentes de los compuestos de coordinación debido a sus potenciales aplicaciones como materiales luminiscentes, como diodos emisores de luz o como sensores. De hecho, una elección adecuada tanto de estos compuestos orgánicos conjugados como de los metales a los que se unen, puede ser un método eficaz para la obtención de nuevos tipos de materiales fotoluminiscentes, especialmente si estos centros son metales de transición d^{10} o sistemas d^{10}-d^{10} [123].

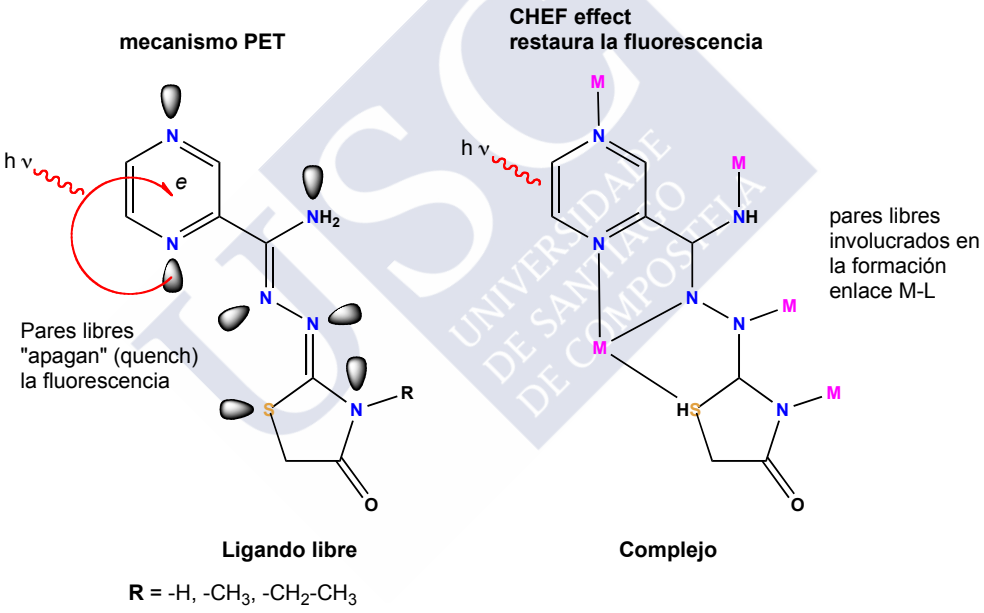
Un factor que provoca la reducción de la fluorescencia es la transferencia electrónica fotoinducida (PET). Este efecto ocurre entre una molécula en estado electrónico excitado que actúa como aceptor de electrones y alguna otra especie que puede actuar como dador. Con este principio se han podido crear moléculas

sensoras para especies químicas distintas. El diseño típico utilizando iones metálicos, utiliza PET para inducir cambios en la fluorescencia de un fluoróforo en función de la respuesta debida a la coordinación del ion. En un sensor basado en PET se pueden presentar dos situaciones:

a) el PET mantiene apagada la fluorescencia en el sensor libre y cuando ocurre la unión con el sustrato, el sensor emite.

b) el sensor libre es fluorescente y al presentarse la unión, el PET apaga la fluorescencia.

Por tanto, como en el primer caso, cuando la fluorescencia se ve incrementada debido a la quelación se habla de efecto CHEF y, como ocurre en el segundo, cuando la fluorescencia se apaga debido a la quelación se habla de efecto QUEF.



Esquema 3.16

En el Esquema 3.16 se ha representado el efecto CHEF, es decir, cuando tiene lugar un aumento de la fluorescencia como consecuencia de la coordinación a un átomo metálico. En el mecanismo de PET, los electrones en el ligando libre, son irradiados y los pares electrónicos de los átomos dadores, como pueden ser los átomos de nitrógeno, son transferidos al sistema π de los fluoróforos apagando así la fluorescencia. Posteriormente, la participación de estos pares libres en la formación de enlaces M-L en el complejo, disminuye el efecto “quenching” del PET,

lo que lleva al efecto CHEF, teniendo como resultado un aumento de la intensidad de fluorescencia provocada por la unión del ligando al centro metálico[124].

Otro hecho conocido es que la presencia de interacciones metal-metal pueden ser un factor importante en las propiedades luminiscentes de los compuestos, sobre todo si estos metales poseen configuración d^{10}. Este hallazgo está comprobado por el gran número de estudios de complejos de plata polinucleares que presentan luminiscencia[123], aunque, en la mayoría de los compuestos de Ag^{I}, estas propiedades luminiscentes tienen lugar a baja temperatura y sólo en algunos casos se muestran a temperatura ambiente[99,125]. Sin embargo, además de las interacciones Ag-Ag, cambios estructurales o ambientales pueden ser los responsables de las propiedades luminiscentes de estos complejos polinucleares[94].

Los ligandos sintetizados HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz y sus complejos de Ag^{I}, han sido estudiados desde el punto de vista de sus propiedades fotoluminiscentes. Este estudio fotofísico y comportamiento fluorescente, se hace sobre la base de un estudio comparativo de los espectros de absorción, emisión y excitación.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción empleando una concentración de 10^{-4} M y metanol como disolvente, a temperatura ambiente. En la Tabla 3.52 se muestran los principales datos espectroscópicos tanto de absorción, como de emisión de fluorescencia y excitación.

Tabla 3.52 Datos de UV-vis y luminiscencia para los ligandos HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz y sus complejos

Compuesto	Abs ($\lambda_{máx}$ / nm)	Emisión ($\lambda_{máx}$ / nm)	Excitación ($\lambda_{máx}$ / nm)	Desplazamiento de Stokes / cm^{-1}
HPzAm4DHotaz	257, 340	462	365	7680
$\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$	271, 353	427	306, 368, 388	4909
$[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$	259, 344	428	351, 370, 385	5705
PzAm4Motaz	257, 340	467	239, 281, 389	7998
$[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$	256, 340	467	308, 340, 388	7998
$[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$	256, 340	438	276, 368	6581
$\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$	256, 340	429	270, 381	6102
PzAm4Eotaz	257, 340	458	237, 292, 371	7578
$[Ag(PzAm4Eotaz)(NO_3)]_n$	257, 340	429	371, 390	6102
$\{[Ag(PzAm4Eotaz)](ClO_4)\}_n$	257, 340	429	366	6102

Los espectros UV-vis de absorción de los ligandos HPzAm4DHotaz, PzAm4Motaz y PzAm4Eotaz son muy similares, ya que muestran una banda intensa a 340 nm y otra a 257 nm. Estas bandas se mantienen en todos complejos de Ag^{I}, excepto para los complejos derivados de HPzAm4DHotaz, ya que

$\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ muestra dos bandas a 353 y 271 nm y $[Ag(HPzAm4DHotaz)(ClO_4)]_n$ a 344 y 259 nm, las cuales se encuentran ligeramente desplazadas con respecto al ligando libre. Estas bandas pueden ser atribuidas a transiciones intraligando y transiciones de transferencia de carga metal-ligando propias de iones d^{10} [126], además la banda próxima a 250 nm debe corresponder a tránsitos $\pi \rightarrow \pi^*$ de la pirazina y la banda a 340 nm a tránsitos $n \rightarrow \pi^*$ del grupo azometino[127].

Además, mencionar que los espectros de absorción tanto de los ligandos como de sus complejos son bastante similares y esto sugiere que, el metal apenas influye en el espectro electrónico del ligando, y por tanto, el metal no afecta significativamente a la estructura nuclear ni electrónica y no altera los equilibrios de agregación del ligando en el estado electrónico fundamental[110].

A continuación, se muestran los espectros de emisión de los ligandos y sus complejos, a una concentración de 10^{-4} M, como se muestra en las Figuras 3.90-3.92.

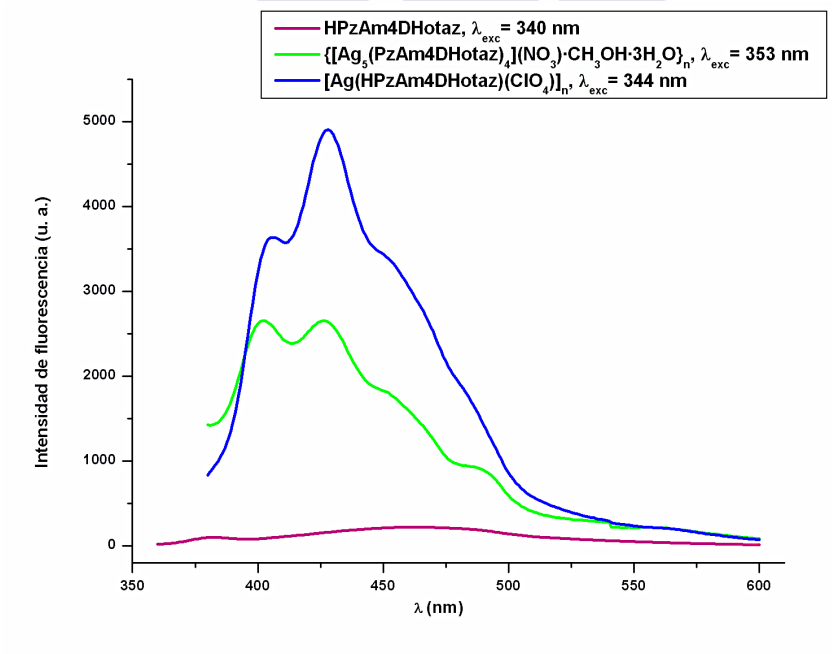


Figura 3.90 *Espectros de emisión de fluorescencia a temperatura ambiente de HPzAm4DHotaz y sus complejos de Ag^I*

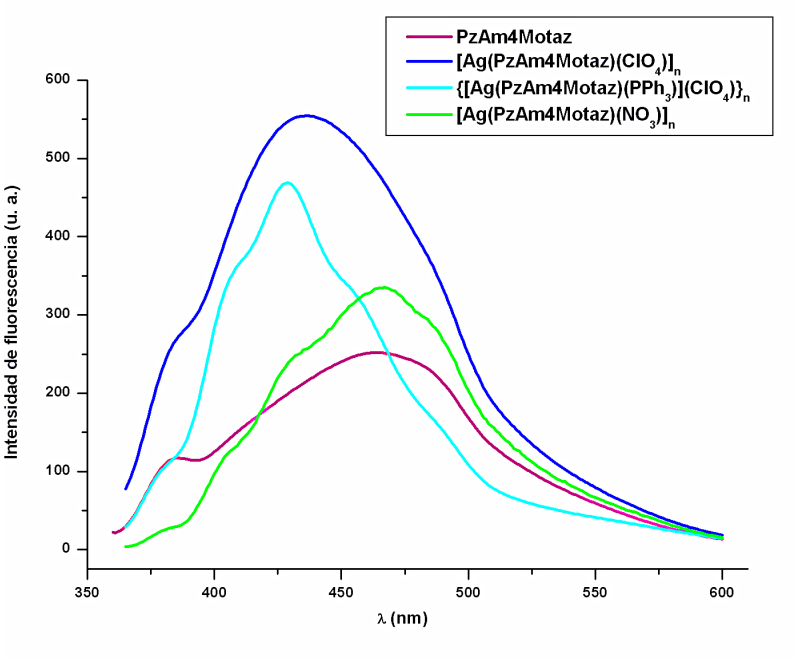


Figura 3.91 *Espectros de emisión de fluorescencia (λ_{exc}=340) a temperatura ambiente de PzAm4Motaz y sus complejos de Ag^{I}*

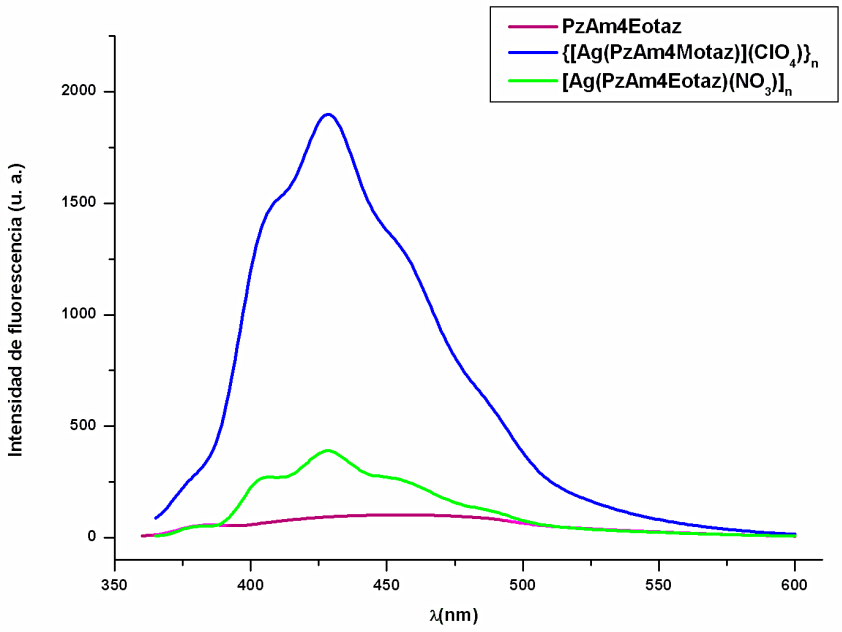


Figura 3.92 *Espectros de emisión de fluorescencia (λ_{exc}=340) a temperatura ambiente de PzAm4Eotaz y sus complejos de Ag^{I}*

A la vista de los espectros de emisión, los ligandos poseen menor intensidad de fluorescencia que sus respectivos complejos de Ag^{I}. Por tanto, un efecto CHEF es observado en los complejos debido a que la coordinación al centro metálico en todos los casos aumenta la fluorescencia. Este hecho, junto con un desplazamiento de la banda de la emisión a menores valores de longitudes de onda es bastante común, probablemente debido al aumento de rigidez del ligando en el complejo o a la conjugación de carga en el esqueleto del ligando[125].

Por otro lado, los compuestos $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ y $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$, a pesar de presentar interacciones Ag-Ag en estado sólido, tal como se ha mostrado en la discusión de rayos-X del apartado 3.2.3.3.4 y, teniendo en cuenta que suele ser un factor decisivo en las propiedades fotoluminiscentes de los complejos d^{10} [123], no han resultado ser los más emisivos, lo que podría estar relacionada con la ausencia de dichas interacciones en disolución.

Aunque los ligandos presentan menor intensidad de fluorescencia que sus complejos, asumimos que la fluorescencia de estos es significativa, ya que complejos y ligandos emiten a las mismas longitudes de onda, pudiendo así atribuirse la fluorescencia de los complejos al propio ligando, aunque su coordinación incrementa dicha fluorescencia[110].

Así, todos los espectros de emisión muestran un máximo entre 467 y 427 nm, excitando aproximadamente a 340 nm y los espectros de excitación presentan unos máximos entre 389 y 276 nm. Las Figuras 3.93 y 3.94, muestran, a modo de ejemplo, los espectros de absorción, emisión y excitación para PzAm4Motaz y $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$.

A pesar de que los espectros de emisión y excitación son imágenes especulares, los grandes desplazamientos de Stokes que oscilan entre 5705 y 7998 cm^{-1}, implican cambios en la geometría de la molécula en el estado excitado[110] aunque también puede se debido a una reorganización de los modos de baja frecuencia en el estado excitado[127,128].

Por último, los espectros de absorción y de excitación presentan diferencias significativas, tanto en los ligandos como en los complejos. Esta diferencia se puede explicar por la heterogeneidad estructural en el estado electrónico fundamental del ligando, ya que la flexibilidad del ligando puede dar lugar a poblaciones de diferentes conformaciones o, alternativamente, se pueden establecer equilibrios entre compuestos agregados y, por tanto, en ambos casos podría existir más de una especie química en el estado fundamental[110].

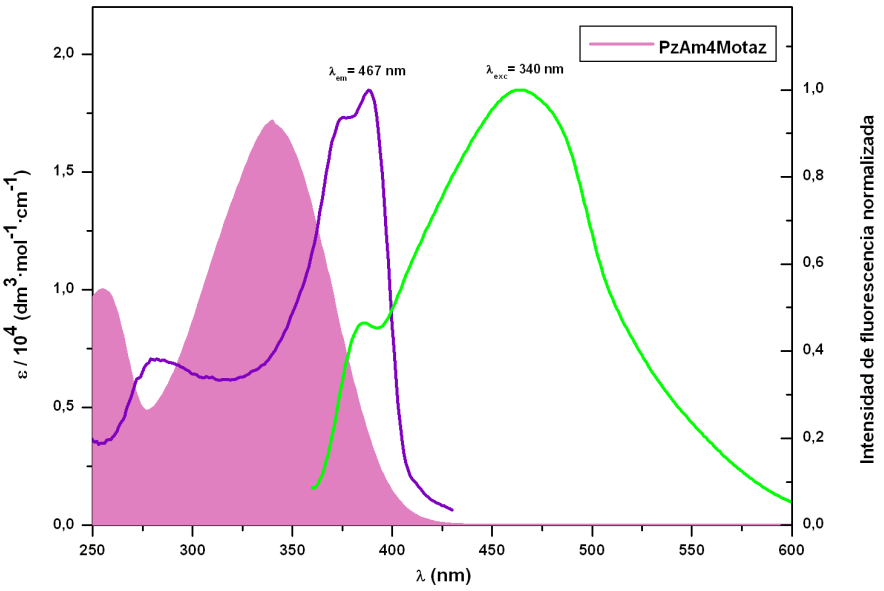


Figura 3.93 *Espectros de absorción UV-vis (sombreado), excitación (línea violeta) y emisión (línea verde)del ligando PzAm4Motaz*

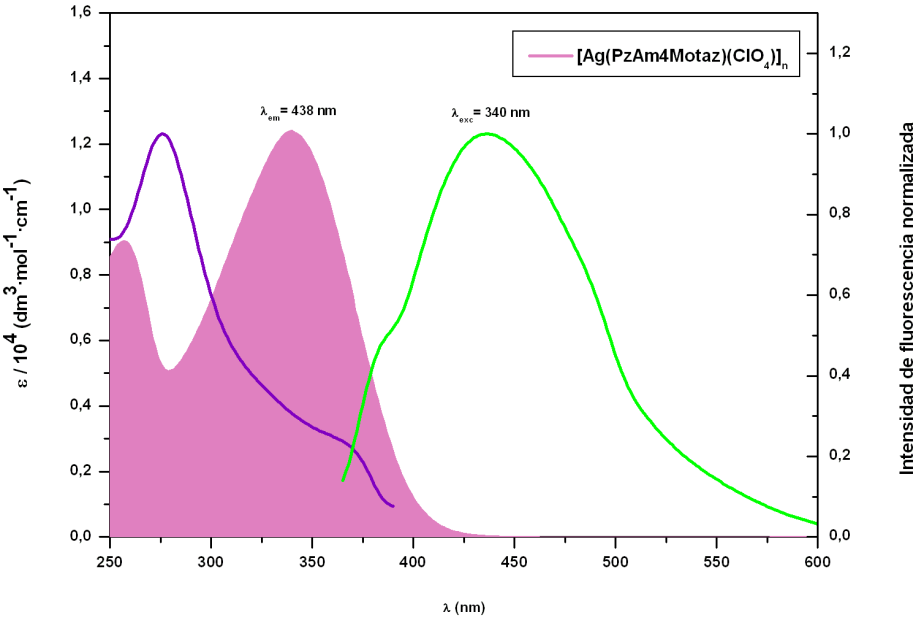


Figura 3.94 *Espectros de absorción UV-vis (sombreado), excitación (línea violeta) y emisión (línea verde) del complejo* $[Ag(PzAm4Motaz)(ClO_4)]_n$

BIBLIOGRAFÍA

[1] APEX2 Software, Bruker AXS Inc. V 2.0-1, Madison, Wisconsin, USA, 2005.

[2] Bruker, SMART/SAINT, *Software de Control e Integración del Detector de Area,* Bruker Analytical x-ray Intruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, (1997).

[3] A. C. T. North, D. C. Phyllips, F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **A24**, (1968), 351.

[4] G. M. Sheldrick, *SADABS*, *Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, 1997.

[5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.,* **A64**, (2008), 467.

[6] A. J. C. Wilson (Ed.) *International Tables for Crystallography*, **C**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, (1995).

[7] A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **36**, (2003), 7.

[8] A. L. Spek, *PLATON. Herramienta de trabajo para múltiples aplicaciones cristalográficas*, Universidad de Utrecht, Holanda, (2000).

[9] K. Brandenburg, H. Putz, *DIAMOND*, Version 3.2, Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, (2009).

[10] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, MERCURY CSD 2.0, New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **41**, (2008) 466.

[11] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry*, 4ª Ed., Chapman & Hall, Londres, (1991).

[12] A. M. Atria, R. F. Baggio, N. Espinosa, M. T. Garland, J. Manzur, Y. Moreno, E. Spodine, *Acta Cryst.*, **C50**, (1994), 1066.

[13] R. Li, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009), 2851.

[14] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. G. Vershoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984), 1349.

[15] H. Adams, R. Bastida, D. F. Fentón, A. Macías, S. E. Spey, L. Valencia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.,* (1999), 4131.

[16] A. Ketcham, I. García, E. Bermejo, J. K. Swearingen, A. Castiñeiras, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2002), 628.

[17] S. I. Kirin, C. M. Happel, S. Hrubanova, T. Weyhermüller, C. Klein, N. Metzler-Nolte, *Dalton Trans.*, (2004), 1201.

[18] P. U. Maheswarl, B. Modec, A. Pevec, B. Kozlevcar, C. Massera, P. Gamez, J. Reedljk, *Inorg. Chem.*, **45**, (2006), 6637.

[19] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education, Fourth Edition, (2006), 292.

[20] A. Amoedo, R. Carballo, E. García-Martínez, A. B. Lago, E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, **39**, (2010), 2385.

[21] S. C. Davies, M. C. Durrant, D. L. Hughes, K. Leidenberger, C. Stapper, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1997), 2409.

[22] W. J. Belcher, C. A. Longstaff, M. R. Neckening, J. W. Steed, *Chem. Commun.*, (2002), 1602.

[23] A. V. Yakovenko, S. V. Kolotilov, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V. V. Pavlishchuck, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009), 2354.

[24] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000), 3885.

[25] S. Delgado, A. Gallego, O. Castillo, F. Zamora, *Dalton Trans.*, **40**, (2011), 847.

[26] F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News*, **8**, (1993), 31.

[27] T. S. Lobana, Rekha, A. P. S. Pannu, G. Hundal, R. J. Butcher, A. Castiñeiras, *Polyhedron*, **26**, (2007), 2621.

[28] M. Barquín, M. J. González-Garmendia, S. Pacheco, E. Pinilla, S. Quintela, J. M. Seco, M. R. Torres, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, (2004), 3230.

[29] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, (1980), 227.

[30] L. Bresolin, R. A. Burrow, M. Hörner, E. Bermejo, A. Castiñeiras, *Polyhedron*, **16**, (1997), 3947.

[31] A. M. Greenaway, C. J. O'Connor, J. W. Overman, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **20**, (1981), 1408.

[32] N. Galván-Tejada, S. Bernés, S. E. Castillo-Blum, H. Nöth, R. Vicente, N. Barba-Behrens, *J. Inorg. Biochem.*, **91**, (2002), 339.

[33] J. García-Lozano, J. Server-Carrió, E. Coret, J.-V. Folgado, E. Escrivá, R. Ballesteros, *Inorg. Chim. Acta*, **245**, (1996), 75.

[34] S. Pal, A. K. Barik, S. Gupta, A. Hazra, S. K. Kar, S.-M. Peng, G.-H. Lee, R. J. Butcher, M. S. El Fallah, J. Ribas, *Inorg. Chem.*, **44**, (2005), 3880.

[35] B. Machura, A. Switlicka, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski, *Polyhedron*, **28**, (2009), 1348.

[36] B. J. Hathaway, A. E. J. Underhill, *J. Chem. Soc.*, (1961), 3091.

[37] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdés-Martínez, S. Hernández-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. Van der Meurs, A. Castiñeiras, I. García, E. Bermejo, *Polyhedron*, **18**, (1999), 2919.

[38] J. Jasková, D. Miklos, P. Segl'a, M. Koman, M. Melnik, T. Glowiak, *J. Coord. Chem.*, **60**, (2007), 527.

[39] J. A. Driscoll, P. H. Keyes, M. J. Heeg, P. A. Heiney, C. N. Verani, *Inorg. Chem.*, **47**, (2008), 7225.

[40] M. Islam, D. Hossain, P. Mondal, K. Tuhina, A. S. Roy, S. Mondal, M. Mobarak, *Transition Met. Chem.*, **36**, (2011), 223.

[41] R. Gil-García, R. Zichner, V. Díez-Gómez, B. Donnadieu, G. Modariaga, M. Insausti, L. Lezana, P. Vitoria, M. R. Pedrosa, J. García-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 4513.

[42] S. Sen, S. Shit, S. Mitra, S. R. Batten, *Struct. Chem.*, **19**, (2008), 137.

[43] A. M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, E. Viñuelas-Zahínos, F. L. Cumbrera, A. L. Ortiz, F. J. Barros-García, A. B. Rodríguez, *Inorg. Chim. Acta*, **365**, (2011), 282.

[44] E. Viñuelas-Zahínos, F. Luna-Giles, P. Torres-García, A. Bernalte-García, *Polyhedron*, **28**, (2009), 4056.

[45] A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson, E. F. Bentley, *Chemical applications of far infrared spectroscopy*, Academic Press London And New York, (1970).

[46] K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, A Wiley-Interscience Publication, 5ª ed., (1997).

[47] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, **5**, (1987), 533.

[48] G. A. van Albada, A. Mohamadou, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **18**, (2004), 3730.

[49] A. Bernalte-García, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, R. Pedrero-Marín, *J. Inorg. Biochem.*, **98**, (2004), 15.

[50] F. J. Barros-García, A. Bernalte-García, F. J. Higes-Rolando, F. Luna-Giles, M. A. Maldonado-Rogado, E. Viñuelas-Zahínos, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, (2004), 3574.

[51] M. Ghosh, P. Biswas, U. Flörke, *Polyhedron*, **26**, (2007), 3750.

[52] E. B. Seena, M. R. P. Kurup, *Polyhedron*, **26**, (2007), 829.

[53] R. Li, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2009), 2851.

[54] M. Ghosh, P. Biswas, U. Flörke, *Polyhedron,* **26**, (2007), 3750.

[55] S. Sen, S. Shit, S. Mitra, S. R. Batten, *Struct. Chem.*, **19**, (2008), 137.

[56] Y. D. Kurt, B. Ülküseven, S. Güner, Y. Köseoglu, *Transition Metal Chem.*, **32**, (2007), 494.

[57] G. B. Deacon, R. J. Philps, *Coord. Chem. Rev.*, **33**, (1980), 227.

[58] H. O. Dessyn, M. A. Herman, *Spectrochim. Acta*, **23A**, (1967), 2457.

[59] D. X. West, J. K. Swearingen, A. K. El-Sawaf, *Transition Met. Chem.*, **25**, (2000), 80.

[60] J. R. Pilbrow, *Transition ion electron paramagnetic resonance*, Ed. Clarendon Press, Oxford, (1990).

[61] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron paramagnetic resonance of d transition metal compounds,* Ed. Elsevier, Amsterdam, (1992).

[62] B. J. Hathaway, D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.*, **5**, (1970), 143

[63] I. M. Proctor, B. J. Hathaway, P. Nicholis, *J. Chem. Soc.*, (1968), 1678.

[64] S. Chandra, L. K. Gupta, *Spectrochim. Acta*, **61A**, (2005), 269.

[65] J. Ribas Gispert, *Coordination Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KgaA, Weinheim, (2008), 355.

[66] J. Ribas Gispert, *Química de coordinación*, Ed. Omega, S. A., (2000), 503.

[67] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **214**, (1952), 451.

[68] E. Ruiz, P. Alemany, S. Álvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, (1997), 1297.

[69] E. Ruiz, P. Alemany, S. Álvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.*, **36**, (1997), 3683.

[70] R. Hämäläinen, M. Ahlgren, U. Turpeinen, *Acta Cryst.*, **B38**, (1982), 1577.

[71] B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **25**, (1986), 870.

[72] A. M. Greenaway, C. J. O'Connor, J. W. Overman, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **20**, (1981), 1508.

[73] B. Chiari, J. H. Helms, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.*, **25**, (1986), 2408.

[74] J. P. Costes, F. Dahan, J. P. Laurent, *Inorg. Chem.*, **24**, (1985), 1018.

[75] N. R. Sangeetha, S. Pal, *Polyhedron*, **19**, (2000), 1593.

[76] B. Sarkar, M. G. B. Drew, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh, *Polyhedron*, **27**, (2008), 2625.

[77] P. Mukherjee, O. Segunpta, M. G. B. Drew, A. Gosh, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, (2009), 3285.

[78] V. K. Bhardwaj, N. Aliaga-Alcalde, M. Corbella, G. Hundal, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, (2010), 97.

[79] J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, *Acta Cryst.*, **6**, (1953), 227.

[80] E. B. Shamuratov, A. S. Batsanov, K. T. Sharipov, Y. T. Struchkov, T. Azizov, *Koord. Khim.*, **20**, (1994), 754.

[81] H. U. Gudel, A. Stebler, A. Furrer, *Inorg. Chem.*, **18**, (1979), 1021.

[82] A. Rodríguez-Fortea, P. Alemany, S. Álvarez, E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, (2001), 627.

[83] W. E. Hatfield, *Magneto-structural correlations in exchange coupled systems*, ed. R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, NATO ASI ser. C, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, **40**, (1985).

[84] S.-L. Ma, X.-X. Sun, S. Gao, Ch.-M. Qi, H.-B. Huang, W.-X. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2007), 846.

[85] M. Du, Y-M. Guo, X-H. Bu, J. Ribas, M. Monfort, *New J. Chem.*, **26**, (2002), 645.

[86] M. Rodríguez, A. Llobet, M. Corbella, *Polyhedron*, **19**, (2000), 2483.

[87] J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev. A*, **135**, (1964), 640.

[88] J. S. Miller, *Extended linear chain compounds,* ed. S. Miller, Plenum, New York, **3**, (1983), 45.

[89] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, (1971), 81.

[90] G. S. Girolami, T. B. Rauchfuss, R. J. Angelici, *Synthesis and Techniques in Inorganic Chemistry: a laboratory manual,* University Science Books, USA, 3ª Ed., (1998).

[91] E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, (2005), 1707.

[92] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry,* Oxford University Press, London, 4th edn, (1975), 1015.

[93] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, (1964), 441.

[94] C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, (2005), 1296.

[95] C.-Y. Wu, C.-S. Lee, S. Pal, W.-S. Hwang, *Polyhedron*, **27**, (2008), 2681.

[96] J. E. Huheey, *Química inorgánica : principios de estructura y reactividad*, Oxford University Press, Mexico, (1997).

[97] M. J. Calhorda, *Chem. Commun.*, (2000), 801.

[98] G. R. Desiraju, *Dalton Trans.*, (2000), 3745.

[99] A. Castiñeiras, I. García-Santos, S. Dehnen, P. Sevillano, *Polyhedron*, **25**, (2006), 3653.

[100] S. El-din, H. Etaiw, D. M. A. El-Aziz, M. S. Ibrahim, A. S. B. El-din, *Polyhedron*, **28**, (2009), 1001.

[101] V. Chandrasekhar, M. D. Pandey, K. Gopal, R. Azhakar, *Dalton Trans.*, **40**, (2001), 7873.

[102] J. Fielden, D. Long, A. M. Z. Slawin, P. Kögerler, L. Cronin., *Inorg. Chem.*, **46**, (2007), 9090.

[103] Y.-B. Dong, H-Y. Wang, J.-P. Ma, D.-Z. Shen, R.-Q. Huang, *Inorg. Chem.*, **44**, (2005), 4679.

[104] K. Onodera, N. C. Kasuga, T. Takashima, A. Hara, A. Amano, H. Murakami, K. Nomiya, *Dalton Trans.*, (2007), 3646.

[105] M.-X. Li, D. Zhang, L.-Z. Zhang, J.-Y. Niu, *Inorg. Chem. Commun.*, **13**, (2010), 1268.

[106] P.C. Zachariadis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, S. Skoulika, A. Michaelides, J. Balzarini, E. Clercq, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004), 1420.

[107] Y.-B. Chen, Y. Kang, Y.-Y. Qin, Z.-J. Li, J.-K. Cheng, Y.-G. Yao, *Acta Cryst.*, **C60**, (2004), 263.

[108] S. Liao, C.-Y. Su, C.-H. Yeung, A.-W. Xu, H.-X. Zhang, H.-Q. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, **3**, (2000), 405.

[109] T. S. Lobana, S. Khanna, R. Sharma, G. Hundai, R. Sultana, M. Chaudhary, R. J. Butcher, A. Castiñeiras, *Cryst. Growth Des.*, **8**, (2008), 1203.

[110] A. Castiñeiras, N. Fernández-Hermida, I. García-Santos, J. L. Pérez-Lustres, I. Rodríguez-González, *Dalton Trans.*, **41**, (2012), 3787.

[111] T. S. Lobana, S. Khanna, A. Castiñeiras, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, (2007), 1307.

[112] W. McFarlane, P. D. Akrivos, P. Aslanidis, P. Karagiannidis, C. Hatzisymeon, M. Numan, S. Kokkou, *Inorg. Chim. Acta*, **281**, (1998), 121.

[113] T. S. Lobana, S. Khanna, G. Hundai, P. Kakur, B. Thakur, S. Attri, R. J. Butcher, *Polyhedron*, **28**, (2009), 1583.

[114] R. Sultana, T. S. Lobana, R. Sharma, A. Castiñeiras, T. Akitsu, K. Yahagi, Y. Aritake, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, (2010), 3432.

[115] N. S. Youssef, K. H. Hegab, *Synthesis and Reactivity in Inorg., Metal-Org. and Nano-Metal Chem.*, **35**, (2005), 391.

[116] M. Ghassemzadeh, A. Sharifi, J. Malakootikhah, B. Neumüller, E. Iravani, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, (2004), 2245.

[117] A. Caballero, A. Guerrero, F. A. Jalón, B. R. Manzano, R. M. Claramunt, M. D. Santa María, C. Escolástico, J. Elguero, *Inorg. Chim. Acta*, **347**, (2003), 168.

[118] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR spectroscopy of the non-metallic elements*, Jonh Wiley & Sons, (1996).

[119] W. T. Mason (ed.), *Fluorescent and luminiscent probes for biological activity*, Academic Press, Londres, (1993).

[120] R. B. Thompson (ed.), *Fluorescence sensors and biosensors*, Taylor & Francis, Boca Raton, (2006).

[121] E. M. Goldys (ed.), *Fluorescence applications in Biotechnology and life sciences*, John Wiley & Sons, Hoboken, (2008).

[122] J. R. Lakewicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2ª ed., Kluwer Academic, Nueva York, (1999).

[123] A. Castiñeiras, R. Pedrido, *Inorg. Chem.*, **48**, (2009), 4847.

[124] N. J. Williams, W. Gan, J. H. Reibenspies, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.*, ***48***, (2009), 1407.

[125] R. Pedrido, M. J. Romero, M. R. Bermejo, M. Martínez-Calvo, A. M. González-Noya, G. Zaragoza, *Dalton Trans.*, (2009), 8329.

[126] J.-D. Lin, Z.-H. Li, J.-R. Li, S.-W. Du, *Polyhedron*, **26**, (2007), 107.

[127] A. Castiñeiras, N. Fernández-Hermida, R. Fernández-Rodríguez, I. García-Santos, *Cryst. Growth Des.*, **12**, (2012), 1432.

[128] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, (2012).

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Conclusiones

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1. A partir de las correspondientes tiosemicarbazonas, por reacción con el ácido cloroacético en medio básico, mediante un método convencional y un método asistido por microondas, se han obtenido las tiazolidín-4-onas: 2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (HPzAm4DHotaz), 4-metil-2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (PzAm4Motaz) y 4-etil-2-(pirazín-aminometilen-hidrazono)-tiazolidín-4-ona (PzAm4Eotaz), las cuales se han caracterizado por métodos espectroscópicos y difractométricos.

En algunos casos, se han obtenido y caracterizado también algunos compuestos resultantes de reacciones secundarias entre precursores.

2. Un estudio comparativo de ambos métodos de síntesis pone de manifiesto las ventajas del método de síntesis asistida por microondas frente al convencional, por mayor velocidad de reacción, selectividad del producto final y rendimiento más elevado.

3. Las reacciones entre las tiazolidín-4-onas y diversas sales de Ni^{II} han permitido el aislamiento de diez complejos que han sido igualmente caracterizados.

El número de complejos conteniendo la tiazolidín-4-ona no sustituida es mayoritario en comparación con los que contienen las tiazolidín-4-onas sustituidas, probablemente debido a la capacidad de desprotonación de aquella.

4. La mayoría de los complejos de Ni^{II} son octaédricos y algunos piramidal cuadrados o cuadrado planos. En ellos, el ligando no sustituido, en general, actúa como tridentado NNN desprotonado, mientras que en los que contienen ligandos sustituidos, estos actúan como bidentados NN neutros.

5. Las reacciones entre las tiazolidín-4-onas y $K_2[PdCl_4]$ o $K_2[PtCl_4]$ han dado lugar a los complejos de fórmula general [M(NNN)Cl] con la tiazolidín-4-ona no sustituida y $[M(NN)Cl_2]$ con las sustituidas.

Tales compuestos han sido caracterizados apropiadamente mediante técnicas espectroscópicas y difractométricas. Los estudios de RMN heteronuclear de ^{195}Pt en DMSO, revelan la existencia de diversos equilibrios entre los ligandos y las moléculas de disolvente.

6. Se ha realizado un estudio de la actividad antitumoral de las tiazolidín-4-onas y sus complejos de Pd^{II} y Pt^{II} frente a las líneas celulares Hela 229, A2780 y A2780*cis*. Un estudio comparativo de la potencia inhibidora del crecimiento celular y de la eficacia, incluyendo el *cis*-platino, indican una baja actividad antitumoral en todos los compuestos excepto $[Pt(HPzAm4DHotaz)Cl_2]$, que posee un valor de IC_{50} superior al del *cis*-DDP, si bien su eficacia es 1.4 veces inferior.

7. Dado el carácter de complejo tipo pinza de [Pd(PzAm4DHotaz)Cl], se ha estudiado su capacidad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado de

Suzuki-Miyaura, entre el ácido fenilborónico y diferentes haluros de arilo con sustituyentes activantes y no activantes. Los valores encontrados para la conversión de la reacción varían según la base utilizada, el átomo de halógeno y el sustituyente, e indican que dicho complejo cataliza con alto rendimiento el citado acoplamiento de Suzuki, utilizando 4-iodotolueno y 1-iodo-4-metoxobenceno y se propone un mecanismo para el proceso basado en una transmetalación reversible, seguida por una rápida metátesis con el haluro de arilo.

8. Las reacciones de las tiazolidín-4-onas con diversas sales de Cu^{II}, utilizando un procedimiento convencional y uno asistido por microondas, permiten la obtención de quince complejos de este metal que igualmente fueron caracterizados.

Como en el caso de la síntesis de los ligandos, el procedimiento de reacción asistida por microondas es más favorable e incluso ha permitido la obtención de algunos compuestos diferentes de los obtenidos en la síntesis convencional.

9. La mayoría de los complejos de Cu^{II} son monómeros, con geometría de coordinación octaédrica, pero se han obtenido también otros con geometrías cuadrado planas y bipiramidal trigonal / piramidal cuadrada.

Muchos de los dímeros son cíclicos y tienen geometrías piramidal-cuadradas. Los acíclicos, presentan igual geometría de coordinación con cuatro acetatos puente, que ocupan las posiciones basales de cada átomo metálico y ligandos monodentados en las posiciones axiales. El resultado final, en este caso, son estructuras tipo “rueda de paletas”.

10. Las propiedades magnéticas de los complejos di y polinucleares, a temperatura variable, revelan tres tipos de comportamiento distintos: ferromagnético ($J = 7.2\ cm^{-1}$), antiferromagnético débilmente acoplado (J entre -0.13 y -2.9 cm^{-1}) o antiferromagnético fuertemente acoplado (J entre -331.6 y -334 cm^{-1}), dependiendo del modo de coordinación de la tiazolidín-4-ona polidentada y/o de los ligandos auxiliares.

11. Las reacciones de las tiazolidín-4-onas con diversas sales de Ag^{I}, han permitido la obtención de ocho polímeros, donde los ligandos actúan como tridentados, tetradentados o pentadentados puentes, ya que además de la típica coordinación NN o NNN observada en otros complejos, el ligando se puede coordinar además a través de los segundos átomos de nitrógeno: azometino y pirazínico y a través del átomo de azufre.

En estos complejos, la geometría de coordinación de la Ag^{I} es piramidal trigonal, piramidal cuadrada o bipiramidal trigonal distorsionadas. Además, a pesar de ser un hecho común en los compuestos de plata, sólo los complejos $\{[Ag_5(PzAm4DHotaz)_4](NO_3)\cdot CH_3OH\cdot 3H_2O\}_n$ y $[Ag(PzAm4Motaz)(NO_3)]_n$ presentan débiles interacciones Ag-Ag en estado sólido.

12. La síntesis de complejos de Ag^{I} intentando incorporar ligandos auxiliares tipo fosfina en la esfera de coordinación del metal, permitió aislar un único complejo: $\{[Ag(PzAm4Motaz)(PPh_3)](ClO_4)\}_n$ donde la tiazolidín-4-ona actúa como ligando tetradentado puente y cada Ag^{I} completa su geometría piramidal trigonal distorsionada con una molécula de fosfina. El espectro de RMN-^{31}P de este compuesto en DMSO, presenta dos señales a 12.23 y 15.65 ppm, que corresponden a un doblete debido a un acoplamiento del ^{31}P con el isótopo ^{107}Ag, indicativo de que dicha unión permanece en disolución.

13. El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los ligandos y sus complejos de Ag^{I} indican un efecto CHEF debido a la coordinación al centro metálico, ya que en todos los casos los complejos de Ag^{I} son más fluorescentes que sus respectivos ligandos. La fluorescencia no está incrementada en los complejos con interacciones Ag-Ag, lo que podría justificarse con la debilidad de tal interacción en fase sólida y su ausencia en disolución.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA